

BaO 或 La₂O₃ 替代 Al₂O₃ 对 Ce³⁺ 掺杂 SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Gd₂O₃ 玻璃光谱性能的影响

何晓明^{1,2} 陈丹平² 余昺赜¹ 任国浩³ 阎晓娜¹

¹上海大学物理系, 上海 200444

²中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

³中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800

摘要 研制了 Gd₂O₃ 摩尔分数可达 30%、掺 Ce³⁺ 的 SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Gd₂O₃ 系统、高密度闪烁玻璃。研究了用 BaO 和 La₂O₃ 取代 Al₂O₃ 时玻璃的吸收光谱和荧光光谱等性能的变化,发现 BaO 在摩尔分数为 10% 时有着最佳的荧光性能,同时 BaO 或 La₂O₃ 取代量的增加会使得激发谱和发射谱的峰值波长红移。在 X 射线激发下,该玻璃表现出闪烁性能,闪烁发光的中心波长比 330 nm 波长紫外光激发下的荧光中心波长红移了 40 nm,显示了闪烁发光与荧光发光有着不同的发光机理。

关键词 材料;闪烁玻璃;光谱性能;闪烁性能;硼硅酸盐玻璃

中图分类号 TQ171.1⁺2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0516001

Effects of Substitution of Al₂O₃ by BaO or La₂O₃ on Spectral Properties of Ce³⁺-Doped SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Gd₂O₃ Glasses

He Xiaoming^{1,2} Chen Danping² Yu Bingkun¹ Ren Guohao³ Yan Xiaona¹

¹Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China

²Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

³Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract Ce³⁺-doped scintillating glasses with up to 30% (mole fraction) Gd₂O₃ and high density in the system SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Gd₂O₃ have been prepared. Absorption and fluorescence properties of substitutions of Al₂O₃ by BaO and La₂O₃ have been investigated. Optimum luminescent intensity and absorption in these glasses is detected when the mole fraction of BaO is 10%. Meanwhile, substitutions of Al₂O₃ by BaO or La₂O₃ also lead to the red shift of the emission and excitation peak. Scintillating performance are shown under X-ray irradiation, but the result shows that the peak wavelength red shifts 40 nm compared with the peak of emission spectra under 330 nm ultraviolet light excitation suggests the different mechanism between fluorescence and scintillating light.

Key words materials; scintillating glasses; spectra performance; scintillating performance; borosilicate glass

OCIS codes 160.2750; 300.1030; 300.2530; 300.6560

1 引 言

近年来随着高能物理、核物理等的快速发展,特别是随着正电子发射断层扫描仪(PET)等核医疗设备的发展,对高性能闪烁材料有了更加迫切的需要。

闪烁材料主要包括闪烁晶体^[1]、闪烁陶瓷、闪烁玻璃^[2]和有机闪烁体。而闪烁玻璃具有制备容易、价格便宜、易于大块以及大批量生产的优点,特别是 Ce³⁺ 掺杂的高 Gd₂O₃ 玻璃有着大于 5.0 g/cm³ 的

收稿日期: 2010-11-23; 收到修改稿日期: 2010-12-16

基金项目: 国家自然科学基金(60878043, 50911140475)资助课题。

作者简介: 何晓明(1986—),男,硕士研究生,主要从事光学玻璃方面的研究。E-mail: xmheo7@163.com

导师简介: 陈丹平(1960—),男,研究员,主要从事光学玻璃方面的研究。E-mail: D-chen@mail.siom.ac.cn

(通信联系人)

高密度和较好的发光性能,被认为是一种有潜在应用前景的闪烁玻璃,因此近年来受到了广泛重视和兴趣^[3~5]。对于这种玻璃,Ce³⁺的发光是由4f-5d能级跃迁产生的^[6~8],具有纳秒量级的发射时间(10~100 ns),可用于快速事件的探测。虽然含Gd₂O₃的硼酸盐或磷酸盐玻璃中存在Gd³⁺→Ce³⁺能量传递,使得Ce³⁺的发光增强^[3,5],但是,相比于闪烁晶体,目前的高Gd₂O₃玻璃存在的最大问题仍然是在高能射线的辐射下发光效率不够高,还需要不断地提高其闪烁性能。提高Ce³⁺掺杂的高Gd₂O₃玻璃的发光效率最主要的途径是改善玻璃的组成。由于密度是闪烁玻璃的重要性能,所以在文中,采用高原子量的BaO和La₂O₃取代Al₂O₃,在确保不降低玻璃的密度的基础上,重点探讨了取代前后,玻璃组成与吸收性能、荧光性能的关系,并对其闪烁性能进行了初步的探讨。

