

# 铈离子掺杂浓度对氯化镧( $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ )闪烁晶体 发光性能的影响\*

任国浩<sup>1)†</sup> 裴钰<sup>2)</sup> 吴云涛<sup>1)</sup> 陈晓峰<sup>1)</sup> 李焕英<sup>1)</sup> 潘尚可<sup>1)</sup>

1)(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

2)(国巨电子(中国有限公司), 苏州 215000)

(2013年7月24日收到; 2013年11月5日收到修改稿)

本文采用垂直 Bridgman 法, 分别生长了未掺杂  $\text{LaCl}_3$  和掺有不同浓度  $\text{CeCl}_3$  的  $\text{LaCl}_3$  闪烁晶体, 并对它们的透光性质、发光性质和光衰减特性进行了测试和对比分析. 发现未掺杂  $\text{LaCl}_3$  晶体的吸收边位于 215 nm 附近, 本征发射峰为 405 nm, 衰减时间在 1  $\mu\text{s}$  以上. 该发光属于纯氯化镧晶体的自陷激子发射, 但随着  $\text{CeCl}_3$  掺杂浓度的提高, 源于自陷激子 (STE) 的本征发射强度逐渐降低,  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  晶体中的吸收边逐渐红移至 300 nm, 由  $\text{Ce}^{3+}$  中心所产生的  $5d \rightarrow 4f$  发射逐渐增强, 其衰减时间加快至  $\sim 20$  ns. 这种现象被解释为  $\text{LaCl}_3$  晶格中的自陷激子向  $\text{Ce}^{3+}$  离子发光中心的能量传递作用所致.

**关键词:** 氯化镧, 发光性能, 掺杂效应, 能量传递

**PACS:** 78.55.Fv, 78.70En

**DOI:** 10.7498/aps.63.037802

## 1 引言

卤化物闪烁晶体是一类非常重要的光功能晶体材料. 但在上个世纪, 用作闪烁晶体的卤化物主要是碱金属或碱土金属的卤化物, 如掺铊碘化钠 ( $\text{NaI:Tl}$ )、掺铊碘化铯 ( $\text{CsI:Tl}$ ) 和氟化钡 ( $\text{BaF}_2$ ) 等. 1999 年, Guillot 等发现铈掺杂氯化镧 ( $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ ) 是一种性能优异的新型闪烁晶体<sup>[1]</sup>, 从而揭开了稀土卤化物用作闪烁晶体的新篇章. 之后相继诞生了  $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ ,  $\text{LuI}_3:\text{Ce}$  和  $\text{GdI}_3:\text{Ce}$  等, 其优异的闪烁性能迅速受到高度重视.

$\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  晶体属于六方晶系, 空间群为  $P6_3/m$ , 密度为  $3.86 \text{ g/cm}^3$ . 其光输出为 49000 ph/MeV (光子数/兆电子伏特), 能量分辨率为 3.1%, 衰减时间为 26 ns, 时间分辨率达 224 ps<sup>[2]</sup>, 在经受高达 3 kGy 的  $\gamma$  射线辐照后几乎没有出现任何损伤, 如此优异的闪烁性能在无机化合物中是非常少见的<sup>[3]</sup>. 在能量为 60 keV 到 1275 keV 的  $\gamma$

射线源激发下, 光输出的非线性响应系数为 7%<sup>[4]</sup>, 远远优于  $\text{LSO}:\text{Ce}$  晶体 (35%),  $\text{NaI:Tl}$  晶体 (15%) 和  $\text{CsI:Tl}$  (20%). 与目前已经商用的闪烁晶体相比, 它不仅光输出高、衰减时间快、能量分辨率和时间分辨率好, 而且具有非常低的非线性能量响应等优势, 因而有望应用于低剂量辐射探测的核医学成像——SPECT、安全检查、地质勘探、环境检测、核扩散检查等方面<sup>[5]</sup>. 据报道, 法国 Sain-Gobain 公司已经能够生长出  $\phi 4 \times 6$  英寸的  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  晶体, 成为世界上惟一能够批量提供  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  闪烁晶体探测器的供应商<sup>[6]</sup>.

