

铈掺杂 BGO 晶体的辐照损伤及余辉*

谢幼玉 魏宗英 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

采用透射光谱分析、荧光脉冲响应分析及荧光发射光谱等测试手段, 研究了一系列不同量铈掺杂 BGO 晶体的辐照损伤及余辉。结果表明, 5 ppm $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{wt})$ 掺杂即可达到最佳的抗辐照损伤能力, 而且因为 Eu^{3+} 离子浓度低, 由它引起的荧光衰减余辉也很小, 还讨论了微量铈掺杂能提高 BGO 晶体抗辐照损伤能力和随同产生余辉的机制。

关键词: 辐照损伤; 余辉; 荧光衰减; BGO 晶体; 铈掺杂

一、引 言

普通的 BGO($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) 晶体辐照损伤比较严重。然而, 在不少对撞机探测器中, 例如西欧核子研究中心 L₃ 要求具有高抗辐照损伤能力的 BGO 晶体用于发光监视器。经过对一系列稀土掺杂 BGO 晶体的性能研究, 于 1988 年研制出铈掺杂 BGO 大单晶。该晶体的能量分辨率、光输出、均匀性及透射光谱与纯净的 BGO 晶体相似, 但辐照损伤却有很大的改善^[1]。对长度为 250 mm 的晶体, 经 1000 Rad ^{60}Co γ 射线源辐照后, 比较不同 BGO 晶体荧光发射峰 480 nm 波长处的透过率, 掺铈的 BGO 晶体比纯净的 BGO 晶体提高 30% 以上, 且恢复速率加快。这种掺铈 BGO 晶体已得到成功的应用。

然而, 后来发现铈掺杂 BGO 晶体使荧光衰减出现余辉, 余辉的强度与铈的掺杂量有密切关系。本文详细地研究了不同量铈掺杂 BGO 晶体的辐照损伤, 观察了晶体荧光衰减余辉的大小, 通过荧光发射谱的测试阐明余辉产生的机制, 并从中找出兼有抗辐照损伤好、余辉小的最佳 Eu_2O_3 掺杂量。

二、样 品 制 备

用超纯的氧化铋和氧化锗为原料, 以纯度为 99.99% 的氧化铈为掺杂料, 用 Bridgman 法生长 BGO 大单晶。分别从各块晶体中加工 25×25×25 mm 六面抛光的测试样品。表 1 列出了 7 个样品中 Eu_2O_3 的掺杂量。

表 1 样品中 Eu_2O_3 的掺杂量
Table 1. Eu_2O_3 -doped quantity of the crystals

Crystal No.	1	2	3	4	5	6	7
Eu_2O_3 -doped quantity, ppm(wt)	0	1	3	5	10	30	100

* 1990年3月23日收到初稿, 6月14日收到修改稿

三、实验结果

1. 辐照损伤

BGO 晶体受到一定剂量的紫外线或其它射线辐照后,原来无色透明的晶体变成浅棕色,晶体透过率下降,能量分辨率和光输出变差。本研究以测试晶体的透射光谱来衡量晶体的辐照损伤。样品经 240℃ 6 h 退火后,用岛津—265 分光光度计测量透射光谱,绘出从 300~700 nm 波长范围的透过率曲线(图 1)。从图 1 可见,在可见光波段,各样品的透过率几乎相同,曲线几乎重叠在一起,在紫外波段,透过率是随铕掺杂量的增加而降低。

晶体经中国科学院上海原子核研究所 ^{60}Co γ 射线源辐照,辐照剂量为 1000 Rad。辐照以后晶体都有不同程度的损伤,测得透过率曲线如图 2 所示。

比较辐照前后 BGO 晶体的荧光发射中心 480 nm 波长处的透过率变化,并以 R 代表该波长处辐照以后与辐照之前的透过率之比, R 越小表示损伤越严重。表 2 给出了 R 与 Eu_2O_3 掺杂量的关系。

从图 2 和表 2 可看到纯净的 BGO 晶体辐照损伤最严重,通过微量铕的掺杂,甚至小到只有 1 ppm,晶体的辐照损伤就有明显改善。当掺杂量到 5 ppm 时, R 达到最大值,继续增加掺杂量到 100 ppm,辐照损伤反而有所下降,这是由于 Eu^{3+} 离子在紫外波段的吸收增加所造成的。

