

Tb 掺杂氟化铅晶体的发光特征

任国浩, 沈定中, 刘光煜, 倪海洪, 李泽逵, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 用非真空 Bridgman 方法制备了掺有 Tb 杂质的氟化铅 ($\text{PbF}_2:\text{Tb}$) 晶体, 掺杂浓度从 0.008at. % 至 0.6at. %。在室温下测量了该晶体的吸收和发射光谱, 发现该晶体在 X-射线和紫外线激发下均能够发出比较强的荧光。 $\text{PbF}_2:\text{Tb}$ 晶体的光吸收起源于 Tb^{3+} 离子的 $4f-4f$ 跃迁, 而其光发射则源于 Tb^{3+} 离子的电子分别从其激发态 $^5\text{D}_3$ 和 $^5\text{D}_4$ 能级跃迁到基态 $^7\text{F}_J (J=6, 5, 4, 3, 2)$ 。荧光强度随掺杂浓度的提高而提高, 当 Tb^{3+} 离子浓度较低时, 以 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 跃迁发射为主, 当 Tb^{3+} 离子浓度较高时, 则以 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 跃迁发射为主。在同一晶体中, 发光强度随中心所占晶格位置的改变而改变, 反映出 Tb^{3+} 离子在 PbF_2 晶体中的分布具有分凝系数大于 1 的特征。推测 Tb^{3+} 离子在 PbF_2 晶体中占据 Pb 格位, 同时产生间隙 F^- 离子缺陷来平衡电价。

关键词: 氟化铅; Tb 离子; 掺杂; 发光

中图分类号: O734.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)03-0190-06

1 引 言

立方氟化铅 ($\beta\text{-PbF}_2$) 晶体是一种性能优异的 Cherenkov 辐射材料。它具有密度高、平均原子序数大、辐射长度短、透光范围宽、不潮解、生产成本低等优点^[1], 比传统的铅玻璃具有更强的透紫外光能力和抗辐照损伤能力。由上海硅酸盐研究所研制的具有强 Cherenkov 效应的大尺寸氟化铅晶体首次被德国 Mainz 大学选作电子回旋加速器 (MAMI) 进行 Parity violation 实验的探测器^[2]。鉴于氟化铅晶体独特的物理化学性能, 有人曾经提出倘若把它开发成能用于电磁量能器的闪烁晶体, 其应用前景将更为广阔^[3]。

然而, 尽管氟化铅晶体的其它物理性能非常优越, 但目前还无法用作闪烁晶体, 因为它在室温下的发光能力还相当低。近二十多年的研究表明, PbF_2 晶体仅在液 He 温度下有三个发光峰: 285、303 和 525nm, 它们的衰减时间分别为 $80\mu\text{s}$ 、 $214\mu\text{s}$ 和 $610\mu\text{s}$, 当温度高于 40K 时便迅速猝灭^[4], 室温下不发光。

Baliakin 等把 $\beta\text{-PbF}_2$ 在室温下光猝灭的原因归于结构中 F^- 离子的流动性太高所致, 从而提出了斜方氟化铅 ($\alpha\text{-PbF}_2$) 晶体的闪烁性能将优于 $\beta\text{-PbF}_2$ 的论断, 并开始了 $\beta\text{-PbF}_2 \rightarrow \alpha\text{-PbF}_2$ 的相变研究。据报道^[5], 通过加压相变所获得的样品在室温下具有闪烁光, 发光波段为 350~550nm, 衰减

时间 $< 30\text{ns}$, 且光输出随斜方相含量的增加而增强。但遗憾的是, Anderson 等和本文作者在进行类似的实验中没有发现这种现象^[6], 尽管 $\alpha\text{-PbF}_2$ 的转化率高达 99%, 而测量的光输出是如此之弱以致很难区分它究竟是闪烁光或是 Cherenkov 光。

Lecoq 则认为 Pb^{2+} 离子在 PbF_2 晶格中过高的对称程度会掩盖 PbF_2 晶体的发光作用, 并提出用其它阳离子来部分置换 Pb^{2+} 离子以破坏其局域对称, 有可能使 PbF_2 晶体在室温下出现闪烁光^[3]。为此, 上海硅酸盐研究所和美国 OPTOVAC 公司围绕 PbF_2 晶体的发光性能作了大量的掺杂实验, 取得了一些具有重要参考价值的数据和结果^[6,7]。本文将主要对 Tb 掺杂 PbF_2 晶体的发光现象进行一次较为系统的分析。

