

国产高Z闪烁晶体的辐照损伤研究

朱国义 何景棠 顾以藩 钱忠敏 楚国柱

(中国科学院高能物理研究所,北京)

摘 要

在总强度为 10^5Ci 的 ^{60}Co γ 射线辐照装置上开展了国产高Z闪烁晶体的辐照损伤研究。在 5×10^3 — $7.5 \times 10^5 \text{rad}$ 剂量范围内测量了小尺寸BGO晶体样品的辐照损伤效应,观察到损伤随剂量增加逐渐趋于饱和的现象;辐照损伤的自然恢复过程可用三组时间常数表征的指数函数描述。在 $5 \times 10^5 \text{rad}$ 剂量下,考察了 BaF_2 , CsI(Tl) 以及 ZnWO_4 晶体小尺寸样品的辐照损伤效应。发现了 BaF_2 的严重损伤情况,初步分析原因可能是晶体中某些微量杂质的存在。

一、引 言

近年来,高Z无机闪烁晶体作为高分辨电磁簇射量能器材料在对撞机高能物理实验中得到广泛应用。由于正负电子对撞机上同步辐射及束-气体碰撞过程产生的电磁辐射的存在,这类晶体的抗辐照性能受到了实验工作者的关注,成为重要的研究内容^[1]。

目前已经在高能物理实验中使用或者显示了一定应用前景的高Z无机闪烁晶体,例如碘化钠(铯)(NaI(Tl))、碘化铯(铯)(CsI(Tl))、锗酸铋(BGO)、氟化钡(BaF_2)和钨酸锌(ZnWO_4)等,国内均可生长,有的还达到了国际先进水平。但是,对于这些晶体辐照损伤性能的研究迄今很不充分,国产晶体的数据尤为缺乏。鉴于这方面的数据资料不仅为这些晶体在高能物理实验中的合理使用所必需,而且也对它们生长工艺的建立与完善有用,我们对几种国产高Z闪烁晶体的辐照损伤效应开展了实验研究。本文给出了BGO晶体在 5×10^3 — $7.5 \times 10^5 \text{rad}$ 剂量范围内的辐照损伤效应以及辐照损伤恢复过程的实验结果,还给出了 BaF_2 , CsI(Tl) 和 ZnWO_4 晶体在 $5 \times 10^5 \text{rad}$ 剂量下的辐照损伤测试数据,并进行了分析和讨论。

二、实验方法

1. 装置

采用常规的 γ 射线能谱测量技术,通过测量辐照前后晶体闪烁光输出的变化来确定

晶体的辐照损伤。晶体的辐照损伤定义为:

$$D \equiv \frac{A_0 - A}{A_0} = 1 - \frac{A}{A_0} \quad (1)$$

其中 A_0 和 A 分别表示辐照前后晶体闪烁光输出幅度, A/A_0 为归一化幅度。

晶体样品用硅油耦合到光电倍增管上, 从光电倍增管阳极输出的讯号经过放大器送入多道脉冲幅度分析器中进行分析。一共建立了四套由不同光电倍增管组成的探测系统, 可以同时使用。通过观察 ^{137}Cs 放射源 0.662 MeV γ 射线输出幅度的变化来确定辐照损伤的情况。

为了监测各路测量系统的稳定性, 建立了两种光源。一种是 $^{241}\text{Am}-\text{CsI}(\text{Tl})$ 稳定幅度脉冲光源^[2]。另一种光源采用发光二极管 (LED), 由精密脉冲产生器驱动并通过光纤传送到光电倍增管上, 其输出幅度和脉冲频率连续可调。测试表明: 在温度变化不超过 $\pm 2^\circ\text{C}$ 的环境中, LED 光输出的漂移四天内不大于 0.5%。

在部分样品上还采用了光学方法, 通过测量辐照前后晶体透射光谱的变化, 作为确定晶体辐照损伤和恢复程度的补充手段。已有的研究^[3]表明: 辐照损伤并不显著改变晶体的闪烁效率, 晶体辐照后引起的光损失主要由于透射性能的变化。透射光谱测量是在中国科学院物理研究所的 CARY 2390 光谱仪上进行的。

