

# BaF<sub>2</sub>:Ce, La, Eu晶体的光谱性质\*

沈定中 刘建成 袁湘龙 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 方法生长未掺和掺铈、镧、铕的浓度范围在 100~5000ppm wt 的 BaF<sub>2</sub> 晶体. 脱氧剂生长方法具有设备简单, 不用抽真空和批量生产透明大单晶的特点. 测量了这些晶体在室温下透射、激发, 以及 X 射线和紫外光激发的发射光谱. 由 X 射线激发, 掺杂 1000ppm 的 Ce 样品具有峰值在 307nm 和 321nm 二个发射带, 被归为没有其它邻近铈离子条件下 Ce<sup>3+</sup> 的 5d-4f 跃迁. 对于掺杂 5000ppm 的 Ce 晶体, 新的发射带出现在峰值为 340nm 的 326~375nm 范围. 新的发射带仍是 Ce<sup>3+</sup> 离子 5d-4f 跃迁引起的, 与其它邻近 Ce 离子相互作用, 使 5d 能级朝着较低能量迁移. 1000ppm 的样品具有最大发光强度, 以及闪烁波长 >300nm. 具有封闭电子壳层外加阳离子 La<sup>3+</sup> 很少影响心一价带跃迁 (CVT), 但是降低慢分量 (激子) 发射强度. BaF<sub>2</sub>:1wt%La 样品的快 / 慢分量比 > 纯的样品的快 / 慢分量比. 镧杂质抑制慢分量, 并保持未掺 BaF<sub>2</sub> 辐照硬度. X 射线激发 BaF<sub>2</sub>:100ppm Eu 发射光谱呈现二个部分: 相对强的 300nm 本征慢分量发光, 以及 ~430 和 590nm Eu<sup>2+</sup> 离子二个特征弱的发射带, 由于强的自吸收, 快分量不明显.

**关键词** BaF<sub>2</sub>:Ce, La, Eu 晶体, 透射光谱, 发光光谱

## 1 引言

高能物理和核医学中需要大量的电磁量能器与核探测器, 但随着科学进步, 对这类探测器提出了新的要求, 如高能物理中除了要提高对撞中的能量外, 还要提高其频率与亮度, 这要求闪烁体的响应时间快, 抗辐照能力强. 在 PET(正电子层析照相术) 中用飞行时间法, 主要是测量时间信息, 也需要衰减时间短的闪烁体. 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 Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(BGO), 目前是 BaF<sub>2</sub>. NaI(Tl) 的主要缺点是衰减时间长 (0.2μs)、易潮解、密度较低. BGO 主要优点是密度大 (7.1g/cm<sup>3</sup>), 缺点是衰减时间长 (0.3μs). BaF<sub>2</sub> 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<sup>3</sup>), 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<sup>3</sup>), 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 1×10<sup>6</sup>rad/年以及加工性能好, 价格便宜等. 为此, 我们除了努力寻找新一代的快闪烁晶体以外 (目前最引人注目的是 PbF<sub>2</sub>、CeF<sub>3</sub> 晶体), 进行氟化钡闪烁晶体的掺杂改性和发光机理研究.

Ce<sup>3+</sup> 和 La<sup>3+</sup> 离子的性质不同, Ce<sup>3+</sup> 在 4f 壳层有一个电子, 能被激发到 5d 壳层; 而 La<sup>3+</sup> 4f 壳层是空的. 按电偶极近似, 5d 电子到 4f<sup>1</sup> 结构能级再激发是允许的, 结果产生

\* 1993 年 9 月 7 日收到

国家自然科学基金资助项目

短衰减时间发光. 国外曾对掺  $\text{Ce}^{3+}$  浓度为 1~30mol% 的  $\text{BaF}_2$  晶体进行研究. 重掺 Ce 晶体在 330~370nm 范围内存在衰减时间为 50ns 发光, 轻掺  $\text{Ce}^{3+}$  晶体有 305nm 和 325nm 发射带. 最近 R Visser 等人又开展掺 Ce 浓度在 0.1~1mol% 之间  $\text{BaF}_2$  晶体闪烁性能研究<sup>[1]</sup>. 掺杂 0.2mol% $\text{Ce}^{3+}$  晶体发射强度超过纯  $\text{BaF}_2$  晶体发射强度. 掺  $\text{Ce}^{3+}$  浓度 <1mol% 晶体具有衰减时间 85~65ns 发射分量. 这个值 <BGO 衰减时间 (300ns)、NaI(Tl)(230ns) 和  $\text{BaF}_2$  慢分量 (730ns). 另外, 掺  $\text{Ce}^{3+}$  晶体的闪烁波长 >300nm, 闪烁光可用带有玻璃窗口的光电倍增管进行检测. Delft 大学发现在生长  $\text{BaF}_2$  过程里加入几个百分数  $\text{LaF}_3$  能降低慢分量发射<sup>[2]</sup>. C L Woody 等研究掺杂  $\text{BaF}_2$  晶体慢分量抑制和辐照损伤, 结果表明: 几种稀土杂质都能抑制慢分量, 但仅有镧保持与未掺  $\text{BaF}_2$  相同的辐照硬度<sup>[3]</sup>.

