ζ,

大尺寸氟化钡晶体的辐照损伤·

李培俊 谢幼玉 赵元龙 殷之文 (中国科学院上海硅酸盐研究所, 200050)

摘 要

采用 7 射线对 BaF2 晶体进行辐照试验,并通过测量其辐照前后透光率的变化,研究其辐照损伤.对晶体辐照损伤与晶体生长状况之间的关系的研究结果表明, BaF2 晶体的辐照损伤与晶体中的杂质和缺陷有关,当阳高子杂质浓度降至一定程度以后,氧和氢氧高子成为最有害的杂质,晶体中的缺陷如散射颗粒将导致辐照损伤,由于对晶体生长工艺的改进,大尺寸 BaF2 晶体的抗辐照性能获得了大幅度的提高.在辐照损伤机理方面,可以认为,原先溶解在晶体中的氧在晶体辐照时形成 氧高子是引起 190~250nm 吸收带的原因, F 色心的形成是产生 500~600nm 吸收带的原因.

关键词:氟化钡;晶体;辐照损伤;微量杂质;晶体缺陷

一、引 言

自从 1982 年 Laval 等^[1] 发现 BaF₂ 晶体的 220nm 荧光快分量以来, BaF₂ 晶体引起 了人们的高度重视,这是因为它的荧光快分量衰减常数仅为 600ps,使 BaF₂ 成为目前已知 的最快的闪烁体;同时它长期来又被认为是最抗辐照的无机闪烁体,因此采用 BaF₂ 晶体 建造快速、强辐照条件下工作的探测器就显得十分有利.

但是无色透明的 BaF2 晶体受到高能粒子或射线照射以后,晶体往往着色,透光率降低,荧光输出减少,出现所谓辐照损伤.因此在高辐照剂量的高能物理应用中, BaF2 晶体的辐照损伤是一个十分重要的问题,对此以往虽已有不少研究^[2~6],但不可否认,还有许多不清楚的地方.本文的目的是,结合我们开展的对 BaF2 晶体的辐照试验,特别是大尺寸晶体的试验结果,探讨辐照损伤的机理,以期进一步改进 BaF2 晶体的抗辐照性能.

二、实 验

通过晶体试样在 ~ 射线辐照前后的透光率变化来观察晶体的抗辐照性能.

本实验采用的晶体样品有两类,一类是截头锥台形,即 3×3,4×4,25cm,这是为美国 SSC 实验室 GEM 探测器制备的;另一类为 ϕ 2.5× 2.5cm 圆柱状,它们都是从 ϕ 2.5×30cm 大晶体的不同部位切割出来的.晶体是在真空炉中、采用石墨坩锅下降法生长的,炉内真 空度为 10⁻³Pa,晶体毛坯经切割、研磨、抛光制成测试样品.

晶体的辐照是在中国科学院上海原子核所进行的,采用 ⁶⁰Co 作为辐照源. 透光率是 采用日本 Shimadzu 公司生产的 UV-265 分光光度计测量的,对于长度 >10cm 的样品,则 在改装和经校准的大样品室中进行测量 (图 1).

•1992 年 3 月 28 日收到初稿, 4 月 28 日修回,本研究所用的试样均由上海硅酸盐所闪烁晶体小 组生长与加工,



图 1 带有自制大样品室的分光光度计 Fig.1. Shimadzu spectrophotometer with self-made large compartment

三、结果与讨论

1. 杂质对辐照损伤的影响

从一支 ¢2.5×30cm BaF₂ 晶体上按晶体生长的不同部位(图2左下所示)加工出 a, b, c, d, e 五块样品,进行辐照试验,辐照剂量为 1×10⁵rad,图2示出了它们辐照前后的透射 光谱,从图可见,这些样品在辐照前,从可见到紫外波段都有很好的透射性能,透光率曲



