

氟化铅晶体中 300nm 光吸收带的起因^{*}

任国浩 沈定中 王绍华 刘光煜 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

提要: 在 PbF_2 晶体的透射光谱中常存在一个 300nm 光吸收带, 其特征是吸收强度从结晶开始端向结晶结束端递减。利用原子吸收光谱分析(AAS), 发现具有 300nm 光吸收带的晶体含有比较多的杂质离子 Ca 和 Ba, 但根据掺杂实验及其它氟化物晶体中存在的类似吸收现象, 排除了 Ca 和 Ba 是造成这一吸收现象的原因, 而是认为 Ce^{3+} 离子杂质的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁是造成该吸收带的原因。氟化铅晶体中的微量 Ce^{3+} 离子杂质来源于生产 HF 时所使用的天然矿物 CaF_2 。通过对 HF 这一制备 PbF_2 原料的高度提纯可以有效地消除晶体中的 300nm 吸收带。

关键词: PbF_2 晶体, 300nm 吸收带, 起因, Ce^{3+} 离子杂质

中图分类号: O785.6

Origin of the 300nm Absorption Band in PbF_2 Crystals

Ren Guohao Shen Dingzhong Wang Shaohua Liu Guangyu Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050 China)

(Received 23 February 1999)

Abstract

A 300nm absorption band was found in the transmission spectra of PbF_2 crystal. It is characterized by the decrease of its intensity from the beginning of growth to finishing end of the grown crystal. According to AAS analysis results, there are more content of Ca and Ba impurities in the crystal with 300nm absorption band than those without this absorption. However, based on doping experiments and similar absorption phenomenon existing in other fluoride crystals, trace Ce^{3+} impurities was suggested to be associated with this absorption, and the former conclusion that Ca and Ba ions was ascribed to be responsible for this absorption band was denied. The 300nm absorption band originates from the transition $4f \rightarrow 5d$ of Ce^{3+} ions. Ce^{3+} impurities in PbF_2 crystal can trace back to the raw mineral, CaF_2 , which was used to produce HF, one of the starting materials to synthesize PbF_2 . By specially purification on HF, the 300nm absorption band was overcome from the grown PbF_2 crystals.

Key words: PbF_2 crystal, 300nm absorption band, origin, Ce^{3+} impurity

本文 1999 年 2 月 23 日收到。

^{*}国家自然科学基金资助项目, 项目编号为 59732040。

1 引言

立方氟化铅晶体由于具有密度高、辐射长度短 ($X_0=0.93\text{cm}$)、平均原子序数大及透光范围宽等特点, 而成为高能物理实验中具有广阔应用前景的 Cherenkov 辐射体^[1]。当作为 Cherenkov 辐射材料应用时, 由于 Cherenkov 辐射的大部分光为连续的可见光, 波长为 λ 至 $\lambda+d\lambda$ 之间的 Cherenkov 光子数 (dN) 与波长 (λ) 的关系为^[2]: $dN \propto d\lambda/\lambda^2$ 即, 相应于波长为 λ 的辐射能量 (dN) 是波长 (λ) 的连续函数, 并随 λ 的减小而很快地增大。换句话说, Cherenkov 辐射光主要集中在紫外区。因此, 为了使光电倍增管能够接受到尽可能多的 Cherenkov 辐射光, 必然要求 Cherenkov 辐射材料对紫外光有尽可能强的透过率。然而, 以往生长的氟化铅晶体常常在 290~300nm 波段出现一个比较明显的吸收肩, 导致晶体透紫外光的能力大幅度下降, 但用光谱纯原料生长的氟化铅晶体却没有这一吸收现象, 可见这一吸收现象明显地与原料的纯度有关^[3]。虽然该吸收效应仅出现在紫外区, 并未造成晶体着色, 但因 Cherenkov 辐射能与波长的三次方成反比, 在作为 Cherenkov 辐射材料应用时, 只有设法消除这一吸收效应, 才能获得更好的能量分辨率。