在对晶体发光性能和发光机理进行研究时, Shah 等发现  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  晶体存在快 (350 nm)、慢 (430 nm) 两个发光分量, 而且这两个发光分量的发光强度对 Ce 离子的掺杂浓度具有非常大的依赖性<sup>[4]</sup>. van Loef 等不仅观察到了类似的现象, 而且还发现  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  晶体的发光强度和衰减时间对温度也有强烈的依赖性, 但对这两个发光分量以及它们与 Ce 离子掺杂浓度之间的内在关系一直缺乏合

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50672109, 91022028) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: rgh@mail.sic.ac.cn

的解释<sup>[7]</sup>. 由于快发光分量的实际应用价值远远超过慢发光分量, 为了最大限度地提高快分量所占比例, 必须揭示这两者之间的内在联系. 为此, 本文不仅制备了不掺杂, 即纯的  $\text{LaCl}_3$  晶体, 而且制备了掺杂不同浓度 Ce 离子的  $\text{LaCl}_3$  晶体, 通过对它们的晶体结构、透射光谱和荧光光谱的测试和对比, 探索 Ce 离子的掺杂浓度对  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  晶体闪烁性能的影响, 阐明其内在发光机理, 进而求得最佳的掺杂浓度. 以期对于该晶体的生长和应用提供理论依据.

## 2 实验

氯化镧晶体的熔点只有  $859\text{ }^\circ\text{C}$ , 所以适合采用电阻加热的 Bridgman 方法生长. 本文中以前市售的含水氯化镧多晶粉末为原料, 经过高温预处理后获得无水氯化镧 ( $\text{LaCl}_3$ ) 粉末, 具体处理方法见文献<sup>[8]</sup>. 作为发光中心的  $\text{Ce}^{3+}$  离子是以无水氯化铈 ( $\text{CeCl}_3$ ) 形式掺入到  $\text{LaCl}_3$  多晶粉末当中, 这两种原料均购自美国 Sigma-Aldrich 公司. 纯  $\text{LaCl}_3$  和  $\text{CeCl}_3$  掺杂浓度分别为 0.1%, 1%, 2%, 5%, 10% (at.%) 的  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  晶体均采用垂直 Bridgman 方法进行晶体生长. 生长出的晶体无色透明, 加工成  $\phi 25 \times 20\text{ mm}$  的圆柱, 两个圆底面抛光, 然后封装在石英玻璃管中. 用日本岛津公司的 D/Max-2250V 型衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$  线,  $\lambda = 1.54056\text{ \AA}$ , 40 kV) 在扫描角度  $2\theta$  为  $10^\circ\text{--}70^\circ$  的范围内测试样品的 X 射线衍射图 (XRD). 以  $^{137}\text{Cs}$  为  $\gamma$  射线源, 在 EG&G ORETC 多道分析仪测试样品的脉冲高度谱. 光电倍增管的工作电压为  $-900\text{ V}$ , 增益为 10, 成形时间是  $10\text{ }\mu\text{s}$ , 测试温度为  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

采用英国 Edinburgh 公司生产的 FLS920 型稳态和时间分辨荧光光谱仪分别测试氯化镧晶体在 X 射线和紫外光激发下的发射光谱和衰减曲线. X 射线源为钨靶, 工作电压 50 kV, 工作电流 2 mA. 测试条件为: Excitation slit = 0.4 nm, Emission slit = 0.4 nm, step = 0.25 nm, Dwell = 0.2 ns. 发射光谱测试采用的激发波长是 305 nm, 扫描波长范围 315—500 nm; 激发光谱采用的发射波长是 332 nm, 扫描波长范围 220—320 nm.

## 3 测试结果与讨论

### 3.1 晶体结构

对纯  $\text{LaCl}_3$  和  $\text{CeCl}_3$  掺杂浓度为 0.1%, 1%, 2%, 5%, 10% (at.%) 的  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  晶体分别进行了

X 射线晶体结构测试, 发现即便  $\text{CeCl}_3$  掺杂浓度达 10% (at.) 时  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  晶体的 XRD 图中仍显示为单一晶相 (图 1). 这是因为 Ce 与 La 离子的晶体化学性质极其相近, 它们可以在很宽的浓度范围内完全互溶而不引起第二相的出现.

