掺Pr³⁺氟化物玻璃发光特性研究

张瑜^{1,2} 黄飞飞^{1,2} 刘力挽^{1,3} 周秦岭¹ 邢朝君^{1,2} 杨科^{1,2} 陈丹平

'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

²中国科学院大学,北京 100049

³上海大学物理学院,上海 200444

摘要 采用熔融法制备 Pr³⁺掺杂的 50ZrF₄-50(BaF₂-YF₃-AlF₃)-*x*PrF₃氟化物玻璃,系统研究了其在不同激发条件下的 光致发光和闪烁发光性能。测试结果表明,Pr³⁺位于可见波段、属于 f→f 跃迁(³P₀→ ³H₄、³P₀→ ³F₂等)的 光致发光最佳摩尔分数为0.6%,并且随着 Pr³⁺浓度的增加,486 nm 处的荧光寿命从 56 µs 下降到11 µs,浓度猝灭效 应明显;而 X 射线激发时,最佳发光摩尔分数上升到1.0%。Pr³⁺位于紫外波段的 4f→5d 跃迁光致发光强度随着 Pr³⁺浓度的增加一直增强。这是由于 4f→5d 跃迁能级差大,氟化物声子能量较低,而产生交叉弛豫需要很多声子, 故难以发生浓度猝灭效应。当采用 X 射线激发时,检测到较强 486 nm 的发光,而未探测到紫外发光。

关键词 材料;闪烁发光;氟化物玻璃;Pr³⁺

中图分类号 TQ171.1+2 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0816004

Spectroscopic Investigation of Pr³⁺ Doped Fluoride Glasses

Zhang Yu^{1,2} Huang Feifei^{1,2} Liu Liwan^{1,3} Zhou Qingling¹

Xing Zhaojun^{1,2} Yang ke^{1,2} Chen Danping¹

 $^1R\&D\ Center\ of\ High\ Power\ Laser\ Components\ , Shanghai\ Institute\ of\ Optics\ and\ Fine\ Mechanics,$

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³Department of Physics , Shanghai University , Shanghai 200444, China

Abstract Pr^{3} doped $50ZrF_4-50(BaF_2-YF_3-AlF_3)-x$ PrF_3 fluoride glasses are prepared through hightemperature melt- quenching method, and the properties of photoluminescence and scintillation under different excitation conditions are studied. Experimental results show that when excited by 443 nm blue light, the optimal luminous mole concentration of $f \rightarrow f$ transition $({}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}H_{4}, {}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}H_{6}, {}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}F_{2})$ is 0.6 %; when excited by X- rays, the optimal luminous concentration is 1.0 %, and with the increase of Pr^{3+} concentration, the fluorescence lifetime decreases from 46 µs to 21 µs, concentration quenching effect is quite obvious. The intensities photoluminescence of $4f \rightarrow 5d$ transition which locat in the ultraviolet band increase with the Pr^{3+} concentration. This phenomenon is interpreted as that $4f \rightarrow 5d$ transition energy gap is quite large,while the phonon energy of fluoride glass is low, the cross-relaxation requires several phonons, so the concentration quenching effect is too difficult to occur. Under the X-ray excitation, the ultraviolet light doesn't be detected, while strong 486 nm light emission is generated.

Key words materials; scintillating; fluoride glasses; Pr^{3+}

OCIS codes 160.2540; 160.3380; 160.2750

收稿日期: 2015-03-31; 收到修改稿日期: 2015-04-21

基金项目:国家自然科学基金(51272262,61405215)

