PbF_2 晶体发光性能的研究历史和现状^{\cdot}

任国浩 沈定中 殷之文 (中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 201800)

摘 要

本文阐述了 PbF2 可用作闪烁晶体的许多优点,并对其发光性能的研究历史,特别是 它在低温、相变和掺杂条件下的发光特征作了评述,报道了 PbF2 晶体发光性能的最新研 究进展,明确了目前存在的问题及今后应注意的几个研究方向。

关键词 PbF2, 闪烁晶体, 发光, 掺杂

1 引言

用于电磁量能器的闪烁晶体是人类观测微观粒子的眼睛.高能物理发展至今,需要建 造超高能量和高亮度的粒子加速器.工作在这些加速器上的电磁量能器必须具有很高的能 量分辨率和时间分辨率.因此,新一代的电磁量能器要求闪烁晶体^[1]:(1)对所测粒子有较 强的阻止能力.表现为较大的吸收系数、较短的辐射长度和 Moliere 半径.通常,只有那些 原子序数较大、质点排列紧密的材料才有较强的阻止本领.(2)发光效率高,不会使所测信

	BGO	BaF2	CsI: T1	CeF3	PbWO ₄	β -PbF ₂
Density/g·cm ⁻³	7.13	4.89	4.53	6.16	8.28	7.77
Radiation length/cm	1.12	2.1	1.86	1.66	0.92	0.93
Moliere radius/cm	2.7	4.4	3.5	2.6	2.04	2.22
Peak emission/nm	480	220/310	550	375	440/530	
Decay constant/ns	300	0.6/620	1050	30	2.5/11/98	
Light output/%	7×10	5~16	85	4~5	0.5	—
Melting point/°C	1050	1280	621	1443	1123	822
Cleavage	none	(111)	none	(0001)	(101)	(111)
Hygroscopicity	no	no	silightly	no	no	no

表 1 典型无机闪烁晶体的特性^[3]

Table 1 Characteristics of typical inorganic scintillation crystals

号淹没在光电倍增管的噪声中,这就要求闪烁晶体的光产额要高. (3) 光衰减时间短,以 利于时间分辨率的提高. (4) 闪烁体对自身所发出的光要有尽可能高的透过率. (5) 闪烁 体的发射光谱与光电倍增管的光谱响应要匹配,以获得高的光电子产额. (6) 硬度适当, 无解理,便于切割和抛光. (7) 化学稳定性好,不潮解. (8) 辐射硬度高,且辐照后的恢复 能力强. (9) 晶体生长的成本低,价格便宜. 就目前所掌握的情况看,能同时满足上述要求 的闪烁晶体几乎没有.例如 NaI(Tl) 虽然具有很高的光产额 (38000~68000p./McV),但衰减时 同长 (0.2µs)、密度低,且易潮解. BGO(Bi₄Ge₃O₁₂) 虽然密度大 (7.1g/cm³),但衰减时间长 (0.3µs). BaF₂ 的优点是存在快分量 (0.6ns),其主要缺点是快分量的发光峰在 220nm,光电倍

*1996年6月10日收到初稿, 8月29日收到修改稿

增管接收困难,且密度也不高.因此,几十年来,国内外的科学家们一直在致力于寻找新一 代性能优良的闪烁晶体,以期最大限度地满足上述要求.而在众多的候选晶体中,目前最 引人注目的是密度高、熔点低、价格便宜的铅基化合物,如 PbF2、 PbWO4 等^[2].表1列出 了几种高密度闪烁晶体的物理性能,从中不难看出, PbF2的许多物理性质优于现有的闪烁 晶体,因而是一个很有研究价值的晶体材料.

2 PbF₂ 的晶体结构与多晶转变

Pb 原子的电子构型为 [XE]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p². 电负性为 1.55, 失去 6p² 轨道上的两个电子 后, 成为二价铅离子 Pb²⁺. F 原子的电子构型为 [He]2s²2p⁵. 元素的电负性为 4.10eV. 很容易 获得一个电子, 成为一价负离子 F⁻. 根据二者的电负性差值, 可知 Pb-F 之间的化学键中, 离子键所占的份额约为 70%, 应为离子晶格.

