

用北京同步辐射光源研究氟化物 闪烁体的荧光时间衰减特性

蒋海音 王德武 刘建飞 吴忠华 谢亚宁

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

顾 牡 陈玲燕

(同济大学物理系 上海 200092)

1995-11-22 收稿

摘 要

介绍了利用北京同步辐射光源测量闪烁体荧光时间结构特性的新方法. 并用此方法测量了纯 BaF_2 、 CeF_3 晶体和粉晶样品及掺 La^{3+} 、 Ce^{3+} 的 BaF_2 晶体时间衰减谱. 对 BaF_2 掺稀土元素的测量结果表明, La^{3+} 和 Ce^{3+} 的掺入对 BaF_2 时间衰减慢成分均有一定的抑制作用, 但从理论上分析两种掺杂对慢成分的抑制机制并不相同.

关键词 闪烁体, 同步辐射, 时间衰减, 慢成分抑制.

1 引 言

以往测量闪烁体时间衰减谱的方法有脉冲荧光法^[1]、Modified Image Converter Tube 方法^[2]、相移法^[3]、时间关联单光子计数法^[4]等. 其中, 最后一种是目前比较常用的方法, 这种方法通常是用放射源或氙灯作为激发光源进行测量. 本文将采用同步辐射光源作为实验中的光源. 这是由于同步辐射光具有强度高、准直性好、频带宽、频谱范围连续可调等优点, 特别是它有一个标准的时间结构. 本文所用的北京同步辐射光源, 是北京正负电子对撞机(BEPC)运行在单束团模式下产生的, 其脉冲周期为 800ns, 此值为一个标准的时间常数, 脉冲宽度为 160ps. 这种时间结构对测量闪烁体的时间衰减谱是非常有利的, 因此, 本实验中采用它作标准的定时触发信号, 来代替常规的放射源.

许多无机闪烁体都是辐射探测器的敏感材料. 因而被广泛地应用于高能物理、中能物理实验、核医学成像以及同步辐射 X 射线的探测. 不同应用领域对闪烁体性能特性的要求是不同的. 总的来说, 期望闪烁体具有: (1) 高的密度. 高密度可以减小探测器的尺寸, 这对高能物理实验中量能器的建造是重要的; (2) 高的发光产额. 如果发射光

子数是 N 的话, 能量分辨正比于 $1/\sqrt{N}$, 大的 N 值对能量分辨是有益的; (3) 快的时间响应. 闪烁体荧光衰减时间越短, 探测器时间分辨率会越好. 常用的 NaI(Tl) 晶体具有高的发光产额, 但是有着长的衰减时间 ($\sim 230\text{ns}$). BaF_2 是 1983 年发展起来的一种无机闪烁体^[5], 它有快(0.8ns)、慢(620ns)两种发光成分, 快成分具有良好的时间分辨, 而其荧光较强的慢成分却成为高计数率的障碍(一般计数率超过 10^6Hz , 就会导致读数堆积). 另外, BaF_2 闪烁体还存在发光产额低的缺点, 它的发光产额仅是 NaI(Tl) 的 5% 左右. 在此, 且不管光子产额, 而把着眼点放在追逐快的时间响应上. 为了抑制 BaF_2 闪烁体发光的慢成分, 而又不影响其快成分, 把镧系三价离子 La^{3+} , Ce^{3+} 分别掺进 BaF_2 晶体, 以期得到预想的结果. 另外, CeF_3 是继 BaF_2 之后发现的一种较理想的闪烁体, 其阻止本领、折射率和时间分辨都介于 BGO 与 BaF_2 之间, 是目前国际上比较受关注的一种闪烁体, 为此对该晶体和粉晶样品的荧光时间衰减谱也做了测量.

2 实验装置

本实验装置包括光源和一套时间分辨谱仪, 如图 1 所示. 光源是由北京同步辐射装置 4W1B 束线提供的. 时间分辨谱仪主要是由样品室、光子探测器、X 射线探测器、读出电子学、多道脉冲分析器和计算机系统组成.

