Ce³⁺掺杂氟氧铝硅酸盐玻璃闪烁性能的研究

刘力挽^{1,2} 邵冲云^{1,2} 张 瑜^{2,3} 周秦岭² 胡丽丽² 杨秋红¹ 陈丹平^{2*} '上海大学材料学院电子材料系,上海 200436 ²中国科学院上海光学精密机械研究所,高功率激光单元技术研发中心,上海 201800 ³中国科学院大学,北京 100049

摘要采用高温熔融法,在还原气氛(CO)下制备了 Ce³⁺掺杂的 Gd₂O₃基氟氧闪烁玻璃,系统地研究了 BaF₂对闪烁玻璃 密度,光学性能以及闪烁性能的影响。比较了闪烁玻璃与 BGO 晶体在紫外激发以及 X 射线激发下的荧光强度。结果表明:BaF₂能增加玻璃的密度,且 BaF₂含量越高,玻璃密度越大;BaF₂能增强 Ce³⁺的紫外以及 X 射线激发发光,BaF₂的最佳摩尔分数为 15%;BaF₂含量相同时,由于电荷迁移猝灭以及 Gd³⁺的浓度猝灭,随着 Gd₂O₃含量增加,Ce³⁺的紫外 激发以及 X 射线激发发光强度逐渐降低,X 射线激发的光谱积分强度从相当于 BGO 的 143%下降到 BGO 的 19%,荧光寿命从 46.5 ns降低到 30.5 ns。该玻璃的光致发光强度明显强于 BGO 晶体,但是闪烁发光却弱于 BGO 晶体。

关键词 材料;氟氧玻璃;闪烁玻璃;Gd₂O₃基;电荷迁移猝灭

中图分类号 TQ171.1+2 文献标识码 A **doi:** 10.3788/AOS201535.1216002

Research on Scintillation Properties of Ce³⁺-Doped Aluminosilicate Oxyfluoride Glass

Liu Liwan^{1, 2} Shao Chongyun^{1, 2} Zhang Yu^{1, 2} Zhou Qinling² Hu Lili² Yang Qiuhong¹ Chen Danping^{2,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Electronic Materials, Shanghai University, Shanghai 200436, China ²Center of High Power Laser Components, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,

> Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China ³Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Ce^{3+} – doped Gd_2O_3 based oxyfluoride scintillation glasses are prepared through high–temperature melt– quenching method under CO atmosphere. The effect of BaF_2 on the density, optical properties and scintillation properties are studied. Luminescence intensity of scintillation glasses and BGO crystal excited by ultraviolet (UV) and X– ray are compared. The result shows that the density can be increased by BaF_2 . The more the BaF_2 concentration is, the higher the density is. BaF_2 can enhance the UV–excited luminescence and X–ray excited luminescence. The optimum mole fraction of BaF_2 is 15%. Due to charge transferring quenching and concentration quenching of Gd^{3+} , the UV–excited luminescence and X–ray excited luminescence decrease with the increase of Gd_2O_3 concentration. The integrated light emission intensity of these glass samples excited by X–ray decreases from 143% of BGO to 19% of BGO and decay time reduces from 46.5 ns to 30.5 ns. The photoluminescence of the glasses is higher than that of BGO, while the radioluminescence is lower than that of BGO.

Key words materials; oxyfluoride glass; scintillation glass; Gd₂O₃ based; charge transferring quenching **OCIS codes** 160.2540; 160.3380; 160.2750

收稿日期: 2015-07-22; 收到修改稿日期: 2015-08-20

基金项目:国家自然科学基金(51272262,61405215)

作者介绍:刘力挽(1990—),男,硕士研究生,主要从事光学玻璃方面的研究。E-mail: liuliwan00@163.com

导师介绍:陈丹平(1960—),男,研究员,博士生导师,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)

1 引 言

近年来高能物理、核医学、地球物理等领域的发展极大地促进了闪烁体的研究和开发,特别是随着欧洲 大型强子对撞机的投入运行,急需大量性能优异,价格低廉的闪烁体材料^[1-3]。而闪烁玻璃由于具有成本低 廉,易于实现大批量、大尺寸生产等优点,正好能满足部分需求^[4-5]。

