

氟化钡晶体光学透射的伽马辐照 诱导损伤效应·

沈定中 刘建成 苏伟堂 潘志雷
王效仙 袁湘龙 殷之文
(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

用脱氧剂非真空环境下 Stockbager 方法生长未掺和掺 La 的 BaF₂ 晶体. 测量块状晶体光学透射的 ⁶⁰Co 的 10⁶rad γ 辐照损伤效应, 提供辐照过程中色心形成和辐照后短期恢复信息, 经退火和乙醇抛光后晶体透射已完全恢复到未辐照前的值.

关键词: 氟化钡; 光学透射; 伽马辐照

一、引 言

氟化钡 (BaF₂) 是一种闪烁晶体, 具有三个发射分量: 二个快分量 195nm 和 220nm, 退光时间是 1ns, 以及一个慢分量 320nm, 退光时间是 625ns. 在纯晶体里 80% 光输出为慢分量. 为此, 可采用光敏气体 TMAE 和具有 CsTe 光阴极“太阳盲”光电倍增管方法减轻由慢分量引起的问题. 图 1 是纯的和掺镧 BaF₂ 发射谱对 CsTe 量子效率. CsTe 量子效率最大值在快分量区域, 比 baikali 光阴极在慢分量区域有显著降低. 然而量子效率和慢分量发射谱有重叠, 所以使用这种类型的读出使慢分量也被检测进去^[1].

Delft 大学最近发现抑制慢分量的另一种方法, 他们在生长 BaF₂ 过程里加入几个百分数 LaF₃ 能得到降低慢分量以及光学透明的晶体^[2]. 晶体的猝灭机理和加热降低慢分量机理相同. 晶体中杂质引入, 提供形成色心位置, 可能影响 BaF₂ 辐照硬度. 作为闪烁材料通常是在每年 10⁴~10⁶ rad 辐照场里运转, 因此, BaF₂ 晶体辐射硬度试验对评估探测器辐照损伤有实用价值. C.L.Woody 等^[1]通过测量 ⁶⁰Co 的 γ 射线 10⁶rad 辐照前, 辐照过程和辐照后光学透射研究晶体的辐照损伤. 结果表明: 几种稀土杂质都能抑制慢分量, 但仅有镧保持与未掺杂 BaF₂ 相同辐照硬度. Stan Majewski^[3]测量 BaF₂ 和 CsF 快晶体闪烁体光学透射的 γ 诱导损伤. 结论是 CsF 作为晶体闪烁体, 由于存在严重辐照损伤, 因此高能物理方面很少有实际价值. 并证实 BaF₂ 具有非常好的辐照硬度, 是现时高剂量和高速率辐照实验应该选择闪烁体. 并认为文献 [4] 作者由于采用高杂质浓度、低质量样品, 与 BGO 辐照硬度进行比较, 以致得出 BaF₂ 具有低的辐照硬度. 总之, 晶体 γ 射线辐照损伤与晶体生长方法、所含杂质和晶体完整性有密切关系, 可通过辐照前后晶体透过

· 1991年7月6日收到初稿, 7月19日修回.

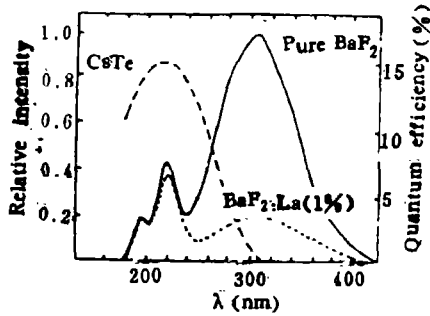


图1 纯的和掺1wt%镧的BaF₂发射光谱, 折线是CsTe光阴极的量子效率
Fig.1. Emission spectrum of pure and 1wt% lanthanum doped BaF₂ from Ref [2]. long dashed curve is the quantum efficiency for a CsTe photocathode [1]