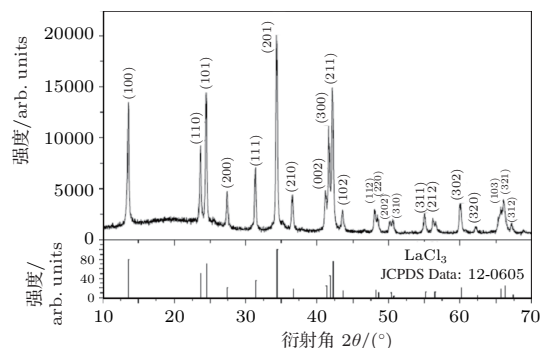


图 1  $\text{LaCl}_3:10\text{ at.}\%\text{Ce}$  晶体的 XRD 谱

### 3.2 铈掺杂对氯化镧晶体的透射和发射光谱的影响

未掺杂  $\text{LaCl}_3$  晶体的透光曲线及其在 X 射线和紫外激发下的发射光谱如图 2 所示. 该晶体的紫外截止吸收边为 215 nm, 在 X 射线激发下在 300—600 nm 出现了一个宽的发光带, 其峰值波长位于 325 nm 和 405 nm (图 2 (a)); 当采用 251 nm 的紫外线激发  $\text{LaCl}_3$  晶体时, 所产生的发光主峰位于 405 nm, 而在短波长区域存在一个 325 nm 的弱发射峰 (图 2 (b)). 据研究<sup>[9]</sup>, 325 nm 和 405 nm 发光峰是氯化镧晶体中的自陷激子 (self-trapped-exciton, STE) 发光, 分别称为  $\text{STE}_1$  和  $\text{STE}_2$ . 自陷激子的产生过程可描述为两个相邻的  $\text{Cl}^-$  离子俘获一个空穴 ( $\text{h}^+$ ) 形成  $V_k$  芯 ( $2\text{Cl}^- + \text{h}^+ \rightarrow V_k$ ),  $V_k$  芯再俘获一个电子形成所谓的自陷激子  $\text{STE}(V_k + e^- \rightarrow \text{exciton} \rightarrow \text{STE})$ , STE 从激发态回到基态时将多余的能量以光的形式释放出来, 即  $\text{STE} \rightarrow h\nu$ . 由于这种自陷的激子 (电子-空穴对) 具有一定的动能, 在运动过程中会不断地损失能量, 导致发光峰的宽化. 当用固定发射波长 405 nm 检测  $\text{LaCl}_3$  晶体的激发光谱时, 测得的激发波长为 251 nm (图 2 (b)), 其能量对应于束缚的电子-空穴对. 在透过光谱中除了存在 215 nm 的弱自陷激子吸收峰, 还观测到位于 215 nm 左右的本征吸收带 (图 2 (a)). 而在以往报道的  $\text{LaBr}_3$  中, 该吸收带位于 220 nm<sup>[10]</sup>. 从图 2 (a) 中可以看出, 纯氯化镧晶体的自陷激子发光具有较大的斯托克斯位移 (Stokes shift), 约  $15149\text{ cm}^{-1}$ , 因此基质晶体没有发光自吸收现象.

