

Eu²⁺掺杂 KCaCl₃晶体的生长及发光性能

李 嫚 耿巨峰 王昊宇 杨晨乐 潘尚可 潘建国*

(宁波大学材料科学与化学工程学院,浙江省光电探测材料及器件重点实验室,宁波 315211)

摘要: 通过坩埚下降法生长出不同物质的量分数Eu²⁺掺杂的KCa_{1-x}Eu_xCl₃(x=0.005、0.01、0.02、0.03、0.05)单晶,并对晶体进行了X射线粉末衍射、热重、透过率、光致发光光谱、衰减时间、X射线激发发射光谱等测定。通过相图及结构分析,判断出该晶体为一致熔融化合物,并得出其为正交结构,晶胞参数为a=0.756 04 nm, b=1.048 23 nm, c=0.726 57 nm,空间群为Pnma(62)。在紫外光的激发下,晶体在434 nm左右有一个宽的发射峰,对应于Eu²⁺的4f⁶5d¹→4f⁷跃迁;光致衰减时间1.473 μs,晶体在X射线激发下的发光强度随Eu²⁺离子浓度增加而增强。

关键词: KCaCl₃:Eu; 坩埚下降法; 光致发光; X射线发光

中图分类号: O614.33*8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2021)03-0443-05

DOI: 10.11862/CJIC.2021.049

Growth and Luminescence Properties of Eu²⁺ Doped KCaCl₃ Crystal

LI Man GENG Ju-Feng WANG Hao-Yu YANG Chen-Yue PAN Shang-Ke PAN Jian-Guo*

(Key Laboratory of Photoelectric Detection Materials and Devices of Zhejiang Province,

School of Materials Science & Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract: Single crystals of KCa_{1-x}Eu_xCl₃ (x=0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05) doped with different Eu²⁺ ion molar fractions have been grown successfully by Bridgman-Stockbarger technique. The crystals were characterized by powder X-ray diffraction, thermogravimetry, transmittance, photoluminescence spectrum, decay time and X-ray excitation emission spectrum. Through phase diagram and structure analysis, the crystal is regarded as a congruent compound and belongs to orthorhombic system. The unit cell parameters are determined as: a=0.756 04 nm, b=1.048 23 nm, c=0.726 57 nm, space group: Pnma(62). Under the excitation of ultraviolet light, the crystal exhibited a broad emission around 434 nm, which can be attributed to the 4f⁶5d¹→4f⁷ transition of Eu²⁺. The result exhibited that the emission spectra with the maximum which position was shifted from 427 to 436 nm with the increase of Eu²⁺ doped concentration. The photoluminescence decay time was 1.473 μs, moreover, the intensity of X-ray luminescence spectra continued to increase with the Eu²⁺ ion concentration.

Keywords: KCaCl₃:Eu; Bridgman technique; photoluminescence; X-ray luminescence

稀土卤化物闪烁晶体是指以稀土卤化物为主要组成或以稀土离子为激活剂,在吸收高能射线(X射线、γ射线)或高能粒子后,发出紫外或可见光的晶体材料,也是人们研究得最早的一类闪烁材料,因具有优异的高能射线发光性能而被人们所熟知,如LaBr₃:Ce^[1]、NaI:Tl^[2]、SrI₂:Eu^[3]等。但由于此类化