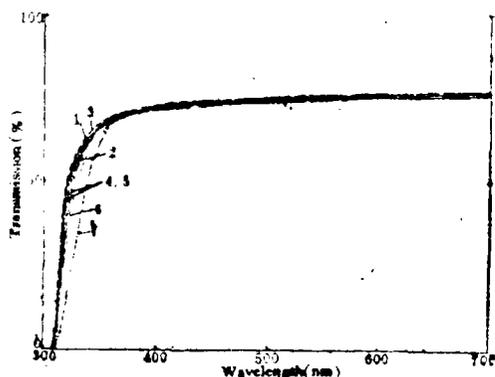


图 1 纯净的有铕掺杂的 BGO 晶体辐照前的透射光谱

Fig. 1. Wavelength dependence of transmission curves of pure and Eu-doped BGO crystals before γ -ray irradiation

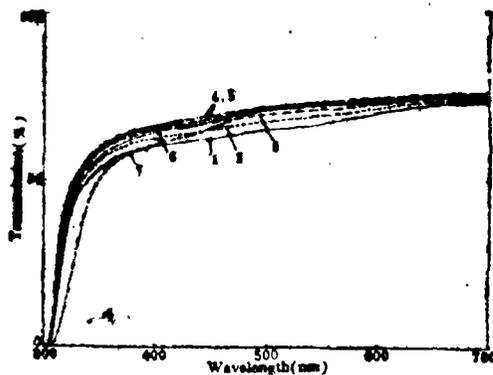


图 2 纯净的和铕掺杂 BGO 晶体 1000 rad γ 射线辐照以后的透射光谱

Fig. 2. Wavelength dependence of transmission curves of pure and Eu-doped BGO crystals after 1000 rad γ -ray irradiation

表 2 480 nm 波长处 R 与 Eu_2O_3 掺杂量的关系

Table 2 Relationship between R and Eu_2O_3 -doped quantity at 480 nm

Crystal No.	1	2	3	4	5	6	7
Eu_2O_3 -doped quantity, ppm(wt)	0	1	3	5	10	30	100
Ratio of the transmissions, $R\%$	88	91	92	95	95	95	94

2. 余辉

样品的余辉观察和测量是在美国加州理工学院进行的。方法如下: 用氮分子脉冲激光器(波长 337 nm)激励 BGO 晶体, 在示波器上观察与 BGO 晶体耦合的光电倍增管输出的脉冲响应。由于这一波长的激光只能激发出 Eu^{3+} 的红光, 而 Bi^{3+} 不受激发, 所以由此得到的余辉只与铈掺杂量有关。样品的测试结果如图 3 所示。

纯净晶体的时间常数为 300 ns, 是一个没有余辉的单脉冲, 示波器上观察到的脉冲响应轨迹与基线重合。不掺杂样品(No.1)图上直线尾部也有一点弯下来, 这并不是 Eu^{3+} 的余辉, 而是由于 337 nm 激光器以 3 ns 脉冲激发晶体时, 这光也会作用到光电倍增管, 而仪器对这一脉冲的响应也有上升和下降的时间问题, 因此在示波器上显示出这一弯头。其它掺杂样品的脉冲响应都是一个有余辉的单脉冲, 余辉的强度随掺杂量的增加而增强, 余辉的衰减时间估计在 4 ms 左右。

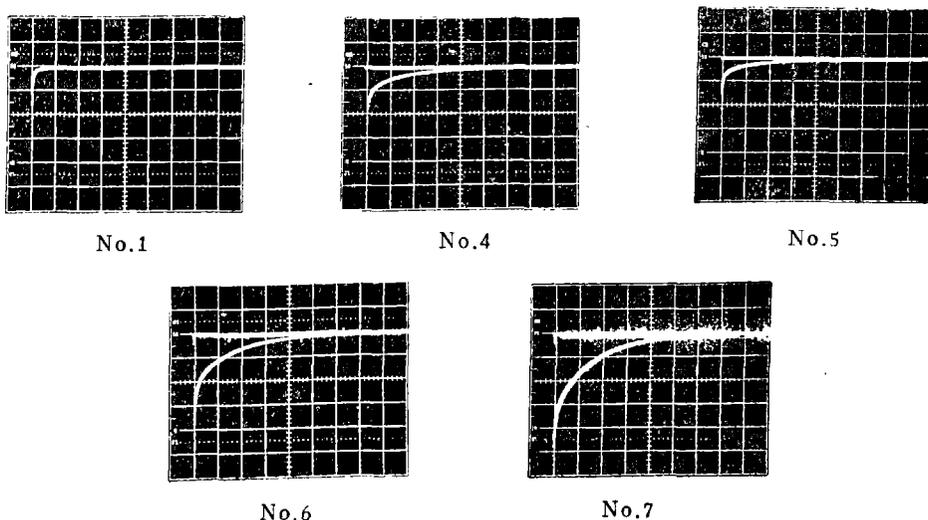


图 3 光电倍增管对 UV 脉冲激光器激励 BGO 晶体的脉冲响应

Fig. 3. Photomultiplier response to UV laser pulse excited BGO crystal

No. 1: No doping, No. 4, 5, 6, and 7 with increasing Eu doping

PM: Hamamatsu R 1306

Laser: VSL-337 pulsed nitrogen laser which emits 3 ns pulse UV at 337 nm

Ordinate: 0.5 V/div.

