

中子探测晶体 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 的光谱特性研究*

杨帆 潘尚可 丁栋舟 吴云涛 任国浩†

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

(2010年12月25日收到; 2011年1月24日收到修改稿)

文章用提拉法生长出 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体, 并对其光谱性能与发光过程进行了探索. 借助于真空紫外-紫外透过光谱测试, 发现晶体的透过光谱中存在 Ce^{3+} 离子和 Gd^{3+} 的特征吸收峰, 同时还存在着与 Ce^{4+} 离子相关的电荷迁移带. 对晶体的真空紫外-紫外激发发射光谱进行研究发现, 在晶体存在着 Ce^{3+} 离子的 $5d \rightarrow 4f$ 辐射跃迁发光与 Gd^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 4f$ 辐射跃迁发光, 而且存在着 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 之间的能量传递. 对 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体的 X 射线与 γ 射线激发发射光谱研究可知, 晶体在射线激发下的闪烁光主要是 Ce^{3+} 离子的发光.

关键词: $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体, 真空紫外-紫外透过光谱, 真空紫外-紫外激发发射光谱, 能量传递

PACS: 33.50.-j, 78.70.Ps

1. 引言

2001 年以后为防止放射性脏弹进入美国, 美国国土安全部在安检领域大量使用 ^3He 正比计数管制备手持式中子探测器. 由于使用量大而导致 ^3He 资源接近枯竭, 现存资源已不能满足需要^[1, 2]. 因此, 研发出一种可取代 ^3He 正比计数管的新型中子探测器就是当务之急, 其中的一种主要备选方案就是闪烁体中子探测器. 在闪烁体探测器中, ^6Li 基闪烁体探测器是研究重点^[3-5]. 而在 ^6Li 基闪烁体中 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体同时含有 ^6Li 与 ^{10}B 同位素, 这两种同位素可与中子进行核反应生成 α 粒子, 进而激发晶体发出闪烁光, 通过对晶体出射的闪烁光分析可实现对中子的探测, 而且该晶体还具有优异的综合性能, 因而引起各国科学家的普遍关注^[6-11]. 相对于传统的中子探测闪烁材料, $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体具有以下优点: 同时含有 ^6Li 与 ^{10}B 同位素, 而且该晶体的中子探测效率很高; 闪烁衰减时间短, 常温约 21 ns; 发光波长(约 400 nm)与光电倍增管响应匹配好; 化学性质稳定, 不潮解. 因而在中子探测领域 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体具有优异的综合性能.

$\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体的中子探测性能受到其

出射的闪烁光的波长、强度以及衰减时间等因素的影响, 因此要对该晶体的光谱性能进行详细研究. 虽然各国的科学家纷纷对 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体的制备、性能、探测机理以及中子探测应用展开研究, 但是关于该晶体的光谱性能, 特别是晶体发光过程的能量传递与电子跃迁机理方面还缺乏详细的探索. 本文将通过对 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体的发光光谱进行研究, 讨论晶体发光过程的能量传递与电子跃迁.

2. 实验

将纯度为 99.99% 的 Li_2CO_3 , H_3BO_3 , Gd_2O_3 , CeO_2 原料进行干燥处理. 将 Li_2CO_3 , H_3BO_3 和 Gd_2O_3 分别置于烘箱中, 在空气下于 100 °C 加热 6 h 后按照化学计量比进行称量配料. 称量后的原料经过充分混合, 在 10 MPa 的压强下压制成块体. 然后将压制好的料块放入氧化铝坩埚内, 置于马弗炉中烧结, 使其发生固相反应. 烧结在空气气氛中进行, 烧结温度在 700 °C 左右, 烧结时间为 12 h. 然后将烧结好的原料放入铂金坩埚内, 进行提拉法晶体生长.

提拉法制备的 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体尺寸最大

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2007AA03Z444)和国家自然科学基金(批准号: 50902145)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: rgh@mail.sic.ac.cn

可达到 $\Phi 43 \text{ mm} \times 37 \text{ mm}$. 晶体无色透明, 内部无明显包裹体. 经过加工、研磨、抛光后获得样品尺寸为 $7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 如图 1 所示. 晶体的紫外透过率是在岛津公司 Shimadzu UV2501 PC 型分光光度计上测得, 真空紫外透过率是在国家同步辐射实验室 (NSRL) 的光声与真空紫外圆二色光谱线站测得, 真空紫外-紫外激发发射光谱在真空紫外线站上完成. X 射线激发发射光谱是利用上海硅酸盐研究所自制的 X 射线激发光谱仪上测得与 γ 射线激发发射光谱在某研究所测得.

