

# 铈掺杂高钐镱氧化物玻璃制备和光谱性能

杨 斌 张约品 徐 波 夏海平

(宁波大学光电子功能材料实验室, 浙江 宁波 315211)

**摘要** 实验中采用高温熔融法制备了一系列高钐镱硼硅酸盐新型玻璃体系样品,研究了这种新型玻璃体系的玻璃形成区,测量了样品的玻璃稳定性和密度。结果表明,玻璃体系的玻璃形成区较广,玻璃稳定性良好(析晶温度与转变温度的差为 262 °C),且玻璃样品的密度达到 5 g/cm<sup>3</sup>。以此种玻璃体系作为基质掺入 Ce<sup>3+</sup> 离子,测量其透过光谱、激发光谱、发射光谱、X 射线激发发射光谱以及 Gd<sup>3+</sup> 离子的衰减时间。结果表明,玻璃的透过性能适合 Ce<sup>3+</sup> 离子的掺杂,并且 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对闪烁体发光都具有积极的影响,同时研究了 Gd<sup>3+</sup> 离子和 Ce<sup>3+</sup> 离子的能量传递机理及最佳能量传递掺杂摩尔比。从玻璃的物理性能和光谱性能考虑,这种闪烁玻璃系统具有广泛应用于高能物理材料中的一些潜力。

**关键词** 材料;闪烁玻璃;光谱分析;钐镱硼硅酸盐;高密度

**中图分类号** TN204 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.0216001

## Preparation and Optical Properties of Ce<sup>3+</sup>-Doped High Lutetium-Gadolinium Oxide Glasses

Yang Bin Zhang Yuepin Xu Bo Xia Haiping

(Laboratory of Photo-Electronic Material, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

**Abstract** A kind of high lutetium-gadolinium borosilicate glass is prepared by high temperature melting method at different temperatures. Formation range of this glass system is experimentally studied and their density and thermal stability is measured. It is found that the glass phase is wide, and the glass has well thermal stability as well as high density that is up to 5 g/cm<sup>3</sup>. The transmission, emission, excitation spectra, emission spectra under X-ray excitation and decay curves of Gd<sup>3+</sup> ions of Ce<sup>3+</sup>-doped glass are measured. The results show that the transmission performance of glass is appropriate for Ce<sup>3+</sup> ion doping, and both Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have a positive influence on scintillator emission. Gd<sup>3+</sup> ion and Ce<sup>3+</sup> ion energy transfer mechanism and the doping concentration for best energy transfer are studied. Considering the physical properties and optical properties of glass, the scintillation glass system has a certain potential applications in high-energy physics material.

**Key words** materials; scintillating glasses; spectral analysis; lutetium-gadolinium borosilicate glass; high density

**OCIS codes** 160.2750; 160.4760; 300.6540; 160.5470

## 1 引 言

随着人类活动领域的扩大和科学技术水平的提高,尤其是在高能物理、核物理、地球物理、核医学和工业探测等领域应用上的需求不断增长,极大推动

了新型高密度闪烁晶体与玻璃的研究<sup>[1]</sup>。闪烁玻璃由于具有成本低廉、加工方便、组成与体积易于调整等优点而引起广大材料及物理研究人员的兴趣和重视<sup>[2]</sup>。

**收稿日期**: 2012-07-19; **收到修改稿日期**: 2012-09-03

**基金项目**: 国家自然科学基金(50972061,51272109,61275180)、浙江省自然科学基金(Z4110072,R4100364)、核探测与核电子学国家重点实验室(中国科学院高能物理研究所和中国科学技术大学)、宁波大学王宽诚幸福基金和浙江省重中之重学科开放基金资助课题。

**作者简介**: 杨 斌(1988—),男,硕士研究生,主要从事光电子功能材料、光学玻璃等方面的研究。

E-mail: yangbin3007@126.com

**导师简介**: 张约品(1968—),男,研究员,主要从事光电子功能材料、光学玻璃等方面的研究。

E-mail: zhangyuepin@nbu.edu.cn(通信联系人)

一种好的闪烁体,应该具有高的光输出、快的闪烁速度(即短的衰减时间)、高的密度和优良的抗辐照性能等优点<sup>[3]</sup>。所以具有高密度,透紫外与可见光且可望具有很好闪烁性能的重金属氧化物玻璃是人们所看好的高密度闪烁玻璃的发展方向<sup>[4]</sup>。

