文章编号:1673-0062(2013)01-0001-06

BGO 闪烁晶体的辐照损伤及恢复研究进展

邹树梁1,徐守龙2

(1. 南华大学核能经济与管理研究中心,湖南衡阳 421001;2. 南华大学核科学技术学院,湖南衡阳 421001)

摘 要:介绍了 BGO(Bi₄Ge₃O₁₂)闪烁晶体的发光原理,简述了国内外某些针对 BGO 闪烁晶体的辐照实验.分析了晶体受到辐照前后透射率、相对光输出及吸收系数的变 化.分析表明:BGO 闪烁晶体辐照损伤的主要因素是形成俘获色心,通过退火及光子 照射可以使闪烁晶体的性能得到一定的恢复.简要介绍了提高 BGO 闪烁晶体耐辐照 性能的方法,并指出通过掺杂及改变晶体生长方法是提高晶体耐辐照性能最重要的 方法.

关键词:BGO;辐射损伤;损伤恢复;晶体生长 中图分类号:0743⁺.3 文献标识码:A

Summary of Radiation Damage and Recovery about BGO Scintillation Crystals

ZOU Shu-liang¹, XU Shou-long²

(1. Nuclear Energy Economics and Management Research Center, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: This paper introduced the light-emitting principle of BGO ($Bi_4Ge_3O_{12}$) scintillation crystals, and irradiation experiments at home and abroad. It analyzed the change about the irradiated transmission rate, relative light output and absorption coefficient before and after irradiated. Analysis showed that the main factor of BGO scintillation crystals radiation damage was the capture color center, and could recover by annealing and photon radiation. It introduced the method of improving irradiation resistance of BGO scintillation crystal, and pointed out that doping and changing the crystal growth method were the most important method to improve the radiation resistance properties of crystals.

 $key \ words: {\rm BGO}; radiation \ damage; recovery; crystals \ grown$

收稿日期:2013-02-07

基金项目:湖南省科技重大专项基金资助项目(10ZDA02)

作者简介:邹树梁(1956-),男,江西安福人,南华大学核能经济与管理研究中心教授,博士.主要研究方向:核辐射 探测、核能经济管理.

0 引 言

闪烁探测器因其较短的探测时间、较高的分 辨率、体积较小方便携带等优点成为当今应用最 多的探测器类型之一[1-2].日本福岛核事故后,人 们意识到闪烁探测器作为收集核事故源项数据的 重要仪器,必须具备在高放射性环境下正常工作 的能力.为了能够适应不同的探测环境,需要选取 合适的闪烁晶体进行探测^[3]. BGO($Bi_4Ge_3O_{12}$)闪 烁晶体是一种高密度、高 Z 值的闪烁晶体,具有 稳定的机械性能、高折射率、光衰减时间较短、相 对较短的透射长度以及卓越的 e/γ 能量分辨率 $(0.3 - 1\% / \sqrt{E} (GeV))$, 且不潮解, 没有明显的自 吸收现象.此外,当今的晶体生长技术已经能够生 长出大体积的 BGO 闪烁晶体,可以极大地提高 BGO 闪烁探测器的探测效率^[4]. BGO 闪烁晶体优 异的性质使之被用广泛于制备在高放射性环境下 作业的辐射探测器^[5-7],因此对 BGO 闪烁晶体耐 辐照性能的研究也显得尤为重要.本文通过总结 国内外 BGO 闪烁晶体辐照损伤及恢复实验,对晶 体辐照损伤现象及晶体辐照损伤后的恢复现象进 行讨论.并试图通过研究其损伤机制,总结出增强 BGO 晶体耐辐照能力的途径.

1 BGO 闪烁晶体的辐射损伤及恢复

早在二十世纪八十年代,就已经开展了关于 BGO 闪烁晶体辐射损伤的研究^[8].研究的主要方 式是观测不同程度辐照后晶体的无缘本底谱、相 对光输出、γ 能谱、吸收系数等参数,通过参数变 化的对照,分析辐照损伤对 BGO 闪烁晶体性能的 影响.

