

# Tb<sup>3+</sup>掺杂的氟氧磷酸盐玻璃发光性能\*

何伟 张约品<sup>†</sup> 王金浩 王实现 夏海平

(宁波大学光电子功能材料研究所, 宁波 315211)

(2010年7月7日收到; 2010年7月30日收到修改稿)

用高温熔融法制备了Tb<sup>3+</sup>掺杂的氟氧磷酸盐玻璃样品, 测试了不同Tb<sup>3+</sup>和Gd<sup>3+</sup>浓度玻璃样品的密度、透过光谱、以及380 nm紫外光和X射线激发的发光光谱。着重研究了玻璃中不同Tb<sup>3+</sup>和Gd<sup>3+</sup>离子含量对玻璃性能的影响规律及机理。结果表明: 氟氧磷酸盐玻璃具有较大的密度,  $\rho$ 大于5 g/cm<sup>3</sup>; 增加Tb<sup>3+</sup>离子的浓度, 可以有效提高样品的闪烁发光强度; Gd<sup>3+</sup>可以敏化Tb<sup>3+</sup>离子, 促进其发光, 但是Gd<sup>3+</sup>离子到达一定浓度时, 反而会有猝灭效应, 降低了Tb<sup>3+</sup>离子的发光, Gd<sup>3+</sup>的最佳掺入浓度为4摩尔分数。

**关键词:** 铕离子, 氟氧磷酸盐玻璃, 闪烁玻璃, 发光性能

**PACS:** 29.40. Mc, 32.30Jc, 78.66. Jg

## 1. 引言

闪烁体是一种将高能光子(X射线,  $\gamma$ 射线)或粒子(强子、电子、质子、 $\alpha$ 粒子等)的电离能转化成紫外/可见光子的光电导型发光材料, 是一种能量转换体<sup>[1]</sup>。可广泛应用于高能物理、核物理、核医学等领域。

闪烁体主要由辐射硬度、闪烁光输出、闪烁光衰减时间和辐射长度四个性质来表征其性能。其中, 闪烁光输出用来表征闪烁体的发光强度, 强光场可以降低统计波动, 提高信噪比和空间分辨率; 辐射长度用来表征闪烁体对射线的截止本领。辐射长度越小, 对射线的截止能力越高。为了使材料具有较大的截止本领, 需要采用高密度材料。

目前, 使用最广泛的闪烁材料为闪烁晶体<sup>[2]</sup>。但闪烁晶体制备困难, 成本高。与闪烁晶体相比, 闪烁玻璃制备容易、成分易于调整、各向同性、可以浇注成各种形状、成本低廉等优点, 并可以制成闪烁光纤, 是一种非常有潜力的闪烁材料<sup>[3,4]</sup>。但是闪烁玻璃的密度和光输出较低, 如何提高闪烁玻璃的密度和光输出是闪烁玻璃研究重点。

磷酸盐玻璃具有较低的声子能量和高的密度,

发光性能已有相关报道<sup>[5-8]</sup>, 但是磷酸盐玻璃闪烁性能的研究很少有报道。本文制备了以Tb<sup>3+</sup>离子作为激活剂的氟氧磷酸盐玻璃, 并测试了在不同Gd<sup>3+</sup>和Tb<sup>3+</sup>离子浓度玻璃样品的密度、透过光谱, 以及380 nm紫外光和X射线激发下的发光光谱, 探讨了不同组份对闪烁性能的影响规律及机理。

## 2. 实验

实验各样品的基质成分包括TeO<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>和Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。其中TeO<sub>2</sub>与Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的纯度为99.99%, PbF<sub>2</sub>与BaF<sub>2</sub>为分析纯。稀土Tb<sup>3+</sup>离子由Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>的形式引入, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>的纯度为99.99%, 玻璃的详细成分见表1。将上述原料按照配方称取总量为20 g的玻璃配合料, 混合均匀后倒进刚玉坩埚内, 置于880 °C硅碳棒电炉, 在此温度保温30 min后, 浇注到预热的铸铁模具上, 并迅速放入350 °C的退火炉内, 退火2 h后自然冷却至室温, 退火后的玻璃加工成15 mm × 15 mm × 7 mm的试样, 供测试使用。

所有测试均在室温下进行, 密度的测量采用阿基米德悬浮法; 透过光谱用Perkin-Elmer Lamda35光谱仪测试。紫外线激发下的发射光谱使用日本Hitachi F-4500型荧光分光光度计测试; 测试X射线

\* 国家自然科学基金(批准号:50972061), 浙江省自然科学基金(批准号:Z4110072, R4100364), 浙江省科技厅项目(批准号:2008C21069)和宁波市自然科学基金(批准号:2009A610032, 2010A610165)资助的课题。

† 通讯联系人。E-mail: zhangyuepin@nbu.edu.cn

激发下的发射光谱时,测试条件为 X 射线管的电压为 75 kV,光电倍增管(PMT)的电压为 900 V.

