

PbF₂:Gd, Eu晶体X射线激发的发射光谱

沈定中 刘建成 袁湘龙 邓群 殷之文
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

用脱氧剂非真空环境下、Stockbarger方法生长未掺和掺钆和铕的、浓度范围在0.1~0.2wt%的PbF₂:β晶体。本文报导X射线激发PbF₂:Gd晶体的Gd³⁺发射。揭示了分别来自⁶P和⁶I多重态312.5和277.4nm发射带,而⁶D→⁸S发射被点阵再吸收。⁶I的发射强度低于⁶P,说明⁶P能级优先占据。室温下以X射线激发在368.9和814.5nm之间观察到14条Eu³⁺离子的荧光,并指定这些立方Eu³⁺位荧光。其中,ΔJ=1磁偶极线非常强。PbF₂:0.2wt%Gd₂O₃的总的发射强度稍高于PbF₂:0.1wt%Gd₂O₃。但是,对于PbF₂:0.2wt%Eu₂O₃和PbF₂:0.1wt%Eu₂O₃,他们总的发射强度相近。

关键词 PbF₂:Gd、Eu晶体, X射线激发的发射光谱

1 引言

用于电磁量能器的闪烁晶体,典型的已有三代,开始是NaI(Tl),其后是Bi₄Ge₃O₁₂(BGO),目前是BaF₂。NaI(Tl)的主要缺点是衰减时间长(0.2μs)、易潮解和密度较低。BGO主要优点是密度大(7.1g cm⁻³),缺点是衰减时间长(0.3μs)。BaF₂的主要优点是存在快成分(0.6ns),其主要缺点是快分量的发光峰在220nm,接收困难,其密度不高(4.9g cm⁻³)^[1,2]。所以,新一代的电磁量能器要求闪烁晶体有如下性能:密度高(>6g cm⁻³),速度快(<30ns),发射波长>300nm,光输出大于BGO(20°C)的10%,抗辐照强度高于1×10⁶rad/年,加工性能好,价格便宜等。人们正在努力寻找新一代的快闪烁晶体,目前最引人注目的是PbF₂、CeF₃晶体。另外,铅基化合物因其密度高、原料便宜易得和熔点低(低于1000°C)也受到重视。Pb²⁺离子像Tl⁺和Bi³⁺离子一样,属于6S²离子,这些离子从¹S₀基态激发到³P₁、³P₂和¹P₁激发态,发射强度大,特别是在低温下更是如此。但通常衰减时间慢(μs范围),这是³P₀亚稳态通过一个强的禁戒跃迁引起。当温度升高,³P₀和³P₁之间能隙(捕获深度)比热能小,³P₁态也能聚集,到达基态的驰豫更快,通过³P₁和¹P₁自旋-轨道混合,使这个跃迁被允许。连结大的Stokes迁移的高温猝灭能进一步降低衰减时间,但也降低光的产额。问题是找出含Pb²⁺的基质,它的捕获深度小到足以聚集³P₁能级,而热猝灭又不太强,在室温下具有合适的发射性能。PbF₂具有高密度(7.77g cm⁻³),目前我们下降法生长PbF₂晶体可达25cm长,用作100GeVγ显示器已足够(lX₀=0.93cm)。Moliere半径仅为2.2cm。另外,由于原料丰富以及低熔点(822°C),该晶体属最便宜的一种。由于PbF₂的UV带边,它已成为目前好的Cerenkov材料,但直至现在尚未检测到高于20°K的闪烁光^[3]。为了进一步了解有关闪烁猝灭机制,我们在PbF₂的点阵里引入不同闪烁离子。本文属于掺杂PbF₂晶体系

* 1993年12月28日收到初稿, 1994年4月8日收到修改稿
国家自然科学基金会资助项目

列研究工作的一部分, 报道 $\text{PbF}_2:\text{Gd}, \text{Eu}$ 晶体的 X 射线激发的发射光谱.

