

文章编号: 1000-324X(2001)01-0049-07

PbF₂:Gd 晶体的发光强度与发光均匀性研究

任国浩, 沈定中, 王绍华, 刘光煜, 倪海洪, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 以 X 射线荧光光谱分析为手段, 测试了用 Bridgman 方法生长的 PbF₂:Gd 晶体中 Gd 离子沿生长方向的分布. 发现该晶体在 X 射线激发下的发光强度与 Gd 在 PbF₂ 晶体中的含量变化均从结晶开始端至结晶结束端逐渐降低, 表明 PbF₂:Gd 晶体的发光是不均匀的, 这种不均匀性源于 Gd 离子在 PbF₂ 晶体中的分布不均匀性. 通过在 PbF₂:Gd 晶体中掺入一定量的碱金属离子, 可以比较有效地改善 Gd 离子在 PbF₂ 晶体中的不均匀分布, 使晶体的发光均匀性和透光率得到明显提高, 其中以 Na 离子的均匀化效果为最好. 推测 Na 离子的作用是消除了 PbF₂:Gd 晶体中因 Gd 离子的掺杂而造成的间隙 F 离子, 从而使晶体中的缺陷浓度大大降低.

关键词: PbF₂ 晶体; Gd 离子; 发光强度; 不均匀性

中图分类号: O734 **文献标识码:** A

1 引言

PbF₂ 晶体是一种性能优异的 Cherenkov 辐射材料^[1]. 它具有密度高、辐射长度短和透光范围延伸至紫外的特点, 因此, 人们希望它不仅能作为 Cherenkov 辐射材料、最好也能作为闪烁晶体应用. 1990 年, Nikl 等发现在液氮温度下立方 PbF₂ 晶体存在三个发光带: 285nm、303nm 和 525nm. 但是, 该晶体的上述发光带到室温下则完全猝灭^[2]. 根据其它含铅化合物, 如 PbCO₃、PbSO₄ 和 PbCl₂ 等在室温下具有快速闪烁的特征, Lecoq 等认为 PbF₂ 晶体在室温下的光猝灭是由于 Pb 离子在 PbF₂ 晶体中的局域对称程度太高所致^[3]. 因此建议通过其它阳离子对 Pb²⁺ 离子的替换来破坏其过高的对称程度, 以实现让该晶体在室温下具有发光能力的愿望. 但大量的掺杂实验表明, 无论是掺入稀土元素 Sm、Ce、Tm、Er、Ho、Nd、Yb 或过渡金属元素 Co、Cr、Cu、Bi、Ba、Ag 等, PbF₂ 晶体或者不发光, 或者虽然发光, 但强度很弱, 而且是慢衰减^[4]. 一直到 1995 年, 沈定中等以稀土元素 Gd 为激活剂, 生长出了掺有 Gd 的 PbF₂ 晶体, 该晶体在 X 射线激发下出现两个峰值为 278nm 和 312nm 的发光峰^[5]. 用 γ 射线和 AGS 上强度为 1GeV 的束流测得该晶体的光产额为 6p.e./MeV, 衰减时间均 <30ns, 在 1 μ s 范围内没有发现明显的慢分量^[6]. 这是到目前为止所发现的唯一一个在室温下具有快速衰减特征的立方 PbF₂ 晶体. 本文进一步研究了 PbF₂:Gd 晶体的发光特征以及 Gd 在 PbF₂ 晶体中的分布特征.

收稿日期: 1999-12-24, 收到修改稿日期: 2000-01-24

基金项目: 国家自然科学基金资助 (59732040)

作者简介: 任国浩 (1961-), 男, 博士, 副研究员.

2 实验

2.1 样品制备

以纯度为 4N 的 PbF_2 和 GdF_3 粉末为原料, GdF_3 在 PbF_2 晶体中的掺杂浓度为 0.34%~0.92%(摩尔比), 采用改进后的 Bridgman-Stockbarger 法进行晶体生长. 生长界面的温度梯度为 $40^\circ\text{C}/\text{cm}$, 坩埚下降速度为 $1\text{mm}/\text{h}$. 晶体毛坯的形状为 $\phi 28\text{mm} \times 73\text{mm}$ 的圆柱体.