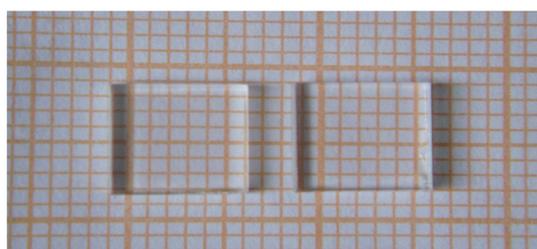


图 1 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体样品照片

3. 结果与讨论

3.1. 铈掺杂硼酸钪锂晶体的透过光谱

$\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体的真空紫外-紫外透过光谱如图 2 所示. 图 2(a) 为真空紫外透过光谱, 其中位于 193 nm , 195 nm , 201 nm , 203 nm , 204 nm , 244 nm , 247 nm , 252 nm 处的吸收峰分别对应 Gd^{3+} 中的电子从基态 $4f$ 向激发态 $4f$ 能级的跃迁. 图 2(b) 为紫外透过光谱, 其中在 275 nm 处的吸收峰对应着 Gd^{3+} 中的电子从基态 $4f$ 向激发态 $4f$ 能级的跃迁能级的跃迁, 在 380 nm 处的吸收边对应 Ce^{3+} 的 $4f$ 到 $5d$ 能级的跃迁^[12]. Ce^{3+} 的 $5d$ 能级在低对称的 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ 晶体场的作用下劈裂成 5 个能级, 在透过光谱中所看到的 241 nm , 307 nm , 348 nm 的吸收峰就对应 Ce^{3+} 的 $4f$ 到 $5d$ 能级的跃迁^[7]. 在 210 nm 到 260 nm 的吸收带对应电荷迁移带 $\text{Ce}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{O}^-$, 这种电荷迁移带在其他 Ce 掺杂的晶体与玻璃中也有发现^[13, 14]. 这种电荷迁移带的形成是因为在该晶体制备过程中使用 CeO_2 作为掺杂剂, 其中 Ce 是 4 价. 但是由于掺杂的 Ce 是取代晶格中的 Gd^{3+} 离子, 所以虽然掺杂的 Ce 是 4 价但进入晶格后的 Ce 部分被还原成 3 价. 这种还原作用

是不完全的, 因此还会有部分 Ce^{4+} 离子取代 Gd^{3+} 离子进入晶格造成电荷不平衡, 同时会使晶体内出现补偿电荷的阳离子空位. 所以, 在 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体中存在着 Ce^{3+} 离子与 Ce^{4+} 离子共存的现象, 这种现象在其他 Ce 掺杂晶体中同样存在^[15]. 由于 Ce^{4+} 离子进入的是 Gd^{3+} 离子的格位, 因此不稳定, 在紫外光照射下会吸收光子出现 $\text{Ce}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{O}^-$ 这样的电荷迁移现象, 从而在透过光谱中表现为一个电荷迁移吸收带.

在图 2(a), (b) 中, 对应于相同的波长透过率的数值有所差异, 这可能是因为真空紫外透过光谱与紫外透过光谱测试所使用设备的光源强度以及探测器的单色仪不同造成的. 从真空紫外-紫外透过光谱可以看到, 晶体对的吸收峰均是 Gd^{3+} , Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 离子中的外层电子跃迁吸收峰, 不存在其他吸收峰, 也就是说晶体中不存在杂质与缺陷吸收.