2 样品和测量

用特制的近 4N 的、氟化程度较高的 $\alpha\text{-PbF}_2$ 料粉作为掺杂 PbF_2 晶体用的原料. Gd, Eu 掺杂稀土元素分别用氧化物或氟化物形式掺入 PbF_2 粉料中, 得出的晶体性能基本相同, 仅在生长晶体中有难易之分. 掺杂晶体制备采用 Stockbarger 方法, 使用铂坩埚, 生长速率为 1.6mm/h.

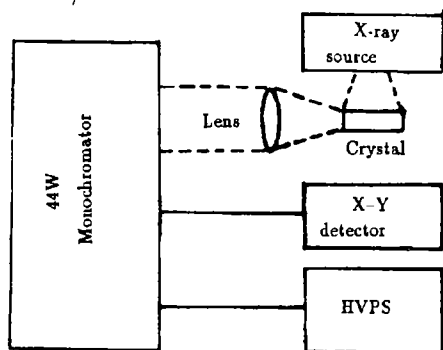


图 1 X 射线激发的发射光谱系统的示意图
Fig.1 Schematic diagram of X-ray excited emission spectra system

这里全部测量均在室温 ($\sim 20^\circ\text{C}$) 下完成. 透光率是在 Perkin-Elmer UV 265 光谱仪上完成的. X 射线激发的荧光光谱是自己建立的装置上测得的. 该装置包括一台上光厂生产的 44W 平面光栅单色仪和医用 X 射线源. 测量时, 晶体除出光面外, 全用 Teflon 包装, 并使晶体的出光面处于聚焦透镜的焦平面上. 透镜的透光范围在 200nm \sim 2 μm . 透镜聚焦的光经狭缝照到平面光栅上, 狭缝宽度为 5mm, 长度为 20mm, 出射光狭缝尺寸与入射狭缝相同. 本实验测量波段的范围从 200nm \sim 1 μm . 图 1 是 X 射线激发的发射光谱系统的示意图.

3 $\text{PbF}_2:\text{Gd}$ 晶体的 X 射线发射光谱

$\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ 离子具有 $^8S_{7/2}$ 基态以及在紫外区, 高于 32000 cm^{-1} 存在许多激发态 (6P , 6I , 6D 和 6G), 因包括的光学透射具有非常低振子强度, 所以精确的光谱学研究仅能用倍频激光器测量^[4]. 研究 Gd^{3+} 发射的另一途径是使用 X 射线激发, 虽然这类型的激发不是选择性的激发, 但所得的发射具有很高精度^[5]. 图 2 表明 $\text{PbF}_2:0.2\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、晶体尺寸为 $L=13\times\phi 25(\text{mm})$ 和 $\text{PbF}_2:0.1\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、晶体尺寸为 $L=8\times\phi 25(\text{mm})$ 室温 X 射线发射光谱. X 射线源为 W 靶, 80kV, 5mA. 发光的量程范围为 0 \sim 5mV. 二个样品具有相同的发射谱型, 均有二个发射峰, 分别对应 $^6P_J \rightarrow ^8S$ 和 $^6I_J \rightarrow ^8S$ 跃迁. 前面样品的第一发射峰值为 312.5nm(对应能量为 32000 cm^{-1}), 相对强度为 47.5%, 半宽为 5.4nm, 它是由 $^6P_J \rightarrow ^8S$ 跃迁产生的; 第二发射峰值为 277.4nm(36049 cm^{-1}), 相对强度为 11%, 半宽 8.09nm, 它是由 $^6I_J \rightarrow ^8S$ 跃迁产生的. 6I 的发射强度低于 6P , 说明 6P 能级优先占据. 后面样品的发射峰分别为 312.4nm(32010 cm^{-1}), 相对强度 32.4%, 半宽 5.6nm; 277.5nm(36036 cm^{-1}), 相对强度 8%, 半宽 8.0nm. 说明随着 Gd^{3+} 浓度增加 (0.1 \sim 0.2wt% 范围), X 射线发射光谱强度稍有增加, 0.2wt%Gd 浓度并未超出猝灭饱和浓度. 其次, 我们是在室温下进行测量, 这里未能区别自旋轨道相互作用, 即 L 、 S 和 J 量子数描述的多重态. 另外, 我们未能观察到 $^6D_J \rightarrow ^8S$ ($\approx 250\text{nm}$) 和 $^6G \rightarrow ^8S$ ($\approx 200\text{nm}$) 发射, 因为该晶体的吸收边是 250nm, 它们的发射被点阵再吸收. 图 3 为纯 PbF_2 和 $\text{PbF}_2:\text{Gd}$ 的透射光谱.