PbF₂ 晶体有两种结构 (表 2): 一是立方结构 (β-PbF₂), 又称高温相, 另一种是斜方结构 (α-PbF₂), 又称低温相, 在常压下, 随着温度的升高, 会发生如下的相变过程:

 α -PbF₂ $\longrightarrow \beta$ -PbF₂ \longrightarrow 熔体

转变的温度与压力和试验条件有关.对于无应力颗粒,常压下 α -PbF₂ → β -PbF₂ 的相变温 度为 338°C,相变的热晗 (ΔH) 为 1639J/mol^[9]. 粒径越小,转变温度越低,当粉磨 26h 后,相 变温度下降到 295°C,热焓为 890J/mol^[10].一般情况下,相变温度的变化范围为 250~340°C, 从开始相变到相变结束的温度问隔为 40°C.按照相变的热力学分类,这种伴随有体积和热 焓突变的相变属于一级相变,且为不可逆相变.当熔体冷却时,只能从中结晶出 β -PbF₂,而 从 β -PbF₂ → α -PbF₂ 的相转变通常必须在高温高压条件下才能实现,而且转变的速度非常 缓慢.

Properties	α -PbF ₂	β -PbF ₂
	(low-temp.form)	(high-temp.form)
System ^[4]	Orthorhombic	cubic
Structure ^[5]	PbCl ₂	CaF_2
Space group ^[4]	D ¹⁶ _{2H} -Pnma	O _H ⁵ -Fm3m
Cell paramiter/Å ^[4]	a=3.80, b=6.41, c=7.61	a=5.93
Calculated density/g·cm ^{-3^[5]}	8.473 at 25°C	7.779 at 26°C
Meassured density/g·cm ^{-3^[6]}	8.4759 at 10°C	7.763 at 10°C
Melting point/°C		8.22 ^[3] , 855 ^[7]
Thermal expansion/°C ⁻¹	7.5×10^{-5}	7.5×10^{-5}
Solubility (g/100g water) ^[7]		6.4×10^{-2}
Compression strength/kg·cm ^{-2¹⁷}		200

表 2 两种晶型氟化铅的一般物理性质 Table 2 General properties of the two types of lead fluoride crystals

3 PbF2 的物理性质

从表 1 和表 2 可以看出, PbF2 最突出的性质是它的高密度,这使它对高能粒子有很强的阻止能力.其较短的辐射长度只相当于 BGO 的 83%、铅玻璃的 37%. Moliere 半径只相当于 BGO 的 82%. 如能用作闪烁晶体,便可大大降低量能器的体积和造价.

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

纯 PbF2 晶体是无色透明的,透光范围可延伸到紫外 (245ns),透光率可达 80% 以上^[11]. 折射率较高 (图 1),当带电粒子在晶体中的运动速度大于光在其中的传播速度 (c/n) 时,很

容易产生 Cherenkov 辐射,强度和角度都 随材料折射率的增加而增大,因此 PbF2 晶体可用作 Cherenkov 探测器. PbF2 的 莫氏硬度为 ~3, 抗压强度为 200kg/cm², (111) 解理很弱,这对于晶体的加工及以 后的使用都十分有利. 它在水中的溶解度 为 6.4×10^{-2} g/100g water,这个值只相当于 BaF2 的 50%、LiF 的 25%,所以它不吸潮, 在空气中十分稳定, PbF2 的熔点很低,所 用的原料价格便宜,从而有利于降低能耗 和成本.

由此可见, PbF2 诸多优越的物理性 质使它有足够的潜力成为闪烁晶体的候选 者. 但问题在于,时至今日还没有在室温下 发现它有明显的闪烁光,这是 PbF2 用作闪 烁晶体的主要障碍.

