

Sn²⁺ 掺杂高 Gd₂O₃ 硼硅酸盐玻璃的辐照发光性能

蒋小波^{1,2**}, 邹雅^{1,2}, 韩帅^{2,3}, 王聪娟², 陈丹平^{2*}, 杨秋红¹

¹上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444;

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实验室, 上海 201800;

³中国科学院大学, 北京 100049

摘要 在还原气氛下制备了 Sn²⁺ 掺杂 SiO₂-B₂O₃-Gd₂O₃-La₂O₃ 玻璃, 并测试了该玻璃的密度、吸收光谱、光致发光、荧光寿命和 X 射线激发下的辐照发光。研究表明, 在 SiO₂-B₂O₃-La₂O₃ 玻璃系统中, 随着 Sn²⁺ 浓度的增大, 紫外吸收截止波长红移, 荧光强度先增大后因浓度淬灭而减小, 在 Sn²⁺ 浓度为 0.3% 时达到最大。随着 Gd₂O₃ 逐渐取代 La₂O₃, 玻璃的密度增大, Sn²⁺ 的荧光寿命变短, 但未发现 Gd³⁺ 对 Sn²⁺ 的敏化增强作用。在 X 射线激发下, Sn²⁺ 的辐照发光强度随着 Gd₂O₃ 浓度的增大而增大, 且不因 Gd³⁺ 浓度淬灭而减小, 说明在 X 射线激发下, Gd³⁺ 和 Sn²⁺ 之间可能存在能量传递。

关键词 材料; Sn²⁺ 掺杂; 闪烁玻璃; 高 Gd₂O₃; 能量传递

中图分类号 TQ171.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0816002

Radioluminescence Properties of Sn²⁺-Doped Borosilicate Glass with High Gd₂O₃

Jiang Xiaobo^{1,2**}, Zou Ya^{1,2}, Han Shuai^{2,3}, Wang Congjuan²,
Chen Danping^{2*}, Yang Qiuhong¹

¹ School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

² Laboratory of High Power Laser Components, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The Sn²⁺-doped SiO₂-B₂O₃-Gd₂O₃-La₂O₃ glass is prepared in the reducing atmosphere and its density, absorption spectra, photoluminescence, fluorescence lifetime and radioluminescence excited by X-ray have been tested. The research results show that, in the SiO₂-B₂O₃-La₂O₃ glass system, with the increase of Sn²⁺ concentration, the ultraviolet absorption cut-off wavelength is redshifted, and the photoluminescence intensity first increases and then decreases due to the concentration quenching effect, which reaches the maximum at Sn²⁺ concentration of 0.3%. With the replacement of La₂O₃ by Gd₂O₃, the glass density increases and the fluorescence lifetime of Sn²⁺ gets shorter, but Gd³⁺ does not show the sensitizing enhancement effect on Sn²⁺. Under the X-ray excitation, the radioluminescence intensity of Sn²⁺ increases with the increase of Gd₂O₃ concentration and does not decrease under the Gd³⁺ concentration quenching effect, which indicates that maybe there exists the energy transfer between Gd³⁺ and Sn²⁺ under the X-ray excitation.

Key words materials; Sn²⁺ doping; scintillation glass; high Gd₂O₃; energy transfer

OCIS codes 160.2540; 160.3380; 160.2750

1 引 言

近年来,高能物理实验的发展对大型强子对撞机的能量需求越来越高,这需要大量闪烁材料,因此对闪烁材料的性能提出了更高的要求。具有成本低

廉、光学质量高、可实现批量、大尺寸生产等优点的闪烁玻璃成为闪烁体领域研究的热点之一。目前研究者们广泛研究了 Ce³⁺[1-2]、Tb³⁺[3]、Pr³⁺[4]、Eu³⁺[5-6]、Eu²⁺[6-7] 等离子在各种玻璃基质中的辐照发光性能。其中, Tb³⁺、Eu³⁺、Pr³⁺ 等发光是基于 f-f

收稿日期: 2018-02-07; 修回日期: 2018-04-01; 录用日期: 2018-04-09

* E-mail: D-chen@mail.siom.ac.cn; ** E-mail: pubjob_jiang@163.com

能级跃迁, 荧光寿命过长, 故其不适合用作快闪材料。而 Eu^{2+} 在氧化物玻璃中的价态难以控制, 在辐照发光时容易产生 Eu^{2+} - Eu^{3+} 的能量转移, 往往只产生 Eu^{3+} 的发光^[8]。因此, 具有纳秒级荧光寿命、高光产额^[9]、较好的耐辐照性^[10]等优点的 Ce^{3+} 受到了研究者的广泛关注。但是, Ce^{3+} 掺杂的闪烁玻璃存在低密度玻璃发光效率较高但高密度玻璃发光效率很低的现象, 这是由于 Ce^{3+} 存在电荷迁移淬灭效应^[11]。开发新的闪烁发光离子成为发展闪烁玻璃的重要研究方向之一。拥有非常强的紫外-可见发光^[12]、更高的丰度^[13]和更低价格的 Sn^{2+} 逐渐被重视, 已经有关于 Sn^{2+} 在磷酸盐^[14-15]和硼酸盐^[15]玻璃中的光致发光和辐照发光的研究报道。特别是在石英玻璃中, Sn^{2+} 的辐照发光强度已超过锗酸铋(BGO)闪烁晶体的^[16], 但该报道中所制备的玻璃密度很小, 限制了闪烁玻璃的应用范围。另外, Sn^{2+} 作为 s-p 能级跃迁的发光离子^[17], 其发光是外层电子间部分允许的迁移发光, 发光特性受玻璃基质的影响大, 可产生超宽带发光, 且荧光寿命可达数纳秒^[18]。相比于稀土离子, 关于 Sn^{2+} 等主族离子在玻璃中的发光研究鲜有报道, 尚需要进行大量的实验研究, 以探索它们在玻璃中发光性能的变化规律。

