

掺铈氟化钡闪烁晶体荧光特性的研究*

许咨宗 官竹芳 常进 施朝淑

(中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

沈定中 袁湘龙 殷子文

(上海硅酸盐研究所, 200050)

摘 要

测定了系列掺铈氟化钡闪烁晶体时间衰减特性和荧光的光谱成分。通过对实验结果的分析,表明掺有适量 Ce^{+3} 离子的 BaF_2 晶体具有一些引人注目的性质,例如荧光发射谱从 UV 波段向蓝光红移,一种具有中等快的近蓝荧光成分 ($\tau < 80ns$) 完全取代了不掺杂的 BaF_2 的慢成分 ($\tau \sim 600ns$) 和特快成分 ($\tau \sim 800ps$)。该成分的光产额与不掺杂晶体两成分的光产额之和相当。它可能成为一种有广泛应用前景的新的闪烁晶体。

一、引 言

BaF_2 闪烁晶体是最近发展起来的一种新的无机闪烁体。它是目前知道的最快的一种闪烁体,其快成分集中在峰值为 195nm 和 220nm 的波段内,衰减时间 $\tau \sim 800ps$ 。还有一个衰减时间为 600ns 的慢成分,集中在峰值约为 310nm^[1] 的较宽的波段内。由快成分形成的快脉冲可以用于精密的定时测量,提高时间测量精度。 BaF_2 晶体密度大 ($4.83g/cm^3$),阻止本领高 (辐射长度 $x = 2.05cm$) 而且不潮解,这些优点是 NaI(Tl) 晶体无法比拟的;在和光电倍增管的耦合上,因为其折射率(1.56)和玻璃相当,和 BGO 相比荧光更易引出。不足之处是,荧光较强的慢成分(快成分的 5 倍左右)将造成读出系统的死时间,使它在快速计数应用中受到限制,而且快成分属于远紫外,要求用价值高的透紫的光电倍增管。它还有一个不足之处是荧光产额低,约为 NaI(Tl) 的 20%。在高能物理实验中,高能粒子在 BaF_2 中大的能量沉积,将弥补其荧光产额低之不足,为了压低 BaF_2 晶体荧光的慢成分,并使波长尽可能向长波方向移动,人们试图在纯的 BaF_2 晶体生长过程中掺入某种稀土元素的离子,以期找到一种较为理想的闪烁晶体。为此,我们对掺铈 BaF_2 晶体样品系列的荧光特性进行了较深入的研究。

本文 1991 年 11 月 19 日收到。

* 国家自然科学基金资助。

二、实验装置

掺铈和不掺铈的样品用坩埚下降法生长, 由上海硅酸盐所提供。样品的参数列于表 1。

表 1 系列掺铈 BaF₂ 晶体样品

晶体	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Ce ⁺³ 浓度 (mol%)	0	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	0.1	1	5	10
尺寸 ($\phi \times h$) (mm \times mm)	23 \times 26	25 \times 14	25 \times 18	23 \times 27	23 \times 22	25 \times 23	25 \times 15	25 \times 21

圆柱形样品的上下底经过仔细抛光。首先用 SHIMADZU UV-240 紫外可见分光光度计测量晶体的透过率曲线。X-射线激发 (35keV 电子束打铜靶) 的晶体的荧光发射谱用 WDG05 (苏州产) 单色仪测量。单个样品的荧光衰减时间用如图 1 所示的时间谱仪测量。晶体样品通过透紫硅脂 DC3076 和光电倍增管 PM1 (XP2020Q) 耦合。PM2 (XP2020Q) 离晶体上表面约 10cm, 并用直径为 $\phi 8\text{mm}$ 的准直光栏限制荧光的通量。PM1 和 PM2 阳极输出信号经前放 PA (ORTEC574), 恒比定时甄别器 CFD (北京高能所制造), 分别作为时幅转换 TAC 的“起始”信号和“终止”信号。为了测定系统的时间分辨曲线, 采用 ⁹⁰Sr 放出的 β 粒子通过一个有机玻璃薄片形成的契伦柯夫光, 将这些光子同时耦合到 PM1 和 PM2, 给出时间分辨曲线如图 2(a)。用 ¹³⁷Cs γ (662keV) 源照射晶体样品, 由 PM1 和 PM2 输出的脉冲幅度谱分别如图 2(b) 和 2(c) 所示。图