率大小和变化情况来衡量晶体质量以及作为改进生长方法、实验条件和原料处理依据。由于我们采用脱氧剂 Stockbager 方法生长 BaF₂, 具有设备简单、不用抽真空和批量生产大单晶独有特点。从晶体生长角度出发, 具有很大吸引力。但同时也带来新的问题, 就是在不断改进工艺, 力图生长大尺寸和高质量 BaF₂ 过程中, 进行辐照损伤研究。对生长晶体进行 γ 射线辐照后光学透射测量, 不仅为实验条件改进和原料处理提供参考, 同时由于早期生长晶体具有较大辐照损伤, 便于提供更多关于辐照过程中色心形成信息和辐照后时间恢复信息, 为 BaF₂ 色心类型和成因、色心模型建立提供原始资料具有一定学术价值。我们除了参照上述提及文献外,

还参照 A. J. Caffrey 和 D. F. Anderson^[5] 以及 R. C. Taylor^[6] 工作, 测量未掺和掺 0.5wt%La 的 BaF₂ 晶体 10⁶rad 辐照前后光学透射。研究它们辐照损伤、时间恢复、退火和乙醇抛光过程。

二、样品和测量

用铂片打成柱型坩埚存放原料, 采用特种脱氧剂工艺下降法 (Stockbager) 空气中生长未掺杂稀土 BaF₂ 单晶。晶体尺寸与坩埚大小基本一致, 通常用于测量的样品大小为 20×25×125mm³。沿着晶体三个部分进行透射谱测量, 即晶体头部、尾部以及生长轴方向。沿着生长轴方向的测量称之为纵向测量, 由于晶体纵向的长度最长, 所以它的透过率最低。以 Perkin-Elmer UV265 光谱仪对各种晶体进行 190~700nm 范围辐照前后透射谱测量。用 ⁶⁰Co γ 源辐照, 积累剂量为 10⁶rad, 对十个纯晶体和一个掺镧晶体进行辐照。辐照后的样品由无色变为棕色、淡黄绿色、淡蓝色和浅粉红色 (掺 La)。

三、下降法生长未掺杂 BaF₂ 辐照损伤和时间恢复

通过测量样品在 ⁶⁰Co γ 射线辐照前后的光学透射研究纯的和掺杂材料的辐照损伤。这些测量提供在辐照过程中色心形成信息和辐照后短时间内损伤恢复信息。由于辐照源和光谱测量不在同一地方, 因此不能进行辐照过程中光谱测量。由于辐照过程中样品产生闪烁光以及光谱仪光源强度限制, 在辐照过程中对更短波长透射测量是不可能。国外也是选择间隔时间, 将样品移离 γ 射线源后 30~40min 内进行 200~800nm 范围透射测量^[1]。我们对辐照后分别为 1、20、47、143、380h 间隔对样品进行 200~700nm 范围透射测量, 对个别样品也进行更长时间恢复效应研究。晶体的 γ 射线辐照损伤与晶体生长方法、晶体所含杂质和晶体完整性有密切关系。因此, 可通过辐照前后晶体透过率大小和变化来衡量晶体质量以及作为改进生长方法、实验条件和原料处理依据。这里指的纯 BaF₂ 晶体是在

下降法生长中, 原料不掺入其它元素所得到的晶体. 如果原料里掺入 0.5wt%La₂O₃, 所生长出的 BaF₂ 称之为掺 La 的 BaF₂ 晶体.

1. 5#BaF₂ 样品

图 2 表明用下降法生长未掺杂 BaF₂ 的 5# 样品 (20×25×125mm³), 沿着生长轴方向, 入射光经 125mm 晶体测得 190~700nm 范围的透射光谱. 曲线 a 是辐照前的透射; 曲线 b、c、d 分别是经 γ 射线 10⁶rad 照射后 1、20、47h 后测得的透射. 未经辐照的 5# 样品在 300~700nm 范围内, 其透过率为 90~92%. 在 300~190nm, 透过率从 90% 下降到 54%. 在 205nm 左右有一个小的吸收峰 (见曲线 a). 5# 样品经 10⁶rad 辐照后, BaF₂ 有很大的损伤, 样品变为淡黄绿色. 与 BaF₂ 发射谱比较, 在 200~320nm 范围内透过率约在 20% 以内 (曲线 b), 由于 BaF₂ 自吸收, 快慢分量光输出必然会受到影响, 对闪烁体产生严重损伤. 由曲线 b 也可以看到 200~700nm 整个范围透射与曲线 a 比较都有很大下降, 特别是 200~500nm 区域. 在 315nm 左右有一个弱的吸收带, 而在峰值为 420nm 有一个 360~500nm 宽带吸收. 在可见区里, 由于蓝色区域有一个吸收带, 晶体便呈现淡黄绿色. 5# 样品辐照损伤时间恢复非常显著, 经 20h 恢复后, 在 360~500nm 区域其透过率增加 10%; 经 47h 恢复, 透过率增加 ~40%, 在 330nm 左右透过率也有较大增加. 然而在 315nm, 虽经 47h 恢复, 但透过率基本不变.

