

BGO 晶体的热释光效应及光损伤后晶体的恢复*

沈定中 魏宗英 殷之文
(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

本文介绍 BGO 晶体的热释光效应, BGO 大单晶光损伤后恢复的实验。BGO 晶体热释光曲线的次峰位温度约在 200°C, 光伤后的 BGO 大单晶一般通过 200~250°C 保温 5~7h 的热处理就能使晶体完全恢复。

关键词: BGO 晶体; 热释光效应; 热处理; 光损伤; 恢复

一、引 言

无色透明的 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) 晶体是目前比较理想的制作电磁簇射量能器的闪烁晶体材料^[1]。它比 NaI (Tl) 晶体有更优越的性能^[2]。BGO 晶体无需添加激活剂, 利用自身 Bi^{+3} 离子最外层电子受 γ 射线或 X 射线激发后发生 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 跃迁而产生荧光。所以制作 BGO 晶体总是采用高纯原料 (99.999%), 按化学式量配料生长^[3]。

BGO 晶体经一定剂量的 γ 射线、X 射线照射后, 荧光输出降低的现象称为光损伤。光损伤后的 BGO 晶体除了透光率降低外, 光输出的均匀性与能量分辨率也随之劣化。所以作为电磁量能器用的晶体, 不但要关心其抗光伤能力, 而且要关心光伤后晶体的恢复问题。

光伤后的晶体一般均能自然恢复。光损伤程度不同, 恢复的时间也不同, 一般服从指数恢复规律^[4], 即开始时恢复得快, 愈伤后恢复就愈慢。光损伤恢复的时间与温度有关, 在室温时, 快的只需几小时, 慢的要数周或更长的时间。这些现象说明 BGO 晶体光损伤引起的缺陷在室温时已有热不稳定性, 随着温度的升高这种热不稳定性增大, 光损伤后的恢复时间也就愈短。本文旨在通过热释光实验找出合适的热处理温度与时间, 使光损伤后的晶体在短时间内得到恢复。

二、BGO 晶体的热释光实验

在室温下 BGO 晶体中存在着稳定的热缺陷。当晶体受到 γ 射线、X 射线辐照时, 通过射线与晶体中离子、原子或电子的相互作用将能量传递给电子系统, 形成晶体中的电子心或空穴心。辐照损伤产生的缺陷心, 在室温时, 由于热运动产生衰退, 吸收的能量随之逐步释出。若温度升高, 则这种热不稳定性增大, 温度愈高, 释放能量愈快, 到特定的温度时所吸收能量的大部分或全部将会以光的形式释出, 这就是热释光效应。所以热释光实验能帮助我们了解 BGO 晶体着色的形成与消失的规律。

* 1986年3月31日收到初稿, 1986年6月20日收到修改稿。

热释光实验是在 FJ-377 型热释光剂量仪上进行的。样品选用 $5 \times 5 \times 0.8 \text{ mm}^3$ 的 BGO 晶片, 测量热释光曲线时的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{s}$, 用汞灯作为紫外辐照源。BGO 晶体经辐照后的热释光曲线如图 1 所示。在室温到 350°C 的范围内, 有的晶体只出现一个对应于浅能级的发光峰(见图 1 a)。但有的晶体除浅能级陷阱外还明显地出现与深能级相对应的第二峰(见图 1 b)。不同的 BGO 晶体其发光峰的位置也稍有差别, 这可能与实际升温速率有关。一般单发光峰的峰位温度约为 150°C , 双发光峰的第二峰温度在 200°C 附近。

我们检查了许多 250 mm 长的 BGO 晶体, 发现最先结晶部位的晶体有如 1(a) 的曲线, 最后结晶部位的晶体有如图 1(b) 的热释光曲线。典型晶体的分析结果指出, 最后结晶部位的晶体杂质含量比最先结晶部位的晶体的杂质含量高, 如 Fe 高出近五倍。这种晶体在赋色后能明显看到晶体两端着色程度有差别。不难看出, 最先结晶出的一部分晶体内的缺陷以浅能级缺陷为主, 属低缺陷晶体, 而最后结晶出的一部分晶体不但有浅能级缺陷而且有深能级缺陷, 具有这种辐照引起的缺陷的晶体, 我们称其为高缺陷晶体。