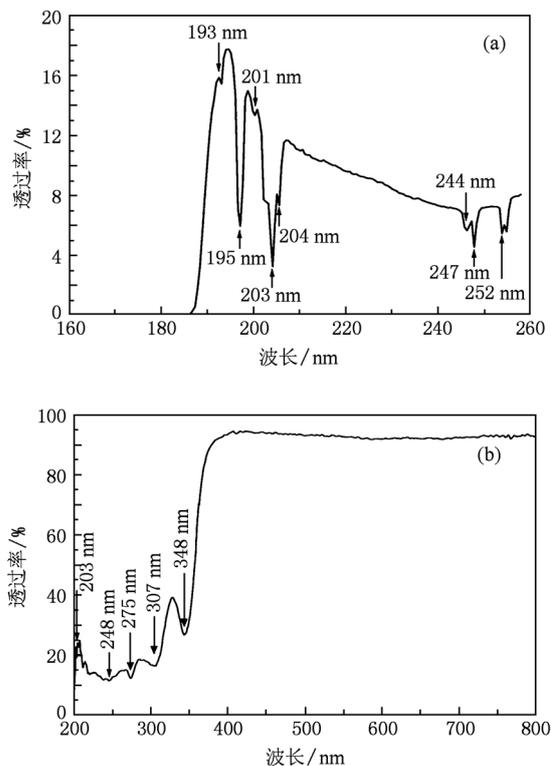


图 2 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体的真空紫外-紫外透过光谱 (a) 晶体的真空紫外透过光谱; (b) 晶体的紫外透过光谱

3.2. 铈掺杂硼酸钪锂晶体的真空紫外-紫外激发发射光谱

图 3 为 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体低温下的真空紫外-紫外激发光谱. 激发和发射的狭缝均为 0.50

nm, 步进均为 0.50 nm, 积分时间为 1 s, 为获得准确精细的结果, 对样品架进行冷却, 测试温度为 72 K.

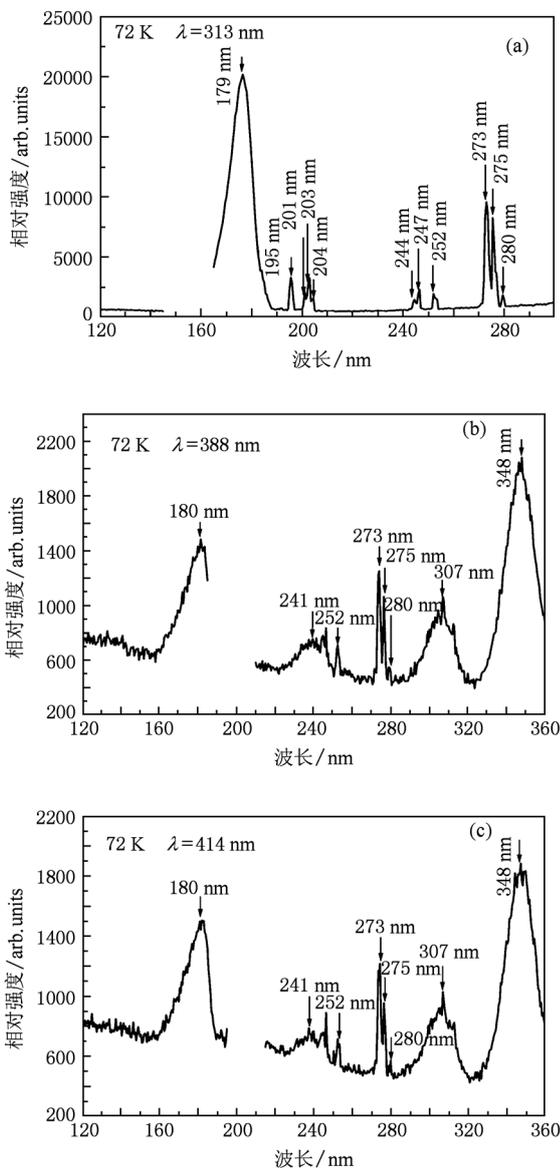


图 3 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体的真空紫外-紫外激发光谱 (a) 72 K 时发射波长为 313 nm 时的激发光谱; (b) 72 K 时发射波长为 388 nm 时的激发光谱; (c) 72 K 时发射波长为 414 nm 时的激发光谱

图 3 (a) 为 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体对应于 313 nm 发光的激发光谱, 而 313 nm 发光对应于 Gd^{3+} 离子的特征发光. 其中 145—165 nm 处的空白是为了消除对应 313 nm 发射的倍频峰而扣除的. 在图 3 (a) 中可以看到存在着 280 nm, 275 nm, 273 nm, 252 nm, 247 nm, 244 nm, 204 nm, 203 nm, 201 nm, 195 nm, 179 nm 这 11 个激发峰, 这些激发峰分别对应 Gd^{3+} 离子的电子从基态 4f 向激发态 4f 能级的跃

迁, 同时这些激发峰也可与透过光谱中的吸收峰对应. 在晶体场的作用下, Gd^{3+} 离子的 4f 能级发生劈裂形成子能级, 因此存在基态向激发态子能级的跃迁, 图 3 (a) 中的这些激发峰分别对应 Gd^{3+} 离子的电子 ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{7/2}$, ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{9/2}$, ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{17/2}$, ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{9/2}$, ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{1/2}$, ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{7/2}$, ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{3/2}$, ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{5/2}$, ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_{7/2}$, ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_{3/2}$ 和 ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_{13/2}$ 能级间的跃迁^[16].

