

掺杂 BaF₂ 晶体的性能研究

郑 宇

摘要: 生长了十几种掺杂的BaF₂晶体。研究了其闪烁性能和抗辐照性能,发现有些杂质对BaF₂闪烁体的光输出有很大影响,另一些杂质影响不大,还有的杂质不但影响不大,而且还大大地提高了BaF₂晶体严重辐照损伤后的恢复能力。对上述结果作了解释。首次提出[F₂]心模型来解释BaF₂晶体220nm快成份发光的机制及其现象。

早在1971年,人们已经发现纯BaF₂晶体在 γ 、 x 和 β 射线作用下能产生闪烁^[1]。但由于种种原因,一直未被推广采用。1982年法国Laval等^[2]在BaF₂原子序数高、密度大、不潮解等特点基础上,发现其闪烁光谱中有可分辨的快和慢两种成份。其中快成份的光衰减时间比以快著称的有机闪烁体还快。这样,同一块闪烁体既具有阻止本领高,又具有发光时间快的特点,且慢成份的能量分辨也较好。这种一体多用的晶体是前所未有的。这一成功引起了核物理学家和物理学家们的极大关注,晶体本身也正被广泛地应用^[3-5]。

但BaF₂快成份的发射峰在紫外(220nm),光产额也较低,而且纯BaF₂晶体存在较明显的辐照损伤效应。由于快成份的发光机制尚不清楚,因此,我们试图用掺杂的方法探索各种因素对晶体性能的影响,提高上述性能。

用真空布里奇曼方法生长了掺Na、La、Y、Nd、Gd、Tb、Ho、Er、Yb、Lu、LiEu和Ce及未掺杂的BaF₂晶体。掺杂浓度为1mol%,加工成 $\phi 23 \times 5$ 的样品。用透射谱(UV-240荧光分光光度计)和光激发发射光谱(M850分光光度计)检验掺杂效果。其中掺Na、La、Y和Nd晶体的紫外和可见区透射谱形状与未掺杂晶体非常相似,只是透过率稍有降低。其余的掺杂晶体则在紫外区有明显的吸收。

用示波器(SS-5321, 250MHz)及光电倍增管(XP2020Q)观察了上述样品在¹³⁷Cs源辐照下的光输出波形。从输出波形可以看出闪烁光输出的相对强度和上升时间的变化。得出掺杂晶体中快、慢成份的光产额均有所下降。但掺Na晶体的快慢成份、掺La晶体的快成份、掺Ce晶体的慢成份接近未掺杂晶体。其它晶体光输出下降较多。

测量了所有样品的能谱,测量中光电管工作电压-1940V,线放微积分时间常数均为0.8 μ s,不加衰减。快成份阳极输出加50 Ω 匹配,慢成份由第10打拿极输出,不加前放和拉宽电路部分。将所有样品的能谱比较,除掺Na晶体能量分辨率接近纯BaF₂晶体外,其余掺杂样品能量分辨率明显变坏。掺La、Nd样品还能看到快成份的光电峰,其余掺杂样品能谱中看不到快成份光电峰。

对光输出和能谱测量结果较好的掺Na、Y、Nd、La和未掺杂的BaF₂晶体进行了抗辐照能力实验。小剂量(¹³⁷Cs, 800mCi, 1rad/hr \times 10min)辐照下,能谱中所有样品光电峰位道数

都变小, 但能量分辨率无明显变化, 且无自发光产生。大剂量 (^{60}Co , $6 \times 10^4 \text{Ci}$, $4100 \text{rad/hr} \times 10 \text{min}$) 照射下, 未掺杂晶体有很强的自发光产生, 且衰减非常缓慢。掺 Nd 晶体无自发光, 掺 Na 晶体自发光很弱, 且照后 30 分钟即基本上完全消失。其余掺 La、Y 晶体受照后自发光的衰减速度明显快于未掺杂 BaF_2 晶体。

目前, 对 BaF_2 的 300nm 慢成份发光, 较公认为源于自陷激子 (V_k 心) 的长寿命三重态^[6]。而对其 220nm 快成份发光, 至今尚未有模型、理论能圆满解释其发光机制。Aleksandrou 等^[7]认为是从 $\text{Ba}^{2+}(5p)$ 能带向导带跃迁。Kubota 等^[8]认为是类似于碱卤化物晶体中的 σ 跃迁或来自某一杂质中心如 OH^- 中心等。