热释光曲线的发光峰表明, 用 $\sim 200^\circ\text{C}$ 的热处理可以使有单一发光峰或有第二峰倾向光损伤的 BGO 晶体得到恢复, 只是热处理时间的长短有所不同。若用 $\sim 250^\circ\text{C}$ 的热处理则可使有明显第二发光峰的光伤后的 BGO 晶体很快得到恢复。

由图 1 可见, BGO 晶体的发光峰很宽, 从 50°C 开始就发光, 它们的第一发光峰是主峰, 离室温较近, 所以室温辐照后的低缺陷晶体容易产生热不稳定性, 放置相当长时间(如数周)后会自然恢复。然而, 由于峰位温度约 150°C , 因此恢复很慢, 特别是高缺陷晶体的自然恢复则更慢。所以采用热处理使光伤晶体恢复是一种比较实用的方法。

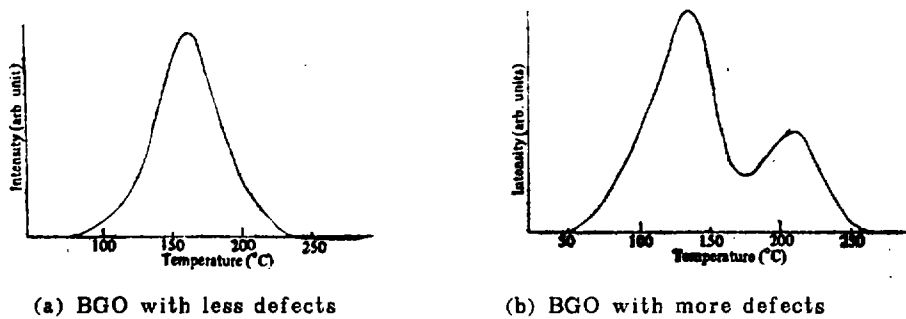


图 1 BGO 晶体的热释光曲线
Fig. 1. Thermoluminescent curves of BGO

三、光损伤后晶体恢复的实验与结果

为了观察晶体光损伤和恢复的效果, 我们用大晶体做实验。晶体的尺寸是 $20 \times 20 - 240 - 30 \times 30 \text{ mm}^3$ 的截锥形晶体, 晶体二端面及一对侧面经光学抛光, 另一对侧面细磨。编号为 $J_{242}(\text{No.1}), J_{341}(\text{No.2}), J_{424}(\text{No.3})$ 。No.1、No.2 晶体无色透明; No.3 晶体的一端略带淡黄色, 这是由于原料含杂质质量过多, 使透明的 BGO 晶体附加着色。

1. 确定光损伤消失的热处理条件

由图 1 可知热处理温度约为 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 。在该温度下需要保温一定的时间才能使光损伤消失。尤其对这种体积达 150 cm^3 左右的大晶体更为重要。为此我们使 BGO 大晶体在汞灯下照射

20 min, 然后在选定的温度下进行不同时间的热处理。表征晶体光损伤消失的程度用晶体的透光率、光输出均匀性和能量(Cs^{137})分辨率来评定。这里的光输出均匀性是指 Cs^{137} 源在晶体长度方向的各点上脉冲输出幅度的均匀程度。晶体的纵向透光率是用微机控制的专用光谱仪测定的, 光源为氙灯, 波长范围从 300~700 nm。均匀性是用北京核仪器厂生产的 FH 1920 微机多道测试仪器来测定的。