图 2 取自长晶体不同部位的5个试样 γ 射线辐照前后的透射光谱

Fig.2. Transmission spectra measured before and after γ -irradiatoin (1×10⁵ rad) for five samples, 1" dia. × 1" long each, taken from a long crystal 线都很接近,只有样品 e 的紫外透射性能较 差.辐照以后,每块晶体均着成不同程度 的紫色,相应地透光率产生不同程度的下 降,这表明每块晶体的辐照损伤程度是不 一样的,但有一个明显的规律,即沿着晶 体生长轴的方向, 辐照损伤逐渐变得严 重,在晶体的顶部,也即生长的终端,晶 体着成深紫色,透光率突然下降很多.其 它长晶体的辐照试验也获得了同样的结 果. 这些实验结果表明,杂质是引起 BaF2 晶体辐照损伤的重要原因,因为我们采用 的是下降法晶体生长工艺, 它实际上是基 于区熔的原理. 随着坩锅的下降, 晶体不断 生长,熔体中的杂质就逐渐推向晶体的顶部 富集起来,当对晶体进行辐照时,由于晶体 顶部杂质浓度高而着成较深的颜色,这就意 味着晶体顶部产生了严重的辐照损伤.

8卷

我们从长晶体的不同部位取样,采用原子吸收光谱法对过渡金属和碱土金属离子含量进行了分析,其数据列于表 1,由表 1 可见,如 Fe,Co,Cr,Mn,Ni等过渡元素含量在整个晶体中基本保持在同一量级,这是由于一方面这些元素在晶体生长过程中有向顶部富集的作用,但另一方面它们的氟化物都是低沸点化合物,在 BaF2 晶体生长过程中容易从顶部跑逸,所以它们的含量基本保持不变,处于零点几 ppm 到几个 ppm 量级,现在还很难断定这些微量的过渡元素对 BaF2 晶体的辐照性能有多少影响.而 Ca,Mg,Sr 在晶体中的浓度比较高,并且在晶体生长后期,它们的含量呈现增加的趋势,但一般认为其他碱土金属

在性质上与 Ba 相似, 不至于对 BaF2 的辐照性能产生大的影响.

表 1 氟化镁晶体原子吸收光谱分析结果 Table 1. Analytical results of BaF₂ crystal by AAS technique (ppm)

-									
Sample	Fe	Co	Cr	Mn	Ni	Ca	Mg	Sr	
1	0.50	0.50	1.5	0.10	2.2	8.5	2.1	900	
2	0.44	0.85	2.0	0.20	3.2	12	6.5	980	
3	0.41	0.65	1.8	0.20	3.8	14	19	1300	

Sample 1: taken from the bottom of crystal; Sample 2: taken from the middle of crystal; Sample 3: taken from the top of crystal

对稀土离子,仅是在寻找透光率曲线上 290nm 吸收谷的起因时,采用 ICP 光谱法对 BaF2 晶体进行了 Ce 含量的测定,因为有人^[7]认为, 290nm 吸收谷是由于几个 ppm 或 更低量级的 Ce 引起的,但我们的分析结果没有发现 Ce 的存在,其测定限 <0.6ppm.至于 其他稀土离子,在我们测得的透光率曲线中,也未发现它们在紫外区的特征吸收谷,因此 可以认为,对我们采用的原料来说,稀土离子的影响似乎是不存在的.



图 3 氧含量不同的氟化钡晶体的紫外吸收诺 (No.1 低氧含量试样, No.2 高氧含量试样, No.2 高氧含量试样)

Fig.3. UV absorption of BaF₂ crystal with different oxygen content (No.1: low oxygen-containing sample; No.2: high oxygencontaining sample)



图 4 长晶体经 γ 射线辐照后 (10⁵rad), 三 个不同部位测得的透射光谱 Fig.4. Transmission spectra measured at three different locations of crystal (3×3, 4×4, 25cm) after 10⁵ rad γ -ray irradiation

在阴离子中,氧和氢氧离子是最容易引入的杂质,也是影响 BaF2 抗辐照性能最有害的杂质.我们对含氧量不同的两个 BaF2 晶体试样测得的吸收曲线示于图 3,从图可见,它们的透光性能有很大的差别,尤其在紫外波段差别更大,含氧量高的试样在 200nm 处几乎截止了.