参考稀土离子在闪烁玻璃中的作用并结合相关文献报道^[14], Gd^{3+} 的能量传递作用可能增强 Sn^{2+} 的光致发光乃至辐照发光效应。因此, 本文首先在 SiO_2 - B_2O_3 - La_2O_3 三元玻璃体系中单掺 Sn^{2+} , 制备一系列玻璃, 并研究了其密度、吸收、荧光和辐照发光性能。再用 Gd_2O_3 取代 La_2O_3 , 探讨 Gd_2O_3 的引入对玻璃的密度、吸收、荧光和辐照发光的影响,

以及 Gd^{3+} 和 Sn^{2+} 之间可能存在的能量传递机制。

2 实 验

实验中以 SiO_2 - B_2O_3 - Gd_2O_3 - La_2O_3 (Si-B) 为基质的玻璃的组成配比见表 1, B_2O_3 - Al_2O_3 - La_2O_3 (B-Sn) 和 SiO_2 - Al_2O_3 - La_2O_3 (Si-Sn) 系统的玻璃的组成配比见表 2, 成分包含 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 SnO , 其中 B_2O_3 由 H_3BO_3 引入, Al_2O_3 由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 引入, 其余均由氧化物引入, 原料的质量分数均在 99.9% 以上。这三种基质玻璃分别命名为 Si-B、B-Sn、Si-Sn。按表 1 和表 2 所列配比称取混合物 20 g, 在玛瑙研钵内充分研磨混合后, 放入氧化铝坩埚中。为防止 Sn^{2+} 离子在熔制的过程中被氧化成 Sn^{4+} , 采用套坩埚法^[9]获得 CO 还原气氛。玻璃的熔融温度为 1400~1600 °C, 保温 45 min 后将熔体倒入预热至 400 °C 的不锈钢模具上成型。接着立即放入温度为 500 °C 的退火炉中保温 10 h, 然后随炉冷却。将退火处理后的玻璃加工成 10 mm × 10 mm × 2 mm 两面抛光的样品, 以供测试使用。

采用 Archimedes 法测定玻璃样品的密度, 利用美国 Perkinelmer 公司生产的 Perkin Elmer Lambda950 型分光光度仪测试吸收光谱, 采用美国 Thermo Fisher 生产的 K-Alpha 型高性能 X 射线电子能谱分析(XPS)仪进行光电子能谱分析, 用英国 Edingburgh 公司的 FLS920 型稳态/瞬态荧光光谱仪测试荧光光谱和荧光寿命。以管电压 50 kV、管电流 40 mA 的 Mo 靶为 X 射线激发源, 配合北京卓立汉光仪器有限公司生产的 SBP-300 型荧光光谱仪测试辐照发光强度。所有测试均在室温下进行。

表 1 Si-B 玻璃的组分和密度

Table 1 Compositions and density of Si-B glass

Sample No.	Mole fraction / %					Density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
	SiO_2	B_2O_3	La_2O_3	Gd_2O_3	SnO	
Sn0	35	35	30	0	0	3.92
Sn1	35	35	30	0	0.1	3.94
Sn2	35	35	30	0	0.2	3.96
Sn3	35	35	30	0	0.3	3.97
Sn4	35	35	30	0	0.4	3.97
Sn-Gd0	35	35	30	0	0.3	3.97
Sn-Gd1	35	35	27.5	2.5	0.3	4.02
Sn-Gd2	35	35	22.5	7.5	0.3	4.13
Sn-Gd3	35	35	15	15	0.3	4.20
Sn-Gd4	35	35	0	30	0.3	4.33

表 2 B-Sn 和 Si-Sn 玻璃的组分
Table 2 Compositions of B-Sn and Si-Sn glasses

Sample No.	Mole fraction / %				
	B ₂ O ₃	Si ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	SnO
B-Sn1	70	0	10	20	0.1
B-Sn2	70	0	10	20	0.2
B-Sn3	70	0	10	20	0.3
B-Sn4	70	0	10	20	0.4
Si-Sn1	0	50	20	30	0.1
Si-Sn2	0	50	20	30	0.2
Si-Sn3	0	50	20	30	0.3
Si-Sn4	0	50	20	30	0.4

3 结果与讨论

3.1 玻璃样品密度

Si-B 玻璃样品的密度见表 1。高密度的玻璃有利于高能射线的吸收,从而提高其辐射硬度。从表 1 可以看出,随着 SnO 含量的增大,玻璃样品的密度变化不大,均在 4.0 g/cm³ 左右。用 Gd₂O₃ 逐步取代 La₂O₃ 时,玻璃的密度逐渐增大,当 Gd₂O₃ 的摩尔分数为 30% 时,玻璃的密度达到 4.33 g/cm³。