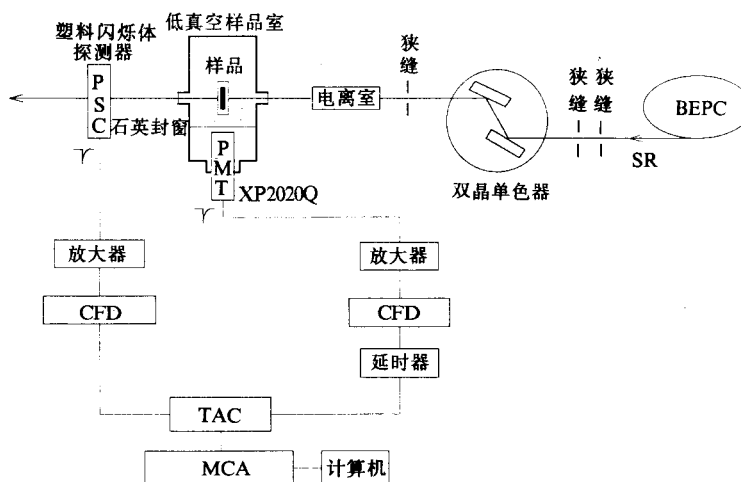


图 1 测量荧光时间衰减谱谱仪装置图

在 4W1B 束线上设有一双平晶 Si(111) 单色器, 它把 Wiggler 引出的白光单色化. 本实验中, 选用的单色光能量为 20keV . 在单色器后, 有一个 $10\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的狭缝来限制单色光光斑大小. 平行板电离室的计数可用来监测束流的强度, 这对于不同样品发光强度的归一化是非常重要的.

对于样品, 设计制作了一个低真空 (1Pa) 的样品室, 可以一次同时安装六个样品, 通过连在样品室外的转轴, 分别将样品室内的不同样品转到光路上, 使 X 光正好打在样品上. 此样品室不但可以用来测量晶体样品, 而且还可用于测量粉晶样品. 这是由于

粉晶发光效率很低, 只有将样品处于真空室内, 使发射出的荧光光子尽量避免空气的折射和散射, 才能提高探测效率. 对于粉晶样品, 分别将其装在长 15mm, 直径 5mm, 壁厚 100 μ m 的石英管里. 由于 20keV 的 X 射线在石英里的衰减长度为 1.2mm, 因此, 石英管的壁厚对 X 射线的吸收和衰减可以忽略. 另外, 考虑到样品室为低真空, 无空气折射, 对于晶体可不考虑样品与光电倍增管的耦合问题.

本实验选用了 XP2020Q 光电倍增管作荧光光子探测器, 将它从样品室上方旋进直至石英封窗, 使光阴极尽量靠近样品, 从而有大的接收立体角. 探测角度与光束线成 90° 角, 以免直通光直接照射到探测器上. 实验中为保证单光子测量, 在探头前加了孔径 ϕ 4mm 的光阑, 根据 XP2020Q 输出的脉冲幅度谱的泊松分布拟合, 可以实现所探测到单光子的几率为 99%, 因此保证了实验中单光子的测量. 另外, 在样品室外, 沿光束线方向放置了一个塑料闪烁体探测器, 用它来接收直接透过样品或擦过样品边缘的 X 光. 这两路信号分别经过放大器、恒比定时器 (CFD) 接到时幅转换器 (TAC) 上, 用探测到的 X 光信号做起始信号, 用样品发射的光子信号做停止信号, 由 TAC 输出的时间幅度信号送入多道分析器 (MCA), 从而获得了样品的荧光寿命谱, 最后再通过计算机完成数据存储和数据分析. 此谱仪系统的时间分辨率由实验测得约为 900ps.

3 实验结果

实验中主要对纯 BaF₂、CeF₃ 晶体和粉晶样品以及分别掺 0.15%、1.00%、1.33%mol 浓度 La³⁺ 和掺 0.56%、1.64%mol 浓度 Ce³⁺ 的 BaF₂ 样品进行了测量.

对不同衰减时间谱的各衰减常数按下式进行拟合:

$$N(t) = \sum_{i=1}^k A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}},$$

其中 A_i 和 τ_i 分别是第 i 种荧光成分的相对峰值计数和时间常数. 拟合程序使用欧洲核子中心 (CERN) 库程序中的 PAW 程序. 拟合结果列在表 1, χ^2 都在 1—2.5 之间.