作者介绍:张 瑜(1989—),女,硕士研究生,主要从事光学玻璃方面的研究。E-mail: zhangyu090719@siom.ac.cn

导师介绍:陈丹平(1960—),男,博士,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

人类活动领域的不断扩大以及科学技术水平的飞速提高,尤其在高能物理、核物理、地球物理、核医学、 工业探测等领域的应用上不断增长的需求,极大地推动了新型高密度闪烁晶体与玻璃的研究。闪烁玻璃因 具有成本低廉、加工方便、组成与体积易于调整等优点从而引起材料及物理研究人员的广泛兴趣^[1]。相比于 氧化物玻璃,氟化物玻璃具有折射率低、阿贝系数小、稀土离子掺杂浓度高^[2]、在紫外和中红外波段透光范围 宽等优点。此外,通过引入重金属,可使氟化物玻璃密度高达7g/cm^[3-4],进而减小其辐射长度。更重要的是 重金属氟化物玻璃的耐辐照性能好,基本没有辐照着色和暗化的问题^[5]。如果其光产额得到改善,更有可能 作为闪烁材料得到应用。对于氟化物闪烁材料,研究的主要系统包括氟锆基、氟铪基、氟铝基、氟磷基玻璃 等^[6-8]。虽然重金属氟化物玻璃一般在紫外及可见区具有高透射率,但 Ce³⁺掺杂的氟化物玻璃的闪烁效率却 很低,甚至没有闪烁光的输出^[9],这是目前氟化物闪烁玻璃中一个重大的问题。华王祥等^[10]认为,其主要原因 是玻璃中 Ce³⁺含量较低,而增加 Ce³⁺含量又会引起反玻化趋势。Carnall等^[11]发现,Pr³⁺的4f²电子组态中的一个 电子很容易激发到 5d 能级从而形成 4f⁴5d¹态,这与 Ce³⁺、Eu²⁺极为相似^[12-16]。因此,Pr³⁺在闪烁晶体以及闪烁陶 瓷方面的应用逐渐引起人们的注意^[17-18],其在数据的存储、光学显示器件和医学成像领域具有良好的应用前 景。但目前有关于 Pr³⁺掺杂闪烁玻璃的报道较少。

通过引入Pr³⁺作为激活离子,得到Pr³⁺掺杂的氟化物闪烁玻璃,系统研究其在不同的激发条件下的光致 发光和闪烁发光性能,并测试其荧光寿命等参数,分析产生不同发光性能的机理原因。

2 实验部分

研究的氟化物玻璃摩尔百分比为50ZrF₄-50(BaF₂-YF₃-AlF₃)(ZBYA),其中ZrF₄由ZrF₄H₂N₀引入,其他均由 氟化物引入,原料纯度均为99.9%。为了研究 Pr³⁺对ZBYA玻璃的物理化学性能以及光学性质的影响,通过 改变 Pr³⁺掺杂浓度进行了一系列实验。按照配方称取25g玻璃配合料,充分混合均匀后,倒入铂金坩埚,并 加盖保护。将原料放入900~950℃的硅碳棒电炉中熔化约20min,澄清后浇注在预热过的铁磨具上成型。 随后将成型的玻璃快速转移至预热到一定温度(玻璃转变温度 T₅以下10℃)的马弗炉中进行退火,先保温6h, 然后以10℃/h的速度降温至200℃。关闭马弗炉电源后,玻璃随炉冷却至室温。将退火处理后的玻璃样品 切割,并抛光成10mm×10mm×2mm大小的块体,用于物化性质和光谱性质的测试。

采用阿基米德排水法测定玻璃密度;用JASCO V-570紫外/可见/红外型分光光谱仪测试其吸收光谱;用 JASCO FP-6500光谱仪测试其激发、发射光谱;采用英国 Edinburgh Instruments 公司的 FLSP 920型荧光光谱 并配合 H₂ nF900光源测试其荧光寿命;用英国 Renishaw 公司 Invia型号的显微拉曼光谱仪分析其拉曼结构; 用管电压为 50 kV、管电流为 40 mA 的 Mo靶的 X 射线激发源,并配合卓立汉光 SBP-300荧光光谱仪测试其 X 射线辐射发光强度。所有测试都在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 玻璃综合性质

表1为ZBYA白玻璃样品的相关物理以及光学性质,包括组分、玻璃转变温度T_s、析晶温度T_x、密度、折射率(实验所得玻璃都是透明均一的)。随着Pr³⁺掺杂浓度的增加,玻璃样品的密度逐渐变大而玻璃转变温度T_s 没有太大变化。表2为X射线荧光光谱分析(XRF)数据。结果表明,所得玻璃组分中各元素质量百分比均与 实验前原料配比基本吻合。

Table 1 Physical and optical properties of ZBYA samples		
Parameters	Values	
Composition	$50 ZrF_4 - 33 BaF_2 - 10 YF_3 - 7 AlF_3$	
Temperature of glass transition $T_{\rm g}$ /°C	320±2	
Temperature of inset crystallization peak T_x /°C	406	
Density /(g/cm³)	4.7±0.1	
Refractive index	1.498	