3.2 吸收光谱

图 1(a)所示为未掺 Sn²⁺ 和不同 Sn²⁺ 掺杂浓度的 Si-B 玻璃样品的吸收光谱。可以看出,所有玻璃样品在可见光范围内均具有良好的透过性。相比于未掺 SnO 的玻璃样品,掺杂 SnO 玻璃的紫外吸收截止波长出现了明显的红移,这是由 Sn²⁺ 离子的 s²、sp 轨道间的跃迁^[16]引起的。从图 1(a)还可以看出,玻璃样品的紫外吸收截止波长随着 Sn²⁺ 浓度的增大向长波方向发生移动,其可能的原因是:1) Sn²⁺ 离子很容易受到周边配位场的影响,随着 SnO 含量的增加,玻璃的光碱度增大,Sn²⁺ 周边的配位场强度变大,Sn²⁺ 离子的 s²、sp 轨道间的能级间隔变小,电子更容易从 s² 轨道跃迁到 sp 轨道上;2) 随着 SnO 掺杂浓度的增加,样品中 Sn⁴⁺ 的绝对浓度也相应增大。图 1(b)所示为不同 Gd₂O₃ 含量的 Si-B 玻璃样品的吸收光谱,可以看出,随着 Gd₂O₃ 含量的增加,玻璃样品的紫外吸收截止波长并未明显移动。这是由于 Gd³⁺ 和 La³⁺ 同属于镧系元素,拥有相似的物理和化学性质。在 Gd₂O₃ 逐步取代 La₂O₃ 的过程中,玻璃样品的光碱度并没有发生大的变化^[9]。

图 1(c)所示为 CO 还原气氛下和空气气氛下分别制备的 Sn1 的 XPS 光谱,插图为参考样品 SnO 和 SnO₂ 的 XPS 光谱,可以看出,相比于 CO 还原气

氛下的 Sn1,空气气氛下制备的 Sn1 玻璃样品的峰位向高结合能方向(SnO₂)发生移动,表明在空气气氛下,玻璃样品中 Sn⁴⁺ 的含量增大,Sn²⁺ 含量相应减小,即还原气氛有利于玻璃中的 Sn⁴⁺ 向 Sn²⁺ 转化。图 1(d)所示为 CO 还原气氛和空气气氛下制备的 Sn1 玻璃样品的吸收光谱,可以看出,相比于 CO 还原气氛下的 Sn1,空气气氛下制备的 Sn1 玻璃的紫外吸收截止波长出现了明显的红移。故 Sn⁴⁺ 含量的增大会导致玻璃样品的紫外吸收截止波长向长波方向移动。

3.3 荧光光谱

图 2(a)所示为未掺 Sn²⁺ 和不同 Sn²⁺ 掺杂浓度的 Si-B 玻璃样品在检测波长为 409 nm 下的激发光谱。可以看出,相比于未掺 Sn²⁺ 的样品,掺杂 Sn²⁺ 的玻璃样品有超过 100 nm 的激发光谱(235 ~ 350 nm),及两个分别位于 252 nm 和 284 nm 处的激发峰,对应于 Sn²⁺ 离子¹S₀ → ¹P₁ 的跃迁^[16]。从图 2(a)还可以看出,随着 Sn²⁺ 含量的增加,激发峰强度也逐渐增大,直至摩尔分数为 0.3% 时达到最大,随后由于 Sn²⁺ 离子的浓度淬灭,强度下降。同时也可以看出,激发峰的波长随着 Sn²⁺ 含量的增加逐渐发生红移,这可以用紫外吸收截止波长随 Sn²⁺ 浓度的增大发生红移进行解释。图 2(a)插图所示为 CO 还原气氛和空气气氛下制备的 Sn1 在检测波长为 409 nm 下的激发光谱,可以看出空气气氛制备下的 Sn1 的激发峰强度大约只有还原气氛制备下的 Sn1 的 1/10,且激发峰波长出现了明显的红移。

图 2(b)所示为 252 nm 紫外光激发下未掺 Sn²⁺ 和掺杂不同浓度 Sn²⁺ 的 Si-B 玻璃样品的发射光谱,可以看出,相比于未掺杂 Sn²⁺ 的玻璃样品,掺杂 Sn²⁺ 的玻璃样品有非常宽的发射谱,其中心波长位于 409 nm 处,对应于 Sn²⁺ 的³P₁ → ¹S₀ 跃迁^[16];且