1.1 辐照对闪烁晶体的作用机制和影响

人们研究的辐照效应大多数是由 γ 射线引起 的,此外,有研究表明高能电子、质子、快中子以及 紫外线也会对晶体造成辐照损伤^[9-12].晶体受到 辐照后,内部会形成受损中心,其受损中心的能量 大约在 2.41 eV ~3.68 eV 之间,致使光输出量以 及光输出均匀性发生变化;辐照会引起余晖,从而 导致输出噪声的增加;辐照效应使光产出量降低, 光响应均匀性发生畸变;受到辐照损伤的晶体具 有恢复现象,而恢复的效果与之前受到的照射剂 量率有关^[13].捷克学者 Peter Kozma 通过实验证 明大型 BGO 闪烁晶体(Φ30 mm × 30 mm)和小型 BGO 闪烁晶体(4 mm ×4 mm ×30 mm)在相同积 累剂量辐照下其辐照损伤程度近乎相同^[14].也就 是说辐照损伤程度与晶体大小无关.

1.2 造成辐照损伤的主要因素——形成色心结构

闪烁晶体受到辐照损伤的主要因素是形成色 心结构.图1为BGO闪烁晶体的能带图^[15],色心 结构会降低光衰减长度,从而降低光输出量.晶体 缺陷的类型不同,所形成的色心的类型也不同,可 能形成的色心有:阴离子空位(正电中心)及其束 缚电子的中心(F心)、阳离子空穴(负电中心)及 其束缚电子的中心(V心)、填隙原子(H心)、填 隙离子(I心)^[16].由于色心结构的影响,使得 BGO晶体的透射性能变坏,光输出下降^[17].因此 可以通过 BGO 晶体辐照前后的透射光谱以及相 对光输变化曲线观察辐照产生的色心结构对闪烁 晶体性能的影响.



图 1 BGO 闪烁晶体能带图 Fig. 1 The energy band of BGO scintillant crystal

图 2 为宫竹芳等人用 UV-240 分光光度计测 量得出的尺寸为 20 mm × 20 mm × 20 mm 的 BGO 晶体经 1.80 Gy 的剂量辐照后其透射率的变化曲 线^[18],从图中可以看出,照射后透射率明显下降. 图 3 为宫竹芳等人采用四块晶体样品,分别放在 约 1.48 TBq 的⁶⁰Co 源产生的 γ场的不同位置,辐 照相同的时间,四块晶体受辐照剂量分别为 0.015 2、0.095 6、0.148、0.45,积累时间均为 1、 2、4、8、16、46 min,辐照后 5 min 开始测量^[18].图 中纵坐标为辐照后光输出幅度与辐照前光输出幅 度之比.从图 2、图 3 中曲线变化情况可以看出: 剂量率越大,相对光输出越小,辐照损伤程度越严 重.因此可以说晶体的损伤程度与剂量率成正比.











1.3 BGO 闪烁晶体的恢复理论

从图 2 的曲线变化情况可以看出 BGO 闪烁 晶体确实存在自然恢复的现象,晶体的透射率随 着时间的变化逐渐恢复.图 3 中不同剂量率下光 输出在受到辐照 10 min 左右达到饱和,说明这种 自然恢复本领使得 BGO 闪烁晶体能够在某一剂 量率的辐照下达到一个饱和光输出量^[17].这被认 为是由于辐照损伤与自然恢复达到一个平衡状态 而造成的现象.

闪烁晶体中的色心结构会因热运动而被消除.这种热运动过程是一个开放系统,因此可以通过向系统内部增加适当的能量来加速这一过程.

色心结构消除过程可表示为:

$$n_i = n_o \exp\left(-w_T^i - \sum_j b_j I_j\right) \tag{1}$$

其中 n_o 、 n_i 表示晶体初始、当前的色心浓度; $w_T^i = A_i \exp(-E_{TA}/kT)$ 为自然恢复概率;其中 E_{TA} 表示 色心热运动能量;k为波尔兹曼常数;T为温度; A_i 为标准化因子; I_j 为能量流量; b_j 表示能量流对色 心的影响.从 w_T^i 的表达式可以看出,通过加热闪 烁晶体可以加速晶体恢复.

