

掺杂氟化钡晶体的 γ 辐照损伤

古佩新 胡关钦 华素坤 徐力 李培俊 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海, 201800)

摘要: 掺杂离子对氟化钡晶体的辐照损伤的影响为: 掺少量 La^{3+} 能提高抗光损伤能力, O^{2-} 严重加剧光损伤; 过渡族、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、一般稀土离子能加重光损伤, 而且与掺杂浓度有关。

关键词: 氟化钡晶体, 闪烁晶体, 辐照损伤, 缺陷, 光谱

Effects of Dopants on γ -Irradiation Damage of BaF_2 Crystal

Gu peixin Hu Guangqing Hua Sukun Xu Li Li Peijun Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai, 201800)

(Received 4 May 1992, accepted 29 June 1992)

Abstract: The effects of dopants on irradiation damage to BaF_2 crystal are as follows: small amount of La^{3+} improves the irradiation hardness, O^{2-} aggravates the irradiation damage severely, the transition metal, Mg^{2+} , Ca^{2+} and rare-earth ions aggravate the irradiation damage in relation to their concentrations.

Key words: BaF_2 crystal, scintillation crystal, irradiation damage, defect, spectra

1 引言

氟化钡是一种新型闪烁晶体, 具有响应时间快, 抗光伤能力强等特点^[1], 可以同时测量时间谱和能谱, 是亚毫秒定时的优良材料^[2]。作为电磁量能器的候选材料, 要求晶体在经受年积累剂量为 10^6 rad的辐照之后, 其快成分荧光峰值所在的220nm波长的透过率下降不超过25%。然而, 氟化钡中的有害杂质在辐照后引起色心, 造成透过率和闪烁效率降低, 即为辐照损伤。本文就掺杂离子对氟化钡晶体抗辐照性能的影响进行了实验研究, 对其机理进行了初步探讨。

2 实验和结果

用纯度为99%的氟化钡粉体为初始原料, 不掺或掺入一定量的阳离子杂质, 由于有些杂质是以氧化物形式加入的, 以及原料中难免存在少量钡的氧化物, 所以还加入2wt-%的氟化

本文1992年5月4日收到, 1992年6月29日收到修改稿。

铅作去氧剂。

未掺杂的晶体, 由于原料纯度不高, 仍有一些杂质, 原料和由其生长的晶体(晶体按图1取样), 经原子吸收分光光度计分析, 其杂质含量的分析结果列于表1。从表1知原料中 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 含量在 $10^{-3}\text{wt}\%$ 以上, 但晶体中仅含 $10^{-4}\text{wt}\%$ 左右; 而 Mg^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ca^{2+} 在晶体中的含量与原料中相差很少, 晶体尾部甚至超过原料。因此, 原料杂质的含量及杂质在晶体中的分凝系数都是不容忽视的。

Table 1 Impurity contents in raw material and crystal

Samples	Impurity contents (wt-%)							
	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Ca^{2+}	Cu^{2+}
raw material	5×10^{-4}	3.2×10^{-5}	1.6×10^{-3}	1.2×10^{-4}	3.6×10^{-5}	1.1×10^{-3}	5×10^{-4}	2.6×10^{-4}
A_1 Position of crystal	2.9×10^{-4}	4.5×10^{-5}	2.2×10^{-4}	4.3×10^{-4}	1×10^{-5}	8.7×10^{-5}	5.5×10^{-4}	5×10^{-5}
B_1 Position of Crystal	4.5×10^{-4}	4×10^{-5}	1.8×10^{-4}	4.9×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-4}	4.2×10^{-4}	5×10^{-5}
C_1 Position of Crystal	9.9×10^{-4}	1.5×10^{-5}	9.7×10^{-5}	5.4×10^{-4}	1×10^{-5}	9.3×10^{-5}	7.4×10^{-4}	5.2×10^{-5}

本实验所用晶体是用Bridgman法, 在直径为25mm的高纯石墨坩埚中, $1.33 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 真空条件下生长的(真空度试验样品除外)。样品加工成 $\phi 24 \times 25\text{mm}$, 两端面抛光, 采用UV-265分光光度计测试样品辐照前后的透射光谱(190~600nm)。辐照源为 ^{60}Co - γ 射线, 剂量为 $5 \times 10^5\text{rad}$ 。

2.1 未掺杂晶体的辐照行为及真空度的影响

原料中含有的杂质会影响晶体的抗光伤能力。结晶排异作用与生长条件的变化使晶体各生长阶段杂质含量不同。从无色透明的未掺杂晶体中按图1取样, 测试 A_1 、 B_1 、 C_1 的透射光谱。三者辐照前透光率差别很小。样品经辐照后变淡紫色, 肉眼观察 A_1 、 B_1 的着色程度几乎一样, 而 C_1 着色较 A_1 、 B_1 略深。快分量发光中心(220nm)的透光率为 $B_1 > A_1 > C_1$ 。