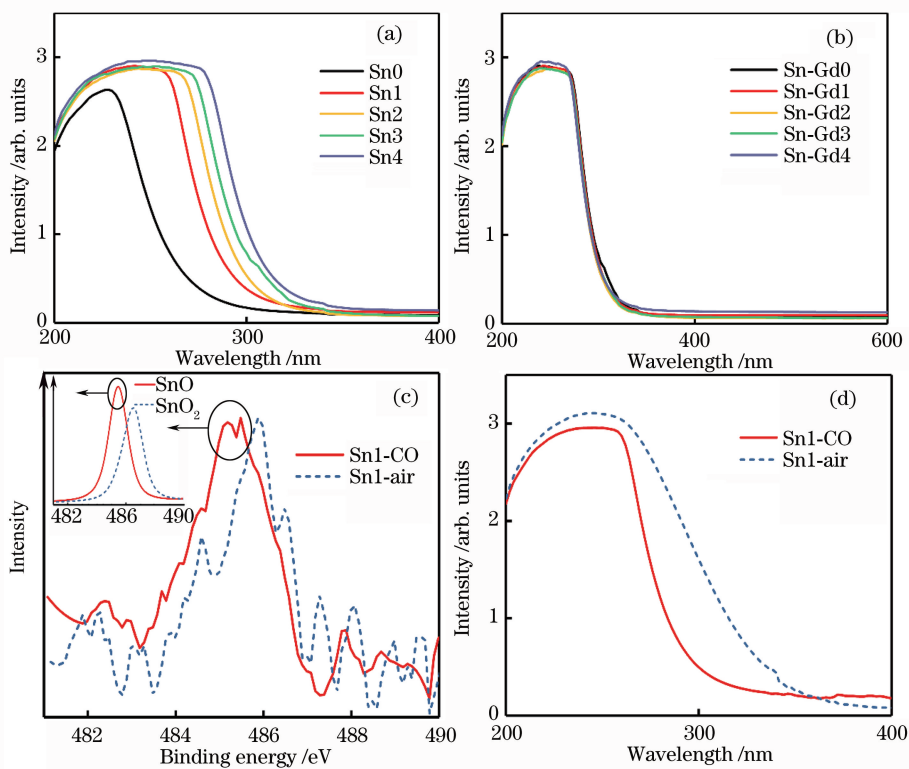


图 1 吸收光谱和 XPS 光谱。(a) 未掺 Sn^{2+} 和不同 Sn^{2+} 掺杂浓度的 Si-B 玻璃样品的吸收光谱；(b) 不同 Gd_2O_3 含量的 Si-B 玻璃样品的吸收光谱；(c) CO 还原气氛和空气气氛下制备的 Sn1 的 XPS 光谱；

(d) CO 还原气氛和空气气氛下制备的 Sn1 的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra and XPS spectra. (a) Absorption spectra of un-doped Si-B glass and Si-B glasses doped with different Sn^{2+} concentrations; (b) absorption spectra of Si-B glasses with different Gd_2O_3 concentrations; (c) XPS spectra of Sn1 prepared in CO and air atmospheres; (d) absorption spectra of Sn1 prepared in CO and air atmospheres

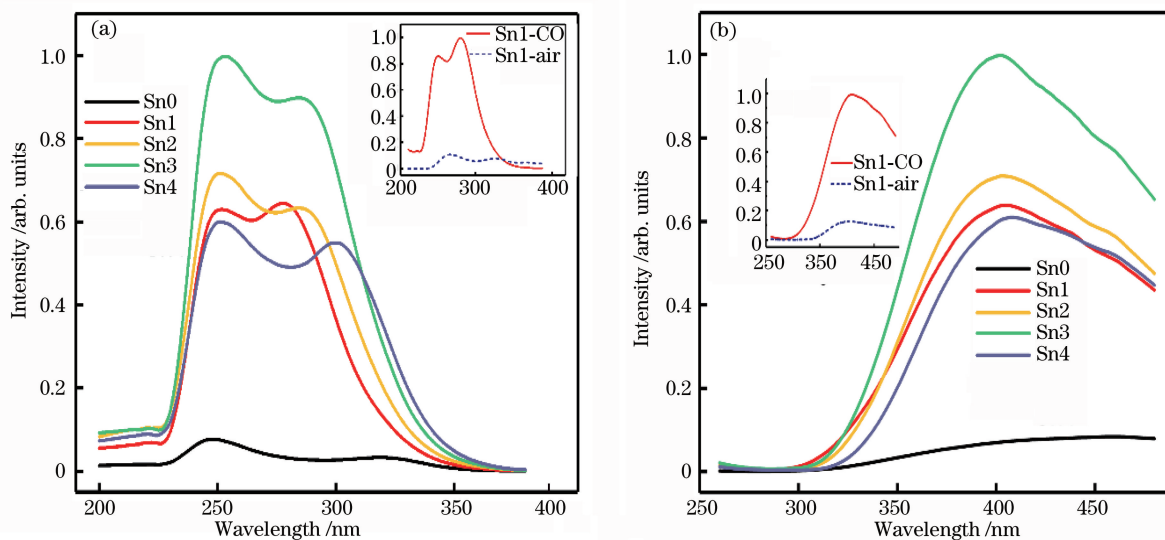


图 2 未掺 Sn^{2+} 和不同 Sn^{2+} 掺杂浓度的 Si-B 玻璃样品激发光谱和发射光谱。

(a) 在检测波长为 409 nm 时的激发光谱；(b) 在激发波长 252 nm 时的发射光谱

Fig. 2 Excitation spectra and emission spectra of un-doped Si-B glass and Si-B glasses doped with different Sn^{2+} concentrations. (a) Excitation spectra at detection wavelength of 409 nm;

(b) emission spectra at excitation wavelength of 252 nm

Sn^{2+} 的发光强度随着 Sn^{2+} 浓度的增加而增大,但当其摩尔分数大于 0.3% 时,玻璃样品的发光强度随着 Sn^{2+} 浓度的增加而减小。图 2(b)插图所示为在 CO 还原气氛和空气气氛下制备的 Sn1 在激发波长为 252 nm 时的发射光谱,可以看出,还原气氛下制备的 Sn1 的发射峰强度大约为空气气氛下制备的 Sn1 的 10 倍。

图 3(a)所示为不同 Gd_2O_3 含量的 Si-B 玻璃样品在检测波长为 409 nm 时的激发光谱,可以看出,所有的玻璃样品均有非常宽的激发光谱 (235 ~ 350 nm),两个激发峰大约位于 252 nm 和 284 nm,对应于 Sn^{2+} 的 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ 跃迁^[16]。在磷酸盐基质中, Gd^{3+} 的特征激发峰 (275 nm) 对 Sn^{2+} 的蓝光发射有极大的促进作用^[14]。但从图 3(a)可以看出,在硼硅酸盐体系中,随着 Gd_2O_3 含量的增加,玻璃样品的 Sn^{2+} 激发强度并不随着 Gd^{3+} 离子浓度的增加而增大,也观察不到 Gd^{3+} 的特征激发峰 (275 nm) 对 Sn^{2+} 发光的影响。310 nm 波长处随着 Gd_2O_3 含量增加而逐渐凹陷的波谷是 Gd^{3+} 的吸收引起的^[19]。

