

β -PbF₂:Gd 晶体常温下闪烁性能的探索^{*}

沈定中 任国浩 邓 群 殷之文 C. Woody S. Stoll

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

(Brookhaven National Lab, USA)

摘要 用 Bridgeman-Stockbarger 法生长出了掺 Gd 质量分数为 0.15% 的立方氟化铅(β -PbF₂:Gd)晶体. 将其切割、抛光制成 $\phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的试样, 分别用 ¹³⁷Cs 和 AGS 上强度为 1 GeV 的束流为激发源, 测量了该晶体的光输出和衰减时间. 结果表明 β -PbF₂:Gd 晶体在常温下能够产生微弱的闪烁光, 光输出约为 6 光电子/MeV, 而且大部分光输出都是在时间门宽 $< 30 \text{ ns}$ 的范围内测到的, 在 1 μs 范围内没有发现慢分量. X 射线激发下的发射光谱表明, β -PbF₂:Gd 晶体的 277 和 312 nm 发光峰分别对应于 Gd³⁺ 离子的 ⁶I_J → ⁸S_{7/2} 和 ⁶P_J → ⁸S_{7/2} 能级跃迁.

关键词 β -PbF₂:Gd 晶体 光输出 衰减时间 发射光谱

PbF₂ 晶体存在有立方相(β -PbF₂)和斜方相(α -PbF₂)两种变体. 通常在熔体法生长中得到的是立方相晶体. 自从 Dally 和 Hofstadter 于 1968 年发现 PbF₂ 晶体可用作优良的 Cherenkov 辐射材料以来^[1], PbF₂ 的发光性能引起了许多科学家的关注. 由于 PbF₂ 晶体具有很高的密度(立方相的密度为 7.77 g/cm³, 斜方相为 8.24 g/cm³)和很高的平均原子序数, 从而对高能粒子有很强的阻止能力($X_0=0.93\text{cm}$), 而且它的硬度适中、不潮解, 透光范围可延伸至紫外区. 因此有人预言它很可能成为用于下一代电磁量能器上的闪烁晶体. 然而, 近 20 多年来的研究表明, PbF₂ 晶体的发光性能仅存在于液 He 温度下, 当温度高于 40 K 时便迅速猝灭^[2]. 为了使 PbF₂ 晶体在室温下具有闪烁光, 人们曾进行了许多尝试. 1990 年, Derenzo 使用同步加速器上的 X 射线激发 PbF₂ 粉末晶体时, 首次发现 α -PbF₂ 在室温下具有微弱的闪烁光^[3]. 俄罗斯固体物理研究所的科学家们把 β -PbF₂ 在室温下闪烁光的猝灭原因归于结构中氟离子的流动性太高所致, 从而提出了 α -PbF₂ 的闪烁性能将优于 β -PbF₂ 的论断, 并开始了 β -PbF₂ → α -PbF₂ 的相变研究. 通过机械加压和热加压, 获得了边缘转化率为 5%、中心为 30% 的 α -PbF₂. 测试结果表明, 该晶体在室温下具有闪烁光, 发光波段为 350 ~ 550 nm, 衰减时间 $< 30 \text{ ns}$. 且光输出随斜方相含量的增加而增加^[4]. 但遗憾的是, Anderson 等在进行类似的实验中却没有发现这种现象, 尽管他得到了转化率高达 99% 的 α -PbF₂, 而测到的光输出是如此之弱以致很难区分它究竟是闪烁光还是 Cherenkov 光^[5]. 探索 PbF₂ 室温闪烁性能的另一条途径是采用掺杂的方法. 曾将不同的稀土元素分别掺入 β -PbF₂ 和 α -PbF₂ 晶体中, 但发光效果都不明显^[5]. 本文采用在 β -PbF₂ 中掺入少量激活剂 Gd 和脱氧剂的方法, 获得了具有较好闪烁

1997-05-20 收稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59272071)

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www>

性能的 PbF₂ 晶体.

