

芯飞睿技术参数十问 系列

浓度

浓度

一. 什么是晶体的掺杂浓度

晶体的掺杂浓度是指掺杂的稀土元素的质量占总质量的百分比。

二. 怎么表示

(1) 质量百分浓度 (质量分数, m/m) : 最常用。指每100克的溶液中所含溶质克数。质量百分浓度度=(溶质质量(g)/溶液质量(g))×100%=溶质质量(g)/(溶质质量(g)+溶剂质量(g))×100%

(2) 体积分数 (体积分数, V/V) : 常用于酒精和有机溶液。指每100毫升的溶液中所含溶质毫升数。体积分数=(溶质体积(mL)/溶液体积(mL))×100%=溶质体积(mL)/(溶质体积(mL)+溶剂体积(mL))×100%

(3) 百万分浓度 (ppm) : 指每1000克溶液所含的溶质质量 (以毫克计)。百万分浓度=溶质的质量(mg)/溶液的质量(kg)

(4) 质量摩尔浓度 (molality) : 指每1000克溶剂所含的溶质摩尔数。质量摩尔浓度=溶质摩尔数(mol)/溶剂质量(kg), 1 m = 1 mol/kg

(5) 体积摩尔浓度 (molarity, 通常简称摩尔浓度) : 每一升的溶液中, 所含溶质摩尔数。体积摩尔浓度=溶质摩尔数(mol)/溶液体积(L) 1 M = 1 mol/L 公式: $c(\text{溶液摩尔数的浓度 mol/L}) = n(\text{溶质 g}) / v(\text{溶液 ml})$

(6) 摩尔分率: 溶质摩尔数(mol)/溶液的量(mol)

(7) 质量浓度 (m/V) : 指每单位体积的溶液中, 溶质的质量。

三. 不同的浓度对晶体有什么影响

不同的掺杂浓度, 会对晶体的性能造成影响。当然, 不同的晶体的不同性能所需的最佳浓度也是不一样的, 下面以 Ce^{3+} 掺杂浓度对 $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$ 晶体闪烁性能的影响举例:

(1) 对光输出

光输出随 Ce^{3+} 掺杂浓度的变化如图所示, 其中CLYC: 0.3%Ce拥有最高的光输出, 但考虑到实验误差, 认为CLYC: 0.3% ~ 0.5%Ce的光输出基本保持一致, 约为20000 photons/MeV, 当 Ce^{3+} 掺杂浓度增加至1%时, CLYC的光输出降低至18000 photons/MeV。

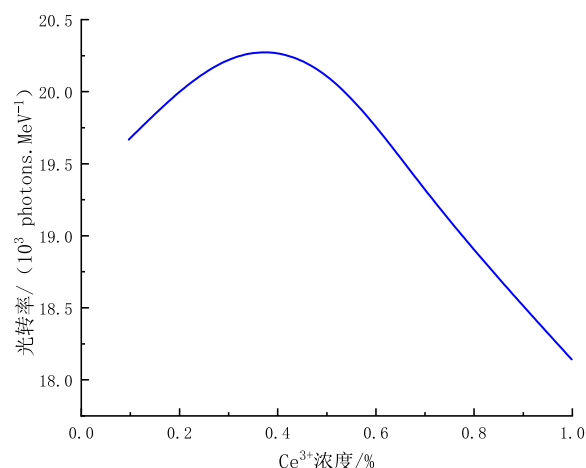


图1. 光输出随 Ce^{3+} 掺杂浓度的变化

(2) 透过光谱和吸收光谱

下图中展示了尺寸为 $\Phi 11\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的CLYC: 0.1% ~ 1%Ce样品的透过光谱和吸收光谱。在可见光波段范围, 5个样品的紫外截止吸收边都位于225nm, 透过率相差不大且在400nm以上波段均高于60%, 说明晶体的光学质量较好。CLYC: 0.1%Ce在345nm处出现了强且窄的吸收峰, 随着 Ce^{3+} 浓度的增加, 该吸收峰开始展宽为吸收平台, Ce^{3+} 掺杂浓度越高, 吸收平台越宽, 吸收强度也有所提高。在269nm和280nm处还出现了较弱的吸收峰。