图 3 (b), (c) 显示的是发射波长为 388 nm 和 414 nm 时的真空紫外-紫外激发光谱. 在图 3 (b) 中, 348 nm, 307 nm, 241 nm 处的激发峰对应着 Ce^{3+} 离子中电子由 4f 能级向 5d 能级跃迁, 而位于 288 nm, 277 nm, 274 nm, 253 nm 及 180 nm 处的激发峰对应着 Gd^{3+} 离子中电子的 4f→4f 跃迁. 180 nm 处的激发峰位与对应 313 nm 发射时的 179 nm 的激发峰峰位略有偏差, 可能是由于测试系统的误差所导致的. 对比 388 nm 与 414 nm 发光的激发谱可以看到, 不同发射波长的情况下激发谱的激发峰位置和数目是完全一致的, 这说明虽然发光时的电子从激发态跃迁到不同的基态, 但是这些电子吸收能量从基态跃迁到激发态的过程都是一致的.

从图 3 (b), (c) 的真空紫外-紫外激发光谱中可以看到, 在监测波长为 388 nm 和 414 nm 的 Ce^{3+} 离子 5d→4f 能级跃迁发光时不仅出现对应着 Ce^{3+} 离子中电子由 4f 能级向 5d 能级跃迁的吸收峰, 同时还存在着对应于 Gd^{3+} 离子的电子从基态 4f 向激发态 4f 能级的跃迁的吸收峰. 这说明在晶体中存在着 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的能量传递过程, 因此监测 Ce^{3+} 离子发光时会出现 Gd^{3+} 离子的激发. 这种 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的能量传递同样可以由真空紫外-紫外发射光谱来证明.

图 4 是 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体的真空紫外-紫外发射光谱, 其中图 4 (a) 是激发波长为 348 nm 时的发射谱. 在图 4 (a) 中可看到峰值位于 388 nm 和 414 nm 的两个发光峰. 这两个发光峰来自 Ce^{3+} 离子外层电子从 5d 能级向 4f 能级的跃迁. 由于 Ce^{3+} 离子最外层只有一个电子, 其基态电子构型为 $4f^1$; 在自旋-轨道耦合作用下, $4f^1$ 可分裂出两个子能级, 即 ${}^2F_{5/2}$ 和 ${}^2F_{7/2}$, 两者之间的能级相差 0.3 eV. 这样从 5d¹ 能级的最低晶体场分量向 4f¹ 基态存在两种跃迁, 即 $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 和 $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ^[7]. 这两种跃迁能量有差异, 导致 Ce^{3+} 离子的荧光具有两种波长, 这两种波长的发光峰叠加就得到宽带发光峰. 通过对

该宽带发光峰进行高斯拟合可以区分出两种发射光,其发光峰分别位于 388 nm 与 414 nm. 这两个发光峰分别对应激发态 Ce^{3+} 离子的电子的 $5d^1 \rightarrow ^2F_{7/2}$ 和 $5d^1 \rightarrow ^2F_{5/2}$ 能级跃迁. 通过对这两个发光分量进行峰面积计算可得到相对发光强度,如图 4(a) 内插图所示. 可以看到 414 nm 发光峰积分强度要远大于 388 nm 发光峰的积分强度,这说明 Ce^{3+} 离子的激发态电子 $5d^1 \rightarrow ^2F_{7/2}$ 跃迁的量子效率要高于 $5d^1 \rightarrow ^2F_{5/2}$ 跃迁.

