

F/Cl 比对 PbFCl 晶体生长和发光性能的影响

张国庆^{1,2}, 杨帆², 吴云涛², 孙丹丹², 商珊珊², 任国浩²

(1. 中国地质大学(武汉), 武汉 430074; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘要: PbFCl 是一种具有双读出功能的闪烁晶体, 性能优异但制备困难。本研究通过调整 PbFCl 原料组份, 探索 F/Cl 摩尔比(F/Cl)对晶体生长、透光和发光性能的影响。实验结果表明, 原料配方中适量富 Cl 有利于生长出透明晶体, 但会加剧解理。组分偏析会使晶胞参数略有改变, 而对物相没有影响。X 射线激发光谱发光峰位不随 F/Cl 比改变而移动。透过光谱显示 PbCl₂ 组份增加, 紫外吸收边会从 300 nm 蓝移至 275 nm 附近, F/Cl 变化不引入新的吸收峰, EWT 计算表明 F/Cl=1:1.25 时晶体的双读出性能最好。

关键词: PbFCl; 组份偏析; 发光; 透光率

中图分类号: O734 文献标识码: A

Influence of F/Cl Ratio on the Crystal Growth and Luminescence Properties of PbFCl Crystals

ZHANG Guo-Qing^{1,2}, YANG Fan², WU Yun-Tao², SUN Dan-Dan², SHANG Shan-Shan², REN Guo-Hao²

(1. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: Lead fluoride chloride (PbFCl) crystal has been proposed for dual readout application as it has excellent properties. In this study, the PbFCl crystals were grown with different F/Cl ratios in the raw materials by modified Bridgman method. It is observed that excessive PbCl₂ in the raw materials is helpful to grow transparent crystals, meanwhile it may enhance the cleavage. The excessive PbF₂ or PbCl₂ only modifies the cell parameters, not the phase of PbFCl crystal. The emission peaks in X-ray excited luminescence spectra do not depend on the F/Cl ratio in the raw materials. The UV cut-off edge of transmittance shifts from 300 nm to 275 nm when extra PbCl₂ was added. According to the emission weighted transmittance of the samples, the crystals grown with F/Cl=1:1.25 in the raw materials show the best dual readout properties among all the samples.

Key words: PbFCl; component segregation; luminescence; transmittance

为了提高强子量能器的能量分辨率, 由美国费米国家实验室的 Para 等提出了均一强子量能器 (homogeneous hadronic calorimeter, HHCAL) 的设计概念, 用来探测微观粒子和微观物理现象, 该量能器计划使用可同时探测闪烁光与切伦科夫光 (Cherenkov) 的双读出辐射探测系统^[1-2]。这个系统要

求所选用的辐射探测材料在高速射线辐照下可同时出射切伦科夫光与闪烁光, 因此探测材料需要满足以下要求: (1) 紫外截止吸收边尽可能短, 至少要小于 300 nm, 以保证出射切伦科夫光的强度; (2) 发出的闪烁光波长要大于 400 nm, 以便从发光波长上有效区分所探测到的切伦科夫光与闪烁光; (3) 发

收稿日期: 2013-05-16; 收到修改稿日期: 2013-07-17

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51102254); 国家自然科学基金(91022028)

National Natural Science Foundation of China (51102254); National Natural Science Foundation of China (91022028)

作者简介: 张国庆(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: zzhangguoqing@gmail.com

通讯作者: 任国浩, 研究员. E-mail: rgh@mail.sic.ac.cn

出的闪烁光衰减时间应该小于 1000 μs , 以利于闪烁光的探测。同时为了减小量能器的尺寸并降低成本, 还要求探测材料密度高($>6.0 \text{ g/cm}^3$)和价格低(价格 ≤ 2 美元/ cm^3)。

根据设计要求^[1], 性能比较接近 HHCAL 要求的候选晶体有 BGO、BSO、 PbWO_4 、 PbFCl 以及 $\beta\text{-PbF}_2$ 等^[3-6]。其中, 氟氯化铅(PbFCl)晶体不仅具有一定强度的闪烁光、较高的密度、较短的吸收边和在大气环境下稳定的物理化学性质, 而且生长成本较低, 因而成为最具有竞争力的候选材料。然而, PbFCl 易氧化和易解理给晶体生长和性能研究带来一定的困难, 相关制备报道甚少^[7-10]。