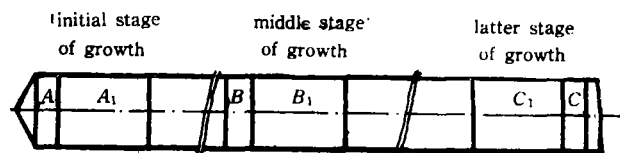


Fig.1. Sampled position of undoped crystal

实验发现, 氟化钡的透光率对真空度非常敏感。真空度高($1.33 \times 10^{-3}\text{Pa}$)时生长的晶体无色透明, 透光率在85%左右, 真空度下降透光率随之变差, 真空度很低时生长的氟化钡如陶瓷的乳白色, 完全不透光。

样品经辐照后, 透光率随生长真空度下降显著变差, 严重的变得几乎不透光。晶体辐照后的着色程度也随真空度下降而加深, 甚至变到近黑色。

2.2 过渡族和稀土离子的影响

如表1所列, 原料中主要杂质为过渡族和 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} , 含量 $10^{-3} \sim 10^{-6}\text{wt}\%$ 。我们在同一炉的四个坩埚中生长掺入 $2 \times 10^{-3}\text{wt}\%$ 不同杂质的氟化钡, 以避免因生长条件不同造成的影响。掺杂 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的氟化钡晶体, 均为无

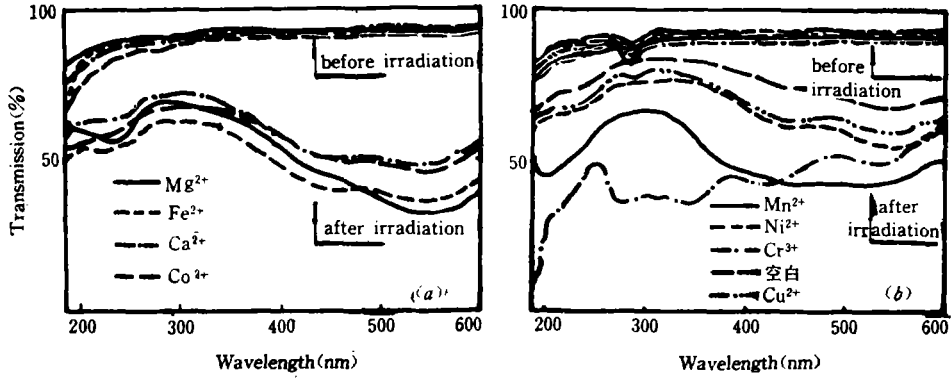


Fig.2. Transmission of Ca²⁺, Mg²⁺ (a) and transtion metal ions (b) doped BaF₂ before and after irradiation