图 4(b) 为激发波长 180 nm 时的发射光谱. 通过对图 3(a) 的真空紫外-紫外激发光谱的研究可知 180 nm 激发波长对应于 Gd^{3+} 离子 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6G_{13/2}$ 的跃迁,但是在图 4(b) 的真空紫外-紫外发射光谱中却看到,在使用对应于 Gd^{3+} 离子发光的 180 nm 真空紫外光激发样品时,发射光谱中不仅存在着 313 nm 处对应于 Gd^{3+} 离子的电子 $4f \rightarrow 4f$ 辐射跃迁的发射峰,同时还存在着 388 nm 与 414 nm 处对应于 Ce^{3+} 离子的电子的 $5d \rightarrow 4f$ 辐射跃迁的发射峰. 而且 388 nm 与 414 nm 处发射峰的面积远大于 313 nm 处发射峰的面积,说明 Ce^{3+} 离子的发光强度要远大于 Gd^{3+} 离子的发光强度. 这种现象说明在该晶体内存在着 $Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ 的能量传递作用,因此对晶体中的 Gd^{3+} 离子进行激发,激发 Gd^{3+} 离子发光的能量会被传递给 Ce^{3+} 离子用于发光,所以不仅可以观察到 Gd^{3+} 离子发光同时也可观察到 Ce^{3+} 离子发光. 而且由于 Ce^{3+} 离子发光强度远大于 Gd^{3+} 离子的发光强度说明这种能量的传递量子效率较高, Gd^{3+} 离子吸收的激发能大部分都被传递给 Ce^{3+} 离子用于发光. 图 4(c) 为激发波长 241 nm 时的发射光谱,可以看到图中只有对应于 Ce^{3+} 离子发光的 388 nm 与 414 nm 处的发光峰. 通过对图 3(b) 的真空紫外-紫外激发光谱的研究可知 241 nm 激发波长对应于 Ce^{3+} 离子 $4f \rightarrow 5d$ 的跃迁,因此图 4(c) 可以说明在使用 Ce^{3+} 离子的特征激发光激发时,只能激发出 Ce^{3+} 离子的发光不存在 Gd^{3+} 离子的发光. 这说明晶体的发光过程中只存在 $Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ 的能量传递过程,不存在 $Ce^{3+} \rightarrow Gd^{3+}$ 的能量传递.

通过对 $Li_6Gd(BO_3)_3:Ce$ 晶体的真空紫外-紫外激发光谱的研究,可以知道该晶体荧光过程电子跃迁与能量传递过程,如图 5 所示. $Li_6Gd(BO_3)_3$ 晶体在晶体场的作用下其中的 Ce^{3+} 离子的 $4f^1$ 能级与 $5d^1$ 能级发生劈裂. Ce^{3+} 离子的 $4f^1$ 能级劈裂成 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 两个子能级, $5d^1$ 能级劈裂为 $^2T_{2g}$ (三