2. 缺陷对辐照性能的影响

我们对一支 3×3, 4×4, 25cm BaF₂ 样品进行 γ 射线辐照后, 在 a, b, c 三个部位上(图 4), 从侧面通光测量了它们的透射光谱(图 4), 按一般规律, 曲线 b 应位于曲线 a 和 c 之 间, 但实际上, 曲线 b 的透光率值低于曲线 c, 同时观察到这一部位在辐照后的着色最深, 与上面所述的一般规律不同. 这是因为这支晶体在 b 部位附近存在着严重的宏观缺陷, 用 肉眼就能观察到散射颗粒层(图 5). 用显微镜观察这些散射颗粒为具有一定形状的、有规 则排列的负晶(图 6). 这是由于在晶体生长的这一阶段中, 温場发生了扰动, 使晶体这一 部位的缺陷密度大大增加的缘故.

Π.

1247 1 ()

5

17



图 5 带有宏观缺陷的氟化钡晶体 Fig.5. The BaF₂ sample with macrodefects



8 巻

图 6 氟化氨晶体中的 "负晶" Fig.6. 'Negative crystals' in BaF₂ crystal (×100)

3. 对辐照损伤机理的认识

上面已经指出,杂质和缺陷是使 BaF2 晶体辐照损伤的根本原因.我们认为当阳离子 杂质浓度低于一定量级后,氧和氢氧离子则是最有害的杂质.

我们用 φ1000Å的电子束聚焦在 BaF2 晶体上进行衍射研究,当电子束刚轰击样品时, 仅出现很完美的 BaF2 的衍射图斑 (图 7-a),这种衍射图斑在 BaF2 中几乎到处可观察到. 这说明晶体中的缺陷密度很低,但当电子束轰击数分钟后,出现了如图 7-b 所示的衍射环, 经测定这是 BaO 的衍射环,这一实验表明, BaF2 晶体中存在着一定数量的氧,它们原先 是以氧原子或氧分子形式溶解于晶体中,当电子束轰击时,它们变成氧离子而进入晶格, 与晶体中的 Ba⁺⁺ 生成了 BaO.

BaF2 晶体经 ⁶⁰Co γ 射线辐照后,通常在其透光率曲线上,在 190 ~250nm 及 500~600 nm 区域内分别出现宽的吸收带.当晶体受到辐照后,原先溶解在晶体中的氧变成 O²⁻,这 可能是造成晶体辐照后透光率曲线上 190~250nm 区宽吸收带的原因.在辐照中,晶体中的 氟空位很易俘获一个或两个电子形成 F 色心,同时 F 色心与其近邻的 O²⁻ 结合又能构成 F_H 色心. F 色心的生成可能是造成晶体透光率曲线上 500~600nm 宽吸收带的原因 ^[8].



图 7 (a) 电子束刚轰击时得到的 BaF2 衍射图斑 (b) 电子束轰击几分钟后得到的 BaO 衍射环 Fig.7. Electron diffraction patterns of BaF2 crystal, (a) just start bombardment of electron beam on crystals; (b) after certain time of bombardment of electron beam Patterns show the appearance of BaO rings

已经知道,辐照损伤的 BaF2 晶体经紫外光(汞灯、日光、室光)照射后,其损伤能 得到恢复,这一方面是因为晶体辐照后所形成的F色心,当紫外光照射时,使俘获在F色 心中的电子获得了能量而逸出,F色心破坏,而使晶体漂白;另一方面也有产生的氧离子 在紫外光照射下失去电子,而恢复为原来状态的可能.