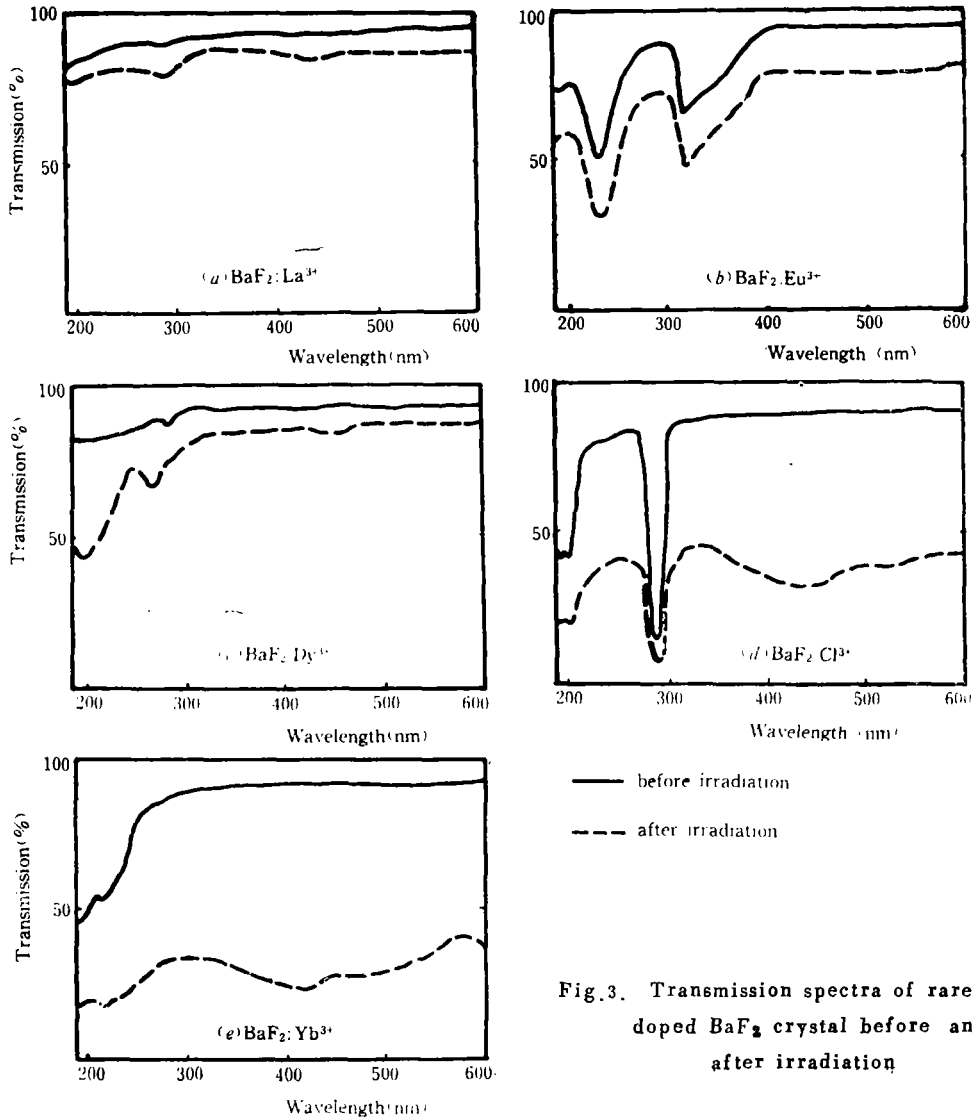


Fig.3. Transmission spectra of rare-earth doped BaF₂ crystal before and after irradiation

色透明, 其透射光谱与未掺晶体相比差别不大(图2a)。掺杂过渡族离子样品经辐照后, 多数透射光谱的谱线特征基本相似, 除掺 Mn^{2+} 样品透过率下降较多之外, 一般掺杂样品透过率下降不太多, 但掺 Cr^{3+} 样品不仅谱线特异, 透光率下降也最大(图2b)。

实验表明, 掺稀土离子的氟化钡晶体的光损伤随掺杂浓度增加而加重。因而掺稀土杂质时, 我们选择了 $3 \times 10^{-4}\text{wt}\%$, 掺 Eu^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Dr^{3+} 、 Ce^{3+} 的晶体都因为杂质的本征强吸收而加重了光损伤。其中掺 $3 \times 10^{-4}\text{wt}\%$ Dr^{3+} 、 Eu^{3+} 的晶体, 在 $400\sim 600\text{nm}$ 的可见波段的损伤并不严重。掺 La^{3+} 的氟化钡晶体的抗光损伤能力有一定程度的提高, 见图3所示。

2.3 掺杂浓度的影响

实验结果表明, 掺杂的氟化钡晶体的抗光伤性能都存在对杂质浓度敏感的现象。就是能提高抗光伤能力的 La^{3+} 离子, 当掺杂浓度增高时也同样会降低抗光伤能力, 如图4所示。

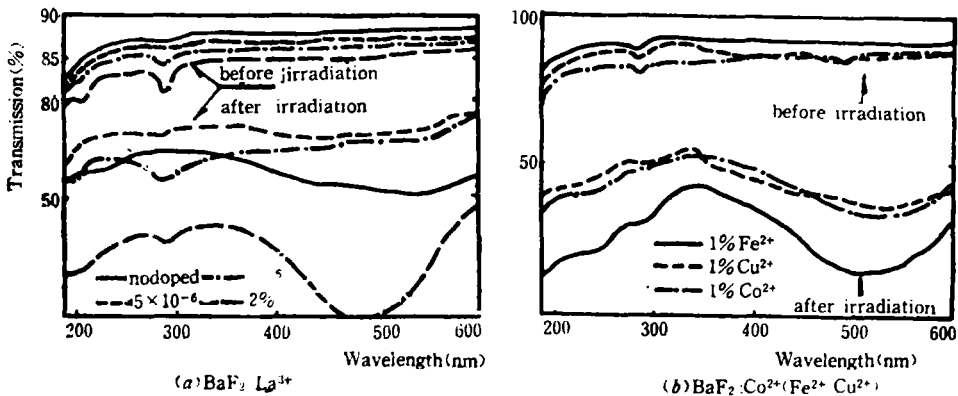


Fig.4. Transmission spectra of BaF_2 doped in different densities before and after irradiation