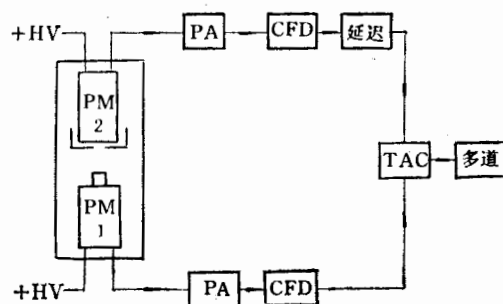


图 1 时间谱仪框图

2(c) 还给出无源时的噪声幅度谱, 在电子学噪声上明显迭加了一个由热电子发射的单光子幅度谱, 当 ¹³⁷Cs 源加上后, 单光子谱计数明显增加, 这表明 PM2 的设置保证了它基本上对单光电子响应, 多光电子的重迭可以忽略不计。图 2(b) 是一个典型的 ¹³⁷Cs γ 谱, 表明 PM1 记录到由 ¹³⁷Cs γ 射线激发的荧光的绝大部分。由它给出的定时信号可以认为是由快成分荧光脉冲的重心决定, 用它作为参考时间是合适的。用这个系统测得的时间分布曲线可以认为是荧光衰减曲线。

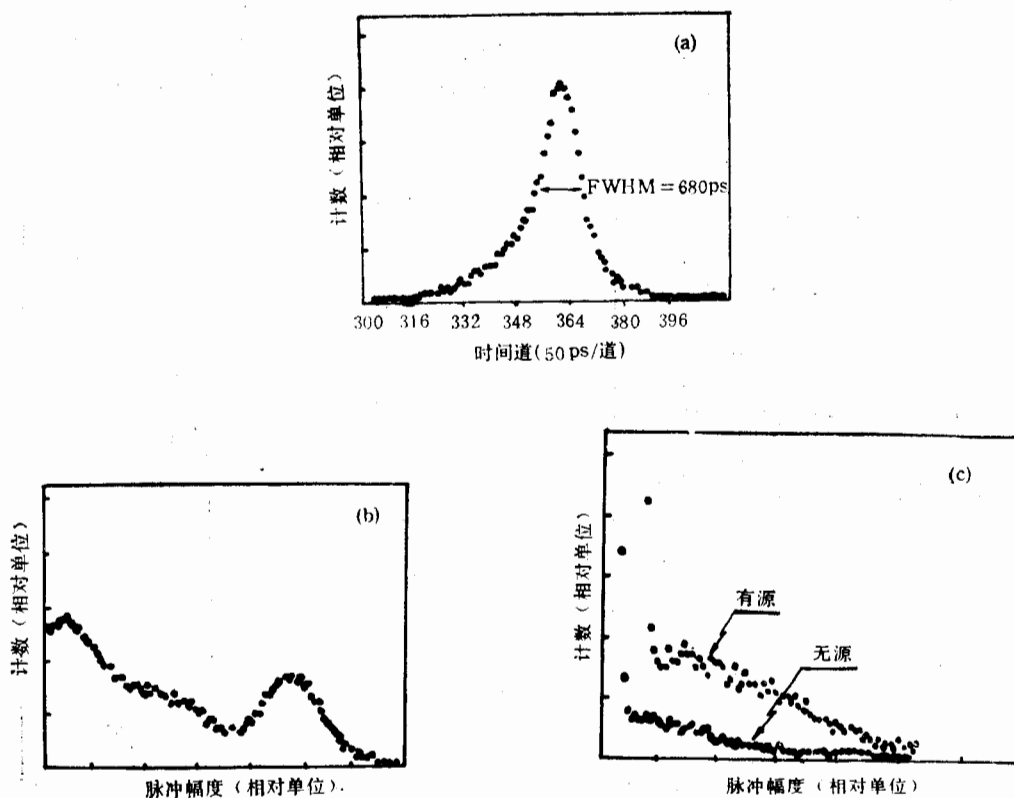


图 2 时间谱仪的基本特性

- (a) 时间分辨曲线
 (b) PM1 接收的由 ^{137}Cs 激发的荧光幅度谱
 (c) PM2 接收的由 ^{137}Cs 激发的荧光单光电子谱和热电子发射单电子谱