本工作不仅采用真空炉 ( $10^{-5}$ , 进一步采用冷阱  $10^{-6} \sim 10^{-7}$ ), 而且采用独有新颖的脱氧剂 Stockbarger 方法生长  $\text{BaF}_2$ 、 $\text{PbF}_2$  等闪烁晶体, 该方法具有设备简单、不用抽真空和批量生产大单晶独有特点, 从晶体生长角度出发, 具有很大吸引力. 我们已拥有这种方便的非真空下降法生长氟化物晶体的手段. 为了揭示脱氧剂方法生长的晶体光谱性质, 在开展了掺 La 和未掺氟化钡晶体光学透射的伽马辐照诱导损伤效应研究之后<sup>[4]</sup>, 又开展了掺杂 Ce、La、Eu 氟化钡晶体下降法生长和光谱性质研究.

## 2 样品的制备和测量

用铂片打成柱型坩埚存放原料, 采用非真空坩埚下降法生长晶体. 通过对炉型结构的选择, 建立合适的温场和脱氧剂的加入量, 选用适当的工艺条件, 可防止晶体氧化, 生长未掺和掺杂稀土  $\text{BaF}_2$  单晶. 生长晶体尺寸已能达到  $20 \times 20 \times 250(\text{mm})$ . 晶体垂直于生长轴方向切割, 并二面抛光, 用于透射和发光测量. 以 Perkin-Elmer UV265 光谱仪对各种晶体进行 190~700nm 范围辐照前后透射谱测量. 用  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  源辐照, 积累剂量为  $10^6 \text{rad}$ . 以 Perkin-Elmer LS 50B 发光光谱仪测量晶体光致发光和激发光谱. 上光厂生产 44W 平面光栅单色仪用于测量 X 射线辐照下发光光谱. 晶体除出光面外, 其它面用 Teflon 包装, 以增加收光效果. 晶体出光面放在聚焦透镜的焦平面上, 透镜的透光范围从 200nm~ $2\mu\text{m}$  以上. 经透射聚焦的光经狭缝照射到平面光栅上, 狭缝宽度为 3mm, 长度为 20mm, 出射光的狭缝宽度与入射狭缝相同. 为了检测闪烁光, Philips 的 XP2020Q 光电倍增管被安装在单色仪出口狭缝, 用 X-Y 记录仪记录. 光电倍增管高压是由 YJ32-2 型晶体管直流稳压器提供的. X 光是垂直于晶体出光方向贴近照射到晶体上. X 光源是用 W 靶的 F-30 型移动式诊断 X 射线机.

## 3 结果和讨论

### 3.1 $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ 晶体

稀土元素的电子结构都是  $N$  壳层的  $4f$  支壳层没有被填满, 而  $O$  壳层的  $5s$ 、 $5p$  支壳层都是充满的. 在铈原子中,  $4f$  有两个电子, 而三价铈离子中, 除了失去最外层的两个  $6s$  电子外, 还失去一个  $4f$  电子, 留下一个  $4f$  电子. 单个的  $4f$  电子有两个能态, 即  $^2F_{7/2}$  (量子数:  $S=\frac{1}{2}$ ,  $L=3$ ,  $J=\frac{7}{2}$ ) 和  $^2F_{5/2}$  ( $S=\frac{1}{2}$ ,  $L=3$ ,  $J=\frac{5}{2}$ ), 这两个能级差约  $2000\text{cm}^{-1}$ , 当电子从  $4f$  态激发到  $5d$  态以后, 又回到  $4f$  态时, 就产生发光.  $5d$  的轨道在离子的外层, 不像  $4f$  轨道在内层. 更多地受到晶格影响, 使  $5d$  态不再分立的能级, 而成为能带. 从这个带到  $4f$  能级跃迁, 就是谱带, 而不是谱线. 通常  $\text{Ce}^{3+}$  激活的材料的发光, 在紫外区和蓝光范围内.  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5d \rightarrow 4f$  跃迁与其它三价稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  的发光不同,  $5d \rightarrow 4f$