2. 样品

辐照所用晶体样品的种类及有关情况列在表 1 中。

表 1 辐照用的样品情况

晶体	来源	数量	尺寸 (mm ³)	表面
BGO	上海硅酸盐所	11*	10×10×15	上下两面抛光
BaF ₂	长春光机所	1	10×10×10	六面抛光
		1	10×10×20	
	北京人工晶体所	1	20×20×20	
CsI(Tl)	北京综合仪器厂	1	φ20×5	上下两面抛光
ZnWO ₄	哈尔滨工业大学	1	14×18×4	上下两面抛光
		1	14×14×5	

* 从同一块晶坯上切下。

3. 辐照

辐照利用中国军事医学科学院放射医学研究所的 ^{60}Co 辐照装置。 ^{60}Co 源总强度约为 10^5Ci 。在通过源系统几何中心的水平面上, 不同距离点的实际照射量率利用 Fricke 剂量计以及电离室方法进行了仔细测定, 总不确定度分别为 $\pm 2\%$ 及 $\pm 4\%$ 。根据实测的空间照射量率数据进行拟合, 建立照射区空间照射量率分布函数。通过换算^[4], 可以从照射区任意一个给定点上的照射量率得出在该点上晶体的相应吸收剂量率(详见[5])。在进行

辐照实验时,规定晶体所要求吸收的剂量和辐照时间,即可确定晶体样品在辐照场中应当安放的位置。

为了避免天然光照影响,晶体样品的操作在暗室红灯下进行。样品用黑纸包裹。辐照结束后,在暗室红灯下去掉黑纸,重新安放到光电倍增管原来的光阴极位置上。从停止辐照到开始测量所需时间约为半小时。

三、测量结果

1. BGO 晶体

在 5×10^3 — 7.5×10^5 rad 吸收剂量范围内,研究了晶体辐照损伤和剂量的函数关系。在初始条件基本相同的几块样品上,得到的结果如图 1 所示。图中数据均为辐照结束后半小时的测量结果。可以看到,吸收剂量为 5×10^5 rad 时, BGO 晶体样品的输出幅度损失为 25%。

为了研究停止辐照后晶体辐照损伤和时间的函数关系,在十一块样品上采用 5×10^3 — 7.5×10^5 rad 之间的八种不同吸收剂量进行了测量。图 2 是一个典型的测量结果。图中同时给出了 LED 光源对稳定性的监测情况。

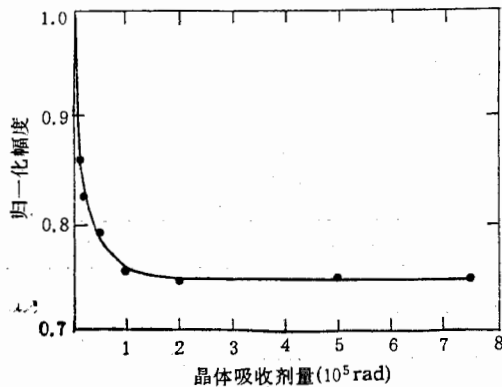


图 1 BGO 晶体辐照损伤与吸收剂量的关系

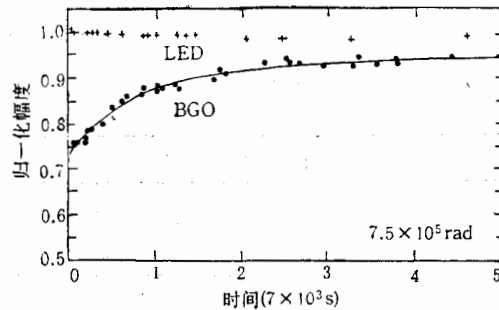


图 2 BGO 晶体辐照损伤在停止辐照后随时间的变化(图中同时给出了 LED 监测数据)