三、结果和讨论

1. 透射曲线

不同掺 Ce^{+3} 量的样品的透射曲线如图 3。掺 Ce^{+3} 样品在 290nm 处出现一个吸收谷,随着 Ce^{+3} 含量增加,谷变深而且向长波和短波方向扩大,在 Ce^{+3} 含量达到 0.1mol% 时,远紫区只剩下 260nm 附近的一小部分未被吸收。当 Ce^{+3} 浓度大于或等于 1mol% 后,比 330nm 短的荧光全被吸收。参照这组样品的激发谱^[2],上述透射曲线的行为可以用 Ce^{+3} 离子的 $4f \rightarrow 5d$ 能级电子态的吸收来解释^[3]。

2. 用 X 射线激发的发射谱

图 4 给出在 X 射线激发下,不同掺 Ce^{+3} 样品的发射谱。不掺杂的纯 BaF_2 晶体包括两个发射谱带,一个在 220nm 附近,另一个在 323nm 附近。随着 Ce^{+3} 浓度增加,在 323nm 的短波长边出现新的结构。 Ce^{+3} 浓度小于 0.01mol% 时,220nm 远紫外带没有明显变化。当 Ce^{+3} 浓度超过 0.01mol% 时,220nm 带全部消失,而且 323nm 左侧

的结构也逐渐消失,发射带明显红移。当浓度达 5mol% 时,发射谱变成一个以 353nm 为中心的发射带。这种发射谱的结构随 Ce^{+3} 浓度的变化归因于 Ce^{+3} 的 $4f \leftrightarrow 5d$ 的吸收和发射,吸收和发射的红移可以认为是当 Ce^{+3} 浓度较高时,它们之间的相互作用导致

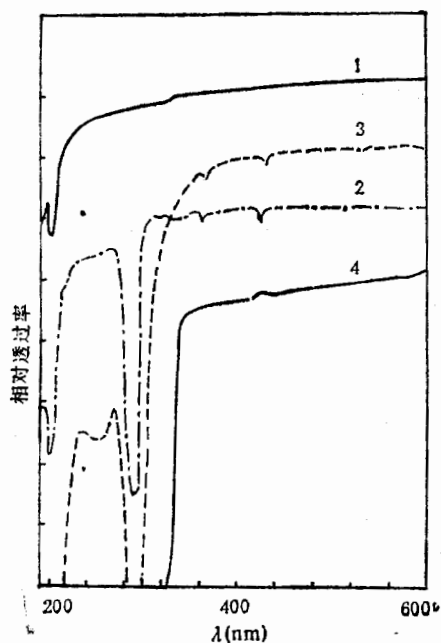


图3 不同样品的透射曲线*

1. 不掺铈样品 2. 掺 0.001mol% Ce^{+3} 3. 掺 0.01mol% Ce^{+3} 4. 掺 1mol% Ce^{+3}

* 不同样品之间的透过率的绝对大小和晶体的尺寸及表面处理有关

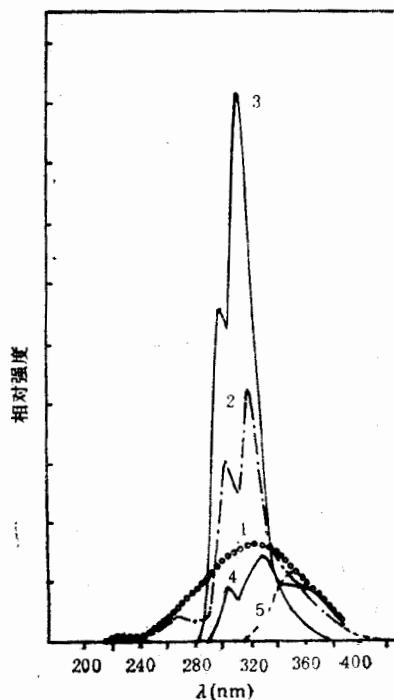


图4 由X射线激发产生的发射谱

(1) 不掺铈样品 (2) 掺 0.01mol% Ce^{+3}
(3) 掺 0.1mol% Ce^{+3} (4) 掺 1mol% Ce^{+3}
(5) 掺 5mol% Ce^{+3}

$5d$ 能量的降低^[3]. 计算发射谱峰下的总面积, 用总面积近似表示不同掺铈浓度晶体的总荧光产额。图5表示总荧光产额随 Ce^{+3} 离子浓度的变化。铈离子浓度为 0.1mol% 时总荧光产额接近不掺杂晶体的 2 倍。