2 实 验

摩尔分数制备组分: $m_{\text{SiO}_2} : m_{\text{B}_2\text{O}_3} : m_{\text{Al}_2\text{O}_3} : m_{\text{BaO}} : m_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 15 : 35 : (20 - X) : X : 30$ ($X = 0, 5, 7.5, 10, 12.5, 15$)以及 $m_{\text{SiO}_2} : m_{\text{B}_2\text{O}_3} : m_{\text{Al}_2\text{O}_3} : m_{\text{La}_2\text{O}_3} : m_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 15 : 35 : (20 - Y) : Y : 30$ ($Y = 0, 5, 7.5, 10$)的两个系列的玻璃。实验所用的原料分别是分析纯的SiO₂, H₃BO₃, Al(OH)₃, Gd₂O₃, BaCO₃, La₂O₃等化学试剂。按配比先精确称量20 g原料,再加入质量分数为1%的CeO₂充分混合后,放入氧化铝坩埚中,在1400 ℃的电炉中熔融均化1 h后,将玻璃熔体浇铸在不锈钢板上并用另一块钢板轻压,得到块状透明玻璃。随后将玻璃在650 ℃的退火炉中保温退火1 h,最后随炉冷却至室温。经X射线检测,样品为非晶态。样

品经研磨和抛光成10 mm×5 mm×2 mm的尺寸后用于性能表征。采用Jasco V-570型光谱仪来测量紫外-可见吸收光谱,采用Jasco FP-6500型荧光分光计来测量紫外-可见区的荧光光谱。X射线激发下的闪烁性能是通过一个X射线源和一个光电倍增管(X射线管电压70 kV,管电流3 mA;光电倍增管电压900 V)来检测。

3 实验结果与讨论

在工作中,采用了BaO或La₂O₃来取代Al₂O₃,这样可以保证玻璃的密度在4.8~4.9 g/cm³的范围。随着BaO的含量增加,玻璃稳定性逐渐下降,变得容易失透,当BaO的摩尔分数大于15%时,已经难以得到透明的样品。而当La₂O₃的摩尔分数大于10%时,原料的熔化温度已经超过1600 ℃这一高温炉的上限温度。图1为用BaO或La₂O₃取代Al₂O₃样品的吸收光谱,由图1可知,随着BaO或La₂O₃的含量的增加,350 nm附近吸收系数并不是单调递增或递减,而是在BaO或La₂O₃摩尔分数为10%时最低。图2为用BaO或La₂O₃取代Al₂O₃样品后玻璃的荧光激发谱($\lambda_{\text{em}} = 330$ nm)和发射谱($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm),由图可知随着BaO或La₂O₃的含量的增加,激发谱和发射谱强度先增加接着又降低,并且在BaO或La₂O₃摩尔分数为10%时最高。通常,Ce在玻璃中可能存在有三价和四价两种价态,Ce³⁺离子的吸收和发光来源于Ce³⁺的4f-5d^[6,9]跃迁,在玻璃中通常是紫外和蓝色发光,Ce⁴⁺离子的吸收和发光通常位于较长的波长,产生红色发光,本实验没有测试到Ce⁴⁺离子的吸收和发光。图3为摩尔分数为10%BaO的玻璃掺和未掺Ce³⁺玻璃的