各衰减成分的强度可用下式计算:

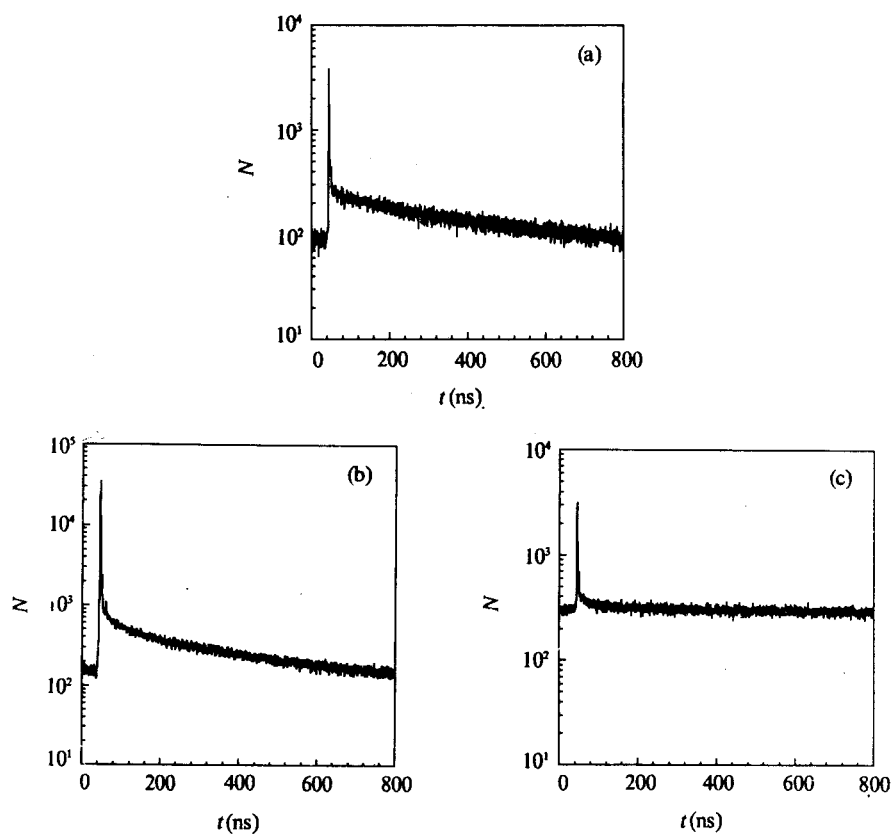
$$I(t) = \int_0^{\infty} N(t) dt = \sum_{i=1}^k A_i \tau_i e^{-\frac{t}{\tau_i}},$$

其中 $A_i \tau_i$ 归一化后, 即为各成分的相对强度. 求得数据如表 1 所示.

根据上述拟合方法, 首先对纯 BaF₂ 的荧光衰减时间谱作了拟合, 其快慢成分的时间衰减常数分别为 948ps 和 621ns, 这与一般公认的值 800ps 和 620ns 非常接近. 由此说明用北京同步辐射光作为光源和我们所安装的时间谱仪来测量闪烁体的荧光时间衰减特性是完全可行的. 对粉晶 BaF₂, 测量得到它的两个快、慢成分分别为 1.08ns 和 623ns, 表明该时间谱仪同时还有利于粉晶样品的测量. 在此基础上, 进一步测量分析了 BaF₂ 慢成分的抑制.

表1 BaF₂ 掺 La³⁺、BaF₂ 掺 Ce³⁺ 样品荧光时间衰减特性

衰减成分	La ³⁺ 浓度 [mol%]			Ce ³⁺ 浓度 [mol%]	
	0.15	1.00	1.33	0.56	1.64
$A_1(\%)$	91.7	95.8	92.0	96.4	88.3
$\tau_1(\text{ps})$	968±15	924±5	830±36	960±13	894±19
$A_1\tau_1(\%)$	1.6	7.3	35.9	8.5	3.7
$A_2(\%)$	2.2	2.4	8.0	2.2	7.1
$\tau_2(\text{ns})$	66±7	28±1	17±3	98±10	84±13
$A_2\tau_2(\%)$	2.7	5.6	64.7	19.9	27.7
$A_3(\%)$	6.1	1.8		1.4	4.6
$\tau_3(\text{ns})$	869±23	586±4		554±68	321±60
$A_3\tau_3(\%)$	95.7	87.1		71.6	68.6

图2 掺 La³⁺ 的 BaF₂ 晶体荧光时间谱(a) La³⁺ 浓度 0.15mol%； (b) La³⁺ 浓度 1.00mol%； (c) La³⁺ 浓度 1.33mol%。

3.1 BaF₂ 掺 La³⁺ 系列

从表 1 给出的 BaF₂ 掺 La³⁺ 后衰减常数的改变(谱形见图 2), 可以看出随着 La³⁺ 浓度的增加, 快成分的时间衰减常数 τ_1 与测量得到的纯 BaF₂ 快衰减成分 948ps 相差不多. 而慢成分由两个成分组成, 即表中的 τ_2 和 τ_3 . τ_2 是个较快的成分, 它随 La³⁺ 浓度的增加而逐渐变快, 且强度逐渐增大. τ_3 是个慢成分, 随着 La³⁺ 浓度的增加, 有变快的趋势, 而且强度变小, 当掺 La³⁺ 浓度达到 1.33mol% 时, 此成分消失.

