

不同浓度掺铊碘化铯(CsI:Tl)晶体的光谱特性

吴正龙

北京师范大学分析测试中心, 北京 100875

摘要 对含有不同浓度 Tl^+ 激活剂的 CsI:Tl 晶体进行了光吸收光谱和荧光光谱测量, 以研究 CsI:Tl 的光学吸收和发光特性。实验观察到, 在紫外吸收谱中包含有三个特征结构峰 297, 273 和 247 nm, 高浓度 Tl^+ 晶体的吸收结构峰比低浓度的峰明显加宽, 其中 A 吸收峰 297 nm 红移 20 nm。室温下不同能量紫外光激发的荧光带形状相同, 不受 Tl^+ 浓度影响。分析认为, 晶体中掺杂 Tl^+ 后晶格畸变是导致吸收峰或荧光激发峰变化的主要原因, 但对发光带峰宽和峰位影响不明显。

关键词 碘化铯晶体; 闪烁体; 吸收光谱; 三维荧光谱

中图分类号: O482.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)08-2141-03

引言

自从 20 世纪 90 年代以来, 碘化铯(CsI)晶体作为无机闪烁体越来越受到关注^[1], 已经在高能物理、核安全检测、X 射线断层成像(XCT)、紫外光探测等领域得到了应用^[2]。人们虽然对 CsI 晶体(包括掺铊晶体 CsI:Tl)的几个主要发光峰有了一定的认识^[3,4], 但是长期以来 CsI 晶体发光中心来源、发光机理、辐照损伤机理等一些基本问题目前仍不是十分清楚^[3-6]。总结以往在实验上报道的内容, CsI 晶体发光(发光组分、峰位和形状)和吸收特性不仅与晶体的尺寸、晶体中杂质等有关^[7-9], 还与温度、光照激发条件、射线辐照剂量等也有关系^[6,10]。对这些问题的探索仍是 CsI 晶体研究面临的基本任务。用铊离子(Tl^+)激活的晶体 CsI:Tl 为目前最常见的无机闪烁晶体。本文主要在室温下比较研究了不同激活 Tl^+ 离子浓度的 CsI:Tl 晶体光吸收特性及晶体发光特性, 并进行了分析探讨。

1 实验

在实验中对多个批次的不同掺杂浓度的样品, 进行了光谱测试, 本文主要报道了其中两种 CsI:Tl 晶体 bc 和 bt 的测量结果。晶体 bt 的 Tl^+ 离子浓度为 0.1at%(1 000 ppm); 晶体 bc 中混入有少量 Tl^+ , 浓度约为 100 ppm。实验用的晶体样品均切成 10 mm×10 mm×2 mm 片状, 打磨抛光, 并用无水乙醇清洗晶体表面。

采用 Jena SPECORD210 型分光光度计测量晶体的光学透过率谱和吸收谱。所有荧光光谱(PL)包括激发光谱(PLE)均采用 JY Fluorolog12 型荧光光谱仪收集, 激发源为 Xe 灯。所有光谱在室温下测量。

2 实验结果与讨论

2.1 吸收和透射特性

不同 Tl^+ 浓度的 CsI:Tl 晶体 bc 和 bt 透射谱[图 1(a)]表明, 在可见和近红外范围内(波长大约 400~1 100 nm 范围内)透过率在 60% 以上; 而在近紫外区(400~230 nm)内才有明显的吸收。此吸收区与 Tl^+ 有关, 三个典型的吸收峰位于 297, 273 和 247 nm[见图 1(b)]。仔细分析吸收谱发现, 与晶体 bc 相比, bt 的吸收谱展宽[图 1(b)]但仍可清晰辨认出 317 和 273 nm 吸收峰, 以及 250 nm 附近出现的平台。上述三个吸收结构分别对应于 Tl^+ 的 A 吸收带($\text{Tl}^+ 1\text{S}_0 \rightarrow 3\text{P}_1$)、荷电转移(CT)吸收峰($\text{I}^- 5p \rightarrow \text{Tl}^+ 6p$)和 Tl^+ 诱导自陷激子(STE)吸收峰(Tl^+ -STE 吸收峰)^[11]。对于 A 吸收带, bt 中心位置相对于 bc 向长波方向移动 20 nm, 但其他吸收带的中心位置没有变化。