4 PbF2 发光性能的研究历史和现状

4.1 β -PbF₂在低温下的发光性能

β-PbF2 最早是作为一种快离子导体而受到人们的重视^[13].一直到 1968 年才发现 β-PbF2 是一种很好的 Cherenkov 材料^[14]. 而对其发光性能的研究则始于七十年代, 最初是在 4.2K 的液氦温度下发现,当激发光的能量为 5.69cV 时, β -PbF₂发出能量为 3.98eV 的紫外光,当 温度升高到 20~30K 时便迅速猝灭^[15]. 后来, Liidja 和 Plekhanov 又发现, 除了这个峰值能 量为 4.0eV 的紫外光之外, β-PbF2 还有一个能量相对较弱的发光带 (2.25eV), 光猝灭温度为 20~40K^[16]. 1990 年, D.F. Anderson 等发现在液氦温度下,β-PbF₂ 存在三个发光带; 285、 303 和 525nm, 这三个带的衰减曲线都是指数型, 其中 303nm 发光带的寿命是 214µs, 285nm 和 525nm 的衰减时间分别是 80μs 和 610μs. 当温度上升到 20K 时,这三个带的强度和衰减 时间同步减小^[17].在室温下仍然没有闪烁光。而且,就这三个发光带而言,它们的衰减时 间全是慢分量,这与铅的其它卤化物 (PbCl2 和 PbBr2) 中存在快分量的现象正好相反 [15,18]. 这种变化可能与 β-PbF2 中 Pb²⁺ 的高度局部对称 (Pb²⁺ 在 β-PbF2 中的局部对称是 Oh, 而在 PbCl₂中的对称则是 Cs) 及激子的强自定域 (auto-localisation) 作用有关. 虽然关于纯 PbF₂ 晶体低温下发光峰的个数和能量,各方面的报道不完全相同,但有两点是一致的:一是都肯 定存在一个发射能量约为 4.0eV(310nm) 的紫外发光峰, 二是纯 PbF2 晶体的所有发光峰仅 存在于低温下,当温度上升到 40K 时均完全猝灭. 对于这个能量为 4.0eV(310nm) 的紫外发 光峰, 一般认为它起源于晶格中 Pb²⁺ 离子的 ³P₁ →¹ S₀ 跃迁, 而辐射能量较低 (2.25~3.2eV) 的蓝色发光峰则被认为是 PbF2 晶体中两个相邻氟离子之间形成的自陷空穴 (K 心) 所引 起. 当被束缚的电子在光激发下进入导带,导带电子与 V, 心复合时,将产生 V,+e的复合 发光. 但 NIKL 则认为这些偏离主发光带的次要发光带仍与 Pb²⁺ 离子的发光有关,只是当 它受到半径不同于 Pb²⁺ 和 F⁻ 的杂质离子的干扰时产生一定程度的紫移或红移. 4.2 α-PbF₂ 的发光性能



图 1 PbF₂ 晶体的光折射率图 (20°C)^[7] Fig.1 Refractive index of PbF₂ crystal at 20°C

Derenzo S. E. 在 1990 年首次使用 22kV 的同步加速器 X-ray 激发 PbF₂ 粉末晶体,第一次发现 α-PbF₂ 在室温下不但有闪烁光,而且是快分量^[19]. 尽管发光强度很弱 (约为 BGO 的 0.1%),但却开劈了探索 PbF₂ 发光性能的新途径.

俄罗斯固体物理研究所的科学家们在研究了低温下 PbF₂ 的闪烁光在室温下的猝灭机 制后,提出了 α-PbF₂ 的闪烁性能将优于 β-PbF₂ 的论断,从而开始了 β-PbF₂ → α-PbF₂ 的 相变研究 ^[20]. 然而,尽管 α-PbF₂ 在室温下可以存在,但由于 α 相的密度高于 β 相的密度, 相变时伴随有巨大的体积收缩 (±10%),很容易造成大量密集的微裂纹和机械应力,从而使 晶体的透射率大大降低.为解决这个问题,他们设计了一种塑性形变工艺,在确保晶体透射 率不变的同时诱发 α-PbF₂ 的生长.经过这种改进,他们不仅获得了 α-PbF₂,而且在室温下 观测到它的闪烁光.其光谱范围是 450nm,衰减时间 <20ns,只是光产额不高.这可能与相变 过程中 α-PbF₂ 的转化率 (<1%)太低有关.与此同时,他们还对立方相和斜方相 PbF₂ 单晶 的光谱特征做了对比 (表 3),发现 α-PbF₂ 的发光特征明显不同于 β-PbF₂,而且从 PbBr₂ 到

Table 3 Spectral data for lead halide								
	Eex/eV	UV emission/cV		BL emission/eV				
Material		Emax	$E_{ex} - E_{max}$	Emax	$E_{\rm ex} - E_{\rm max}$			
$PbBr_2$	4.0	3.3	0.7	2.75	1.25			
$PbCl_2$	4.7	3.75	0.95	2.8	1.9			
$lpha ext{-PbF}_2$	5.8	4.4	1.4	2.2	3.6			
$eta ext{-PbF}_2$	5.8	4.0	1.8	3.2	2.6			