2 实 验

生长晶体所用的原料为纯度达 99.99% 的斜方 PbF_2 粉末。掺杂剂为 TbF_3 白色粉末。二者在使用之前均需做烘干处理。

PbF_2 粉末、 TbF_3 粉末和微量的脱氧剂按一定的比例混和均匀后, 装入铂坩埚中并密封严实。随着炉温的升高, 脱氧剂与坩埚内的含氧杂质反应, 避免了氧对晶体的污染。当温度升至高于 PbF_2 熔点后, 保温若干小时。晶体生长采用坩埚

下降法进行,坩埚下降速度为 1mm/h,生长界面处的温度梯度为 30~40 °C/cm。生长出的晶体为无色透明、无宏观缺陷的圆柱体,按照 $\Phi 26 \times 25\text{mm}$ 的规格切片并抛光顶、底两个截面。

利用日本岛津生产的 Shimadzu UV-2501PC Spectrophotometer 测量了晶体的透光性能。晶体的激发和发射光谱是在英国 PERKIN-ELMER 公司生产的 LS50B 荧光光谱仪上进行的。X-ray 激发的发射光谱的测量是以医用 X 光管(钨靶)为激发源,用上海光学仪器厂生产的 44W 平面光栅单色仪和 LM 14-164 自动平衡记录仪组建的设备来测量的,X 光管的工作电压为 80kV,管电流为 4mA,记录仪的走纸速度为 6cm/min。

3 实验结果

3.1 $\text{PbF}_2:\text{Tb}$ 晶体的光吸收

图 1 示出了四个 $\text{PbF}_2:\text{Tb}$ 样品的透射曲线,它们代表了四种不同的掺杂浓度,自上而下依次是 0.1%、0.2%、0.3% 和 0.4% (at. %)。显然,随着掺杂浓度的提高,晶体的透光能力在下降。对同一样品而言,在 400~800nm 范围内, $\text{PbF}_2:\text{Tb}$ 晶体具有很好的透光性,除了在 487nm 处有一个十分微弱的吸收峰之外,基本上没有任何吸收。但对 $< 400\text{nm}$ 波段的光则有比较多的吸收,而且吸收强度明显地与掺入的杂质浓度有关。当掺杂浓度低于 0.1at. % 时,几乎难以察觉到明显的吸收峰,只有当掺杂浓度高于 0.1at. % 时,才可以出现一些比较明显的吸收现象。经放大后可以看出,这些吸收峰的波长依次为 283、303、318、340、352、368 和 377nm,其中比较强的吸收有 283、352 和 377nm。由于纯氟化铅晶体的吸收边在 250nm,小于 250nm 的吸收属于晶格吸收,而对大于 250nm 的光均有很好的透光能力,即上述吸收峰在未掺杂氟化铅晶体中是不存在的。与 Tb^{3+} 离子在水溶液中的吸收谱线相比^[8],上述吸收峰中的 283、352、368 和 487nm 均有很好的对应关系,因此被认为是 Tb^{3+} 离子的杂质吸收所致。但 303、318、340 和 377nm 则是以前未曾报道过的几个吸收谱线。它们既可能是 Tb^{3+} 离子本身的弱吸收谱线,但也有可能是其它杂质离子所为。由于这些吸收谱线与 $\text{PbF}_2:\text{Tb}$ 晶体的紫外激发光谱中的那些弱激发峰谱线存在比较好的对应关系(图 3 左),它们仍可归于 Tb^{3+} 离子本身