对 BGO 晶体辐照损伤随时间变化的数据,采用了西欧原子核研究中心编写的 MINUIT 拟合程序^[6]以下列函数形式进行拟合:

$$D(t) = \sum_{i=1}^3 A_i e^{-t/\tau_i} \quad (2)$$

对用于拟合的实验数据分别估算了读数误差;晶体样品与光电倍增管光阴极耦合不重复性引起的误差;温度修正以及稳定性修正带来的误差。在十一块晶体上拟合得到的参数 A_i 和 τ_i 值汇于表 2 中。从表看到,在绝大部分样品上,恢复过程至少包含了三种时间常数,虽然对于不同样品或剂量情况,相应 τ_i (及 A_i) 值之间常有显著的定量差别。

为了检验 BGO 晶体是否存在大时间常数以至不可恢复的损伤成分, 在两块样品上测量了辐照前后透射光谱的变化情况. 图 3 是一组典型的结果. 在波长 480nm 处, 经过 22 天后透射率恢复到辐照前的 89%, 85 天后恢复到 96%.

在辐照损伤的 BGO 晶体上进行了加热治疗实验. 加热采用电热鼓风机干燥箱 (国产 DF206 型), 以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温上升到 200°C , 在这温度下维持 1 至 2 小时后停止加热, 使样品在箱中自然冷却, 降温速率相当于 $(1-2)^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 在三个样品上的实验表明: 加热治疗确实加速了晶体损伤的恢复过程 (光输出幅度增加), 但是二次加热后光输出幅度不仅不再增大, 反而减小, 三次加热又使光输出幅度进一步减小. 此外还发现, 每次加热治疗后不再见到光输出继续自然恢复的过程 (图 4).

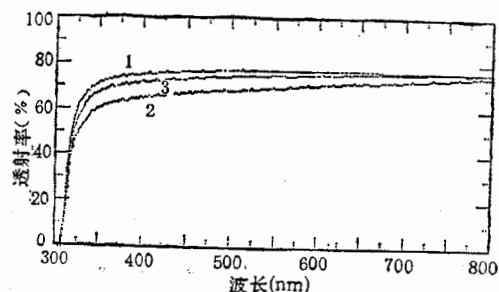


图 3 BGO 晶体辐照前后透射光谱变化情况
1. 辐照前; 2. 辐照后 22 天; 3. 辐照后 85 天.

表 2 BGO 晶体自然恢复过程按照三个时间常数拟合的结果

晶体编号	吸收剂量 (rad)	拟合参数值					
		τ_1 (分)	τ_2 (时)	τ_3 (天)	A_1 (%)	A_2 (%)	A_3 (%)
1#	0.50×10^4	57.3 ± 1.4	14.5 ± 0.6	300.0 ± 277.0	2.2 ± 0.1	5.7 ± 0.1	7.4 ± 0.4
	1.00×10^4	97.4 ± 2.1	96.9 ± 0.9	4.0 ± 0.3	3.2 ± 0.1	8.6 ± 2.0	8.6 ± 7.0
2#	2.00×10^4	29.4 ± 1.0	44.0 ± 0.7	200.0 ± 173.0	1.5 ± 0.1	12.4 ± 0.1	6.5 ± 0.4
3#	5.00×10^4	70.5 ± 5.2	22.4 ± 0.9	7.3 ± 0.2	2.2 ± 0.1	12.6 ± 0.5	17.5 ± 0.4
4#	5.00×10^4	81.5 ± 3.4	46.5 ± 1.2	1.9 ± 0.7	3.4 ± 0.1	11.1 ± 0.3	10.1 ± 0.3
5#	1.00×10^5	23.1 ± 0.4	2.5 ± 0.2	300.0 ± 290.0	2.6 ± 0.2	3.9 ± 0.4	11.3 ± 0.8
6#	2.00×10^5	148.9 ± 2.8	180.0 ± 141.0	500.0 ± 323.0	7.1 ± 0.7	0.4 ± 0.1	22.1 ± 1.3
7#	1.00×10^4	172.8 ± 6.4	58.3 ± 2.7	2.4 ± 0.5	3.2 ± 0.4	9.8 ± 0.8	6.4 ± 0.2
8#	2.00×10^4	109.1 ± 4.7	1.9 ± 0.0	12.0 ± 0.4	0.9 ± 0.1	2.8 ± 0.1	18.0 ± 0.4
9#	5.00×10^4	340.6 ± 10.6	132.1 ± 1.9	16.5 ± 3.2	7.1 ± 0.2	5.8 ± 0.1	11.8 ± 0.2
10#	5.00×10^4	239.2 ± 7.0	37.7 ± 0.7	300.0 ± 214.0	2.4 ± 0.1	9.1 ± 1.6	6.7 ± 0.7
11#	7.50×10^4	94.9 ± 1.4	87.9 ± 0.8	59.1 ± 0.6	4.4 ± 0.2	17.7 ± 0.2	8.7 ± 0.1