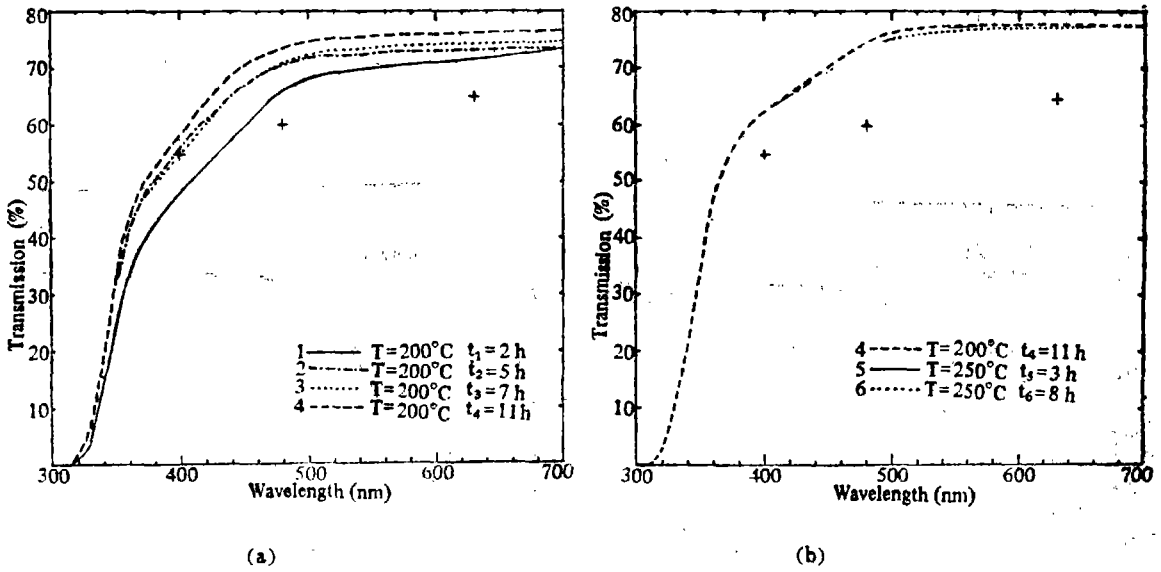


图 2 经不同热处理后 № 1 晶体的透光率
Fig. 2. Spectral transmission of № 1 crystal after various heat treatments
T: Soaking temperature t: Soaking time

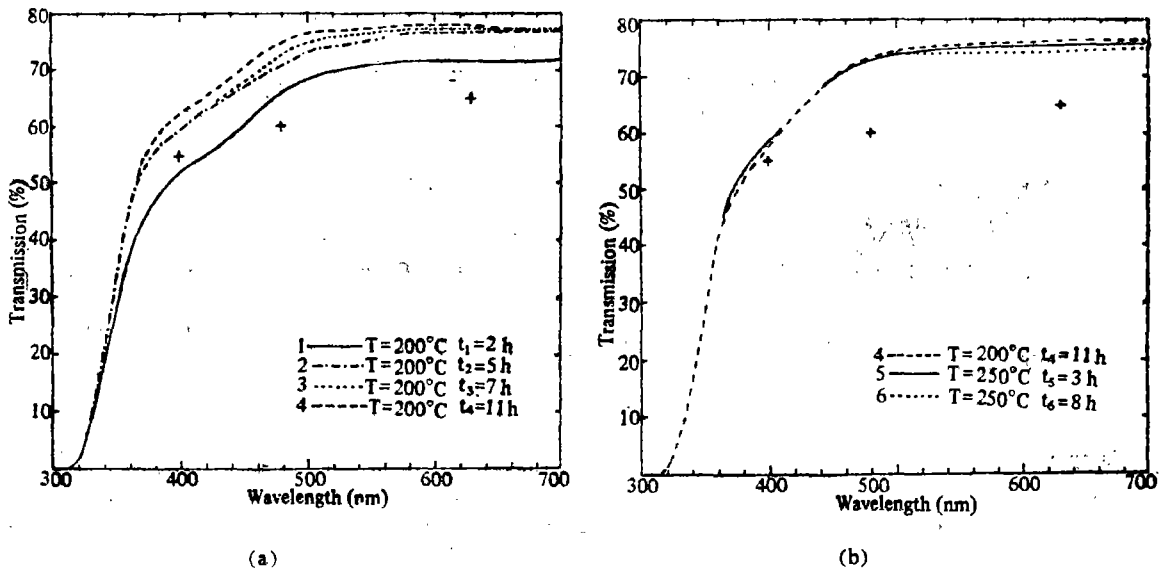


图 3 经不同热处理后 № 2 晶体的透光率
Fig. 3. Spectral transmission of № 2 crystal after various heat treatments
T: Soaking temperature t: Soaking time