合物原材料昂贵且极易潮解,限制了其更广泛的应用。探索其他低成本、发光性能良好的闪烁材料成为人们研究的热点。

近年来,Eu²⁺掺杂的复合稀土卤化物引起人们极大的兴趣,此类复合稀土卤化物由碱金属和碱土金属以一定化学计量比混合生长制得,它能在一定

收稿日期:2020-08-08。收修改稿日期:2020-11-20。

国家自然科学基金(No.61775108,61875096)资助。

*通信联系人。E-mail:panjianguo@nbu.edu.cn

程度上弥补单稀土卤化物生长难度大、易潮解等缺点。其中较为典型的当属 AMX_3 型和 AM_2X_5 型化合物^[4-8](A=碱金属, M=碱土金属, X=Cl、Br、I), 其利用 Eu^{2+} 取代碱土金属离子晶格格位, 从而产生可见光波段高效率的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 发光。如美国田纳西大学 Loyd 等生长制得的大尺寸的 $KCaI_3:Eu^{[9]}$ 和 $KSr_2I_5^{[10]}$ 单晶, 它们都具备十分优异的闪烁发光性能, 如高光产额、快衰减和强发光效率等, 有望在医学成像、安全检查、高能物理等领域取得广泛应用。对于 $KCaX_3:Eu$ 型化合物(X=Cl、Br、I), $KCaBr_3:Eu$ 和 $KCaI_3:Eu$ 近年来均有文献报道, 而 $KCaCl_3:Eu$ 化合物的生长及闪烁发光性能的研究却未有报道。我们结合研究热点, 采用低廉原料 KCl 和 $CaCl_2$, 通过坩埚下降法生长 $KCaCl_3:Eu$ 单晶, 并对其发光性能进行了研究, 希望得到一种在射线激发下具备优良发光性能的闪烁晶体材料。

1 实验部分

1.1 晶体生长

将购买来的 KCl($\geq 99.99\%$)粉末、 $CaCl_2$ ($\geq 99.99\%$)粉末和 $EuCl_2$ ($\geq 99\%$)粉末按照一定的化学计量比, 在手套箱中(水蒸气、氧压力小于 10^{-6} Pa)称量, 然后置于玛瑙研钵中充分研磨, 装入内径 12 mm 的石英坩埚中。为了更好的成核, 选用带有锥形尖端的石英坩埚。将装好原料的坩埚从手套箱中取出, 置于管式炉中边抽真空边加热。温度由室温升温到 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 加热 2 h, 以除去前驱体中残留的水分, 接着用氧气-乙炔火焰枪对石英坩埚进行密封。密封后的坩埚放入马弗炉中加热煅烧到 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 24 h 进行固相合成, 得到 $KCaCl_3:Eu$ 多晶料。装有多晶料的坩埚放入下降炉中进行单晶生长, 经过多次工艺参数的优化, 设置接种温度为 $742\text{ }^\circ\text{C}$, 下降速度为 $8\text{ mm}\cdot\text{d}^{-1}$, 冷却速度设置为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 。最后所得样品按掺杂的 Eu^{2+} 物质的量分数标记为 $KCa_{1-x}Eu_xCl_3$ ($x=0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$)。

1.2 性能测试

使用德国 Bruker D8 Focus 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪对样品进行测试, 该仪器采用 $Cu\ K\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073\text{ nm}$)为激发源, X 射线管的工作电压为 40 mV, 工作电流为 40 mA, 扫描范围在 $5^\circ\sim 80^\circ$ 。采用 Netzsch STA 2500 型热重分析(TGA)仪对样品进行热分析, 整个过程在氮气气氛保护下, 以 $10.0\text{ }^\circ\text{C}\cdot$

min^{-1} 的速率由室温升到 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 。使用 Lambda 950 型分光光度计对抛光好的晶体进行透过率测定。室温下的光致发光光谱由日本 Hitachi 公司生产的 F4600 型荧光分光光度计测得, Xe 灯作为光源, 晶体被密封在石英比色皿中以防止潮解, 测试条件为: 5 nm 狭缝宽度, $240\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 扫数。光致衰减曲线由 FL3-111 荧光光度计测试得到。X 射线激发发射光谱则是利用自主搭建的 X 射线激发发射谱仪测得, 钨靶作为激发源, 扫描波长范围为 $200\sim 600\text{ nm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

坩埚下降法生长出的 $KCa_{0.99}Eu_{0.01}Cl_3$ 晶体的 XRD 图如图 1 所示, 晶体的 XRD 峰与标准 $KCaCl_3$ 的 PDF 卡片完全吻合且无多余杂峰, 说明该晶体为纯的 $KCaCl_3$ 单晶。将 XRD 数据导入到 jade 6.0 进行拟合计算, 得出晶体为正交晶系, 晶胞参数为 $a=0.756\ 04\text{ nm}$, $b=1.048\ 23\text{ nm}$, $c=0.726\ 57\text{ nm}$, 空间群为 $Pnma(62)$ 。

