

$\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ 晶体辐照损伤的热释光研究

魏宗英 何崇藩 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘要: 本文报导了掺杂与不掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) 晶体的热释光的测定, 探讨了热释光与辐照剂量、掺杂条件和样品退火的关系, 提出了BGO热释光的机制, 并讨论了热释光与辐照损伤之间的联系。

关键词: 锗酸铋晶体, 热释光, 辐照损伤

Thermoluminescence Study on Radiation Damage of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Crystal

Wei Zhongying He Chongfan Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences)

Abstract: The study of thermoluminescence of BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) and its dependence on radiation dose, doping and annealing of sample are reported. The mechanism of the thermoluminescence has been proposed, and the correlation between the thermoluminescence and the radiation damage effect has also been studied in this paper.

Key words: $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystal, Thermoluminescence, radiation damage

一、引言

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) 晶体是一种性能优良的闪烁晶体。然而, 与其他闪烁材料一样, 它也有辐照损伤的问题^[1-4], 受紫外线、X射线和 γ 射线辐照后, 闪烁体的荧光输出降低, 原来无色透明的晶体呈浅褐色, 辐照诱导的光吸收曲线可分解出三个吸收峰^[3, 4]。辐照后晶体能自动恢复, 整个恢复过程可用三个时间常数来描述^[4-6]。已有的研究表明, BGO抗辐照的能力因晶体而异, 杂质在其中起重要作用, Pb、Fe、Mn和Co杂质的存在使晶体对辐照十分敏感^[3, 4]。一些研究者试图利用热释光来探讨BGO辐照损伤的机制。C.L.

本文1989年4月21日收到, 1990年4月20日收到修改稿。

Melcher 等人研究了室温以上的热释光现象,发现热释光灵敏度高的晶体容易发生辐照损伤,而热释光灵敏度低的晶体不容易损伤^[7],认为热释光陷阱与辐照损伤陷阱密切联系,很可能就是同一种陷阱。Fan Shiji与P.Lecog研究了几种掺杂晶体的热释光现象,认为三个热释光峰是混入晶体的Fe和Pb杂质引起的,辐照诱导的三种色心对应于三种电子陷阱^[8]。本文通过对纯净晶体、掺杂晶体、铋锆偏离化学组分晶体的热释光测量,探讨了热释光与辐照剂量、掺杂条件和样品处理的关系,提出了BGO晶体热释光的机制。本文还讨论了BGO辐照损伤与热释光的关系,认为热释光与辐照损伤之间有密切联系,但两者在程度上又不能简单对应,热释光研究有助于加深对辐照损伤机制的理解。

二、样品制备

由5N纯度Bi₂O₃和6N纯度GeO₂按化学配比(2:3)配成的原料通过下降法生长了纯净的BGO单晶。再以纯净的单晶为原料,掺入杂质氧化物,再次用下降法生长出掺杂晶体。若在纯净的晶体中再掺入适量的GeO₂或Bi₂O₃,则得铋锆偏离化学组分的晶体。熔体中掺杂量见表1。

表1 熔体中的掺杂浓度
Table 1 Dopant concentration in crystal melt

样品	Pb	Fe	Zr	Ca	Mg	Ti	Mn	Co	Eu	Gd	Tb	Ge ₁	Ge ₂	Bi ₂	Bi ₃
掺杂物	PbO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	MnO ₂	Co ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	GeO ₂	GeO ₂	Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃
熔体中的浓度 (m mol/kg)	0.6	0.3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	4	4	4	4	40	2	20

用于热释光实验的样品加工成10×10×1mm的抛光薄片。实验用的辐照源是紫外线高压汞灯,样品放置于距灯泡某个确定位置,接受相同条件辐照。仪器型号是733型热释光剂量器,还使用一套滤色片,以便取出某一波段范围内的光。

三、实验与结果

1. 热释光现象

BGO晶体经紫外线、γ射线辐照后,在升温过程中出现三个发光峰,在升温速率为5℃/s条件下,三个峰值温度大致是T₁=90℃,T₂=150℃,T₃=200℃。其中T₂峰很突出,而T₁峰很弱,有时被T₂峰掩盖,见图1所示。有些样品的T₃峰不明显,但样品在适当温度环境中保温一段时间后,在重新升温的过程中T₃峰就能明显表现出来。热释光强度随辐照剂量的增加而增强,并逐渐趋于饱和。图2表示其纯净晶体试样的T₂峰强度与辐照剂量(用辐照时间的长短来表示)的关系。