表1 ZBYA玻璃样品的物理以及光学性质

<u>光</u>学 步 报 表2 XRF分析结果(质量分数,%)

Table 2 Results of XRF analysis(mass fraction, %)		
Elements tested	Original content	Content by XRF analysis
Zr	28.2	28.0
Ba	28.0	28.1
Y	5.5	5.67
Al	1.2	1.1
F	37.2	37.1

3.2 光谱分析

3.2.1 吸收光谱

图 1 为不同 Pr³⁺掺杂摩尔分数的 ZBYA 玻璃样品在 190~700 nm 区间内的吸收光谱图。图 2 为 Pr³⁺的 4f²以及 4f5d 能级图,根据 Pr³⁺的能级图在图 1 中标定出各吸收峰。由图 1 可知,ZBYA-Pr 玻璃样品有 4 个比较强的 吸收峰,分别对应于 Pr³⁺的基态 ${}^{3}H_{4}$ 至激发态 ${}^{3}P_{2}$ 、 ${}^{3}P_{1}$ + ${}^{1}I_{6}$ 、 ${}^{3}P_{0}$ 、 ${}^{1}D_{2}$ 的跃迁。由于 ${}^{3}P_{1}$ 和 ${}^{1}I_{6}$ 两个能级的吸收峰距离 很近难以分辨,在处理数据时通常将其合并。在 250 nm 附近有一个很宽属于 4f → 5d 跃迁的吸收带,并且随着 Pr³⁺浓度的增加,其吸收带发生红移。



3.2.2 荧光光谱

图 3 为不同 Pr³*掺杂摩尔分数的 ZBYA 玻璃样品在 280~700 nm 波段的荧光光谱及激发光谱图。从图 3 可 以看出,当用 273 nm 的光激发时,其荧光发光为近紫外波段的宽带发射,其中心位于 300 和 414 nm,分别对应 于 Pr³*的 4f → 5d 跃迁。随着 Pr³*掺杂浓度的增加,直至 ZBYA 玻璃样品的稀土离子掺杂浓度达到最大,其

图 4 为不同 Pr³*掺杂摩尔分数的 ZBYA 玻璃样品在 450~750 nm 波段的激发和发光光谱。由图可知, Pr³*在可 见及近红外波段均有多个较强的荧光发光带。当用 443 nm 光激发时,其最强荧光带中心位于 479 nm,属于 ³P₀ → ³H₄的跃迁,次强荧光带中心位于 603 和 635 nm,分别对应于 ³P₀→ ³H₆和 ³P₀→ ³F₂的跃迁。此外还有一些较弱 的荧光带,均属于 ³P₀和 ³P₁能级开始的跃迁。当用 443 nm 光激发时,荧光发光最强时 Pr³*掺杂摩尔分数为 0.6 %。

图 4 不同 Pr³⁺浓度掺杂 ZBY A 玻璃样品: (a) 在 443 nm 光激发下激发光谱图; (b) 检测波长在 486 nm 下的发光光谱

Fig.4 (a) Emission spectra under 443 nm excitation and (b) cuminescence spectra at 486 nm of Pr³⁺doped ZBYA glasses 3.2.3 寿命曲线

图 5 为不同样品在 443 nm 激发下 486 nm 处发光衰减时间的拟合曲线。所有样品的衰减曲线都能用单指数 曲线拟合得到。可知,样品都具有较快的衰减时间,均小于 60 μs,最短的是 11.2 μs,这与 Eu²⁺的寿命在同一数量 级上^[19]。随着 Pr³⁺掺杂摩尔分数的增加,荧光寿命明显减小。荧光寿命是反应浓度猝灭情况的一个重要指标。荧 光寿命随着 Pr³⁺掺杂摩尔分数的增加而减少的现象可能与 Pr³⁺基态³H₄能级与激发态³P₀能级之间的能量传递有关。

图 5 443 nm 激发下 486 nm 处发光衰减时间的拟合曲线

```
Fig.5 Fluorescence decay curves of 486 nm under 443 nm excitation
```

```
3.2.4 X射线激发得到的荧光光谱
```