表 1 玻璃的成分及密度

样品编号	玻璃成分/mol %	密度/(g/cm <sup>3</sup> )
1	74TeO <sub>2</sub> -15PbF <sub>2</sub> -10BaF <sub>2</sub> -1Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.18
2	70TeO <sub>2</sub> -15PbF <sub>2</sub> -10BaF <sub>2</sub> -5Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.27
3	67TeO <sub>2</sub> -15PbF <sub>2</sub> -10BaF <sub>2</sub> -8Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.36
4	72TeO <sub>2</sub> -15PbF <sub>2</sub> -10BaF <sub>2</sub> -1Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.51
5	70TeO <sub>2</sub> -15PbF <sub>2</sub> -10BaF <sub>2</sub> -1Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.72
6	68TeO <sub>2</sub> -15PbF <sub>2</sub> -10BaF <sub>2</sub> -1Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.93

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 玻璃样品的密度

闪烁体对射线的阻止能力越强,探测器的体积可制造得越紧凑,具体表现为闪烁体的吸收系数大、辐射长度短、Moliere 半径小. 而无论是吸收系数、辐射长度或 Moliere 半径都直接或间接地与材料密度成反相关系,因此,闪烁体的密度越高越好. 玻璃样品的密度如表 1 所示. 由于 TeO<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等玻璃组分都是高密度化合物,因此制备获得的氟氧碲酸盐玻璃的密度很大. 表 1 中玻璃样品的密度都大于 5 g/cm<sup>3</sup>,其中 6 号样品的密度接近 6 g/cm<sup>3</sup>,玻璃样品的密度可满足闪烁玻璃对于高密度的要求.

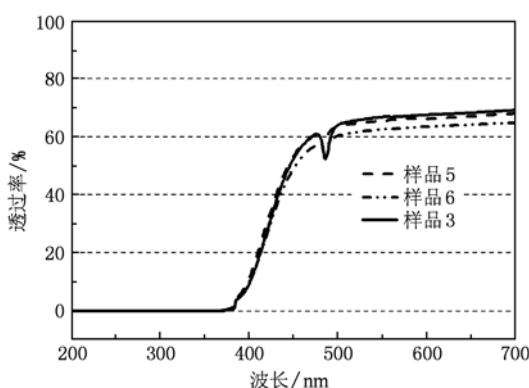


图 1 不同组分玻璃样品的透过光谱

#### 3.2. 透过光谱分析

图 1 为不同组分玻璃样品的透过光谱,玻璃的紫外截至波长约 380 nm,与含 PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等组分的

氧化物玻璃相比,氟氧碲酸盐玻璃具有较高的紫外可见光透过率. 在 485 nm 处,透过光谱中有一个较尖锐的吸收峰,其中样品 3 的 Tb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度最大,其吸收峰也最明显,此吸收峰对应于 Tb<sup>3+</sup> 离子的<sup>7</sup>F<sub>6</sub> 基态与较高激发态<sup>5</sup>D 之间的电子跃迁,是 Tb<sup>3+</sup> 离子的特征吸收峰<sup>[9]</sup>. 大于 500 nm 的波段玻璃没有吸收,因此,Tb<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 跃迁产生的 543 nm 闪烁发光避免了玻璃的自吸收.

