

Ce³⁺ 掺杂 SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃ 玻璃的闪烁性能

刘力挽 周秦岭 邵冲云 张瑜 胡丽丽 杨秋红 陈丹平

Scintillation properties of Ce³⁺ doped SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃ glass

Liu Li-Wan Zhou Qin-Ling Shao Chong-Yun Zhang Yu Hu Li-Li Yang Qiu-Hong Chen Dan-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 167802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.167802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.167802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同激发波长下 Ce³⁺-Tb³⁺-Sm³⁺ 共掺白光玻璃的发光性能

Luminescence property of Ce³⁺-Tb³⁺-Sm³⁺ co-doped borosilicate glass under various ultraviolet excitations

物理学报.2014, 63(7): 077803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.077803>

Eu 掺杂的高 Gd 玻璃荧光及闪烁发光性能研究

Properties of luminescence and scintillation of Eu-doped high gadolinium glass

物理学报.2013, 62(24): 247804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247804>

铈钕共掺高钆氧化物玻璃的发光性能及能量传递效应

Spectroscopic properties and energy transfer of Ce³⁺/Eu²⁺ codoped oxide glasses with high Gd₂O₃ concentration

物理学报.2013, 62(11): 117803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.117803>

Bi₂O₃-B₂O₃-BaO 玻璃的制备及其近红外发光性能的研究

Preparation and near-infrared luminescence properties of Bi₂O₃-B₂O₃-BaO glasses

物理学报.2013, 62(3): 037804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.037804>

Dy³⁺ 掺杂硼硅酸盐玻璃的发光特性

The luminescence properties of the Dy³⁺-doped borosilicate glasses

物理学报.2013, 62(1): 017804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017804>

Ce³⁺ 掺杂 SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃ 玻璃的闪烁性能*

刘力挽¹⁾²⁾ 周秦岭²⁾ 邵冲云¹⁾²⁾ 张瑜²⁾³⁾ 胡丽丽²⁾
杨秋红¹⁾ 陈丹平^{2)†}

1)(上海大学材料科学与工程学院, 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)

(2015年1月29日收到; 2015年4月24日收到修改稿)

通常, Ce 离子掺杂的低密度玻璃有较高的发光效率, 而高密度的 Ce 离子掺杂玻璃其发光效率很低. 为了解释这一现象, 采用高温熔融法获得了 SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃ 三元系统的玻璃形成区, 并在还原气氛下制备了 Ce³⁺ 掺杂 SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃ 以及 SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃-Ln₂O₃ (Ln = Y, La, Lu) 闪烁玻璃, 研究了其光谱和闪烁性能. 测试结果显示: 随着 Gd₂O₃ 含量增加, 玻璃紫外截止波长发生红移, 荧光强度降低, 衰减时间缩短; 加入 Lu₂O₃, La₂O₃, Y₂O₃ 后, 紫外截止波长发生红移, 荧光强度降低, 衰减时间变短; 当 Gd₂O₃ 超过 10% mol 时, X 射线荧光积分光产额从相当于锗酸铋晶体的 61% 降低到 13%. 荧光强度降低、衰减时间缩短的原因是随着玻璃的紫外截止波长红移玻璃的能带宽度变窄, 使得 Ce³⁺ 离子的 d 电子轨道开始接近玻璃的导带, Ce³⁺ 离子受辐射后跃迁到 d 电子轨道的电子会通过导带与玻璃中的空穴复合, 产生电荷迁移猝灭效应.

关键词: 玻璃形成区, 闪烁玻璃, Ce³⁺ 掺杂, 电荷迁移猝灭**PACS:** 78.70.Ps, 78.55.Qr, 78.55.-m**DOI:** 10.7498/aps.64.167802

1 引言

近年来, 铈掺杂闪烁晶体由于具有高密度、高光产额、耐辐射性能好等优点, 在高能物理及医疗成像领域广泛应用^[1]. 与闪烁晶体相比, 闪烁玻璃能够低成本、大批量生产, 可加工成各种不同的形状, 是一种非常有前景的无机闪烁材料^[2,3].

20 世纪 50 年代初, 美国康宁 (Corning) 玻璃公司首先制备了商品化的铈激活的高硅玻璃, 这种玻璃是当时效率最高的闪烁玻璃, 其脉冲高达 NaI(Tl) 的 10%^[4], 但是其密度较低, 得不到进一步发展. 2012 年, Chewpraditml 等^[5] 用多孔玻璃法也制备了 Ce³⁺ 掺杂的高硅玻璃, 虽然在 X 射线激发下具有很高的光产额, 但是在 γ 射线下, 由于其较低的密度, 光产额很低^[5]. 由于闪烁体的密度