作为一种好的闪烁体,它应该具有高的光输出、快的闪烁速度(即短的衰减时间)高的密度和好的抗辐照性能等。目前,闪烁玻璃的研究主要集中在 Ce³⁺掺杂氟化物玻璃以及氧化物玻璃。氟化物玻璃具有在紫外和可见范围内高的透射率,并且密度已经能达到 6 g/cm³⁽⁴⁾,但是较低的光产额限制了氟化物玻璃的应用^[6]。与氟化物玻璃相比,氧化物玻璃具有较高的光产额,但是密度较低,一般低于 4 g/cm³,PbO,Bi₂O₃等重金属氧化物的引入能使玻璃的密度很容易达到 6 g/cm³,但是光产额大大降低甚至没有发光^[7],而重金属氧化物 Gd₂O₃的引入不仅能增加玻璃的密度,而且能通过能量传递增强 Ce³⁺发光^[8-11],然而当引入过多的 Gd₂O₃后,会产生 Gd³⁺的浓度猝灭,从而降低玻璃的光输出^[12-13],为进一步制备高性能的闪烁玻璃带来了困难。与氟化物 玻璃和氧化物玻璃相比,氟氧玻璃不仅具有氟化物低声子能量的特点而且具有氧化物玻璃热稳定性好的优 点,并且能通过微晶化处理进一步增强玻璃的发光^[14],这为制备综合性能良好的闪烁玻璃提供了可能。因 此,本论文在已经成熟的玻璃体系 SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃基础上,制备了一系列 Ce³⁺掺杂的 Gd₂O₃基氟氧闪烁玻璃,研究了 BaF₂对闪烁玻璃密度,光学性能以及闪烁性能的影响,比较了闪烁玻璃与 BGO 晶体在紫外激发以及 X 射线激发下的荧光强度。

2 实验部分

表1列出了玻璃的组成和密度,所用原料为SiO₂,Al(OH)₃,BaF₂,Gd₂O₃,CeO₂,纯度都在99.9%以上。将所 需原料按比例称量后在研钵中仔细研磨,充分混合后,放入一个较小的氧化铝坩埚中。为得到还原气氛,采 用了套坩埚法,将盛有玻璃原料的小氧化铝坩埚放入装有碳粉的大坩埚中,并盖上氧化铝盖来获得CO气 氛;玻璃熔融温度为1600℃,保温30min后得到澄清溶液,然后将玻璃液取出快速倒入预热的不锈钢磨具 中,随后将成型的玻璃置于650℃的退火炉中保温2h,然后随炉冷却。将退火处理后的玻璃样品切割、抛光 成10mm×10mm×1mm的玻璃片,供测试使用。

密度测定是采用阿基米德悬浮法。紫外-可见透射光谱是用JASCO V-570紫外/可见/红外光谱仪。激发、发射光谱使用JASCO FP-6500光谱仪测试。闪烁性能的测试是采用管电压 50 kV、管电流 40 mA 的 Mo 靶为X射线激发源,配合卓立汉光SBP-300荧光光谱仪测试发光强度。所有测试都在室温下进行。荧光寿命使用 PTI 高级荧光稳态、瞬态测量系统,用氮分子激光器进行测量。

3 结果与讨论

表1列出了所制备的玻璃样品的密度。表中可以看到,相同Gd2O3含量的样品,加入BaF2后玻璃的密度显著增大,且BaF2含量越多,玻璃的密度越大。相同BaF2含量的玻璃样品,随着Gd2O3含量的增加,玻璃的密度逐渐增大。

图1为不同BaF2含量样品的吸收光谱对比。从图中可以看到,随着BaF2增加,玻璃的紫外截止边并没有 发生明显的移动。一般来说,玻璃中F离子增加会增加玻璃中的离子键性,导致禁带宽度变宽,玻璃的吸收 端蓝移,但是由于同时加入了Ba²⁺,玻璃的光碱度也会增大,使得玻璃的吸收端产生红移^[15],两种效应共同的 作用使得玻璃的紫外截止边变动很小。