2.2 发光特性

吸收谱[图 1(b)]已经表明, 不同 Tl^+ 浓度 CsI:Tl 晶体吸收谱存在差别。为了更好地了解它们的荧光特性, 对 Tl^+ 含量不同的 CsI:Tl 晶体(bc 和 bt)进行了三维 PL 谱测量, 结果见图 2(低 Tl^+ 浓度晶体 bc)和图 3(高 Tl^+ 浓度晶体 bt)。激发光波长(Ex)范围 250~360 nm, 发射光波长(Em)范围

收稿日期: 2010-10-24, 修订日期: 2011-02-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(10244007)资助

作者简介: 吴正龙, 1963 年生, 北京师范大学分析测试中心副教授

e-mail: wuzl@bnu.edu.cn

400~700 nm。三维图清晰地表明了 CsI:Tl 晶体在 UV 激发下得到中心位于 550 nm 处的 PL 发光带; 随 UV 激发光的变化, 在 270 和 297 nm 激发出现强度极大值。但是两种晶体 bc 和 bt 三维图的形状存在差异。

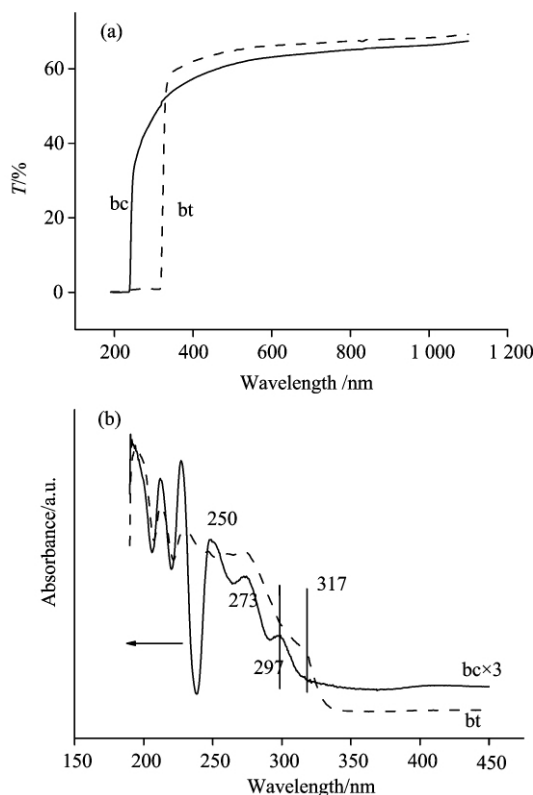


Fig 1 Typical transmission spectra and UV (190~450 nm) absorption spectra (b) of crystal CsI:Tl bc (solid line) and bt (dash line)

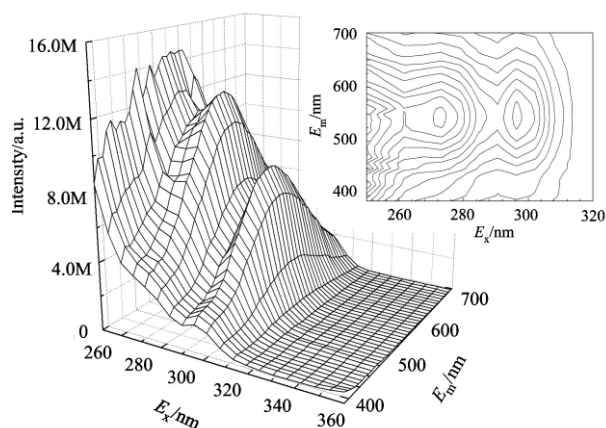


Fig 2 Three-dimensional fluorescence spectra and their contour schematics of the low concentration Tl^+ -doped CsI:Tl crystal bc

在 CsI:Tl 晶体中存在两个发光带 550 和 400 nm, 见图 2 和图 3, 分别来自 CsI:Tl 的特征峰受扰自陷激子发光 (Tl^+ -STE) 和 Tl^+ 三重弛豫态发光 (简称 Tl^+ 发光), 见文献