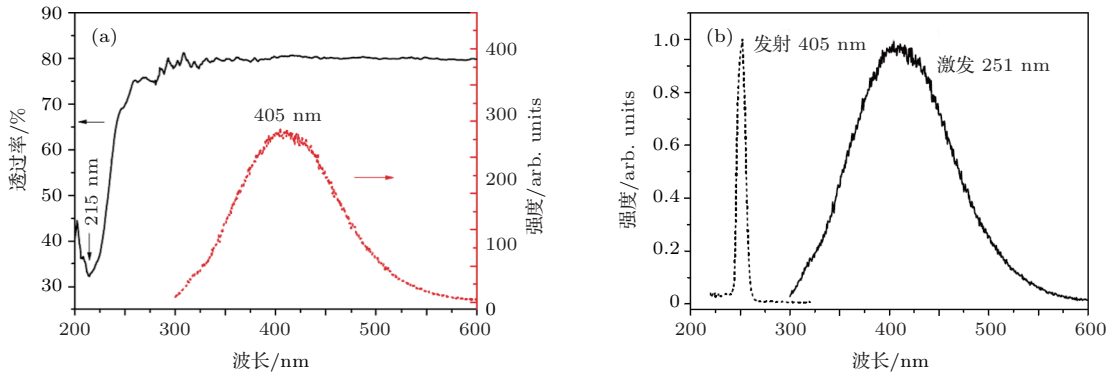


图2 未掺杂 LaCl<sub>3</sub> 晶体的透射光谱、X 射线激发 (a) 和紫外激发 (b) 发射光谱

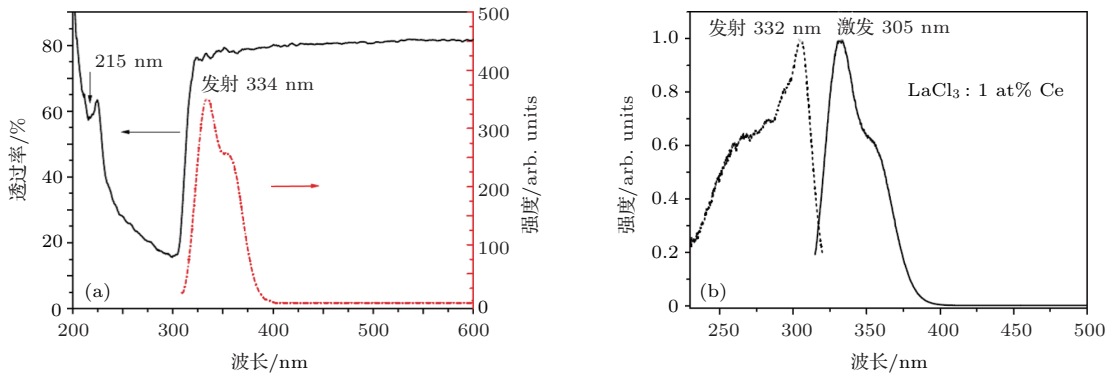


图3 LaCl<sub>3</sub>:Ce 晶体的透射和 X 射线 (a)/紫外激发发射谱 (b)

### 3.3 掺铈氯化镧晶体发光的浓度效应

Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂氯化镧晶体的透射光谱、X 射线和紫外激发发射谱示于图 3. 与图 2(a) 相比可以看出, 掺入 Ce<sup>3+</sup> 离子后, LaCl<sub>3</sub> 晶体的截止吸收边从 215 nm 红移至 300 nm 附近 (图 3(a)), 同时, 未掺杂 LaCl<sub>3</sub> 晶体的 STE 发射几乎完全消失, 其 X 射线和紫外激发的发射谱均表现出 Ce 离子双峰发射的特征谱, 并通过荧光光谱仪测得其激发光是一个峰值波长为 305 nm、范围在 250—320 nm 的激发带, 发射光具有 332 nm 和 350 nm 双峰特征的发射带 (图 3(b)). 此时, 激发谱与发射谱之间有一定的重叠, 反映出 LaCl<sub>3</sub>:Ce 晶体存在微弱的自吸收现象. 图 4 展示了 Ce 掺杂浓度从低向高变化时 LaCl<sub>3</sub>:Ce 晶体的 X 射线激发发射谱, 该发射谱可划分为三个发射带, 按照波长依次增加的顺序分别标示为 XC<sub>1</sub>, XC<sub>2</sub> 和 XC<sub>3</sub>, 其中 XC<sub>1</sub>, XC<sub>2</sub> 为 Ce<sup>3+</sup> 离子发射带, 分别对应 Ce<sup>3+</sup> 离子的 5d → 4<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 和 5d → 4<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 跃迁; XC<sub>3</sub> 宽峰发射为 LaCl<sub>3</sub> 晶体的 STE 发射. 该图显示, STE 发射随 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度的提高而逐渐减弱, 当掺杂浓度为 1 at% 时,

