

纯 CsI 晶体发光特性

沈定中 邓群 袁湘龙 张黎星 殷之文
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

测量了用 Stockbager 方法生长的纯 CsI 晶体的光学透射、X 射线激发的发射谱、能谱特性和衰减时间特性. 该晶体有二个闪烁分量, 峰值位于 310nm 的发光分量是快分量 (<40ns), 450nm 处的发光分量是慢分量 (~2.4 μ s). 慢分量的发光强度不稳定, 并受晶体中缺陷 I⁻ 空位的影响较大. 文中还给出快、慢发光强度比值 91.8%.

关键词 纯 CsI 晶体, 快闪烁体, 晶体缺陷

1 引言

早在 50 年代国际上就有人对纯 CsI 晶体进行了研究^[1]. 但在当时实验条件下, 一般认为纯 CsI 晶体只存在一个慢的、位于 450nm 处的发光分量, 所以在很长的一段时期内对这一晶体没有得到足够重视. 自 1988 年 S. Kubota 等人^[2]发表了纯 CsI 晶体在 310nm 处还存在着衰减时间为 ~10ns 的发光分量以来, 才受到高能物理、核物理等领域工作者的重视. 对纯 CsI 晶体的生长和性能也开始了深入研究.

纯 CsI 晶体, 除少数使用提拉法生长外, 绝大多数的晶体生长工作者都采用石英坩埚为容器的 Bridgman Stockbarger 方法. 本文主要讨论用下降法所生长的纯 CsI 晶体的性能和有关问题.

2 样品制备

使用纯度高于 4N 的纯 CsI 粉料作为原料, 用下降法生长晶体. 在制备样品时由于 CsI 晶体易潮解, 所以干切晶体、研磨抛光晶体时使用煤油或无水乙醇. 抛光后的晶体保存在相对湿度 <20% 的环境中备用.

本文中所用的样品都是自制的晶体. 样品形状为圆柱形, 侧面细磨, 二个端面抛光. 样品 No.1 和 No.2 是用籽晶生长的同一块晶体上切下的二块样品. No.3 和 No.4 是在自由结晶生长的同一块晶体上切下的二块样品. 文中所有的测量都是在室温 (~20°C) 下完成的. 测量萤光光谱与闪烁性能时, 除出光面外, 其余表面都用 Teflon 包裹.

3 CsI 晶体的透射光谱和发光性能

3.1 透射光谱

图 1 给出 No.1 样品尺寸为 $\phi 29 \times 85$ mm 的透射光谱. 透射光谱的测量是在岛津 UV265 光谱仪上完成的. 图中显示我们生长的纯 CsI 晶体的吸收边位于 236nm. 从吸收边至 310nm, 其透过率 T 迅速升至 42%, 之后平缓上升, 直至 800nm 的 T 值为 73%. 在 236~350nm 之间出

*1996 年 3 月 18 日收到初稿, 5 月 4 日收到修改稿

现一个宽带吸收肩, 因处于紫外区域, 并不影响晶体在可见区的透明度, 以及 310 和 450nm 发射. 文献 [3] 作者曾对 20 个未掺杂 CsI 小晶体进行化学分析, 并按发射和吸收光谱差别把晶体分为三类. 他们测得类型 2 晶体吸收边为 248nm 左右, 300~700nm 吸收相近, 不存在吸收肩. 类型 3 晶体吸收边也在 248nm, 在 248~350nm 之间也存在吸收肩. 并在 260~310nm 出现二个吸收小峰, 被归因于杂质影响. 比较上述情况, 可得出不同晶体生长方法、杂质含量和生长过程的变化对晶体吸收和发射都会产生影响. 另外, 在晶体生长过程中, 杂质具有被晶体排斥的倾向, 留在熔体里, 直至晶体后生长部分被“凝入 (frozen in)”, 使其光学吸收增加. 为了保持晶体杂质 (包括掺杂) 分布的均匀性, 可适当增加晶体生长长度, 切去晶体最后部分.