2. 6#BaF₂ 样品

6#BaF₂ 样品尺寸是 16×22.5×72mm³, 经辐照后着色不均, 在尾部 2~3cm 处较为明显. 此晶体可加工成 16×16×50mm³ 较好晶体. 晶体经 10⁶rad 辐照后, 一部分变为酱紫红色, 另一部分为棕色. 图 3 中曲线 a、b、c 为辐照后 1h, 晶体纵向 (入射光经 72mm 晶体)、头部 (22.5mm) 和尾部 (16mm) 的透射曲线. a'、b'、c' 为辐照后 20h 对应的

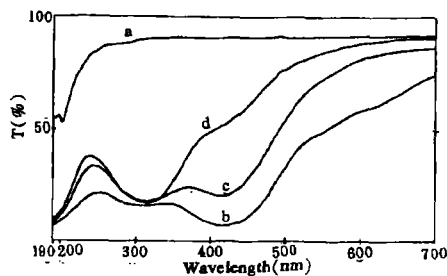


图 2 未掺 5#BaF₂ 经 10⁶rad 辐照前后透射曲线

Fig.2. Transmission curves of undoped BaF₂ (5#) before and after 10⁶rad irradiation

a: before irradiation; b, c, d: 1, 20, and 47h after the end of irradiation

Sample size is 20×25×125mm³, vertical transmission(125mm)

透射曲线. 曲线 d 是辐照前 6# 晶体纵向透射曲线, 它基本上与 5# 样品相似. 经 10⁶rad 辐照后在整个 190~700nm 范围内晶体透过率显著下降. 晶体在 190~320nm 范围内吸收, 必然使闪烁体快慢分量光输出下降. 由曲线 a 可看到 360~500nm 宽带吸收, 这吸收带较为平坦, 不如 5# 样品那么明显. 这里已观察不到 5# 样品中 315nm 弱吸收带, 但是, 在辐照后 20h 的 a' 曲线里才出现. 另外, 从 500~700nm 区域, 透过率上升较快, 最终使晶体呈现棕色. 从图 3 也可看到, 晶体早期时间恢复也是较为明显, 说明辐照形成的色

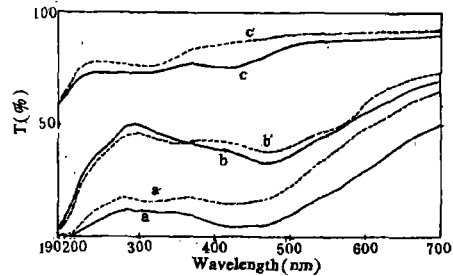


图 3 未掺 6#BaF₂ 经 10⁶rad 辐照后 1、20h 的透射曲线

Fig.3. Transmission curves of undoped BaF₂ (5#) for 1h and 20h (dashed lines) after the end of 10⁶rad irradiation

a,a': crystal vertical direction (72mm); b,b': crystal head (22.5mm); c,c': crystal tail (16mm)