2. BaF₂ 晶体

在 $5 \times 10^5 \text{ rad}$ 吸收剂量下, 两块长春光机所的样品和一块北京人工晶体所的样品出现以下相似的现象:

- 1) 在黑暗中肉眼观察到辐照后的晶体样品发出乳白色的光, 光强逐渐减弱.
- 2) 辐照后的样品无法测出 ^{137}Cs 放射源的 0.662MeV γ 射线光电峰. 在一个样品上跟踪测量, 126 小时后, Cs 峰开始出现, 但分辨甚差; 222 小时后, 未见进一步显著恢复的趋势 (图 5).
- 3) 辐照后的样品均有明显变色现象: 长春光机所的样品呈棕灰色; 人工晶体所的样品呈暗蓝色. 对人工晶体所及一块长春光机所的样品分别用紫、红光分光光度计 (美国

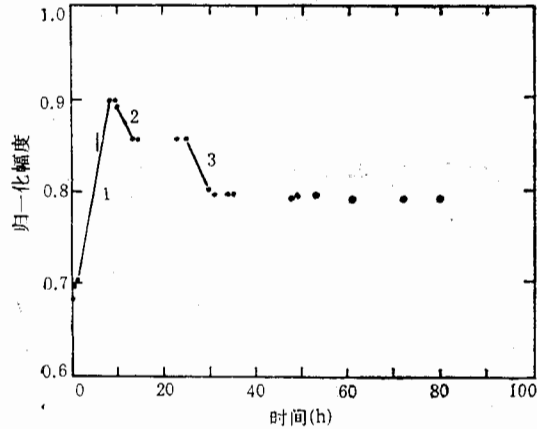


图4 BGO 晶体辐照损伤加热治疗的实验结果

1. 第一次加热; 2. 第二次加热;
3. 第三次加热.

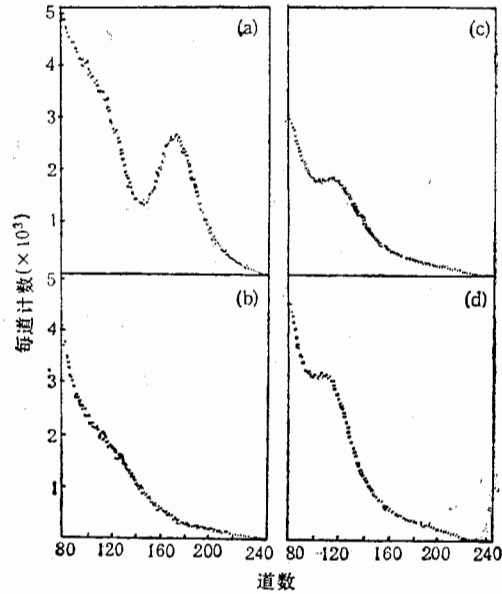


图5 在 BaF_2 样品上测量 ^{137}Cs γ 能谱

- (a) 辐照前; (b) $5 \times 10^5 \text{ rad}$ γ 射线辐照后 3 小时; (c) 辐照后 126 小时; (d) 辐照后 222 小时. ((a)(b)(c)(d) 的纵坐标并未归一到同样条件.)

UV-570 型, 波长范围 200—800nm 及 800—2000nm) 测量了透射光谱, 结果如图 6 所示. 从所测谱的形状¹⁾可以看到, 两个样品在 800nm 以下波段均表现出很强的吸收: 对于长春光机所的样品, 吸收带见于 400nm 附近; 对于人工晶体所的样品, 吸收带除出现于 400nm 处外还明显地出现在 550nm 附近.