为了改善 $\text{PbF}_2:\text{Gd}$ 晶体的发光均匀性, 将光谱纯的 NaF 和 KF 分别与等摩尔的 GdF_3 混合后在同等条件下生长双掺杂 PbF_2 晶体, 并把它们的发光、透光性能和杂质含量与单掺杂晶体进行对比.

2.2 X射线激发下的发射光谱

以 W 靶 X 射线管为激发源, 管电压为 80kV , 管电流为 5mA . 采用光电倍增管接收晶体所发出的光, 光栅的狭缝宽度为 5nm . 函数记录仪的记录量程为 $0\sim 20\text{mV}$, 走纸速度为 $6\sim 12\text{cm}/\text{h}$, 测量范围从 $200\sim 1000\text{nm}$. 测量时, 先从毛坯底部向上截取一个 $\phi 28\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的圆柱体, 并抛光上、下底面. 柱体侧面和一个底面用 Teflon 包裹后留下另一个底面为出光面, 并与光栅狭缝贴紧. 在室温下分别测量了不同掺杂浓度的 PbF_2 晶体, 以及同一晶体的不同截面在 X 射线激发下的发光强度.

2.3 X射线荧光光谱分析

所用仪器为荷兰 Philips 公司出产的 PW2400 型 XRF Spectrometer, 以能量较高的 Rh 靶 X 射线管所产生的 X 射线来照射试样, 管电压为 50kV , 管电流为 50mA . 从试样中发出的 X 射线荧光经 LiF_{200} 分光器进行分光并测定其强度, 即可得到试样的 X 射线荧光光谱. 在定量分析之前, 先配制若干个浓度已知的掺 Gd 氟化铅粉末样品, 研磨、混合均匀后, 再在 40 吨的压力下压制成 $\phi 40\text{mm}$ 的样片, 测量该样片的 X 荧光强度. 根据荧光强度和输入的标样浓度即可计算出校正曲线.

对于掺 Gd 浓度为 0.4% 的 $\text{PbF}_2:\text{Gd}$ 晶体按照图 1 所示的方式将晶体切割成 12 块规格为 $\phi 28\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的圆片(锯片厚度加抛光损耗共 3mm), 分别磨平并抛光其上、下两个截面. 然后, 自底部开始向顶部依次测量编号为 1~12 的小圆片上(T)、下(B)两个截面在 X 射线激发的荧光强度, 经校正曲线校正后得出各个面上的 Gd 浓度.

3 测试结果

3.1 $\text{PbF}_2:\text{Gd}$ 晶体的发光强度

$\text{PbF}_2:\text{Gd}$ 晶体在 X 射线激发下出现两个发光峰(图 2), 波长分别为 312nm 和 278nm , 其中 312nm 发光峰的强度远高于 278nm . 对于不同掺杂浓度的晶体试样, 从同一对应位置上所测得的晶体的发光强度随着掺杂浓度的提高而不断增强(图 2); 而对同一掺杂浓度的晶体而言, 随着测试位置从晶体底部向顶部移动, 发光峰的强度都逐渐减弱, 尤其以 312nm 发光峰的强度变化最为敏感(图 3). 但双掺杂晶体的发光强度随位置的变化幅度明显减弱(图 3 中的线段 B1-B4).

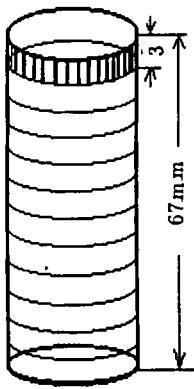


图 1 PbF₂:Gd 晶体毛坯取样示意图
Fig. 1 Schematic diagram of samples cut along the crystal length

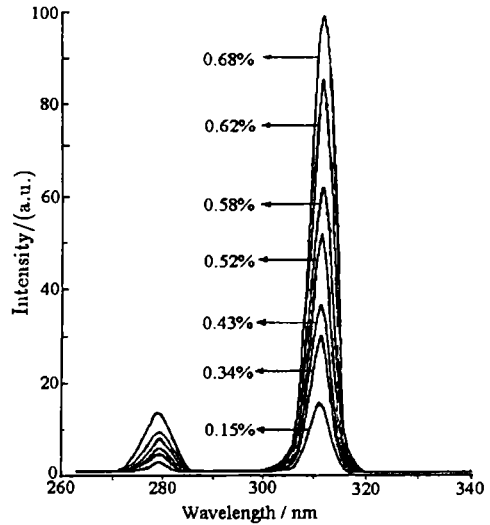


图 2 PbF₂:Gd 晶体的发光强度随 Gd 掺杂浓度的变化
Fig. 2 Luminescent intensity of PbF₂:Gd crystal as a function of Gd-concentration