3.2 BaF₂ 掺 Ce³⁺ 系列

掺 Ce³⁺ 的 BaF₂ 和掺 La³⁺ 的有相似的地方(见表 1). 它的慢成分也变为两个成分的相加, 但是这两个成分的时间衰减常数值却与掺 La³⁺ 的不同. 较快的成分随 Ce³⁺ 浓度增加, 似乎变化不大, 而较慢的成分变化较明显(见图 3).

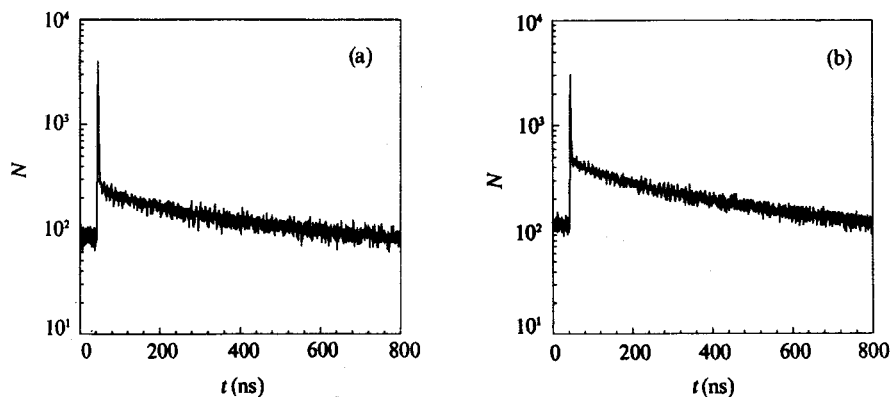


图 3 掺 Ce³⁺ 的 BaF₂ 晶体荧光时间谱
(a) Ce³⁺ 浓度 0.56mol%; (b) Ce³⁺ 浓度 1.64mol%.

3.3 CeF₃ 晶体及粉晶样品

对 CeF₃ 晶体的测量, 获得两个快慢成分, 其时间衰减常数分别为 6.8ns 和 31.0ns; 而其粉晶分别为 2.5ns 和 16.7ns. 由此看出, CeF₃ 晶体与粉晶样品的两个衰减成分有所不同, 后者要比前者快. 这可能是由于 CeF₃ 粉晶的内场作用与晶体的不同, 影响了 5d 态, 从而造成 5d—4f 态跃迁几率的改变, 也就改变了跃迁时间. 但总的来说, 虽然它们的快衰减成分比 BaF₂ 的 0.8ns 快成分要慢, 但其慢成分却远远快于 BaF₂ 的慢成分, 这一点对快的时间分辨率的测量是较有利的.

4 讨 论

从上述结果可以看出, 在 BaF₂ 中掺 La³⁺ 或 Ce³⁺ 对其慢成分都有一定的抑制作用.

但抑制机制并不相同. 首先 BaF_2 快、慢成分的产生, 是由于 BaF_2 在入射带电粒子激发下, 满带中的电子穿过价带直接受激跃迁到导带, 在满带中留下空穴. 从而价带电子和满带空穴发生辐射耦合, 此即对应于 800ps 的快衰减成分. 而价带中留下的空穴, 将形成一个自陷空穴中心, 即 V_k 心^[6]. V_k 心能捕获一个电子($V_k + e^-$)形成自陷激子^[7]. 这是一种亚稳态, 它一方面可通过辐射衰减, 产生波长为 310nm 的荧光, 即对应于 620ns 的慢成分; 另外还可通过热运动将电子从自陷中心分离出来. 因此, 要压低晶体的慢成分, 可通过加快亚稳态的分解或阻止亚稳态的形成来实现.

