

$\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ 晶体的光谱性质及 γ 线辐照效应*

鲁尔兵 石春山**

(中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室, 长春 130022)

关键词 三价铈离子、光谱、 γ 辐照

Ce^{3+} 只有一个 $4f$ 电子, 基态能级为 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$, 两能级差约为 2200cm^{-1} . Ce^{3+} 不同于其它三价稀土离子, 一般是 $d \rightarrow f$ 跃迁, 特征发射为 $d \rightarrow ^2F_{7/2}$ 和 $d \rightarrow ^2F_{5/2}$ 跃迁引起的两宽带. $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ 晶体中, 当 Ce^{3+} 取代 Ca^{2+} 时, 存在电荷补偿问题. Manthey^[1] 讨论了 $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ 中间隙 F^- 充当电荷剂问题, Feofilov^[2] 探讨了 $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ 的氧补偿问题, 指出当有氧存在时, 它易取代 F^- , 充当电荷补偿剂. 当补偿不完全时, 也易产生色心. 由于 d 带下限受环境影响大, 因此, 补偿途径不同, 将导致不同发射.

含掺杂离子的晶体被辐照后, 容易产生点缺陷, 从而产生 F 色心, 同时晶体内的掺杂离子也可作为陷阱, 俘获由辐照而产生的电子或空穴, 而使掺杂离子的价态发生改变. 石春山等^[3] 研究了 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 晶体辐照后的光谱变化. Takahashi^[4] 等研究了 $\text{BaFX}:\text{Eu}^{2+}$ 的辐照发光机理. Lin 等^[5] 也探讨了 $\text{BaFX}:\text{Ce}^{3+}$ 的辐照发光机理. 本文用大剂量 ^{60}Co γ 射线对 $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ 晶体进行了辐照, 研究了光谱随辐照剂量的变化规律, 为制备大剂量辐照元件提供了实验依据, 同时考察了辐照晶体随放置时间的增长光谱结构变化.

一、实验部分

将高纯 CeO_2 (99.99%) 自制成 CeF_3 , 然后与 BaF_2 (分析纯) 以 0.01:1 和 0.05:1 摩尔比混匀, 采用坩埚下降法在真空气氛中生长 $\text{CaF}_2:0.01\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{CaF}_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ 晶体, 经切片, 抛光成直径 2cm, 厚 6mm 晶片.

γ -射线辐照试验在源活度为 $4.9 \times 10^{13}\text{Bq}$ 的 ^{60}Co 放射源上进行, 各种剂量均为累积剂量.

CeF_3 粉末和 $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ 晶体研后的粉末用日本日立产 2028 型 X-射线粉末衍射仪检定结构. 激发光谱和荧光光谱在日立产 MPF-4 型荧光分光光度计上测定, 使用 150W 氙灯和标准铜质测试槽, 室温下测试.

二、结果与讨论

1. $\text{CaF}_2:x\text{CeF}_3$ ($x = 0.01, 0.05$) 单晶的光谱特征

图 1 是两种晶体的激发光谱和发

本文 1991 年 5 月 20 日收到.

* 国家自然科学基金资助项目.

** 通讯联系人.

射光谱, $x = 0.01$ 时, 带发射峰位于 385nm 处, 与文献[6]结果一致; $x = 0.05$ 时, 带发射位于 445nm 处。两种发射的激发光谱也不同。385nm 峰的激发峰分别位于 260nm 和 303nm; 而 445nm 的激发峰分别位于 280、310、343nm 处, 显然两种发射来源于不同的发光中心。