图 3(b)所示为不同 Gd_2O_3 含量的 Si-B 玻璃样品在 Gd^{3+} 特征激发波长 275 nm 下的发射光谱,可以看出,每个样品有两个发射峰,位置分别位于 313 nm 和 450 nm 处。313 nm 处的峰是由 Gd^{3+} 的 $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ 跃迁引起的^[19],450 nm 处的峰是由 Sn^{2+} 的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 跃迁引起的^[16]。从图 3(b)还可以看出,随着 Gd_2O_3 的增多, Gd^{3+} 在 313 nm 处的发射峰强度先增大后减小,但是在 450 nm 处的发射峰强度却几乎没有变化。结合图 3(a)中不同 Gd_2O_3 含量的玻璃样品在检测波长为 409 nm 时的激发光谱,可以发现,不同于磷酸盐体系^[14],由于 Sn^{2+} 和 Gd^{3+} 之间的能量传递, Gd^{3+} 能促进 Sn^{2+} 的蓝光发射;在硼硅酸盐体系中, Gd^{3+} 对 Sn^{2+} 的光致发光没有相应的促进作用。分析认为,相比于磷酸盐体系,硼硅酸盐容易产生富硼相和富硅相的两相分离,硼硅外的其他离子有分布在富硼相、富硅相和相界面三种可能。通常情况下,大多数离子都处于富硼相,而部分低价态离子有可能处于界面或者富硅相^[20]。因此, Sn^{2+} 和 Gd^{3+} 之间不产生能量传递的原因可能是硼硅基质玻璃的分相导致的, Gd^{3+} 和 Sn^{2+} 分别处在不同的相中,二者之间的距离增大,故不能进行有效的能量传输。玻璃样品在 275 nm 激发下的发射峰处在 450 nm 处而不是 409 nm 处,这可能是主族元素离子发光的一个特点,即发射峰位随激发波长的变化而发生变化^[21]。图 3(b)插图

所示为 Sn3 玻璃样品在激发波长为 252 nm 和 290 nm (Sn3 在检测波长为 409 nm 时的另一个特征激发波长)时的发射光谱,可以看出,相比 252 nm 激发下的发射峰波长,玻璃样品在 290 nm 激发下的发射峰波长向长波方向移动了约 29 nm。

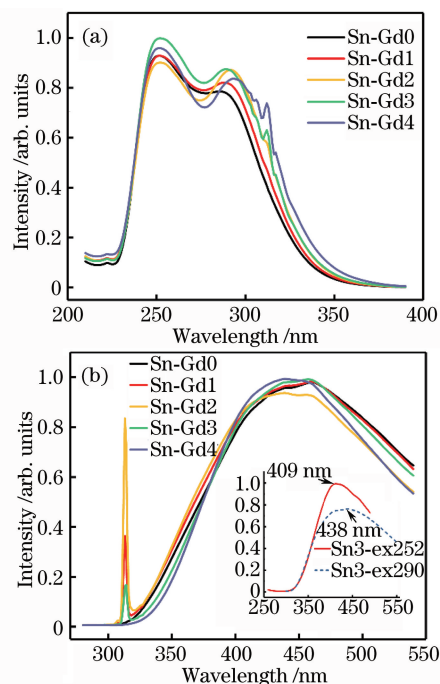


图 3 不同 Gd_2O_3 含量的 Si-B 玻璃样品的激发光谱和发射光谱。(a)在检测波长为 409 nm 时的激发光谱;
(b)在激发波长为 275 nm 时的发射光谱

Fig. 3 Excitation spectra and emission spectra of Si-B glasses with different Gd_2O_3 concentrations.

(a) Excitation spectra at detection wavelength of 409 nm;
(b) emission spectra at excitation wavelength of 275 nm

图 4(a)、(b)、(c)所示分别为不同 Sn^{2+} 掺杂浓度的 Si-B、B-Sn、Si-Sn 玻璃的吸收光谱,可以看出,三种玻璃的紫外吸收截止波长均与 Sn^{2+} 的浓度呈正相关。图 4(d)所示为不同 Sn^{2+} 掺杂浓度的 Si-B、B-Sn 和 Si-Sn 玻璃对应的紫外吸收截止波长,可以看出,当掺杂相同浓度的 Sn^{2+} 时,Si-B 玻璃的紫外吸收截止波长处在 Si-Sn 和 B-Sn 玻璃的之间,这也许反映了 Si-B 玻璃的 Sn^{2+} 浓度处在 Si-Sn 和 B-Sn 玻璃的之间^[22]。故 Sn^{2+} 对所进入的相有一定的选择性,在 Si-B 玻璃中, Sn^{2+} 有可能更易存在于界面中,而 Gd^{3+} 有可能与富硼相结合比较紧密,从而导致 Sn^{2+} 和 Gd^{3+} 的距离较远,难以产生有效的能量传递。