心是不稳定的. 经辐照后 380h 透射谱测量, 晶体在 190~500nm 范围仍有较大吸收, 时间恢复也趋于饱和, 形成永久型色心. 结晶材料光学品质和稳定性取决于材料的结构点阵和组分纯度. 结晶材料的辐照损伤主要起因是高能带电粒子通过形成电子-空穴对来消耗能量. 同时, 大多数电子-空穴对经再结合而消失. 其中某些被捕获在缺陷位里, 形成带电缺陷, 称之为色心或电荷捕获, 它已是点阵组成部分, 并能吸收光子. 本工作采用脱氧剂、下降法、空气里生长晶体, 由于杂质和晶体缺陷等原因造成较为严重的辐照损伤. 因 5# 和 6# 辐照后透射曲线基本相似, 可判断为属于同一色心类型. 不同于其它氟化物色心类型. 为了对其它氟化物闪烁体辐照损伤有所认识, 这里介绍 CsF 的辐照损伤情况. 文献 [3] 作者曾对 CsF 快闪烁晶体透射的 γ 辐照诱导损伤效应进行研究, 以 10^4 rad 剂量辐照后, 样品也变为淡棕色, 产生严重辐照损伤. 在 400~600nm, 峰值为 480nm 有一个较深的吸收带. 这个吸收带较上述 BaF_2 吸收带向长波方向迁移 60nm. 另外, CsF 透射的时间恢复是较慢的, 辐照后 10 天, 在 410nm 透过率仅增加 15% (见图 4), 当然, 不足以愈合损伤.

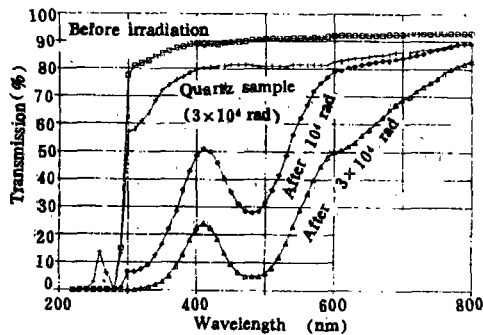


图 4 用于研究的 CsF 和石英样品的透过曲线
Fig.4. Transmission curves of the CsF and quartz samples used in the study[3]

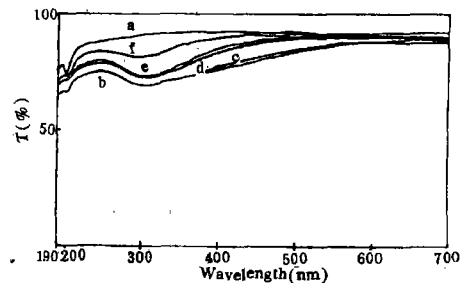


图 5 掺杂 0.5wt% LaF_3 样品经 10^6 rad 辐照前后的透射曲线
Fig.5. Transmission spectra for 0.5wt% LaF_3 sample before and after 10^6 rad irradiation
a: before irradiation; b, c, d, e, f: 1, 6, 20, 7×24 , 13×24 h after end of irradiation; vertical transmission (15mm)

四、掺 La 的 BaF_2 晶体辐照损伤和时间恢复

图 5 是掺 0.5wt% LaF_3 的 BaF_2 样品的透射光谱. 入射光在晶体里光程是 1.5cm. 曲线 a 为辐照前的透射, 在 300~700nm 范围内, 其透过率为 90~92%;300~220nm 透过率为 90~86%, 在 205nm 处有一个小的吸收峰. 曲线 b、c、d、e、f 分别为样品经过 10^6 rad 辐照后 1、6、20、 7×24 、 13×24 h 测得透射曲线. 由曲线 b 看到在 250~350nm 有一个吸收带, 其峰值在 305nm. 在 350~540nm 范围内, 样品透过率逐渐增加, 540nm 以后, 透过率趋于平坦. 由于在黄绿蓝区域里均有吸收, 晶体呈现粉红色. 在 320~190nm 区域里, 辐照后的透过率都在 72% 以上. 与 5#、6# 晶体相比, 掺 La 样品经辐照后在这一区域透过率降低远不如 5# 和 6# 样品, 也就是说掺 La 样品由于自吸收造成慢分量光输出影响较小. 这也证实 C.L.Woody^[1] 得出掺 La 的 BaF_2 晶体在辐照剂量高达 $\sim 1M$ eV 情况下保存与纯 BaF_2 的辐照硬度, 但掺 La 的 BaF_2 能抑制慢分量发射. 掺 La 的 BaF_2 晶体经 ^{60}Co γ 射线辐照后也变为粉红色, 在 ~ 500 nm 有一个突出的吸收带, 当辐照剂量