图 2 为不同 Gd₂O₃含量玻璃样品以及未掺 Ce³⁺的玻璃样品的吸收光谱。所有在 CO 气氛中制备的玻璃样 品都是无色透明的。Ce 在玻璃结构中通常有两种价态,即 Ce³⁺和 Ce⁴⁺,不同于 Ce³⁺,Ce⁴⁺的吸收带是一个从远 紫外一直到可见光波段 500 nm 左右的电荷转移带,从制备的玻璃都是无色透明的以及吸收光谱也可以看出 Ce 大部分还原成了三价。从图中可以看到,未掺 Ce³⁺的玻璃样品在可见以及近紫外具有很高的透射率,位于 207 nm 以及 308 nm 附近的吸收峰归属于 Gd³⁺的 4f-4f 跃迁¹¹⁶。而掺 Ce³⁺的玻璃样品从 360 nm 开始出现很强 的吸收,这是由于 Ce³⁺的 4f-5d 跃迁引起。因为 Ce³⁺的 5d 态电子极易受周围晶体场的影响,因此,Ce³⁺的 4f-5d 跃迁受基质组成的影响很大¹¹²¹。随着 Gd₂O₃含量的增加,玻璃样品的紫外截止波长逐渐向长波方向移动。这

光学学报

是由于 Gd₂O₃的光碱度大于 SiO₂的光碱度,随着 Gd₂O₃含量的增加,玻璃样品光碱度逐渐增加。 表1 样品组成,密度以及X射线激发下发光峰积分强度

| No. (mole fraction, %) X-ray excited (BCO, %) (g/cm ³) 0Ce 45SiO_20Al_0,-15BaF_2OGd_0, 0 - 4.58 20G 60SiO_20Al_0,-20Al_0,-20Gd_0, 2 25 4.15 5B20G 55SiO_20Al_0,-5BaF_2OGd_0, 2 40 4.35 10B20C 50SiO_20Al_0,-10BaF_2OGd_0, 2 45 4.54 20B20G 40SiO_2-20Al_0,-15BaF_2OGd_0, 2 30 4.83 15B5G 60SiO_2-20Al_0,-15BaF_2OGd_0, 2 83 3.99 15B15G 50SiO_2-20Al_0,-15BaF_2-16G_0, 2 83 3.99 15B15G 50SiO_2-20Al_0,-15BaF_2-15G_0, 2 83 3.99 15B15G 50SiO_2-20Al_0,-15BaF_2-5Gd_0, 2 48 4.65 15B20G 45SiO_2-20Al_0,-15BaF_2-5Gd_0, 2 19 4.89 0f 0 -50 2 19 4.89 15B20G 20B20G 0 2 19 4.89 0f 0 -50 50 -500 | No. | Mole compositions | Doping CeO ₂ | Light emission intensities of | Density |
|---|---|---|--|-------------------------------|------------|
| OCe 45Si0_2-20Al_O_3-15BaF_2-20Gd_O_3 0 - 4.58 20G 60Si0_2-20Al_O_3-20Gd_O_3 2 25 4.15 5B20G 55Si0_2-20Al_O_3-BaF_2-20Gd_O_3 2 40 4.35 10B20G 50SiO_2-20Al_O_3-BaF_2-20Gd_O_3 2 45 4.54 20B20G 405_0-20BF_2-20Gd_O_3 2 45 4.54 20B20G 40SiO_2-20Al_O_3-2BaF_2-20Gd_O_3 2 143 3.44 15B5G 60SiO_2-20Al_O_3-15BaF_2-10Gd_O_3 2 83 3.99 15B16G 50SiO_2-20Al_O_3-15BaF_2-10Gd_O_3 2 48 4.65 15B20G 45SiO_2-20Al_O_3-15BaF_2-20Gd_O_3 2 48 4.65 15B25G 40SiO_2-20Al_O_3-15BaF_2-25Gd_O_3 2 19 4.89 7 400 500 600 19 4.89 10 0 0 0 0 0 0 12 10 0 0 0 0 0 0 0 0 < | | (mole fraction, %) | (mole fraction, %) | X-ray excited (BGO, %) | (g/cm^3) |
| $20G$ $60SiO_2-20Al_2O_3-20Gd_2O_3$ 2 25 4.15 $5B20G$ $55SiO_2-20Al_2O_3-5BaF_2-20Gd_2O_3$ 2 40 4.35 $10B20G$ $50SiO_2-20Al_2O_3-10BaF_2-20Gd_2O_3$ 2 45 4.54 $20B20G$ $40SiO_2-20Al_2O_3-10BaF_2-20Gd_2O_3$ 2 30 4.83 $15B5G$ $60SiO_2-20Al_2O_3-15BaF_2-5Gd_2O_3$ 2 143 3.44 $15B10G$ $55SiO_2-20Al_2O_3-15BaF_2-10Gd_2O_3$ 2 83 3.99 $15B15G$ $50SiO_2-20Al_2O_3-15BaF_2-15Gd_2O_3$ 2 57 4.24 $15B20G$ $45SiO_2-20Al_2O_3-15BaF_2-20Gd_2O_3$ 2 48 4.65 $15B25G$ $40SiO_2-20Al_2O_3-15BaF_2-20Gd_2O_3$ 2 48 4.65 $15B25G$ $40SiO_2-20Al_2O_3-15BaF_2-20Gd_2O_3$ 2 19 4.89 $var_{undersystem}$ $var_{undersystem}$ $var_{undersystem}$ $var_{undersystem}$ $var_{undersystem}$ $murdersystemmurdersystemmurdersystemvar_{undersystem}var_{undersystem}murdersystemmurdersystemmurdersystemvar_{undersystem}murdersystem$ | 0Ce | $45 SiO_2 - 20 Al_2O_3 - 15 BaF_2 - 20 Gd_2O_3$ | 0 | _ | 4.58 |