3.4 荧光寿命

图 5 所示为 Si-B 玻璃样品在 252 nm 激发下 409 nm 处的荧光衰减曲线,所有样品的衰减曲线均

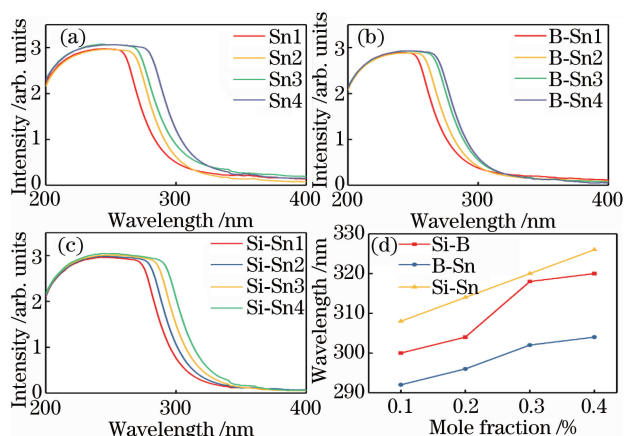


图 4 不同 Sn^{2+} 掺杂浓度的玻璃样品的吸收光谱和紫外吸收截止波长。(a) Si-B 玻璃的吸收光谱;(b) B-Sn 玻璃的吸收光谱;(c)不 Si-Sn 玻璃的吸收光谱;

(d) Si-B、B-Sn、Si-Sn 玻璃的紫外吸收截止波长

Fig. 4 Absorption spectra and ultraviolet absorption cut-off wavelengths of glass samples doped with different Sn^{2+} concentrations. (a) Absorption spectra of Si-B glass; (b) absorption spectra of B-Sn glass; (c) absorption spectra of Si-Sn glass; (d) ultraviolet absorption cut-off wavelength of Si-B, B-Sn and Si-Sn glasses

能用单指数曲线拟合得到。可以看出,所有的样品均具有较短的荧光寿命(小于 $5 \mu\text{s}$),只有石英玻璃荧光寿命的一半^[16],且随着 Sn^{2+} 浓度的增加,荧光寿命基本不变;而随着 Gd_2O_3 浓度的增加,样品的荧光寿命具有逐渐变短的趋势。通过调节玻璃组成,还有可能将其荧光寿命进一步缩短至纳秒量级^[18]。

3.5 X 射线激发的辐照光谱

图 6(a)所示为未掺 Sn^{2+} 和不同 Sn^{2+} 掺杂浓度的 Si-B 玻璃样品在 X 射线激发下的辐照发光光谱。可以看出,在 X 射线激发下, Sn^{2+} 的发射峰位于 409 nm ,与紫外光激发下的光谱类似,对应于 Sn^{2+} 的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 跃迁^[16]。另外,随着 Sn^{2+} 离子浓度的增加,其发射强度的变化趋势与光致发光的也一致,先增大后因 Sn^{2+} 浓度淬灭而减小,在 SnO 的摩尔分数为 0.3% 时达到最大。

图 6(b)所示为不同 Gd_2O_3 含量的 Si-B 玻璃样品在 X 射线激发下的辐照发光光谱,插图为不同 Gd_2O_3 含量的 Si-B 玻璃样品的光谱积分强度相对于 BGO 晶体积分强度的百分比(F),可以看到,该辐照发光光谱在 315 nm 和 409 nm 处有两个发射峰,分别来源于 Gd^{3+} 的 $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ ^[19] 和 Sn^{2+} 的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ ^[16] 跃迁。随着 Gd_2O_3 的增多, Gd^{3+} 所对应的 315 nm 处的发射峰强度呈现先增大后减小的

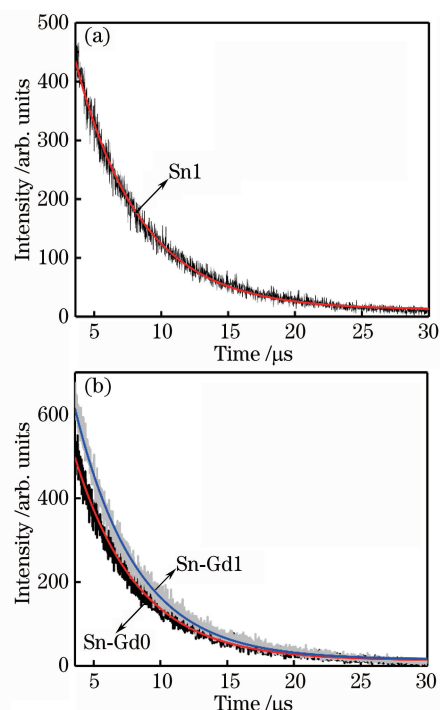


图 5 不同样品的荧光衰减曲线。(a)不同 Sn^{2+} 浓度掺杂的 Si-B 玻璃;(b)不同 Gd_2O_3 浓度的 Si-B 玻璃
Fig. 5 Luminescence decay curves for different samples. (a) Si-B glasses doped with different Sn^{2+} concentrations; (b) Si-B glasses with different Gd_2O_3 concentrations

趋势,当 Gd^{3+} 摩尔分数在 7.5% 时达到最大。但是,在 X 射线的激发下,不同于光致发光, Sn^{2+} 离子在 409 nm 处的特征发射峰强度随着 Gd^{3+} 浓度的增加不断增大,光谱积分强度也从相当于 BGO 晶体的 22% 增大到 84% ,并且不随着 Gd^{3+} 发射峰强度的减小而减小。光致发光时,活性离子在玻璃中的最佳浓度与辐照发光的最佳浓度存在不一致的情况^[19, 23],但是这里的差异更加明显。产生这种现象可能以下三个原因。1)光致发光和辐照发光有不同的发光机理^[24]。光致发光过程中,激发光子直接作用于 Sn^{2+} 和 Gd^{3+} ,被 Sn^{2+} 和 Gd^{3+} 吸收从而发出荧光。而 X 射线激发则是基质吸收高能离子的能量,产生相应的电子空穴对,然后一部分电子空穴对将能量传递给发光中心并且产生大量的二次电子,最后二次电子通过直接或者间接的方式激发 Gd^{3+} 和 Sn^{2+} 发出荧光,这种能量传递方式有更长的作用距离,有利于二者之间的能量传递。2) Gd^{3+} 和 Sn^{2+} 之间存在深能级的能量传递过程。图 7 所示为 Gd^{3+} 和 Sn^{2+} 的能级图^[25],其中 H、F、G、D、I、P 是 Gd^{3+} 的上能级。可以看出, Gd^{3+} 具有非常丰富的能级,在 X 射线的激发下,可能有比 275 nm 更深的能级得到了激发,产生跃迁并将能量传递给了 Sn^{2+} ,