测定的透光率结果如图 2~4 所示。图中热处理的时间是累加计算的, 如 $t_2 = t_1 + 3 = 5$ h。曲线 5、6 是在 200°C 经 t_1 时间处理过的晶体再在 250°C 保温 t_5 、 t_6 时间后得到的。如果图中三个“+”点代表 BGO 晶体透光率合格的标准, 则 No.1 和 No.2 必须选择合适的热处理条件才能合格。而对于含有较多杂质、本身带有局部颜色的 No.3, 则这些热处理条件都无法使它合格。从图 2、3 可看到光伤晶体在 200°C 保温 5 h 以上才有最好的透光率。但保温时间太长反而会使长波段透光率稍有降低。在 250°C 再保温时, 对短波段(~ 450 nm) 以下的透光率有所增加。这与图 1 所示的单双峰情况相一致。

经不同条件的热处理, BGO 晶体的均匀性变化列于表 1。在晶体顶面测得的 (Cs^{137} 源) 能量分辨率结果列于表 2。

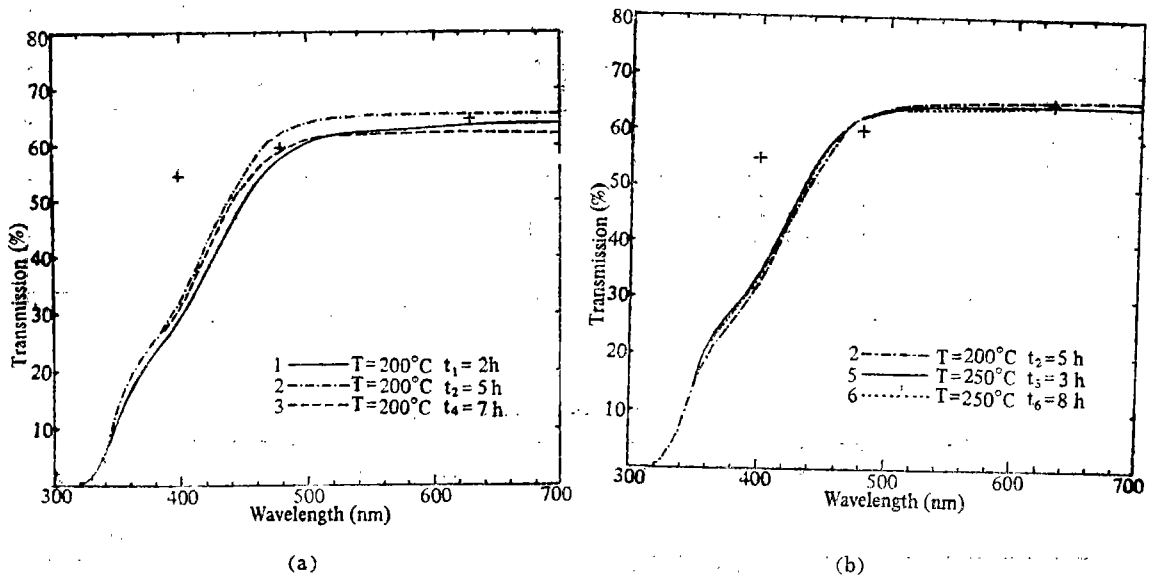


图 4 经不同热处理 No.3 晶体的透光率
Fig. 4. Spectral transmission of No.3 crystal after various heat treatments
T: Soaking temperature t: Soaking time

从表 1、2 可见, 晶体在 200°C 保温 5~7 h 可以获得最好的均匀性与分辨率。关于异形晶体

表 1 大尺寸光伤 BGO 晶体经不同热处理后的均匀性

Table 1. Uniformity for $20 \times 20 - 240 - 30 \times 30$ mm³ damaged BGO under various heat treatments