Ce<sup>3+</sup>离子由于其独特的电子构型及其允许电偶极跃迁,具有纳秒级的衰减时间且光产额较高,故Ce<sup>3+</sup>离子掺杂闪烁玻璃具有应用在高能物理、核医学和新一代的电磁量能器中的潜力。在此背景下Ce<sup>3+</sup>离子掺杂闪烁玻璃得到了广泛的研究,取得了一定的研究成果<sup>[5]</sup>。但是相对于应用到实际中其在光产额和密度方面还存在着一定的差距,所以提高玻璃闪烁体的密度和光产额是接下来的研究重点。

硼硅酸盐玻璃中钷的引入既可提高玻璃的密度,又对掺Ce<sup>3+</sup>离子玻璃闪烁体的发光具有促进作用。在Gd<sup>3+</sup>掺杂摩尔分数为40%时,玻璃密度可达到5.45 g/cm<sup>3</sup>,但当掺杂浓度高于15%摩尔分数时Gd<sup>3+</sup>会产生浓度猝灭,降低了发光强度<sup>[6]</sup>,导致密度的进一步提高是以降低发光效率为代价的。因此,考虑在钷硼硅酸盐玻璃中引入另外一种重金属——钨<sup>[7,8]</sup>,在提高闪烁玻璃密度的同时,不影响玻璃闪烁体的发光强度。

设计了SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为

表1 玻璃样品组成及密度

Table 1 Compositions and densities of the glass samples

No.	Compositions of glass / (mole fraction, %)	Density / (g·cm <sup>-3</sup> )
1	25SiO <sub>2</sub> -34B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.91
2	25SiO <sub>2</sub> -29B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.13
3	25SiO <sub>2</sub> -24B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.34
4	25SiO <sub>2</sub> -34B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.83
5	25SiO <sub>2</sub> -24B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.47
6	25SiO <sub>2</sub> -30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.08
7	30SiO <sub>2</sub> -39B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.06
8	30SiO <sub>2</sub> -39B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.84
9	25SiO <sub>2</sub> -29.5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.5Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.10
10	25SiO <sub>2</sub> -28.5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1.5Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.17
11	25SiO <sub>2</sub> -28B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.19

所有性能测试都是在常温下进行。密度是用阿基米德悬浮法测定;紫外-可见透射光谱用Perkin-Elmer Lambda35光谱仪测试;发射光谱、激发光谱用Hitachi F-4500型荧光分光光度计测试;测试玻璃转变温度 $T_g$ 和析晶温度 $T_x$ 采用差热分析法(DTA),用PERKIN-ELMER7 Series热分析系统测量;测试X射线激发的发射光谱的测试条件为:X光管高压为60 KV,光电倍增管(PMT)的高压为

Ce<sup>3+</sup>掺杂的基质,测试了玻璃的密度、稳定性、透射光谱、发射光谱、激发光谱及部分闪烁性能,研究了高钷钨硼硅酸盐玻璃体系的玻璃形成区及玻璃稳定性,在此基础上研究了Ce<sup>3+</sup>的发光性能。

## 2 实 验

实验中以SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为基质系统,原料均为分析纯试剂,其中B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>引入,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以Al(OH)<sub>3</sub>引入,Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以CeF<sub>3</sub>引入,其他原料均以原氧化物形式引入。

以每个样品总重20 g计算各种原料在实验样品中的质量,然后用天平分别称量。在原料中加入0.05 g的铝粉,以保证在还原气氛下熔制。原料放入玛瑙研钵体充分研磨、混合后加入到刚玉坩埚中。为了尽量减少在高温熔融时与空气的接触,将刚玉坩埚加盖后放入已升温到1560℃的硅钨棒电炉中,保温30 min后倒入预热过的铸铁模中,在转变温度附近退火2 h,让其随炉自然冷却至常温,取出样品。在研究玻璃形成区的基础上取出表1所列11组样品,将样品加工成10 mm×10 mm×4 mm,两大面进行抛光处理,用于密度、紫外-可见透射性能、紫外激发光谱、发射光谱及部分闪烁性能的测量。

800 V;Gd<sup>3+</sup>发光衰减时间在氢灯脉冲激发下进行测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 玻璃的形成区

通过多次对于该玻璃基质系统的制备及研究,得出了该玻璃在1560℃以下的玻璃形成区:按照摩尔分数计算,该玻璃基质系统中SiO<sub>2</sub>为0~50%;

