

用同步辐射 X 射线研究无机化合物粉末的荧光性质

王效忠¹, 顾以藩², 张家善¹, 隋洪志¹, 贾向军¹, 陈宇²

朱祖祺¹, 祁步嘉¹, 刘功发³, 沈冠仁¹, 孙汉城¹

(1. 中国原子能科学研究院, 北京 102413; 2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100039;
3. 中国科学技术大学 四系, 安徽 合肥 230029)

摘要:在北京同步辐射装置的 4W1B 光束线上建立了利用准单色 X 射线测量粉末样品荧光性质的实验系统。测量了 33 种无机化合物(或掺杂)的相对荧光强度及荧光衰退时间。若干已知闪烁性能样品的测试结果展示了方法的有效性和灵敏性。其他化合物样品的测量数据为筛选新的候选闪烁材料提供了有用的实验资料。

关键词:无机粉末;同步辐射 X 射线;荧光;相对强度;寿命

中图分类号: O657.34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6931(2000)S0-0022-05

Derenzo 等^[1]近年来发展的应用同步辐射 X 射线测量粉末荧光性质的方法,可以快速地大批化合物样品中筛选出有希望的候选闪烁材料,再拉制成晶体以最后确认其为实际可用的闪烁体。Derenzo 等应用这种方法从所检测的 60 种样品中首先发现了候选材料 CeF_3 ^[2],并通过进一步研究证明这是一种很好的电磁量能器用闪烁体。

陈宇等^[3]在北京同步辐射装置上尝试采用 21 keV X 射线测量化合物粉末样品的荧光性质,在完成可行性试验的基础上,建立了相应实验装置,并开展了寻找新的无机闪烁测量的系统测量工作。本文将简单介绍方法原理、描述基本实验条件并给出若干初步测量结果。

1 实验方法

1.1 原理

电子储存环中的同步辐射 X 射线经过双晶体单色器选出一定能量的准单色 X 射线,再经准直后入射到低真空样品室中的粉末样品上。由样品激发的荧光被放置在与 X 射线入射方向成 90 角的石英窗光电倍增管所探测,后者提供线性信号和快信号。部分从样品边缘漏过的 X 射线,被一放置在样品后面的塑料闪烁体与光电倍增管组成的探测器所探测并输出快信

收稿日期:2000-01-10;修回日期:2000-03-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(19475065)

作者简介:王效忠(1941—),男,江苏武进人,研究员,核物理专业

号,作为荧光寿命测量的参考时间。荧光寿命测量采用时间关联单光子技术^[4]。

采用同步辐射 X 射线,其能量约为 20 keV 时,可以到达的典型深度平均为 50 μm ,此时能够观察到的荧光限于来自最外层约 10 μm 的厚度。用同步辐射装置提供的强 X 射线可能观察到的最低荧光强度达到 BGO 发光强度的 10^{-3} 量级。

1.2 X 射线源

北京同步辐射装置上的 4W1B 束线提供了周期为 800 ns,脉冲宽度约为 150 ps,能量为 4 ~ 25 keV 的 X 射线。由 Wiggler 磁铁引出,在专用模式下,其强度可达 10^9 s^{-1} 。在本工作中,实际采用了能量为 20.8 keV 的单色光,由采用 Si(111) 的双平面晶体单色器选出,能量分辨率 $E/E = 4 \times 10^{-4}$ 。在单色器后设置 10 mm \times 5 mm 的狭缝,用以准直 X 射线束。为了监测束流强度,采用了平行板电离室。

1.3 样品及样品室

待测的粉末样品安装在 $\phi 6 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的石英玻璃管内。低真空样品室结构示于图 1,样品室主体呈圆柱形($\phi 460 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$),室壁开有 3 个 5 mm 厚的石英窗,作为 X 射线束的入口与出口以及样品激发荧光的出口。可以一次安装 30 个样品的支架由细分步进电机转动换位,步距角(1/2 000)°,由计算机实现遥控。每完成一次测量后,样品回到原点再进行下一次换位测量,保证了定位精度和重复性。在测量过程中,样品室注意保证光的屏蔽,同时由机械真空泵通过抽气孔连续抽气,保持样品室的压强为 10^2 Pa ,以减少 X 射线及荧光的散射与衰减。

1.4 探测系统及电子学

实验中采用了 XP2020Q 型石英窗光电倍增管探测样品激发的荧光,在石英窗光阴极前放置挡片,中央开 $\phi 3 \text{ mm}$ 的小孔,以保证单光电子测量(图 2),由此光电倍增管阳极输出的快信号经恒比甄别后由定标器计数器作为荧光产额监视,打拿极输出的线性正信号经线性放大后送入计算机多道幅度分析器测量荧光产额监视,打拿极输出的线性正信号经线性放大后送入计算机多道幅度分析器测量荧光产额幅度谱。采用塑料闪烁体与 XP2020 型光电倍增管组成的另一探测系统测量打到样品后从样品边缘漏过的 X 射线。由此光电倍增管阳极输出的快信号经恒比定时甄别器后作为停止脉冲送入时间幅度变换器,从 XP2020 型光电倍增管打拿极输出的线性正信号在放大后经过甄别、成形也送到时间幅度变换器作为选通信号。由时间幅度变换器输出的信号在多道分析器上给出样品的荧光寿命谱。