1 晶体生长

用特制的、纯度达 99.99% 的 α -PbF₂ 粉体作原料, 用一种代号为 703 的试剂作脱氧剂^[7]. 稀土元素 Gd 以氯化物的形式掺入到 PbF₂ 粉料中, 掺杂量为 0.15% (质量分数). 将配好的粉料混合均匀后装入铂坩锅中, 采用传统的非真空 Bridgeman-Stockbarger 法生长晶体. 先将炉温升高到 1 040 °C, 保温一定的时间使原料充分熔融. 经反复试验, 最后选择 25 ~ 30 °C/cm 的温度梯度和 1.6 mm/h 的下降速度. 采用 J W T-702 温度控制仪对炉温进行监控. 整个晶体的生长过程是在密闭状态下进行的. 生长出的晶体经退火后切割、抛光, 制成 $\phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的试样, 以备各种性能测试.

2 实验结果与讨论

2.1 γ 射线能谱测量

以 ¹³⁷Cs 为激发源, 在 Hamamatsu R2059 2'' 型带有石英窗口光电倍增管的能谱仪上测量试样的光输出. 先用反光性能良好的白色 Teflon 把试样包好 (仅留下一个出光面), 再用透紫外光的硅脂把试样与光电倍增管耦合在一起. 光电倍增管的工作电压为 2.5 kV, 此时仪器的增益为 6 道/光电子 (ch/p.e.), 图 1 给出了时间门宽分别为 50 ns 和 1 μ s 时所测得的脉冲高度谱. 从图中可以看出, 试样的脉冲与基线之间的道数差为 24.5 道, 据此可以算得试样的光产额为: $(24.5 \text{ ch} \div 6 \text{ ch/p.e.}) / 0.662 \text{ MeV} \approx 6.2 \text{ p.e./MeV}$. 图 2 示出了不同时间门宽下试样的光产额, 它表明在时间门宽 $< 30 \text{ ns}$ 时, 光产额随时间的延长而增加, 并在 30 ns 时达到最大值. 当时间门宽 $> 30 \text{ ns}$ 时, 光产额基本上保持在一条近于水平的直线上而与时间门宽无关. 这就是说, 在该试样的光输出中, 不存在衰减时间大于 30 ns 的慢分量.