是允许跃迁(电偶极跃迁),而  $4f \rightarrow 4f$  一般是禁戒跃迁,这就是  $5d$  态中电子寿命非常短(在低的  $5d$  能级中为  $30\sim 100\text{ns}$ )的原因,也是激发停止后发光余辉极短的原因. 为了对晶体发光性质有深入了解,我们测量了纯晶体和三个掺 Ce 晶体平行于圆柱体轴的光学透射曲线(图 1). 其中 (a)  $1\text{wt}\%$  Ce, 晶体尺寸  $\phi 17\times 21\text{mm}$ , 入射光在晶体里光程  $L=21\text{mm}$ ; (b)  $5000\text{ppm}$  的 Ce,  $20\times 20\times 1.8$ ,  $L=1.8$ ; (c)  $1000\text{ppm}$  的 Ce,  $30\times 22\times 2$ ,  $L=2$ , (d) 纯的真空条件生长  $20\times 20\times 2$  晶体,  $L=2$ , 其中 b, c, d 的单位与 a 相同. 从 b 和 c 曲线里看到,在  $340\sim 600\text{nm}$  之间存在约  $10\%$  透过率损失,这主要是晶体的二个表面 Fresnel 反射损失引起. 掺 Ce 晶体在  $300\sim 340\text{nm}$  之间,透过率的降低是由  $\text{Ce}^{3+}$  离子  $4f-5d$  吸收引起. 晶体的这个吸收随着 Ce 浓度增加向长波移动,它们分别是  $296\text{nm}$ ( $1000\text{ppm}$  Ce);  $315\text{nm}$ ( $5000\text{ppm}$  Ce);  $320\text{nm}$ ( $1\text{wt}\%$  Ce). 这是由于随着掺杂浓度增加,  $\text{Ce}^{3+}$  离子之间相互作用引起  $5d$  能级下降造成. 掺  $1000\text{ppm}$  的 Ce 透射曲线 c,除了  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5d-4f$  吸收外,还有峰值为  $243\text{nm}$  的  $228\sim 270\text{nm}$  的小峰,以及  $204\text{nm}$  由  $\text{Pb}^{2+}$  引起吸收. 图 2 是经 X 射线激发,掺 Ce 浓度为  $100$ 、 $1000$  和  $5000\text{ppm}$  BaF<sub>2</sub> 晶体发射光谱.  $100\text{ppm}$  掺杂晶体有三个发射峰,峰值为  $275$ 、 $305$  和  $322\text{nm}$ . 因  $\text{Ce}^{3+}$  离子存在, BaF<sub>2</sub> 基质发光主要部分被吸收,仅保留峰值为  $275\text{nm}$  和  $257\sim 285\text{nm}$  弱的基质晶体发光.  $1000\text{ppm}$  掺杂晶体有二个吸收峰  $307$  和  $321\text{nm}$ ,二个峰的发光强度几乎相同. 从  $307\sim 300\text{nm}$  范围,发光强度减弱很快,这是因晶体自吸收产生遏止.  $307$  和  $321\text{nm}$  的发射被归为于没有其它邻近铈离子条件下的  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5d \rightarrow 4f$  跃迁. 二个峰之间能量间隔等于  $1420\text{cm}^{-1}$ ,它接近  ${}^2f_{7/2}$  和  ${}^2F_{5/2}$  之间间隔. 对于掺杂  $5000\text{ppm}$  的 Ce 晶体,  $321\text{nm}$  发射几乎消失,  $307\text{nm}$  和基质点阵发光完全消失,新的发射带出现在峰值为  $340\text{nm}$  的  $326\sim 375\text{nm}$  范围. 新的发射带仍是  $\text{Ce}^{3+}$  离子的  $5d \rightarrow 4f$  跃迁引起的. 由于 Ce 浓度增大,与其它邻近铈离子相互作用,使  $5d$  能级朝着较低能量迁移. 另外,其发光强度也因浓度猝灭而变为最弱. 三个掺 Ce 样品里,浓度为  $1000\text{ppm}$  晶体发光最强. 实验结果表明掺杂  $1000\text{ppm}$  左右 Ce 的 BaF<sub>2</sub> 晶体具有最强 X 射线激发发光,其闪烁光波长  $>300\text{nm}$ ,闪烁光可用带有玻璃窗口的光电倍增管进行检测. 图 3 表明用紫外光激发 BaF<sub>2</sub>:Ce 晶体的发射光谱,以及对应的激发光谱. 激发波长分别为  $E_x=203$ 、 $290\text{nm}$ . 用  $203\text{nm}$  激发所得发光峰强度比  $290\text{nm}$  激发所得发光强. 掺杂  $1000\text{ppm}$  的 Ce 样品具有二个强度较为接近的发射带,其峰值为  $307$ 、 $321\text{nm}$ . 对于重掺样品 ( $5000\text{ppm}$ ), 变为一个峰值在  $351\text{nm}$  的  $330\sim 390\text{nm}$  宽带,峰值位置向长波移动. 在重掺样品里,  $\text{Ce}^{3+}$  波函数重叠,在禁带里  $\text{Ce}^{3+}$  能级变为能带,能带重心下降,以致变为单个宽峰并向长波移动. 另外,由于浓度猝灭,使发光强度减弱. 这与 X 射线激发发光光谱结果一致. 鉴于  $\text{Ba}^{2+}$  心带空穴形成阈值能量为  $E(A_1)=17.1\text{eV}$ ,这与 BaF<sub>2</sub> 快分量大约为  $18\text{eV}$  激发阈值能量相一致<sup>[5]</sup>. 所以用紫外光激发仅能研究激活离子和基质慢分量发光. 图 3 激发光谱里收集的发射波长 EM 是  $322\text{nm}$  和  $310\text{nm}$ (对  $1000\text{ppm}$  样品),以及 EM 是  $315\text{nm}$ (对  $5000\text{ppm}$  样品). 掺杂  $1000\text{ppm}$  样品存在  $209$ 、 $250$ 、 $276$ 、 $300\text{nm}$  几个激发峰,激发谱里  $209$ 、 $250$  和  $300\text{nm}$  激发峰分别与透射谱里  $205$ 、 $243$  和  $296\text{nm}$  吸收对应. 激发谱里发光强度大的峰,对应于透射谱里吸收大的峰. 有关这些峰性质前面已经叙述过. 对于  $5000\text{ppm}$  样品,有  $205$ 、 $226$ 、 $243$ 、 $260$ 、 $281$  和  $306\text{nm}$  激发峰,峰值高度相近,激发带变宽.  $306\sim 340\text{nm}$  的激发与透射谱里  $315\sim 340\text{nm}$  吸收相对应. 激发谱能反映  $<315\text{nm}$  的短波有关信息,而在透射谱里不能做到. 从图 3 也可看到  $\text{Ce}^{3+}$  的激发和发光谱都存在重叠,满足 Dexter 能时传递条件<sup>[6]</sup>,因此可发生  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  能时传递或迁移,使得  $\text{Ce}^{3+}$  吸收能量容易通过晶格迁移于某种猝灭中心,以非辐射形式损失.