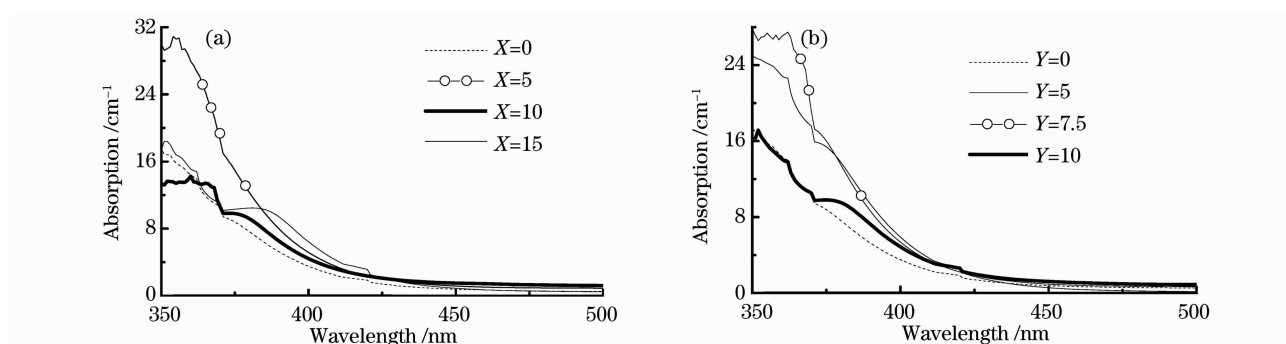


图1 玻璃的吸收光谱。(a) $m_{\text{SiO}_2} : m_{\text{B}_2\text{O}_3} : m_{\text{Al}_2\text{O}_3} : m_{\text{BaO}} : m_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 15 : 35 : (20 - X) : X : 30$ ($X = 0, 5, 10, 15$),

(b) $m_{\text{SiO}_2} : m_{\text{B}_2\text{O}_3} : m_{\text{Al}_2\text{O}_3} : m_{\text{La}_2\text{O}_3} : m_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 15 : 35 : (20 - Y) : Y : 30$ ($Y = 0, 5, 7.5, 10$)

Fig. 1 Absorption spectra of the glass samples. (a) $m_{\text{SiO}_2} : m_{\text{B}_2\text{O}_3} : m_{\text{Al}_2\text{O}_3} : m_{\text{BaO}} : m_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 15 : 35 : (20 - X) : X : 30$

($X = 0, 5, 10, 15$), (b) $m_{\text{SiO}_2} : m_{\text{B}_2\text{O}_3} : m_{\text{Al}_2\text{O}_3} : m_{\text{La}_2\text{O}_3} : m_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 15 : 35 : (20 - Y) : Y : 30$ ($Y = 0, 5, 7.5, 10$)

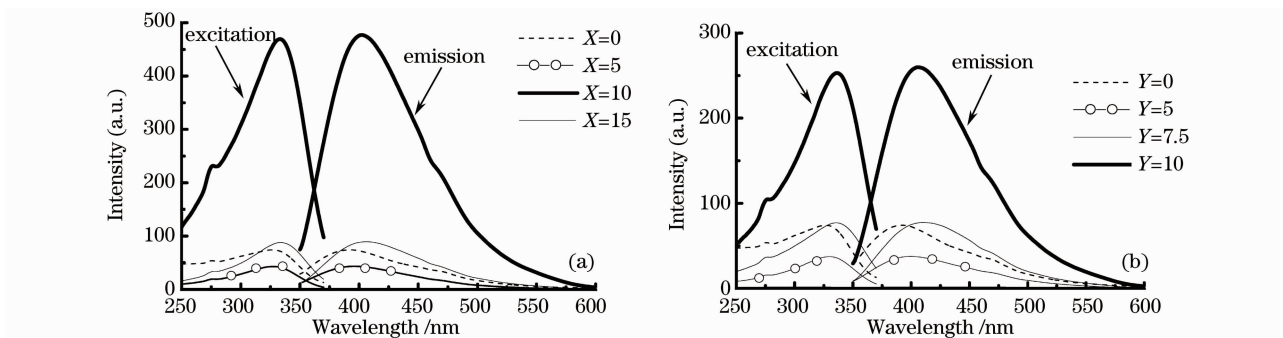


图 2 玻璃样品的激发谱($\lambda_{em}=330\text{ nm}$)和发射谱($\lambda_{ex}=400\text{ nm}$)。(a) $m_{\text{SiO}_2}:m_{\text{B}_2\text{O}_3}:m_{\text{Al}_2\text{O}_3}:m_{\text{BaO}}:m_{\text{Gd}_2\text{O}_3}=15:35:$