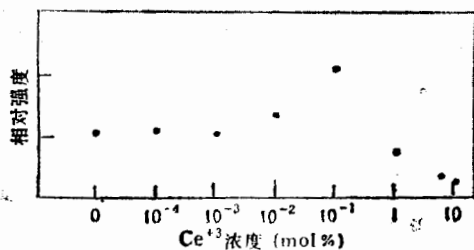


图5 不同掺铈样品的输出总荧光的相对产额

3. 荧光的衰减时间特性

用脉冲数字化仪 F903^[4] 来研究由 ^{137}Cs γ 射线引起的荧光脉冲 (PM1 阳极输出的脉冲) 的时间特性。F903 取样频率为 100 MHz。不掺铈的 BaF_2 晶体有一个快成分和一个较慢的成分。随着铈的掺入, 一种新的中等快的成分占主要地位, 见图 6。

衰减时间的定量结果是由如图 1 所示的测量系统给出的。所记录的荧光时间分布如图 7、8 所示。利用程序 POSITRON·FIT 逐一读出样品时间分布的实验曲线, 并根据

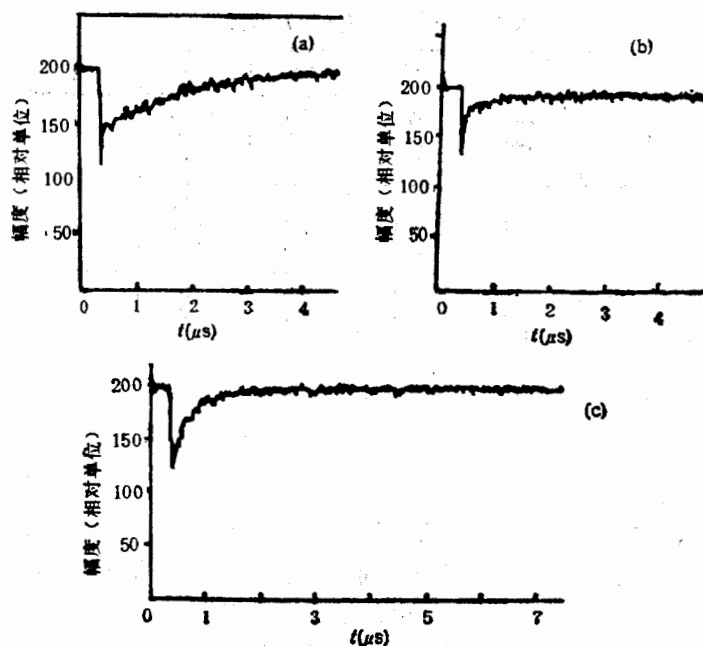


图 6 荧光输出的脉冲波形
(a) 纯 BaF₂ (b) 掺 0.01mol% Ce³⁺ (c) 掺 1mol% Ce³⁺

图 2 给出的时间谱仪的分辨率, 对实验曲线进行多指数

$$F(t) = \sum_{i=1}^n I_i e^{-t/\tau_i}$$

的拟合。选择合适的 n (选定的指数衰减函数的个数), 使拟合的置信水平和各参数的误差在合理的区间内。 I_i 和 τ_i 分别是第 i 种荧光成分的相对强度和衰减常数。对所测的系列样品分别取 $n=2$ 和 3, 得到的结果列于表 2。

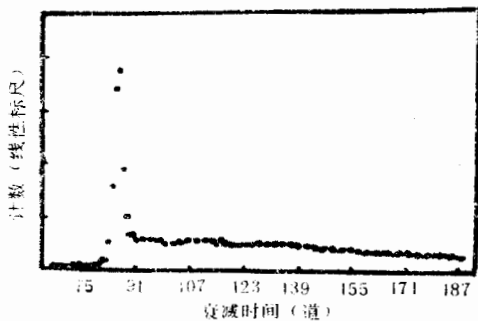


图 7 纯 BaF₂ 晶体荧光的时间分布 (1170ps/道)

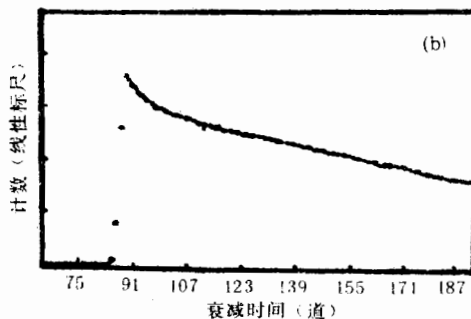
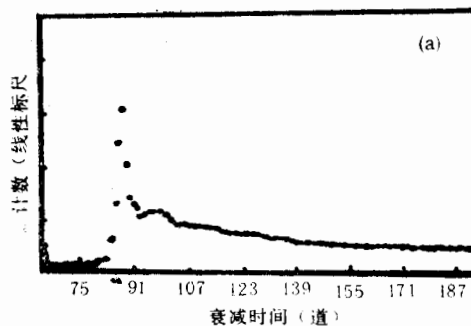