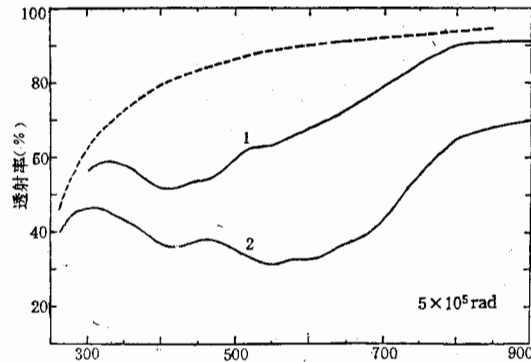


图6 BaF_2 晶体辐照损伤后的透射光谱

1. 长春光机所样品; 2. 人工晶体所样品. 虚线系未经辐照的 BaF_2 透射光谱示意 (根据工作 [14] 给出, 非实测结果).

1) 鉴于影响透射率测量的因素很多(例如晶体表面加工质量、两通光面的不平行度、晶体通光长度、不同区域的晶体内在质量等), 对两个样品的透射率绝对值进行比较是没有意义的.

3. CsI(Tl) 晶体

吸收剂量为 $5 \times 10^5 \text{rad}$ 时, CsI(Tl) 晶体样品的输出幅度损失为 13% (辐照后半小时值), 在随后 90 小时内未见明显的自然恢复趋势 (参看图 7)。

4. ZnWO₄ 晶体

在 $5 \times 10^5 \text{rad}$ 吸收剂量下, 两块 ZnWO₄ 晶体样品经辐照后的输出幅度损失分别达到 27% 与 29% (辐照后半小时值), 经过一段时间逐步自然恢复后, 不再见到幅度进一步增大 (参看图 8)。

对两个样品的辐照损伤恢复曲线按式(2)的函数形式进行拟合, 分别定出恢复时间常数为 24.5 及 44.6 分钟。

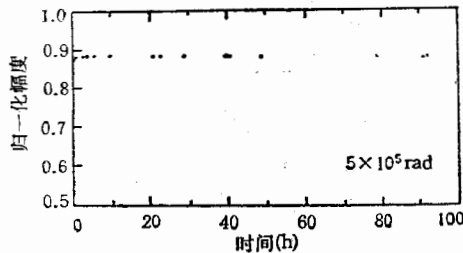


图 7 CsI(Tl) 晶体辐照损伤在停止辐照后随时间的变化

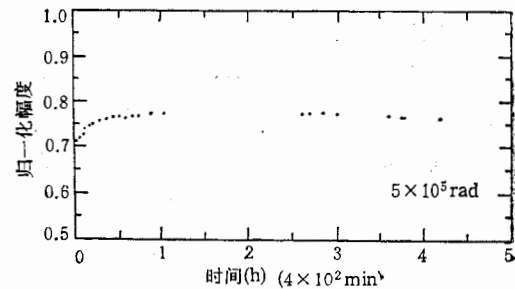


图 8 ZnWO₄ 晶体辐照损伤在停止辐照后随时间的变化

四、讨 论

1. 关于 BGO 晶体辐照损伤的研究, 除了早期少数工作采用大吸收剂量外, 大部分^[3,7,8]是在不超过 4000rad 的较小剂量下, 在长晶体样品上进行的. 在这个剂量范围里, 观察到了辐照损伤的饱和现象. 本工作在 $5 \times 10^3 - 7.5 \times 10^5 \text{rad}$ 范围内的测量展示了相似的现象, 但饱和大约在 $5 \times 10^4 \text{rad}$ 的剂量下出现, 较文献报道的大部分结果要高出一个量级. 利用测得的关系曲线推到低剂量处, 与长晶体数据进行比较, 在相同剂量下辐照损伤相对为小. 这与文献[9]中的看法是不矛盾的, 即: 辐照主要形成色心而使 BGO 晶体的透射性能变坏, 因此长晶体较短晶体显出更大的辐照损伤效应。

