

BaCl₂ 微晶辐照损伤的电子自旋共振研究*

侯碧辉 杨炳忻¹⁾ 施朝淑 梁任又²⁾ 陆肖璞

中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026

1991年1月21日收到

用电子自旋共振 (ESR) 方法研究发光基质材料 BaCl₂ 的 X 射线和 γ 射线辐照损伤及其恢复的情况。发现样品由 X 射线引起的辐照损伤, 在日光下仅两分钟便能完全恢复; 而 γ 射线引起的辐照损伤则很难完全恢复。

PACC: 7630M; 3250

一、引 言

卤化钡物质, 如 BaFCl:Eu 和 BaFBr:Eu 等, 是近年来正在开发中的 X 射线探测材料, 其中 BaFBr:Eu 在光激励发光基础上用于 X 射线图象存贮方面所取得的成功^[1], 对二维 X 射线图象探测的高技术研究具有重要意义。BaCl₂:Eu 具有许多与 BaFCl:Eu 和 BaFBr:Eu 相似的发光特征, 也是一种良好的紫色发光材料, 能被 X 射线、电子束、紫外光等有效地激发。为了获得理想的发光材料, 必须对其基质材料 BaCl₂ 的辐照损伤特征有较清楚的了解。本文用 ESR 方法研究 BaCl₂ 微晶受 X 射线和 γ 射线辐照损伤及其恢复的情况。发现 X 射线引起的辐照损伤是轻微、暂时性的, 容易恢复; 而 γ 射线造成的损伤则是较严重的, 几乎是永久性的, 但通过加热可以得到恢复。

二、实 验

BaCl₂ 微晶粉末样品是采用通常的固相反应法制备的, 烧结温度为 800—900℃。用作实验研究的样品, 均采用质量为 100mg 的微晶粉末。

样品的结构分析采用日本理学电机公司的 D/max- γ A 型转靶 X 射线衍射仪。X 射线衍射分析表明, 样品是正交点阵的微晶, 晶胞参数分别为 $a = 9.425 \text{ \AA}$, $b = 7.872 \text{ \AA}$, $c = 4.732 \text{ \AA}$ 。

样品的 X 射线辐照也采用上述 X 射线衍射仪。在管压为 40kV, 管流为 100mA 的条件下, 照射 20min, 辐照量为 3—4rad。铜靶的 X 射线连续谱的能量范围为 $5—40 \times 10^3 \text{ eV}$, 特征谱 K_{α} 线为 $8.04 \times 10^3 \text{ eV}$, K_{β} 线为 $8.91 \times 10^3 \text{ eV}$ 。样品的 γ 射线辐照采用 Co⁶⁰

* 国家自然科学基金资助的课题。

1) 近代物理系。

2) 结构分析开放研究实验室。

γ 射线源, γ 光子的能量为 $1.173 \times 10^6 \text{eV}$ 和 $1.332 \times 10^6 \text{eV}$. 样品受辐照的剂量 $10-200 \times 10^3 \text{rad}$ 不等, 在下文分析中具体给出.

ESR 实验采用联邦德国 Bruker 公司 ER-200D-SRC 型 ESR 谱仪. 测量样品的一次微分 ESR 谱. 室温恒温谐振腔的微波频率为 9.7535GHz . 变温谐振腔的微波频率为 9.4768GHz .

分别对未受任何辐照、受过 X 射线辐照和受过 γ 射线辐照的样品进行 ESR 信号的测试, 并对受过 γ 射线辐照的样品做升温条件的 ESR 测试.

三、结果与分析

上述实验发现未受辐照的样品没有 ESR 峰; 受 X 射线辐照的样品其 ESR 信号如图 1 曲线 *a*; 受 γ 射线辐照的样品其 ESR 信号如图 2. 可见, 受辐照的样品其 ESR 信号是来自辐照损伤, 而辐照损伤恢复的标志便是样品 ESR 信号消失. 由于 γ 射线对样品的辐照损伤不易恢复, 故进行了长达两个月的测量, 观察 ESR 信号在自然条件下的时间衰减情况; 另外升温实验表明, γ 射线辐照损伤在 92°C 完全恢复.

样品未受 X 射线或 γ 射线辐照便没有 ESR 信号, 这个实验事实表明, 烧制的 BaCl_2 微晶中不存在未偶的电子, Ba 原子和 Cl 原子分别以自旋角动量 $s = 0$ 的状态: Ba^{2+} 和 Cl^- 离子的形式存在. 象其它碱金属卤化物和碱土金属卤化物一样, BaCl_2 微晶中不可避免地会有负离子空位(F^+)或间隙负离子等点缺陷^[2,3], 但是不论是 Cl^- 的空位或 Cl^- 间隙离子, 在未受到辐照前它们都未能俘获电子或空穴而形成有 ESR 信号的 F 心或 H 心等.