越大, 其辐照长度越短, 对高能射线的吸收能力越好. 为了提高玻璃的密度, 人们在玻璃体系中引入了 PbO, Bi₂O₃, Gd₂O₃ 等重金属氧化物. 然而, PbO, Bi₂O₃ 虽然能很容易地提高玻璃的密度达到 6 g/cm³, 但是玻璃的光产额非常低, 甚至没有闪烁发光^[6]; 而加入后 Gd₂O₃ 有较高的光产额^[7], 但是仍远低于高硅玻璃. 导致低密度玻璃具有高的发光效率而高密度的玻璃发光量子效率很低的原因, 多年来一直都没得到很好的解释, 这为进一步提高玻璃的闪烁性能带来了很大的困难. 为了解释这一现象, 在以往的高钨铝硼硅酸盐玻璃的基础上, 为了减少硼的存在容易产生玻璃结构变化和分相带来的影响, 我们去掉了 B 元素, 进一步简化了玻璃组成, 这有利于对其机理的研究. 我们首先探索了 SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃ 三元系统的玻璃形成区, 又在还原气氛下制备了 Ce³⁺ 掺杂的 SiO₂-Al₂O₃-

* 国家自然科学基金 (批准号: 51272262, 61405215) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: d-chen@mail.siom.ac.cn

Gd₂O₃ 玻璃, 研究其光谱和闪烁性能, 并进一步引入 Lu₂O₃, La₂O₃, Y₂O₃, 探讨了 Lu₂O₃, La₂O₃, Y₂O₃ 对玻璃光谱与闪烁性能的影响, 根据实验结果解释了重金属成分对光产额影响的机理.

2 实验

表 1 列出了玻璃的组成和密度, Al₂O₃ 由 Al(OH)₃ 引入, 其余都由氧化物引入, 原料纯度都在 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, 称量后, 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 °C, 保温 30 min 后得到澄清溶液, 然后将玻璃液取出快速倒在 400 °C 的不锈钢圆盘上, 并用另一块不锈钢板轻压使之成型, 随后将成型的玻璃置于 650 °C 的退火炉中保温 2 h, 然后随炉冷却. 将退火处理后的玻璃样品切割、抛光为 10 mm × 10 mm × 1 mm 大小的玻璃片, 供测试使用.

X 射线衍射 (XRD) 分析采用日本 Rigaku Ultima IV 末衍射仪, Cu K α 射线作为射线源, 最大功率 2 kW, 工作电压 40 kV, 工作电流 20 mA. 密度测定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. 荧光寿命使用 PTI 高级荧光稳态、瞬态测量系统, 以氮分子激光器进行测量. 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.

3 结果与讨论

3.1 SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃ 三元系统玻璃形成区

图 1 的实线区域给出了 SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃ 三元系统的玻璃形成区. 玻璃形成区的实验研究采用 Zhou^[8] 提出的玻璃形成区探索方法, 这种方法可以大幅减少确定玻璃形成区的实验工作量; 实验条件为在空气气氛中, 将 20 g 设计好的玻璃原料混

合均匀后在 1600 °C 保温 30 min, 熔好的玻璃液浇都预热的铁板磨具上自然冷却, 观察玻璃的形成情况, 如果为澄清透明的则为玻璃, 混浊的为分相或者析晶. 从图 1 中可以看到 SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃ 三元系统有比较宽的玻璃形成区, 其中 Gd₂O₃ 最高含量能达到 30% mol.

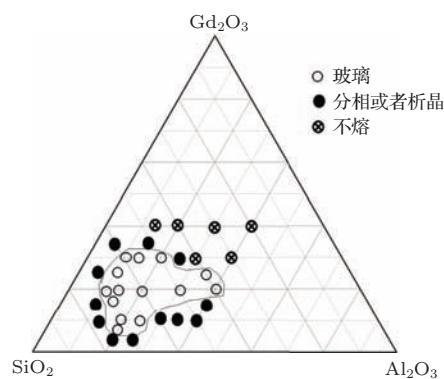


图 1 SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃ 三元系统玻璃形成区
Fig. 1. Glass-forming region of SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃ ternary system.

3.2 XRD 图

图 2 给出了不同样品的 XRD 图. XRD 测试结果表明, 测试的样品都没有明显的衍射峰, 衍射峰呈弥散状态, 表现出明显的玻璃态特征.

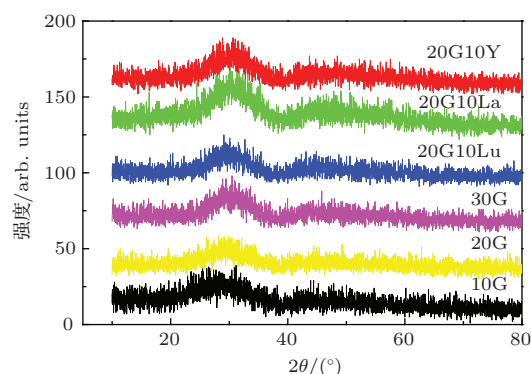


图 2 (网刊彩色) 不同样品的 XRD 图

Fig. 2. (color online) XRD spectra of different samples.

表 1 列出了样品的玻璃组成及密度, 可以看到, 样品的最大密度接近 5 g/cm³. Gd₂O₃ 含量对样品的密度有很大的影响, 随着 Gd₂O₃ 含量的升高, 密度逐渐增大, 原子质量也对密度有很大的影响, 加入 10% Lu₂O₃ 后样品密度从 4.2 g/cm³ 增加到了 4.9 g/cm³.