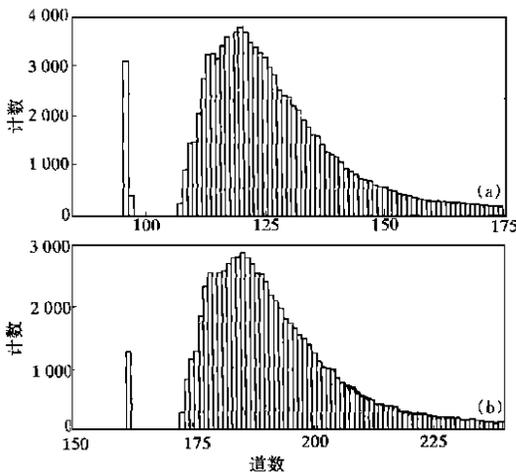


图 1 β -PbF₂: 0.15%Gd 晶体在 γ 射线 (¹³⁷Cs 源) 激发下的脉冲高度谱
(a) 50 ns (b) 1 μ s

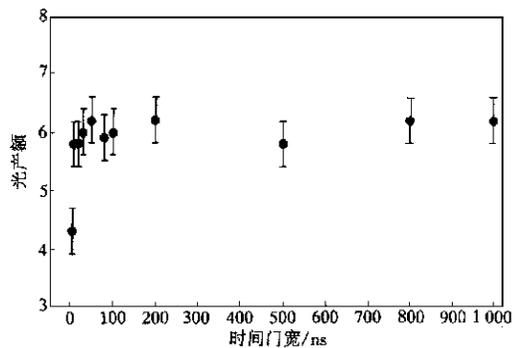


图 2 β -PbF₂: 0.15%Gd 晶体的光产额与积分时间的关系
纵坐标单位: p.e./MeV

2.2 束流测试

用透光硅脂将被 Teflon 包裹着的试样连接到 Hamamatsu R1398 1-1/8 型装有透紫外玻璃

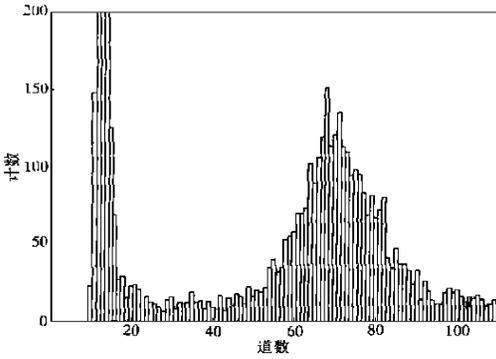


图 3 β - PbF_2 : 0.15%Gd 晶体在 1 GeV 束流激发下的脉冲高度谱

窗口的能谱仪上,以美国 Brookhaven 国家实验室的同步加速器(AGS)上强度为 1 GeV 的束流为激发源,它是由 π 介子、中子和质子混合在一起而组成的一种测试束流,在晶体前面的辐照面积为 1 cm^2 。由于试样的体积太小和束流的准直性所限,在试样的侧面和后面都有一定的能量泄漏,只有极少电离的粒子被用来获取有关光输出的有用信号。图 3 示出了时间门宽为 200 ns、灵敏度为 1 pC/ch 的最小电离峰的脉冲高度谱。图中试样的峰值道数为 70,基线的道数为 12.3,两者之差为 $70 - 12.3 = 57.7 \text{ ch}$ 。由于仪器的灵敏度为每道 1 pC,所以,相应的电荷数为:

$$\frac{57.7 \text{ ch} \times 10^{-12} \text{ C/ch}}{1.60219 \times 10^{-19} \text{ C/电子}} = 3.6 \times 10^8 \text{ (电子)},$$

已知当工作电压为 1 300 V 时,光电倍增管的增益系数为 2.9×10^6 ,这样,相应的最小电离电荷为 $3.6 \times 10^8 / 2.9 \times 10^6 = 124$ 光电子 (p. e.)。因在 PbF_2 试样上的能量损失梯度约为 9.6 MeV/cm,故总的能量损失应为 $\sim 9.6 \text{ MeV/cm} \times 2 \text{ cm} = 19.2 \text{ MeV}$ 。由此可算出 PbF_2 的光产额为:

$$124 \text{ p. e.} / 19.2 \text{ MeV} = 6.5 \text{ p. e.} / \text{MeV},$$

该值与前面用 ^{137}Cs 为激发源时所算出的光产额 (6.2 p. e./MeV) 基本一致,这表明 PbF_2 : (0.15%)Gd 晶体的光产额是比较稳定的。如果把激发过程中泄漏的能量也考虑进去的话,实际的光输出可能比现在测出的值要高一些。而纯 β - PbF_2 的光输出只有 $970 \sim 1200 \text{ p. e.} / \text{GeV}^{19}$,大约相当于 β - PbF_2 : Gd 晶体的 1/6,说明 Gd 在 β - PbF_2 晶体中起着激活剂或发光中心的作用。

应用单光子计数技术测量了 β - PbF_2 : Gd 晶体的衰减曲线(图 4)。在该曲线中,光衰减时间不足 20 ns,而且在长达 500 ns 的时间内,没有任何明显的发光信号。这与图 2 所揭示的光