$(20-X):X:30(X=0,5,10,15)$, (b) $m_{\text{SiO}_2}:m_{\text{B}_2\text{O}_3}:m_{\text{Al}_2\text{O}_3}:m_{\text{La}_2\text{O}_3}:m_{\text{Gd}_2\text{O}_3}=15:35:(20-Y):Y:30(Y=0,5,7.5,10)$

Fig. 2 Excitation ($\lambda_{em}=330\text{ nm}$) and emission ($\lambda_{ex}=400\text{ nm}$) spectra of the glass samples. (a) $m_{\text{SiO}_2}:m_{\text{B}_2\text{O}_3}:m_{\text{Al}_2\text{O}_3}:m_{\text{BaO}}:$

$m_{\text{Gd}_2\text{O}_3}=15:35:(20-X):X:30(X=0,5,10,15)$, (b) $m_{\text{SiO}_2}:m_{\text{B}_2\text{O}_3}:m_{\text{Al}_2\text{O}_3}:m_{\text{La}_2\text{O}_3}:m_{\text{Gd}_2\text{O}_3}=15:35:(20-Y):Y:30(Y$

$=0,5,7.5,10)$

吸收光谱,由图可知掺 Ce³⁺ 离子后,玻璃的吸收边往长波方向红移了 70 nm 左右,可以推测这部分光吸收强度的增加是来源于 Ce³⁺ 的 4f-5d 吸收。

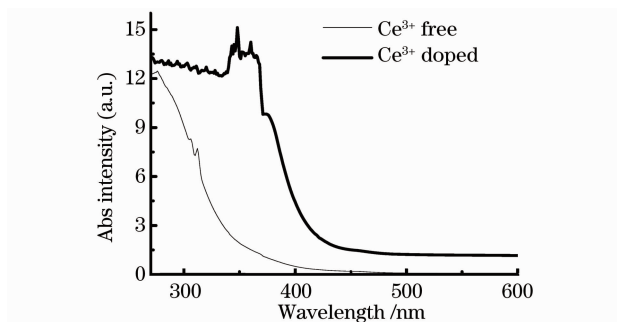
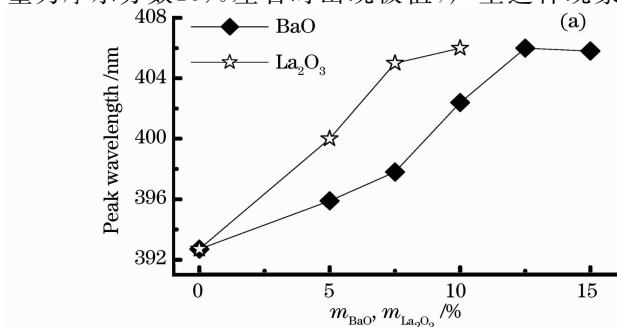


图 3 摩尔分数为 10% BaO 的玻璃掺和未掺 Ce³⁺ 玻璃的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of the glass sample [10% (mole fraction) BaO] before and after Ce³⁺ doping

在图 1 和图 2 中都观察到了随着 BaO 取代 Al₂O₃ 量的增加,玻璃的发光强度和吸收边在取代量为摩尔分数 10% 左右时出现极值,产生这种现象



的原因可能是由于 BaO 作为一种碱土金属,碱土金属掺入硼硅酸盐玻璃中会导致 B 的周围的配位数发生变化^[10],当 BaO 取代 Al₂O₃ 后,低取代量时导致玻璃中的 BO₃ 转变为 BO₄,减少玻璃中的非桥氧,高取代量时导致玻璃中的 BO₄ 转变为 BO₃,增加玻璃中的非桥氧,由此使得 Ce 的次近邻环境产生了变化。