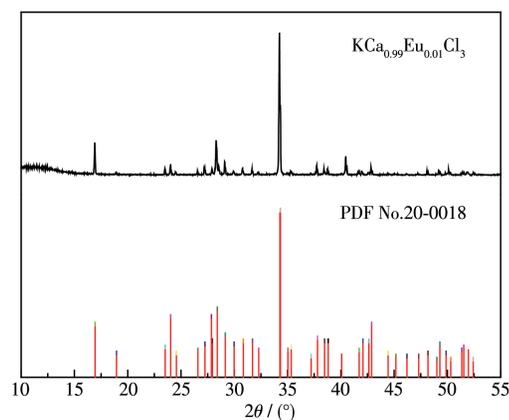


图1 $KCaCl_3:Eu$ 晶体的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of $KCaCl_3:Eu$ crystal

在氮气气氛保护下得到的 $KCa_{0.99}Eu_{0.01}Cl_3$ 晶体的 TG/DTA 曲线如图 2 所示。在升温阶段, 72 和 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 处有 2 个弱的吸热峰, 分别对应于 1.7% 和 2.3% 的失重率, 推测第一个吸热峰为晶体在测试前暴露于空气中吸水后脱去吸附水所致, 第二个吸热峰为脱去结晶水所致。随着温度的升高, 在 $742\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个大的吸热峰, 结合 KCl-CaCl₂ 二元相图^[11]可知该峰对应晶体的熔点。在降温阶段, $697\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个明显的放热峰, 为晶体的凝固点, 该晶体的过冷度 $\Delta=45\text{ }^\circ\text{C}$ 。TG/DTA 曲线表明, $KCaCl_3:Eu$ 晶体为一致熔融化合物, 且无相变, 适合用坩埚下降法生长。

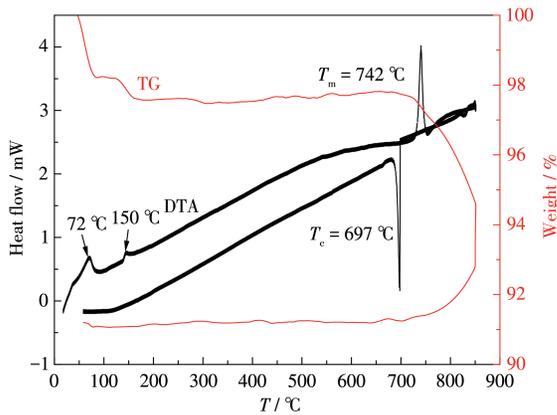


图2 KCa_{0.99}Eu_{0.01}Cl₃晶体的TG/DTA曲线
Fig.2 TG/DTA curves of KCa_{0.99}Eu_{0.01}Cl₃ crystal

2.2 单晶样品

采用内径为12 mm的石英坩埚,利用坩埚下降法成功地生长出不同浓度Eu²⁺掺杂的KCaCl₃晶体,得到的晶体呈透明状且无包裹物。从坩埚中敲出未经处理的晶体如图3a所示,经切割抛光后的晶体如图3b所示。可以看出晶体具有较为良好的光学透明度且略带紫罗兰色,后者是Eu²⁺吸收自然光后被激发所致^[12]。

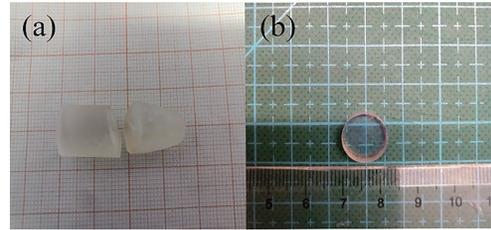


图3 (a)未处理的KCa_{0.99}Eu_{0.01}Cl₃单晶;(b)切割抛光后的Φ10 mm×5 mm KCa_{0.99}Eu_{0.01}Cl₃单晶
Fig.3 (a) Untreated KCa_{0.99}Eu_{0.01}Cl₃ crystal; (b) Cut and polished Φ10 mm×5 mm KCa_{0.99}Eu_{0.01}Cl₃ crystal