2 实验

以溶液法制备的纯度为 4N 的斜方氟化铅粉末为原料, 按照文献^[3]中所述的脱氧剂非真空坩埚下降法进行晶体生长。生长出来的晶体毛坯被加工成 30mm×30mm×180mm 的棱柱体, 用 Shimadzu UV-2501PC 分光光度仪测量试样的纵向和横向的透射曲线(图 1)。为了从反面验证某些杂质元素对 300nm 吸收作用的影响, 我们在氟化铅基体中分别掺杂了少量的 CaF_2 、 BaF_2 、 CeF_3 、 AlF_3 、 FeF_3 等, 然后测量掺有上述元素的 PbF_2 晶体的透光特征。采用 AA-6401 型原子吸收光谱仪对含有和不含 300nm 吸收的晶体所使用的原料进行了杂质组分测定, 分析结果示于表 1。

Table 1 Impurities in PbF_2 raw materials(AAS)

Element	Content(atom fraction, %)	
	No absorption	With absorption
Ca	3×10^{-5}	2×10^{-4}
Mg	2.5×10^{-5}	7×10^{-5}
Ba	—	3×10^{-4}
Al	6.5×10^{-3}	1.0×10^{-3}
Si	2×10^{-5}	5×10^{-5}
Cr	$< 10^{-6}$	
Fe	1.1×10^{-3}	1×10^{-4}
Mn	1.4×10^{-5}	1×10^{-5}
Ni	3.4×10^{-5}	5×10^{-5}

3 实验结果与讨论

3.1 吸收特征

用眼观察, 生长出的氟化铅晶体为无色透明的单晶, 但在沿其长轴方向所测的透过率曲线上, 经常在 290~300nm 波段出现一个比较明显的吸收肩, 见图 1a。当垂直于晶体生长方向测量时, 这一吸收效应变得更加突出, 原来的吸收肩变为吸收谷。特别是, 该吸收谷的深度和形状随被测晶体的位置而变化, 见图 1b, 在晶体生长的开始端, 吸收谷很锐、很深, 而随着测量位置逐步靠近晶体的结束端, 吸收谷逐渐变浅、变弱, 最后只表现为一个台阶状吸收肩。说明这一吸收效应由晶体结晶开始端向结晶结束端逐渐减弱。

3.2 PbF_2 : Ca/Ba 晶体的吸收特征

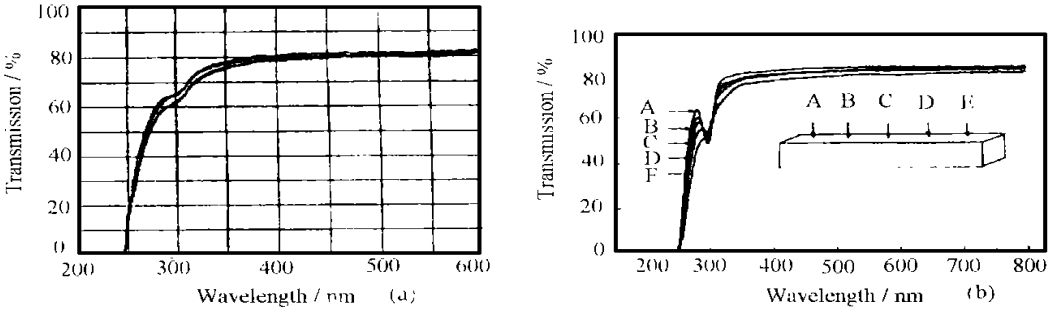


Fig. 1 Transmission spectra of PbF₂ crystals(30mm× 30mm× 180mm)

(a) Along the growth direction, $L=180\text{mm}$; (b) Perpendicular to the growth direction, $L=30\text{mm}$.