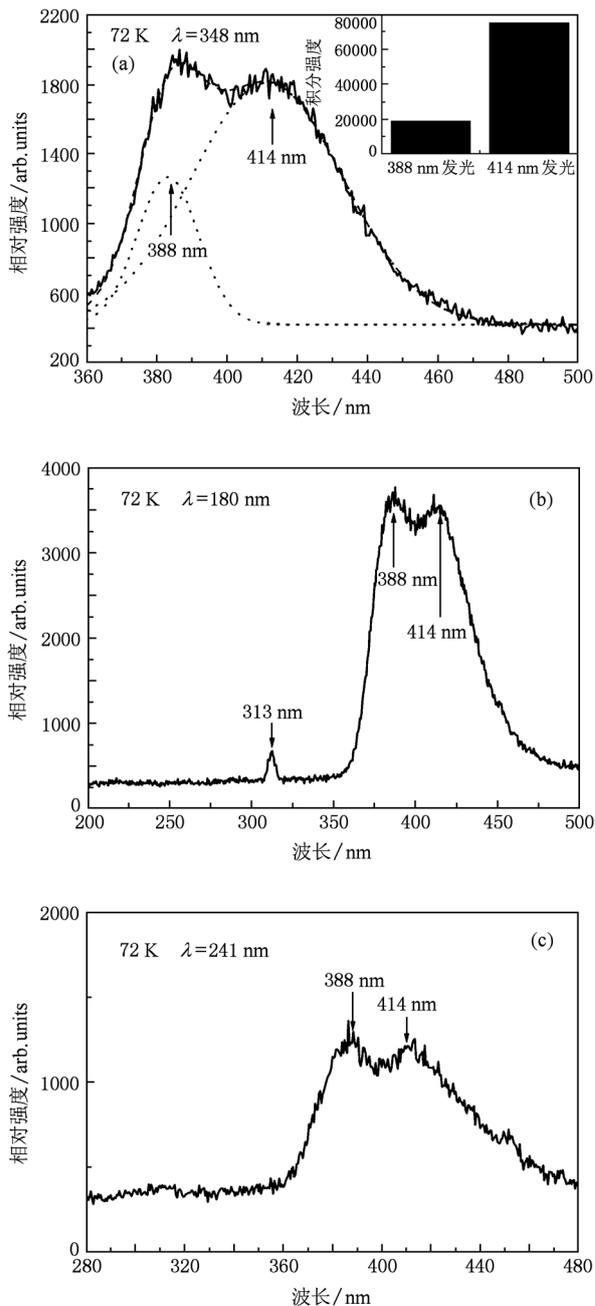


图 4 $Li_6Gd(BO_3)_3:Ce$ 晶体的真空紫外-紫外激发光谱 (a) 72 K 时激发波长为 348 nm 时的发射谱; (b) 72 K 时激发波长为 180 nm 时的发射谱; (c) 72 K 时激发波长为 241 nm 时的发射谱

重简并度) 和 $2E_g$ (两重简并度)^[7]. 当晶体吸收能量时会激发 Ce^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级上的电子跃迁到 $5d^1$ 能级的 5 个子能级上,然后这些激发态的电子会退激发回到 $4f^1$ 能级的 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 两个子能级上,退激发所发出的能量就会以光子的形式放出. 在这个退激发的过程中由于会发射声子,因此退激发发出的能量就要小于向上跃迁时所吸收的能量. 这就是

晶体在真空紫外-紫外激发发射谱中,激发峰的波长要小于发射峰波长的原因,也就是 Stokes 位移.

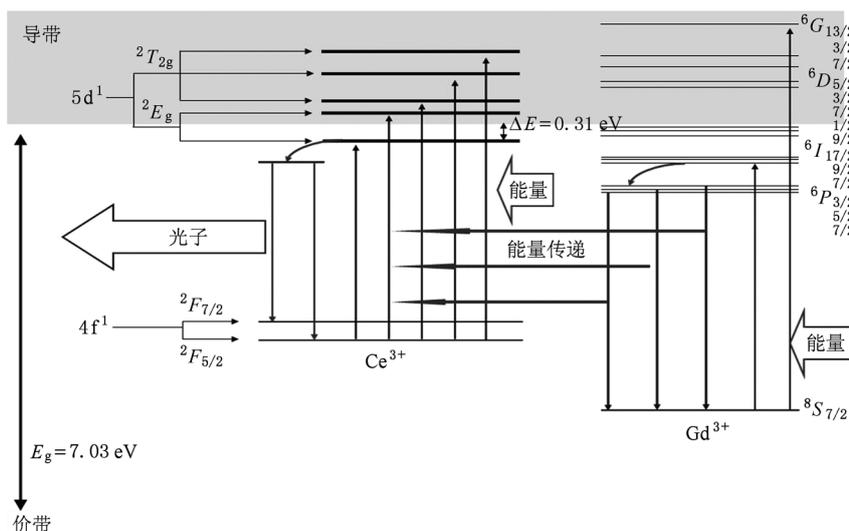


图5 Li₆Gd(BO₃)₃:Ce 晶体荧光过程电子跃迁与能量传递示意图

在 Li₆Gd(BO₃)₃:Ce 晶体中存在稀土离子 Gd³⁺,因而在受到能量辐照时存在 Gd³⁺ 离子的 4f→4f 跃迁. 晶体吸收的能量会激发 Gd³⁺ 离子位于 ⁸S_{7/2} 能级的电子向 ⁶I₁, ⁶D₁, ⁶G₁ 等子能级跃迁. 而这些被激发跃迁的电子会通过晶格弛豫或发射声子释放能量,退激发回 ⁶P_j 的子能级. 而在从 ⁶P_j 的子能级退激发回基态 ⁸S_{7/2} 能级时所发出的能量恰好能激发 Ce³⁺ 离子的 4f→5d 的跃迁,因此这些 Gd³⁺ 离子退激发的能量就会传递给 Ce³⁺ 离子,增强 Ce³⁺ 离子的发光,所以晶体发光过程中存在着 Gd³⁺→Ce³⁺ 之间的能量传递^[7]. 这也是为什么在真空紫外-紫外激发发射谱中监测 Ce³⁺ 离子的 388 nm 和 414 nm 的发光,可以在激发光谱中发现 Gd³⁺ 离子的激发峰. 但由于 Gd³⁺ 离子的 S_{7/2} 能级上的电子向 ⁶I₁, ⁶D₁, ⁶G₁ 等子能级的跃迁退激发时,从不同子能级退激发能量传递给 Ce³⁺ 离子的量子效率不同,因此在观测 Ce³⁺ 离子的 388 nm 和 414 nm 的发光时的 Gd³⁺ 离子各个激发峰的强度有所差别.