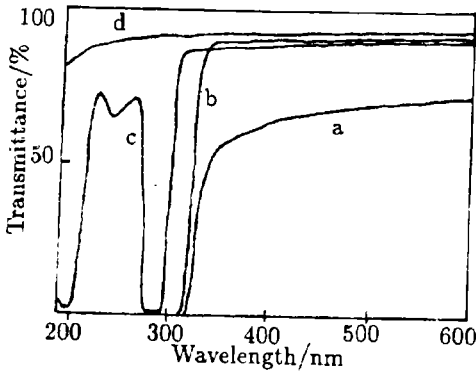


图 1 BaF<sub>2</sub>:Ce 的透射光谱

Fig.1 Transmission spectra of BaF<sub>2</sub>:Ce

a—1wt%  $L=21\text{mm}$ , b—5000ppm  $L=1.8\text{mm}$ ,  
c—1000ppm  $L=2.0\text{mm}$ , d—pure Vacuum growth  
 $L=2\text{mm}$

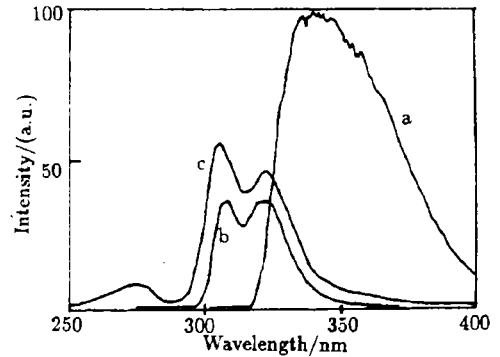


图 2 X 射线激发的 BaF<sub>2</sub>:Ce 发射光谱

Fig.2 Emission spectra excited by X-ray in  
BaF<sub>2</sub>:Ce

a—5000ppm, dimension  $20\times 20\times 2\text{mm}$ , intensity  
range 10mV  
b—1000ppm,  $30\times 20\times 2\text{mm}$ , 200mV  
c—100ppm,  $20\times 10\times 2\text{mm}$ , 50mV