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 大于 20%；Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 0~35%；Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 0~40%，同时 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔分数和不超过 35%，在上述范围内均可形成完全透明的玻璃基质。在此玻璃体系中引入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，可起中间体作用，用于提高稀土氧化物的溶解度，改善玻璃结构和增加玻璃的化学稳定性<sup>[6]</sup>。

### 3.2 玻璃样品的密度及玻璃稳定性

由表 1 可知所有玻璃样品的密度随着 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的升高而增大。大部分样品的密度都大于 5 g/cm<sup>3</sup>，而且样品 5 的密度达到了 5.47 g/cm<sup>3</sup>。闪烁玻璃的密度增大能显著提高闪烁玻璃的 X 射线的吸收截面，降低闪烁体的辐射长度，同时能改善图像的信噪比<sup>[9]</sup>。

材料的玻璃稳定性可表征为

$$\Delta T = T_x - T_g, \quad (1)$$

$\Delta T$  越大表示材料的玻璃稳定性越好<sup>[10]</sup>。测量了样品 2 的  $T_x$ 、 $T_g$  和  $\Delta T$  的值，如图 1 所示。由图 1 可知， $T_x=957\text{ }^\circ\text{C}$ ， $T_g=695\text{ }^\circ\text{C}$ ，即  $\Delta T=262\text{ }^\circ\text{C}$ ，三者均大于已发表的同类玻璃体系，故高钷钨硼硅酸盐玻璃具有良好的玻璃稳定性。

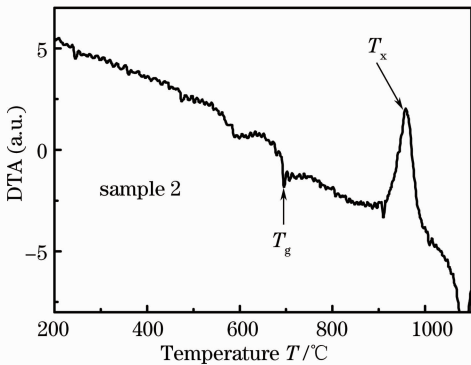


图 1 样品 2 的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curve of sample 2

### 3.3 透过光谱

图 2 为玻璃样品的透过光谱。由图 2 可知，除样品 6 的截止波长为 316 nm 外，其他样品的透过光谱相似且截止波长均在 350 nm 左右，相比于样品 6 产生了明显的红移，比较玻璃的组份可以知道这是由于 Ce<sup>3+</sup> 离子的 5d-4f 的电子跃迁吸收所造成的<sup>[11]</sup>。

由图 2 可知，随着 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加玻璃样品的截止波长也发生了红移。这是由于玻璃光碱度的增加引起的。随着 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加，玻璃中氧原子提供的电子云密度增加，这使得 Ce<sup>3+</sup> 的 5d 能级下降，而 4f 电子由于 5d 电子屏蔽

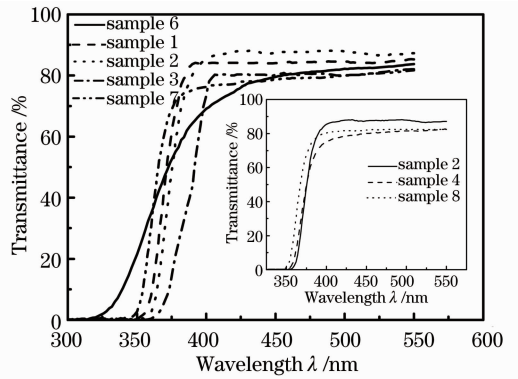


图 2 玻璃样品的透过光谱

Fig. 2 Transmission spectra of the glass samples 的作用保持基本不变，由此使得 4f 电子更容易跃迁到 5d 轨道上，引起玻璃吸收峰的红移。

图 2 所示的透过光谱图同样可以作为玻璃样品中是以 Ce<sup>3+</sup> 存在的依据，因为 Ce<sup>4+</sup> 离子能够吸收紫外-可见范围是从紫外一直持续到 500 nm 左右<sup>[1]</sup>。