图4为俄国学者 V. A. Gusev 及 I. N. Kupriyanov 等人将通过低温度梯度提拉法(LTG Cz)生 长的无色 BGO 闪烁晶体样品,经过 5 kGy 的剂量 照射后测量其光吸收系数^[19],从图中可以看出, 高温退火后吸收系数近乎恢复到辐照前的程度. 发生这种现象可能是由于 BGO 闪烁晶体激发能 量(Eg)约为4 eV,而电荷缺陷色心的能级大约为 3.6 eV,因此这些电荷缺陷色心是浅能级(如图 1),此时热能足以使浅能级俘获的电子释放出来 到达导带.对于深能级,温室下的退火不足以使得 这类辐照损伤恢复,而加热使得禁带中深能级离 子缺陷色心消除,俘获电子被释放进入导带^[20].



图 4 5 kGy 剂量照射后自然恢复及 560 ℃ 退火处理后吸收系数变化曲线 Fig. 4 Room-temperature relaxation of radiation-induced absorption measured for an BGO crystal irradiated with 500 krad dose

光子照射可以通过色心的电离化以及色心中 俘获电子的传输使 BGO 闪烁晶体发生恢复现象. 色心的电离化又称光学漂白,只有光子能量必须 大于 *E*_{TA},才会发生色心的电离化;色心中俘获电 子的传输又称刺激复苏,当有某一通过俘获中心 区域的光子能量略高于因散热状态所引起的色心 重组时色心的俘获能量时,这种情况才会发生.因 此可以通过改变光的强度来控制刺激复苏的 速率^[20].

关于辐照损伤恢复的研究表明,晶体受到辐照损伤过大后,其性能将不能全部都恢复到初始状态^[21].图 5、图 6为台湾国立大学的 K. C. Peng, R. S. Lu, K. Ueno 等人将德国制造的梯形无掺杂 BGO 闪烁晶体在⁶⁰ Co 源不同剂量照射后得到的 相对光输出变化曲线^[22].实验数据采用以下公示 拟合:

$$P1 \times (1 - \exp^{-(\iota + P3)/P2})$$
 (2)

参数 P1、P2、P3 已经在图中给出. 图 6 为 BGO 晶体在 1 h 内受到 20 kGy 剂量的照射后相对光输出的变化曲线; 图 6 为 BGO 晶体在 5 h 内受到 100 kGy剂量的照射后相对光输出的变化曲线^[21]从图 5、图 6 的相对光输出变化曲线的对比可以看出,晶体受到 20 kGy 的剂量照射后 1 h,相对光输出恢复到接近 100%,说明在此剂量下晶体受到的损伤为暂时损伤;晶体受到 100 kGy 剂量照射后 1 h 相对光输出稳定在 90% 左右,并且随着恢复时间的延长相对光输出不再提高,这种不能够完全恢复的损伤称之为永久性损伤.









图 6 BGO 晶体前表面 5 h 内受到 100 kGy 照射后 相对光输出变化曲线

时间/min

Fig. 6 Test BGO crystal 2a received a dose of 100 kGy in 5 h at its front surface. The time dependence of the relative light output before and after the dose is shown.

2 提高 BGO 耐辐照性能的方法

前文中已经提到, 辐照损伤的主要因素是形成色心结构.因此提到 BGO 闪烁晶体的耐辐射性能的关键就在于提高晶体耐辐照强度, 减少色心结构的产生.常用的提高耐辐照强度的方法有: 退火、漂白、掺杂、清除杂质离子、改变晶体生长方法、多次结晶.其中掺杂及改变晶体生长方法是提高耐辐照强度最重要的方法^[23].