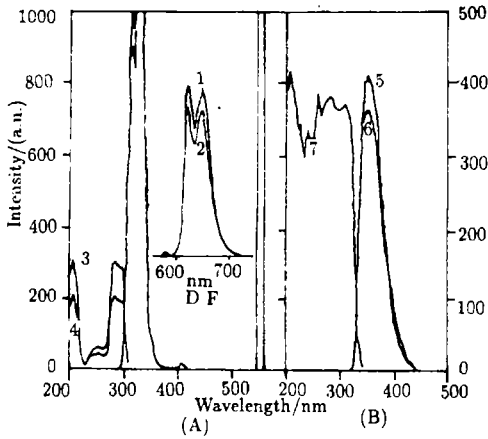


图 3 BaF<sub>2</sub>:Ce 激发和发射光谱

Fig.3 Excitation and emission spectra of  
BaF<sub>2</sub>:Ce with 1000ppm (A) and 5000ppm (B)

1,5 EX.203nm; 2,6 EX. 290nm; 3 EM. 322nm;  
4 EM. 310nm; 7 EM. 315nm

发射, 其峰值也在 300nm, 宽度较曲线 a 慢分量发射来得宽. 另外一个 222~236nm 小峰, 其长波段发光尾部与前面一个峰相连接. 与真空下生长晶体比较, 向长波移动. 该晶体快慢分量相对强度比与真空下生长晶体相近. 鉴于晶体尺寸大小不同, 在研究 La 对 BaF<sub>2</sub> 慢分量抑制问题上, 只能比较晶体快慢分量发光强度之比. P A Rodnyi<sup>[7]</sup> 等基于光受激数据, 给出 BaF<sub>2</sub> 晶体能带图和可能的跃迁 (图 5). 离子晶体激子和杂质发光通常处在禁带上 ( $E_{g1}$ ), BaF<sub>2</sub> 本征慢分量发光可通过基本吸收区域来激发, 属于阴离子三重自捕获激子衰减发光. BaF<sub>2</sub> 快分量发光来自于心激子辐射, 伴随电子从价带到心带的跃迁 (Core-Valence

### 3.2 BaF<sub>2</sub>:La, Eu 晶体

图 4 是经 X 射线激发, 未掺和掺 La 的 BaF<sub>2</sub> 晶体的发射光谱. 其中 (a) 真空条件下生长未掺 BaF<sub>2</sub> 晶体, 晶体尺寸是  $20\times 20\times 2\text{mm}$ ; (b) 用脱氧剂非真空环境下 Stockbager 方法生长未掺 BaF<sub>2</sub> 晶体, 即下降法生长未掺 BaF<sub>2</sub> 晶体, 晶体尺寸是  $\phi 25\times 8\text{mm}$ , 生长采用新料, (c) 下降法生长掺 1wt% LaF<sub>3</sub> 晶体,  $\phi 25\times 13\text{mm}$ ; (d) 下降法生长掺 2wt% LaF<sub>3</sub> 晶体,  $\phi 25\times 30\text{mm}$ . 真空下生长未掺 BaF<sub>2</sub> 晶体 X 射线激发的发射光谱, 显示一个峰值在 300nm, 宽度为 259~366nm 范围高斯型的宽带发射. 另外还有一个峰值在 219nm 宽度在 210~232nm 范围快分量发射. 用新原料下降法生长未掺 BaF<sub>2</sub> 晶体发射光谱 (曲线 b) 显示一个 252~376nm 宽带