单晶的透过光谱如图4a所示,440 nm处晶体的透过率接近40%,随着波长的增加透过率逐渐增大,800 nm处可达65%。吸收边位于440 nm处,对应于Eu²⁺激活的KCaCl₃的光学吸收带。图4b为Tauc曲线,用于计算晶体的理论光学带隙值,计算公式^[13]: $(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$,其中 α 为吸收系数, A 是常数, $h\nu$ 为光子能量, E_g 是光学带隙能, n 是指数。AM₂X₅类晶体为间接跃迁^[14],这里 n 值取2,由 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图,作切线与 x 轴交点即为晶体的理论带隙值。如图4b所示,KCa_{0.99}Eu_{0.01}Cl₃单晶的理论间接带隙值为2.89 eV。

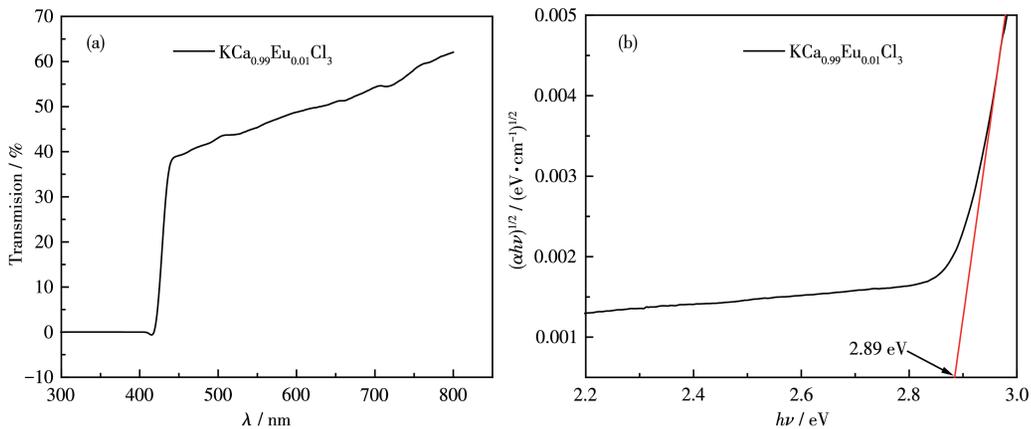


图4 (a)厚度为5 mm的KCa_{0.99}Eu_{0.01}Cl₃单晶的光学透过率;(b)KCa_{0.99}Eu_{0.01}Cl₃单晶间接带隙的Tauc曲线
Fig.4 (a) Optical transmittance of KCa_{0.99}Eu_{0.01}Cl₃ single crystal with a thickness of 5 mm; (b) Tauc plot for calculation of indirect energy band gap of KCa_{0.99}Eu_{0.01}Cl₃ single crystal

2.3 光学性能

2.3.1 光致发光光谱

室温下测得晶体样品的激发光谱(左)和发射光谱(右)如图5所示(纵坐标采用归一化)。图5中插图为Eu²⁺在KCaCl₃晶格中的能级跃迁示意图。晶体中存在2种激发态:4f内层激发态⁶P_{7/2}和4f⁶5d¹激发态,KCaCl₃:Eu晶体中的允许跃迁为最低激发态(4f⁶5d¹)→基态(4f⁷)。由于5d电子裸露在最外层,易

受到晶体场的影响,被分裂成 e_g 和 t_{2g} 轨道。当监测波长为434 nm时,可以观察到250~420 nm范围内宽的激发带(左),该激发带包括2个明显的峰,分别位于396和412 nm。这2个峰来自Eu²⁺5d能级分裂的2个激发态能级: e_g 和 t_{2g} 。对于低对称性的晶系,如正交晶系,在晶体场的影响下,三重简并 t_{2g} 轨道会继续分裂成3个能级轨道,二重简并 e_g 轨道会分裂成2个轨道^[15]。对激发谱进行高斯拟合,得到5个