目前所应用的 BGO 闪烁晶体生长技术有三 种:干锅下降法(BR)、提拉法(Cz)、低温度梯度 提拉法(LTG Cz). 早有文献报道,由不同制造厂 生产的 BGO 晶体耐辐照性能及恢复性能略有不 同.图7为德国学者R.Georgii等人将不同种类的 BGO 闪烁晶体经 24.4 Gy 辐照后的相对光输出随 时间的变化曲线^[24],其中 S1 为中国上海生产的 25 mm × 25 mm × 10 mm 无掺杂闪烁晶体, S2 为 中国上海生产的 25 mm × 25 mm × 10 mm 铕掺杂 闪烁晶体, S3 为山海生产厂 25 mm × 25 mm × 10 mm无掺杂闪烁晶体, Nov 为俄罗斯新西伯利亚 生产的 282 mm × 120 mm × 16 mm 闪烁晶体. 由图 7可以看出中国上海生产的铕掺杂闪烁晶体(S2) 具有最好的耐辐照强度以及最快的恢复速率,而 由俄罗斯新西伯利亚生产的无掺杂闪烁晶体 (Nov)的耐辐照强度以及恢复速率较中国上海生 产的无掺杂闪烁晶体(S1)差^[24].这种现象被认为 是由于不同制造厂所采用的晶体生长技术和晶体 掺杂情况不同而造成的^[25].因此,选择更为适合 的晶体生长方式和掺杂,能够大大提高闪烁晶体 的耐辐照强度以及恢复速率.







在闪烁晶体中掺进某些杂质是为了能够补偿 由于空位产生的的局域电荷不平衡导致的价态变 化,从而提高晶体的辐照硬度,降低色心形成的概 率^[7,26].对于掺入什么类型的杂质也是有要求的. 首先,掺入杂质的离子价态需要能起到电荷补偿 的作用;其次,掺入杂质的离子半径要与其所要替 代的晶格位置上的离子半径相近,使得杂质离子 能够更容易的进入格位;再者,掺入杂质的分凝系 数要接近1,这样可以使得杂质离子在基质晶格 中扩散均匀,避免出现光输出不均匀的现象^[23].

因此在使用同一种原材料制作 BGO 晶体时, 通过调整其生长方式或者掺杂,均可以有效地改 善其耐辐照性能.这种方法较通过寻找新型耐辐 照材料来提高核辐射探测器耐辐照性能更为有 效、快捷.

3 结 论

辐照引起 BGO 闪烁晶体辐照损伤的主要原因是闪烁体受到辐照后,其禁带中产生具有俘获作用的孤立色心.晶体缺陷不同所形成的色心结构类型也不相同.

BGO 闪烁晶体的恢复能力使其在同一剂量

率辐照条件下会达到饱和,随着照射时间的增加, 损伤也将不再加重.晶体恢复效率与退火温度有 关,高温退火能更有效的使晶体恢复性能.光子照 射通过对闪烁晶体造成光学漂白及刺激复苏两种 方式恢复闪烁晶体的性能.

当晶体受到辐照的积累剂量或剂量率较大时,经过高温退火或长时间室温退火后仍不能完全恢复,说明晶体受到永久性损伤.若能够找出在何种积累剂量或剂量率下会发生永久损伤,以及永久性损伤程度随积累剂量及剂量率变化的准确关系,这对延长工作于高放环境下的 BGO 闪烁探测器的寿命,提高探测所得的源项数据的可靠程度具有非常重要的意义.

为使 BGO 闪烁晶体更适用于在高放射性环 境下工作,增强其耐辐照性能是至关重要的.增强 闪烁晶体耐辐照性能最重要的方法是在闪烁晶体 中掺入合适的杂质,或者改变闪烁晶体的生长方 式以及生长条件.

参考文献:

- [1] 汲长松. 我国非动力核技术工业应用仪器的发展过程 与趋势[J]. 同位素,2005,18(1/2):123-125.
- [2] 汲长松.核辐射探测器的最新进展[C]//第六届全国 核仪器及其应用学术会议论集.桂林,2007:104-111.
- [3] Mao Rihua, Zhang Liyuan, Zhu Renyuan. Optical and scintillation properties of inorganic scintillators in high energy physics [C]//Nuclear Science Symposium Conference Record, 2007. NSS '07. IEEE. Honolulu, HI: 2007,3:2285-2291.
- [4] Chen Jianming, Mao Rihua, Zhang Liyuan, et al. Large Size LSO and LYSO crystals for future high energy physics experiments [J]. IEEE Trans. Nucl. Sci., 2007, 54 (3):718-724.
- [5] 任国浩. 无机闪烁晶体的发展趋势[J]. 人工晶体学报,2012,41(S1):227-231.
- [6] Sahu S k, Peng K C, Huang H C, et al. Radiation hardness of undoped BGO crystals [J]. Nucl. Instr. and Meth. A, 1997,388(1/2):144-148.
- [7] Kumar G A, Riman R E, Kaminskii A A, et al. Optical properties of single crystal Nd3 + doped Bi4Ge3O12: Laser transitions at room and low temperature[J]. Phys. Rev. B, 2006, 74(1):014306, :1-13.
- [8] Laviron C, Lecoq P. Radiation damage of bismuth germanate crystals [J]. Nucl. Instr. and Meth., 1984, 227 (1):45-53.
- [9] Korayashi M, Kondo K, Hirabayashi H, et al. Radiation damage of BGO crystals due to low energy γ rays, high