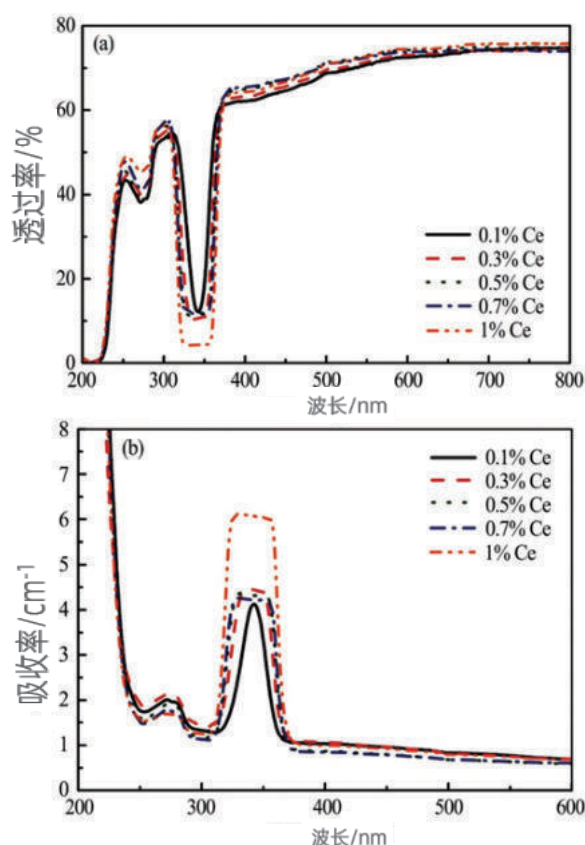


图2 样品的透过光谱和吸收光谱



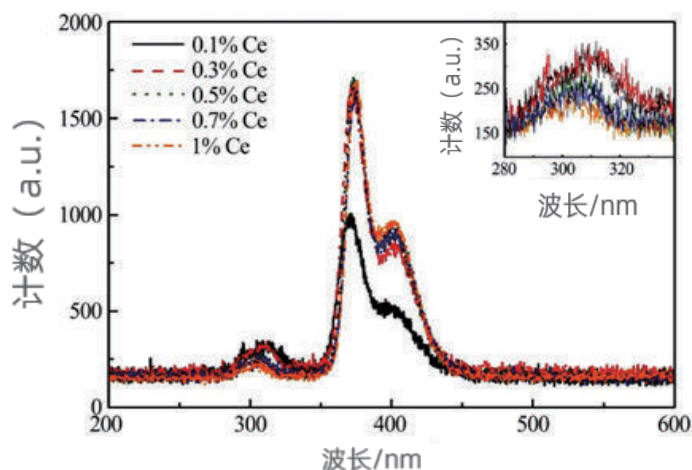


图3 X射线激发发射谱

采用坩埚下降法生长了 Ce^{3+} 掺杂浓度分别为0.1%，0.3%，0.5%，0.7%，1%（摩尔分数）的一系列CLYC晶体。晶体内部透明，没有包裹体。测试了5根晶体尺寸为 $\Phi 11\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的样品的光学和闪烁性能。这5个样品在400nm以上透过率高于60%，具有良好的光学特性。X射线激发发射谱显示，随着 Ce^{3+} 浓度的提高，芯价发光向短波长方向移动，且强度降低。在371nm和401nm处的 Ce^{3+} 的特征发光则无明显区别。0.1%Ce浓度的CLYC在662 keV时的能量分辨率比其他浓度的能量分辨率要差，掺杂0.5%Ce浓度的CLYC具有最佳的能量分辨率（~5.4%）。以 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 标样做参照，测得 Ce^{3+} 掺杂量0.3%~0.5%时具有~20000 photons/MeV的光输出， Ce^{3+} 增加至1%时，光输出降至18000 photons/MeV。因此认为，当 Ce^{3+} 掺杂浓度在0.3%~0.5%范围内都可以获得最佳的闪烁性能。