### 3.4 激发光谱

图 3 为玻璃样品 2、6、7、8 的激发光谱。其中样品 2、7、8 的  $\lambda_{em}$  为 393 nm，样品 6 的  $\lambda_{em}$  为 313 nm。由图 3 可知，样品 2 和样品 8 是由 3 个特征峰的叠加形成的宽激发带，其峰值所在位置分别为 250, 276, 330 nm。样品 2 和样品 8 的激发峰基本上相同，且强度也基本上相同，说明 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入对 Ce<sup>3+</sup> 的激发光谱基本上没有影响。

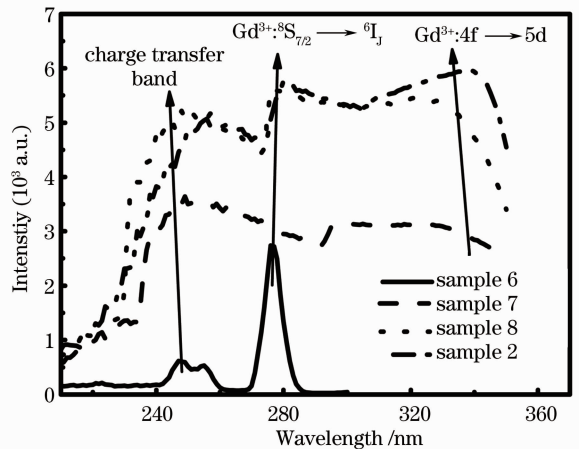


图 3 样品 2, 6, 7, 8 的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra of sample 2, 6, 7, 8

样品 6 相对于样品 2 和样品 8 缺少 330 nm 的激发峰，样品 7 相比与样品 2 和样品 8 缺少 276 nm 的激发峰。因此，250 nm 的激发峰是由玻璃基质的电荷迁移带跃迁引起的<sup>[12]</sup>；276 nm 的激发峰是由于 Gd<sup>3+</sup> 离子的  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$  能级跃迁引起的<sup>[9]</sup>，表明 Gd<sup>3+</sup> 对 Ce<sup>3+</sup> 有敏化作用；330 nm 的激发峰是由

Ce<sup>3+</sup> 离子的 4f→5d 能级跃迁引起的。

比较图 3 中样品 6 和样品 2 的激发光谱可知, Gd<sup>3+</sup> 的特征激发峰(276 nm)和 Ce<sup>3+</sup> 的特征激发峰(330 nm)叠加在一起,使得玻璃样品 2 的激发峰明显变宽。并且样品 7 的激发谱在 276 nm 处是下降的,而样品 2、8 的激发谱在 276 nm 处是在增加的,说明在含 Gd<sup>3+</sup> 相比于不含 Gd<sup>3+</sup> 的玻璃中 Ce<sup>3+</sup> 的激发谱在 276 nm 处有明显增强,表明玻璃中存在 Gd<sup>3+</sup>→Ce<sup>3+</sup> 的能量传递。

### 3.5 发射光谱

图 4 和图 5 分别为不同 Cd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量和不同 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的玻璃样品在 276 nm 激发下的发射光谱,其中图 4 中所列出样品 1、2、3、7 的 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量相同, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量变化,在图中列出了含量的具体变化。由图 4 可知, Gd<sup>3+</sup> 对 Ce<sup>3+</sup> 离子的发光具有促进作用,在 Gd<sup>3+</sup> 离子含量较高时有浓度猝灭效应, Gd<sup>3+</sup> 的最佳浓度为 15%<sup>[6]</sup>。

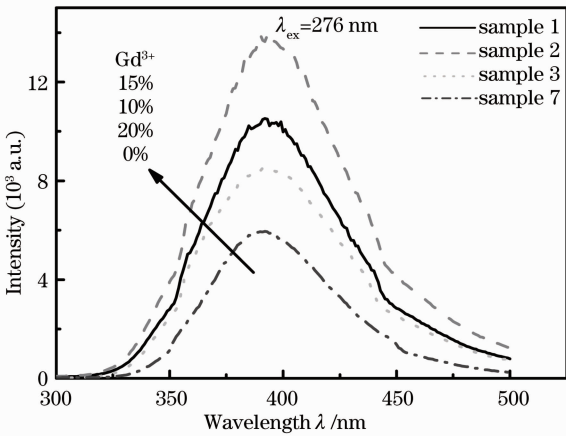


图 4 不同 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量样品的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra for different concentration of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