据报道, 纯的 PbF_2 样品在液氮温度下有三个发射, 285nm($\lambda_{\text{ex}}=240\text{nm}$) 和 303nm($\lambda_{\text{ex}}=212\text{nm}$) 发射峰, 以及峰值在 525nm(470 \sim 670nm 范围) 宽带发射 ($\lambda_{\text{ex}}=230\text{nm}$). 其寿命分别为 80 μs 、214 μs 和 610 μs ^[3]. 当温度升至 20K 时, 303nm 发射寿命仍为 214 μs (4K), 但在 20 \sim 30K

之间, 发射寿命迅速缩短, 并伴随发射强度降低. 303nm 发射是对应于 Pb^{2+} 离子的 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$

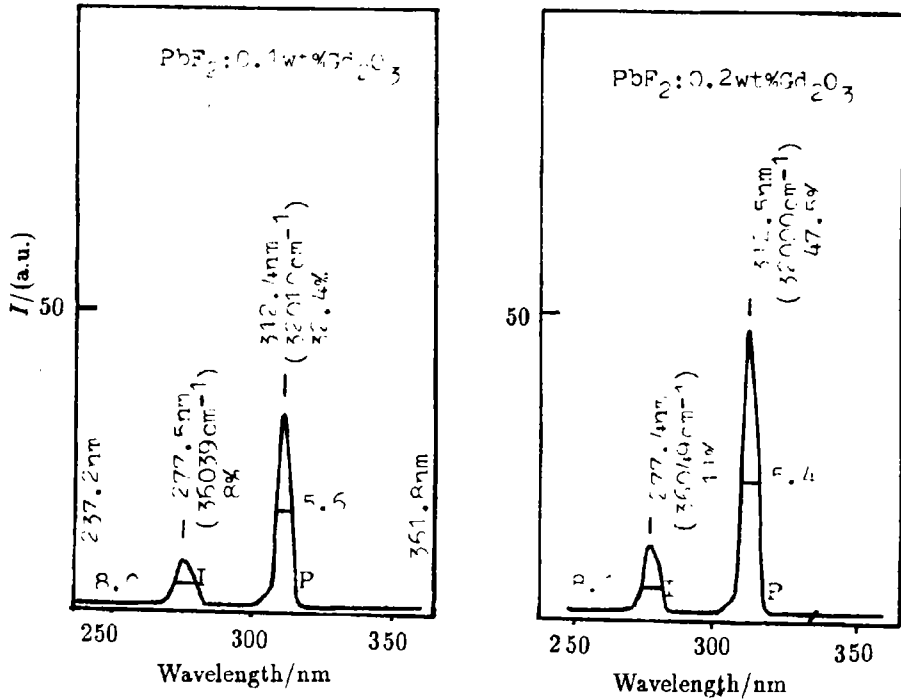


图 2 X 射线激发 $\text{PbF}_2:0.2\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ 和 $\text{PbF}_2:0.1\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ 晶体在 237.2~361.8nm 范围室温下发射光谱

符号 P 和 I 各自表明为 $^6P_1 \rightarrow ^8S$ 和 $^6I_1 \rightarrow ^8S$ 发射

Fig.2 X-ray excited emission spectra of $\text{PbF}_2:0.2\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ and $\text{PbF}_2:0.1\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ crystals in the region 237.2~361.8nm at room temperature