从而使 Sn^{2+} 的发光得到增强。3) Gd^{3+} 的引入一方面增大了玻璃的密度,提高了玻璃样品对 X 射线的吸收能力;另一方面 Gd^{3+} 作为玻璃形成体,有利于降低玻璃中的非桥氧含量,使能量得到更好的传递。非桥氧可以和 X 射线激发出的电子空穴对中的空穴发生复合,使得 X 射线激发的能量传递给非桥氧,产生热振动和缺陷,从而终止能量的传递,导致闪烁发光强度下降甚至消失。这些解释还需要进一步设计实验来证实。综上所述,根据光致发光来判断闪烁发光性能有可能不可靠。

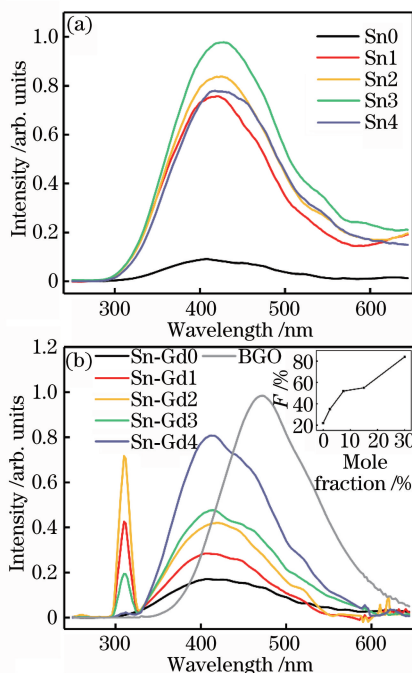


图 6 不同样品在 X 射线激发光下的辐照光谱。
(a) 未掺 Sn^{2+} 和不同 Sn^{2+} 掺杂浓度的 Si-B 玻璃样品; (b) 不同 Gd_2O_3 含量的 Si-B 玻璃样品

Fig. 6 Radioluminescence spectra for different samples.

(a) Un-doped Si-B glass and Si-B glasses doped with different Sn^{2+} concentrations; (b) Si-B glasses with different Gd_2O_3 concentrations

4 结 论

在 CO 还原气氛下制备了一系列 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 体系的玻璃,结果表明,用 Gd_2O_3 逐步替代 La_2O_3 有利于增大玻璃密度。所有玻璃均在可见光范围内有较高的透过率。在没有引入 Gd_2O_3 时,玻璃样品在 252 nm 紫外光的激发下,由于 Sn^{2+} 的浓度淬灭效应, Sn^{2+} 的摩尔分数为 0.3% 时发光达到最强。当逐步用 Gd_2O_3 替代 La_2O_3 时, Sn^{2+} 有可能更易存在界面中,而 Gd^{3+} 有可能与硼

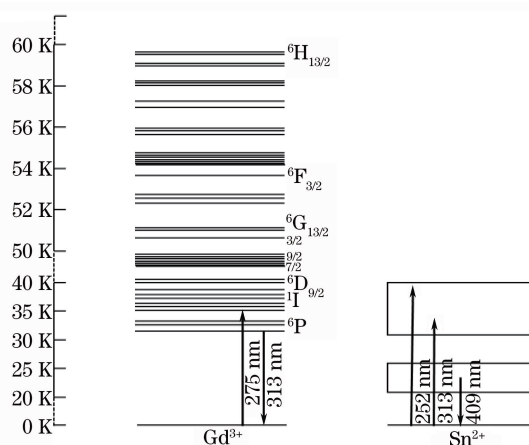


图 7 Gd^{3+} 和 Sn^{2+} 的能级图

Fig. 7 Energy level diagrams of Gd^{3+} and Sn^{2+}

相结合比较紧密,导致 Sn^{2+} 和 Gd^{3+} 的距离较远,难以产生有效的能量传递,从而使得 Sn^{2+} 的光致发光强度随着 Gd_2O_3 的增多而几乎不变。在 X 射线的激发下,辐照发光和光致发光的作用机理不同, Gd^{3+} 和 Sn^{2+} 之间可能存在深能级的能量传递, Gd^{3+} 的引入有利于减少非桥氧含量进而减少电子空穴对中空穴的消耗,增大了能量传输的距离,从而使 Sn^{2+} 的辐照发光强度随着 Gd^{3+} 的增多而增强,光谱积分强度从相当于 BGO 晶体的 22% 增大到 84%,并且不随着 Gd^{3+} 的浓度淬灭而淬灭。 Sn^{2+} 在高钒玻璃中的高辐照发光效率,及其光致发光和辐照发光最佳组成的不一致性为探索高性能的闪烁玻璃开辟了新的研究方向。