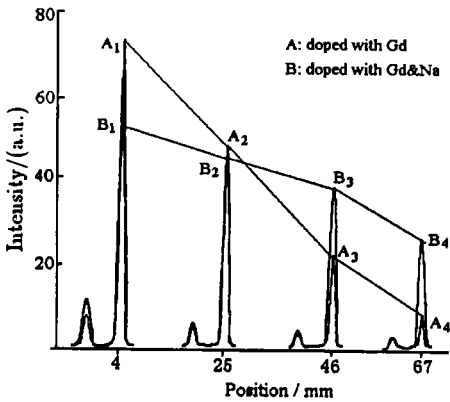


图 3 PbF₂:Gd(A) 与 PbF₂:(Gd+Na)(B) 晶体的发光强度随晶体位置的变化
Fig. 3 Luminescence intensity of PbF₂:Gd (A1 to A4) and PbF₂:(Gd+Na) crystal (B1 to B4) at different distance from the bottom of the crystal

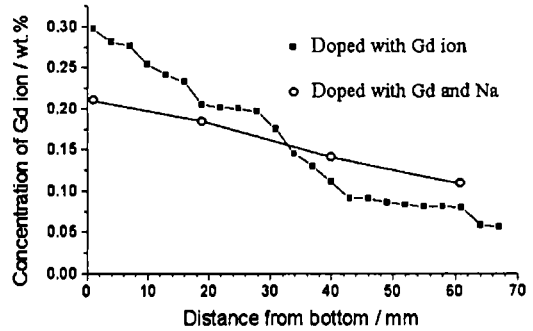


图 4 PbF₂:Gd(■) 和 PbF₂:(Gd+Na) 晶体 (○) 中 Gd 离子沿晶体生长方向的含量分布
Fig. 4 Distribution of Gd ion along the growth direction of PbF₂:Gd crystal(■) and PbF₂:(Gd+Na) crystal(○)

3.2 Gd³⁺在 PbF₂:Gd 晶体中的含量分布特征

根据 X 射线荧光光谱分析结果, 图 4 绘出了 Gd³⁺ 离子在 PbF₂:Gd 晶体和 PbF₂:(Gd+Na) 晶体沿生长方向的含量变化. 它清楚地显示, 无论是单掺或双掺, Gd³⁺ 离子在晶体底部的浓度较高, 随着结晶作用的进行, 它的浓度逐渐降低. 所不同的是, 相对于单掺而言, 双掺

PbF₂ 晶体中 Gd³⁺ 离子的含量变化比较平缓. 这反映出在结晶过程中, 晶体排斥熔剂, 而对溶质 Gd³⁺ 离子则有比较大的包容性, Gd³⁺ 离子在 PbF₂ 晶体中具有分凝系数 >1 的特征; 特别是, 图 3 中 PbF₂:Gd 晶体的发光强度随晶体位置的变化与图 4 中 Gd 含量随位置的变化具有相同的趋势, 即也是从晶体底部向顶部逐渐降低. 这反映出造成晶体发光不均匀的原因是 Gd 离子在 PbF₂ 晶体中的不均匀分布.

而以等摩尔的 NaF 和 KF 分别与 GdF₃ 混合后生长出的双掺杂氟化铅晶体, 经 UV-265 型分光光度仪测试, 发现双掺氟化铅晶体的透光率明显高于单掺 Gd 的氟化铅晶体 (图 5), 而且, 掺 NaF 的效果优于掺 KF 的. 与单掺 Gd 的氟化铅晶体相比, 双掺 (Gd³⁺+Na⁺) 氟化铅晶体在 X 射线激发下的发光均匀程度大大改善 (图 3). 用 X 射线荧光光谱分析了 PbF₂:(Gd³⁺+Na⁺) 晶体中不同截面的 Gd 含量 (图 4), 发现双掺后 Gd 在氟化铅晶体中的浓度分布变得比较均匀了.