图 4 为闪烁玻璃的发射谱和激发谱的峰值波长与 BaO 或 La₂O₃ 掺入量关系图,由图可知,随着 BaO 或 La₂O₃ 掺入量增加,闪烁玻璃的发射谱和激发谱的峰值波长往长波方向移动。一个原因是上述的玻璃结构的变化,另外就是 Ba 和 La 的原子序数都比 Al 大,电子云密度高,外层电子受内层电子的屏蔽,Ba 和 La 离子相对玻璃中其它阳离子其提供电子的能力较强,Ba 和 La 离子的加入会对 Ce³⁺ 离子产生 Nephelauxetic 电子云膨胀效应^[11],这一效应主导了 Ce³⁺ 离子的 4f-5d 能级差降低,从而导致闪烁玻璃的发射谱和激发谱的峰值波长的红移。

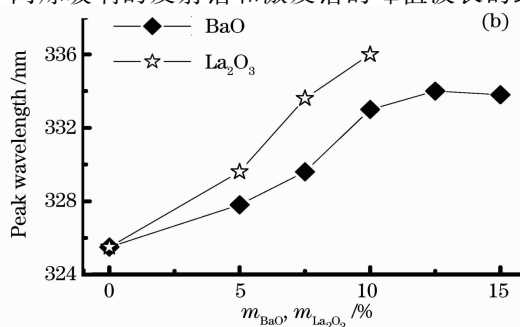


图 4 玻璃的(a)发射谱峰值波长掺 BaO 或 La₂O₃ 量的关系图和(b)激发谱峰值波长掺 BaO 或 La₂O₃ 量的关系图

Fig. 4 Analyses of relation between the emission peak wavelength and BaO or La₂O₃ content. (a) the peak wavelength of emission spectra versus the content of BaO or La₂O₃, (b) the peak wavelength of excitation spectra versus the content of BaO or La₂O₃

图 5 为 $m_{\text{BaO}}=0$ 或 $m_{\text{La}_2\text{O}_3}=0$ 玻璃在 X 射线激发下归一化的闪烁性能以及 330 nm 紫外光激发下的荧光性能。该图证实了该玻璃在 X 射线激发下可以产生较强的闪烁性能。另外,还有一个值得注意的是 X 射线激发下的发光中心波长在 430 nm 左右,而在 330 nm 紫外光的激发下的荧光的中心波长在 390 nm 左右,有着 40 nm 的红移。通常来说荧光的发光是由于发光中心电子吸收能量而跃迁至激发态后返回到基态的过程中以光子的形式放出能量,而闪烁发光的物理过程则可以概括为吸收、迁移和发射三个阶段,首先是闪烁玻璃吸收 X 射线后产生激子(电子-空穴对);然后是激子的能量被发光中心俘获,发光中心被激发;最后是处于激发态的发光中心发射出紫外-可见光(即闪烁光)后返回到基态^[12]。这一实验结果证实了荧光的发光机理与 X 射线激发下闪烁发光有着不同的机理,也许反映了在玻璃中只有一些处于特定环境、可以产生长波长发光的 Ce^{3+} 离子才容易显示出闪烁发光。另外由于玻璃对紫外激发光有着较强的吸收而 X 射线对玻璃有着很强的穿透能力,因此荧光的发光基本上是表面发光,自吸收小;而 X 射线激发下的闪烁发光则是体发光,玻璃对于体发光产生的短于吸收端波长的光会有自吸收,这也可能是发光中心红移的部分原因。这是一个新现象,需要进一步细致的研究。

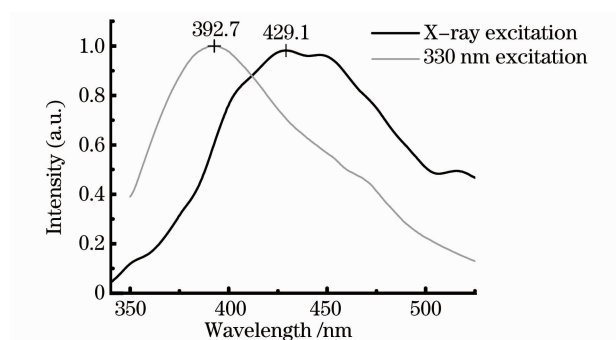


图 5 $m_{\text{BaO}}=0$ 或 $m_{\text{La}_2\text{O}_3}=0$ 玻璃在 X 射线激发下的闪烁性能以及 330 nm 激发下的荧光性能