2 实验结果

在荧光强度测量中,为了获得相对于 BGO 样品进行归一(以 BGO 强度为 1 000 计)扣除本底并考虑了同步辐射 X 射线束强度的变化,并根据文献[1]中给出的关系式:

$$I = \frac{I_0 f \mu}{0.324} e^{-\mu_f z} e^{-f z} dz = \frac{I_0}{0.324} \left(\frac{\mu}{\mu + f} \right)$$

将相对观察强度转换成经过吸收修正后的相对强度 I_0 ,式中: (cm^{-1}) 及 $\mu(\text{cm}^{-1})$ 分别为粉末样品对于荧光光子及 X 射线的线性吸收系数, $\mu =$,其中, σ 为 X 射线截面; ρ 为密度 (g/cm^3); 0.324 为 BGO 的 $\frac{\mu}{\mu + f}$ 值; f 为粉末密度与晶体密度之比; z 为相应粉末样品深度。本底估计采用空管及 NaCl 样品的测量数据;对于同步辐射 X 射线束强度的归一则采用了平

板电离室的监测数据。本底的大小实际上决定了实验的灵敏度。

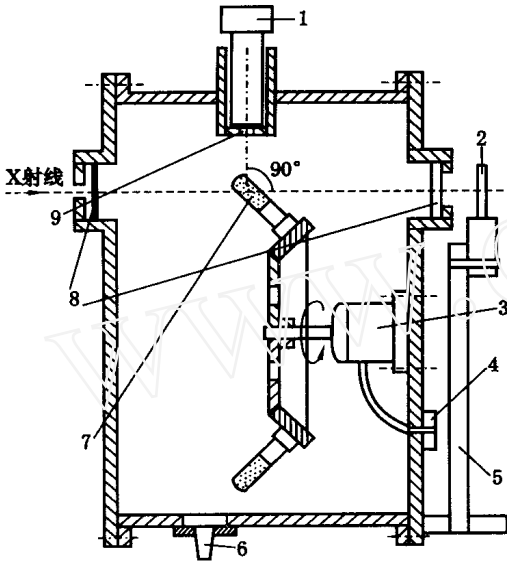


图1 样品室结构图

Fig. 1 Sample chamber

- 1——光电倍增管; 2——探测器; 3——电机;
- 4——电机电源及控制线路插头;
- 5——支架; 6——真空抽气咀;
- 7——石英管; 8——石英窗和黑纸; 9——石英窗

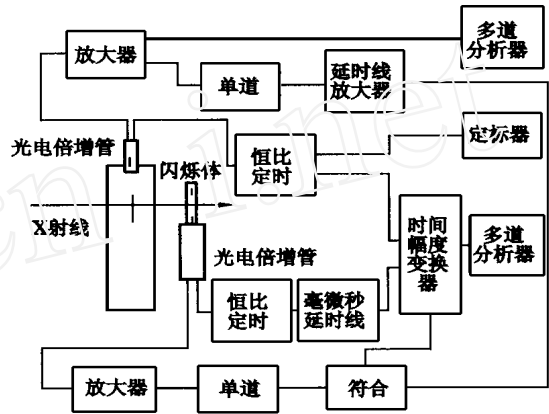


图2 测量电路方框图

Fig. 2 Electronics block

在荧光寿命测量中,由时间幅度变换器、多道分析器及有关电子学组成的时间谱仪的道宽经时间刻度器(ORTEC 462)测定为0.4 ns, 全量程90%范围内的线性度达到1%。对于每个样品测得的时间谱可用若干指数函数之和加上平坦本底进行拟合:

$$N(t) = \sum_{i=1}^n A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} + B$$

在测量统计性较差的情况下则近似地采用一个指数函数加上本底的表示,从而定出样品的荧光衰退时间,即荧光寿命 τ_i 。

已知性能闪烁体相对于BGO的荧光强度测量结果列于表1。已知性能闪烁体的荧光衰退时间测量结果列于表2。由表1、2可看出,测量结果和文献报导的数据基本一致。

图3给出了的两个典型荧光寿命谱,分别相应于未经掺杂的及掺杂铊的CsI样品。从图3可以看到未掺杂的CsI具有短的退光时间,而掺杂的CsI(Tl)则退光时间较长。

在其他样品的测量结果中,多数样品的相对于BGO的强度小于10%,约有1/3样品具有大于10%的相对强度。少数氟化物样品具有与BaF₂相当的荧光产额;另外若干氟化物也在X射线作用下发射荧光,其强度低于BaF₂,但高于CeF₃样品。由北京玻璃研究所提供的多种掺杂不同元素的钨酸铅样品则未见荧光强度确定改善的迹象。