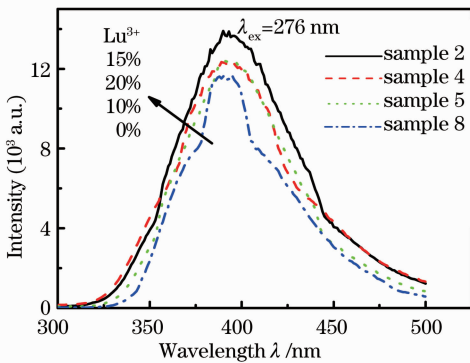


图 5 不同 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量样品的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra for different concentration of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 5 中所列出样品 2、4、5、8 的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量相同, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量变化,在图中列出了 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的具体变化。由图 5 可知, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入取代 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,闪烁玻璃的发光强度变化不大。由于 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入,在增加玻璃闪烁体密度的同时,对于闪烁体的发光效率没有抑制作用。故此闪烁玻璃体系具有应用于高能物理的巨大潜能。

### 3.6 X 射线激发发射光谱

图 6 为样品 1、2、3 和 BGO 晶体的 X 射线激发发射光谱, X 射线激发发射光谱的测试条件为 X 光管高压是 60 KV, 光电倍增管的高压是 800 V。

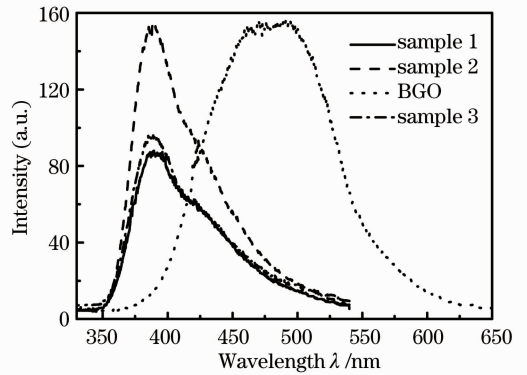


图 6 样品 1、2、3 和 BGO 晶体的 X 射线激发发射光谱

Fig. 6 Emission spectra under X-ray excitation of sample 1, 2, 3 and BGO crystal

图 6 中经过积分计算可以得到的样品 1 的积分强度为 7266, 样品 2 的积分强度为 11452, 样品 3 的积分强度为 7917, BGO 晶体的积分强度为 19467, 样品 2 的强度是样品 1 的 1.5 倍, 同时样品 2 的强度是样品 3 的强度的 1.4 倍。虽然样品 1、2、3 的强度是递增的, 在实验中并没有看到密度的增加可以提高玻璃光子产率的现象, 有可能是这种现象被 Gd<sup>3+</sup> 对 Ce<sup>3+</sup> 发光的影响所掩盖了。再次验证了 Gd<sup>3+</sup> 对 Ce<sup>3+</sup> 的发光效率具有促进作用, 且 Gd<sup>3+</sup> 含量高时存在浓度猝灭效应。分析结果表明, Gd<sup>3+</sup> 离子和 Ce<sup>3+</sup> 离子之间存在着能量传递。样品 2 的发光峰强度和 BGO 晶体几乎相同, 且发光积分强度达到 BGO 晶体的 60%, 说明此闪烁玻璃体系在发光效率方面已经接近闪烁晶体的水平, 具有替代闪烁晶体应用于高能物理中的巨大潜力。

由图 6 可知样品 1 和样品 2 的发光峰值位置为 389 nm, 而从图 4、5 中可以得到其荧光发射谱的发光峰值位置为 393 nm, 两者的峰值位置存在着位移。这可能是由于两者的发光机理不同引起的, X 射线激发发光是由基质吸收能量再传递给发光中