峰(如图5中数字1~5所标注),分别位于317、364、396、397和418 nm处。这5个峰分别对应于三重简并 t_{2g} 和二重简并 e_g 轨道的分裂。使用396 nm激发波长激发,会在434 nm处产生一个尖锐的发射峰(图5右),半高宽(FWHM)为19 nm,该发射峰对应于 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁。该晶体的光致发光光谱中激发峰(左)和发射峰(右)存在重叠现象,归因于自吸收和辐射陷阱效应,这与之前的报道类似^[16]。

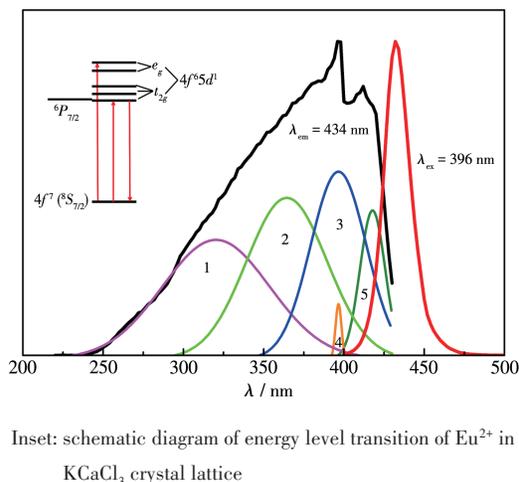


图5 $\text{KCa}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Cl}_3$ 单晶的激发(左)和发射(右)光谱
Fig.5 Excitation (left) and emission (right) spectra of $\text{KCa}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Cl}_3$

紫外光激发下,不同 Eu^{2+} 浓度掺杂的 $\text{KCa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Cl}_3$ ($x=0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$)晶体的发射光谱如图6所示。从图中可以看出,掺杂的晶体均在430 nm左右有一个尖锐的发射峰(0.005、0.01、0.02、0.03和0.05掺杂对应的最大峰位置分别为427、431、434、434和436 nm)。随着 Eu^{2+} 浓度的增加,发射峰的强度不断增大,发射峰的最大值向长

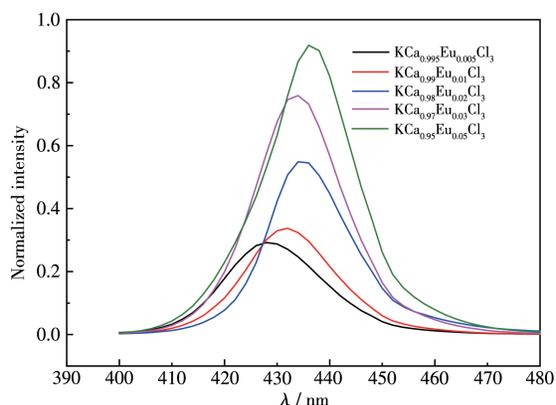


图6 不同 Eu^{2+} 浓度掺杂的 KCaCl_3 晶体的发射光谱
Fig.6 Emission spectra of KCaCl_3 crystals doped with different Eu^{2+} concentrations

波方向移动。这可能是由于半径较大的 Eu^{2+} 进入基质晶格取代半径较小的 Ca^{2+} 后,致使晶格膨胀,晶体场劈裂强度变大, $5d$ 轨道能级重心下降,从而使得发射波长相对向长波方向移动^[17],且掺杂浓度越高,移动越明显。

$\text{KCa}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Cl}_3$ 晶体在434 nm监测波长下得到的衰减曲线如图7所示。采用双指数进行拟合,快衰减时间为1.65 μs ,占总光发射的84.70%;慢衰减时间为 (0.49 ± 0.007) μs ,占总光发射的15.30%。利用公式计算得到平均衰减时间为1.473 μs 。该晶体具有快速的衰减性能。