表 1 闪烁体荧光强度测量结果

Table 1 Fluorescence intensity measured by scintillators

分子式	相对荧光强度	文献数据
$B_{14}Ge_3O_{12}$	1	1
BaF_2	1.02	0.33(快) ^[5] ;1.33(慢) ^[5] 1(快) ^[6] ;4(慢) ^[6]
CsI	1.99	0.67(快) ^[5] ;0.13(慢) ^[5] 2.5 ^[6]
CsI(Tl)	6.97	2.7 ^[5] 5.9 ^[6]

表 2 闪烁体荧光衰退时间测量结果

Table 2 Decay time of measured by scintillators

分子式	荧光衰退时间/ns	文献值/ns
$B_{14}Ge_3O_{12}$	330	300 ^[5]
BaF_2	620	0.7 ^[5] ,620 ^[5]
CsI	6.5	10 ^[5] ,36 ^[5] ,~1 000 ^[5]
CsI(Tl)	700	1 000 ^[5]
CeF_3	7	10~30 ^[5]
$C_{14}H_{12}$	6.6	6.4 ^[5]

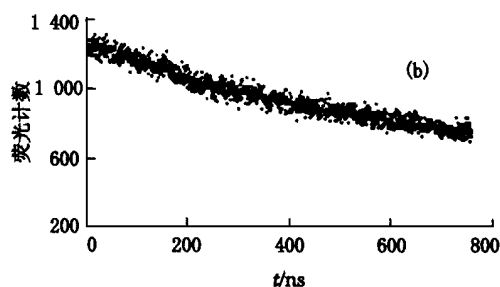
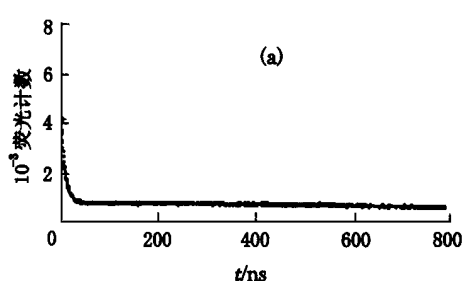


图 3 CsI(a)及 CsI(Tl) (b)晶体粉末的荧光寿命谱

Fig. 3 Decay time of fluorescence of powered CsI(a) and CsI(Tl) (b)

3 结论

在北京同步辐射装置的 4W1B 束线上,建立了利用 21 keV X 射线测量粉末样品荧光性质的实验装置。测量了 33 种无机化合物(或掺杂)的相对荧光强度及荧光衰退时间。对于已知性能闪烁材料的测试检验了方法的有效性和灵敏性。对于其他大量化合物样品积累的数据为筛选新的候选闪烁体材料提供了有意义的实验资料。

感谢北京同步辐射装置运行工作人员,中国科学院高能物理研究所董保中、胡天斗和谢亚宁,中国原子能科学研究院朱升云和北京玻璃研究所陈刚同志的帮助。

参考文献:

- [1] Derenzo SE, Mosos WW, Cahoon JL, et al. Prosects for New Inorganic Scintillators[J]. IEEE Trans Nucl Sci, 1990, 37:203~208.
- [2] Moses WW, Derenzo SE, Cerium Fluoride. A New Fast High-scintillator[J]. IEEE Trans Nucl Sci, 1989, NS-36:173~176.
- [3] Chen Yu, Gu Yifan, Liu Jianfei, et al. Search for New Crystals by Studying the Fluorescence Properties of Powered Compounds With Synchrotron Radiation[J]. Journal of Synchrotron Radiation, 1995, 2:113~114.
- [4] Bollinger LM, Thomas GE. Measurement of the Time Dependence of Scintillation Intensity by a Delayed-co-

incidence Method[J]. Rev Sci Instrum, 1961, 32:1 044~1 050.

- [5] Caso C, Conforto G, Gurtu A, et al. Review of Particle Physics[J]. Eur Phys J, 1998, 3:1 ~ 794.
[6] 久米英浩. New Detectors for Nuclear Radiation and Their Application[J]. 放射线, 1989, 16:11 ~ 28.

Investigation of Fluorescence Properties of Powdered Compounds Using Synchrotron X-radiation

WANG Xiao-zhong¹, GU Yi-fan², ZHANG Jia-shan¹, SUI Hong-zhi¹, JIA Xiang-jun¹,
CHEN Yu², ZHU Zu-qi¹, QI Bu-jia¹, LIU Gong-fa³, SHEN Guan-ren¹, SUN Han-cheng¹

(1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-48, Beijing 102413, China;

2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 918, Beijing 100039, China;

3. University of Science and Technology of China, P. O. Box 6022, Hefei 230029, China)

Abstract :An experimental system to use quasi-monochromatic X-ray beam for measuring the fluorescence properties of powdered compounds is established on beam line 4W1B at the Beijing synchrotron radiation facility (BSRF). The relative light intensity and decay time of fluorescence for 33 samples of inorganic compounds (or doped compounds) are measured. The results for samples of known scintillators demonstrate the feasibility and sensitivity of the method, while the experimental data obtained for other powdered compounds provide useful information for effective selection of candidate scintillators

Key words inorganic powder; synchrotron X-radiation; fluorescence; relative intensity; lifetime