energy protons and fast neutrons [J]. Nucl. Instr. and Meth., 1983,206(1/23):107-117.

- [10] Zhang Liyuan, Mao Rihua, Zhu Ren-Yuan, et al. Effects of neutron irradiations in various crystal samples of large size for future crystal calorimeter [C]//Nuclear Science Symposium Conference Record (NSS/MIC), 2009 IEEE. Orlando, FL;2009(1);2041-2044.
- [11] Barysevich A, Dormenev V, Fedorov A, et al. Radiation damage of heavy crystalline detector materials by 24 Gev protons [J]. Nucl. Instr. and Meth. A, 2013, 701 (11):231-234.
- [12] Wang Hong, Chen Haohong, Xu Jiayue, et al. The effect of radiation damage on micro mechanical pro-perties of BGO single crystal[J]. Nucl. Instr. and Meth. A,2011, 631(1):58-61.
- [13] Fan Yang, Mao Rihua, Zhang Liyuan, et al. A study on radiation damage in BGO and PWO-II crystals [J]. J. Phys. :Conf. Ser. ,2012,404(1):1-9.
- [14] Kozma P, Kozma Jr P. Radiation resistiveity of BGO crystals due to low-energy gamma-rays[J]. Nucl. Instr. and Meth. ,2003,501(2/3):499-504.
- [15] 李欣年,方晓明. 锗酸铋晶体快中子辐照损伤及其等 温时效研究[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2003,9(1):76-80.
- [16] Zhu Ren-yuan. Radiation damage in scintillating crystals [J]. Nucl. Instr. and Meth. A, 1998, 413 (2/3): 297-311.
- [17] Arshak K, Korostynska O, Harris J, et al. Properties of BGO thin films under the influence of gamma radiation

[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(7): 1493-1498.

- [18] 宫竹芳,许咨宗,范扬眉,等. BGO 闪烁晶体的辐照 损伤[C]//第7届全国核电子学与核探测技术学术 年会论文集(三),1994:779-781.
- [19] Gusev V A, Kupriyanov I N, Antsygin V D, et al. Features of radiation damage of BGO crystals grown by the low-thermal-gradient Czochralski tech-nique [J]. Nucl. Instr. and Meth. A, 2001, 460(2/3):457-464.
- [20] Dormenev V, Kuske T, Novotny R W, et al. Stimulated recovery of the optical transmission of PbWO₄ scintillation crystals for electromagnetic calorimeters after radiation damage [J]. Nucl. Instr. and Meth. A, 2010, 623 (3):1082-1085.
- [21] Bobbink G J, Engler A, Kraemer R W, et al. Study of radiation damage to long BGO crystals[J]. Nucl. Instr. and Meth. A, 1998, 227(3):470-477.
- [22] Peng K C, Lu R S, Ueno K, et al. Low-dose radiation damage and recovery of undoped BGO crystals[J]. Nucl. Instr. and Meth. A,2000,452(1/2):252-255.
- [23] 刘波,施朝淑,周东方.新型闪烁体的辐照效应[J]. 无机材料学报,2001,16(1):1-8.
- [24] Georgii R, Meiszl R, Hajdas W, et al., Influence of radiation damage on BGO scintillation properties [J]. Nucl. Instr. and Meth. A, 1998, 413(1):50-58.
- [25] Yu Pingsheng, Su Liangbi, Zhao Hengyu, et al., Nearinfrared Lumine-scence of OH-Cl-Doped Bi₄Ge₃O₁₂ crystals [J]. Infrared Physics & Technology, 2012, 55: 146-149.