图 8 掺铈的 BaF₂ 晶体荧光的时间分布 (1170ps/道)
(a) 0.01%mol Ce³⁺ (b) 5%mol Ce³⁺

表2 系列样品荧光的时间特性

样品	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
t_1 (ps)	815	788	776	785	838	—	—	—
误差(ps)	± 15	± 33	± 25	± 37	± 145	—	—	—
I_1 (%)	7.5	9.8	8.1	2.3	0.6	—	—	—
t_2 (ns)	—	46	50	42	58	80	56	44
误差(ns)	—	± 5	± 8	± 4	± 10	± 15	± 1	± 4
I_2 (%)	—	4.5	7.2	10	34.1	100	100	100
t_3 (ns)	604	680	640	520	640	—	—	—
误差(ns)	± 100	± 40	± 40	± 40	± 40	—	—	—
I_3 (%)	92.5	85.7	84.7	87.7	65.3	—	—	—

由图5可见,低浓度 Ce^{+3} 离子对总的荧光产额并无多大影响,只是在浓度达到 0.01 mol% 以后,随着 Ce^{+3} 离子浓度的增加,总荧光产额开始增加。对 0.1mol% 的样品(B4),总荧光产额约为纯 BaF_2 的两倍。其光谱成分集中在峰值为 305nm 和 322nm 的一个谱带(图4)。由表2可见,对样品 B4, Ce^{+3} 离子贡献的新的光谱成分(305nm, 322nm, $\tau \sim 58$ ns) 占总荧光输出的 34%。而 BaF_2 的本征慢成分(323nm, $\tau \sim 640$ ns) 占 65%。 BaF_2 的本征快成分几乎完全消失。表2数据还表明,随着 Ce^{+3} 离子的引入,其特征发光成分对荧光总产额的贡献逐渐增加,当浓度达到 1mol%(B5) 时, BaF_2 本征快成分被吸收或熄灭,慢成分完全消失, Ce^{+3} 的荧光占主要地位。浓度再高,总的荧光产额开始下降。

四、结 论

掺有适当 Ce^{+3} (例如 1mol%) 的 BaF_2 晶体,是一种具有明显特点的闪烁晶体。它的阻止本领、防潮性能保持了纯 BaF_2 晶体的优点。产额相当的新的中等快的(40—80 ns) 的发光成分(300—370nm) 替代了 BaF_2 的本征发光成分。新晶体没有慢成分造成的系统的长死时间的缺点,而且不需要透紫窗的光电倍增管。和 NaI(Tl)、BGO 相比,这种新的晶体具有更优越的时间特性。它在高计数率的时间测量系统中将可能得到广泛的应用。

在数据获取和数据分析过程中得到宋子台同志和董义、汤业伟同志很多帮助。本文的一些重要插图是由王从容同志绘制的。在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] P. Schotanus, et al., NIM, A259(1987), 586.
- [2] Dong Yi, The Report On<WORKSHOP ON BAF2 CALORIMETER> Shanghai, 5/1991.
- [3] R.Visser, et al., IEEE Ns38(1991), 178.
- [4] 朱明华、王砚方,“高速数字化在高能物理中的应用”,第五次全国核电子学与探测技术会议,兰州 1990 年 8 月。

Fluorescence Properties of Ce^{+3} -doped BaF_2

XU ZIZONG GONG ZHUFANG CHANG JIN SHI CHAOSHU

(University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

SHEN DINGZHONG YUAN XIANGLONG YIN ZIWEN

(Shanghai Institute of Ceramics, 200050)

ABSTRACT

The spectra and decay times of a series of Ce^{+3} -doped BaF_2 crystals have been determined. The results demonstrate that a BaF_2 crystal with a proper amount of Ce^{+3} doped have some outstanding advantages: a near-blue fluorescence with quite fast decay time (80ns) replaces the slow component (600ns) and very fast one ($\sim 0.8\text{ns}$) of undoped BaF_2 . The intensity of the new component is comparable with the sum of the old ones.