图6为采用X射线激发时得到的荧光光谱图。可知,随着Pr3*摩尔分数的增加,其发光强度由弱增强直至峰

值;当进一步增加 Pr³*浓度,其荧光强度反而减弱,表现出浓度猝灭效应特性。虽然所有样品的发光谱都与 443 nm 光激发下的光谱类似,但是最佳发光浓度不同,X 射线激发时 Pr³*最佳发光摩尔分数为1.0%。

综合对比图 3、4、6,Pr³⁺掺杂的 ZBYA 玻璃在不同的激发条件下呈现出不同的变化规律:当采用 273 nm 光 激发时,随着 Pr³⁺掺杂摩尔分数的增加,其荧光发光强度一直增加,直到 ZBYA 玻璃样品达到最大掺杂摩尔分数; 当采用 443 nm 光激发时,Pr³⁺对应的最佳发光摩尔分数为 0.6%;而当采用 X 射线激发时,其荧光光谱图虽然与 图 4较为类似,但是 Pr³⁻对应的最佳发光摩尔分数为 1.0%。光致紫外发光没有明显的浓度淬灭现象的原因可 归结于氟化物玻璃中较低的声子能量。图 7 为测得的 ZBYA 玻璃的拉曼谱,由图可知其主要有两个宽带拉曼 峰^[20-21],分别位于 580 cm⁻¹和 280 cm⁻¹处,其中 580 cm⁻¹振动峰代表 Zr-Fr,即 ZBYA 玻璃的最高声子能量仅为 580 cm⁻¹。对于紫外发光,由图 1 可知 Pr³⁺的 4f5d-³P₂能级差别大,由于氟化物声子能量较低,而处于 5d 能级上的离 子要通过交叉弛豫到 4f 能级,则需要更多的声子参与。因此当采用 273 nm 光激发时,其荧光强度随着 Pr^{**}浓度 的增加一直增强,难以发生浓度猝灭效应。对比图 4 和图 6,由其能级图可知,³P₂以下的能级间隔很小,Pr³⁺间 产生交叉弛豫时容易通过与声子相互作用,将电子能量传递给声子形成无辐射跃迁。因此可见光和 X 射线荧 光相对容易产生浓度淬灭。对比图 3 和图 6 可知,紫外激发光谱与 X 射线激发光谱具有不同的变化规律。对 于这一问题目前初步认为,与光致激发相比,高能射线的激发导致活性离子由基态能级被激发到更高的能级, 而处于高能级的离子要通过交叉弛豫实现无辐射跃迁需要更多的声子参与,因此可能导致淬灭浓度升高。但 目前尚不清楚在 X 射线激发时,无法观察到 d → f 跃迁的闪烁发光的原因。

图 7 掺 Pr³⁺氟化物玻璃的拉曼光谱 Fig.7 Raman spectrum of Pr³⁺doped ZBYA glass

4 结 论

采用高温熔融法制备不同 Pr³⁺掺杂摩尔分数的 ZBYA 氟化物玻璃,系统研究其在不同的激发条件下的光致 发光和闪烁发光性能。测试结果表明,在273 nm 的紫外光激发下,利用 Pr³⁺的 4f → 5d 的跃迁可以得到波长为 300 nm 的荧光峰,并且发光强度随着 Pr³⁺摩尔分数的增加而增加;在443 nm 的蓝光激发下,属于 f → f跃迁(²P₀→ ³H₄, ³P₀→ ³H₆和 ³P₀→ ³F₂等)的最佳发光摩尔分数为 0.6%,并且随着 Pr³⁺摩尔分数的增加,其荧光寿命从 56 μ s 下降到 11 μs,浓度猝灭效应明显;采用X射线激发时,未探测到紫外发光,但探测到强的486 nm的发光,最佳发光摩尔 分数为1.0%。

参 考 文 献

1 Chen Guorong, Stefania Baccaro, Du Yongjuan.Development of novel heavy scintillating glasses[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2000, (5): 48-51.

陈国荣, Stefanuia Baccaro, 杜永娟. 新型高密度闪烁玻璃研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2000, (5): 48-51.

2 Wang Jiu, Chen Yi, Gan Fuxi. Energy level and optical absorption properties of Pr³⁺ ions in floride glass(ZBLAN)[J]. Acta Optica Sinica, 1996, 16(1): 78-84.