Transitions, 即 CVT,  $h\nu_r=5.6\text{eV}$ ). 辐射 CVTs 发生在心带和价带之间 ( $E_{g2}$  第二禁带的宽度), 辐射量子位于  $E_{g2}$  到  $(E_{g2}+\Delta E_v)$ , 这里是  $\Delta E_v$  是价带的宽度. CVT 检测的基本条件是没有辐射再吸收, 即  $E_{g2} < h\nu_r < (E_{g2}+\Delta E_v) < E_{ex}^a$ , 这里  $E_{ex}^a$  是阴离子激子能量, 它决定晶体透过率高能边界. 在  $(E_{g2}+\Delta E_v) > E_{ex}^a$ , 辐射就被晶体吸收. 曲线 b 的快分量向长波移动, 这意味着新料下降法脱氧剂生长晶体的  $E_{g2}$  降低或带宽  $\Delta E_v$  增加. 掺 1wt%La 下降法生长 BaF<sub>2</sub> 晶体慢分量宽带发射峰值在 302nm 左右, 快分量发射峰值在 219nm. 快慢分量相对强度比  $I_{fast}/I_{slow}$  较纯的 BaF<sub>2</sub> 来得高. 而掺 2wt%La 的晶体快慢分量相对强度比是最低的. 激子、杂质和 CVTs 三种类型发光强度之间关系依赖于能量传输机制. 通过改变化合物组成, 能改变不同发光形式. 具有封闭电子壳层外加阳离子 La<sup>3+</sup> 很少影响 CVT, 但能抑制慢分量的发射(激子), 而掺 1wt%La 较 2wt%La 合适. 这可归为结晶结构里第二阳离子出现可防止空穴轴向驰豫, 降低对应于这些晶体长波本征发射驰豫激子产生效率. 相反, 具有部分填充壳层外加阳离子, 情况发生变化, 如 Ce<sup>3+</sup> 离子  $f-d$  和  $f-s$  跃迁在 4~7eV, 通过吸收猝灭 BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub> 晶体 CVT. 这在上一节实验已得到证实. 另外, 作者曾开展掺 La 的 BaF<sub>2</sub> 晶体辐照损伤和时间恢复研究. 掺 0.5wt%LaF<sub>3</sub> 的 BaF<sub>2</sub> 样品的透射光谱(晶体入射光程 15mm) 显示在 300~700nm 范围内, 透过率为 90~92%; 300~220nm 透过率为 90~86%. 在 205nm 有一个非常小的吸收, 经 10<sup>6</sup>rad  $\gamma$  射线辐照后, 在 320~190nm 区域里, 辐照后的透过率都在 72% 以上. 这说明掺 La 样品由于自吸收造成快慢分量, 光输出影响较小, 掺 La 能保持未掺 BaF<sub>2</sub> 辐照硬度以及抑制慢分量发射<sup>[4]</sup>.

Eu<sup>3+</sup> 是彩色电视红基色荧光粉的激活剂, Eu<sup>3+</sup> 的基态是 <sup>7</sup>F, 最低的激发态是 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, 通常都是从这里开始向下跃迁, 产生发光. <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>(大约相当于 618nm) 是电偶极子跃迁, 对自由离子是禁戒的. <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>(593nm) 是磁偶极子跃迁, 因此是容许的, 发光是线谱. 当然三价稀土离子在晶体中的激发过程是复杂的. 除了稀土离子可以直接被激发, 激发也可以是基质的吸收, 通过能量传输到稀土离子, 激发它们到高能态而发光. 这种电荷迁移态的激发是带谱, 对 Eu<sup>3+</sup> 大约位于 256~400nm. Eu<sup>3+</sup> 的情况和 Ce<sup>3+</sup> 差不多, 在某些晶体中, 它的激发的 4f 态和 5d 态重叠, 激发后也是从 5d 的能级跃迁回到属于 4f 的基态 <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 时发光的. 由于 Eu<sup>2+</sup> 的 5d 态比较低, 发光波长落在可见区域. 改变晶格从而改变 5d 的位置, 可以使 Eu<sup>2+</sup> 的发光从红到蓝. 由发光光谱为带状的事实说明, 这不是 4f-4f 的跃迁. Eu<sup>2+</sup> 的 5d → 4f 跃迁几率没有 Ce<sup>3+</sup> 那么大, 所以余辉不如 Ce<sup>3+</sup> 那么短. Ce<sup>3+</sup> 只有一个 4f 电子, L=3, 光谱项为 2F; 激发到 5d 时, L=2, 光谱项为 2D. 但 Eu<sup>2+</sup> 有 7 个 4f 电子, 它的基态是 <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>. 激发一个电子到 5d 态, 电子组态成为 4f<sup>6</sup>5d. 这时可能的光谱项就有 6 重态五个: <sup>6</sup>PDFGH, 8 重态五个: <sup>8</sup>PDFGH. 因此 Eu<sup>2+</sup> 的 5d → 4f 的跃迁就不象 Ce<sup>3+</sup> 的 5d → 4f 跃迁的几率大. 图 6 表明用下降法生长掺 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>100ppm 的 BaF<sub>2</sub>, 沿着生长轴方向入射光经 80mm 晶体测得 190~600nm 范围内的透过光谱. 曲线 a 是辐照前的透射; 曲线 b 和 c 分别是经  $\gamma$  射线的 10<sup>6</sup>rad 照射后 3h 和 22×24h 后测得的透射. 未经辐照的样品在 400~600nm 范围内, 其透过率为 90~92%、透过率的损失也可认为是二个表面反射引起. 在这波段范围内没有观察到 Eu<sup>3+</sup> 离子的基态至 <sup>5</sup>D<sub>0,1,2</sub>(585、520、460nm) 吸收. 这 Eu<sup>3+</sup> 在可见区里吸收仅出现在重掺 Eu 的晶体里, 如掺杂 5%Eu 晶体<sup>[3]</sup>. 在 400~322nm, 透过率从 90% 下降到 26%, 并存在 378、350、336、322nm 几个峰. 这估计为 Eu<sup>2+</sup> 的 <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> → 4f<sup>6</sup>5d 跃迁. 另外还有 232nm 吸收以及 203nm 由 Pb<sup>2+</sup> 引起吸收. 从这里看到掺 Eu 的 BaF<sub>2</sub> 和掺 Ce 的 BaF<sub>2</sub> 一样, 在快分量区域里有强的吸收, Ce, Eu 快分量光输出将是非常差. 样品经 10<sup>6</sup>rad 辐照后, 除了透过率降低以外, 透过曲线形状和未辐照样品相同, 透过率降低 10% 左右, 另外, 从样品辐照后 3h 和 22×24h 的透过曲线可看到 BaF<sub>2</sub>:Eu 样品辐