A—E: from the starting end to the finishing end of grown crystal

曾经对具有和不具有 300nm 吸收效应的氟化铅晶体进行了成分分析^[3], 结果发现具有该吸收效应的晶体的大部分杂质元素与没有该吸收效应的晶体几乎完全相同, 只是 Ca 和 Ba 这两个杂质元素的含量上, 前者比后者高出了将近 1 倍, 见表 1 所示。因此推测, 原料中的 Ca 和 Ba 杂质离子含量偏高可能是引起晶体在 290 ~ 300nm 波段出现吸收的主要原因。如果这一结论正确, 那么不难想象, 当把适量的 Ca 和 Ba 杂质离子掺入到不具有该吸收带的氟化铅晶体之后, 重新长出的晶体在 300nm 附近应该有比较强的吸收效应。但掺杂实验表明, 当杂质浓度的质量分数从 0.02% 变化到 2% 时, 无论是掺有 CaF₂ 或 BaF₂ 的氟化铅晶体, 均没有在 290 ~ 300nm 波段产生明显的吸收效应, 见图 2。此外, 按照图 1b 所揭示的特征, 氟化铅晶体结晶开始端(A 端)对 300nm 光的吸收强度大于结束端(D 端)的吸收强度, 如果这一吸收效应的确是由 Ca 和 Ba 杂质离子造成的, 那么, 这些杂质离子在结晶开始端的浓度要比结束端高, 而测试出的 Ca 和 Ba 含量则是顶端高于底端^[3]。由此可见, 导致氟化铅晶体在 290 ~ 300nm 波段出现吸收效应的因素不一定是 Ca、Ba 杂质离子所为, 而是有别的形成原因。

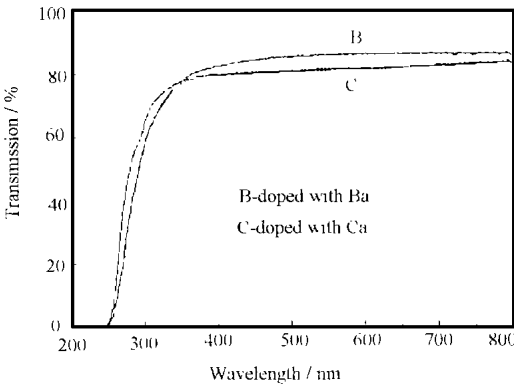


Fig. 2 Transmission of PbF₂ crystals doped with barium and calcium ($L=30\text{mm}$)

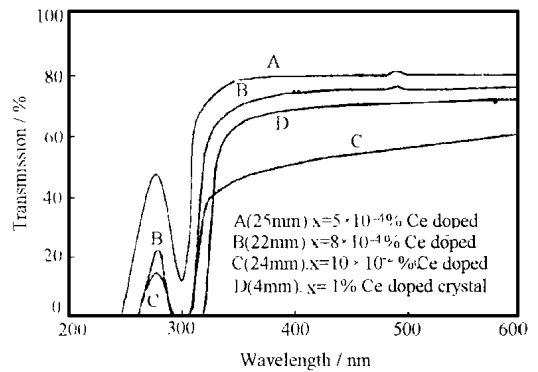


Fig. 3 Transmission of PbF₂ crystals doped with various amount of cerium

3.3 PbF₂: Ce 晶体的吸收特征

值得注意的是, 不仅氟化铅晶体对 300nm 光存在吸收作用, 其它氟化物晶体, 如 BaF₂^[4,5]、CaF₂ 和 Na_{0.4}Yb_{0.6}F_{2.2}^[6] 等也存在类似的吸收效应, 只是吸收峰的峰值波长变化于 300 ± 10nm 之间。前人在研究 BaF₂ 闪烁晶体时曾经发现, 在 BaF₂ 晶体的透射曲线上也存在一个 290 ~

300nm 吸收谷^[4]。关于该吸收谷的产生原因,一般有两种解释:一种认为是晶体中的含氧杂质所致。另一种则认为是稀土元素 Ce^{3+} 离子的吸收所致^[4]。陈刚等通过在 BaF_2 晶体中有意识地掺入浓度的质量分数分别为 1.5×10^{-4} , $1 \times 10^{-3}\%$ Ce^{3+} , 发现凡是掺有 Ce^{3+} 离子的 BaF_2 晶体均在 290nm 波长处产生一个明显的吸收谷^[4]。如果改用别的 BaF_2 原料来生长晶体,则未必都有这一吸收现象。然而,当用原子吸收光谱分析测试晶体中的杂质含量时,却又难以发现 Ce^{3+} 离子的存在,只有借用灵敏度更高的中子活化分析才发现晶体中存在质量分数低于 $1 \times 10^{-5}\%$ 的 Ce^{3+} 离子。可见, Ce^{3+} 离子对 290nm 光的吸收作用是如此敏感,以致极微量 Ce^{3+} 离子的存在都会使晶体对 290nm 光产生吸收。许咨宗等发现,掺 Ce^{3+} 离子的 BaF_2 晶体所引起的这一吸收峰的峰值波长与 Ce^{3+} 离子的掺杂浓度关系密切,当 Ce^{3+} 离子的掺杂浓度的质量分数 x 从 0.11%, 0.5% 增加到 1% 时,吸收峰的峰值波长也相应地由 296nm、315nm 增加到 320nm。当 Ce 的浓度大于 1mol% 时,波长短于 330nm 的光则全部被吸收^[5]。