超过 10^5 rad, 这个吸收便出现饱和 (图 6). 在 ~ 5 h 辐照后周期里, 衰减达 2 倍, 辐照后一周, 衰减几乎完全恢复, 说明色心不稳定. 这与我们用下降法脱氧剂生长晶体有所不同. 我们的晶体在可见区 ~ 500 nm 虽有吸收, 但无明显的吸收峰; 另外, 在 305nm 有一个吸收带, 而他们却没有. 其原因是我们生长未掺杂的晶体本身就有辐照损伤, 在可见区里出现吸收不完全是 La 所造成的. 由曲线 c、d、e、f 观察到, 我们掺 La 晶体辐照后的时间恢复也是比较明显. 不仅在辐照后早期, 其透过率有所提高 (曲线 c, d); 而且在辐照后晚期, 透过率也有提高 (曲线 c, f), 但不能完全恢复. 关于未掺杂和掺 La 的 BaF_2 的辐照后时间恢复, 说明色心不稳定. 但又不能完全恢复, 产生永久色心. 对这方面解释可借用 Kurt Nassau 和 G. Kay Valente^[7,8] 对黄色的蓝宝石天然稳定色心 (类型 1) 和天然或实验辐照褪色色心 (类型 2), 色心能级图 (图 7). 吸收辐照能量 (紫外、X 射线、 γ 射线) 由基态进入 Abs.1 的吸收能级, 通过过程 A 落到捕获态 (Trap). 基态是电子施主, 捕获态是电子受主. 一旦在捕获态, 通过 C、D 和 E 的光吸收过程便产生颜色. 当势垒 B 的高度接近捕获能级, 通过 F 过程, 类型 2 的光衰减便发生, 这就是辐照褪色色心, 即不稳定色心, 加进一个低能吸收能级 Abs.2 就能解释类型 1, 即稳定色心. 光吸收包括三个过程: 产生色心 (光过程); 产生颜色 (过程 C); 通过色心破坏而漂白 (过程 F). 类型 1 在相当低温度下也能漂白. 但光照能使电子重新进入捕获, 恢复颜色. 如果采用类型 1 和类型 2 来

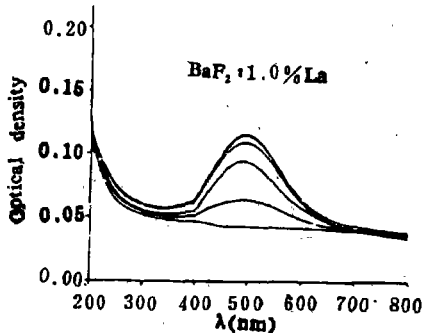


图 6 1wt% La 样品经累积剂量分别解释为 0、 10^3 、 5×10^3 、 2×10^4 、 10^5 和 10^6 rad 辐照后透射光谱 [1]

Fig.6. Transmission spectra for 1wt% La sample measured shortly after irradiation for accumulated doses of 0, 10^3 , 5×10^3 , 2×10^4 , 10^5 , and 10^6 rad [1]

解释 BaF_2 辐照后时间恢复, 那么就存在二种色心类型. 如果采用势垒 B 的高度不完全接近捕获能级, 通过 F 过程, 部分实现类型 2 光衰减, 辐照后部分褪色, 那么 BaF_2 经辐照后产生一种色心类型.

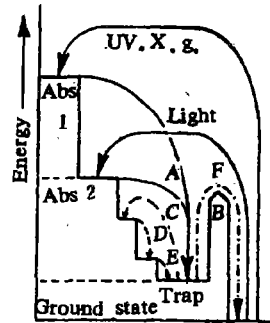


图 7 类型 1 稳定黄色蓝宝石和类型 2 褪色黄色蓝宝石的色心能级图

Fig.7. Energy schemes for the color centers of type 1 stable yellow sapphire and type 2 fading yellow sapphire, which to be used for interpretation of color center formation during irradiation and damage recovery with time in BaF_2 [7]

- ← Color center formation
- ← - - Light absorption to produce color
- ← - - Bleaching process

五、退火和乙醇抛光过程

晶体里原子接受足够能量后, 如果一个已位移原子(“初始撞击”)具有足够能量将能移动其它原子(“次级”), 产生串级位移原子. 退火能一定程度上恢复辐照损伤晶体. 在室温, 辐照过程不存在足够的热能去促使原子运动, 因此损伤保持不变. 如果晶体被加热, 间隙原子获得足够热能与邻近空位结合. 当温度进一步升高, 间隙原子在晶体里自由迁移, 与空位结合; 或被杂质原子捕获或与其它间隙原子形成原子聚集(Clusters). 另外,