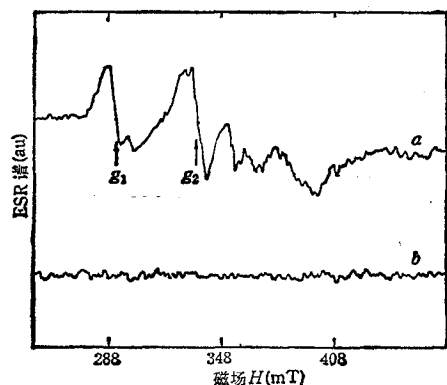


图 1 受 X 射线辐照后 BaCl_2 微晶的 ESR 谱
曲线 *a* 为避光条件下; 曲线 *b* 为日光照射 2min 之后

图 1 是 BaCl_2 微晶经 X 射线辐照后的 ESR 谱, 图 1 曲线 *a* 是 X 射线辐照后, 在避光条件下测到的谱线, 图 1 曲线 *b* 是在曲线 *a* 之后经日光照射 2min 后测到的谱线——ESR 信号完全消失, 与未受任何辐照时的谱线(图 2 中最底下的一条)相同. 另外, 从 ESR 实验还发现, 样品受 X 射线辐照后, 若不避光, 在自然条件下放置一天, ESR 信号也会消失, 即 X 射线对样品的辐照损伤能在自然条件下自行恢复. 卤化钡属于宽禁带材料. BaF_2 的禁带宽度为 $E_g = 11.0 \text{eV}$ ^[4], BaFCl 微晶的 $E_g = 9.2 \text{eV}$ ^[5], 大致估算出 BaCl_2 微晶的 $E_g = 7.4 \text{eV}$. 受能量为 10^2-10^4eV 量级的 X 射线激发, 使 BaCl_2

的部份价带电子获得能量进入导带, 随后被禁带中的电子陷阱(如 Cl^- 空位)俘获而形成 F 心; 失去电子的 Cl^- 离子变为 Cl^0 原子, 在许多情况下 Cl^0 会与最近邻的 Cl^- 结合成一个 Cl_2^- 分子, 即 V_k 心. 若因辐照而失去电子的是间隙 Cl^- 离子, 生成的间隙 Cl^0 原子是 H 心. 即 X 射线辐照使 Cl^- 离子空位俘获电子而成为 F 心, 作为电荷补偿而伴随产生的有

V_k 心和/或 H 心^[3]。另外,若是两个相邻的 F 心则形成 M 心,三个相邻的 F 心形成 R 心^[6],统称色心。色心及与之补偿的 V_k 心和 H 心等都是材料中的顺磁中心,因此,图 1 曲线 a 的 ESR 谱有多个共振峰,其中两个主峰的朗德因子的值分别为 $g_1 = 2.396$, $g_2 = 2.085$ 。在此不深究 ESR 峰的归属。从能带结构来看,色心能级到导带底的能量为 2—3eV,其吸收谱在可见光波段(1.77—3.10eV),处在色心能级上的电子受可见光的激励,跃迁到导带,并随即从导带跃迁回价带,与 V_k 心、 H 心复合,样品恢复到未受辐照的状态,于是 ESR 信号消失。即图 1 曲线 a 是失去电子的价带中的 V_k 心和/或 H 心,以及俘获电子的 F^+ 而成的 F 心, M 心和/或 R 心等的 ESR 谱。如果没有可见光的激励, F 心等色心能级上的电子是不能回到价带中去的。BaCl₂ 微晶受 X 射线辐照产生的损伤在可见光照射下很快恢复,这个特性表明,微晶中的陷阱 (F^+) 作为 X 射线图像存贮材料中的存贮器, X 射线照射留下的潜影(陷阱俘获电子形成 F 心)容易被可见光擦除。有潜影且易擦除,这两方面的特性便是 BaCl₂ 微晶可作用 X 射线存贮材料基质的依据。