在 390—550 nm 有比较明显的 STE 发光; 当掺杂浓度增加到 10 at%, STE 发光几乎完全消失, 整个发光带完全为 Ce<sup>3+</sup> 离子发光所主导. 同时, 随着掺杂浓度的提高, Ce<sup>3+</sup> 离子双峰发射带的紫外一侧出现了红移现象, 而靠近红外一侧出现了紫移现象, 结果使整个 Ce<sup>3+</sup> 离子发光带变锐. Ce<sup>3+</sup> 离子发光峰左侧的红移与晶体本身的自吸收有关, 而右侧的紫移则与 STE 发光分量的减弱有关. STE 发光与 Ce 离子发光之间这种此消彼长的关系说明随着铈浓度的增加会促使 STE 发光中心逐渐把其能量传递给 Ce<sup>3+</sup> 发光中心, 从而使后者得以增强.

通过对图 4 的高斯拟合 (表 1) 可以更加清晰地看出, 随着 Ce 浓度的提高, XC<sub>1</sub>(5d → 4<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>) 发光峰的峰值波长从 330.46 nm 红移 333.77 nm; 而 XC<sub>2</sub>(5d → 4<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>) 发光峰随浓度变化不大; XC<sub>3</sub>(STE) 发光峰随浓度的提高也有逐渐红移的趋势. XC<sub>1</sub>, XC<sub>2</sub> 发光峰的宽度 W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, 随着浓度的升高有逐渐变小的趋势. 另外, 若以每个发光成分的面积百分比来衡量每个发光成分的发光强度百分比, 则从表 1 中可以看到, 在 Ce 浓度 0.5 at%—10 at% 之间变化时, XC<sub>1</sub> 发光成分所占的百

分比 ( $A_1/A_{total}$ ) 随 Ce 浓度的提高, 先增加而后减小;  $XC_2$  发光成分所占的百分比 ( $A_1/A_{total}$ ) 随 Ce 浓度的提高一直在增加, 增加幅度达 37.9%;  $XC_3$  发光成分所占的百分比 ( $A_3/A_{total}$ ) 随 Ce 浓度的提

高而迅速减小, 减小幅度达 46.5%. 图 5 更直观地展示出 STE 与铈离子发光强度的反比关系, 具体来说就是随着 Ce 浓度的增加, STE 发光不断减弱, 而 Ce 离子发光强度不断增强.

表 1 掺杂不同 Ce 浓度的氯化镧晶体 X 射线激发发射谱 Gauss 拟合参数

Ce/at%	$XC_1/nm$	$XC_2/nm$	$XC_3/nm$	$W_1/nm$	$W_2/nm$	$(A_1/A_{total})/\%$	$(A_2/A_{total})/\%$	$(A_3/A_{total})/\%$
0.5	330.46	353.72	405.92	16.57	32.37	16.05	32.11	51.84
1	330.88	355.07	408.77	16.84	29.40	20.72	37.67	41.61
2	331.34	354.65	409.28	17.07	30.17	24.34	46.16	29.50
5	331.81	355.13	416.86	15.97	28.34	29.97	58.37	11.66
10	333.77	353.7	410.38	13.56	28.92	24.64	69.97	5.38

注:  $A_{total} = (A_1 + A_2 + A_3)$ .