The notation P, I stands for $^6P_1 \rightarrow ^8S$ and $^6I_1 \rightarrow ^8S$ emission, respectively

跃迁的自定域阳离子激子辐射衰减, 该发射不存在对其它发射心的能量传输和激子发射的快分量. 285 和 525nm 发射也被归为于 Pb^{2+} 发射. 在 PbCl_2 或 PbBr_2 吸收边激发也发现相似发射带^[3]. 吸收和发射波长变化是由于 Pb^{2+} 离子近邻畸变造成, 这种畸变通过某些本征缺陷或杂质引起的. 发射波长向短波迁移 (285nm 带) 可被认为是 $\langle \text{Pb}^{2+}$ 离子半径的杂质阳离子嵌入, 导致围绕杂质的 F^- 离子的收缩, 并移动邻近 Pb^{2+} 的 F^- 离子. 发射向长波移动 (525nm 带) 被认为是围绕 Pb^{2+} 环境发生相反变化, 如 Cl^- 或 Br^- 转换 F^- . 文献 [3] 指出 PbFCl 或 PbFBr 的发射带的峰值接近 525nm. 本实验用下降法生长纯 PbF_2 和 $\text{PbF}_2:\text{Gd}$ 晶体都存在 X 射线激发峰值为 621 和 642nm 的宽带发射, 其发射范围是 600~700nm (图 4). 我们认为这是基质的 Pb^{2+} 发射. Pb^{2+} 离子在低温下具有慢衰减强度发射, 温度升高缩短衰减时间, 同时也降低光产额. 如上所述, PbF_2 仅在低温下有 303, 285 和 525nm 光致发光带, 室温下由于温度猝灭而消失. 在我们 X 射线激发纯 PbF_2 和 $\text{PbF}_2:\text{Gd}$ 晶体的室温发射谱里, 并未观察到发射寿命为 214 μs 的 303nm 发射和发射寿命为 80 μs 的 285nm 发射, 但观察到峰值为 621 和 642nm, 波长范围在 550~800nm 宽带发射 (图 4). 这与文献报道的光致发光 525nm (470~670nm) 宽带发射波长相近, 而 525nm 的发射寿命最长, 为 610 μs . 这说明, 下降法生长 PbF_2 , 用 X 射线激发, 它的捕获深度可能小至足已聚集 3P_1 能级, 而热猝灭又不太强, 在室温下有一定发射. 关于 X 射线激发下降法生长 PbF_2 晶体长波发射机制尚需进一步研究.

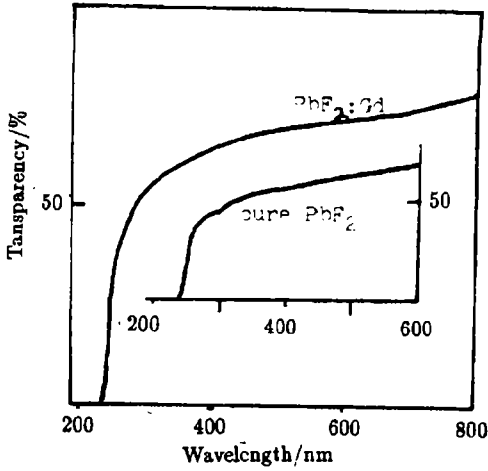


图 3 PbF₂:0.2wt%Gd₂O₃ 和纯 PbF₂ 晶体在 190~600nm 范围光学透射光谱
Fig.3 Optical transmission spectra of PbF₂:0.2wt% Gd₂O₃ and pure PbF₂ crystals in the region of 190~600nm