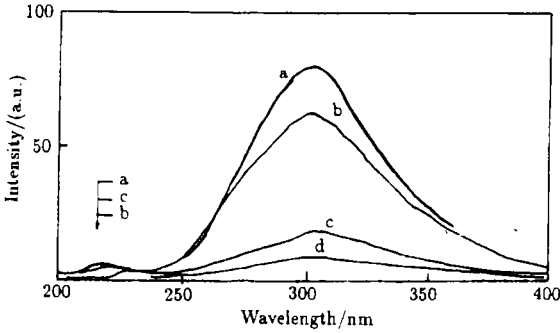


图 4 X 射线激发的未掺和掺镧的 BaF<sub>2</sub> 晶体的发射光谱

Fig.4 Emission spectra of undoped and lanthanum doped BaF<sub>2</sub> crystals excited by X-ray  
 a—undoped BaF<sub>2</sub> grown in vacuum, 20×20×2mm, 20mV  
 b—undoped BaF<sub>2</sub> grown not in vacuum by stock-bager process with deoxidant, φ25×8mm, 20mV  
 c—doped with 1wt% LaF<sub>3</sub>, φ25×13mm, 20mV  
 d—doped with 2wt% LaF<sub>3</sub>, φ25×30mm, 20mV

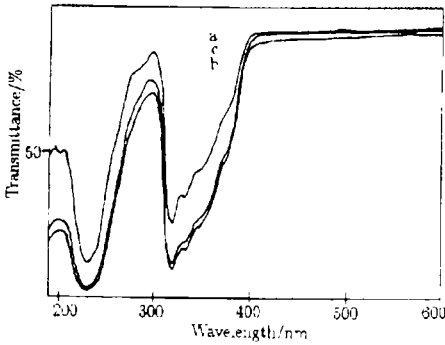


图 6 BaF<sub>2</sub>:100ppm Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 经 10<sup>6</sup>rad 辐照前后透射曲线

Fig.6 Transmission curves of BaF<sub>2</sub>:100ppm Eu before and after 10<sup>6</sup> rad irradiation  
 a—before irradiation; b, c—3h and 22×24h after the end of irradiation. incident path of 80mm

照后时间恢复不明显. 图 7 是尺寸为 φ25×64mm 的 BaF<sub>2</sub>:100ppm Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的 X 射线发光光谱. 显示出一个峰值在 300nm 宽度为 261~325nm 范围的慢分量发射. 与纯的 BaF<sub>2</sub> 比较, 其长波边明显收缩, 发光峰变狭, 由纯的 BaF<sub>2</sub> 的 376nm 变为 BaF<sub>2</sub>:Eu 的 325nm. 这是由于 Eu<sup>2+</sup> 的 <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> → 4f<sup>6</sup>5d 跃迁引起的 400~322nm 范围吸收造成. 另外, 由于 BaF<sub>2</sub>:Eu 柱状晶体在快分量区域里存在强的吸收, 因此观察不到快分量发射. 当采用晶体薄片 (φ25×12mm), 仍可观察到 ~220nm 弱的快分量发光峰, 这是因为晶体变薄后, 在快分量区域自吸收降