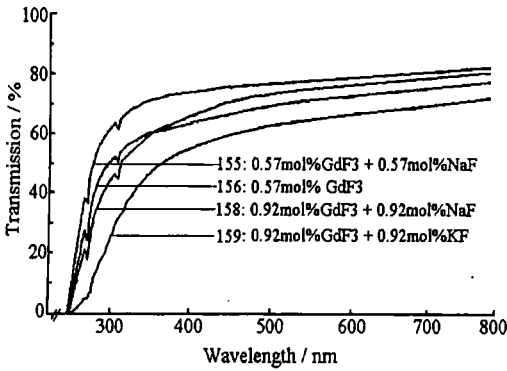


图 5 双掺和单掺 PbF₂ 晶体的透光率曲线
Fig. 5 Transmission of PbF₂ crystals doped with Gd and Gd+Na/K ions

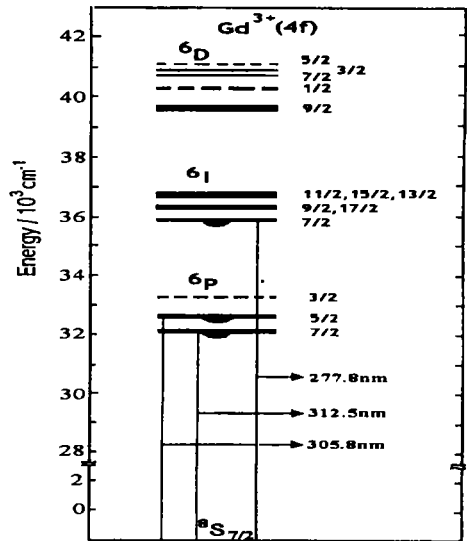


图 6 Gd³⁺ 离子的能级示意图
Fig. 6 Energy level scheme of Gd³⁺ ion

4 实验结果的讨论

4.1 PbF₂:Gd晶体的发光机理

已知纯立方 PbF₂ 晶体的发光行为仅存在于液氮温度下, 到室温下则完全猝灭^[2]. 而掺 Gd 离子的 PbF₂ 晶体在室温下却出现发光现象, 且所发出的这两个发光峰与纯立方 PbF₂ 晶体在低温所发出的那些发光峰在峰位上没有任何直接的联系. 另一方面, PbF₂:Gd 晶体在 X 射线激发下的发光强度与 Gd 离子的掺杂浓度 (图 2) 和晶体的位置有很强的依赖性 (图 3). 这表明 PbF₂:Gd 晶体的发光来源于 Gd³⁺ 离子, 属于分立中心发光, 而与 PbF₂ 晶格没有明显的关系.

根据光谱学研究^[5], Gd³⁺(4f⁷) 离子具有 ⁸S_{7/2} 基态和许多存在于紫外区的激发态: ⁶P_J、⁶I_J、⁶D_J 和 ⁶G_J. 在波长短于紫外光的辐射能量激发下, 能级 ⁶P_{7/2} → ⁸S_{7/2} 之间的跃迁会发射出波长 312nm 的特征窄带谱, 而能级 ⁶I_{7/2} → ⁸S_{7/2} 之间的跃迁则能发射出波长

为 278nm 的特征谱(图 6). 在含有 Gd³⁺ 离子的化合物(如 GdOCl 和 GdP₅O₁₄)和掺 Gd³⁺ 离子的 LaOBr 晶体中, 都曾观察到来自 Gd³⁺ 离子的 ⁶P_J、⁶I_J、⁶D_J 的发射^[7,8], 尽管它们的寄主晶格各不相同, 但发射能级基本一致, 说明 Gd³⁺ 离子的能级受主晶格的影响是非常小的. 因此 312nm 发光峰被归因于 Gd³⁺ 离子的 ⁶P_{7/2} → ⁸S_{7/2} 跃迁, 而 278nm 发光峰被归因于 ⁶I_{7/2} → ⁸S_{7/2} 跃迁.

曾经以 ¹³⁷Cs 和粒子束流为激发源准确地测量了 PbF₂:0.15%Gd 晶体的发光强度, 测得的光电子产额为 6p.e./MeV^[6]. 随着生长工艺的不断改进, 如今 Gd³⁺ 在 PbF₂ 晶体中的掺杂浓度已可以提高到 0.68at.%, 它在 X 射线激发下的发光强度比先前提高了 4~5 倍(图 2). 但如果继续提高 Gd³⁺ 在 PbF₂ 晶体中的掺杂浓度, 则很容易引起晶体开裂和透光率的降低.