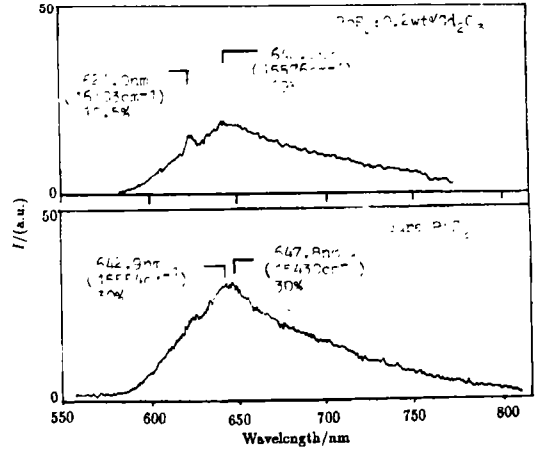


图 4 X 射线激发纯 PbF₂ 和 PbF₂:0.2wt%Gd₂O₃ 晶体在 550~800nm 范围室温下发射光谱
Fig.4 X-ray excited emission spectra of pure PbF₂ and PbF₂:0.2wt% Gd₂O₃ crystals in the region 550~800nm at room temperature

4 PbF₂:Eu 晶体的 X 射线发射光谱

在掺杂 EuF₃ 的氟化物类型晶体 (MF₂ 有 M=Cd, Sr, Pb) 里, 大部分 Eu³⁺ 离子分布在立方 (O_h) 对称非扰动 M²⁺ 位 [6]. 在 BaF₂:Eu 并没有发现立方 Eu³⁺ 心, 但钠的引入可促进立方 Eu³⁺.

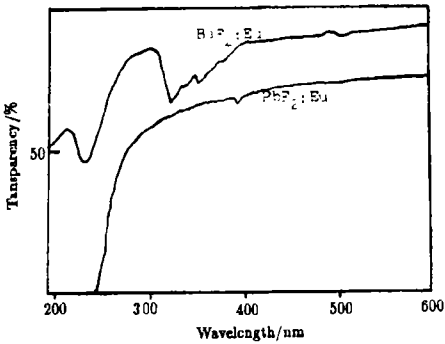
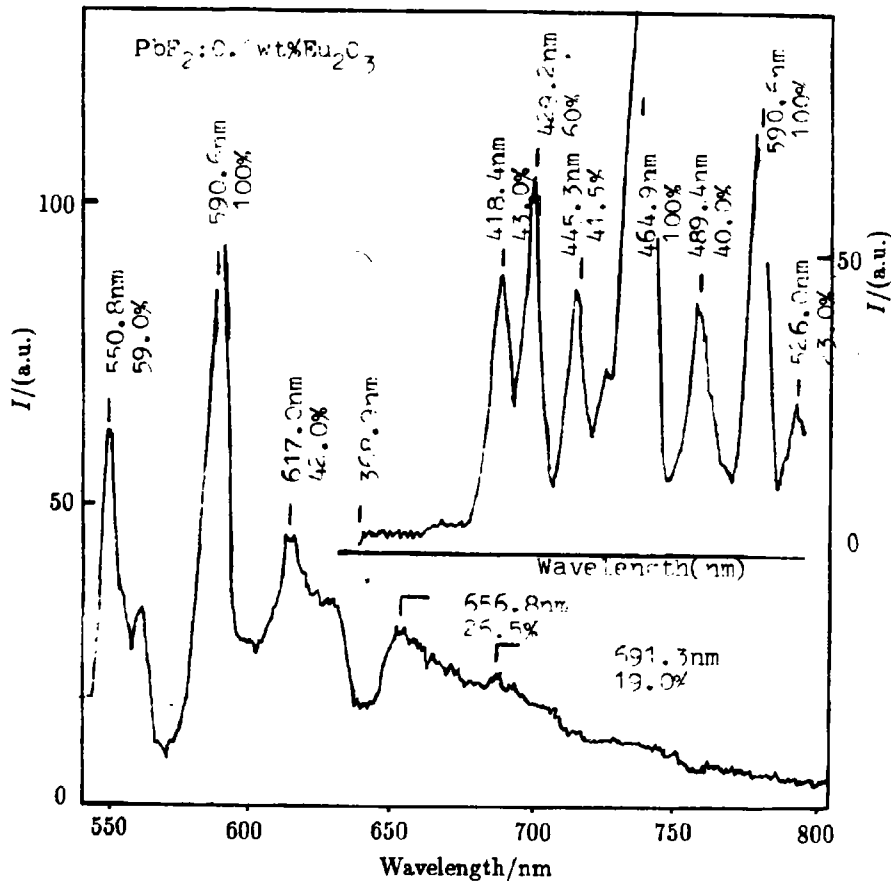