通过对 BaF_2 220nm 快成份的发光特性、对各种无机及有机闪烁体发光机制以及我们的掺杂晶体的实验结果的分析研究, 本文认为: 220nm 快成份源于 $[\text{F}_2^-]$ (V_k) 心的湮灭发光。这里定义 $[\text{F}_2^-]$ 心为两个 F^- 离子束缚两个空穴形成的 F_2 分子。它同 $[\text{F}_2^-]$ 心的形成相似。可以是逐次也可以是同时电离 F^- 的两个电子而在价带上留下两个空穴。也就是说, F^- 离子被电离出一个电子, 再与另一个 F^- 形成 $[\text{F}_2^-]$ 色心 (V_k 心)。而 F^- 被电离出二个电子则与另一个 F^- 形成 $[\text{F}_2]$ 色心, $[\text{F}_2] + e^-$ 激发态向 F_2^- 湮灭发出 220nm 光子。所述 $[\text{F}_2^-]$ 心模型可以解释 BaF_2 220nm 发光快成份的实验事实。(1) $[\text{F}_2^-]$ 心中两个 F 原子之间相互作用较强, 它们之间形成共价的分子轨道, 类似于有机分子的共轭特征, 俘获一个电子后形成 $[\text{F}_2^-] + e^-$ 激发态。当电子处于允许跃迁能级时, 很快退激发出 220nm 光子。因此光衰减时间短。(2) $[\text{F}_2^-]$ 心是所有卤化物中普遍存在的电离辐照效应。色心的(能级)结构与晶体结构(晶胞大小等)有关。 LiF 和 CaF_2 中 $[\text{F}_2^-]$ 心的 F—F 原子间距小于 BaF_2 中 $[\text{F}_2^-]$ 心的。因此它们的能级差不同, 反映在荧光谱上, BaF_2 中属于 $[\text{F}_2^-]$ 心发光的荧光峰向长波方向移动。与此类似, CaF_2 中属于 F_2 心发光快成份或是受光电管灵敏区间限制, 或是受晶体本身禁带宽度限制而被晶体自身吸收了, 直至今日未被发现。(3) 在高能 δ 射线作用下, $[\text{F}_2^-]$ 心、 $[\text{F}_2]$ 心及其它各种色心产生的几率不同, 而且俘获电子并湮灭发出光子的几率也不同。因此快慢成份的光产额也不同, 另外, 这些因素与入射粒子种类有关, 因此可以从快慢成份光产额的变化上分辨出粒子种类和能量的大小。(4) 在 BaF_2 晶体中, 由于电中性要求, $[\text{F}_2]$ 心不可能较长时间稳定存在。在湮灭发光的同时, 会存在无辐射跃迁湮灭。而且两者进行时间都较短, 室温下有限的升、降温不能反映出光产额的变化, 而 V_k ($[\text{F}_2^-]$) 心在低温下才能较稳定存在, 在室温下将衰变, 在升温至 80°C 以上时, 衰变速度快到与电子在能级上的寿命相当, 从而反映出光产额下降。(5) BaF_2 的 x 光电子能谱^[9]表明, F 的最低激发能, F_{1s} 的 $x_{e^{17}} \rightarrow x_{i^{10}}$ 跃迁, 为 $17.5 \pm 0.5 \text{eV}$, 而 220nm 光的激发阈值为 18.00eV ^[10], 证明了 $[\text{F}_2^-]$ 心的正确性。总之, $[\text{F}_2^-]$ 心能解释目前 BaF_2 发光快成份的实验事实。但该模型是首次提出, 对其电子结构等多方面性质还没有了解透彻。因此需要理论和实验上的进一步研究、完善。

关于 BaF_2 晶体的辐照损伤及杂质效应已有一些研究^[9]。处于热力学平衡状态下的晶体有一定的缺陷浓度, 而等价阳离子的引入则增加了这些固有缺陷。如 Na^+ 引入 F^- 空位, Re^{3+} 引入间隙 F^- 。而 F^- 空位的热激活能比间隙 F^- 的激活能低。在低温 (77K) 这些缺陷的跳动频率就达 10^{13}s^{-1} 。若杂质在晶体中起发光中心作用, 则会大大降低原有晶体的光输出, 如 Gd^{3+} 。而缺陷的引入更易在辐照下形成附加色心, 如 F 心和 H 心。影响光输出的主要杂质离子有 Re^{3+} 、 Ag^+ 和 Fe^{3+} , 由于 Pb 有两种价态 Pb^{2+} 和 Pb^{4+} 。加入 PbF_2 后, Pb^{2+} 将起束缚电子的作用, 使电子与空穴不能复合, 导致色心的稳定存在。由于室温下 F^- 空位的运动速率较快, 加快了被束缚电子的运动, 从而加快了 V_k 色心的湮灭。因此, 掺 Na⁺ 晶体在超高剂量

辐照下,很快就恢复了原有性能,这为BaF₂晶体的应用开辟了另一应用前景。

参 考 文 献

- [1] M.R.Farukhi and C.F.Swinehart,IEEE, NS—18 (1971) 200.
- [2] W.Laval et al.,Nucl.Instr.and Meth.,206 (1983) 169.
- [3] Chang Tianbao,et al.,Nucl.Instr.and Meth.,A256 (1987) 398.
- [4] J.Van Cauteran,G. N. Rao and M. Rots.,Nucl. Instr. and Meth.,A 243 (1986) 445.
- [5] K.Ishi,S.Watanuki,H.Orihara,M. Itoh and T. Matsnzawa, Nucl. Instr. and Meth., A 253 (1986) 128.
- [6] S.Kubota,M.Suzuki,Jian—Zhi Ruan,F.Shiraishi and Y.Takami,Nucl.Instr.and Meth., A 242 (1986) 291.
- [7] Yu. M. Aleksandrov, Sov. Phys. Solide State, 26(1984)1734.
- [8] M.Scrocco,Phys.Rev., B 32(1985)1301.
- [9] W,Hayes,«Crystals with the fluorite structure»(1974).

Investigation on the Properties of Doped Barium Fluoride

Zheng Yu

Abstract

Tens of doped BaF₂ crystals have been grown. Their scintillation and radiation resistance properties have been investigated. It was found that some impurities affect on the light output of scintillators greatly, others slightly, and certain impurity not only affect on it slightly, but also enhance the revival ability of heavy radiation damage of BaF₂. The present results have been interpreted. The model of [F₂] colour center has been proposed firstly to explain the origin and phenomena of the 220 nm fast component observed in BaF₂ crystal.