的杂质吸收。尽管存在上述吸收现象,但由于这些吸收不仅强度弱,而且仅存在于紫外区,不会造成晶体着色,所以整个晶体仍然是无色透明的。

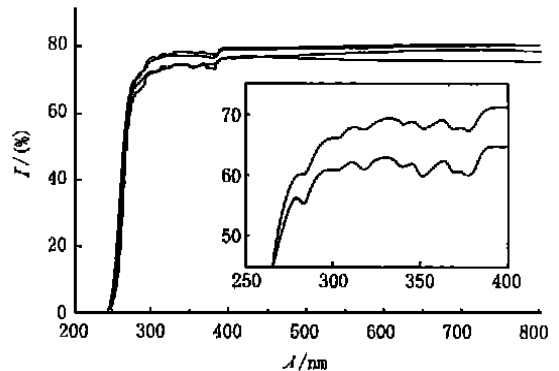


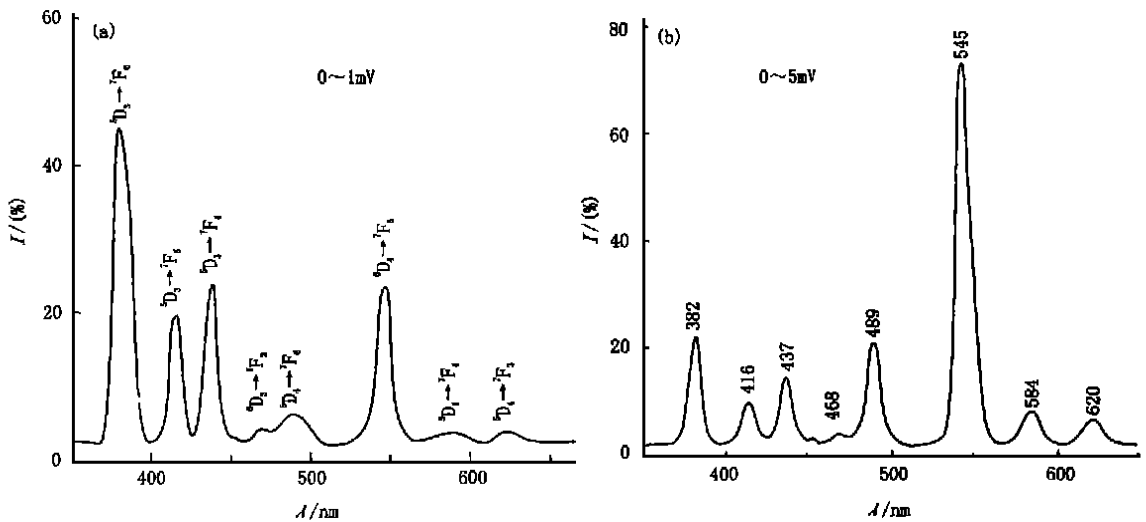
图 1 $\text{PbF}_2:\text{Tb}$ 晶体的透射光谱

Fig. 1 Transmittance spectra of lead fluoride crystal doped with Tb ion.

3.2 $\text{PbF}_2:\text{Tb}$ 晶体在 X 射线激发下的发射光谱

室温下, $\text{PbF}_2:\text{Tb}$ 晶体在 X 射线激发下出现了 9 个发光峰,峰值波长依次是 382、416、437、455、468、489、545、584 和 620nm(图 2),对应的跃迁指认列于表 1。记录图 2(a)和(b)时函数记录仪的量程分别为 0~1mV 和 0~5mV,即满刻度(100%)时的毫伏数分别为 1mV 和 5mV。各个发射峰的强度变化有三个特征:一是各个发射峰的强度均随掺杂剂浓度的提高而增强。二是各个发射峰的强度随掺杂浓度的提高所提高的幅度是不同的,当掺杂浓度较低时,短波区的发射峰强度较大,最强峰为 382nm(图 2a);当掺杂浓度较高时,强度比出现反转,即长波区的发射峰强度超过短波区的,最强峰为 545nm(图 2b),这两种情况的转折浓度出现在 0.2at. % 附近。三是对同一掺杂浓度而言,发光强度自晶体底部(先期结晶部分)向晶体顶部(后期结晶部分)逐渐减弱。用 X-射线荧光光谱所作的半定量分析表明, Tb 离子在晶体底部的浓度高于其在晶体顶部的浓度。

由于纯氟化铅晶体在室温下是不发光的,而 $\text{PbF}_2:\text{Tb}$ 晶体在 X 射线激发下却出现发光现象,这表明,是 Tb 离子的激活作用才导致 $\text{PbF}_2:\text{Tb}$ 晶体的发光。而发光的不均匀性又与 Tb 离子在晶体中分布的不均匀性有关。晶体生长过程中也发现, Tb 掺杂的氟化铅晶体的熔化温度比纯氟化铅晶体略高一些,显示 Tb 在氟化铅晶体中具有分凝系数大于 1 的特征。

图 2 PbF₂:Tb 晶体在 X 射线激发下的发射光谱Fig. 2 Emission spectra of Tb doped lead fluoride crystals excited by X-ray.
(left: Tb=0.15at.%; right: Tb=0.6at.%)表 1 PbF₂:Tb 晶体在 X 射线和紫外线激发下的峰值波长和发射强度Table 1 Wavelength and intensity of emission peaks of PbF₂:0.4at% Tb excited by X-ray and UV.