2. 影响热释光的因素

(1) 缺陷的影响:同一批原料制成的样品有大致相同的纯度,但缺陷的状况可能不同,经相同条件辐照后,热释光强度可以有较大差异。

把一块样品切成等大的两片,一片于辐照前在氧气氛中高温(850℃)退火24小时,热处理样品的热释光强度较低,见图3。

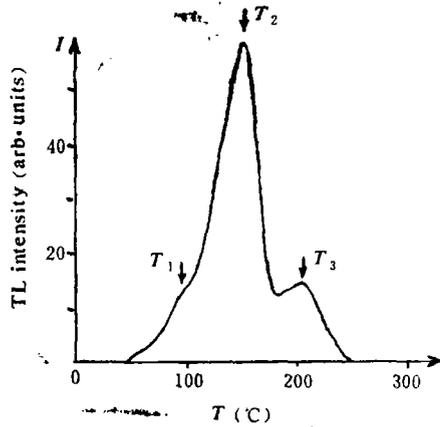


图1 紫外线辐照后BGO晶体的热释光曲线

Fig.1. Glow curve of UV irradiated BGO crystal

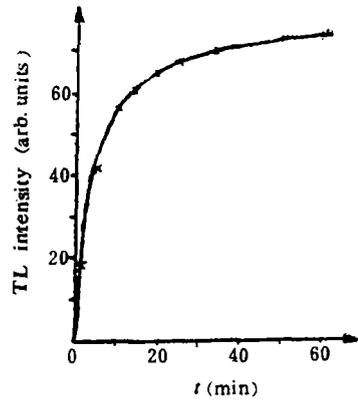


图2 T_2 峰强度和辐照时间的关系

Fig.2. Relationship between intensity of T_2 peak and radiation time

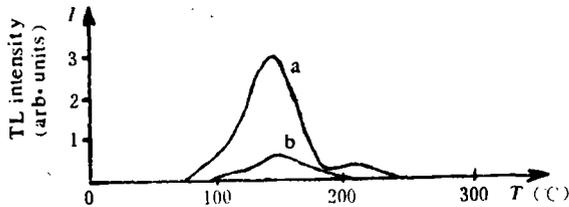


图3 正常样品(a)与退火样品(b)的热释光
Fig.3. Thermoluminescence of normal (a) and annealed (b) samples

(2) 锗、铋过量的影响: 表3列出在相同辐照条件下单位重量样品的热释光光强和, 比较 Ge_1 、 Ge_2 、 Bi_1 、 Bi_2 和纯净样品的数据, 锗、铋对化学组分的微小偏离并不对热释光带来规律性的影响。

(3) 样品取自大晶体不同部位的影响: 在下降法生长晶体过程中, 有所谓排斥作用, 即靠近晶种的那部分晶体成分较纯、缺陷较少, 而远离晶种、靠近顶部的晶体含

杂质较多, 缺陷也较多。取一条长25cm的大晶体, 如图4所示截取a、b、c、d四片(a靠近晶种, d靠近顶部), 加工成几何条件相同的热释光试样。表2给出a、d两片主要杂质含量的测量结果, b、c两片的杂质含量可按 $a < b < c < d$ 估计出。从图4可以看出, 热释光强度(主要是 T 与 T_3)与杂质含量和缺陷状况有关。

表2 a、d两样品中的杂质浓度

Table 2 Impurity concentration in samples a and d(ppm)

Sample	Fe_2O_3	PbO	CoO	MnO	CuO	CrO
a	0.34	0.1	<0.05	<0.05	<0.1	<0.1
d	1.80	0.4	<0.05	<0.05	<1	0.1

表3 单位重量样品的热释光光强和(每克)

Table 3 TL light sum of unit weight samples (per gram)

Sample	Undoped	Ge_1	Ge_2	Bi_1	Bi_2	Fe	Pd	Zr	Ca	Co	Gd	Mg	Cu	Eu	Ti	Tb
Light Sum	41.5	31.0	24.5	60.7	31.0	80.0	11.8	12.5	12.8	1.5	7.9	28.6	2.5	58.7	34.8	23.7