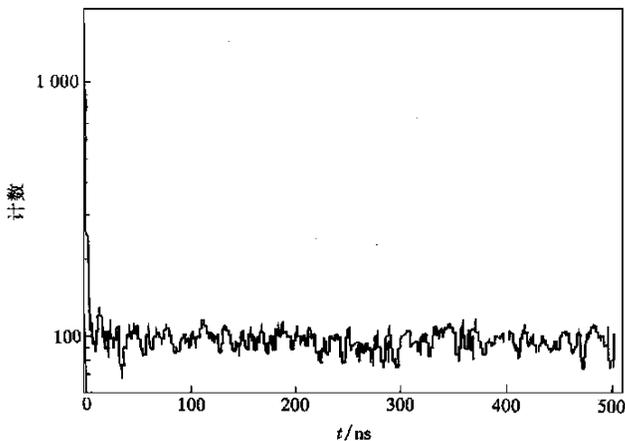


图 4 β - PbF_2 : Gd 晶体的衰减曲线

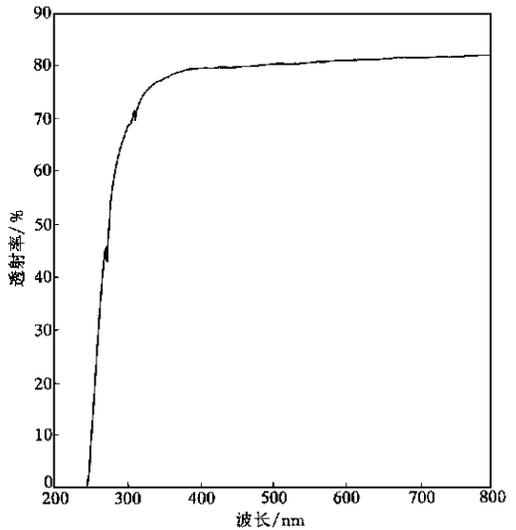
输出同积分时间的关系是一致的. 即 β - PbF_2 :Gd 晶体的光输出中没有超过 50 ns 的慢分量.

2.3 透射光谱

透射率和吸收边是反映闪烁晶体质量的重要性能指标. 图 5 示出了沿试样轴向所测得的透射率曲线. 该曲线表明, β - PbF_2 :Gd 晶体的吸收边波长在 250 nm, 400 nm 以上波段的透射率可达 80%. 除了在 270 nm 处有一点因杂质引起的轻微吸收之外, 没有发现其他明显的吸收峰或吸收带, 说明该晶体有很宽的透光范围和很强的透光能力.

2.4 X 射线发射光谱

以钨靶 X 射线管为激发源, 用上海光学仪器厂生产的 44 W 平面光栅单色仪来测量 β - PbF_2 :Gd 晶体在 X 射线激发下的发射光谱. X 射线管的工作电压为 80 kV, 电流为 5 mA. 测量的波长范围是 200 nm ~ 1 μm , 记录量程为 0 ~ 5 mV. 测量结果示于图 6. 从中可以看出, 掺 Gd 立方 PbF_2 晶体在室温下的 X 射线发射光谱



中, 有两个强度较大的发光峰: 一是相对强度为 16% 左右, 波长在 277.2 nm, 半高宽为 7.5 nm; 另一个是相对强度为 59%, 波长为 312.7 nm, 半高宽为 6.0 nm. 据报道, 纯 β - PbF_2 在液氮温度下有 3 个发光峰: 285, 303 和 525 nm, 这些发光峰在室温下由于温度猝灭而消失. 其中 303 nm 发光峰对应于 Pb^{2+} 离子的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 跃迁, 285 和 525 nm 发射在本质上也被归于 Pb^{2+} 的发射^[2]. 它们是由于晶体在生长过程中被嵌入不同的杂质离子或某些本征缺陷的干扰所致.

图 5 PbF_2 : 0.15%Gd 晶体的透射光谱($\phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$)

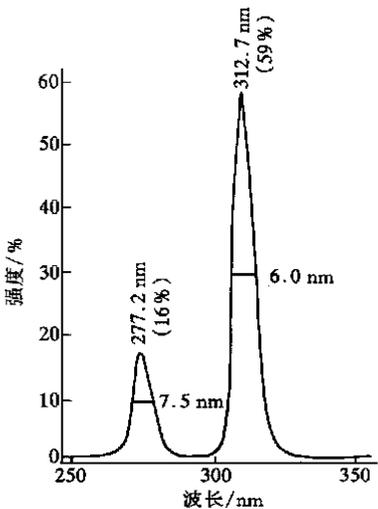


图 6 β - PbF_2 : 0.15%Gd 晶体在 X 射线

激发下的发射光谱

根据光谱学研究^[8], $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ 离子具有 $^8\text{S}_{7/2}$ 基态和许多存在于紫外区的激发态: $^6\text{P}_J$, $^6\text{L}_J$, $^6\text{D}_J$ 和 $^6\text{G}_J$. 在