Fig. 5 X-ray and 330 nm excited emission spectra of the glass sample ($m_{\text{BaO}}=0$ or $m_{\text{La}_2\text{O}_3}=0$)

4 结 论

本文制备了掺 Ce^{3+} 的 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 系统的高密度玻璃,证实了该玻璃在 X 射线激发下有着闪烁性能,并且闪烁发光与荧光发光有着不同

的发光机理。研究了用 BaO 和 La_2O_3 取代 Al_2O_3 时玻璃的光谱性能的变化,实验结果说明在 BaO 摩尔分数大于 15% 时难以形成玻璃,而 La_2O_3 的摩尔分数大于 10% 时,升高熔制温度至 1600 °C 后仍然不能熔融成玻璃。随着 BaO 取代量的增加, Nephelauxetic 电子云膨胀效应导致了玻璃的激发谱和发射谱的峰值波长红移。同时,在 BaO 的摩尔分数含量为 10% 时玻璃有着最佳的荧光性能和吸收性能。

参 考 文 献

- 1 Cao Dunhua, Li Yongjian, Zhao Guangjun *et al.*. Investigation on the self-absorption of Ce^{3+} : YAP crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(12): 3463~3466
曹顿华, 刘永建, 赵广军等. 掺铈钨酸钇闪烁晶体自吸收问题研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(12): 3463~3466
- 2 Fan Sijun, Yu Chunlei, He Dongbing *et al.*. Physical, chemical and spectroscopic properties of radio-photoluminescent glass[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 1872~1877
凡思军, 于春雷, 何冬兵等. 辐射光致发光玻璃物化性能及光谱性质研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 1872~1877
- 3 S. Baccaro, R. Dall'igna, P. Fabeni *et al.*. Ce^{3+} or Tb^{3+} doped phosphate and silicate scintillating glasses[J]. *J. Lumin.*, 2000, **87-89**: 673~675
- 4 M. Nikl, K. Nitsch, E. Mihokova *et al.*. Efficient radioluminescence of the Ce^{3+} -doped Na-Gd phosphate glasses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(14): 2159~2161
- 5 J. A. Mares, M. Nikl, K. Nitsch *et al.*. A role of Gd^{3+} in scintillating processes in Tb-doped Na-Gd phosphate glasses[J]. *J. Lumin.*, 2001, **94-95**(2-4): 321~324
- 6 J. Fu, J. M. Parker, R. M. Brown *et al.*. Compositional dependence of scintillation yield of glasses with high Gd_2O_3 concentrations[J]. *J. Non-Cryst. Solids.*, 2003, **326-327**(1): 335~338
- 7 Bai Shengmao, Wang Jing, Miao Hongli *et al.*. Luminescence properties of the $\text{Y}_{3-x-y}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors for white light emitting diodes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1402~1405
白生茂, 王晶, 苗洪利等. 用于白光 LED 的 $\text{Y}_{3-x-y}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉发光特性研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1402~1405
- 8 Dunhua Cao, Guangjun Zhao, Qin Dong *et al.*. Effects of annealing on luminescence efficiency of large-size YAG: Ce^{3+} crystal grown by temperature gradient techniques[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2010, **8**(2): 199~201
- 9 S. Baccaro, A. Ceciliaa, G. Chen *et al.*. Effect of γ irradiation on optical properties of Ce^{3+} -doped phosphate and silicate scintillating glasses[J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2002, **63**(3-6): 231~234
- 10 H. Li, Y. Su, L. Li *et al.*. Raman spectroscopic study of gadolinium (III) in sodium-aluminoborosilicate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids.*, 2001, **292**(1-3): 167~176
- 11 J. Bei, G. Qian, X. Liang *et al.*. Optical properties of Ce^{3+} -doped oxide glasses and correlations with optical basicity [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42**(7): 1195~1200
- 12 S. E. Derenzo, M. J. Weber, E. Bourret-Courchesne *et al.*. The quest for the ideal inorganic scintillator [J]. *Nucl. Instr. And Meth. A*, 2003, **505**(1-2): 111~117