	X-ray excited emission		UV excited emission		Transition
	λ/nm	$I/(\%)$	λ/nm	$I/(\%)$	
1	382	40	382	64	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$
2	416	16	415	43	$^5D_3 \rightarrow ^7F_5$
3	437	18	437	33	$^5D_3 \rightarrow ^7F_4$
4	455	3	456	14	$^5D_3 \rightarrow ^7F_3$
5	468	4	472	14	$^5D_3 \rightarrow ^7F_2$
6	488	22	488	17	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$
7	545	81	544	21	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
8	584	10	586	6	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
9	620	7			$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$

3.3 PbF₂:Tb 晶体的紫外荧光光谱

PbF₂:0.4at%Tb 晶体在紫外光(353nm)激发下的发射光谱示于图 3。这里有四个发光峰的强度比较突出:382、415、437 和 544nm, 其次还有几个比较弱的发射峰:456、472、488 和 586nm(图 3 右)。以上四个强度比较大的发射峰为监测波长分别求其激发峰, 在所求得的激发光谱中, 以 284、353、379nm 激发峰的强度最大, 其次还有 303、318、340 和 370nm 等几个强度比较弱的激发峰(图 3 左)。在这些激发峰中, 379nm 的激发最有利于产生 415nm 和 437nm 发射, 而 284nm 和 353nm 的激发最有利于产生 382nm 和 544nm 发射。

4 讨 论

从表 1 所列数据不难看出, 无论是用 X 射线

激发或是用紫外线激发, PbF₂:Tb 晶体的各个发光峰的强度尽管存在差异, 但发光峰的数目和位置都基本相同, 而且可以互相对应, 这说明它们来自同一个发光中心 Tb³⁺ 离子。同样, 如果将图 2 中吸收谱的位置与图 3 中激发谱的位置分别列出(表 2), 则不难看出吸收峰与激发峰之间也有很好的对应关系。

已知 Tb 原子的电子构型为 4f⁹6s², 失去三个电子后, f 轨道的电子数为 8(4f⁸), 其基态光谱项为 $^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)$ 。由于受外层满电子壳层 5s²5p⁶ 离子轨道的屏蔽作用, 寄主晶格的晶体场对 4f 电子的影响较小, 所以 Tb³⁺ 离子在 PbF₂ 晶体中的发光特征与 Tb³⁺ 离子在水溶液等其它母体中的发光行为相似。根据文献[9, 10], 各个发光峰的具体归属示于表 1 和图 4。由图 4 可以看出, Tb³⁺ 离子的发光起源于电子分别从激

参 考 文 献:

- [1] Anderson D F, *et al.* Lead fluoride: An ultra-compact Cherenkov radiator for EM calorimetry [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1990, A290: 385-389.
- [2] Achenbach P, *et al.* Radiation resistance and optical properties of lead fluoride Cherenkov crystals [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1998, A416: 357-363.
- [3] Lecoq P, Schussler M. Progress and prospects in the development of new scintillators for future high energy physics experiments [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1992, A315: 337-343.
- [4] Nikl M, Polak K. Luminescence of PbF₂ single crystals [J]. *Phys. Stat. Sol.*, 1990, 117: K89-K92.
- [5] Baliakin S N, Egorov V K, Klassen N V, *et al.* Deformation and thermal treatment application to heavy scintillators production, crystal 2000 [C]. Int. Conf. on Heavy Scintillators for Scientific and Industrial applications, Chamoni, France, Sept. 22-26, 1992: 587-591.
- [6] Anderson D F, *et al.* A search for scintillation in doped and orthorhombic lead fluoride [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1994, A342: 473-476.
- [7] Shen Dingzhong, *et al.* Scintillation properties of Gd doped β -PbF₂ crystal, *Science in China* (series E), 1998, 28(1): 46-50.
- [8] Xu Guangxian, *et al.* *Solvent Extraction of Rare Earth Elements* [M]. Beijing: Sciences press, 1987. 15.
- [9] Sun Jutang, *et al.* Spectroscopy of Tb³⁺-doped alkali-earth metal tungstates [J]. *China. J. Luminescence*, 1992, 13(4): 333-340(in Chinese).
- [10] Blasse G, Grabmair B C. *Luminescent Materials* [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. p44.
- [11] Den Hartog H W, Defect structure of the solid solutions Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x} [J]. *Physical Review B*, 1986, 34: 7496-7505.

Fluorescent Peculiarity of Lead Fluoride Crystal Doped with Tb³⁺ Ions

REN Guo-hao, SHEN Ding-zhong, LIU Guang-yu, NI Hai-hong, LI Ze-kui, YIN Zhi-wen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Cubic lead fluoride(β -PbF₂) crystal is known as an excellent Cherenkov radiator with a radiation length of less than 1 centimeter. It is also a very attractive material for use as a scintillator because of its high density. Unfortunately no luminescence has been detected at room temperature so far. Its luminescence existing at liquid helium temperature is rapidly quenched upon raising the temperature. Someone proposed that the luminescence of crystal is hidden as a consequence of the too high local symmetry of the Pb²⁺ ions in the fluorite lattice. In order to try to break this local symmetry, a few of cation ions, such as thulium, were doped into β -PbF₂ crystal to replace the Pb²⁺ ions.