Unif. (%)	Condition	Soaking time(h) at 200°C				Soaking time(h) at 250°C	
		2	5	7	11	3	8
Sample							
J 242(No. 1)		±17.8	±16.3	±15.3	±21	±20	±19
J 341(No. 2)		±17.6	±15.4	±15.9	±20	±21.5	±21
J 424(No. 3)		±22	±20.4	±23.5	—	±21	±24

表 2 大尺寸光伤 BGO 晶体经不同热处理后的能量分辨率
 Table 2. Energy resolution for $20 \times 20 - 240 - 30 \times 30$ mm³ damaged BGO under various heat treatments

Unif. (%)	Condition	Soaking time (h) at 200°C				Soaking time (h) at 250°C	
		2	5	7	11	3	8
J 242(№ 1)		25.1	25.1	26.9	28.5	26.0	27.1
J 341(№ 2)		25.0	24.9	26.0	27.0	28.0	27.7
J 424(№ 3)		35.6	28.9	29.2	—	29.8	31.8

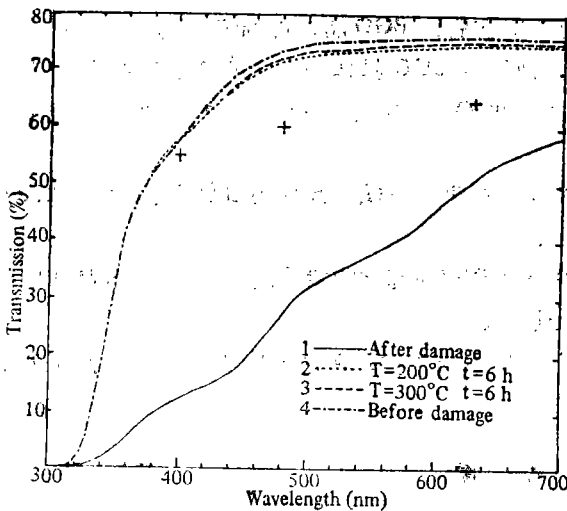


图 5 № 1 晶体经再次光伤及恢复后的透光率
 Fig. 5. Spectral transmission of № 1 crystal after damaged and recovered once again

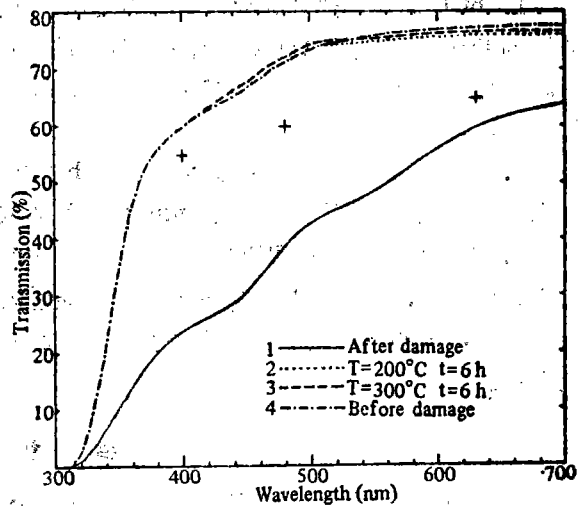


图 6 № 2 晶体再次光伤及恢复后的透光率
 Fig. 6. Spectral transmission of № 2 crystal after damaged and recovered once again

的均匀性问题非常复杂，将另撰文介绍。

2. 光损伤及其消失的可逆性

经上述实验后的 No. 1、No. 2 两晶体，在汞灯下同时辐照约 15 min 后进行热处理。得到的结果示于图 5 和图 6。两图中的曲线 1 是晶体经辐射后的透过率；曲线 2 为 T = 200°C, t = 6 h 热处理后的透过率；曲线 3 为 T = 300°C, t = 6 h 热处理后的透过率；曲线 4 为图 2、图 3 中的曲线 2。由图 5、图 6 可见，曲线 2 与曲线 4 各自基本重合，说明光伤后的晶体此时已得到恢复。