参 考 文 献

- [1] Zaman F, Rooh G, Srisittipokakun N, *et al.* Scintillation and luminescence characteristics of Ce^{3+} doped in $\text{Li}_2\text{O-Gd}_2\text{O}_3\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ scintillating glasses[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2017, 130: 158-163.
- [2] Shen C, Yan Q, Xu Y, *et al.* Luminescence behaviors of Ce^{3+} ions in chalcogenide glasses[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(3): 614-617.
- [3] Sun X Y, Huang S M. Tb^{3+} -activated $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ oxyfluoride scintillating glass ceramics[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2010, 621(1): 322-325.
- [4] Zhang Y, Huang F F, Liu L W, *et al.* Spectroscopic investigation of Pr^{3+} doped fluoride glasses [J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35 (8):

0816004.
张瑜, 黄飞飞, 刘力挽, 等. 掺 Pr^{3+} 氟化物玻璃发光特性研究[J]. 光学学报, 2015, 35(8): 0816004.
- [5] Fu J, Kobayashi M, Sugimoto S, *et al.* Eu^{3+} -activated heavy scintillating glasses[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(6): 1502-1508.
- [6] Tang C M, Shen Y L, Sheng Q C, *et al.* Fluorescence and scintillation properties of Eu-doped glass with high Gd[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(24): 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(24): 247804.
- [7] Chewpraditkul W, Chen D, Yu B, *et al.* Luminescence and scintillation of Eu^{2+} -doped high silica glass[J]. Rapid Research Letters, 2011, 5(1): 40-42.
- [8] Liu S, Zhao G, Ruan W, *et al.* Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses prepared in air[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(8): 2740-2742.
- [9] Liu L W, Shao C Y, Zhang Y, *et al.* Research on scintillation properties of Ce^{3+} -doped aluminosilicate oxyfluoride glass[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(12): 1216002.
刘力挽, 邵冲云, 张瑜, 等. Ce^{3+} 掺杂氟氧铝硅酸盐玻璃闪烁性能的研究[J]. 光学学报, 2015, 35(12): 1216002.
- [10] Xia F, Zhao D H, Rao J H, *et al.* Radiation induced effect of transmission spectra of Ce^{3+} doped heavy metal germanate glass[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(z1): 452-454.
夏方, 赵东辉, 饶金华, 等. Ce^{3+} 掺杂重金属锗酸盐玻璃透射光谱的辐射诱导效应[J]. 功能材料, 2004, 35(z1): 452-454.
- [11] Liu L W, Zhou Q L, Shao C Y, *et al.* Scintillation properties of Ce^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ glasses[J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(16): 167802.
刘力挽, 周秦岭, 邵冲云, 等. Ce^{3+} 掺杂 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 玻璃的闪烁性能[J]. 物理学报, 2015, 64(16): 167802.
- [12] Chen D, Miyoshi H, Akai T, *et al.* Colorless transparent fluorescence material: Sintered porous glass containing rare-earth and transition-metal ions[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(23): 231908.
- [13] Jimenze J A. Luminescent tin-doped phosphate glasses activated by carbon[J]. Materials Research Bulletin, 2017, 88: 131-135.
- [14] Tong Y, Yan Z, Zeng H, *et al.* Enhanced blue emission of SnO_2 doped phosphate glasses by Gd_2O_3 co-doping [J]. Journal of Luminescence, 2014, 145(1): 438-442.
- [15] Masai H, Yanagida T, Fujimoto Y, *et al.* Scintillation property of rare earth-free SnO-doped oxide glass [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(19): 191906.
- [16] Yang K, Zheng S, Jiang X, *et al.* Luminescence and scintillation of high silica glass containing SnO [J]. Materials Letters, 2017, 204: 5-7.
- [17] Masai H, Yanagida T, Fujimoto Y, *et al.* Scintillation property of rare earth-free SnO-doped oxide glass[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(19): 191906.
- [18] Wang Y, Yue Y, Zou Y, *et al.* Broadband visible luminescence in tin fluorophosphate glass with ultra-low transition temperature[J]. RSC Advances, 2018, 8(9): 4921-4927.
- [19] Tang C, Liu S, Liu L, *et al.* Luminescence properties of Gd^{3+} -doped borosilicate scintillating glass[J]. Journal of Luminescence, 2015, 160: 317-320.
- [20] Chen D, Masui H, Miyoshi H, *et al.* Extraction of heavy metal ions from waste colored glass through phase separation [J]. Waste Management, 2006, 26(9): 1017-1023.
- [21] Xu B B. Design, preparation and optical properties of Bi-doped super-broadband near-infrared luminescent materials[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014: 63-68.
许贝贝. Bi 掺杂超宽带近红外发光材料的设计, 制备和光学性质研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 63-68.
- [22] Chen D, Masui H, Akai T, *et al.* Decoloration of waste colored glass through phase-separation and its mechanism [J]. Journal of the Australian Ceramic Society, 2002, 38(2): 130-134.
- [23] Shen Y L. Luminescence and scintillation properties of low-valence rare-earth ions doped in glass[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013: 43-51.
沈应龙. 低价态稀土离子在玻璃中的荧光和闪烁性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013: 43-51.
- [24] Huang L, Jia S, Li Y, *et al.* Enhanced emissions in Tb^{3+} -doped oxyfluoride scintillating glass ceramics containing BaF_2 nanocrystals[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2015, 788: 111-115.
- [25] Wegh R T, Meijerink A, Lamminmaki R J, *et al.* Extending Dieke's diagram[J]. Journal of Luminescence, 2000, 87/88/89: 1002-1004.