波长短于紫外光的辐射能量激发下, 能级 ${}^6D_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 之间的跃迁会发射出波长为 312 nm 的特征窄带谱. 而能级 ${}^6I_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 之间的跃迁则能发射出波长为 277 nm 的特征谱. 因此我们把 312.7 nm 的发光峰归因于 Gd^{3+} 离子的 ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 跃迁, 而把 277.2 nm 的发光峰归因于 ${}^6I_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 跃迁产生的. 这里 6I_J 的发射强度低于 6P_J , 说明在激发过程中 6P_J 能级被优先占据. 而在图 5 中却没有出现与 ${}^6D_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 和 ${}^6G_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 跃迁相对应的发光峰, 这是由于晶体的再吸收所致. 因为 β - PbF_2 晶体的吸收边为 250 nm (图 5), 而 ${}^6D_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 和 ${}^6G_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 跃迁的发光波长则分别为 254, 217 和 206 nm^[9], 它们位于该晶体的吸收限之内的区域, 因而难以从晶体中透射出来.

3 结论

我们分别用 ${}^{137}Cs$ 源 γ -能谱仪和 AGS 上强度为 1 GeV 的粒子束测量了 β - PbF_2 : 0.15%Gd 晶体的光输出和衰减时间, 得出了几乎完全相同的结果: 即 β - PbF_2 : 0.15%Gd 晶体的光输出约为 6 p. e./MeV, 衰减时间 < 30 ns, 没有慢分量. β - PbF_2 : 0.15%Gd 晶体由 X 射线激发的发射光谱同时表明, 它的发射谱中存在两个波长分别为 277 和 312 nm 的发光峰, 它们分别与 Gd^{3+} 离子的 ${}^6I_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 和 ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 跃迁相对应, 且发光强度随 Gd^{3+} 离子含量的增加而增强, 显然, Gd 在这里相当于一个分立发光中心, 它使 PbF_2 这个原来仅仅在低温下发光的晶体在室温下也发出一定的闪烁光. 虽然作为闪烁晶体应用时, 目前这个 β - PbF_2 : Gd 晶体的光产额还有待进一步提高, 但 β - PbF_2 : Gd 晶体在室温下闪烁性能的出现却为该晶体的研究开辟了一个崭新的领域.

参 考 文 献

- 1 Dally E B, Hofstadter R. High energy γ -ray detector with good resolution. *Rev Sci Instrum*, 1968, A10: 658 ~ 659
- 2 Nikl M, Polak K. Luminescence kinetics of PbF_2 single crystals. *Phys Status Solid*, 1990, A117: K89 ~ K92
- 3 Derenzo S E, Moses W W, Cahoon J L, et al. Prospects for new inorganic scintillators. *IEEE Trans Nucl Sci*, 1990, 37: 203 ~ 208
- 4 Baliakin S N, Egorov V K, Klassen N V, et al. Deformation and thermal treatment application to heavy scintillators production. In: CRYSTAL 2000, Int Conf on Heavy Scintillators for Scientific and Industrial applications, Chamonix, France, Sept. 22 ~ 26, 1992. 587 ~ 591
- 5 Anderson D F, Kierstead J A, Paul Lecoq, et al. A search for scintillation in doped and orthorhombic lead fluoride. *Nucl Instr Meth Phys Res*, 1994, A342: 473 ~ 476
- 6 Anderson D F, Kobayashi M, Woody C L, et al. Lead fluoride: an ultra-compact cherenkov radiator for EM calorimetry. *Nucl Instr Meth Phys Res*, 1990, A290: 385 ~ 389
- 7 沈定中, 袁湘龙, 张黎星, 等. 大尺寸氟化铅晶体的生长. *硅酸盐学报*, 1995, 23(6): 667 ~ 672
- 8 沈定中, 刘建成, 袁湘龙, 等. PbF_2 : Gd, Eu 晶体 X 射线激发的发射光谱. *无机材料学报*, 1995, 10(1): 11 ~ 16
- 9 Kirikova N Yu, Klimentov V E, Makhov V N. Luminescence properties of rare earth trifluorides. In: *Inorganic Scintillators And Their Applications*. SCINT 95, Delft, the Netherlands. Aug. 28 ~ Sept. 1, 1995. 196 ~ 199