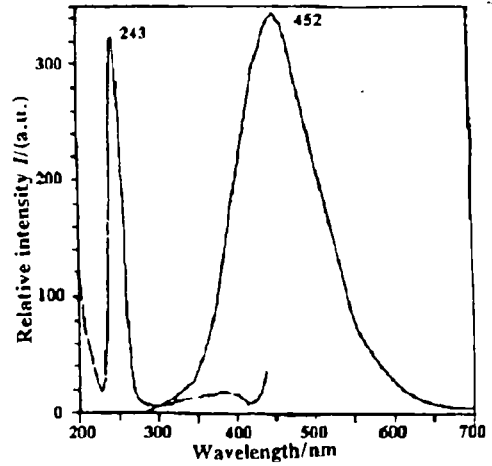
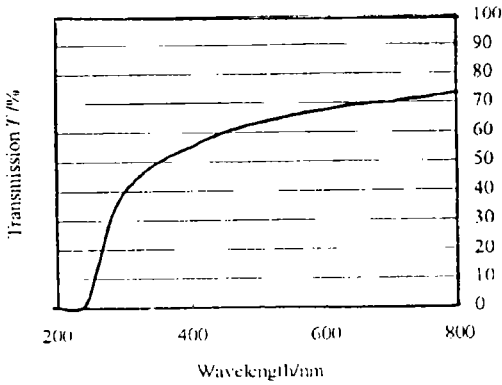


图 1 纯 CsI 晶体的透射曲线

Fig.1 Transmission curve of pure CsI crystal

图 2 纯 CsI 晶体的激发光谱和荧光光谱

Fig.2 Excited and fluorescent spectra of pure CsI crystal with LS-50B (Perkin Elmer)

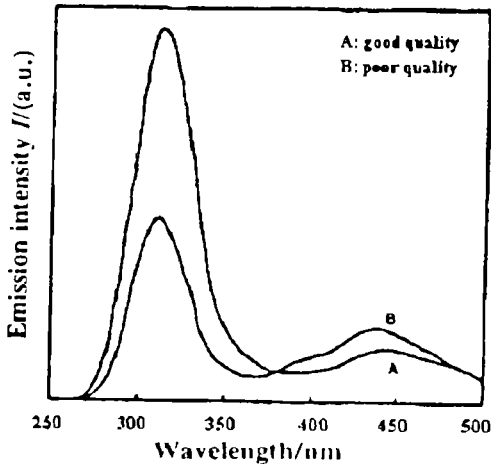


图 3 X 射线激发纯 CsI 晶体的发射光谱
Fig.3 X-ray excited emission spectra of pure CsI crystals

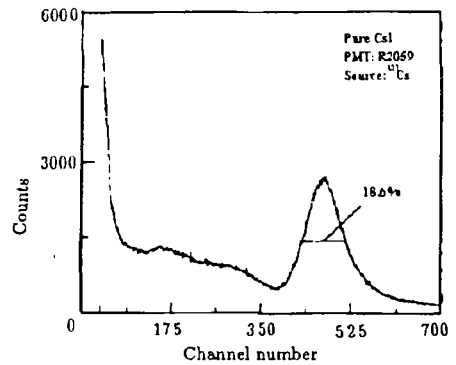


图 4 CsI 晶体的能谱

Fig.4 Energy spectrum of pure CsI

3.2 激发光谱与发射光谱

图 2 给出了用 Perkin-Elmer LS-50B 荧光光谱仪测量的 No.3 晶体的激发光谱和荧光光谱图。位于左边的峰, 峰位为 243nm 是它的激发峰, 位于右边的单一峰是它的发射峰。图 3 中的 A、B 两曲线分别是样品 No.1 和 No.3 在用 50kV·W 靶的 X 射线激发下的发射的光谱图, 它们均存在二个发射峰。样品 No.1 峰位在 310nm 处的发光强度约占样品总发光强度的 90% 以上, 而样品 No.2 约为 70% 左右。

3.3 闪烁性能

3.3.1 晶体能谱

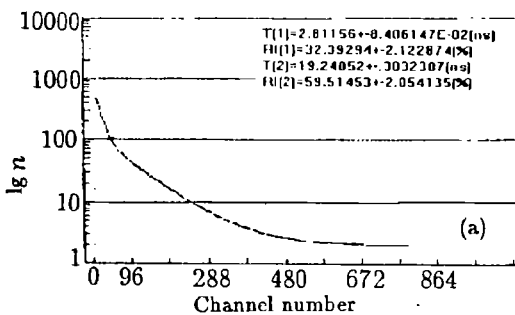
我们用多道能谱仪、 ^{137}Cs 放射源测量了样品 No.1 的能谱, 结果示于图 4。表 1 列出了用不同光电倍增管接收时所测得的不同结果。可以看到 R1306 管子在 310nm 处的响应很差。所以若能使用带有熔融石英, 或石英玻璃窗口的光电倍增管来接收的话, 对于纯的、质量好的 CsI 晶体, 其能量分辨率可达 18.6%, 其光输出也能达到 NaI(Tl) 的 5.4%。