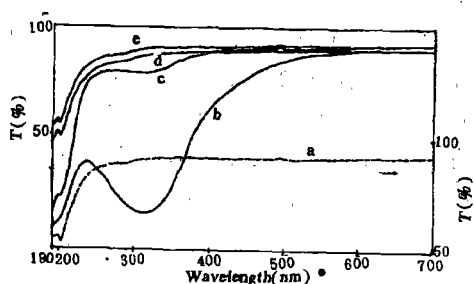


图8 未掺5#BaF₂经10⁶rad辐照和退火, 抛光处理后的透射曲线
Fig.8. Transmission curves for undoped BaF₂ (5#) of annealing and polishing with ethyl alcohol after 10⁶rad irradiation
a: before irradiation; b: 147h after end of irradiation; c: annealing at 230 °C, 1h; d: annealing at 300 °C, 4h again; e: polishing with ethyl alcohol

足够温度起伏为点阵原子提供能量与邻近空位交换位置, 使空位在晶体里迁移, 逐渐地湮没间隙原子聚集, 最后恢复到未损伤状态. 图8是5#样品不同透射曲线. 曲线a为辐照前样品透射谱线; b为辐照后143h测量的透射谱线; c为辐照后晶体经280 °C, 保温1h后自动降到室温的透射谱线; d为晶体继续在300 °C、保温4h后的透射谱线; e为晶体经乙醇和氧化铝粉抛光后测量的透射谱线. 以曲线b与a比较, 可以看到5#样品辐照损伤和时间恢复情况. 从曲线c和d可看到退火可实现晶体损伤恢复, 晶体经300 °C保温4h退火处理后, 其透射谱线已大致与未辐照接近, 但整个波长区域里的透射率仍低3~4%. 我们

采用Al₂O₃在乙醇里抛光, 晶体透射已完全恢复到辐照前样品透射(曲线e). Stan Majewski^[3]认为γ辐照诱导损伤效应中, 晶体透射损失部分是来自辐照损伤, 另外也来自抛光规程. 辐照破坏分子键, 晶体表面氧化和增加水汽(OH)吸收. 另外, 晶体在几天特定周期里与空气接触, BaF₂晶体表面发生透射退化, 为了解释这个事实, 认为BaF₂是稍有湿解^[3]. 因此, 尽管表面吸收效应来源尚未搞清楚, 但晶体表面保护是很重要.

参 考 文 献

- [1] Woody, C. L. Levy, P. W. Kierstead, J. A.: BNL-42141, DE 89 006179.
- [2] Schotanus, P. et al.: *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, NS-34, 1987:272.
- [3] Majewski, S. and Bently, M.: *Nucl. Inst. and Meth.*, A260, 1987:373.
- [4] Murashita, M. et al.: *Nucl. Instr. and Meth.*, A243, 1986:67.
- [5] Caffrey, A. J. Anderson, D. F. et al.: *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, NS-33, 1986:230.
- [6] Taylor, R. C. et al.: *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, NS-33, 1986:243.
- [7] Nassau, Kurt and Valente, G. Kay: *Gems & Gemology, Winter*, 1987:222.
- [8] 刘建成、孙长英等: *人工晶体学报*, 19, 1990:336.

Gamma Radiation Induced Damage Effect due to Optical Transmission in Barium Fluoride Crystals

*Shen Dingzhong Liu Jiancheng Su Weitang Pan Zhilei
Wang Xiaoxian Yuan Xianglong Yin Zhiwen*
(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

BaF₂, undoped and doped with lanthanum, were grown not in vacuum by Stockbager process with deoxidant. Radiation damage effects due to optical transmission in bulk crystals with ⁶⁰Co, 10⁶ rad gamma irradiation were measured. These measurements provided the information of color center formation during irradiation as well as the short term recovery after radiation. The optical transmission can be almost completely recovered to pre-irradiation value, after annealing and then polishing with ethyl alcohol.

Keywords: Barium fluoride; Optical transmission; Gamma radiation