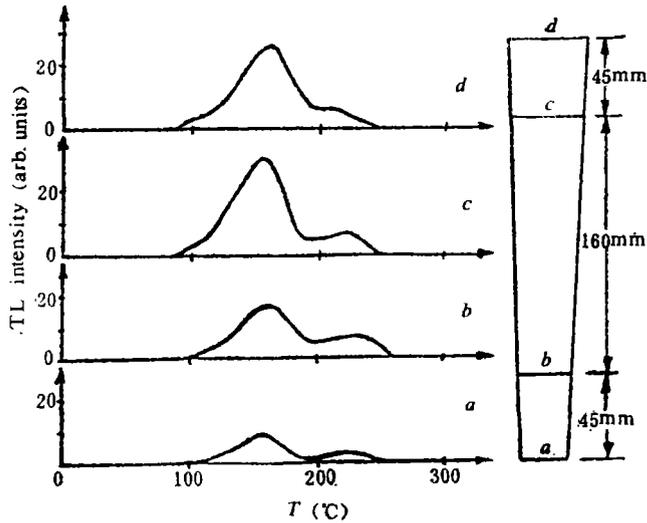


图4 取自BGO晶体不同部位样品的热释光

Fig.4. Thermoluminescence of samples taken from various parts of BGO crystal

(4) 掺杂种类的影响: 相同辐照条件下各掺杂样品的热释光曲线如图5所示, 峰的强度相差较大。表4列出的是升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 时各样品的峰值温度。

如果把表3列出的各掺杂样品的热释光和与各掺杂晶体辐照诱导光吸收相比较^[4], 则发现, 掺杂样品的热释光和辐照诱导光吸收之间并没有简单的单调对应关系。Fe掺杂样品的辐照损伤严重, 热释光也很强, 但辐照损伤也很严重的Pb、Mn、Co掺杂样品则不然, Co掺杂样品的热释光很弱, 而Mn掺杂样品则基本上测不出热释光。

(5) 提高温度的影响: 辐照过的样品在室温下放置一段时间, 热释光强度会降低。若将样品放在烘箱里保温, 则降低得更快, 并且 T_1 峰、 T_2 峰比 T_3 峰下降得更明显。因此, 辐照过的样品经过这种热处理, 可以得到仅包含 T_3 峰的热释光曲线, 见图6。

3. 热释光光谱

通过单色仪观察热释光光谱, 蓝光很弱, 而黄、橙、红光较强。在热释光剂量器光路上加上截止型滤色片, 测量热释光在不同波长范围内的强度分布。表5列出测量结果。多数样品的热释光偏于可见光的较长波长范围, 掺Eu样品比较特殊, 其热释光更偏

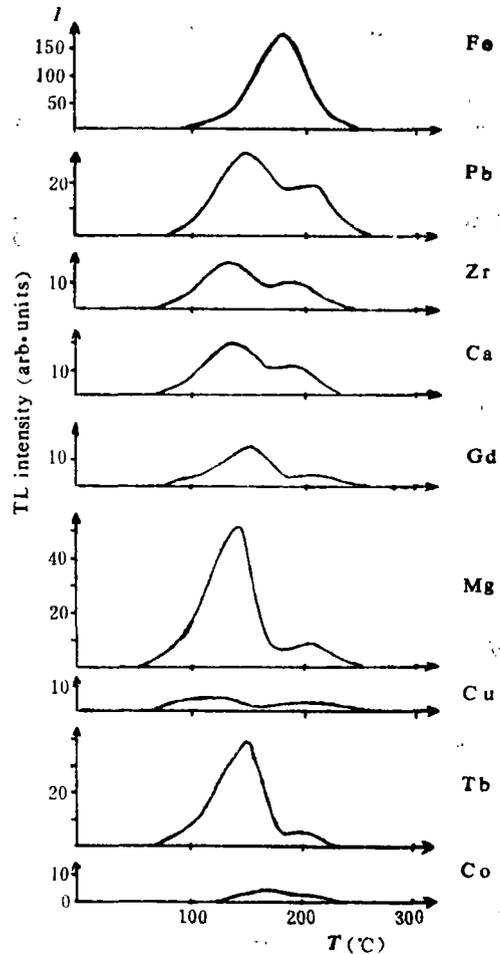


图5 掺杂样品的热释光

Fig.5. Thermoluminescence of doped crystals

表4 升温速率为5℃/s时热释光的峰值温度(℃)

Table 4 Temperature of TL peak intensity at 5℃/s rates of Temperature rise (℃)

peak	Sample											
	Ge1	Bi1	Fe	Pd	Zr	Ca	Mg	Tb	Gb	Ti	Undoped1	Undoped2
T1	89	92			89	89	92	92	93	92	92	95
T2	156	156	179	152	146	143	143	146	157	146	146	149
T3	197	200		210	197	194	203	198	206	197	195	200