心,而紫外激发发光是由发光中心的电子直接吸收能量产生电子跃迁引起的<sup>[13]</sup>。

### 3.7 Gd<sup>3+</sup>-Ce<sup>3+</sup> 能量传递

Gd<sup>3+</sup>-Ce<sup>3+</sup> 能量传递现象在很多的文献中都有阐述<sup>[6,14]</sup>,但是对于这种能量传递形式的机理分析却未见报道。由图 3 中的激发光谱可知,激发光谱存在着一定的波长交叉,存在着 Gd<sup>3+</sup>-Ce<sup>3+</sup> 的能量传递。激发光谱中只能说明存在着能量传递的可能性,而并不能说这种能量传递的形式。测量了除样品 7 以外各个样品在 313 nm 处 Gd<sup>3+</sup> 的衰减时间,其中发现样品 6 的衰减时间为 1.016 ms;样品 3、8、9 的衰减时间为微秒级的,在长衰减时间区间没有测到信号;其他样品在短区间和长区间都没有测到信号。样品 3、6、8、9 的衰减曲线如图 7 所示,其中样品 6 符合单指数衰减,而样品 3、8、9 符合双指数衰减,通过各自拟合得到 Gd<sup>3+</sup> 在 313 nm 处的荧光寿命,具体数值列在图 7 中,其中  $\tau$  为衰减时间。可能的原因是,在 Gd<sup>3+</sup> 的浓度小于 15% 时,能量传递的效率近似为 100%,在 313 nm 处没有发光。而在样品 3 中测量到衰减时间信号,说明在 313 nm 处存在发光,再次验证了 Gd<sup>3+</sup> 含量高于 15% 时能量传递效率反而降低。样品 8 是不含 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的,在此样品中测到衰减时间信号,表明了之前所述的 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能增强能量传递效率,增加发光强度的结论的正确性。而同样在样品 9 中测到了 Gd<sup>3+</sup> 的衰减时间,这可能是由于 Ce<sup>3+</sup> 的含量降低,影响了能量的传递。在样品 10、11 中并没有在 313 nm 处测到衰减时间,说明能量传递效率没有降低,样品 10、11 的发光强度降低是由于 Ce<sup>3+</sup> 的浓度猝灭引起的。同时通过以上的数据分析可知,Gd<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>3+</sup> 共掺中 Gd<sup>3+</sup> 离子的荧光寿命比 Gd<sup>3+</sup> 离子单掺的荧光寿命要短,可认为 Gd<sup>3+</sup>-Ce<sup>3+</sup> 的能量传递为无辐射能量传递<sup>[15]</sup>。

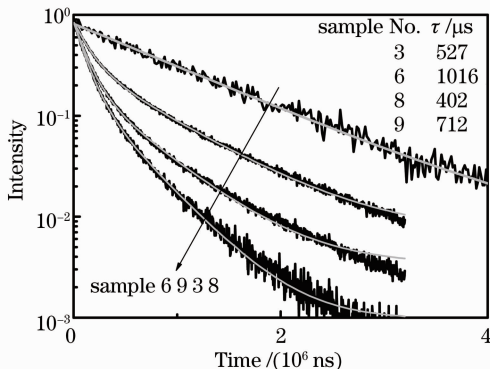


图 7 Gd<sup>3+</sup> 的衰减曲线

Fig.7 Decay curves of Gd<sup>3+</sup> ions

## 4 结 论

通过高温熔融法制备了以 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为基质系统,掺杂 Ce<sup>3+</sup> 的闪烁玻璃。讨论了玻璃基质的制备及玻璃的形成区,在此基础上测量了玻璃样品的一些物理性能和光谱性能,加以分析得到:1)样品的玻璃稳定性很好,其  $\Delta T$  为 262 °C,且玻璃的密度基本上都大于 5 g/cm<sup>3</sup>,大于以前所制备的 Ce<sup>3+</sup> 掺杂闪烁玻璃;2)钨在增加玻璃密度的同时并没有降低发光强度,反而对闪烁发光效率有一定的增强;3)Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对能量传递的具有积极的影响,验证了 Gd<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>3+</sup> 离子的最佳能量传递比;4) Gd<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>3+</sup> 能量传递的形式为无辐射能量传递;5)样品 2 中 Ce<sup>3+</sup> 的 X 射线激发发射谱的强度已达到 BGO 晶体的 60%,且发现了荧光谱的峰值位置与 X 射线激发发射谱的峰值位置存在着位移。铈掺杂高钐钨硼硅酸盐玻璃具有替代闪烁晶体应用于高能物理的潜力。