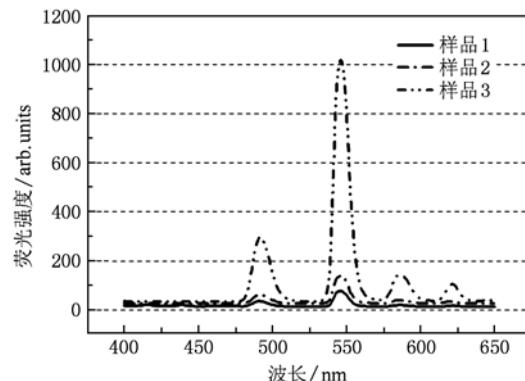


图 2 380 nm 激发不同 Tb<sup>3+</sup> 浓度玻璃样品的发光光谱

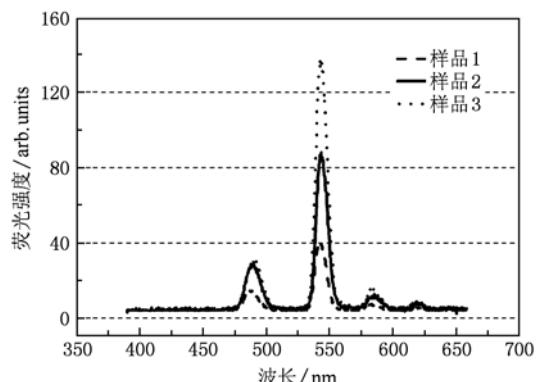


图 3 X 射线激发不同 Tb<sup>3+</sup> 浓度玻璃的发射光谱

#### 3.3. 不同 Tb<sup>3+</sup> 掺杂浓度玻璃样品的发射光谱

图 2 为 380 nm 激发不同 Tb<sup>3+</sup> 浓度玻璃样品的发光光谱,有位于 490, 543, 583 和 620 nm 的 4 个发光峰,分别对应于 Tb<sup>3+</sup> 离子的<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> ( $J = 6, 5, 4, 3$ ) 跃迁<sup>[10]</sup>. 其中,<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 跃迁产生的 543 nm 波长发光峰的强度最大<sup>[11]</sup>,有较强的光输出. 由图可知,随着 Tb<sup>3+</sup> 离子浓度的增加,样品的各发光峰的强度也明显增强. 当样品中 Tb<sup>3+</sup> 的浓度为 8 mol% 时,发光峰的强度最大.

同样的结果出现在图3所示X射线激发的发射光谱,当 $Tb^{3+}$ 离子的浓度为8摩尔分数时,在543 nm处的发射峰强度是相同波长时 $Tb^{3+}$ 离子浓度为1摩尔分数样品的3.5倍。其原因可能是, $Tb^{3+}$ 离子的浓度增大后,离子间的距离降低,基质向 $Tb^{3+}$ 离子的能量传递增加,而 $Tb^{3+}$ 的荧光猝灭浓度较高,从而提高了发射强度。

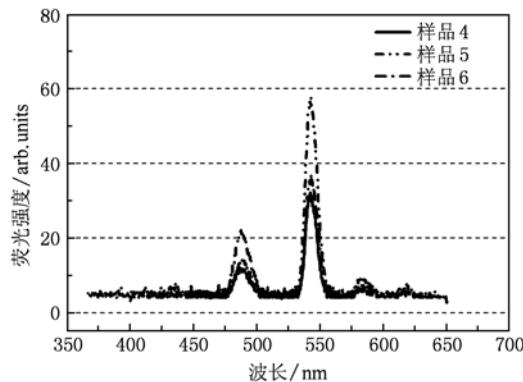


图4 X射线激发不同 $Gd^{3+}$ 浓度玻璃样品的发射光谱

### 3.4. 不同 $Gd^{3+}$ 浓度玻璃样品的发射光谱

图4为X射线激发下,基质中含不同 $Gd^{3+}$ 浓度时玻璃样品的发射光谱。发射光谱主要有 $Tb^{3+}$ 离子 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 6, 5, 4, 3$ )跃迁引起490, 543, 583和620 nm共4个发光峰。最大发射峰的波长为543 nm。从图可知, $Gd^{3+}$ 离子可以有效敏化 $Tb^{3+}$ 离子的发光,增强 $Tb^{3+}$ 离子的闪烁发光<sup>[12-15]</sup>。随着 $Gd^{3+}$ 离子浓度的增加,位于543 nm波长处的主发射峰强度增强明显。但当 $Gd^{3+}$ 离子浓度增加到一定程度时,反而对 $Tb^{3+}$ 离子的发光产生了猝灭作用。掺入4 mol%的 $Gd^{3+}$ 离子对 $Tb^{3+}$ 离子的敏化作用非常显著,但当 $Gd^{3+}$ 离子浓度为6摩尔分数时,发射强度已明显的减弱。玻璃中 $Gd^{3+}$ 离子最佳的掺入浓度为4摩尔分数,此时,能使 $Tb^{3+}$ 离子在543 nm处的发光比未掺入 $Gd^{3+}$ 离子时提高50%左右。