表 1 纯 CsI 晶体的光产额和能量分辨率
Table 1 Light yield and energy resolution of pure CsI crystal

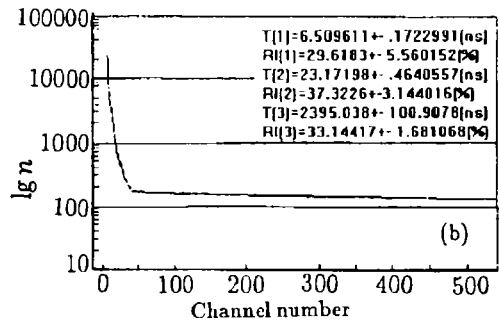
Crystal	Size/mm	PMT	FWHM/%	Light yield
NaI(Tl)	23×25	R1306	8.0	100
Pure CsI	23×25	R1306	28.3	2.5
NaI(Tl)	23×25	R2059	8.2	100
Pure CsI	23×25	R2059	18.6	5.4

3.3.2 时间特性

在图 4 中给出了由中国科学院高能物理所用荧光衰减时间测量仪所测得的样品时间特性。图 5(a) 是样品 No.2 所测得的结果, 表明此样品有衰减时间 $\tau_1=2.8\text{ns}$ 、强度 $I_1=32.3\%$ 和 $\tau_2=19.2\text{ns}$, 强度 $I_2=59.5\%$ 的二个快发光分量; 它们的发光强度约占该样品总发光强度的 91.8%, 所以该样品的慢分量所占的比例 $<8\%$ 。图 5(b) 是对样品 No.4 所测得的结果。表明此样品有衰减时间 $\tau_1=6.5\text{ns}$, 强度 $I_1=29.6\%$; $\tau_2=23.1\text{ns}$, $I_2=37.3\%$; $\tau_3=2.4\mu\text{s}$, $I_3=33.1\%$ 三个发光分量, 显而易见该样品的慢分量的发光强度约占总发光分量的 33.1%。



(a) Decay curve of a pure CsI crystal No.2



(b) Decay curve of a pure CsI crystal No.4

图 5 CsI 晶体的发光衰减曲线
Fig.5 Decay curve of pure CsI crystal

4 纯 CsI 晶体发光机制的讨论

1. 由图 3 中, A、B 曲线各自的 310nm, 450nm 二个峰位的发光强度(面积)之比 ~90%, ~70%, 以及由图 5(a)、(b) 所得到各自的快慢分量发光强度比 91.8% 和 66.9% 的结果, 显而易见, 位于 310nm 处的发光应是快分量的贡献, 而 450nm 处的发光则是慢分量的贡献.

在图 2 中用 Xe 灯激发的荧光光谱中仅出现一个位于 450nm 的发射峰. 显然仅出现慢峰. LS-50B 荧光仪的最高激发能量 ~6.5eV. 用 5.1eV 仅能激发出 450nm 处的发光分量, 310nm 处的发光分量需要在更高的能量下才能被激发. 用自己安装的 X 光荧光谱仪就能清楚地看到 310nm 和 450nm 二个发射峰(图 3).

纯 CsI 晶体快慢分量激发能量的不一样, 是与纯 CsI 晶体的发光机制有关. 据 T. Distefano^[4] 等人的研究, 纯 CsI 晶体的能级结构如图 5 所示. 图中第一禁带宽度 $E_g=6.2\text{eV}$. 在电子受激发后, 激子复合跃迁产生 450nm 处发光. 这个慢分量光产额依赖于材料中杂质和晶体生长方法.