2. 关于 BGO 晶体辐照损伤后的自然恢复过程由几组时间常数的指数函数描述的问题, 已有的几家测量^[3,7,10]给出不相一致的结果. 我们在十一块样品上的测量结果基本上澄清了存在的问题. 从表 3 看到, 本工作得到的三组时间常数的所在范围与工作[3]一致, 与其他两家也不矛盾. 实际上, 工作[10]观察到两组较小的时间常数 τ_1 和 τ_2 , 时间常数 τ_3 由于观测持续时间短(约 3 天)而未能得出; 而在工作[7]中, 由于从辐照结束到开始观测的间隔时间较长(2 小时)而漏掉了时间常数 τ_1 的成份。

3. 在对辐照损伤的 BGO 晶体进行加热治疗时, 发现了二次加热后晶体光输出反而

表3 BGO 晶体辐照损伤恢复时间常数实验结果的比较

工作	τ_1 范围 (min)	τ_2 范围 (h)	τ_3 范围 (d)
[10]	108—546	34—86	—
[7]	—	12—52	34—36
[3]	57—216	11—96	5—256
本工作	23—341	2—180	2—500

减小的现象。这种现象未见报道过。最近, G. I. Kirkbride 在一块 BGO 长晶体 ($\phi 1'' \times 6''$) 上进行加热实验, 观察到了某种相似的情况^[14]。晶体在油锅中加热, 温度逐渐升高, 四天后达到 200°C, 保持 8 小时, 自然冷却后取出测量, 观察到了能量分辨率变坏 (自 18% 变为 22%) 的效果。看来 BGO 晶体加热治疗的效应还有进一步探究的必要。

4. 在国产 BaF₂ 晶体上观察到 5×10^5 rad 剂量下严重的辐照损伤现象, 表现为: 变色; 持续发出乳白色光并逐渐减弱¹⁾; 辐照停止后 126 至 222 小时仍无法满意地测出 ¹³⁷Cs 源 0.662 MeV γ 射线光电峰。这与国外报道的 BaF₂ 晶体直至 10^7 rad 剂量仍无显著损伤的情况^[12]大相径庭 (唯一例外的一个工作 [13] 观察到了 BaF₂ 较 BGO 差的抗辐照性能)。为此, 我们分析了所用晶体样品的杂质成分。在杂质定性分析的基础上, 使用 ICP-3580 型耦感等离子矩发射光谱仪进行了定量分析。结果表明: 两个样品均含有明显杂质 Sr, Ca, Mg 和 Al, 而人工晶体所样品在主要杂质 Sr 和 Ca 的含量上还大大高出长春光机所 (Sr 为 20 倍, Ca 为 4—5 倍), Mg 和 Al 含量彼此近似。含量更低 (<1ppm) 的杂质未测, 但不排除其存在的可能性。将分析结果与两个样品辐照损伤后的测量数据对照起来, Sr 和 Ca 有可能是引起吸收带的重要原因。我们还追索了工作 [13] 所用样品的杂质情况, 发现其中最大杂质成分为 Sr (≥ 180 ppm)。综上所述, Sr 很可能是主要的有害杂质。为了作出更加确定的判断, 有必要采用专门制备的掺杂样品进行系统性研究。

5. 关于 CsI(Tl) 晶体辐照效应已有的研究多在小剂量情况下进行^[3,8,15,16]。仅有一个工作^[17]把测量范围延伸到了 10^3 rad 以上。辐照损伤在很小剂量下即有明显表现, 在 5×10^5 rad 附近, 损伤高达 60% 以上, 未见到或仅见到少量自然恢复成分。在国产 CsI(Tl) 晶体上测得 5×10^5 rad 剂量下输出脉冲幅度减小 13% 而未见自然恢复迹象。没有观察到工作 [8,16] 中报道的严重余辉现象 (在这种情况下正常测量要在 16 小时或一周后方能进行!); 也没有观察到工作 [17] 中报道的晶体变色现象。这些情况表明, 本工作所用的国产晶体具有较国外文献报道的更好的抗辐照性能。