3.3. 铈掺杂硼酸钪锂晶体的 X 射线激发与 γ 射线激发的发射光谱

Li₆Gd(BO₃)₃:Ce 的 X 射线激发与 γ 射线激发的发射光谱如图 6 所示. 在 Li₆Gd(BO₃)₃:Ce 晶体的 X 射线激发与 γ 射线激发发射谱中均可以看到有一个线状发光峰与一个宽带发光峰,在 X 射线激发发射谱中可以看到这两个发光峰分别位于 313

nm 和 400 nm,在 γ 射线激发发射谱中可以看到这两个发光峰的形状与 X 射线激发发射谱中发光峰的形状基本一致,但是 γ 射线激发发射谱中的发光峰峰位相较于 X 射线激发发射谱中发光峰的峰位稍偏向于长波方向,这可能是由于不同激发测试时信号接收所使用的单色仪不同所致. 在发射谱中位于 313 nm 处的线状发光峰对应激发态 Gd³⁺ 离子的电子的 ⁶P_{7/2}→⁸S_{7/2} 能级跃迁发光. 位于 400 nm 附近的宽带发光峰对应着 Ce³⁺ 离子 5d→4f 能级跃迁发光的特征发光. 可以看到位于 400 nm 附近的 Ce³⁺ 离子宽带发光峰的面积远大于 313 nm 处的 Gd³⁺ 离子线状发光峰,这就说明在 X 射线激发与 γ 射线激发下晶体发出的闪烁光主要还是 Ce³⁺ 离子发光.

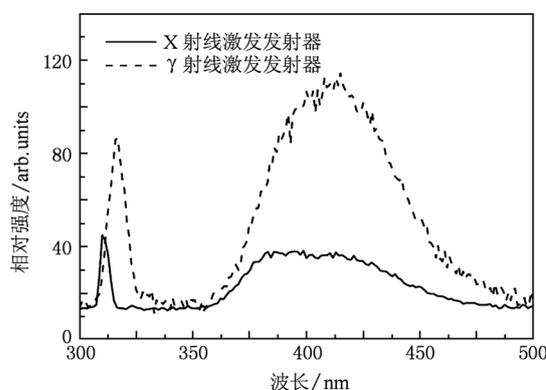


图6 Li₆Gd(BO₃)₃:Ce 的 X 射线激发与 γ 射线激发的发射光谱

4. 结 论

对提拉法生长出 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体的光谱性能进行研究. 对真空紫外-紫外透过光谱中的吸收峰和吸收带进行了认定, 190—380 nm 之间的吸收峰对应于 Ce^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁和 Gd^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁, 在 210 nm 到 260 nm 的吸收带对应于 $\text{Ce}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{O}^-$ 的电荷迁移带. 通过对晶体的真空紫外-紫外激发发射光谱进行了研究发现, 在晶体的荧光发光是源自晶体中的 Ce^{3+} 离子的电子从激发态 $5d^1$ 能级向基态 $^2F_{7/2}$ 能级与 $^2F_{7/2}$ 能级的辐射跃迁释放出能量. 而且在晶体

的发光过程中, 不仅存在着的 Ce^{3+} 离子的电子 $5d \rightarrow 4f$ 的辐射跃迁, 还存在 Gd^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 4f$ 辐射跃迁的能量传递 Ce^{3+} 离子进行发光的能量传递现象. 这种能量传递是单向的, 而且这个能量传递过程增加了 Ce^{3+} 离子的发光效率. 通过对 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体的 X 射线激发发射光谱、 γ 射线激发发射光谱研究可知, 晶体在射线激发下的闪烁光同时包括 Gd^{3+} 离子 $4f \rightarrow 4f$ 辐射跃迁与 Ce^{3+} 离子 $5d \rightarrow 4f$ 的辐射跃迁发光, 但是以 Ce^{3+} 离子 $5d \rightarrow 4f$ 的辐射跃迁发光为主.