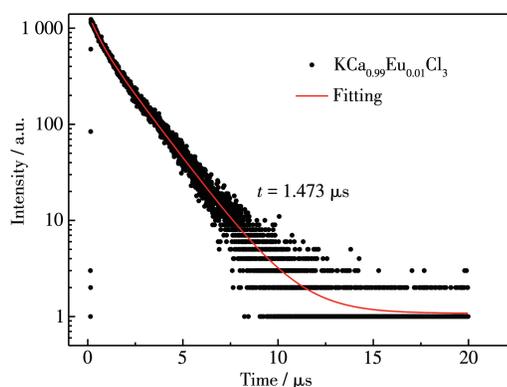


图7 $\text{KCa}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Cl}_3$ 晶体的光致衰减曲线
Fig.7 Fluorescence decay curve of $\text{KCa}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Cl}_3$ crystal

2.3.2 X射线荧光光谱

图8a为 Eu^{2+} 掺杂的 $\text{KCa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Cl}_3$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$)单晶的X射线激发发射光谱。未掺杂的晶体没有出现发射峰,掺杂的晶体均在430 nm左右有一个尖锐的发射峰,这与X射线感蓝胶片的光谱灵敏度匹配良好。随着掺杂浓度的增加,发射峰的峰强度不断增大,发射峰最大值向长波方向移动,这种红移现象也发生在另一些 Eu^{2+} 掺杂的碱金属、碱土金属卤化物上,如 CsSrCl_3 ^[18]。

CdWO_4 晶体的X射线吸收系数大,发光效率高。将 $\text{KCa}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Cl}_3$ 晶体和同尺寸的 CdWO_4 晶体进行X射线激发发射光谱对比。如图8b所示, Eu^{2+} 掺杂浓度为0.005的晶体的发光强度大于 CdWO_4 晶体的发光强度,结合图8a,说明 Eu^{2+} 掺杂的 KCaCl_3 晶体具备相对优异的X射线发光性能。同时,稀土掺杂的发光材料对X射线吸收效率更高,将X射线转换为可见光辐射的效率也更高,实际应用中能明显地降低X射线的辐照剂量,减少X射线对人体的辐射伤害。

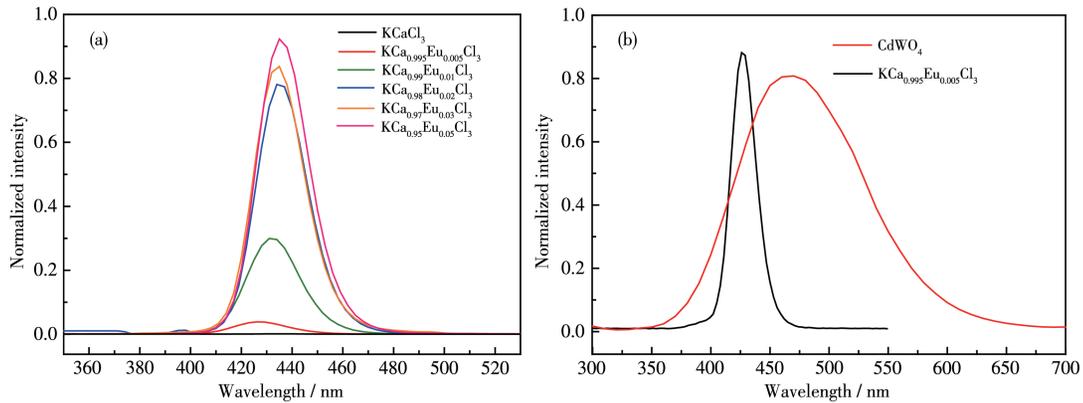


图8 (a)不同Eu²⁺浓度掺杂的KCaCl₃晶体的X射线激发发射光谱;(b)KCa_{0.995}Eu_{0.005}Cl₃晶体和CdWO₄晶体的X射线激发发射光谱

Fig.8 (a) X-ray stimulated luminescence spectra of KCaCl₃ crystals doped with different Eu²⁺ concentrations; (b) X-ray stimulated luminescence spectra of KCa_{0.995}Eu_{0.005}Cl₃ crystal and CdWO₄ crystal