此外, 由图 5 还可看出, 随着 Gd³⁺ 在 PbF₂ 晶体中掺杂浓度的不断提高, 在其透射光谱的紫外区会出现三个比较明显的吸收谷, 它们是由于 Gd³⁺ 的 4f-4f 跃迁所引起的杂质吸收.

值得指出的是, 与其它含 Gd³⁺ 离子的化合物相比, 在 PbF₂:Gd 晶体的 X 射线激发发射光谱中, 没有出现与 ⁶D_J → ⁸S_{7/2} 和 ⁶G_J → ⁸S_{7/2} 跃迁相对应的发光峰. 这种现象被认为是由于晶体的再吸收所致. 因为 β-PbF₂ 晶体的吸收边为 250nm^[5], 而 ⁶D_J → ⁸S_{7/2} 和 ⁶G_J → ⁸S_{7/2} 跃迁的发光波长则分别为 ~250nm 和 200nm^[7,9], 它们被 PbF₂ 主晶格吸收, 自然难以从晶体中透射出来. 再者, 也没有观察到来自 ⁶P_{5/2} → ⁸S_{7/2} 跃迁所产生的 305nm 发射, 尽管按照选择定则, 该跃迁是允许跃迁, 但由于强度太弱而未能记录下来. 第三, 来自 ⁶P_{7/2} 的发光强度普遍高于来自 ⁶I_{7/2} 的发射强度, 反映出基态电子在激发过程中优先占据 ⁶P_{7/2} 能级, 或者说 ⁶P_{7/2} 能级具有更高的发射效率.

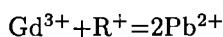
4.2 双掺杂 PbF₂ 晶体发光均匀性的改善机理

无论是作为闪烁晶体或一般的发光材料, 都要求晶体的光输出具有一定的均匀性. 由于 PbF₂:Gd 晶体的发光中心是激活离子 Gd³⁺, 因此要提高晶体的发光均匀性, 必须提高 Gd³⁺ 在 PbF₂ 晶体中浓度分布的均匀性. 而杂质离子在基质晶体中的分配系数既取决于杂质离子在点阵中的占位情况和能量因素, 也与其它杂质的作用有关. 已知立方氟化铅晶体具有萤石结构, 空间群为 Fm3m, 晶胞参数 a=5.94Å. 当 GdF₃ 掺入到 PbF₂ 晶体中, 置换与被置换离子之间在电荷上的不平衡必然导致空位或间隙离子的形成. 根据前人的分析, GdF₃ 掺入到 PbF₂ 晶体中所进行的缺陷反应可表示为^[10]:



反应的结果是 Gd³⁺ 离子进入 Pb²⁺ 离子格位, 而多余的 F⁻ 离子进入氟化铅晶胞中的 [F₈] 空隙, 形成间隙 F⁻ 离子 (F_I[′]). 由于 Gd³⁺ 的离子半径 (1.10Å) 比 Pb²⁺ 的离子半径 (1.29Å) 相差不超过 15%, 使取代非常容易. 更重要的是, PbF₂ 晶胞中存在的 [F₈] 空隙无论在尺寸上(棱长为 2.97Å)或能量上都为 F⁻ 离子 (1.33Å) 的进入创造了有利条件, 使填隙离子与间隙位置吻合得很好. 造成 PbF₂ 晶体对 GdF₃ 杂质有很强的包容性, 表现为 Gd³⁺ 离子在 PbF₂ 晶体中的含量远远高于与之平衡的熔体中的含量, 即分配系数远 >1. 但间隙氟离子的存在破坏了晶体结构的周期性规律, 降低了晶体的透光能力.