陈建明等^[11]研究表明, 原料中 PbF_2 和 PbCl_2 两种组分在高温下的不一致挥发所造成的组分偏析对晶体解理会产生不利影响。但其仅研究了组分偏 F 和偏 Cl 的情况对晶体性能的影响, 并没有说明最适合晶体生长的 F/Cl。另外, 陈建明获得的晶体质量有限(存在杂质相), 晶体性能也有可能受到影响。本工作系统地探索了不同 F/Cl 比与晶体生长和发光性能的关系, 研究了不同 F/Cl 比对 PbFCl 晶体双读出性能的影响。

1 实验方法

根据 $\text{PbF}_2\text{-PbCl}_2$ 相图, PbFCl 晶体是 PbF_2 和 PbCl_2 摩尔比为 1:1 时所得到的化合物, 因为 PbFCl 晶体的熔点较低(609°C), 原料组分(尤其是 PbCl_2 组分)易分解挥发, 只能采用坩埚下降法生长。另外, PbFCl 属于双卤化物, 在生长过程中极易被 H_2O 或 O_2 等氧化, 因而生长过程中须采取抗氧化措施。

将 $\text{PbF}_2(99.99\%)$ 和 $\text{PbCl}_2(99.99\%)$ 原料在 80°C 下干燥 2 h 后, 按照表 1 配比分别称取原料, 置于玛瑙研钵中, 边研磨边混合均匀。将混合后的原料和脱氧剂加入铂金坩埚中, 压紧敦实后将坩埚封口。具体生长条件参见文献^[3]。

样品的 XRD 测试采用的是德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪, 扫描步长 0.02° , 每步时间 0.12 s。X 射线激发光谱测试采用本实验室自己搭建的仪器, X 射线管电压 75 kV, 3 mA, 光探测器为 Philips 公司生产的 XP2020 光电倍增管。透过光谱测试用 SHIMADZU 2501PC 型分光光度计。以上测试均在室温下进行。

表 1 晶体生长原料配比

Table 1 The F/Cl ratios in the raw materials

	a	b	c	d	e	f	g
F/Cl	1.05:1	1:1	1:1.1	1:1.2	1:1.25	1:1.3	1:1.4

2 实验结果和讨论

2.1 晶体生长

不同 F/Cl 比生长的晶体照片如图 1 所示, 所得晶体最大尺寸约为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。从图 1 中可以看出, 当原料中 PbF_2 组分过量时, 所得晶体为乳白色不透明块状固体, 解理不发育; 当原料中 PbCl_2 组分增多时, 在晶体的上部可得到透明晶体, 而晶体// (001) 面的解理加剧, 致使所得到的晶体由块状变为板状, 最后成为片状。

2.2 晶体结构

以富 F 组分(F/Cl=1.05:1)和富 Cl 组分(F/Cl=1:1.4)两个样品为研究对象, 取晶体上端相同位置部分研磨后分别测试其 XRD 图谱。与 PbFCl 晶体的标准卡片(PDF 26-0311)对比, 可以发现其衍射谱线和标准卡片一一对应, 说明在所研究的配比中无论原料偏 F 还是偏 Cl, 都能得到具有单一结构的 PbFCl 相, 如图 2 所示。依据图 2 所计算的晶胞参数(表 2)与 PDF 卡片中的晶胞参数一致, 可以推测, 原料配比中偏离化学计量比的多余组分 PbCl_2 或 PbF_2 并没有进入晶体内部, 或以第二相的形式产出,