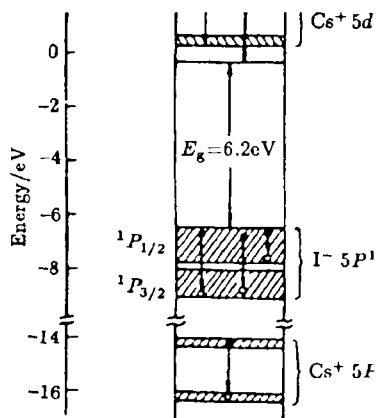


图 6 CsI 的能带结构

Fig.6 Energy band structure of CsI^[4]

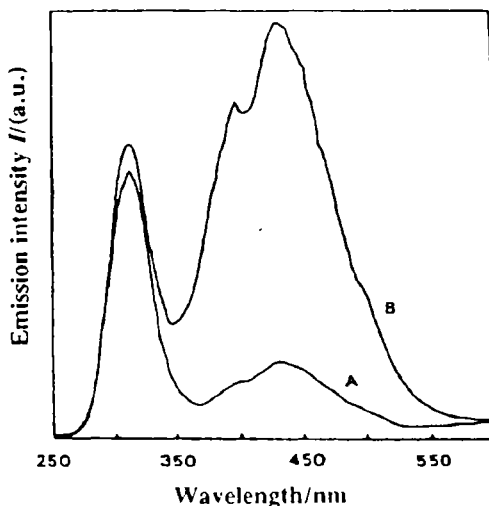


图 7 纯 CsI 晶体的发射谱

Fig.7 Emission spectra (uncorrected) from pure CsI
A: before annealing; B: 100h after annealing at
500°C for 1h

由于紫外快分量发光受到高能物理、核物理等领域的重视, 尽管 CsI 室温下 UV 发射的研究已有较长时间, 但导致 UV 发射的机制仍不清楚. 已报道 UV 带最大值为 320nm 和 305nm, 其衰减时间分别为 10 和 36ns; 2 和 20ns 以及 100ns, 其矛盾可能是 CsI 样品的不同杂质能级以及使用不同激发功率密度源引起的^[5]. CsI 发射机制有几个模型; 文献 [6] 认为此发射是与自捕获激子 (self-trapped exciton, STE) 的辐射衰减有关; 文献 [2, 7] 作者提出此发射是 $\text{Cs}^+ 5p$ 心价带和上面 $\text{I}^- 5p$ 价带之间的辐射跃迁, 即交叉发光 (cross-luminiscence). 但是, 由文献 [5] 给出快发射 τ_r 上升时间 $<50\text{ps}$, 比 CsI 里自由电子寿命小. 而自捕获激子和 F 心产生时间是受自由电子与自捕获空穴复合的控制, 其数值为几百 ps, 所以快发射复合机制能从 STE 考虑里排除, 即发射态不能通过电子空穴捕获复合形成. 另外, $\text{Cs}^+ 5p-\text{I}^- 5p$ 心价带跃迁将分布在光谱范围 $>5.2\text{eV}$ (238nm), 交叉发光带宽度为 2.4eV. 而从 X 射线激发纯

CsI 晶体的发射光谱获得快 UV 发光最大发射值为 310nm, 发光宽度大约为 280~340nm, 即 0.8eV 左右. 为此, 我们认为快 UV 发光应具有另外的起源.

导致 CsI 晶体快 UV 发射过程另一个候选机制是自由激子 FE (free exciton) 机制. 其发射态来自点阵缺陷扰动区域里 FE 俘获. 快 UV 发射的量产额是 0.1%~0.5%, 与离子辐照下 FE 产生效率一致. 另外, FE 自定域时间约为 1ps, 所以 FE 引起能量传输必须在微微秒时间标度. 文献 [5] 作者提出快 UV 发射的发射态模型. 在本征或杂质缺陷扰动区域里俘获 FE 可以引起新的 STE 态. 通过壁垒 E_1 定位, 导致 STE 的单一“f”和三重“S”态, 它们分别对应于快 (1ns) 和慢 (10ns) UV 发射分量. 对纯 CsI 晶体的时间特性测量结果与上述模型较为一致. 为此, 我们认为采用自由激子模型解释快 UV 发射较为合适.