图 5 BaF₂:100ppm Eu₂O₃ 和 PbF₂:0.1wt% Eu₂O₃ 晶体在 190~600nm 范围光学透射光谱
Fig.5 Opticccal transmission spectra of BaF₂:100ppm Eu₂O₃ and PbF₂:0.1wt% Eu₂O₃ crystals in the region 190~600nm

本工作以 Perkin-Elmer UV 265 光谱仪对 BaF₂:Eu 和 PbF₂:Eu 晶体进行 190~600nm 范围内透射光谱测量. 从 BaF₂:Eu 透射曲线里可以观察到: 在 400~322nm, 透过率从 90% 下降到 26%, 并存在 378、350、336、322nm 几个吸收峰. 这估计为 Eu²⁺ 的 ⁸S_{7/2} → 4f⁶5d 跃迁. 另外还有 232 吸收以及 203nm 由 Pb²⁺ 引起吸收. 对 PbF₂:Eu 晶体, 在 400~322nm 范围内不存在 Eu²⁺ 的吸收. 说明 Eu 在 PbF₂ 晶体里以 Eu³⁺ 形式出现, 并以立方位 (O_h) 为主. 鉴于 PbF₂:β 所需的立方 Eu³⁺ 心能级图数据仍不充分, 如以 457.9nm 激光激发, 在 470 和 695nm 之间观察到 15 条荧光 [7], 但不能观察到 <470nm 波长范围荧光发射, 本工作使用 X 射线激发 Eu³⁺ 荧光, 研究 PbF₂:β 的立方 Eu³⁺ 位, 指定立方 Eu³⁺ 位荧光. 图 6 为 X 射线激发 PbF₂:0.1wt% Er₂O₃ 晶体在 368.9~814.5nm 范围内室温下的发射光谱. 晶体尺寸为 L=12×φ25mm. X 射线

表 1 PbF_2 里立方 Eu^{3+} 心荧光线条位置Table 1 Positions of the fluorescence lines for Eu^{3+} (cubic centre) in PbF_2

Transitions	Lines observed at R. T., excited by X-ray			
	Wavelength/nm	Half-wide/nm	Energy/ cm^{-1}	Relative intensity/%
$^5D_3 \rightarrow ^7F_1$	418.4	8.5	23901	43.0
$^5D_3 \rightarrow ^7F_2$	429.2	8.1	23299	60.0
$^5D_3 \rightarrow ^7F_3$	445.3	9.2	22457	41.5
$^5D_2 \rightarrow ^7F_1$	464.9	9.7	21510	>100
$^5D_2 \rightarrow ^7F_2$	489.4	13.0	20433	40.0
$^5D_2 \rightarrow ^7F_3$	510.2	6.5	19600	>100
$^5D_1 \rightarrow ^7F_0$	526.0	8.7	19011	23.0
$^5D_2 \rightarrow ^7F_4$	537.9	14.8	18591	29.0
$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$	550.8	6.5	18155	59.0
	563.7	9.1	17740	30.0
$^5D_1 \rightarrow ^7F_3$	590.6	8.1	16932	>100
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	617.0	25.9	16208	42.0
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	656.8		15225	26.5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	691.3		14466	19.0

图 6 X 射线激发 $\text{PbF}_2:0.1\text{wt}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ 晶体在 368.9~814.5nm 范围室温下发射光谱Fig.6 X-ray excited emission spectrum of $\text{PbF}_2:0.1\text{wt}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ crystal in the region 368.9~814.5nm at room temperature