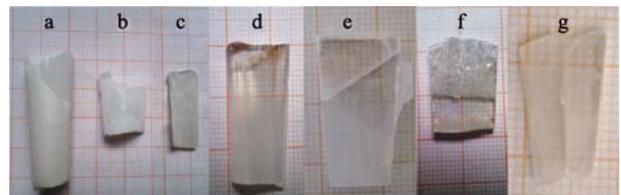


图 1 不同 F/Cl 比的 PbFCl 晶体照片

Fig. 1 PbFCl crystals grown with different F/Cl ratios in the raw materials

(a) F/Cl=1.05:1; (b) F/Cl=1:1; (c) F/Cl=1:1.1; (d) F/Cl=1:1.2; (e) F/Cl=1:1.25; (f) F/Cl=1:1.3; (g) F/Cl=1:1.4

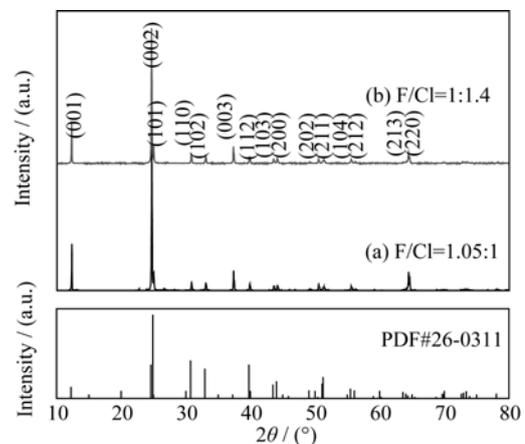


图 2 F/Cl 比 1.05:1(a)和 1:1.4(b)样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of PbFCl samples with F/Cl=1.05:1 (a) and F/Cl=1:1.4 (b)

表 2 不同 PbFCl 晶体的晶胞参数

Table 2 The cell parameters of samples grown with different F/Cl ratios in the raw materials

Samples	a/nm	c/nm	V/nm^3
F/Cl=1.05:1	0.41080	0.71881	0.1213040
F/Cl=1:1.4	0.41040	0.72002	0.1212716
PDF#26-0311	0.41104	0.72325	0.1221959

而是有可能通过挥发或结晶过程的排杂作用而被驱逐到毛坯的尾部或边缘,所以对晶体本身并没有产生明显的不利影响。

已知 PbFCl 晶体的空间群为 $P4/nmm$, 晶胞结构如图 3 所示, 在垂直 c 轴的(001)层面上存在两层相邻的 Cl⁻离子, 由于 Cl⁻离子带负电荷, 相邻的 Cl⁻离子之间存在较大的库伦斥力, 导致晶体极易沿(001)面完全解理。扫描电子显微镜下可以清楚看到 PbFCl 晶体的解理台阶(图 4), 高度发育的解理面极易造成晶体沿解理面开裂, 这是获得大尺寸块状晶体的主要障碍。

当组分中 PbF₂ 组分偏多时, F⁻离子会占据 Cl⁻离子的格位, F⁻-Cl⁻之间的库伦斥力比 Cl⁻-Cl⁻之间的库伦斥力小得多, 因此晶体中 F⁻离子过量会削弱解理的发育程度。而原料为富 Cl 组分时, Cl⁻格位完全由 Cl⁻离子占据, 解理较强。

此外, 因 F⁻离子半径(0.136 nm)比 Cl⁻离子半径(0.181 nm)小很多, 当 PbF₂ 组分过量, 部分 F⁻占据晶格中 Cl⁻的位置, 导致 c 轴方向晶胞参数略微减小, 而 a 轴方向晶胞参数基本没有变化。

2.3 X 射线激发光谱

不同样品的 X 射线激发光谱如图 5 所示。从图 5 可以看出, 当 F/Cl ≥ 1:1 时, 发光强度太弱, 与本底接近而无法看出其峰位。当 F/Cl < 1:1.1 时, X 射线激发光谱的发光峰位位于 390 和 424 nm 附近, 继续