上面所研究宽禁带晶体发光现象主要基于导带电子到价带空穴的带间辐射跃迁, 顺便提一下, Ruvins Deich 等人 [8] 近年来曾进行毫微秒电子脉冲激发下 CsI、NaI 等宽禁带晶体的时间分辨发光光谱研究, 揭示衰减时间 <20ps 新的本征发射带. 这个快的发射带是来自热载流子内带辐射跃迁. 如图 6 中 $I^- 5p^6$ 价带, 通过自旋-轨道相互作用分裂为 $^2P_{3/2}$ 和 $^2P_{1/2}$ 亚带, 价带 $\Delta E_v \approx 2.5\text{eV}$, 内带发射是价带内 $^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ 跃迁, $h\nu$ 为 2.5eV. 内带发光 (Intraband luminescence, IL) 不受晶体杂质和温度的影响. 尽管量子效率为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$, 但可用在超短辐射脉冲计时.

2. 为了弄清楚图 3 中 450nm 处发光峰的性质, 将样品 No.3 放在大气气氛下加热到 500°C, 保温 1h, 然后在 4h 内冷却到室温. 在图 7 中列出了用 X 光激发的退火前后发射光谱的变化. 并也测量了退火前后二个发射峰包络面积随时间的变化, 将结果列入表 2 中, 表中的面积数是相对数. 虽然精度不高, 但也能从图 7 和表 2 中看到二个峰的明显差异. 从表 2 中可见退火对 310nm 处的快分量基本无影响, 而对慢分量起着重大影响, 退火后慢分量比退火前增加了 9 倍以上, 并且慢分量随着时间的增加而逐渐衰退, 显现其不稳定性. 由于 Cs 的 5p 电子位于深能级, 所以受外界干扰少. 而退化是在含氧条件下进行的, 氧的加入和碘离子空位的产生, 使晶体中缺陷大大增加, 从而形成新的发光中心, 它们主要对 450nm 处的慢发光分量产生大的影响, 但是在室温下它们是非常不稳定的.

表 2 纯 CsI 晶体的退火效应

Table 2 Annealing effect on pure CsI emission (at 500°C, 1h)

Component	Before annealing /mm ²	After annealing /mm ²		
		10h	100h	260h
Fast (310nm)	1015	1160	1150	1130
Slow (440nm)	662	5465	4360	3570

5 结 论

纯 CsI 晶体有二个发光峰: 310nm 和 450nm, 位于 310nm 的发光峰为快分量, 衰减时间 2.8~37.3ns. 对不同的晶体可能会有不同的衰减时间. 位于 450nm 的发光分量为慢分量, 它的衰减时间为 2.4 μ s. 慢分量的发光强度受晶体中缺陷的影响较大, 且不稳定. 快发光分量则比较稳定. 在晶体生长工艺上有可能使晶体的快慢发光强度比有利于快分量的增多.

致谢 感谢中国科学院高能物理所朱国义先生提供了衰减时间的测量结果. 感谢刘建成先生在发光机制讨论中提出了不少有益的意见.

参 考 文 献

- 1 Hahn B, Rossel J. *Helvetica Physica*, 1953, **26**: 271, 803.
- 2 Kubota S, Sakuragi Sh, et al. *NIM*, 1988, **A268**: 275.
- 3 Utts B K, Spagno S E. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1990, **37 (2)**: 134.
- 4 Distifano T H, Spicer W E. *Phys. Rev.*, 1973, **137**: 1554.
- 5 Abdrakhmonov M, Chernov S, et al. *Journal of Luminescence*, 1992, **54**: 197.
- 6 Chen C H, McCann M P, et al. *Solid State Commun.*, 1987, **61**: 559.
- 7 Kubota B, Murakami H, et al. *NIM*, 1988, **A273**: 645.
- 8 Deich Ruvn, Adrakhmanov Mederb. *NIM* 1992, **B65**: 525.

Luminescent Performances of Pure CsI Crystals

SHEN Dingzhong DENG Qun YUAN Xianglong ZHANG Lixing YIN Zhiwen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

The optical transmission, X-ray excited emission, energy spectra and decay time characteristics were measured for pure CsI crystals grown by Stockbarger process. The results show that the crystals has two scintillation components: a fast component peaked at 310nm with <40ns decay time and a slow component at 450nm with $\sim 2.4\mu\text{s}$. The slow emission intensity is not stable and considerably affected by I^- vacancy defects in the crystal. The intensity ratio of fast to slow component obtained is 91.8%.

Key words pure CsI crystal, fast scintillator, crystal defect