Abscissa: 1 ms/div.

3. 荧光发射谱

用 MPF-66 荧光光谱仪测量 BGO 晶体的荧光发射谱。用固定波长 313.8 nm 的紫外光的激发光源, 对不同样品激发出的 350~700 nm 波长范围的荧光发射谱示于图 4。

从图 4 中可见, 纯净晶体的荧光发射谱是一个以 480 nm 为中心波长的宽频带荧光, 其它所有铈掺杂的样品, 除这一荧光峰外, 在 580~700 nm 波长范围内还叠加几个较小的荧光发射峰。当掺杂量为 1 ppm 时, 这些峰几乎显现不出来, 随着掺杂量的增加, 这些峰的高度明显增加。经过核对这些荧光发射峰正对应于 Eu^{3+} 离子中 ${}^5\text{D}_0$ — ${}^7\text{F}_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4$) 电子的能级跃迁(见表 3)。

根据闪烁晶体的荧光发射谱理论分析, 出现在长波长处的荧光峰一定是慢分量。这些

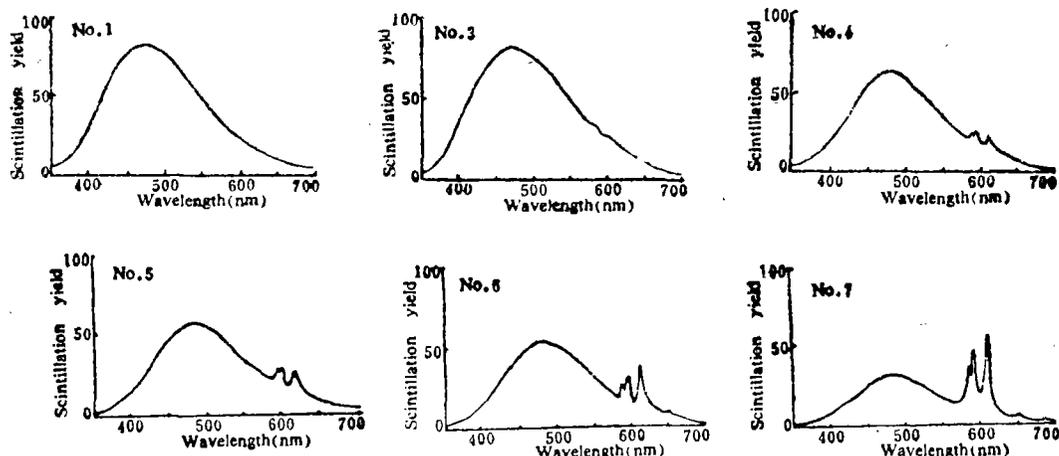


图 4 BGO 晶体的荧光发射光谱

Fig. 4. Fluorescence spectra for BGO crystals

No. 1: No doping, No. 3, 4, 5, 6 and 7 with increasing Eu doping

表 3 Eu^{3+} 中 5D_0 电子能级跃迁与荧光发射峰Table 3. Energy level transition of 5D_0 electron of Eu^{3+} and its peak emission

Energy level transition	${}^5D_0-{}^7F_0$	${}^5D_0-{}^7F_1$	${}^5D_0-{}^7F_2$	${}^5D_1-{}^7F_3$	${}^5D_0-{}^7F_4$
Peak emission (nm)	580	588, 594	612, 615, 623	652	687, 705

慢分量就形成荧光衰减中的余辉。

四、讨 论

1. 非破坏性的 γ 射线、电子射线和紫外线辐照造成 BGO 晶体荧光输出降低(即所谓损伤)的根本原因是辐照诱导色心形成,而晶体中不可避免地存在的少量杂质在辐照诱导色心形成过程中起着重要作用^[2]。本文作者认为在辐照前存在于 BGO 晶体中的氧离子缺位是色心的前身。氧缺位是电子陷阱,能捕获一个电子或二个电子而构成电子色心。有害杂质的重要作用是在晶体中形成空穴陷阱。辐照使杂质原子或包含杂质的原子集团产生电子空穴对^[3,4],对空穴被某些充当空穴陷阱的缺陷所捕获,将有利于电子心的稳定。不少金属元素如: Pb、Mn、Co、Fe 等的原子集团就是这种空穴陷阱,这些有害杂质的摄入将降低晶体的抗辐照性能。反之在晶体中存在少量不形成空穴陷阱的原子集团,将无害于晶体的抗辐照性能,这类元素包括三价稀土元素和 Si、Al、Mg 等。