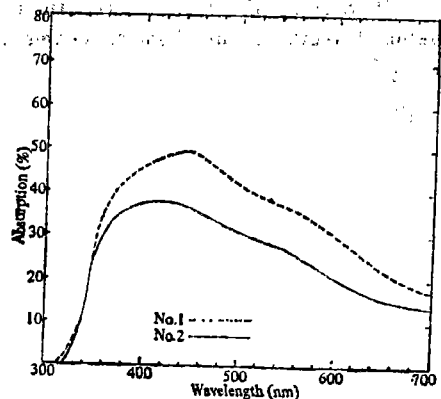


图 7 经汞灯灯光辐照后 № 1 和 № 2 晶体的净吸收
 Fig. 7. Net absorption of № 1 and № 2 crystals radiated by mercury lamp

将图 5 和图 6 中的曲线 2 减去对应的曲线 1, 从二者透光率之差可得到 No.1 与 No.2 两晶体由于光损伤而引起的光吸收, 示于图 7。由图 7 可见, BGO 晶体经汞灯照射后在 320~360 nm 范围内光吸收剧增, 而光吸收最严重的区域则在 380~480 nm 之间。从绿光到红光波段的光吸收越来越小。

由图 5 和图 6 的透光率曲线 1 可以看出, BGO 晶体有三个宽的吸收峰, 其峰位为 330 nm, 440~460 nm 和 560 nm。在它们之中又以 440~460 nm 附近的吸收峰为突出。但这种光损伤过的晶体经恰当的热处理都能使其恢复到辐照前的水平。所以除对杂质赋色需进一步研究外, 一般 BGO 晶体的光损伤是可逆光伤。

四、结 论

由以上的实验结果可以得出如下结论:

1. BGO 晶体的热释光效应是用热处理方法使光损伤后的 BGO 晶体得到恢复的主要依据。低缺陷的 BGO 晶体约在 150℃ 处有单个发光峰, 而高缺陷的 BGO 晶体约在 200℃ 处有第二个发光峰。由热释光曲线的峰位、峰宽可以推定, 光伤后的 BGO 晶体经过 200~250℃ 的热处理能够得到恢复。

2. 实验结果确认 200~250℃, 5~7 h 的热处理, 可使光伤赋色晶体得到恢复。并且在 250℃ 处保温更有利于在短波波段(400 nm 附近)处的恢复。

3. 杂质引起赋色的 BGO 晶体, 在光损伤后用热处理来恢复的效果很小。只有降低晶体中的有害杂质缺陷, 才能使晶体有好的光学性能和闪烁性能。

致谢: 衷心感谢胡关钦同志提供晶体样品及它们的生长条件, 谢幼玉同志在透光率测试方面的帮助。

参 考 文 献

- [1] 丁肇中: “一个未来的实验”, 物理, 11(7) 1982:394
- [2] 唐考威、顾以藩: “高能粒子探测器进展”, 第一届全国核探测器会议论文, 1982
- [3] He Chongfan: “Growth of Large Size BGO Crystal by the Bridgman/Stockager Method”, <Proc. of CERN LEP Collaboration Meeting>, Geneva, 1984: 8-12.
- [4] Cavalli-Sforza, M.: “The Short-term Response of BGO to UV Light and γ -Radiation”, <International Workshop on Bismuth Germanate>, Ed. C. Newman Halmes, 1982:

Thermoluminescent Effect of BGO Crystal and Recovery of the Large Size Damaged Crystal

Shen Dingzhong, Wei Zhongying and Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

In this article we present the results of the thermoluminescent effect (TL) of BGO crystal and recovery of the large size crystal after radioactivated damage. The results indicate that the temperature at the second peak of the TL curves is about 200°C. The large damaged crystal can full be recovered by annealing at 200—250°C within 5—7 h.

Keywords: BGO crystal; Thermoluminescent effect; Heat treatment; Radioactivated damaged; Recovery