四. 分凝系数是如何定义的

从熔体中生长晶体时，溶质在固液两相中的浓度往往是不一样的，这种现象称为“分凝”，是自然界中很普遍的现象，因此引入“分凝系数”这个物理量。

若有固、液两相在恒定温度 T 下同时共存，每一部分的数量不增不减，整个系统达到热力学平衡，即严格地达到相图中所表示的液相和固相状态。溶质在固相中的浓度用 C_s 表示，在液相中的浓度为 C_L ，则有：

$$k_0 = \frac{C_s}{C_L}$$

称 k_0 为分凝系数，由于它反映的是溶液和固体共存的热力学平衡性质，又称为“平衡分凝系数”。平衡分凝系数 k_0 只决定于溶剂和溶质的性质，在溶质浓度很低的情况下可视为一常数。

常用的计算掺杂离子分凝系数的方法是将晶体初始部位的掺杂离子浓度与晶体生长初始阶段熔体中掺杂离子浓度的比值认为是掺杂离子在晶体中的有效分凝系数，而晶体生长初始阶段熔体中掺杂离子浓度近似认为是配料时的浓度。

五. 它是如何影响晶体浓度的

我们知道在某一时刻，“固液界面处”固相中的溶质浓度 $C_s(0)$ 和液相中的溶质浓度 $C_L(0)$ 之间存在关系式：

$$k_0 = \frac{C_s(0)}{C_L(0)}$$

因此该处 $C_L(0)$ 值直接影响接下来析出的固相，这时 $C_L(0)$ 成为了直接影响者。

六. 什么因素会造成晶体材料内部浓度的差异

对流：通常晶体生长在重力场中进行的，故溶液中总是有自然对流，为了使溶液中的溶质混合均匀，或是为了加速溶质传输，往往进行人为的搅拌，如晶体旋转、旋转坩埚等，因而经常有强迫对流。有强迫对流存在时，流动的流体不仅携带热量，而且携带溶质，因此对流必然影响溶液中的溶质浓度场。

七. 如何解决

ACRT(加速坩埚旋转技术)强迫对流：晶体生长过程中，界面前沿熔体中的对流强度远远超过非ACRT时的自然对流的强度，而且逆时针对流和顺针对流在界面前沿交替产生、发展和衰减，因而熔体中的溶质分布趋于均匀化，几乎形成了均一的浓度场。

当然，ACRT工艺参数的选择，例如柑涡转速变化的波形和具体的波形参数等，对晶体生长过程中的固液界面形状，特别是对最终晶体组分的偏析有着至关重要的影响。不当的参数甚至令ACRT起到相反的效果。

八. 为什么要测量晶体的浓度

在晶体生长过程中，由于掺杂离子在固相和液相的溶解度不一样，造成生长出的材料中掺杂离子分布的浓度与在熔体中的浓度是不同的，所以需要精密度高的方法确定晶体中掺杂离子的浓度。

九. 如何测试晶体的浓度

电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)可同时进行多元素测定，具有检测能力强、检出限低、精度高和基体效应小等优点，适合测量本实验晶体各离子的分凝系数。

实验原理

ICP-AES主要使用高频率交流电流通过感应线圈产生高频电磁场，工作物质在这样强的高频电磁场中电离而产生等离子体，在惰性气体中感应放电产生的等离子体作为需要测试的元素原子的激发光源，使不同的原子均处于激发态，当原子从激发态回到基态时，不同的原子会辐射出不同波长的电磁波，形成特征光谱，从而测量晶体中各元素的含量。得到的光谱特征波长可进行定性分析，发射强度对应元素的含量进行定量分析，光强与浓度的关系为：

$$I = aC^b$$

式中I为特征谱线的强度;a为与试样组成、形态及测定条件等有关的系数;b为自吸系数, $b \leq 1$ 。

实验中把晶体样品切割下来并洗净后，在玛瑙研钵中研磨成粉末后将其配成溶液用于测量。

ICP-AES分析要求样品处于溶液中。因此，可以简单地分析间隙水，在大多数情况下只需要稀释。然而，火成岩、沉积岩和沉积物必须溶解。这可以通过使用HF、HNO₃和HCl酸的联合酸侵蚀来实现，或者通过LiBO₂通量融合技术类似于用于XRF制备的技术。除了对常规船上工作有些危险（因为HF的高反应性），酸腐蚀无法为Si生成一致和可靠的数据，因为它会在HF存在的情况下挥发。酸消解过程还经常导致对难熔元素（如Ti、Cr和Zr）的分析不完整，因为它们的主矿物通常难以溶解。