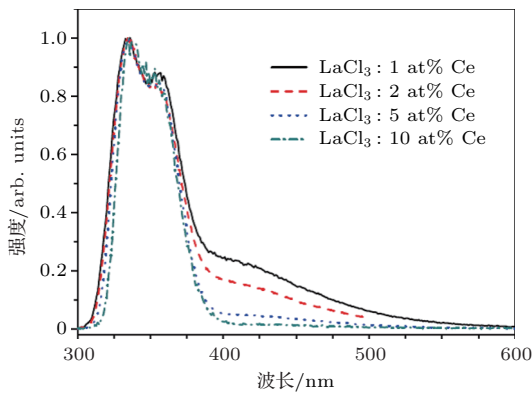


图 4 掺杂不同 Ce 浓度的氯化镧晶体 X 射线激发发射谱

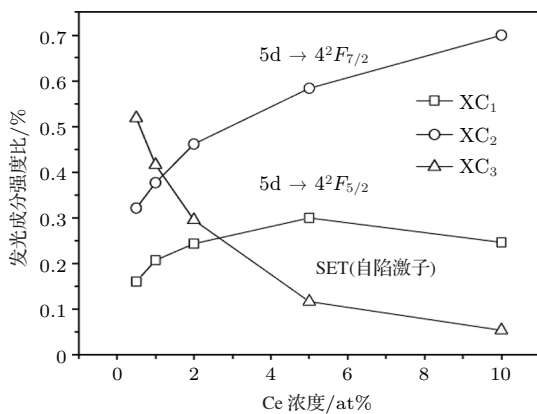


图 5  $LaCl_3:Ce$  晶体中三个发光成分 ( $XC_1, XC_2, XC_3$ ) 随 Ce 浓度的变化趋势

### 3.4 铈掺杂对氯化镧晶体衰减时间的影响

固体材料的理想发光衰减时间谱一般可以写成一个或几个指数衰减成分的叠加, 即  $s^*(t) = \sum_i^N I_i \tau_i e^{-t/\tau_i}$ . 式中的  $N$  为衰减时间谱

分成的个数,  $\tau_i$  为第  $i$  个衰减谱的平均寿命,  $I_i$  为它的相对发光强度. 未掺杂  $LaCl_3$  和 Ce 掺杂  $LaCl_3$  晶体在脉冲 X 射线激发下的荧光衰减曲线如图 6 所示.

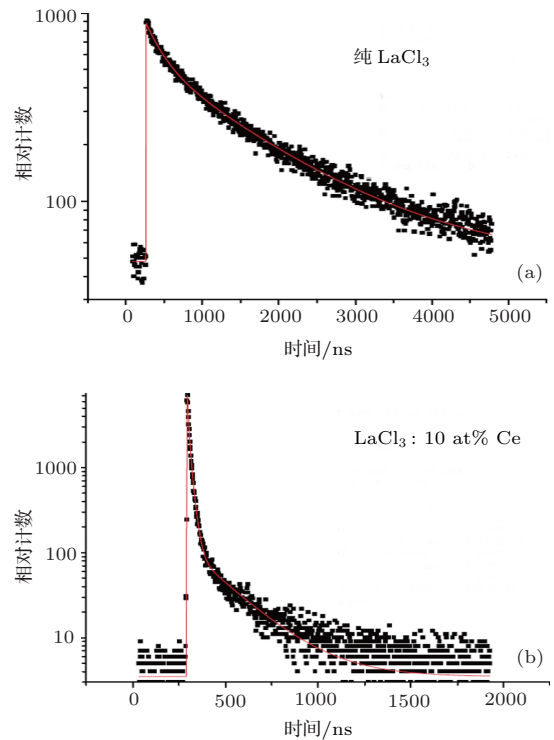


图 6 未掺杂  $LaCl_3$  和 Ce 掺杂  $LaCl_3$  晶体在脉冲 X 射线激发下的荧光衰减曲线

根据图 6 (a), 对未掺杂氯化镧晶体可以拟合出快、慢两个发光成分, 其衰减常数分别为  $0.23 \mu s$  和  $1.37 \mu s$ , 快、慢分量的比例分别为 9.78% 和 90.22%, 二者之比为 0.11. 根据文献 [9], 纯氯化镧晶体中  $STE_2$  的衰减时间约为  $2 \mu s$ , 而  $STE_1$  和  $STE_2$  在室温下的发光强度比约为 0.08. 因此, 可以认为 0.23

$\mu\text{s}$  和  $1.37 \mu\text{s}$  分别对应  $\text{STE}_1$  和  $\text{STE}_2$  在室温下的发光衰减常量。