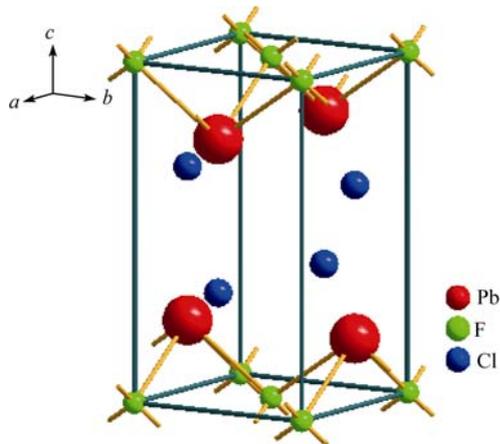


图 3 PbFCl 晶体的结构示意图

Fig. 3 The crystal structure of PbFCl crystal

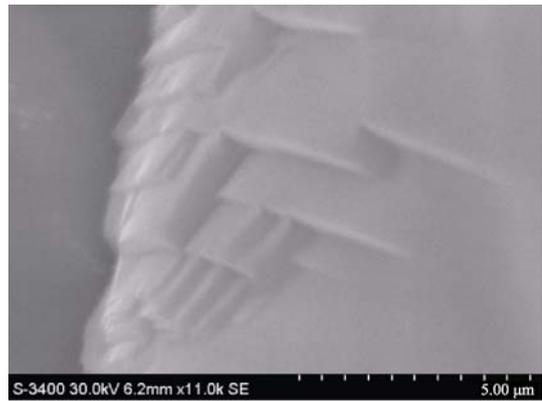


图 4 PbFCl 晶体解理面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of cleavage plane in PbFCl crystal

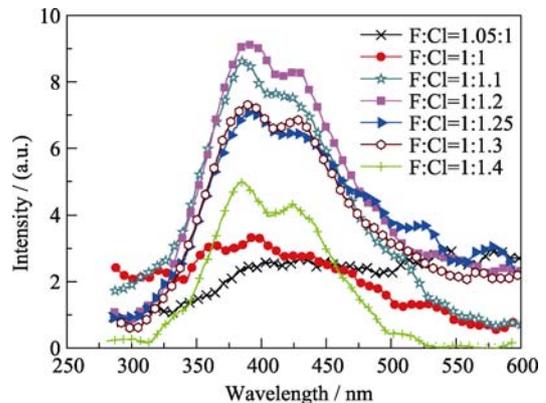


图 5 不同 PbFCl 样品的 X 射线激发光谱

Fig. 5 XEL spectra of the PbFCl crystals grown with different F/Cl ratios in the raw materials

减小 F/Cl 比, 没有出现新的发光峰, 只是发光强度发生变化。当 F/Cl=1:1.2 时, 所制备的样品 X 射线激发发光最强。这与文献[11]报道的配料偏 Cl 组分时得到的晶体发射光谱发生红移有所不同, 这可能与其制备晶体中存在少量 PbF₂ 或 PbCl₂ 杂相有关。

关于 PbFCl 晶体的发光机理, 目前有两种解释。一种是自陷激子(STE)发光: PbFCl 晶体中存在两层相对的 Cl⁻离子, X 射线照射下, 两层相对的 Cl⁻离子捕获一个空穴后形成 V_k心(Cl₂⁻), V_k心再捕获一个电子后形成两个 Cl⁻离子, 同时释放出一个光子完成闪烁发光的过程。这种发光机制曾被广泛用于解释 MF₂(M=Ca, Sr, Ba; X=Cl, Br)类化合物的发光现象。然而, 一般 STE 发光具有较长的衰减时间和较大的斯托克斯位移(Stokes-shift), 这与 PbFCl 晶体较快的衰减时间和较小的斯托克斯位移不符合, 因此 PbFCl 晶体的发光与 Pb²⁺离子有关的可能性更大些。Liu 等^[12-13]认为 Pb²⁺外层有两个 6s² 电子, 在紫外线或 X 射线激发下, 电子从 ¹S₀ 态激发到 ³P₁ 态(6s² ↔ 6s6p), 激发态电子在退激发过程中, 释放出