| 5B20655SiQ_2-20Al_2O_3-5BaF_2-20Gd_2O_32404.3510B20G50SiQ_2-20Al_2O_3-10BaF_2-20Gd_2O_32454.5420B20G40SiQ_2-20BaF_2-20Gd_2O_32304.8315B5660SiQ_2-20Al_2O_3-15BaF_2-5Gd_2O_321433.4415B10G55SiQ_2-20Al_2O_3-15BaF_2-16Gd_2O_32833.9915B15650SiQ_2-20Al_2O_3-15BaF_2-15Gd_2O_32574.2415B20645SiQ_2-20Al_2O_3-15BaF_2-26Gd_2O_32484.6515B25640SiQ_2-20Al_2O_3-15BaF_2-25Gd_2O_32194.89 10B20G 15B25G15B25640SiQ_2-20Al_2O_3-15BaF_2-25Gd_2O_32194.89 10B20G 15B25G15B25640SiQ_2-20Al_2O_3-15BaF_2-25Gd_2O_32194.89 10B20G 15B20G 15B20G 15B20G15B25640SiQ_2-20Al_2O_3-15BaF_2-25Gd_2O_32194.89 10B20G 15B20G 15B20G 15B20G15B25640SiQ_2-20Al_2O_3-15BaF_2-25Gd_2O_32194.89 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 <br< td=""><td>20G</td><td>$60SiO_2 - 20Al_2O_3 - 20Gd_2O_3$</td><td>2</td><td>25</td><td>4.15</td></br<> | 20G | $60SiO_2 - 20Al_2O_3 - 20Gd_2O_3$ | 2 | 25 | 4.15 |
| 10B20G50Si0;-20Al;0,-10BaF_2-20Gd;0,2454.5420B20G40Si0;-20Al;0,-20BaF_2-20Gd;0,2304.8315B5G60Si0;-20Al;0,-15BaF_2-5Gd;0,21433.4415B10G55Si0;-20Al;0,-15BaF_2-10Gd;0,2833.9915B15G50Si0;-20Al;0,-15BaF_2-16Gd;0,2574.2415B20G45Si0;-20Al;0,-15BaF_2-26Gd;0,2484.6515B20G45Si0;-20Al;0,-15BaF_2-26Gd;0,2194.8915B25G40Si0;-20Al;0,-15BaF_2-25Gd;0,2194.8915B25G40Si0;-20Al;0,-15BaF_2-25Gd;0,2194.8915B25G40Si0;-20Al;0,-15BaF_2-5Gd;0,2194.8915B25G40Si0;-20Al;0,-15BaF_2-25Gd;0,2194.8915B25G40Si0;-20Al;0,-15BaF_2-5Gd;0,2194.8915B25G40Si0;-20Al;0,-15BaF_2-5Gd;0,2194.8915B25G40Si0;-20Al;0,-15BaF_2-5Gd;0,2194.8915B25G40Si0;-20Al;0,-15BaF_2-5Gd;0,2194.8915B25G40Si0;-20Al;0,-15BaF_2-5Gd;0,2194.891615B20G10B20G10B20G10B20G10B20G171616B20G10B20G10B20G10B20G1817171616B20G10B20G1920B20G01616B20G16B20G192020207101010202020 <td< td=""><td>5B20G</td><td>$55 SiO_2 - 20 Al_2O_3 - 5 BaF_2 - 20 Gd_2O_3$</td><td>2</td><td>40</td><td>4.35</td></td<> | 5B20G | $55 SiO_2 - 20 Al_2O_3 - 5 BaF_2 - 20 Gd_2O_3$ | 2 | 40 | 4.35 |
| 20B20G40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -20BaF ₂ -20Gd ₂ O ₃ 2304.8315B5G60SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -5Gd ₂ O ₃ 21433.4415B10G55SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -10Gd ₂ O ₃ 2833.9915B15C50SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -15Gd ₂ O ₃ 2574.2415B20G45SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -20Gd ₂ O ₃ 2484.6515B25G40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -25Gd ₂ O ₃ 2194.89 000000100011100111 <t< td=""><td>10B20G</td><td>$50 SiO_2 - 20 Al_2O_3 - 10 BaF_2 - 20 Gd_2O_3$</td><td>2</td><td>45</td><td>4.54</td></t<> | 10B20G | $50 SiO_2 - 20 Al_2O_3 - 10 BaF_2 - 20 Gd_2O_3$ | 2 | 45 | 4.54 |