源为 W 靶, 80kV 和 50kV, 5mA. 发光的量程范围为 0~1mV. X 射线源使用电压为 80kV 时, 发光相对强度约为 50kV 的 4 倍. 另外, 整个发光相对强度较 $\text{PbF}_2:\text{Gd}$ 低. 稀土元素 Eu^{3+} 离子属于弱晶场情况, 其内层受光激发的 $4f$ 电子与晶体中周围离子的直接相互作用 s 、 p 、 d 外层电子所屏蔽, 斯塔克 (stark) 能级聚集在自由离子能级位置附近, 这样我们便容易指定这些荧光峰的能级跃迁. 表 1 列出荧光峰位置, 包括发射波长、半宽和相对强度 (满度为 100%). 对于 $\Delta J=1$ 磁偶极线都是非常强发射. 文献 [1] 在 77K 用 457.7nm 激光激发, ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁虽属 $\Delta J=1$, 但其发射强度较弱, 而我们用 X 射线激发, ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁的发射强度却仍然是非常强 (相对强度 >100%). 另外, 我们实验里观察到 <470nm 波长范围荧光发射, 这里有 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_1$ (418.4nm), ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$ (429.2nm) 和 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$ (445.3nm) 三个发射峰. 由于我们实验是在室温下进行, 未能给出与基团局域对称性 (O_h) 相对应的非简并斯塔克亚能级. 有关部分的 Eu^{3+} (立方心) 在 $\text{PbF}_2:\beta$ 晶体里斯塔克亚能级位置可参考该文献工作. 我们对 $\text{PbF}_2:0.2\text{wt}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ 晶体进行相同实验测量 (50kV, 5mA), 观察到相同数目的荧光峰和荧光峰位置, 对应的相对荧光强度也都较为接近. 这说明掺杂浓度为 0.2wt% 已接近饱和浓度, 过高掺杂浓度可能引起浓度猝灭.

参 考 文 献

- 1 沈定中, 刘建成, 殷之文等. 无机材料学报, 1992, 7 (3): 257.
- 2 沈定中, 刘建成, 殷之文等. 无机材料学报, 1994, 9 (3): 281.
- 3 Nikl M, Ploak K. *Phys. Stat. Sol. (a)* 1990, 117: k89.
- 4 Vries A J, Blasse G. *J. Chem. Phys.*, 1988, 88: 7312.
- 5 Blasse G, Sytsma J. *Chem. Phys. Letters.*, 1989, 155: 64.
- 6 Weesner F J, Wright J C, Fontanella J J. *Phys. Rev.* 1986, B 33: 1372.
- 7 Jouart J P, Bouffard M, et al., *Journal. Lumin.* 1991, 50: 273.

X-ray Excited Emission Spectra of $\text{PbF}_2:\text{Gd}$, Eu Crystals

Shen Dingzhong Liu Jiancheng Yuan Xianglong Deng Qun Yin Zhiwen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

$\text{PbF}_2:\beta$ undoped and doped with gadolinium and europium in the 0.1~0.2wt% range were grown not in vacuum by the stockbarger process of used with deoxidant. The X-ray excited Gd^{3+} emissions of $\text{PbF}_2:\text{Gd}$ crystals are reported. Emission is observed from 6P and 6I , but ${}^6D \rightarrow {}^8S$ emission is reabsorbed by the lattice. 6I_J emission intensities observed are weak, indicating that the 6P_J levels are occupied preferentially. About fourteen fluorescence lines of the Eu^{3+} ion (cubic centre) have been observed and identified between 368.9 and 814.5nm under X-ray excitation at room temperature. The magnetic dipole lines, for which $\Delta J=1$, are the most intense. The total emission intensity of $\text{PbF}_2:0.2\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ is slight higher than that of $\text{PbF}_2:0.1\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$. But for $\text{PbF}_2:0.2\text{wt}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ and $\text{PbF}_2:0.1\text{wt}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$, their total emission intensities are nearly the same.

Key words $\text{PbF}_2:\text{Gd}$, Eu crystals, X-ray excited emission spectra