通量融合方法用于决议有几个原因：(1)更安全，因为不涉及HF；(2)它是一种完全溶解技术，可以测定所有元素，包括Si等难熔元素；(3)所得溶液的组成（或基质）相似，因为它们受LiBO₂助熔剂的存在支配；(4)该溶液在稀HNO₃酸中稳定。

十. 有直接的测试的仪器吗

有，icp-aes分析仪(atomic emission spectrometer)。主要用于无机元素的定性及定量分析，ICP-AES电感耦合原子发射光谱仪作为一种大型精密的无机分析仪器。广泛地应用于稀土分析、贵金属分析、合金材料、电子产品、医药卫生、冶金、地质、石油、化工、商检以及环保等部门

与其它光学分析仪器方法相比 ICP-AES 方法具有以下几个明显的优势：

(1) 分析速度快

ICP-AES法干扰低时间分布稳定线性范围宽能够一次同时读出多种被测元素的特征光谱同时对多种元素进行定量和定性分析 一般一个样品分析5 个元素 3 分钟就可以完成。

(2) 检出限低分析灵敏度高

(可检出ng/ml级含量)。

(3) 分析准确度和精密度较高。

ICP-AES 法是各种分析方法中干扰较小的一种，一般情况下其相对标准偏差<10%，当分析物浓度超过100倍检出限时，相对标准偏差<1%。

(4) 测定范围广

可以测定几乎所有紫外和可见光区的谱线，被测元素的范围大，一次可以测定几十个元素。

(5) 分析动态范围小

(工作曲线的直线范围可达4-5个数量级)。

(6) 基体效应小

能够进行定性及定量分析，能实现一次进样多元素同时分析，分析软件及数据处理系统便于操作，功能强大。控制及数据处理系统：中文软件、Windows系统界面操作、使用十分方便，大大提高了分析效率。

◇ 可编辑的分析条件和分析数据文件

◇ 可创建定量分析和定性分析必须的测量条件

◇ 可完成定量和定性分析



- ◇ 可处理和确定从各种分析中获得的数据
 - ◇ 具有控制等离子点火、灭火、波长定位等多项功能
 - ◇ 可脱机使用软件，随时查看数据库资料，修改参数
- 主要用于微量元素的分析，可分析的元素为大多数的金属和硅、磷、硫等少量的非金属，共72种。广泛地应用于质量控制的元素分析，超微量元素的检测，尤其是在环保领域的水质监测。还可以对常量元素进行检测，例如组分的测量中，主要成分的元素测定。

参考文献

- [1]<https://baike.baidu.com/item/%E6%B5%93%E5%BA%A6/1143380>
- [2]王绍涵，吴云涛，李焕英，史坚，郑普，任国浩. Ce^{3+} 掺杂浓度对 Cs_2LiYCl_6 晶体闪烁性能的影响.《中国稀土学报》第38卷第6期
- [3]<https://max.book118.com/html/2017/0926/135007056.shtml>
- [4]<https://max.book118.com/html/2017/0926/135007056.shtml>
- [5]刘俊成.ACRT强迫对流对定向凝固过程传热传质的影响.《自然科学进展》
- [6]汪瑞.掺钕铝酸钪和掺镱铝酸钪激光晶体生长及性能研究.暨南大学
- [7]黄杏彬. 钪掺杂硅酸钪晶体的生长及性能研究.暨南大学
- [8]<https://baike.baidu.com/item/icp-aes%E5%88%86%E6%9E%90%E4%BB%AA/5194975>



有什么问题请联系我们的
技术工程师，在线为
您解答



了解更多资讯，请关
注我们的公众号--上海
芯飞睿科技有限公司