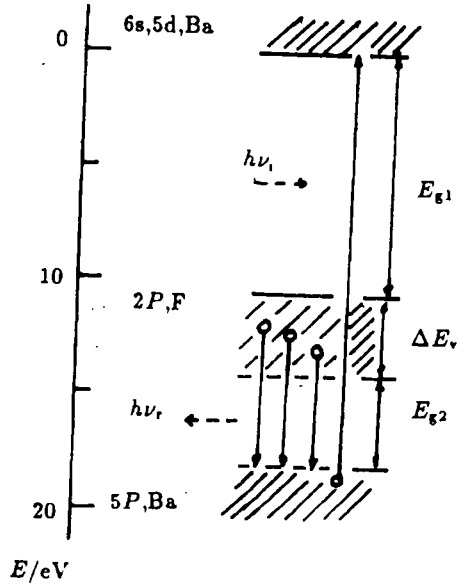


图 5 BaF<sub>2</sub> 晶体能带和可能的跃迁设计图  
 Fig.5 Scheme of energy band of BaF<sub>2</sub> crystal and possible transitions<sup>[7]</sup>

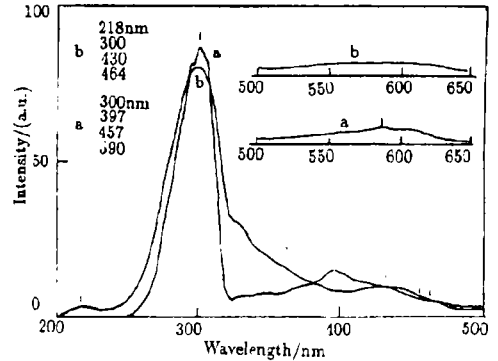


图 7 X 射线激发的 BaF<sub>2</sub>:100ppm Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发射光谱

Fig.7 Emission spectra excited by X-ray in BaF<sub>2</sub>:100ppm Eu  
 a—sample size is φ25×64mm cylinder  
 b—φ25×12mm slice

低造成。同时,慢分量发光峰也增宽。总之,在实际使用时,应注意到实际使用柱状晶体和晶片之间差异。BaF<sub>2</sub>:Eu 晶体除了慢分量发射以外,还观察到峰值在 397nm 宽度为 380~457nm(晶体薄片  $\phi 25 \times 12$ mm 是峰值为 430nm 范围在 400~460nm),以及 590nm 二个宽带弱发射,这二个发射带被归为于 Eu<sup>2+</sup> 离子的 5d → 4f 跃迁。

**致谢** 苏伟堂、潘志雷、王效仙、李敏等同志为本文提供样品

## 参 考 文 献

- [1] Visser R. *et al. IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1991, **38** (2): 178.
- [2] Schotanus P, *et al. IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1987, **NS-34**: 272.
- [3] Woody C L, Levy P W, Kiersted J A. *BNL-42141, DE 89 006179*.
- [4] 沈定中、刘建成、殷之文等: *无机材料学报*, 1992, **7** (3): 257.
- [5] Liang Jiachang, *et al. J. Luminescence*, 1990: 46, 55.
- [6] Dexter D L. *J. Chem. Phys.*, 1953: **21**: 836.
- [7] Rodnyi P A, *et al. J. Luminescence*, 1991, **47**: 281.

## Spectra Properties of BaF<sub>2</sub>:Ce, La, Eu Crystals

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

### Abstract

BaF<sub>2</sub> undoped and doped with cerium, lanthanum and europium in the 100~5000ppm wt range were grown not in vacuum by the stockbarger process used with deoxidant. The growth method with deoxidant possesses the features as follows: crystal growth equipment is simple and growth environment is not in vacuum, this method can realize batch process of large single crystal with transparency. We measured the transmission, excitation and emission spectra excited by X-ray and UV light for these crystals at room temperature. The 1000ppm Ce doped sample has two emission bands excited by X-ray peaked at 307nm and 321nm which are attributed to 5d-4f transitions in Ce<sup>3+</sup> ions with no other Ce ions in their vicinity. New emissions for 5000ppm sample appear in the 326nm to 375nm region peaked at 340nm which caused by same transitions with 5d levels shifted towards lower energy due to interactions with other near Ce ions. The 1000ppm sample has the most luminescence intensity and scintillates at wavelength larger than 300nm. An additional cation La<sup>3+</sup> having a closed outer electron shell weakly affects the core-valence transition (CVT), but considerably reduces the intensity of the slow (exciton) component of the luminescence. The fast/slow ratio of the BaF<sub>2</sub>:1wt%La sample is larger than that of the pure sample. Lanthanum dopant suppresses the slow component and preserves the radiation hardness of undoped BaF<sub>2</sub>. The emission spectrum excited by X-ray in BaF<sub>2</sub>:100ppm Eu exhibits two components: a relatively strong slow decay component of the intrinsic luminescence at 300nm, as well as two characteristic weak emission bands of Eu<sup>2+</sup> ions at 430 and 590nm, but shows essentially no fast component due to their strong self-absorption.

**Key words** BaF<sub>2</sub>:Ce, La, Eu crystals, transmission, emission spectra