3 结 论

采用低廉的KCl和CaCl₂原料成功地生长出了透明无裂纹的KCaCl₃:Eu单晶,对其生长及光学性能进行了研究。结果表明:KCaCl₃:Eu为一致熔融化合物,适合用坩埚下降法进行生长,同时该晶体具有良好的光致发光性能及优越的X射线发光性能,无论在医疗卫生、信息显示还是辐射探测领域都具备较大的应用潜力。

参考文献:

- [1] Higgins W M, Churilov A, van Loef E, Glodo J, Squillante M, Shah K. *J. Cryst. Growth*, **2008**,**310**(7/8/9):2085-2089
- [2] Bourret-Courchesne E D, Bizarri G A, Borade R, Gundiah G, Samulon E C, Yan Z, Derenzo S E. *J. Cryst. Growth*, **2012**,**352**(1):78-83
- [3] Hawrami R, Glodo J, Shah K S, Cherepy N, Payne S, Burger A, Boatner L. *J. Cryst. Growth*, **2013**,**379**:69-72
- [4] Rebrova N V, Grippa A Y, Pushak A S, Gorbacheva T E, Pedash V Y, Maly T S, Andyushchenko L A, Vistovskyy V V, Cherginets V L. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **2019**,**927**:214-218
- [5] Gokhale S S, Loyd M, Stand L, Lindsey A, Swider S, Zhuravleva M, Melcher C L. *J. Cryst. Growth*, **2016**,**452**:89-94
- [6] Loyd M, Lindsey A, Wu Y T, Stand L, Folsom M, Rutstrom D, Koschan M, Melcher C L, Zhuravleva M. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **2019**,**914**:8-14
- [7] Rebrova N V, Grippa A Y, Pushak A S, Gorbacheva T E, Pedash V Y, Viagin O G, Cherginets V L, Tarasov V A, Vistovskyy V V, Vaskiv A P, Myagkota S V. *J. Cryst. Growth*, **2017**,**466**:39-44
- [8] Borade R, Bourret-Courchesne E, Derenzo S. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **2011**,**652**(1):260-263
- [9] Lindsey A C, Zhuravleva M, Stand L, Wu Y T, Melcher C L. *Opt. Mater.*, **2015**,**48**:1-6
- [10] Stand L, Zhuravleva M, Lindsey A, Melcher C L. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **2015**,**780**:40-44
- [11] Clark R P, Reinhardt F W. *Thermochim. Acta*, **1975**,**12**:309-314
- [12] Rebrova N V, Grippa A Y, Boiaryntseva I A, Berastegui P, Gorbacheva T E, Pedash V Y, Galkin S N, Kononets V V, Datsko Y N, Cherginets V L. *J. Alloys Compd.*, **2020**,**816**:152594
- [13] Meinert M, Reiss G. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2014**,**26**(11):115503
- [14] Kang B, Fang C M, Biswas K. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2016**,**49**(39):395103
- [15] Seo H J, Zhang W S, Tsuboi T, Doh S H, Lee W G, Kang H D, Jang K W. *J. Alloys Compd.*, **2002**,**344**(1/2):268-271
- [16] Cherginets V L, Rebrova N V, Grippa A Y, Datsko Y N, Ponomarenko T V, Pedash V Y, Kosinov N N, Tarasov V A, Zelenskaya O V, Zenya I M, Lopin A V. *Mater. Chem. Phys.*, **2014**,**143**(3):1296-1299
- [17] 张天之, 苏锵, 王淑彬. *发光学报*, **1999**,**20**(2):170-175
ZHANG T Z, SU Q, WANG S B. *Chinese Journal of Luminescence*, **1999**,**20**(2):170-175
- [18] Cherginets V L, Grippa A Y, Rebrova T P, Datsko Y N, Ponomarenko T V, Rebrova N V, Kosinov N N, Tarasenko O A, Dolzhenko Y I, Zelenskaya O V. *Funct. Mater.*, **2012**,**19**:187-191