表 3 卤化铅的光谱参数^[21] able 3 Spectral data for lead bali



图 2 X 射线激发 β -PbF₂: Gd(0.15%) 晶体 在室温下的发射光谱 Fig.2 The RT emission spectrum of β -PbF₂: Gd (0.15%) crystal excited by X-ray



图 3 β-PbF₂: Gd(0.15%) 晶体的 γ 射线 (¹³⁷Cs 源) 脉冲高度谱

Fig.3 The pulse height spectrum of β -PbF₂: Gd (0.15%) crystal excited by γ -ray (¹³⁷Cs)

陷所产生的局部发光中心所致,如点缺陷 (Pb 空位, Pb 和 F 的双空位及间隙 Pb 离子)、位 错或大量电子 - 空穴对^[22]. 也可能与某些发光中心的共振激发 (resonance excitation) 有关.

然而在 1993 年,美国 Fermi 国家加速器实验室的 D.F. Anderson 等也对 α-PbF₂ 的发光 性能进行了测试,却没有发现 α-PbF₂ 的闪烁效应 ^[23]. 他们所用的样品是由美国工业材料技 术公司提供的,是在 2katm. 的压力和 540°C 的温度下通过立方 → 斜方转变而得到的转化 率达 99% 以上的 α-PbF₂,从这些材料中所测量到的光输出是如此之弱,以致很难区分它究 竟是闪烁光或 Cherenkov 光. 看来, α-PbF₂ 晶体在室温下是否具有闪烁性或这种闪烁性在 何种条件下才出现等问题还有待进一步澄清.

4.3 掺杂 PbF2 的发光性能

寻找 PbF₂ 发光性能的另外一条途径是采用掺杂法. 美国 Optovac 公司和我所的科学家 们分别在 β -PbF₂ 中掺入稀土元素 Sm、Ce、Tm、Er、Ho、Nd、Yb 和过渡元素 Co、 Cr、Cu等,以期获得较好的发光效果. 但测试结果表明,无论用何种辐射源激发,均没 有探测到强度高于 Cherenkov 光的闪烁信号. 后来又把掺有上述元素的 β -PbF₂ 晶体转变成 α -PbF₂,但仍然没有探测到来自电离辐射的闪烁光^[23]. 一直到最近,当我们用特制的、氟 化程度达 99.99%的 α -PbF₂ 粉末作原料,以稀土元素 Gd 为激活剂,利用下降法,生长出了 大尺寸的掺杂立方 PbF₂ 晶体^[24],在其 X 光荧光光谱图中,发现两个强度较大、波长分别 为 312nm 和 277nm 的发光峰 (图 2),据光谱学研究,它们与 PbF₂ 的基质晶格没有直接的关 系,而是分别起源于 Gd³⁺的 ⁶P₁ →⁸ S 和 ⁶I₁ →⁸ S 跃迁. 经美国 Brookhaven 国家实验室 用 ¹³⁷Cs 作激发源进行测试,获得了光产额为 6p.e./MeV 的闪烁光 (图 3),这比纯 PbF₂ 的 Cherenkov 光高出 6 倍多,而且是快分量. 这是到目前为止所获得的唯一一个在室温下具有 闪烁性的 β -PbF₂ 晶体,它标志着对 PbF₂ 晶体发光性能的研究遇到一个新的转机.

4.4 PbF2的辐照损伤

闪烁晶体在经受高能粒子的照射后透射率和光产额下降的现象叫辐照损伤,与此相对, 晶体抵抗辐照损伤的能力叫辐照硬度 (radiation hardness). 它是衡量闪烁晶体质量优劣的另 一个重要指标. C.L.Woody 分别用 ⁶⁰Co 的 γ 射线、强子、中子等对 PbF₂ 晶体进行不同剂 量的照射,发现当辐照剂量低于 30krad 时,晶体的辐照损伤非常轻微,只有当辐照剂量高 达 1Mrad 时,才会造成比较严重的损伤 ^[25]. 它的辐照硬度至少比铅玻璃高 500 倍 ^[7]. 据研 究,对 PbF₂ 的辐照损伤除了可以通过掺入少量添加剂来增强其辐照硬度外 ^[26],还可以采 用退火或光漂白的方法使辐照损伤得到相当程度的恢复.其中光照法的恢复效果要比退火 法好. 曾用 365nm 的紫外光对辐照剂量高达 3×10⁵rad 的 PbF₂ 晶体照射 10min,样品的透射 率不仅能够完全恢复,甚至能超出辐照前的透射率.而退火法则容易使晶体中产生一些不 利于透光性的变化,使恢复效果变差.总的说来,影响 PbF₂ 辐照硬度的因素主要有两个: 一是原料的纯度,二是晶体生长的工艺过程.如果能减少晶体中的杂质浓度和缺陷浓度, PbF₂ 晶体的辐照硬度还有可能得到进一步的提高.