6. 关于 ZnWO₄ 晶体辐照损伤的实验研究, 未曾见到国外报道。我们首次给出了 ZnWO₄ 晶体辐照损伤及其自然恢复的完整数据。在 5×10^5 rad 剂量下输出幅度损失达 29%; 辐照损伤的恢复过程可以用一个时间常数为数十分钟量级的指数函数描写。与工作 [18] 比较, 两种来源不同的晶体在自然恢复性能方面有着明显不同的表现。

7. 在 5×10^5 rad 的同样剂量下比较几种国产高 Z 闪烁晶体的抗辐照性能, 以 CsI(Tl) 损伤最小, BGO 次之, BaF₂ 最差。其中 BGO 有完全自然恢复的趋势, 其他晶体均表现为不能完全自然恢复。

1) 工作 [14] 曾经报道了国产 BaF₂ 晶体辐照后发光的现象。

作者感谢上海硅酸盐研究所沈定中、北京人工晶体所宋传信、蒋崇义、长春光机所崔凤柱、哈尔滨工业大学徐玉恒等同志慷慨提供了晶体样品; 高能物理研究所技安室和中国军事医学科学院的同志们热情提供了辐照条件; 物理研究所李方华及周棠同志帮助安排并进行了 BGO 样品的透射光谱测量; 上海硅酸盐研究所范世骥同志帮助安排了 BaF₂ 样品透射光谱测量与杂质的光谱分析, 以及对分析结果的有益讨论。

参 考 文 献

- [1] K. Takagi et al., *J. Crystal Growth*, 52(1981), 584; M. Cavalli-Sforza, Proceedings International Workshop on Bismuth Germanate, Princeton University(1982), 79; M. Kobayashi et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, 206(1983), 107.
- [2] 朱国义、毛裕芳、顾以藩, 原子能科学技术, 22(1988), 494.
- [3] G. J. Bobbink et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, 227(1984), 470.
- [4] 李士骏等, 电离辐射剂量学(原子能出版社 1985).
- [5] 楚国柱, 中国科学院高能物理研究所硕士论文(1987).
- [6] F. James and M. Roos, *Comp. Phys. Comm.*, 10(1975), 343.
- [7] C. Laviron and P. Lecoq, *Nucl. Instr. and Meth.*, 227(1984), 45.
- [8] Ch. Bieler et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, A234(1985), 435.
- [9] E. Lorenz, MPI-PAE/Exp. E1-129(1984).
- [10] F. Porter et al., UPSTAT: A proposal for a High-Precision North Area Detector (1983).
- [11] G. I. Kirkbride, 私人通信 (1988).
- [12] S. Majewski and M. K. Bentley, *Nucl. Instr. and Meth.*, A260(1987), 373.
- [13] M. Murashita et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, A243(1986), 67.
- [14] 宫竹芳等, 中国科技大学内部报告(1986).
- [15] S. Schlogl et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, A242(1985), 89.
- [16] CLEO Collaboration: "CLEO-Updated Proposal" CLNS 85/634(1985).
- [17] M. Kobayashi et al., *KEK. Reprint* 86-11(May 1986).
- [18] Y. C. Zhu et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, A244(1986), 579.

STUDY ON RADIATION DAMAGE OF CHINESE-MADE HIGH-Z SCINTILLATION CRYSTALS

CHU GUOZHU GU YIFAN HE JINGTANG

QIAN ZHONGMIN ZHU GUOYI

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Radiation damage effects of several Chinese-made high-Z scintillation crystals have been studied on a ⁶⁰Co irradiation unit of 100 KCi. Results on small size BGO crystals irradiated by ⁶⁰Co γ rays with various doses from 5×10^3 to 7.5×10^5 rad are presented. The decrease in scintillation light output depends non-linearly on the dose applied and saturation effects above 5×10^4 rad have been observed. The spontaneous recovery of the light output can be described by the sum of at least three exponential functions. The radiation damage effects of small size BaF₂, CsI(Tl) and ZnWO₄ crystals at 5×10^5 rad were also investigated. Serious damage to BaF₂ has been found. Preliminary analyses indicate that this may be attributed to the inclusion of certain critical elements in the crystal. CsI(Tl) after irradiation does not exhibit strong afterglow or noticeable coloration as were reported in the literature.