根据这一理论, 掺 La^{3+} 对 BaF_2 慢成分的抑制机制, 目前主要有两种解释. 一种解释^[8]认为, La^{3+} 可作为电子俘获中心, 俘获更多的电子, 使 V_k 心失去俘获电子的机会, 也就不能形成激子, 产生慢成分. 另有一种解释认为, 由于 La^{3+} 的掺入, 引起局域晶格畸变, 其附近将产生一填隙 F_i^- 离子^[9]作为补偿. 此 F_i^- 的 2p 电子能级位于价带之上. 当由辐射快成分产生的自陷空穴 V_k 心移动到掺 La^{3+} 团簇中时, 由于 La^{3+} 而产生的 F_i^- 就很易捕捉到它们, 使 V_k 心浓度降低, 从而最终压低了 BaF_2 晶体的慢成分.

而对于掺 Ce^{3+} 的解释, 它的能级跃迁为 $5d-4f$ 电偶极子跃迁^[10], 由于电子在 $5d$ 态寿命很短, 因此对 Ce^{3+} 本身来说有一几十纳秒的快衰减成分, 具体衰减时间将决定于跃迁激发能和 $5d-4f$ 的跃迁几率^[11](单位时间内电子从激发态回到基态的几率为 $1/\tau$). 这样, 当 BaF_2 中的自陷激子态移动到 Ce^{3+} 周围时, 将能量转移给 Ce^{3+} , 并激发 Ce^{3+} 的 $5d$ 态, 从而产生高强度并且衰减很快的荧光.

虽然 Ce^{3+} 和 La^{3+} 对 BaF_2 慢成分的抑制作用有所不同, 但都从一定程度上抑制了 BaF_2 的慢成分.

实验中, 由于实验样品中稀土元素的掺杂具有一定的困难, 因此仅对有限的几个掺杂样品进行了测量. 进一步, 将争取测量一套更加系统的掺杂样品, 以期得到稀土元素对 BaF_2 慢成分抑制作用的细致过程. 该时间谱仪的时间分辨率对于快成分的测量还不是很理想, 其某些方面的性能还有待改进, 从而有效地改善系统的时间分辨率.

本实验是在北京同步辐射实验室的 4W1B 束线上完成的, 其间得到了 XAFS 站上同志的热情帮助. 另外, 祝玉灿教授和吕军光同志在探测设备方面也给予了很多帮助, 在此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] S. S. Brody, *Rev. Sci. Instr.*, **28** (1957) 1021.
[2] J. Yaguerabide, *Rev. Sci. Instr.*, **36** (1965) 1734.
[3] R. D. Spenoer, G. Weber, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **158** (1969) 361.
[4] C. Lewis, W. R. Wave, L. J. Doemeny *et al.*, *Rev. Sci. Instr.*, **44** (1973) 107.
[5] M. Laval, M. Moszynski, R. Allemand *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **A206** (1983) 169.
[6] R. T. Williams, M. N. kabler, W. Hayes *et al.*, *Phys. Rev.*, **B14** (1976) 725.
[7] N. N. Ershov, N. G. Zakharov, P. A. Rodnyi, *Opt. Spectrosc.*, **53** (1) (1982) 51.
[8] Ya. Rustamov, G. A. Tavshunskii, *et al.*, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **30** (1985) 656.
[9] H. W. den Hartog, K. F. Pen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B28** (1983) 6031.
[10] Wm. S. Heaps, L. R. Elias, W. M. Yen, *Phys. Rev.*, **B13** (1976) 94.
[11] P. Dorenbos, R. Visser, C. W. E van Eijk *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **A310** (1991) 236.

Study of Fluorescent Decay Properties of Fluorides With Beijing Synchrotron Radiation Source

Jiang Haiyin Wang Dewu Liu Jianfei Wu Zhonghua Xie Yaning

(Institute of High Energy Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Gu Mu Chen Lingyan

(Department of Physics, Tong Ji University, Shanghai 200092)

Received 22 November 1995

Abstract

A new method using synchrotron radiation source to measure the fluorescent decay properties of inorganic scintillator is introduced here. Using this method the pure BaF_2 , CeF_3 (crystal and powder), BaF_2 doped with La^{3+} , Ce^{3+} crystals were measured. The results indicate that the slow component of fluorescent decay of BaF_2 is suppressed to a certain extent by doping of La^{3+} or Ce^{3+} . However, for these BaF_2 scintillators doped with two kinds of impurities, the mechanism of suppression of slow component are different.

Key words scintillator, synchrotron radiation, decay time, slow component quenching.