多余的能量产生光子, 形成了紫外发射带。而蓝光带的发射峰可能与 Pb^{2+} 靠近肖特基缺陷中电子的跃迁有关。

2.4 透光性能与发光强度

取上述 7 个样品沿(001)面方向磨至 0.5 mm, 两面抛光, 测试其透过光谱, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 晶体的透光性能与原料中 F/Cl 比存在很强的依赖性。当原料中 $F/Cl \geq 1:1$ 时, 样品或者完全不透明, 透过率几乎为 0; 或者吸收边位于 320 nm 附近。当原料组分的 $F/Cl=1:1.1$ 时, 得到的样品不仅透过率明显提高, 而且吸收边紫移至 275 nm 附近。随后继续增加 $PbCl_2$ 组分所占的比例, 吸收边不再发生变化, 基本稳定在 275 nm, 当 $F/Cl=1:1.25$ 时, 700 nm 处的透过率接近 80%, 随后随 F/Cl 的减小而下降。

HHCAL 要求晶体具有双读出功能, 为了同时比较晶体对闪烁光和切伦科夫光的透过情况, 本研究引用发射权重透过率——EWT(emission weighted transmittance)这一参数来评价晶体的透过率与发光的关系^[14-15]:

$$EWT = \frac{\int T(\lambda) E_m(\lambda) d\lambda}{\int E_m(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

式中 $T(\lambda)$ 为透过率, $E_m(\lambda)$ 为发光强度。

根据晶体的 X 射线激发光谱得到的闪烁光发光强度和波长的关系, 可以很容易计算闪烁发光的 EWT。

根据弗兰克(Frank)和塔姆(Tamm)理论计算, 电荷为 Z 的带电粒子在单位长度的介质中产生的切伦科夫光的能量为:

$$\frac{dW}{dl} = \frac{Z^2 e^2}{c^2} \int (1 - \frac{1}{\beta^2 n^2}) \omega \cdot d\omega \quad (2)$$

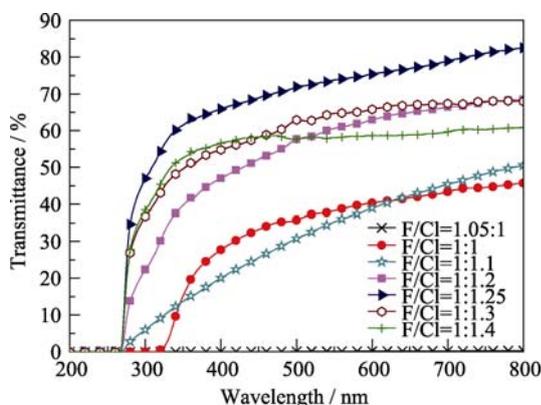


图 6 不同 F/Cl 晶体的透过光谱(厚度 0.5 mm)
Fig. 6 Transmittance of the PbFCl crystals grown with different F/Cl ratios in the raw materials (Thickness=0.5 mm)

其中 $\omega=2\pi c/\lambda$ 是辐射频率, λ 是波长, dW/dl 表示粒子在单位长度介质中所辐射的能量。如粒子穿过介质的总长度为 l , 则它所辐射的总能量为:

$$\left(\frac{dW}{dl}\right)_\lambda = 4\pi^2 z^2 e^2 \sin^2 \theta \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{1}{\lambda} d\left(\frac{1}{\lambda}\right) \quad (3)$$

由于积分前面的是一个常数, 而常数对积分的比值不产生影响, 因此切伦科夫光的强度和波长的平方成反比。对公式(3)中的常数进行假定, 然后根据公式(1), 分别计算不同样品切伦科夫光的 EWT。

与透过率相比, EWT 更能充分说明晶体透过率与发光强度的关系。不同样品的闪烁光和切伦科夫光的 EWT 如图 7 所示, 从图中可以看出, 当 $F/Cl=1:1.25$ 时, 晶体闪烁光的 EWT 和切伦科夫光的 EWT 都最大, 说明此配方生长的晶体具有较强的闪烁光和切伦科夫光透过能力。

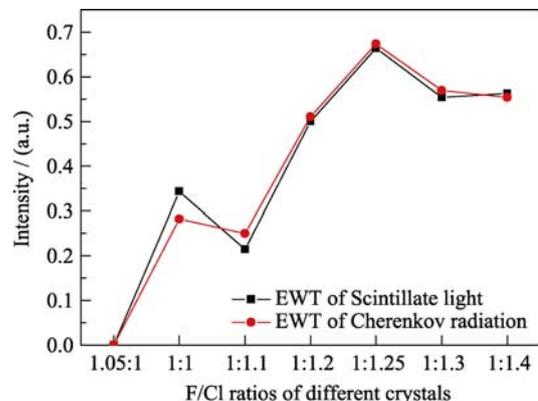


图 7 不同 F/Cl 样品闪烁光与切伦科夫光 EWT
Fig. 7 EWT values of PbFCl crystals grown with different F/Cl ratios in the raw materials