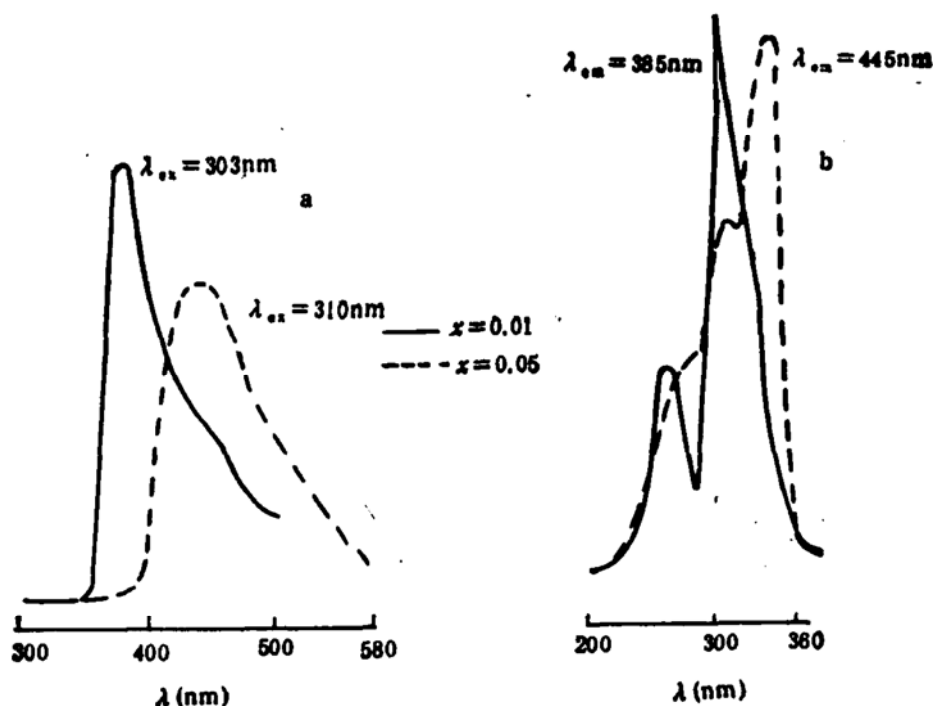


图1 $\text{CaF}_2:x\text{Ce}^{3+}$ 晶体的发射光谱(a)和激发光谱(b)

当激活离子 Ce^{3+} 进入 CaF_2 晶格取代 Ca^{2+} 时, 为了保持电中性, 必须进行电荷补偿, 其补偿形式有多种: (1) CaF_2 晶体中间隙 F^- 进行自我补偿^[1]; (2) 加入阴离子电荷补偿剂; (3) 加入阳离子电荷补偿剂; (4) 比 F^- 多一负电荷的 O^{2-} 取代 F^- 时, 能多出一负电荷, 使电荷达到平衡^[2]; (5) 通过形成带相反电荷的空穴。

本工作中晶体是在真空中生长的, 不可避免地会混入一定量的 O_2 , 在固相反应中会产生一定量的 O^{2-} 。另外, 样品表面的水高温分解成 H^+ 和 OH^- , 其中 H^+ 与表面 F^- 反应, 受热释放出 HF , 而 OH^- 与 Ca^{2+} 结合生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 再受热分解成 CaO , 产生一定量的 O^{2-} , 这些 O^{2-} 自发扩散到晶格中去, 取代与 Ce^{3+} 配位的八个 F^- 中的一个, 占据 F^- 的格位, 使电荷达到平衡。由于 $r_{\text{O}^{2-}} = 140\text{pm}$, $r_{\text{F}^-} = 136\text{pm}$; O^{2-} 电负性为 3.44, F^- 为 3.98, 两种离子的半径和电负性比较接近, 故 O^{2-} 取代 F^- 是可能的。另外, 在 O^{2-} 补偿前后, Ce^{3+} 周围的配位数和晶格点群均未发生变化, 而由 F^- 补偿将导致结构畸变, 这将需要一定的能量, 所以, O^{2-} 比 F^- 更易充当电荷补偿剂。 O^{2-} 比 F^- 多一负电荷, O^{2-} 取代 F^- 后, Ce^{3+} 所受晶场影响增加, d 带下限降低, Ce^{3+} 的发射向长波方向移动, 所以, $\text{CaF}_2:0.01\text{Ce}^{3+}$ 晶体于 385nm 处出现了带发射。

在 $\text{CaF}_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ 晶体中, 由于 Ce^{3+} 浓度较大, 无法通过阴离子进行完全的电荷补偿。这时, 相当于两个 Ce^{3+} 取代三个 Ca^{2+} , 产生一个 Ca^{2+} 空穴, 使电荷平衡, 这样, 有可能形成色心, 于是在 445nm 出现了带发射。

2. $\text{CaF}_2:0.01\text{Ce}^{3+}$ 晶体的辐照效应

(1) γ -射线辐照。空白 CaF_2 晶体与 $\text{CaF}_2:0.01\text{Ce}^{3+}$ 晶体同受 $8.5 \times 10^7 \text{rad}$ 的 γ -射线辐照, CaF_2 晶体变成蓝色, 而 $\text{CaF}_2:0.01\text{Ce}^{3+}$ 晶体变成茶色。测其荧光, 发现 CaF_2 无任何发射,

而 $\text{CaF}_2:0.01\text{Ce}^{3+}$ 晶体在 465nm 处出现了强发射峰, 而且 385nm 处的发射近乎消失, 随着剂量的减少, 465nm 发射逐渐减弱, 而 385nm 发射逐渐增强, 见图 2。