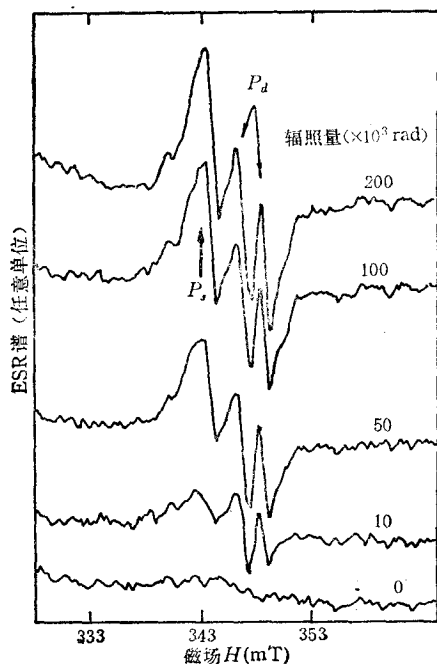


图 2 受不同剂量 γ 射线辐照的 BaCl₂ 微晶的 ESR 谱 微波频率为 9.7535 GHz

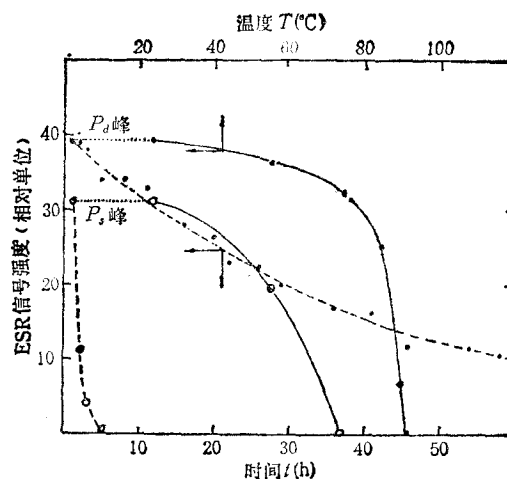


图 3 受 γ 射线辐照的 BaCl₂ 微晶的 ESR 信号在自然(虚线)和升温(实线)条件下随时间衰减

相比之下 BaCl₂ 微晶受 γ 射线辐照产生的损伤就不容易得到恢复。图 2 是受不同强度计量的 γ 射线辐照后, BaCl₂ 微晶的 ESR 信号。辐照强度的变化并不影响 ESR 谱的峰形,只影响 ESR 峰的强度。因为 γ 射线是能量单一的线谱,它产生的顺磁中心应当也是相同的,射线强度与产生的顺磁中心的数目有关;射线强,顺磁中心多,ESR 信号强。根据频率和共振磁场的关系求出三个 ESR 峰的朗德因子分别为:低场峰 $g_1 = 2.028$,高场双峰 $g_{d1} = 2.011$, $g_{d2} = 1.999$ 。图 3 的虚线表示样品受 $32 \times 10^3 \text{ rad}$ 的 γ 射线辐照后,在自然条件下,ESR 信号随时间衰减的情况。原来较强的 P_1 峰第二天就衰

减二分之一强,第四天便完全消失。而 P_d 双峰随时间衰减得十分缓慢,在两个月之后双峰 P_d 的信号仅衰减为原来的四分之一。另外,将受 γ 射线辐照的样品放在日光下照射 30 min, ESR 信号几乎没有变化。再用波长为 3650 Å 的紫外灯照射 1h,低场峰 P_i 的高度减小为原来二分之一,但 P_d 几乎没有变化。于是又作了变温的 ESR 实验。图 3 的实线表示受 γ 辐照的样品从室温 24°C 到 100°C 的 ESR 信号随升温的变化情况。ESR 信号随温度升高而逐渐减弱, P_i 峰在 74°C 消失,而 P_d 峰直到 92°C 才消失。变温实验也表明, P_d 峰对应的辐照损伤比 P_i 峰的更难恢复。从能量来看,日光对 P_i 和 P_d 峰的影响均不大,而 3650 Å 的紫外光(相当于 3.40eV)对 P_i 峰有削减的作用,说明 γ 射线产生的色心能级要比 X 射线产生的离导带底更深一些,离导带底的能量约为 3.40eV;而 P_d 峰对应的色心能级则在导带底以下至少 3.40eV 以上。

上述实验现象表明, X 射线对 BaCl_2 微晶产生的辐照损伤在自然条件下很容易恢复,而高能量的 γ 射线所产生的辐照损伤则很难得以恢复。由此可见,将 BaCl_2 微晶用作探测 X 射线的荧光材料的基质是适宜的,它具有较稳定的探测性能和易擦除潜影的优点;但将 BaCl_2 微晶用于探测较高能量的 γ 射线则是不合适的。

- [1] Y. Amemija and J. Miyahara, *Nature*, **336**(1988), 89.
- [2] W. Hayes *et al.*, *J. Phys. C*, **6**(1973), 27.
- [3] P. J. Call *et al.*, *J. Phys. C*, **7**(1974), 2417.
- [4] C. S. Shi *et al.*, *J. Lumin.*, **40 & 41** (1988), 189.
- [5] V. V. Mikhaylin and M. A. Terekhin. *Rev. Sci. Instrum.*, **60**(7) (1989), 2545.
- [6] C. Kittel, *Solid State Physics*, John Wiley & Sons, (1976), p. 549.

ELECTRON SPIN RESONANCE STUDY ON RADIOLYTIC DAMAGE IN BaCl_2 CRYSTALLITE

HOU BI-HUI YANG BING-XIN¹⁾ SHI CHAO-SHU

LIANG REN-YOU²⁾ LU XIAO-PU

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 21 January 1991)

ABSTRACT

The x-ray and γ -ray radiolytic damage in luminous host material BaCl_2 and its recovery have been studied by the electron spin resonance method. It is found that the x-ray radiolytic damage in the sample can be recovered completely under sunlight for only two minutes, but the complete recovery of γ -ray damage is not easy.

PACC: 7630M; 3250

1) Department of Modern Physics.

2) Laboratory of Structure Research.