根据图 6 (b) 所示的掺铈氯化镧晶体 ( $\text{LaCl}_3:10 \text{ at}\%$ ) 发射光谱, 可拟合出三个衰减常数, 分别是  $6.3 \text{ ns}$ ,  $18.9 \text{ ns}$ ,  $215.5 \text{ ns}$ , 各个分量所占的比例分别为  $30.67\%$ ,  $50.3\%$ ,  $19.03\%$ . 衰减时间较快的  $18.9 \text{ ns}$  发光分量属于  $\text{Ce}^{3+}$  离子顺序俘获电子-空穴而发出的光, 而  $215.5 \text{ ns}$  衰减是由于存在  $\text{STE} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  的能量传递而造成的延时发光. 这与文献中报道的数据一致 [3], 当  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  晶体在  $\text{Ce}$  浓度小于  $10 \text{ at}\%$ , 存在着两个发光分量:  $20 \text{ ns}$  和  $213 \text{ ns}$ . 值得一提的是  $6.3 \text{ ns}$  的快发光在铈掺杂氯化镧中并未见报道, 我们推测这可能是晶体中的杂质分布在  $\text{Ce}^{3+}$  离子发光中心周围, 从而形成非辐射发光路径造成的快衰减分量。

纯  $\text{LaCl}_3$  晶体与  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  晶体在发光波长、发光强度和衰减时间上的变化关系说明纯  $\text{LaCl}_3$  晶体中的  $\text{STE}$  发光与  $\text{Ce}$  离子发光存在非常密切的能量传递关系. 这种从施主向受主之间的能量传递或施主与施主之间的能量迁移在稀土发光体系中是非常普遍的 [10].  $\text{STE}_1$  的相对快衰减是由于在室温下存在  $\text{STE}_1 \rightarrow \text{STE}_2$  的无辐射能量传递而加速其衰减. 对于  $\text{STE}_1$  向  $\text{STE}_2$  的能量传递模式的认识有两种 [11]: 1)  $\text{STE}_1$  和  $\text{STE}_2$  为两种空间上不相关的激子态, 在热激活下  $\text{STE}_1$  能从一个结晶学位格位上“跳到”另外一个位置上 (邻近  $\text{STE}_2$ ) 从而形成能量传递; 2)  $\text{STE}_1$  和  $\text{STE}_2$  是两种不同的激子态但存在于相同的格位上, 在热激活下简单的将  $\text{STE}_1$  转变成对应于  $\text{STE}_2$  的结构构型. 图 7 为铈掺杂氯化镧晶体中的能量传递路径。

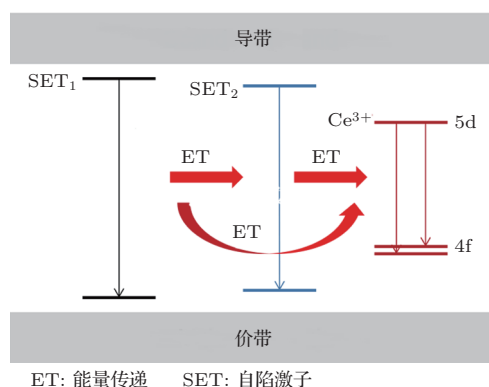


图 7  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  晶体中的能量传递示意图

结合以上的分析, 我们认为在 X 射线激发下铈掺杂氯化镧晶体中铈离子的发光与自陷激子闪烁发光强度成反比关系是因为存在有效的  $\text{STE}$

$\rightarrow \text{Ce}^{3+}$  的能量传递途径. 当铈离子掺杂浓度达到  $10\%$  时,  $\text{STE}$  发光几乎无法观察到, 这说明该浓度下能量传递效率最高, 而对于  $\text{STE}_1 \rightarrow \text{STE}_2$ ,  $\text{STE}_1 \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{STE}_2 \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  的能量传递速率随温度和浓度的变化仍然值得深入研究。

## 4 结 论

未掺杂  $\text{LaCl}_3$  晶体中存在一个发射峰为  $405 \text{ nm}$ 、衰减时间大约  $1 \mu\text{s}$  的本征发光中心——自陷激子 ( $\text{STE}$ ) 发光.  $\text{Ce}$  离子掺杂  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  晶体中存在一对发射波长分别为  $331 \text{ nm}$  和  $354 \text{ nm}$  的双峰发射带, 它们源于  $\text{Ce}^{3+}$  中心的  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  跃迁和  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$  跃迁. 铈掺杂氯化镧晶体的发光成分中同时存在  $\text{STE}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  离子两种发光成分, 其相对强度比取决于  $\text{Ce}^{3+}$  离子在  $\text{LaCl}_3$  晶体中的掺杂浓度, 且铈离子的发光与自陷激子的发光强度呈现此消彼长的关系, 这种关系可解释为  $\text{STE} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  之间存在有效的能量传递途径. 当铈离子掺杂浓度达到  $10\%$  时,  $\text{STE}$  发光几乎消失殆尽, 这说明该浓度下能量传递效率最高. 以往的研究只是注意到了  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  晶体对  $\text{Ce}$  离子掺杂浓度的依赖性, 而未能说明这种依赖性的内在根源. 而对于  $\text{STE}_1 \rightarrow \text{STE}_2$ ,  $\text{STE}_1 \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{STE}_2 \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  的能量传递速率随温度的变化仍然值得深入研究。