[12]。仔细比较图 2 和图 3, 发现两样品的主发光带随发射波长 E_m 的变化形状类似, 见图 4 曲线 3 和 4。主发光带 550 nm 的荧光激发谱中出现 2 个明显的特征峰位于 272 和 297 nm (图 4), 分别与荷电转移吸收峰和 A 吸收峰相对应。bc 和 bt 的荧光激发谱 (图 4) 变化与相应吸收谱 [图 1(b)] 相同, 即 bc 的峰较尖锐, bt 的低波长峰由 297 nm 红移至 317 nm, 其他峰位并没有变化。

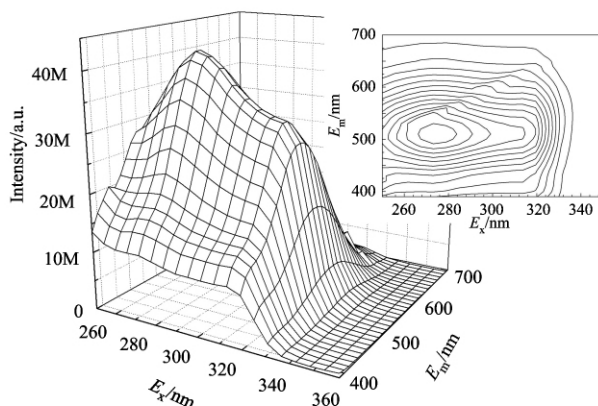


Fig 3 Three-dimensional fluorescence spectra and their contour schematics of the high concentration Tl^+ -doped CsI:Tl crystal bt

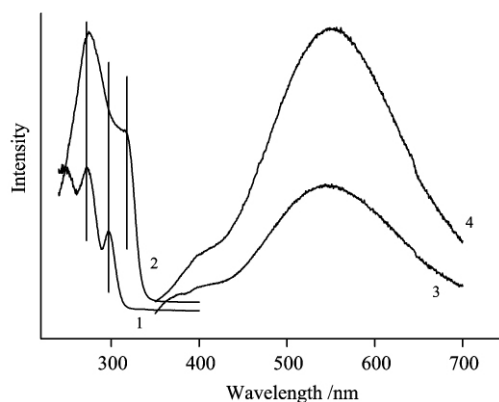


Fig 4 Excitation spectra (1, 2) for $E_m = 550$ nm emission and Photoluminescence spectra (3, 4) for $E_x = 272$ nm UV excitation of the low Tl^+ -doped crystal bc (1, 3) and the high Tl^+ -doped crystal bt (2, 4)

其他批次的晶体 ac 和 at 重复测量的光谱 (谱图略) 与上述结果类似。在光谱形状上, 不同晶体 PL 发光光谱相同, 但吸收谱存在较大差异。

3 讨论

结果显示, 室温下 CsI:Tl 晶体中 Tl^+ 浓度增加, 三个特征吸收峰 (荧光激发峰) 明显宽化, 且其中 A 吸收峰红移。本文吸收谱和荧光激发谱随 Tl^+ 浓度变化结果与 Kawai 等^[11] 观察到的 CsX:Tl ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体薄膜吸收谱随温

度变化很类似。借鉴 Kawai 等对其所观察结果的探究, 本文认为高浓度 Tl^+ 掺入 CsI 晶体中, 可能会使晶格发生不同程度的畸变, 缺陷增加, 从而导致特征吸收峰加宽, 以及 Tl^+ 心受晶格影响导致 A 吸收峰红移, 然而其他峰没有移动。本工作中两种不同晶体的 X 射线衍射(XRD)峰(110)移动 1 分角度(谱图略)也证实了上述分析结果。