| 15B5G 60SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -5Gd ₂ O ₃ 2 143 3.44 15B10G 55SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -10Gd ₂ O ₃ 2 83 3.99 15B15G 50SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -15Gd ₂ O ₃ 2 57 4.24 15B20G 45SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -20Gd ₂ O ₃ 2 48 4.65 15B25G 40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -25Gd ₂ O ₃ 2 19 4.89 15B25G 40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -25Gd ₂ O ₃ 2 19 4.89 15B25G 40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -25Gd ₂ O ₃ 2 19 4.89 15B25G 40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -25Gd ₂ O ₃ 2 19 4.89 15B25G 40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -25Gd ₂ O ₃ 2 19 4.89 15B25G 40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -25Gd ₂ O ₃ 2 19 4.89 15B25G 10B20G 15B20G 15B20G 19 16B25G 15B20G 20B20G 300 400 600 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 | 20B20G | $40 SiO_2 - 20 Al_2O_3 - 20 BaF_2 - 20 Gd_2O_3$ | 2 | 30 | 4.83 |
| 15B10G55Si0_2-20Al_2O_3-15BaF_2-10Cd_2O_32833.9915B15G50SiO_2-20Al_2O_3-15BaF_2-15Cd_2O_32574.2415B20G45SiO_2-20Al_2O_3-15BaF_2-20Cd_2O_32484.6515B25G40SiO_2-20Al_2O_3-15BaF_2-25Cd_2O_32194.89 $1000000000000000000000000000000000000$ | 15B5G | $60SiO_2 - 20Al_2O_3 - 15BaF_2 - 5Gd_2O_3$ | 2 | 143 | 3.44 |
| 15B15C50SiO2-20Al2O3-15BaF2-15Gd2O32574.2415B20C45SiO2-20Al2O3-15BaF2-20Gd2O32484.6515B25C40SiO2-20Al2O3-15BaF2-25Gd2O32194.89 $unumber of the test of $ | 15B10G | $55 SiO_2 - 20 Al_2O_3 - 15 BaF_2 - 10 Gd_2O_3$ | 2 | 83 | 3.99 |
| 15B20G 15B25G45SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -25Gd ₂ O ₃ 2484.6515B25G40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -25Gd ₂ O ₃ 2194.89 0^{0} 0^{0} 0^{0} 0^{0} $15B15G$ $15B20G$ 10B20G15B20G 0^{0} $15B15G$ 1500 0^{0} $15B20G$ 0^{0} $15B15G$ 0^{0} 0^{0} 0^{0} $15B20G$ 0^{0} 0^{0} 0^{0} $15B20G$ 0^{0} 0^{0} 0^{0} $15B20G$ 0^{0} </td <td>15B15G</td> <td>$50SiO_2 - 20Al_2O_3 - 15BaF_2 - 15Gd_2O_3$</td> <td>2</td> <td>57</td> <td>4.24</td> | 15B15G | $50SiO_2 - 20Al_2O_3 - 15BaF_2 - 15Gd_2O_3$ | 2 | 57 | 4.24 |
| 15B256 40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -25Gd ₂ O ₃ 2 19 4.89 $15B256$ 19 19 4.89 $15B256$ 19 19 19 19 10 | 15B20G | $45 SiO_2 - 20 Al_2O_3 - 15 BaF_2 - 20 Gd_2O_3$ | 2 | 48 | 4.65 |
| I_{1} $I_{$ | 15B25G | $40 SiO_2 - 20 Al_2O_3 - 15 BaF_2 - 25 Gd_2O_3$ | 2 | 19 | 4.89 |
| Fig1 Absorption spectra of glasses with Fig.2 Absorption spectra of glasses with different Gd_2O_3 | Tury 15 15 15 15 15 15 15 20 20 B20 G 20 B20 G 20 B20 G 20 B20 G 20 B20 G 20 B20 G 20 B20 G 20 B20 G 400 Wavelength /mma 图 1 不同 BaF ₂ 含量玻璃样品的吸收光谱 Fig1 Absorption spectra of glasses with | | I_{15B15G} I_{15B20G} I_{15B25G} OCe OCE | | |