用以上观点较好地解释了 BGO 晶体中的许多杂质效应和有关辐照损伤实验的事实。

2. 铕在 BGO 晶体中一般以 Eu^{3+} 等价取代 Bi^{3+} ,并不产生氧缺位。然而 Eu^{3+} 能转变成 Eu^{2+} ,所以 Eu^{3+} 是电子陷阱。在辐照过程中, Eu^{3+} 作为电子陷阱与氧缺位争夺电子,即 $\text{Eu}^{3+} + e \rightarrow \text{Eu}^{2+}$,从而减少了晶体中电子心的浓度。 Eu^{3+} 掺杂 BGO 样品的热释光波长以及它们的荧光发射谱中的红光区谱峰正好与 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_3, {}^7F_4$ 辐射跃迁光谱一致。这个现象可解释为在升温或紫外辐照过程中空穴跃出陷阱而被 Eu^{2+} 捕获,

即 $\text{Eu}^{2+} + h \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, 形成 Eu^{3+} 的激发态 5D_0 , 返回基态时发出红光。这些红光的时间常数在 ms 级, 较之 Bi^{3+} 的荧光发射时间常数 300 ns 相差很远, 因而造成余辉。由此可见 Eu^{3+} 掺杂对改进 BGO 晶体的抗辐照能力是有利的, 但伴随有对响应读出产生影响的余辉。

3. 由于 Eu^{3+} 掺杂对 BGO 晶体有着改进抗辐照能力和产生余辉的作用, 因此合适的掺杂量就显得十分重要。从理论上讲, 因为辐照前存在于晶体中的氧缺位是色心形成的前身, 所以氧缺位的浓度也就是能形成色心的极限。 Eu^{3+} 的掺杂量只需达到这个浓度就能充分发挥它对改善晶体抗辐照能力的作用, 大于这个浓度并不能继续提高晶体的抗辐照能力, 反而使余辉的强度增高, 因为余辉是随着 Eu^{3+} 掺杂量的增加而继续增高的。从实验结果表明, 这个掺杂量对目前所采用的晶体生长工艺是 5 ppm Eu_2O_3 (wt)。晶体生长工艺包括原料的改变将改变晶体中氧缺位浓度和杂质的含量及分布, 从而需要相应改变 Eu^{3+} 的掺杂量。

五、结 论

1. 微量铈掺杂 BGO 晶体能够改善该晶体的辐照损伤。掺杂量在 0~5 ppm 范围内抗辐照损伤的性能随铈浓度的增加而提高。>5 ppm 抗辐照损伤的性能不再随铈掺杂量的增加而提高。

2. 铈掺杂使 BGO 晶体的荧光衰减产生余辉, 余辉的强度随铈掺杂浓度的增加而加强。

3. 铈在 BGO 晶体中起着改善光伤和产生余辉的双重作用, 因此在实际应用中须同时考虑到这两个因素, 再确定 Eu_2O_3 最佳掺杂量。

致谢: 作者衷心感谢王腊梅同志在荧光发射谱测试方面提供的帮助, 王效仙、张仲猷和 BGO 加工组同志提供和加工 BGO 晶体样品。

参 考 文 献

- [1] Yin, Z. W. et al.; Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, A 275, 1989, 273
- [2] 魏宗英: “锆酸铋晶体(BGO)的杂质效应和辐照损伤”, 中国科学院上海硅酸盐研究所博士论文, (1988)
- [3] Laviron C. and Lecoq P.; BGO Electromagnetic Detector Meeting, 1984
- [4] He, C. F. et al.; Prog. Crystal Growth and Charact., 11, 1985; 253

Radiation Damage and Afterglow of Europium- Doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) Crystal

Xie Youyu Wei Zhongying Yin Zhiwen
(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

The radiation damage and afterglow of a series of Eu-doped BGO crystals were studied by means of optical transmission spectra, fluorescence emission spectra and fluorescence pulse response analyses. Experimental results showed that a doping of 5 ppm of Eu_2O_3 (wt) in BGO crystal is enough to achieve the optimum condition of radiation hardness and only a very small amplitude of afterglow appeared due to its low Eu^{3+} ion concentration. The mechanism of the improvement of the radiation hardness and the appearance of afterglow by doping small amount of Eu_2O_3 in BGO crystals were also discussed in the present paper.

Keywords: Radiation damage; Afterglow; Scintillation decay.