王 劼,陈 一,干福熹. Pr^{3*}在氟化物玻璃(ZBLAN)中的能级和光学吸收特征[J]. 光学学报, 1996, 16(1): 78-84.

- 3 Huang F F, Li X, Liu X Q, *et al.*. Sensitizing effect of Ho³⁺ on the Er³⁺: 2.7 μm-emission in fluoride glass[J]. Optical Materials. 2014, 36(5): 921-925.
- 4 Huang F F, Lui X Q, Li W W, *et al.*. Energy transfer mechanism in Er³⁺ doped fluoride glass sensitized by Tm³⁺ or Ho³⁺ for 2.7-μm emission[J]. Chin Opt Lett, 2014, 12(5): 051601.
- 5 Lecoq P. The high energy physics demand for a new generation of scintillators[J]. J Lumin, 1994, 60: 948-955.
- 6 Nagornaya L, Ryzhikov V. Fast scintillators based on large heavy tungstate single-crystals[C]. Cristal 2000 International Workshop: Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications, Chamonix, 1992: 367-374.
- 7 Zhang Y, Yi H L, Tan H P. Analysis of transient radiative transfer in two-dimensional scattering graded index medium with diffuse energy pulse irradiation[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2015, 87: 187-198.
- 8 Auffraya E, Bouttetb D, Dafinei I, et al.. Cerium doped heavy metal fluoride glasses, a possible alternative for electromagnetic calorimetry [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1996, 380(3): 524–536.
- 9 Shaukat S F, Mckinlay K J, Flower P S, *et al.*. Optical and physical characteristics of HBLAN fluoride glasses containing cerium[J]. Journal of NonCrystalline Solids, 1999, 244(2): 197–204.
- 10 Hua Wangxiang, Fan Shiqi. Inorganic scintillators and their recent developments[J]. Shanghai Chemistry Industry, 1998, 23(5): 36-39. 华王祥,范世骐. 无机闪烁体的发展[J]. 上海化工, 1998, 23(5): 36-39.
- 11 Carnall T, Fields P R, Sarup R. ¹S₀ level of Pr³⁺ in crystal matrices and energy level parameters for the 4f²[J]. The Journal of Chemical Physics, 1969, 51(6): 2587-2591.
- 12 Eijk C W. Fast lanthanide-doped inorganic scintillators[C]. SPIE, Tenth Feofitou Symposciem on Spectroscopy of Cystals Activated by Rare-Earth and Transitional-Metal Ions, 1996, 2706: 158-167.
- 13 Chewpraditkul W, He X, Chen D, *et al.*. Luminescence and scintillation of Ce³⁺-doped oxide glass with high Gd₂O₃ concentration[J]. Physica Status Solidi A, 2011, 208(12): 2830-2832.
- 14 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.

15 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,

16 Shen Yinglong, Tang Chunmei, 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): 117801-117803.

沈应龙, 唐春梅, 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): 117801-117803. 17 Sreebunpeng K, Chewpraditkul W, Babin V, *et al.*. Scintillation response of Y₃Al₅O₁₂:Pr³⁺ single crystal scintillators[J]. Radiation

- Measurements, 2013, 56: 94–97.
- 18 Yanagida T, Fujimoto Y, Fukuda K. Evaluations of Pr³⁺ doped KY₃F₁₀ scintillator[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2014, 53 (5S1): 05FK02.
- 19 Tang Chunmei, Shen Yinglong, Sheng Qiuchun, et al.. Properties of luminescence and scintillation of Eu-doped high gadolinium glass[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(4): 247804.

唐春梅, 沈应龙, 盛秋春, 等. Eu 掺杂的高 Gd 玻璃荧光及闪烁发光性能研究[J]. 物理学报, 2013, 62(4): 247804.

- 20 Almeida R M, Mackenzie J D. A structural interpretation of the vibrational spectra of binary fluorohafnate glasses[J]. J Chem Phys, 1983, 78(11): 6502-6511.
- 21 Almeida R M, Mackenzie J D. Vibrational spectra and structure of fluorozirconate glasses[J]. J Chem Phys, 1981, 74(11): 5954-5961.

栏目编辑:张浩佳