Table 1 Compositions, densities and integrated light emission intensities of X-ray excited various samples

图 3 为不同 Gd₂O₃含量玻璃,BGO 晶体的激发光谱图,插图为未掺 Ce³⁺玻璃样品在 280 nm 紫外激发下的 发射光谱图。图中可以看到,所有掺 Ce³⁺玻璃样品都表现出一个宽的激发峰,330 nm 处的激发峰归属于 Ce³⁺ 的 4f-5d 的特征激发峰,插图中未掺 Ce³⁺玻璃样品在 315 nm 处的发射峰归属于 Gd³⁺的 4f-4f 的特征发射峰,它 与掺 Ce³⁺玻璃样品的激发峰发生重叠,表明存在着 Gd³⁺向 Ce³⁺的能量传递的可能性。图 3 还显示随着 Gd₂O₃ 含量的增加,激发峰强度逐渐降低,这是因为产生了电荷迁移猝灭^[17]和 Gd³⁺的浓度猝灭效应^[12-13],后面部分将 给出具体说明。BGO 晶体的激发峰是由 Bi³⁺的 ¹S₀到 ³P₁跃迁引起的,并且 BGO 晶体的激发峰的强度显著低于 闪烁玻璃的激发峰强度。



图 3 不同 Gd₂O₃含量玻璃和 BGO 晶体的激发光谱,插图为未掺 Ce³*玻璃样品在 280 nm 紫外激发下的发射光谱图 Fig.3 Excitation spectra of glasses with different Gd₂O₃ contents and excitation spectra of BGO, inset shows emission spectra of glass undoped with Ce³⁺ when excited with 280 nm

图 4 为不同 BaF₂含量玻璃样品在 335 nm 紫外激发下的发射光谱图。所有的样品都呈现出一个很宽的 Ce³⁺的特征发射峰,峰的位置大约在 400 nm 左右。加入 BaF₂后,发射峰的强度都明显增强,但是随着 BaF₂含量增加,发射峰强度先增加后减小。这可能是因为引入 F后,会形成 F-Gd键,从而降低了玻璃中的声子能量和非桥氧,使无辐射跃迁的几率减小,从而增强了 Ce³⁺的发光,但是掺入过多 BaF₂后,玻璃的结构往氟化物玻璃方面转化,氟化物玻璃结构不利于 Ce³⁺的发光⁶¹,因为氟化物玻璃在低于转变温度(Tg)的冷却过程中有较大的体积收缩,易产生冷却过程中传热的不均匀或形成气泡,使其结构中存在较多缺陷,由此形成杂质中心,与发光中心争夺电子,空穴或激子,导致 Ce³⁺的发光强度减弱。

图 5 为不同 Gd₂O₃含量的玻璃样品在 335 nm 以及 BGO 晶体在 300 nm 紫外激发下的发射光谱图。当 BaF₂摩尔分数为 15 %时,随着 Gd₂O₃含量的增加,发射峰的中心波长逐渐向长波方向移动,这与吸收光谱得 到的结论是一致的,并且发光强度逐渐降低。这是由于两方面的原因引起的:1)是由于随着 Gd₂O₃含量的增 加,紫外截止边红移而产生了电荷迁移猝灭效应^[17];2)是因为随着 Gd₂O₃含量的增加,Gd³⁺之间距离的减小也 会增加 Gd³⁺之间的能量传递引起 Gd³⁺的浓度猝灭^[12-13]。电荷迁移猝灭效应可以解释为 Ce³⁺的 5d 电子轨道进 入导带,Ce³⁺受激发后跃迁到 d-电子轨道的电子会通过导带与基质中空穴复合产生电荷迁移淬灭效应。也 就是说随着玻璃的紫外截止波长红移,玻璃的能带宽度变窄,这也会使得 Ce³⁺的 d-电子轨道开始接近玻璃的 导带,Ce³⁺受辐射后跃迁到 d-电子轨道的电子会通过导带与玻璃中的空穴复合,产生电荷迁移淬灭效应,由 此,玻璃的发光效率下降。而且 BGO 晶体的发射峰强度大幅低于闪烁玻璃发光峰强度。