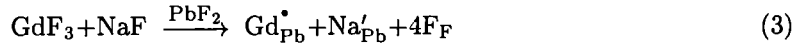
而一价阳离子(如碱金属离子)的加入, 使置换与被置换阳离子之间的电荷达到了平衡:



由于 NaF(或 KF) 进入 PbF₂ 晶体中可能引发的缺陷反应为^[11] :



现在, NaF+GdF₃ 同时掺入 PbF₂ 晶体中, 则所进行的缺陷反应相当于上述两个单独缺陷反应 (1) 和 (2) 的叠加, 即:



由此不难看出, 双掺之后不仅消除了单掺 GdF₃ 时所形成的间隙氟离子 (F_i'), 而且也消除了单掺 NaF 时所形成的氟空位 (V_F'), 从而大大降低了晶体中点缺陷的浓度, 提高了掺杂剂在晶体中的分布均匀性. 至于 Na⁺ 的均匀化效果优于 K⁺ 离子的原因, 则很可能是因为 Na⁺ 的离子半径 (1.18Å) 比 K⁺ (1.51Å) 更接近于被置换离子 Pb²⁺ 的离子半径 (1.29Å), 置换后引起晶格畸变的程度相对较小.

5 结论

1. PbF₂:Gd 晶体在 X 射线激发下的发光强度随 Gd³⁺ 离子浓度的提高而增强. 在同一晶体中, 发光强度从结晶开始端向结晶结束端逐渐减弱.

2. Gd³⁺ 离子在 PbF₂ 晶体中的含量分布是不均匀的, 从结晶早期到结晶后期含量逐渐降低.

3. 在 PbF₂:Gd 晶体中掺入适量的碱金属离子可以比较有效地提高晶体的发光均匀性和透光率, 尤其是 Na⁺ 离子的效果更为明显. Na⁺ 离子的作用被认为是降低了 PbF₂ 晶体中因 Gd³⁺ 离子的掺入而引起的间隙型 F 离子点缺陷的浓度.

参考文献:

- [1] Anderson D F, et al. *Nucl. Instruments and Methods in Physics Research*, 1990, **A290**: 385
- [2] Nikl M, Polak K. *Phys. Stat. Sol.*, 1990(a), **117**: k89-k92.
- [3] Lecoq P, Schusskler M. *Nucl. Instruments and Methods in Physics Research*, 1992, **A315**: 337-443.
- [4] Anderson D F, et al. *Nucl. Instruments and Methods in Physics Research*, 1994, **A342**: 473.
- [5] 沈定中, 刘建成, 等 (SHEN Ding-Zhong, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 1995, **10** (1): 11-16.
- [6] 沈定中, 刘建成, 等. *中国科学 (E 辑)*, 1998, **28** (1): 46-50.
- [7] Blasse G, Sytsma J. *Chemical Physics Letters*, 1989, **155** (1): 64-68.
- [8] 洪广言. *人工晶体学报*, 1995, **24** (2): 92-94.
- [9] Kirikova N Yu. *SCINT'95, Inorganic Scintillators and Their Applications, Delft, the Netherlands*, Aug.28-Sept. 1995: 196-198.
- [10] Chernyshev V A, et al. *Appl. Magn. Reson*, 1998, **14**: 37.
- [11] Hull S, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1998, **10**: 8429.

Luminescence Intensity and Uniformity of $\text{PbF}_2\text{:Gd}$ Crystals

REN Guo-Hao, SHEN Ding-Zhong, WANG Shao-Hua, LIU Guang-Yu,

NI Hai-Hong, YIN Zhi-Wen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Gd doped lead fluoride crystals were grown by modified Bridgman methods. Under X-ray excitation, their emission intensities peaked at 278nm and 312nm increase with the doping amount of Gd^{3+} ions, but decrease from the beginning part to the finishing end of the crystallization along the growth direction. The concentration of Gd^{3+} ions in the PbF_2 crystal, analyzed by X-ray fluorescence spectrophotometer, also decreases in the same direction as emission intensity does. The correspondence between Gd content and luminescence intensity of $\text{PbF}_2\text{:Gd}$ crystal demonstrates that the non-uniformity of luminescence intensity results from the in-homogeneous distribution of Gd^{3+} ions in the crystal. It was found that by co-doping suitable amount of alkali metal ions, such as Na^+ and K^+ , with Gd ion into PbF_2 crystal, the difference of luminescent intensities and Gd^{3+} concentration from the bottom to the top of the crystal become smaller and the transmittance is higher than that of the single doping crystal. Especially, the uniformization effect of Na^+ ions is better than that of K^+ ions. It shows that the role of Na^+ in the $\text{PbF}_2\text{:Gd}$ crystal is eliminating the interstitial fluorine ions formed by the doping of Gd^{3+} ions and so decreasing point defect content in the crystal.

Key words PbF_2 crystals; Gd ions; luminescence intensity; non-uniformity