## 参 考 文 献

- Cao Dunhua, Li Yongjian, Zhao Guangjun *et al.*. Investigation on the self-absorption of Ce: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
- 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
- Zhao Hongsheng, Zhou Wancheng. Progress in research on scintillating glasses[J]. *Materials Review*, 2001, **15**(1): 26~29  
赵宏生, 周万成. 闪烁玻璃的研究进展[J]. *材料导报*, 2001, **15**(1): 26~29
- Bei Jiafang, Qian Gujie, Liang Xiaoluan *et al.*. Luminescent properties of cerousion-doped germanate glasses[J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2006, **34**(7): 827~830  
贝家芳, 钱顾杰, 梁晓峦等. 三价铈离子掺杂锗酸盐玻璃的发光性能[J]. *硅酸盐学报*, 2006, **34**(7): 827~830
- He Xiaoming, Chen Danning, Yu Bingkun *et al.*. Effects of substitution of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by BaO or La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on spectral properties of Ce<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(5): 0516001  
何晓明, 陈丹平, 余兵鲲等. BaO 或 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 替代 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Ce<sup>3+</sup> 掺杂 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃光谱性能的影响[J]. *光学学报*, 2011, **31**(5): 0516001
- Lai Fei, Zhang Yuepin, Xia Haiping *et al.*. The study of Ce<sup>3+</sup>-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based scintillating glasses[J]. *Optical Technique*, 2009, **35**(5): 766~770  
来飞, 张约品, 夏海平等. Ce<sup>3+</sup> 掺杂 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基闪烁玻璃的研究[J]. *光学技术*, 2009, **35**(5): 766~770
- Sun Jiangting, Wu Zhaojun, Tang Wanru *et al.*. Preparation and optical properties of Er<sup>3+</sup>-doped lutetium borosilicate glasses[J]. *Chinese J. Rare Metals*, 2009, **33**(2): 232~236  
孙江亭, 吴昭君, 唐婉如等. 新型掺铒钨硼硅酸盐玻璃的制备和红外发光性质研究[J]. *稀有金属*, 2009, **33**(2): 232~236

- 8 Mu Zhongfei, Hu Yihua, Wang Yinhai *et al.*. Effect of substitution of  $Dy^{3+}$  on structure and luminescence properties of  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(2): 0216007  
牟中飞, 胡义华, 王银海等.  $Dy^{3+}$  离子替代对  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  结构和发光性能的影响[J]. *光学学报*, 2011, **31**(2): 0216007
- 9 Wang Sheng, Qian Qi, Zhang Qinyuan *et al.*.  $Gd^{3+}$ -sensitized  $Tb^{3+}$ -doped scintillating silicate glass [J]. *J. Inorganic Materials*, 2009, **24**(4): 773~777  
王 胜, 钱 奇, 张勤远等.  $Gd^{3+}$  为敏化剂的掺  $Tb^{3+}$  硅酸盐闪烁玻璃[J]. *无机材料学报*, 2009, **24**(4): 773~777
- 10 Xia Haiping, Zhang Jianli, Wang Jinhao *et al.*. The effect of  $GeO_2$  on the optical spectra of  $Bi_2O_3$ - $B_2O_3$ - $ZnO$  glass doped with  $Eu^{3+}$  ions[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(11): 1515~1518  
夏海平, 章践立, 王金浩等.  $GeO_2$  对  $Eu^{3+}$  掺杂  $Bi_2O_3$ - $B_2O_3$ - $ZnO$  玻璃光谱性质的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(11): 1515~1518
- 11 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
- 12 Li Youmo. The luminescence of  $Ce^{3+}$  in  $LnOX$  ( $Ln=La, Gd$  or  $Y$ ;  $X=Cl, Br$  or  $I$ ) [J]. *J. Applied Chemistry*, 1987, **4**(3): 35~38  
李有谟.  $Ce^{3+}$  在  $LnOX$  ( $Ln=La, Gd$  或  $Y$ ;  $X=Cl, Br$  或  $I$ ) 中的发光[J]. *应用化学*, 1987, **4**(3): 35~38
- 13 Sun Jiayue, Du Haiyan. Solid Luminescent Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. 56~76  
孙家跃, 杜海燕. 固体发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 56~76
- 14 Yang Bin, Zhang Yuepin, Xu Bo *et al.*. Scintillating properties of  $Ce^{3+}$ -doped high density oxide glasses[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, **61**(19): 192901  
杨 斌, 张约品, 徐 波等.  $Ce^{3+}$  掺杂高密度氧化物玻璃的闪烁性能研究[J]. *物理学报*, 2012, **61**(19): 192901
- 15 Xu Shaohong. Solid State Luminescence [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011. 83~86  
许少鸿. 固体发光[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011. 83~86

栏目编辑: 韩 峰