图 6 为所有掺 Ce^{3*}的玻璃样品在 X 射线激发下的发射光谱图。所有样品的发光峰积分强度都与 BGO 晶体相比较,见表 1。在 X 射线激发下,所有样品都呈现出 Ce^{3*}的宽带发射峰。除了 Gd₂O₃摩尔分数为 5%和 10%的玻璃的发光峰高度超过了 BGO 外,其他样品都弱于 BGO 晶体,且随着 Gd₂O₃含量的增加,发光峰的积分强度从相当于 BGO 的 143%下降到相当于 BGO 的 19%,这个现象与光致发光基本一致,同样是由于 Gd^{3*}的浓度猝灭以及电荷迁移猝灭效应引起。不过,比较图 5 和图 6 的强度,可以看到随 Gd₂O₃含量的增加,X-射线激发下,发光强度下降更明显,这也许是由于随 Gd₂O₃含量的增加,玻璃中的非桥氧键或者缺陷也在增加。 虽然紫外激发下 BGO 的发光强度大幅低于闪烁玻璃,但是在 X 射线激发下 BGO 的发光强度却大大高于大部分的闪烁玻璃,这与通常认为的光致发光强的样品闪烁发光就强的结论不一致。因此,在比较闪烁发光的时候不能单凭紫外激发光谱的强度来判断闪烁发光的强度,因为光致发光与闪烁发光的机理不同,闪烁发光一般分为 3 个过程,首先是基质吸收高能粒子的能量产生电子和空穴对,然后电子和空穴把能量传递给发光中心,最后发光中心发出荧光。而光致发光则是发光中心直接吸收光子的能量发出荧光。因而闪烁发光过程对基质中的缺陷特别敏感,当基质中缺陷较多时,闪烁发光强度也较弱。由于玻璃本身存在大量缺陷,如非桥氧,不饱和键,杂质以及气泡等,所以虽然闪烁玻璃的光致荧光强度大幅高于 BGO 晶体,但是 X 射线激发强度却大幅低于 BGO 晶体。 图 7 为不同样品在 337 nm 氮分子激光器激发,在 400 nm 处探测得到的荧光衰减曲线。所有样品的衰减 曲线都能用单指数曲线拟合得到,可以看到,样品都具有很快的衰减时间,均小于 50 ns,最短的为 30.5 ns,这 在快速响应方面有很好的应用前景。且当 BaF₂含量一定时,随着 Gd₂O₃ 含量的增加,荧光寿命逐渐变短,而 当 Gd₂O₃ 含量一定时,随着 BaF₂含量增加,荧光寿命基本不变。



4 结 论

在SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃三元系统的基础上,制备了一系列Ce³⁺掺杂的氟氧闪烁玻璃,研究了BaF₂对氟氧闪烁玻璃密度,光学性能以及闪烁性能的影响,比较了闪烁玻璃与BGO晶体在紫外激发以及X射线激发下的荧光强度。结果表明:

1) BaF2含量越高,玻璃密度越大,相同 BaF2的玻璃样品,Gd2O3越高玻璃密度越大;

2) BaF2能显著增强 Ce³⁺的紫外以及 X 射线激发发光, BaF2的最佳摩尔分数为15%, 当加入过多 BaF2后, Ce³⁺的紫外以及 X 射线激发发光都下降;

3) BaF2含量相同时,随着 Gd2O3含量增加,Ce3*的紫外以及X射线激发发光逐渐降低,发光峰的积分强度从相当于 BGO 的 143%下降到相当于 BGO 的 19%,这是因为产生了电荷迁移猝灭效应以及 Gd3*的浓度猝灭效应;

4) 当 BaF₂含量一定时,随着 Gd₂O₃含量的增加,荧光寿命逐渐变短,当 Gd₂O₃含量一定时,随着 BaF₂含量 增加,荧光寿命基本不变;