In this experiment, TbF₃ was used as a dopant. β -PbF₂ crystals doped with Tb³⁺ ions (β -PbF₂:Tb) were grown with a non-vacuum Bridgman method employing resistive heating system. The dopant concentration varies from 0.008 to 0.6 at. %. The crucible charged with raw materials and trace deoxidant were heated to the temperature over the melting point of lead fluoride and then lowered at the rate of 1mm/cm. The grown crystal ingots were colorless and transparent. They were cut and polished to make a sample with the size of $\Phi 25 \times 25$ mm for various test. Their absorption and emission spectra excited by X-ray and UV were measured at room temperature respectively. It was found that there are seven absorption bands peaked at 283, 303, 318, 340, 352, 368 and 377nm and their absorption intensity increase with the dopant amount of Tb³⁺ ions from 0.1% to 0.4%(at.). The optical absorption of β -PbF₂:Tb crystals on the UV light is corresponded to 4f-4f transition of Tb³⁺ ions. There are nine emission peaks with wavelength of 382, 416, 437, 468, 489, 545 and 620nm in the emission spectra excited by X-ray. It is suggested that these emission peaks result from the transition of ⁵D₃→⁷F_J and ⁵D₄→⁷F_J(J=6, 5, 4, 3, 2), respectively.

When the dopant concentration is less than 0.2 at.%, the emission from ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ is dominating, otherwise, the emission from ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ is dominating. In the identical doping crystal, the fluorescence intensity decreases from the bottom to the top of the crystal. It behaves like that the segregation coefficient of Tb^{3+} ion in β -PbF₂ crystal is greater than 1. The emission and excitation spectra excited by UV light were recorded by PERKIN-ELMER LS50B fluorescence spectrophotometer. Four emission peaks with wavelength at 382, 415, 437 and 545nm were identified in the emission spectra and were ascribed to the transition of ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=6, 5, 4$) and ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, respectively. Tb^{3+} ions in β -PbF₂:Tb crystals are suggested to take the position of Pb^{2+} ions and the charge deficiency could be compensated by the formation of interstitial fluorine ions.

Key words: lead fluoride; terbium ion; doping; fluorescence

Received 1 December 1999

会议消息

第十届全国凝聚态光学性质学术会议于2000年8月9~13日在内蒙古自治区海拉尔市召开。会议由中国物理学会主办, 内蒙古民族大学、内蒙古呼伦贝尔学院、内蒙古赤峰蒙古族师范专科学校、内蒙古自治区物理学会和内蒙古呼伦贝尔盟科学技术协会联合承办。呼伦贝尔盟、海拉尔市和呼伦贝尔大学的有关领导出席了会议。

参加本届会议的正式代表共108人, 收到论文138篇。本届会议就我国近两年来在光与凝聚态物质的相互作用和超快动力学过程、在凝聚态中非线性光学现象和应用、低维及微结构的光学和光子学性质, 薄膜、表面和界面的光学性质, 稀土和过渡族材料的光学性质, 新型光电子学器件的原理、材料与应用, 凝聚态光学、光电子学的理论、实验仪器、新方法和新技术、新材料、新器件及新应用等学术方向的最新进展进行了学术交流和讨论。在会议论文中, 有相当一部分反映了我国学者在凝聚态光学性质研究的国际前沿领域的最新研究成果, 其中有些研究已经具备相当的水平。许多会议论文还介绍了凝聚态光学材料和器件的研究工作, 有不少研究成果已经具备相当的应用前景。还有一些会议论文系统地介绍了凝聚态光学性质研究的某些领域的最新研究动向, 以及这些研究对信息科学技术发展的重要意义。此外, 凝聚态光学性质研究与其它相关学科的交叉和渗透也在一些会议论文中得到了体现。

会议调整了会议专业委员会委员的组成, 名单如下:

主任委员: 沈学础(院士)

副主任委员: 陈良尧 李国华

委员: 汤定元(院士) 李国华 许京军 刘竟青 沈文忠 沈学础(院士) 吴正云
陈良尧 陈辰嘉 肖景林 张光寅 张新夷 范希武 赵敏光 徐叙瑗(院士)
莫党 熊光楠

下届会议委托云南大学和南开大学承办。建议在下届会议议题中增加“新型光通讯器件的物理原理和应用”的有关内容。