3 讨 论

氟化钡与其他晶体一样总是存在热平衡点缺陷, 如空位、填隙离子等。这些点缺陷可能是 $[\text{F}^+]$ 空位、 $[\text{Ba}^{2-}]$ 空位; 还有可能是异种阳离子(如 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 等)、阴离子(如 O^{2-})杂质。氟化钡晶体是电中性的, $[\text{F}^+]$ 空位的产生需要 $[\text{Ba}^{2-}]$ 空位或 O^{2-} 作电荷补偿。反之, $[\text{Ba}^{2-}]$ 空位的产生可能需要 $[\text{F}^+]$ 空位作电荷补偿。 O^{2-} 的侵入也要求有 $[\text{F}^+]$ 空位达到电中性, 尤其是真空度低时, 就可能产生大量的 $[\text{F}^+]$ 空位与 O^{2-} , 而且与 $[\text{Ba}^{2-}]$ 取得平衡。因此, 从数量上来看, 氟化钡晶体中 $[\text{F}^+]$ 空位是占优势的。这些点缺陷只有在 $[\text{F}^+]$ 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 等俘获了电子, $[\text{Ba}^{2-}]$ 、 O^{2-} 俘获了空穴之后, 才能成为吸收中心——色心。

γ 辐照之前, 这些点缺陷大部分尚未俘获电荷, 所以, 掺杂浓度不高和未掺杂晶体辐照前吸收并不严重, γ 辐照一方面产生了大量的“自由”电子和“自由”空穴, 为点缺陷俘获电荷提供了源泉。另外 γ 射线的能量足以使部分正常格位上的 Ba^{2+} 离子进入格点间隙, 产生新的 $[\text{Ba}^{2-}]$ 空位和间隙 Ba^{2+} 离子。如果 $[\text{Ba}^{2-}]$ 空位、 O^{2-} 俘获了空穴; 则由 $[\text{F}^+]$ 空位及其它阳离子杂质形成的电子陷阱, 就可能俘获住电子, 并分别长期留住。结果, 晶体辐

照后形成吸收中心(色心),晶体透过率变差。

未掺杂样品辐照后 C_1 着色较 A_1 、 B_1 深,透过率也低,可能就是生长后期杂质浓集,经辐照杂质电子陷阱俘获电子形成色心比前期、中期色心浓度高所造成的。

由于 $5s^2$ 、 $5p^6$ 的屏蔽,三价稀土离子在晶体中受晶场的影响很少。 La^{3+} 是三价稀土离子中唯一没有 $4f$ 电子的离子。掺 La^{3+} 氟化钡晶体表现出的抗辐照行为,可能与 La^{3+} 电子组态有关,虽然 $5d$ 电子较 $4f$ 电子能量相差很小,但 $4f$ 的能量毕竟要低一些。电子轨道能量的差别的影响使电子在辐照过程中的作用也不相同。

掺少量 La^{3+} 能提高晶体的抗光伤能力,可能是 La^{3+} 的多余正电荷形成了正电场,致使周围格点上电位升高,与这些格点起补偿作用的 V_+ 心俘获空穴和留住空穴的能力有所降低,从而减少了形成吸收中心(V_+ +正空穴)的浓度,使氟化钡抗光伤能力有所提高,然而,当 La^{3+} 掺杂量增加时, La^{3+} 多余的正电荷也随之增加,它需要负离子进行电荷补偿,这负离子有可能就是格点上的 F^- ,也有可能是 O^{2-} 。这样就增加了晶体中的缺陷,当缺陷浓度较高时还有可能聚集起来形成缔合缺陷,辐照后对光的吸收加重。

掺杂过渡族离子氟化钡辐照后,谱线特征基本相同,这可能就是过渡离子的 $3d^n$ 电子的 $d-d$ 跃迁所形成的色心大部分是相同的,但是它们又有明显差异,以掺杂 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 的晶体损伤最重,这可能是因为过渡离子的第一、第二电离势之和,随核电荷的增加而增加,而掺杂离子的电离势的大小又是形成不同类型 F 心的一个重要因素,色心组成的不同就可能導致辐照行为的差异。

除 La^{3+} 之外,稀土离子有 $f-f$ 和 $f-d$ 吸收跃迁。 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 辐照后容易变价,成为 Eu^{2+} 、 Dy^{2+} ; Ce^{3+} 辐照后俘获正空穴变成 Ce^{4+} 。而二价、四价稀土离子都是近紫外强吸收中心($f-d$ 跃迁)。所以,一般不能用这些稀土杂质离子来改善闪烁晶体的抗光伤性能。

4 结 论

掺少量的 La^{3+} 能提高氟化钡晶体的抗光伤能力; O^{2-} 会严重加剧氟化钡的光损伤,过渡族离子能加重氟化钡的光损伤(其中 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 最重); Dy^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Ce^{3+} 等稀土杂质,因为它们的本征强吸收而降低了氟化钡晶体的抗光伤能力。

参 考 文 献

- [1] Maiewski S, et al, *Nucl. Instr. of Meth.*, 1981, 28: 162
- [2] 蒋崇义. BaF_2 一种新型闪烁晶体. 人体晶体, 1985, 14(2): 123