图5为 $Tb^{3+}$ , $Gd^{3+}$ 离子的能级与能量传递示意图<sup>[16]</sup>。当 $Tb^{3+}$ 离子被激发后,发生了 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 6, 5, 4, 3$ )跃迁,从而引起了相应波长的发光。同时, $Gd^{3+}$ 离子由基态被激发到了 $^6I_J$ 能级,然后快速无辐射弛豫到 $^6P_{7/2}$ 能级,部分 $^6P_{7/2}$ 能级的 $Gd^{3+}$ 离子把能量传递到 $Tb^{3+}$ 离子的 $^5H_7$ 能级。 $^5H_7$ 能级的 $Tb^{3+}$ 离子又不稳定,会快速跃迁到 $^5D_3$ 和 $^5D_4$ 能级,从而增

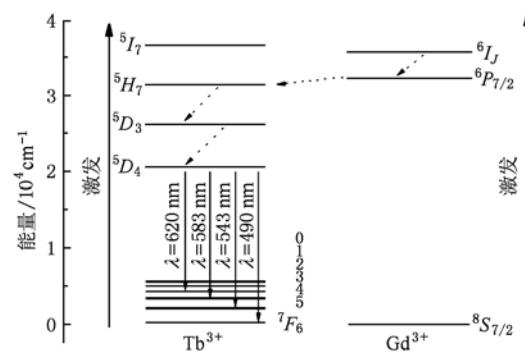


图5  $Tb^{3+}$ , $Gd^{3+}$ 离子的能级与能量传递示意图

强了 $Tb^{3+}$ 离子的发光。

能量传递的效率取决于 $Gd^{3+}$ 和 $Tb^{3+}$ 离子的浓度<sup>[17]</sup>。当 $Gd^{3+}$ 和 $Tb^{3+}$ 离子的浓度增加时, $Gd^{3+}$ — $Tb^{3+}$ 的间距减小,能量传递的概率就会增大,从而提高了 $Tb^{3+}$ 离子的发光。但当 $Gd^{3+}$ 的浓度超过一定值时,反而会造成浓度猝灭效应。这可能是由于 $Gd^{3+}$ 离子的浓度过高时,能量在 $Gd^{3+}$ 离子间的转移概率增加,降低了向 $Tb^{3+}$ 离子的能量传递。 $Gd^{3+}$ 向 $Tb^{3+}$ 离子的能量传递是不可逆的,这是因为 $Gd^{3+}$ 离子的 $^6P_{7/2}$ 能级高于 $Tb^{3+}$ 离子的 $^5H_7$ 能级。

## 4. 结论

用高温熔融法制备了不同 $Tb^{3+}$ 离子和 $Gd^{3+}$ 离子浓度的氟氧磷酸盐玻璃样品,并分析了氟氧磷酸盐玻璃的闪烁性能。通过对样品密度,光谱特性的研究得出:

氟氧磷酸盐玻璃具有较高的密度,较强的闪烁光输出和较高的紫外可见光透率。特别是玻璃的密度,达到了闪烁玻璃对于密度的要求。增加 $Tb^{3+}$ 离子的浓度,可以有效增强样品的发光。当 $Tb^{3+}$ 离子的浓度从1摩尔分数增加到8摩尔分数时,闪烁发光强度仍呈现上升趋势,并没有出现浓度猝灭现象。 $Gd^{3+}$ 对 $Tb^{3+}$ 有较强的敏化作用, $Gd^{3+}$ 可以共振能量传递的形式,把自身吸收的能量传递到 $Tb^{3+}$ 发光中心。在样品中当 $Gd^{3+}$ 的浓度到达某一值时, $Gd^{3+}$ 敏化 $Tb^{3+}$ 发光的效果反而随着 $Gd^{3+}$ 浓度增加而降低, $Gd^{3+}$ 离子的最佳浓度为4摩尔分数。具有高密度和闪烁性能优良的氟氧磷酸盐玻璃是一种较有应用前景的新型闪烁材料。