对于 CsI : Tl 晶体发光, 在可见区主要为 Tl^+ 的单聚体(monomer)发光中心发光^[3,4]。有报道^[7,8]认为 CsI : Tl 晶体, 尤其是高掺杂晶体中, 存在所谓的 Tl 二聚体(dimer)发光中心, 其发光能量(位于 2.79, 2.37 和 2.1 eV, 即 444, 523 和 590 nm)略低于单聚体(3.1, 2.54 和 2.25 eV)^[3,4]。显然, CsI : Tl 晶体的发光是复杂、多组分发光的合成宽带发光。其中的发光组分随掺杂 Tl^+ 浓度、射线辐照强度(辐照损伤)、温度等变化, 从而使晶体的宽发光带峰形也随之变化。我们曾经研究过 CsI : Tl 晶体的 X 射线辐射致荧光(RL)^[10], 在室温以下随温度升高主发光带宽化、中心发生

红移。在本工作中, 室温下 UV 激发能量(不同吸收波长)、晶体中 Tl^+ 浓度, 对发光带展宽和峰位无明显影响, 这可能与室温下缺陷中心之间的热激发弛豫转移^[12]有关, 不同浓度晶体中的相对发光组分并没有明显变化。

4 结 论

主要探究了不同激活离子 Tl^+ 浓度的 CsI : Tl 晶体的光谱特性。在紫外区出现明显的吸收, 低浓度 Tl^+ 晶体的吸收结构尖锐, 三个典型的峰位于 297, 273 和 247 nm; 而对于高 Tl^+ 浓度的 CsI : Tl 晶体, 这些吸收结构叠加在强吸收带 340 ~ 240 nm 上, 然而荧光主发光带形状变化不大。荧光的激发特性与吸收特性相同。分析认为, 在晶体中掺杂 Tl^+ 后, 晶格畸变导致吸收峰(荧光激发峰)宽化, 而在室温下 UV 光激发 CsI : Tl 晶体发光的相对发光组分无明显变化。

References

- [1] Schotanus P, Kamermans R, Dorenbos P. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1990, 37(2): 177.
- [2] Carel W E van Eijk. Phys. Med. Biol., 2002, 47: R85.
- [3] Nagirnyi V, Zazubovich S, Zepelin V, et al. Chemical Physics Letters, 1994, 227(16): 533.
- [4] Babin V, Fabeni P, Kalder K, et al. Radiation Measurements, 1998, 29(3-4): 333.
- [5] Trefilova L N, Charkina T, Kudin A, et al. J. Lumin., 2003, 102-103: 543.
- [6] Babin V, Kalder K, Krasnikov A, et al. J. Lumin., 2002, 96: 75.
- [7] Trefilova L, Grinyov B, Alekseev V, et al. Radiation Measurements, 2007, 42: 839.
- [8] Babin V, Krasnikov A, Wiczorek H, et al. Nucl. Instr. and Meth. in phys. Res. A, 2012, 486: 486.
- [9] Pazzi G P, Nikl M, Bacci M, et al. J. Lumin., 1994, 69&61: 527.
- [10] Wu Z, Yang B, Townsend P. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2008, 226: 4757.
- [11] Kawai T, Ichimura N, Hashimoto S. Phys. Stat. Sol. B, 2001, 227(20): 587.
- [12] Nagirnyi V, Stolovich A, Zazubovich S, et al. J Phys. Condens Matter, 1995, 7: 3637.

Comparisons of Spectral Properties of CsI : Tl Crystals with Various Tl^+ -Doped Concentrations

WU Zheng-long

Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Abstract Absorption Spectra and Photoluminescence (PL) spectra of CsI : Tl crystals with various Tl^+ -concentrations were measured for absorption and luminescent research in CsI : Tl. Their UV absorption spectra contained three peaks at 297, 273 and 247 nm. The experiments were demonstrated that the peaks in the high Tl^+ -concentration CsI : Tl crystals are broader than ones in the low Tl^+ -concentration crystals and their absorption A-peak shift by 20 nm, but their PL with UV excitations are similar. It was suggested that lattice distortions in the high Tl^+ -concentration CsI : Tl lead to the changes in absorption or fluorescence excitation peaks, but no changes in the fluorescence band widths and locations at room temperature.

Keywords Cesium Iodide crystal; Scintillator; Absorption spectrum; Three-dimension fluorescence spectrum

(Received Oct. 24, 2010; accepted Feb. 27, 2011)