3 结论

采用坩埚下降法生长了不同 F/Cl 比的 PbFCl 晶体, 并对晶体的完整程度和晶体的发光性能进行了比较研究, 发现在所研究的 F/Cl 比变化范围内均能得到单一结构的 PbFCl 相晶体。只是富 F 原料不利于生长出透明晶体, 而 $PbCl_2$ 组分过量会导致晶体严重解理, 以致难以得到大块晶体。不同样品的 X 射线激发的发光峰位基本一致。通过闪烁光和切伦科夫光的 EWT 计算, 证明 $F/Cl=1:1.25$ 时晶体的双读出性能比较符合 HHCAL 的要求, 是获得高质量 PbFCl 晶体的最佳 F/Cl。

参考文献:

[1] Behnke T. The international linear collider. *Fortschritte Der Physik-Progress of Physics*, 2010, **58(7/8/9)**: 622-627.

- [2] Deptuch G, Christian D, Hoff J, *et al.* A vertically integrated pixel readout device for the vertex detector at the international linear collider. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2010, **57(2)**:880–890.
- [3] 陈建明. 氟氯化铅晶体的生长及闪烁性能研究. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2004.
- [4] Ishii M, Harada K, Hirose Y, *et al.* Development of BSO ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) crystal for radiation detector. *Optical Materials*, 2002, **19(1)**: 201–212.
- [5] Gevay G. Growth and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single-crystals. *Progress in crystal Growth and Characterization of Materials*, 1987, **15(3/4)**: 145–186.
- [6] Xie Jianjun, Yuan Hui, Yang Peizhi, *et al.* Characterization of optical properties on large-size PbWO_4 : Y crystals grown by modified Bridgman method. *Optical Materials*, 2006, **28(3)**: 266–270.
- [7] Schoonma J, Dirksen G J, Blasse G. Anisotropic conductivity of PbFCl . *Journal of Solid State Chemistry*, 1973, **7(3)**: 245–249.
- [8] Somaiah K, Moinuddin Syed Riaz. Growth and glow curves of PbFCl crystals. *Journal of Materials Science Letters*, 1987, **6(4)**: 417–419.
- [9] Chen Jianming, Shen Dingzhong, Mao Rihua, *et al.* Crystal growth of PbFCl by modified Bridgman method. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **250(3/4)**: 393–396.
- [10] Chen Jianming, Shen Dingzhong, Ren Guohao, *et al.* A high-density inorganic scintillator: lead fluoride chloride. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2004, **37(6)**: 938–941.
- [11] Chen Jianming, Shen Dingzhong, Zhang Haibin, *et al.* Study of effects of F/Cl ratio on crystal growth and X-ray excited luminescence of PbFCl . *Journal of Crystal Growth*, 2004, **263(1-4)**: 431–435.
- [12] Liu Bo, Shi Chaoshu, Yin Min, *et al.* Electronic, optical and luminescent properties of PbFCl single crystal. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, **17(33)**: 5087–5094.
- [13] Liu Bo, Shi Chaoshu, Qi Zeming, *et al.* Luminescence spectra of PbFCl single crystal under the excitation of synchrotron radiation VUV-UV. *Journal of Luminescence*, 2005, **115(1/2)**: 39–44.
- [14] Yang Fan, Mao Rihua, Zhang Liyuan, *et al.* A study on radiation damage in BGO and PWO-II crystals. *Journal of Physics: Conference Series*, 2012, **404(1)**: 1–8.
- [15] Mao Rihua, Zhang Liyuan, Zhu Renyuan, *et al.* Quality of mass-produced lead tungstate crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2004, **51(4)**: 1777–1783.