

氟化铈晶体抗辐照机理的探讨*

胡关钦 冯锡淇 徐 力 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘要 比较研究了氟化铈晶体、 CeO_2 、草酸铈 $CeAc_3$ 粉末中 Ce 离子外层 3d 电子的 X 射线光电子能谱, 给出了三种样品的 X 射线光电子光谱参数. CeF_3 中的 Ce 离子可能是混合价态, 用电荷自补偿观点解释 CeF_3 晶体抗辐照机理.

关键词 氟化铈晶体, X 射线光电子能谱, 辐照损伤

1 引 言

氟化铈晶体作为一种新的无机闪烁材料, 以它的短衰减时间 (< 30 ns), 高的密度 (> 6 g/cm³), 强辐照硬度而得到愈来愈多的关注^[1]. 研究表明, 氟化铈晶体有较高抗辐照能力^[2]. 用 Co^{60} 源的 γ 射线辐照 CeF_3 晶体, 当辐照剂量达到 $\times 10^7$ rad 时, CeF_3 单晶辐照前后的透射率只改变 5%. 但到目前为止, 对 CeF_3 晶体抗辐照的机理研究报道甚少. 本文从 CeF_3 晶体中 Ce 离子价态以及电荷自补偿角度对 CeF_3 晶体的高抗辐照性能进行初步探讨.

2 实验和结果

将 3 N 纯度的 CeF_3 粉料真空烘干后, 置于石墨坩埚中, 在 10^{-3} Pa 真空条件下, 采用 Bridgman 方法下降生长 CeF_3 晶体并加工成 $\Phi 20 \times 2$ mm 尺寸, 而 CeO_2 和 $CeAc_3$ 则采用 5 N 高纯粉末. 三种样品的 X 射线光电子光谱由 MKII XPS 仪器测定, 用铝的 $K\alpha$ 射线作为 X 射线源 (能量为 1.487 keV), 样品放在 10^{-5} Pa 高真空室内, 在常温下完成实验.

图 1 是三种样品的 Ce 3d 电子的 XPS 谱. 表 1 列出三种样品的 X 射线光电子光谱参数.

表 1 CeO_2 , $CeAc_3$ 和 CeF_3 的 Ce 3d 电子 X 射线光电子能谱参数

Table 1 Parameters of Ce 3d electron XPS of CeO_2 , $CeAc_3$ and CeF_3 .

	A ₁		B ₁		C ₁	
	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}
CeO_2	898.3	917.0	889.5	907.8	883.2	901.7
$CeAc_3$					887.8	906.3
CeF_3	902.8	912.5	886.8	913.5	883.6	904.9

3 讨 论

X 射线光电子谱是研究 Ce 离子价态的有力工具. Atsushi^[3] 曾研究了 CeF_3 、 CeF_4 中

* 国家自然科学基金资助项目 (No. 59732040)