5)由于光致发光与闪烁发光的机理不同,闪烁玻璃的光致发光强度强于 BGO 晶体,但是闪烁发光强度 却弱于 BGO 晶体。

参 考 文 献

- 1 Moses W W. Current trends in scintillator detectors and materials[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2002, 487(1): 123-128.
- 2 Van E C W E. Inorganic-scintillator development[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2001, 460(1): 1-14.
- 3 Weber M J. Inorganic scintillators: Today and tomorrow[J]. Journal of Luminescence, 2002, 100(1): 35-45.
- 4 Liu S, Zheng S P, Tang C M, *et al.*. Photoluminescence and radioluminescence properties of Yb²⁺-doped silica glass[J]. Materials Letters, 2015, 144: 43-45.
- 5 Sun X Y, Jiang D G, Wang W F, *et al.*. Luminescence properties of B₂O₃ GeO₂ Gd₂O₃ scintillating glass doped with rare-earth and transition-metal ions[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2013, 716: 90-95.
- 6 Shaukat S F, Mckinlay K J, Flower P S, et al.. Optical and physical characteristics of HBLAN fuoride glasses containing cerium[J]. Journal of Non Crystalline Solids, 1999, 244(2): 197-204.

7 Fu J, Kobayashi M, Sugimoto S, et al.. Terbium-activated heavy scintillating glasses[J]. Mater Res Bull 2008, 128(1): 99-104.

- 8 Chewpraditkul W, He X, Chen D, *et al.*. Luminescence and scintillation of Ce³⁺doped oxide glass with high Gd₂O₃ concentration[J]. Phys Status Solidi A, 2011, 208(12): 2830–2832.
- 9 Yang Bin, Zhang Yuepin, Xia Haiping, et al.. Preparation and optical properties of Ce3+-doped high lutetium-gadolinium oxide glasses

[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(2): 0216001.

杨 斌,张约品,夏海平,等. 铈掺杂高钆镥氧化物玻璃制备和光谱性能[J]. 光学学报, 2013, 33(2): 0216001.

10 Shen Yinglong, Liu Shuang, Sheng Qiuchun, *et al.*. Spectroscopic properties and energy transfer of Ce³⁺/Eu²⁺ codoped oxide glasses with high Gd₂O₃ concentration[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(11): 117803.

沈应龙,刘 双,盛秋春,等.铈铕共掺高钆氧化物玻璃的发光性能及能量传递效应[J].物理学报,2013,62(11):117803.

11 He Xiaoming, Chen Danping, Yu Bingkun, *et al.*. Effects of substitution of Al₂O₃ by BaO or La₂O₃ on spectral properties of Ce³⁺-doped SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Gd₂O₃ glasses[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(5): 0516001. 何小明, 陈丹平, 余昺鲲, 等. BaO 或 La₂O₃替代 Al₂O₃对 Ce³⁺掺杂 SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Gd₂O₃玻璃光谱性能的影响[J]. 光学学报, 2011,

31(5): 0516001.

- 12 Wang Q, Yang B, Zhang Y P, *et al.*. High light yield Ce³⁺-doped dense scintillating glasses[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 581: 801-804.
- 13 Yang Bing, Zhang Yueping, Cun Xubo, et al.. Scintillating properties of Ce³⁺ doped high density oxide glasses[J]. Acta Physica Sinica , 2012, 61(19): 192901.

杨 斌,张约品,寸徐波,等.Ce³⁺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.

- 14 Lee G, Savage N, Wagner B, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of transparent nanocrystalline GdF₃: Tb glass-ceramic scintillator [J]. Journal of Luminescence, 2014, 147: 363-366.
- 15 Bei J F, Qian G J, Liang X L, *et al.*. Optical properties of Ce³⁺-doped oxide glasses and correlations with optical basicity[J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42(7): 1195-1200.
- 16 Tang C M, Liu S, Liu L W, *et al.*. Luminescence properties of Gd³⁺-doped borosilicate scintillating glass[J]. Journal of Luminescence, 2015, 160: 317-320.
- 17 Liu Liwan, Zhou Qinling, Shao Chongyun, *et al.*. Research on scintillation properties of Ce³⁺-doped SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃ glass[J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(16): 167802.

刘力挽,周秦岭,邵冲云,等.Ce3*掺杂SiO2-Al2O3-Gd2O3玻璃的闪烁性能研究[J].物理学报.2015,64(16):167802.

栏目编辑:张浩佳