于红光。

四、讨 论

1. 三类陷阱的存在

室温以上的热释光曲线包含三个峰,表明晶体内部存在三类能捕获电荷的热释光陷阱。 T_1 峰对应于热稳定性较差的一类陷阱,它存在于掺杂及未掺杂的样品中,它可能与晶体本身的缺陷有关。 T_2 峰与 T_3 峰对应于热稳定性较好的两类陷阱。缺陷较多的样品 T_2 峰与 T_3 峰比较强,原料纯度差一点的样品这两个峰也比较强,掺杂样品的 T_3 峰往往又比较明显。这说明这两类陷阱与晶体本身的缺陷及杂质都有关,并且杂质对 T_3 峰所对应的那类陷阱有较大影响。

Fe掺杂样品有较强的 T_2 峰,容易掩盖了 T_3 峰(若辐照过的样品在烘箱中保温一段时间则 T_3 峰就显现出来)。Fe的存在使 T_2 峰增强,并向高温方向移动。但 T_2 峰并不完全由Fe杂质决定,还与晶体结构的缺陷有关。有的研究者认为热释光曲线中最强的峰(即 T_2 峰)是由Fe引起的,反映了Fe的含量。

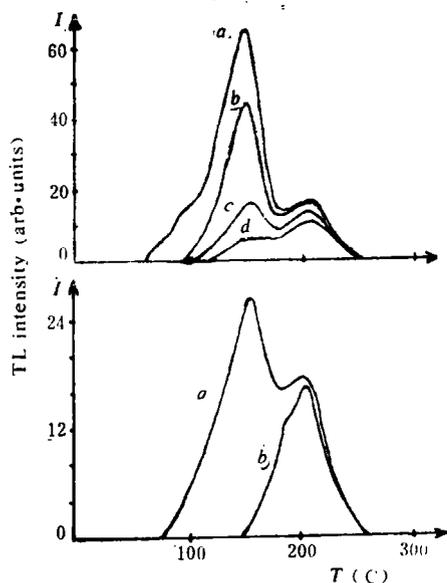


图6 辐照后再经过热处理样品的热释光
Fig.6. Thermoluminescence of samples heat treated after irradiation up: undoped sample a, normal; b, 72℃ for 7.5 min.; c, 72℃ for 14 min.; d, 72℃ for 25 min. low: Pb-doped sample a, normal; b, 90℃ for 10 min.

表5 热释光在不同波长范围内的强度分布

Table 5 TL intensity distribution in various wavelength ranges(%)

Wavelength range (nm)	Sample												
	Undoped1	Undoped2	Ge1	Ge2	Bi2	Tb	Fe	Mg	Pb	Zr	Ca	Gb	Eu
$\lambda < 380$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$380 < \lambda < 489$	7	0	5	1	4	3	10	2	3	2	2	2	0
$480 < \lambda < 500$	12	13	9	11	7	11	10	18	12	12	12	13	0
$500 < \lambda < 540$	35	31	29	36	33	34	29	27	29	33	33	28	0
$540 < \lambda$	46	56	57	52	56	52	51	53	56	53	53	57	100

这与我们的实验结果不符。样品经氧气退火后热释光明显降低,然而这种热处理并没能改变Fe的含量。另外,由同一批粉料制成的几块晶片有大致相同的Fe含量,但 T_2 峰强度可有较大差距,这说明 T_2 峰对应的那类陷阱不仅仅只与Fe杂质有关。

2. 杂质在热释光的作用

杂质进入晶体会直接或间接引起缺陷,这是一些能捕获电荷的陷阱,它们可以是晶体基质原子的空位、填隙或更大的缺陷,也可以是与杂质离子有关的原子集团。某些杂质可以在热释光中参与发光。在热释光过程中,电子(或空穴)热激发跃出陷阱同空穴(或电子)复合,所释放的能量传递给发光中心引起发光。从热释光光谱实验结果看,热释光不是铋离子发光(Bi^{3+} 发蓝光,4800 Å),这种机制尚不清楚。至于Eu掺杂样品,热发光为红光,这与 Eu^{3+} 的荧光发射光谱相符合,Eu掺杂样品的热发光很可能在 Eu^{3+} 的贡献。

有些杂质可能在热释光中起淬灭作用。辐照损伤很严重的Pb、Mn、Co掺杂样品的热释光并不强,甚至很弱。这说明在能量传递给发光中心的过程中,某种淬灭机构在起作用,而这种淬灭机构与这些杂质有关。有的研究者认为,辐照损伤灵敏度高的样品热释光灵敏度也高^[7]。对于同一个样品,辐照损伤加深了,热释光也会强些,但对于不同掺杂样品,由于杂质的作用,辐照损伤的灵敏度并不总是与热释光的灵敏度有单调的对应关系。