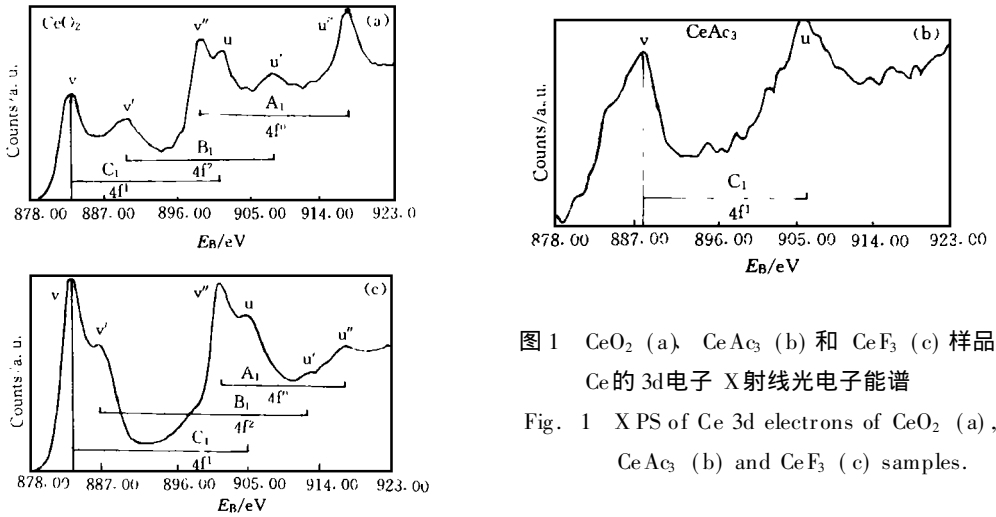


图 1 CeO_2 (a)、 CeAc_3 (b) 和 CeF_3 (c) 样品 Ce 的 3d 电子 X 射线光电子能谱

Fig. 1 XPS of Ce 3d electrons of CeO_2 (a), CeAc_3 (b) and CeF_3 (c) samples.

价电子的 XPS, 他们发现 CeF_3 存在 4f 定域能级, 位于 CeF_3 晶体导带之下而位于 F⁻ 2p 价带之上, 而 CeF_4 晶体中, 4f 能级是空着的. 并且随 Ce 的价态增加, CeF_4 中其它芯带能级被移到更高结合能态. 他认为 CeF_4 中的 Ce 离子是四价的, 但不能确定 CeF_3 晶体中离子的价态. 为了确定这个问题, 我们另外对 CeO_2 、 CeAc_3 中的 Ce 离子 3d 电子的 XPS 加以比较研究. 从图 1 (a) 可以看到, CeO_2 3d 电子的 XPS 谱中有三组不同形状自旋轨道耦合的双峰结构, 分别标记为 A_1 、 B_1 、 C_1 , 它们分别相对于不同的终态电子构型. 目前一般认为^[4]: 高结合能端双峰结构 A_1 对应于终态为 $4f^0$ 的电子构型, 而结合能较低的双峰结构 C_1 、 B_1 被考虑为 $4f^1$ 、 $4f^2$ 的终态电子构型. $4f^0$ 为 CeO_2 中 Ce 离子外层的基本电子构型. 对于 C_1 由下列过程形成 $4f^0 \rightarrow 4f^1 L^{-1}$, 这里 L^{-1} 为 CeO_2 中 O^{2-} 2p 能级上的一个空穴. B_1 双峰结构被认为是 C_1 双峰结构的振激峰 (shake-up 峰). A_1 和 C_1 对子都很强, 而 B_1 相对弱一些. 图中每个双峰结构相对于两个自旋轨道耦合能级, v 、 v' 、 v'' 相对于 $3d_{5/2}$, u 、 u' 、 u'' 对应于 $3d_{3/2}$. 由于许多 Ce 的共价化合物与混合价化合物有较为相似的 Core electron photoemission^[5], 所以 CeO_2 是共价化合物还是混合价化合物存在着争议. 醋酸根 Ac^- 的负电性比 O^{2-} 弱, 从化学上讲, Ac^- 倾向于更有可能与阳离子形成共价化合物. 如果 CeO_2 是共价化合物, CeAc_3 更可能是共价化合物. 在图 1 (b), 通过比较 CeAc_3 的 XPS 谱可以看到, CeAc_3 仅有一个明显的 C_1 双峰结构 (对应 $4f^1$ 终态结构). 从以上比较分析, 使我们相信 CeO_2 不是共价的, 而是三价和四价混合价化合物, 而在醋酸铈中 Ce 离子是单一的三价. 图 1 (c) 中, CeF_3 的 Ce 离子 3d 的 XPS 谱, A_1 和 C_1 (对应于 $4f^0$ 和 $4f^1$ 终态结构) 非常清楚, 而相对于 $4f^2$ 的 B_1 较为模糊. 与 CeO_2 不同, CeF_3 有三个不等距的自旋轨道分裂值, 这可能是由于 CeF_3 晶体中 Ce 离子周围的晶场扭曲或是离子的多重价态所造成. 从图 1 (a)、(c) 中峰值相对高度可以发现, 在 CeF_3 晶体中, $4f^1$ 所占的比重要比 CeO_2 中 $4f^1$ 所占比重大, 而 $4f^0$ 所占的比重却比 CeO_2 中 $4f^0$ 所占比重小. 也就是说, CeF_3 晶体中 Ce 离子也是三价和四价的混合价, 只不过 +3 价在 CeF_3 中所占比重多一些.