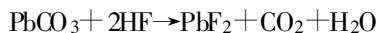
$Na_{0.4}Yb_{0.6}F_{2.2}$ 固溶体对 290nm 光的吸收作用也很强,若再掺入少量 Ce^{3+} 离子并形成 $Na_{0.4}Yb_{0.59}Ce_{0.01}F_{2.2}$ 固溶体,这一吸收作用会进一步加剧,以致该晶体的吸收边从 260nm 红移至 300nm^[6]。此外,在掺有 Ce^{3+} 离子的 $GdAl_2O_3$ ^[7] 和含有 Ce^{3+} 离子杂质的 Y_2SiO_5 晶体中^[9] 都存在有类似的吸收效应。它们起源于 Ce^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 5d$ 能级之间电子态的跃迁。

由于存在于氟化铅晶体中的 290 ~ 300nm 吸收谷与 BaF_2 等其它氟化物晶体中的 300nm 吸收谷在波长和形态上非常相似,我们怀疑这两者具有相同的成因。于是,设计了在氟化铅晶体中掺入 CeF_3 杂质的系列实验,掺杂浓度的质量分数 x 从 $5 \times 10^{-3}\%$ 逐渐增加到 1%。晶体在岛津 UV-2601PC 分光光度仪上测量其透射光谱,结果见图 3。图 3 显示,掺有 CeF_3 杂质的氟化铅晶体在 300nm 处出现一个十分明显的吸收谷,该吸收谷随 CeF_3 杂质浓度的增加而加深和加宽。当 CeF_3 浓度的质量分数 x 增加到 1% 时,波长短于 300nm 的光被完全吸收(图 3D 线)。当 CeF_3 浓度低到 $5 \times 10^{-3}\%$ 时,依然能在氟化铅晶体中引起相当明显的吸收谷,说明 Ce 离子对光的吸收作用是十分敏感的,这一现象与 $BaF_2:Ce^{3+}$ 晶体的 290 ~ 300ppm 吸收谷非常相似。由此推断,存在于氟化铅晶体中的 300nm 吸收谷很可能也与 Ce 离子杂质的存在有关。

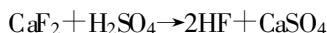
Ce^{3+} 离子的电子构型为 $4f^1$, 其激发态的电子构型为 $5d^1$, 基态 $4f^1$ 有两个能级: $F_{5/2}$ 和 $F_{7/2}$, 它们的能级差为 2000cm^{-1} 。而激发态可被晶体场分裂出 2 ~ 5 个分量。从 $F_{5/2}$ 到 $5d^1$ 之间的能级差约为 $33 \times 10^3\text{cm}^{-1}$ (图 4), 对应的波长相当于 303nm。由于 $4f$ 轨道上的电子受晶体场的影响较小,这样,当电子从基态 ($F_{5/2}$) 被激发到 $5d^1$ 电子态时,必然在 303nm 附近出现相应的吸收效应。

3.4 Ce 离子的来源

既然许多氟化物晶体常常对 290 ~ 300nm 光有比较明显的吸收效应,而且这一吸收总是与少量 Ce 离子杂质的存在有关,那么 Ce 离子是如何进入到氟化铅原料中的呢? 根据原料的制备过程,氟化铅原料的合成是利用氢氟酸(HF)与碳酸铅的复分解反应来实现的。即



而工业上制备氢氟酸的方法是用萤石 (CaF_2) 与浓硫酸作用,加热到大约 700 °C 时发生反应:



由于 Ca^{2+} 的离子半径(0.099nm)与 Ce^{3+} 的离子半径(0.101nm)非常相近,萤石中的 Ca^{2+} 离子

常常被 Ce^{3+} 离子所替代, 替代数量最高时可达 $Ce:Ca=1:6^{[9]}$ 。这样, 当以 CaF_2 为原料制备 HF 时, 存在于 CaF_2 中的 Ce^{3+} 离子便以杂质形式进入到氢氟酸溶液中以及由它合成的氟化铅原料中。当以此原料生长氟化铅晶体时, Ce^{3+} 离子又被带入晶体内部, 造成氟化铅晶体在 290~300nm 波段出现吸收。

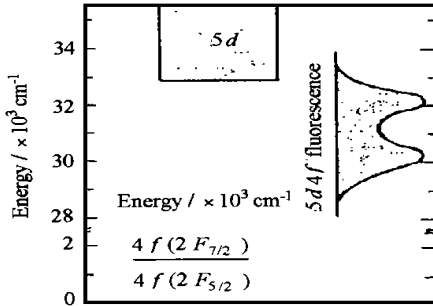


Fig. 4 Energy level scheme of Ce^{3+} ion

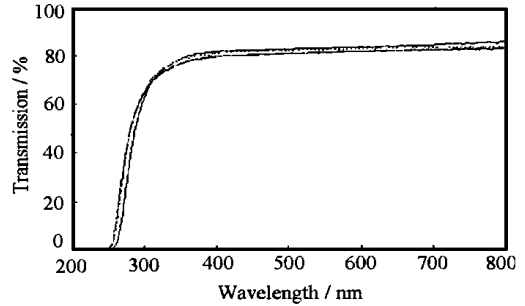


Fig. 5 Transmission of PbF_2 crystal without 300nm absorption band

因此, 若要消除这一吸收现象, 就必须在原料制备过程中设法提高氢氟酸的纯度。在实际工作中, 可通过多次蒸馏、电解和生成配位化合物等方法进行提纯。目前, 这一问题已经得到圆满解决, 用改进后的方法制备的原料所生长出来的氟化铅晶体中已经不存在这一吸收现象(见图 5)。其透光性能可以完全满足建造 Cherenkov 辐射电磁量能器的要求。

4 结 论

氟化铅晶体常常对 290~300nm 光有比较明显的吸收效应, 吸收作用自晶体结晶的开始端向结晶结束端逐渐减弱。该吸收作用与氟化铅晶体中少量 Ce^{3+} 离子杂质的存在有关, Ce^{3+} 离子的 $4f^1$ 电子从基态($F_{5/2}$)向激发态($5d^1$)激发时所产生的能量吸收与 290~300nm 波长相对应。晶体中的 Ce^{3+} 离子杂质来源于原料制备过程中所使用的萤石矿物, 通过对氢氟酸(HF)的反复蒸馏和提纯可以有效地消除氟化铅晶体中的这一吸收效应, 从而使氟化铅晶体的透紫外光性能得到根本改善。

参 考 文 献

- 1 Anderson D. F, et al. Lead fluoride: An Ultra-compact Cherenkov Radiator for EM Calorimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1990, **A290**: 385
- 2 YOSHIO YOSHIMURA and AKIHIRO MAKI. New Lead Glasses for Cherenkov Counters. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 1975 **126**: 541
- 3 沈定中等. 大尺寸氟化铅晶体的生长. *硅酸盐学报*, 1995 **23**(6): 667
- 4 陈刚, 任绍霞等. 大尺寸 BaF_2 晶体 290nm 光吸收机理研究. *人工晶体学报*, 1994, **23**: 259
- 5 Xu Zizong, et al. Studies on Decay Time of Fluorescence from a Series of Ce Doped BaF_2 Crystal. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research*, 1992, **A322**: 239
- 6 Dorenbos P, et al. Scintillation Properties of $GdAlO_3: Ce$ Crystals. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1995, **135**: 321
- 7 Dorenbos P, et al. Scintillation Properties of $Y_2SiO_5: Pr$ Crystals. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1995, **135**: 325
- 8 Kuptsov S I, et al. Radiation Damage Studies on New Inorganic Optical Crystals. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research*, 1995 **B103**: 323
- 9 武汉地质学院矿物教研室. 结晶学与矿物学(下), 北京: 地质出版社, 1979: 261