## 参考文献

- [1] Guillot-Noel O, de Haas J T M, Dorenbos P, van Eijk C W E, Kramer K, Gudel H U 1999 *J. Luminescence* **85** 21
- [2] Van Loef E V D, Dorenbos P, van Eijk C W E 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1467
- [3] Normanda S, Iltis A, Bernard F, Domenech T, Delacour P 2007 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **572** 754
- [4] Shah K S, Glode J, Klugerman M, Crignano L, Mose W W, EDerenzo S, Weber M J 2003 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **505** 76
- [5] Masahiro Tsutsumi, Yoshihiko Tanimura 2006 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **557** 554
- [6] Iltis A, Mayhugh M R, Menge P, Rozsa C M, Selles O, Solovyev V 2006 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **563** 359
- [7] van Loef E V D, Dorenbos P, van Eijk C W E, Kramer K, Gudel H U 2001 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48** 341
- [8] Ren G H, Pei Y U, Chen X F 2009 *Journal of Alloys and Compounds* **467** 120
- [9] Bizarri G, Dorenbos P 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 235605

[10] Wang D Y, Xie P P, Zhang W P, Lou L R, Xia S D, 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 329 in Chinese 2001 **50** 329 (in Chinese) [王殿元, 谢平波, 张蔚萍, 楼立人, 夏上达 2001 物理学报 **50** 329]

[11] Kramer K W, Dorenbos P, Gudel H U, van Eijk C W E 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 2773

## Influence of Ce doping concentration on the luminescence properties of $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ scintillation crystals\*

Ren Guo-Hao<sup>1)†</sup> Pei Yu<sup>2)</sup> Wu Yun-Tao<sup>1)</sup> Chen Xiao-Feng<sup>1)</sup>  
Li Huan-Ying<sup>1)</sup> Pan Shang-Ke<sup>1)</sup>

1) (*Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

2) (*Guoju Electronics Ltd., China, Suzhou 215000, China*)

( Received 24 July 2013; revised manuscript received 5 November 2013 )

### Abstract

$\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  is an excellent rare earth halide scintillation crystal discovered in the beginning of this century. Pure  $\text{LaCl}_3$  crystal and  $\text{LaCl}_3$  crystal doped with several different Ce concentrations were grown by vertical Bridgman method. Their transmission and luminescence as well as decay time were measured and compared with each other. It was found that the cut-off edge, emission wavelength as well as decay time for pure  $\text{LaCl}_3$  crystals are respectively 215 nm, 405 nm and 1  $\mu\text{s}$ . This emission is explained by the self trapped exciton (STE) of  $\text{LaCl}_3$ . However, with the increase of Ce concentration in the crystal, the cut-off edge of  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  crystal shifts to about 300 nm, and the luminescence is dominated by the emission originating from 5d-4f transition of Ce ions. Meanwhile, the increase of the luminescence intensity of  $\text{Ce}^{3+}$  ion emission is accompanied with the expense of STE emission, this anti-correlation between the  $\text{Ce}^{3+}$  and STE luminescence intensity is interpreted by the energy transfer from STE to Ce ions in  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  scintillation crystals.

**Keywords:**  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ , luminescence properties, doping effect, energy transfer

**PACS:** 78.55.Fv, 78.70En

**DOI:** [10.7498/aps.63.037802](https://doi.org/10.7498/aps.63.037802)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50672109, 91022028).

† Corresponding author. E-mail: [rgh@mail.sic.ac.cn](mailto:rgh@mail.sic.ac.cn)