晶体生长过程中, 各种杂质离子不可避免地混入晶体. 由于杂质离子的离子半径相近, 往往取代了晶体正常晶格中的离子. 为了电荷平衡的要求, 在近邻的晶格会产生阳离子空位或阴离子空位. 如在卤碱化合物中, 高价金属离子杂质混入取代碱金属离子后, 形成了阳离子杂质-正离子缺位偶极子, 对于填隙卤离子 (H 心) 是一种主要陷阱, 能够使 F 心稳定^[6]. 又如在二价金属氟化物 BaF_2 中的 Ba^{2+} 被低价杂质取代, 会在邻近形成阴离子空位 (如 V_F) 而达到电荷补偿. 氧化物晶体锆酸铋中的 Ge^{3+} 被低价 Pb^{2+} 取代时也会出现类似情况^[7]. 这两种取代都会成为辐照诱导色心的先兆, 而破坏氟化物闪烁材料的发光性能. 因此, 在 CeF_3 晶体中非等价的阳离子的掺入 (四价、二价或一价) 也会引起同样的问题: 容易形成稳定色心, 导致辐照诱导光吸收, 降低光输出.

但是, 根据 XPS 研究, CeF_3 晶体中 Ce 离子可能是混合价态. 这表明, 当某些杂质进入晶体进行不等价取代, 造成晶体中电荷不平衡时, 能够被 Ce^{3+}/Ce^{4+} 或 Ce^{3+}/Ce^{2+} 比值的改变 (也称为电荷自补偿) 达到平衡, 因此避免了 Ce 离子空位 V_{Ce} 或 F 空位 V_F 的出现, 使 CeF_3 晶体具有较高的抗辐照能力. 与此相似的情况, 如在玻璃中掺 CeO_2 能大大增加玻璃的抗辐照硬度, 这可能也是由于在 V_{ray} 辐照下, 三价、四价的 Ce 互相转换而造成.

参 考 文 献

- [1] Anderson D F. IEEE Trans. Nucl. Sci. 1989, Ns-36 137.
- [2] Gao Ming, Feng Xiqi, Hu Guanqin, Yin Zhiwen. Nucl. Instr. Meth. 1994, A348 163.
- [3] Atsushi Fujimori, Sakura-mura, Niuhari-gun *et al*, Phys. Rev. Lett., 1984, 53 2518.
- [4] Kotani A, Mizuta H, Jo T *et al*, Solid State Commun., 1985, 53 805.
- [5] Rohler J, Wohleben D. Phys. Lett., 1984, 103A 220.
- [6] Conins J D, Carragher B O. Phys. Rev., 1981, B24 283.
- [7] Feng Xiqi, Cheng Chaoyang, Townsend P D. Chin. Phys. Lett., 1992, 9: 597.

STUDY ON RADIATION HARDNESS OF CeF_3 CRYSTAL

Hu Guanqin Feng Xiqi Xu Li Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract

The XPS of $Ce\ 3d$ electrons of CeF_3 crystal was studied in comparison with that of CeO_2 and $Ce(CH_3COO)_3$ powder. Results indicate that Ce ions in CeF_3 crystal may be mixed-valent. Based on the results, we discuss why CeF_3 crystal is high radiation damage resistant with the viewpoint of charge self-compensation.

Key words CeF_3 crystal, XPS, radiation damage