- [1] Zang J J, Liu Y X 2004 *J. Synth. Cryst.* **33** 266 (in Chinese) [臧竟存、刘燕行 2004 人工晶体学报 **33** 266]
- [2] Shi C S, Chen Y H, Zhang G B, Xu X L, Tang H G 2002 *Chin. J. Lumin.* **23** 217 (in Chinese) [施朝淑、陈永虎、张国斌、许小亮、汤洪高 2002 发光学报 **23** 217]
- [3] Chen G R, Baccaro S, Du Y J 2000 *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* **5** 48 (in Chinese) [陈国荣、S Baccaro、杜永娟 2000 硅酸盐通报 **5** 48]
- [4] Zhao F G, Wang G N, Hu L L 2006 *Bull. Chin. Ceram. Soc.* **5** 123 (in Chinese) [赵凤刚、汪国年、胡丽丽 2006 硅酸盐通报 **5** 123]
- [5] Jiang C, Deng P Z, Zhang J Z, Gan F X 2004 *Phys. Lett. A* **323** 323
- [6] Zhou Y X, Dai S X, Zhou L, Xu T F, Nie Q H, Huang S L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1261 (in Chinese) [周亚训、戴世勋、周灵、徐铁峰、聂秋华、黄尚廉 2009 物理学报 **58** 1261]
- [7] Pedlikova J, Lezal D, Kostka P, Zavadil J 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **326&327** 42
- [8] Dai S X, Zhang J J, Li S G, Xu S Q, Wang G N, Yang J H, Hu L L 2004 *Chin. Phys.* **13** 2162
- [9] Zhang J C, Wang Y H, Zhang Z Y, Wang D Y, Ci Z P, Sun Y K 2007 *Chinese Science Bulletin* **52** 2297
- [10] Zhang G L, Chen T, Chen W J, Hong G Y 1988 *Acta Phys. Sin.* **37** 2004 (in Chinese) [张桂兰、陈亭、陈文驹、洪广言 1988 物理学报 **37** 2004]
- [11] Hayakawa T, Kamata N, Yamada K 1996 *J. Lumin.* **68** 179
- [12] Zu C K, Chen J, Zhao H F, Han B, Liu Y H, Wang Y Y 2009 *Glass Enamel* **37** 1 (in Chinese) [祖成奎、陈江、赵慧峰、韩滨、刘永华、王衍行 2009 玻璃与搪瓷 **37** 1]
- [13] Li B X, Wang Q Y, Lu B Y 1991 *J. Rare Earths* **9** 44 (in Chinese) [李宝祥、王庆元、路冰宇 1991 中国稀土学报 **9** 44]
- [14] Fu J, Kobayashib M, Parker J M 2008 *J. Lumin.* **128** 99
- [15] Wang S, Qian Q, Zhang Q Y, Yang Z M, Jiang Z H 2009 *J. Inorg. Mater.* **24** 773 (in Chinese) [王胜、钱奇、张勤远、杨中民、姜中宏 2009 无机材料学报 **24** 773]
- [16] Sun X Y, Huang S M, Gu M, Gao Q C, Gong X S, Ye Z D 2010 *Phys. B* **405** 569
- [17] Wang D Y, Xie P B, Zhang W P, Lou L R, Xia S D 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 329 (in Chinese) [王殿元、谢平波、张慰萍、楼立人、夏上达 2001 物理学报 **50** 329]

## Luminescence properties of terbium doped oxyfluoride tellurite glasses \*

He Wei Zhang Yue-Pin<sup>†</sup> Wang Jin-Hao Wang Shi-Xian Xia Hai-Ping

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

(Received 7 July 2010; revised manuscript received 30 July 2010)

### Abstract

Tb-doped oxyfluoride tellurite glasses are synthesized by high-temperature melting method. Densities, transmission and luminescence properties at different concentrations of  $Tb^{3+}$  and  $Gd^{3+}$  ions are investigated. The results indicate that all the samples have good physical properties, especially those with high density. Increasing the concentration of  $Tb^{3+}$  ions has a positive effect on luminescence property.  $Gd^{3+}$  ions could sensitize the luminescence of  $Tb^{3+}$ , and the best concentration of  $Gd^{3+}$  is 4 mol%.

**Keywords:** terbium ion, oxyfluoride tellurite glasses, scintillating glasses, luminescence property

**PACS:** 29.40. Mc, 32.30Jc, 78.66. Jg

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50972061), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant Nos. Z4110072, R4100364), the Science and Technology Department of Zhejiang Province, China (Grant No. 2008C21069), the Natural Science Foundation of Ningbo City, China (Grant Nos. 2009A610032, No. 2010A610165, 2009A610070).

† Corresponding author. E-mail: zhangyuepin@nbu.edu.cn