四、结 语

从本文提供的信息可以明显地看出, BaF2 晶体的辐照损伤是与晶体中的杂质和缺陷 密切相关的. 纯的 BaF2 晶体的本征抗辐照性能可能是很好的. 在杂质中, 对阳离子杂质 如过渡金属、稀土和碱土金属离子含量, 当然要低于一定的量级, 目前这方面还没有一个 标准, 有待进一步研究. 但对于阴离子, 我们已意识到对氧和氢氧离子要给予特别的注意, 诚然对 BaF2 晶体中微量氧的测量和消除是件困难的事. 另外要尽量减少晶体中的缺陷, 即提高晶体的结构完整性, 对改进晶体的抗辐照性能无疑是有好处的.

最近我们在晶体生长工艺中,注意了从上述两个方面加以改进,获得了较好的结果(图 8,9),晶体经 1M rad γ 射线辐照后,其紫外透光率有较大幅度的提高。



图 8 氟化钡晶体γ射线辐照前和1M.rad 辐照后的透射光谱

晶体尺寸 3×3, 4×4, 20cm(虚线), 3×3, 4×4, 26cm(实线)

Fig.8. Transmission spectra for BaF₂ samples, 3×3 , 4×4 , 20cm (dash) and 3×3 , 4×4 , 26cm (solid), before and after 1M rad γ -ray irradiation



图 9 早期的氟化钡晶体 (2×2,3×3,25cm) γ射线辐照前和 1M rad 辐照后的透射光 谱

Fig.9. Transmission spectra for sample $(2 \times 2, 3 \times 3, 25 \text{ cm})$ of previous batch, before and after 1M rad γ -ray irradiation

致谢:作者对上海硅酸盐所原子吸收光谱组及等离子光谱组在化学分析方面给予的支持以及透射电镜实验室宋祥云博士在 BaF2 晶体衍射研究中给予的帮助表示感谢.对和美国加州理工学院朱人元博士、魏宗英博士进行的有益讨论表示感谢.

多考文献

- [1] Laval, M. et al.: Nucl. Instr. and Meth., 206, 1983: 169~176.
- [2] Caffrey, A. J. et al.: IEEE Trans. on Nucl. Sci., 33, 1986: 230~234.
- [3] Majewski, S. et al.: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., A260, 1987: 373~376.
- [4] Chakraborty, P. K. and Rao, K. V.: J. of Mater. Sci. 22, 1987: 587~591.
- [5] Murakami, A. et al.: Nucl. Instr. and Meth., in Phys. Res. A301, 1991: 435~444.
- [6] Woody, C. L. et al.: Paper Presented at the IEEE Nuclear Science Symposium, Santa Fe, New Mexico, Nov. 5~8, 1991.

[7] Xiao, H. et al.: Paper Presented at BaF₂ Panel Meeting, Beijing, Dec. 12, 1991.

1 期

[8] Halliburton, L. E. et al.: Paper Presented at the Collaboration Meeting of Gamma, Electron and Muon Experiment (GEM), Tucson, Arizona, March, 8~11, 1992.

Radiation Damage in Large Barium Fluoride Crystals

Li Peijun Xie Youyu Zhao Yuanlong Yin Zhiwen (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, 200050)

Abstract

The radiation damage of BaF_2 crystals has been investigated through the changes in their optical transmission before and after γ -ray irradiation. The correlation of radiation damage with crystal growth conditions revealed that the radiation damage is impurity and defect related. As impurity is concerned, when the contents of cationic impurities decrease to a certain tolerated level, oxygen and hydroxyl become most harmful. High density of defect such as scattering centers in crystal also resulted in radiation damage. Thanks to recent progress in BaF_2 crystal growth, an encouraging result of radiation test on large crystals has been achieved. On the mechanism of radiation damage, it is likely that the oxygen ion come from dissolved oxygen during irradiation, is the cause of 190~250 nm absorption band and the formation of F color center is the reason for 500~600 nm absorption band.

Keywords: BaF₂; Crystal; Radiation damage; Impurity; Defect