5 存在的问题及解决这些问题的途径

综上所述, PbF2 晶体是一种性能优越的闪烁晶体候选者.如今,生长大尺寸 PbF2 晶体的工艺技术已基本掌握, PbF2 晶体的室湿闪烁性能也已出现,剩下的问题主要是如何进一步提高它在室湿下的光产额以及与此有关的发光机理研究.为了解决这些问题,我们建议开展以下几方面的研究工作:

(1) 深入探索 PbF2 的发光机理和光猝灭机理; (2) 研究不同激活剂对 PbF2 的掺杂效 果; (3) 设法强化它的 Cherenkov 光; (4) 研究 PbF2 的两种不同晶体结构与其发光性能之

参考文献

- 1 Lecoq P. J. Lumi., 1994, 60&61: 948.
- 2 李培俊. 无机材料学报, 1993,8(3):385.
- 3 Mitsuru Ishii, Masaaki Kobayashi. Prog. Crystal Growth and Charact., 1991, 23: 245.
- 4 Shmytko K, et al. Mater. Res. Soc. Symp. Pro., 1994: 348.
- 5 Swanson, et al. Natl. Bur. Std. Circ., 1995, 539 (5): 32.
- 6 Donny J D H, Helen M Ondik, ed. Crystal Data, Determinative Tables, Inorganic Compound (3rd edition). 1973. 45.
- 7 Anderson D F, et al. Nucl. Instr. and Meth., 1990, A290: 385.
- 8 Samara G A. Phys. Rev., 1976, B13: 4530.
- 9 Oberschmidt J, Lazarus D. Phys. Rev., 1980, B21: 2955.
- 10 Auffredic J P, et al. J. Mater. Sci., 1985, 20: 2119.
- 11 沈定中, 袁湘龙等. 硅酸盐学报, 1995, 23: 667.
- 12 Drill W G ed. Handbook of Optics (McGraw-Hill, New York), 1978.
- 13 Kosacki L, Zalibowski. Phys. Status Solid, 1978, A10: 765.
- 14 Dally E B, Hofstadter R. Rev. Sci. Instr. 1968, 39: 658.
- 15 Eijkelenkamp A J H. J. Lumi., 1977, 15: 217.
- 16 Liidja G, Plekhanov V L. J. Lumi., 1973, 6: 71.
- 17 Nikl M, Polak K. Phys. Status Solidi, 1990, A117: k89.
- 18 Polak K, et al. Phys. Status Sol., 1988, B145: 741.
- 19 Derenzo S E, et al. IEEE Tran. Nucl. Soc., 1990, 37: 203.
- 20 Ivan Shmytko I B, et al. Material Res. Soc. Symp. Proc., 1994, 348 (scintillator and phosphor materials): 143.
- 21 Alov D L, Rybchenko S I. J. Phys. Condens. Matter., 1995, 7: 1475.
- 22 Egorov V K, et al. Mater. Rec. Soc. Symp. Proc., 1994, 348: 265.
- 23 Anderson D F, et al. Nucl. Instr. Meth. Phy. Res., 1994, A342: 473.
- 24 沈定中, 刘建成等, 无机材料学报, 1995, 10 (1): 11.
- 25 Woody D L, et al. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1993, 40: 546.
- 26 Kuptsov S I, et al. Nucl. Instr. Meth. Phy. Res., 1995, R103: 323.

The History and Today of Research on the Luminescence Characteristics of PbF₂ Crystals

REN Guohao SHEN Dingzhong YIN Zhiwen

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

Abstract

There are many advantages of PbF_2 crystal for using as a scintillating material in high energy physics research. The research history on the luminescence and scintillation of PbF_2 crystals was reviewed, especially on the luminescene characteristics under the conditions of low temperature, phase transition and doping. The existing problems and solving methods were mentioned.

Key words PbF₂, scintillating crystal, luminescence, doping