本工作获得合肥国家同步辐射实验室的石军岩老师与李良彬老师的支持与帮助, 作者在此深表感谢.

- [1] Kouzes R T, Ely J H, Erikson L E, Kernan W J, Lintereur A T, Siciliano E R, Stephens D L, Stromswold D C, Van Ginhoven R M, Woodring M L 2010 *Nucl. Instrum. Methods A* **623** 1035
- [2] Kouzes R T *The 3He supply problem, Technical Rpt. PNNL—18388*, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA 2009
- [3] Lanakiev K D, Swinhoe M T, Favalli A, Chung K, Macarthur D W 2010 *Nucl. Instrum. Methods A* **623** 1035
- [4] van Eijk C W E 2001 *Nucl. Instrum. Methods A* **460** 1
- [5] van Eijk C W E 2004 *Radiat Protect Dosim* **110** 337
- [6] Shekhovtsov A N, Tolmachev A V, Dubovik M F, Dolzhenkova E F, Korshikova T I, Grinyov B V, Baumer V N, Zelenskaya O V 2002 *J. Cryst Growth*. **242** 167
- [7] Chaminade O V J P, Guillen F, Fouassier C, Czirr B 2001 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48** 1158
- [8] Ogorodnikov I N, Poryvay N E, Pustovarov V A, Tolmachev A V, Yavetskiy R P, Yakovlev V Y 2010 *Radiat. Measurements* **45** 336
- [9] Pan S K, Yang F, Ding D Z, Lu S, Ren G H 2010 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **57** 1300
- [10] Yang F, Pan S K, Ding D Z, Chen X F, Lu S, Zhang W D, Ren G H 2009 *J. Alloys Compd.* **484** 837
- [11] Brenier A, Yoshikawa A, Lebbou K, Jouini A, Aloui-Lebbou O, Boulon G, Fukuda T 2007 *J. Lumin.* **12** 547
- [12] Dubovik M F, Gayduk O V, Grinyov B V 2004 *Funct. Mater.* **11** 247
- [13] Yavetskiy R P 2004 *Tech. Phys. Lett.* **30** 976
- [14] Ebendorff-Heidepriem H, Ehrt D 2000 *Opt. Mater.* **15** 7
- [15] Mou Z F, Wang Y H, Hu Y H, Wu H Y, Deng L Y, Xie W, Fu C J, Liao C X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 013201 (in Chinese) [牟中飞、王银海、胡义华、吴浩怡、邓柳咏、谢伟、付楚君、廖臣兴 2011 物理学报 **60** 013201]
- [16] Ogorodnikov I N, Pustovarov V A, Omel'kov S I, Tolmachev A V, Yavetskii R P 2007 *Opt. Spectrosc.* **102** 60

Optical characterization of neutron detection crystal $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^*$

Yang Fan Pan Shang-Ke Ding Dong-Zhou Wu Yun-Tao Ren Guo-Hao[†]

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(Received 25 December 2010; revised manuscript received 24 January 2011)

Abstract

Colorless and transparent $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ crystals are grown with the Czochralski method. Their optical characteristics and luminescence processes are also investigated. The ultraviolet-vacuum ultraviolet (UV-VUV) transmittance spectra are measured and the result shows that absorption peaks due to Ce^{3+} ions and Gd^{3+} ions, and the absorption band related to charge transfer band of Ce^{4+} ions are present. According to the UV-VUV excitation and emission spectra, it is found that there appear luminescences of $5d \rightarrow 4f$ radiative transitions of Ce^{3+} ions and of $4f \rightarrow 4f$ radiative transitions of Gd^{3+} ions, and also $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ energy transfer. The X-ray and γ -ray stimulated luminescence spectra show that the scintillation light of the crystal is mainly from Ce^{3+} ions.

Keywords: $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ crystal, ultraviolet-vacuum ultraviolet transmittance spectrum, excitation and emission spectrum, energy transfer

PACS: 33.50.-j, 78.70.Ps

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA03Z444) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50902145).

[†] Corresponding author. E-mail: rgh@mail.sic.ac.cn