3. 三个热释光峰与三个吸收峰的关系

辐照诱导的光吸收曲线可分解出三个吸收峰,而辐照过的样品又有三个热释光峰。如果它们之间存在一一对应关系,一个热释光峰的出现伴随着一个光吸收峰的消失。但实验结果不是这样。辐照过的样品保温一段时间后热释光曲线仅剩下 T_3 峰,但对应的光吸收曲线仍在原来能量位置上存在三个吸收峰,只是强度降低了^[4]。三个热释光峰并不逐一对应三个吸收峰,即每个热释光峰的出现并不表明一种色心的全部漂白。热释光实验提供了一个信息,材料内部存在三类陷阱,电荷从这三类陷阱的脱阱决定了损伤后的晶体由三个时间常数表征的恢复过程。

4. 辐照损伤与热释光

由紫外线、X射线和 γ 射线引起BGO非破坏性的辐照损伤仅是一种电子过程,而不是离子过程^{[4][9]}。一种解释BGO辐照损伤机理的认为,辐照诱导色心导致闪烁体荧光输出降低是辐照损伤的根本原因,而这种色心的形成则起因于晶体中存在的氧空位。外来射线激发电子空穴对,导带上的电子被氧空位捕获形成电子心,而空穴则被包含某些杂质的原子集团及某些充当空穴陷阱的缺陷所捕获。由于氧空位附近电荷分布的低对称性,色心电子2p轨道能级三重简并解除,导致 $1s \rightarrow 2p$ 跃迁对应了三种光吸收。在恢复过程中,空穴脱离陷阱同电子心复合,并释放能量^[4]。可以这样解释室温以上BGO的热释光现象。晶体中的氧空位是电子陷阱,辐照后捕获电子形成电子色心。Bi和Ge空位局部带负电,有利于吸引正电荷。根据原子集团能级的计算结果,Fe、Pb等一些杂质取代Ge、Bi后电子能级间隔变化^[4],有利于捕荷正电荷。因此,Bi、Ge空位和包含某些杂质的原子集团以及其他一些缺陷是空穴陷阱,辐照后捕获空穴,而在升温过程中,空穴脱离去与电子复合,能量传递给发光中心引起发光。辐照后样品在升温过程中出现三个发光峰分别对应三类空穴心电荷脱阱。第一类空穴心热稳定性较差,在不高的温度下就发生电荷脱阱,对应于 T_1 峰,这类陷阱主要是晶体本身的缺陷。第二、三类空穴心的热稳定性较强,电荷在较高的温度下脱阱,这类陷阱比较多,主要是结构中Ge、Bi空位有空的陷阱及与杂质有关的一些缺陷,它们在热释光中起重要作用。一般地说,原料纯净、结晶较好的晶体缺陷浓度低, T_2 与 T_3 峰就比较低;原料虽纯净

但结晶过程中缺陷较多的晶体 T_2 峰也会升高；高温退火处理有助于减少缺陷，因而可使热释光降低。

热释光与辐照损伤有密切联系。在原料纯净、结晶完善的晶体中，空位、填隙、替位等缺陷比较少，电子陷阱和空穴陷阱的浓度低，因而辐照损伤和热释光的灵敏度都比较低。

辐照损伤后的晶体在升温过程中，空穴依次从热稳定性不同的三类陷阱中脱阱与电子心复合。每一类空穴心电荷的脱阱伴随着一部分电子心的复合，因而伴随着三个吸收峰同时有所下降。损伤后晶体的恢复过程可用三个时间常数来描述，说明存在着三种恢复机构。具有不同热稳定性三类空穴陷阱就是这三种机构存在的依据。

致谢：感谢廖晶莹同志和沈定中同志在样品制备和热释光实验中给予的支持和帮助。

参 考 文 献

- [1] Y.Yoshimura et al., *Nucl.Instr.and Meth.*, 126 (1975) 541.
- [2] M.Kobayashi et al., *Nucl.Instr.and Meth.*, 196 (1982) 239.
- [3] 周天群, 研究生毕业论文, (1986年).
- [4] 魏宗英, 研究生毕业论文, (1988年).
- [5] M.Cavalli-sforza, *International Workshop on BGO*, (1982) .
- [6] G.J.Bobbink et al., *Nucl.Instr.and Meth.*, H227 (1984) 470.
- [7] C.L.Melocher et al., *IEEE Trans.Nucl.wei.*, 32(1986)645.
- [8] Fan Shiji and p. Lecoq, *CERN Meeting*, (1986).
- [9] C.Laviron and P Lecoq, *Nucl.Instr.and Meth.*, R227 (1984) 45.