(2) 空气中自然放置。图 3 是受 $8.5 \times 10^7 \text{rad}$ γ -射线辐照后的 $\text{CaF}_2:0.01\text{Ce}^{3+}$ 晶体置于干燥器中 10、20、30 天后的光谱变化情况, 结果发现, 随着自然放置时间的增长, 385nm 处发射逐渐增强, 而 465nm 处发射便逐渐减弱。

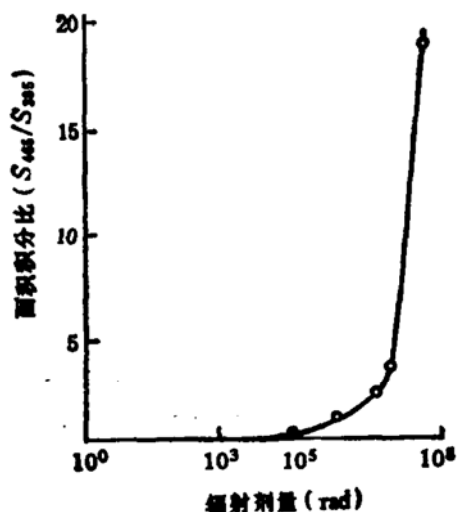


图 2 两峰面积积分比与辐照剂量的关系

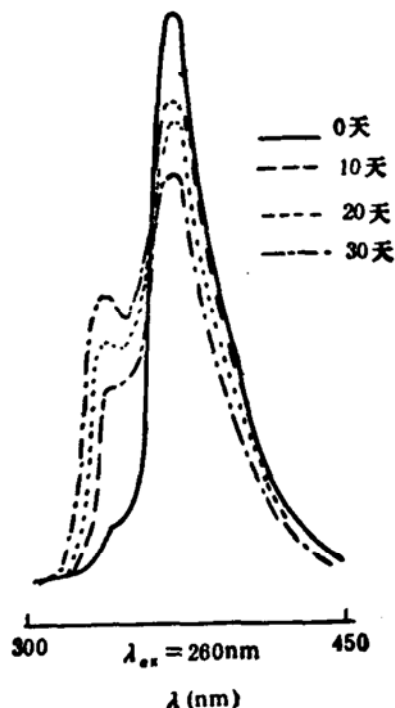


图 3 辐照晶体放置不同时间后的发射光谱

一定剂量 γ -射线辐照 $\text{CaF}_2:0.01\text{Ce}^{3+}$ 晶体后, 能产生一定数目的电子和空穴, 空穴为部分 Ce^{3+} 所俘获, 使之氧化成 Ce^{4+} , 而电子为阴离子缺陷所俘获, 使之变成了 $F_{(F)}$ 色心, 于是在 465nm 处出现了带发射。随着辐照剂量的增大, 产生电子和空穴的数目越来越大, 因此, $F_{(F)}$ 色心浓度越来越大, 而 Ce^{3+} 浓度越来越小, $F_{(F)}$ 色心的发射逐渐增强, 而 Ce^{3+} 的发射逐渐减弱, 直至剂量增加到一定的时候, $F_{(F)}$ 色心饱和或 Ce^{3+} 全部变成 Ce^{4+} , Ce^{3+} 的发射消失 ($\text{Ce}^{3+} \xrightarrow{\gamma} \text{Ce}^{4+} + e^-$, $\text{Ce}^{3+} + h^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, $F^+ + e^- \rightarrow F$)。

反之, 当受 γ -射线辐照过的 $\text{CaF}_2:0.01\text{Ce}^{3+}$ 晶体再置于阳光中受自然光照射后, $F_{(F)}$ 色心俘获的电子又重新释放出来, 被 Ce^{4+} 得到, 随着照射时间增加, $F_{(F)}$ 色心放出的电子数越来越多, Ce^{3+} 浓度增加, 故 F 色心发射减弱, Ce^{3+} 发射增强。

随着 γ -射线辐照剂量的增加, $\text{CaF}_2:0.01\text{Ce}^{3+}$ 单晶两发射峰的强度比呈规律性变化, 这为研制一定范围内大剂量的 γ 线辐照剂量元件提供了一定的实验依据。

参 考 文 献

- [1] Manthey, W. J., *Physical Review. B*, 8 (1973), 4086.
- [2] Feofilov, P. P., *Optics and Spectr.*, 6 (1959), 150.
- [3] 石春山、叶泽人、卢洪德等, 中国科学院长春应用化学研究所集刊, 20(1983), 1:9.
- [4] Takahashi, K., Kohda, K., Miyahara, J., *J. Lumin.*, 31 & 32 (1984), 266.
- [5] Lin Jianhua, Su Mianzheng, *J. Lumin.*, 40 & 41 (1985), 155.
- [6] Ginther, R. J., *Journal of the Electrochemical Society*, 101 (1954), 5: 248.