表1 样品组成及密度
Table 1. Compositions and densities of various samples.

样品编号	摩尔组成	掺杂 CeO ₂ /(wt)%	积分光产额 of BGO/%	密度/g·cm ⁻³
7.5G	72.5SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -7.5Gd ₂ O ₃	1.0	44	3.2
10G	70SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -10Gd ₂ O ₃	1.0	61	3.4
15G	65SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15Gd ₂ O ₃	1.0	46	3.8
20G	60SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -20Gd ₂ O ₃	1.0	26	4.1
25G	55SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -25Gd ₂ O ₃	1.0	23	4.3
30G	50SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -30Gd ₂ O ₃	1.0	13	4.7
20G10Lu	50SiO ₂ -20 Al ₂ O ₃ -20 Gd ₂ O ₃ -10Lu ₂ O ₃	1.0	19	4.9
20G10La	50SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -10Gd ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	1.0	13	4.5
20G10Y	50SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -10Gd ₂ O ₃ -10Y ₂ O ₃	1.0	16	4.4

3.3 紫外-可见透射光谱图

图3(a)给出了不同Gd₂O₃含量样品的透射光谱图. 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⁺, 它们的离子平衡取决于玻璃制备的条件以及玻璃系统的光学碱度. 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^[9]. 从玻璃的颜色以及透射光谱, 可以判断玻璃基质中的Ce大部分都是Ce³⁺的形式存在.

从图3(a)还可以看出, 随着Gd₂O₃含量的增加, 玻璃样品的紫外截止波长发生了明显的红移, 从329 nm红移到了348 nm. 这是由于随着Gd₂O₃含量的增加, 玻璃光碱度不断上升. 光碱度是指氧原子贡献电子的能力, 也是电子云膨胀效应^[10]的一种表征方式, 如果氧周围的各离子共价性越强, 氧原子给出电子的能力就越弱, 即光碱度越小; 反之离子性越强, 氧原子给出电子的能力越强, 即光碱度越大. 随着Gd₂O₃成分增加, 玻璃中氧原子提供的电子云密度增加, 这使得Ce³⁺离子的4f-5d轨道之间的电子云密度整体增加, 由于电子云膨胀效应, 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3(b)为50SiO₂-20Al₂O₃-20Gd₂O₃-10Ln₂O₃ (Ln = Y, La, Gd, Lu)以及60SiO₂-20Al₂O₃-20Gd₂O₃玻璃样品的透射光谱图, 插图为360—390 nm透射光谱图. 如图3(b)所示, 50SiO₂-20Al₂O₃-20Gd₂O₃-10Ln₂O₃ (Ln = Y, La, Gd,

Lu) 玻璃样品的紫外截止波长相近, 但是从插图仍能看到紫外截止波长发生了移动, 且30G > 20G10La > 20G10Y > 20G10Lu, 都大于

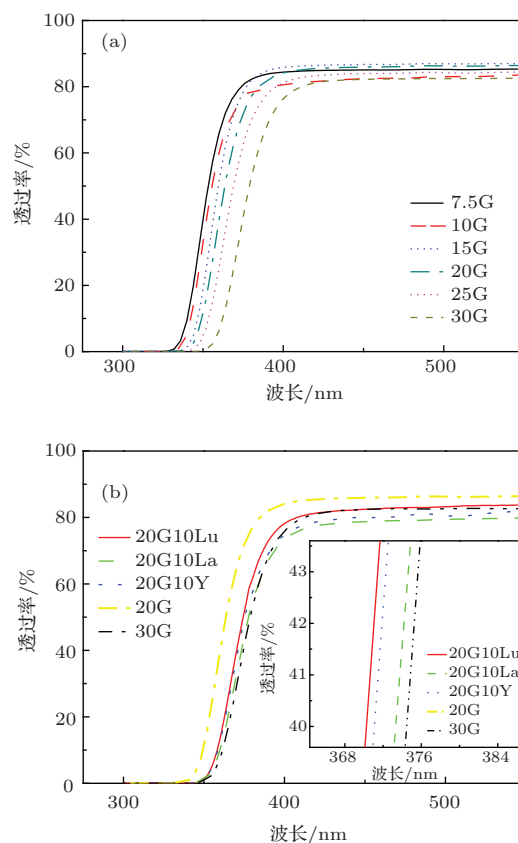


图3 (网刊彩色) (a) 不同Gd₂O₃含量样品的透射光谱图; (b) 不同样品的透射光谱图, 插图为360—390 nm透射光谱图
Fig. 3. (color online) (a) Transmission spectra of samples with different Gd₂O₃; (b) transmission spectra of different samples, inset shows transmission spectra from 360 to 390 nm.

20G 的样品. 这也是由于光碱度的增加引起的, 虽然 Y, La, Gd, Lu 都属于稀土元素, 但它们的光碱度仍然存在差别, Y_2O_3 光碱度 $A(n)$ 为 0.99^[11], Lu_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 光碱度 $A(n)$ 分别为 0.886, 1.048, 0.969^[12], 而且, 由于所有的样品都是在还原气氛下制备, 部分 Gd^{3+} 转变为 Gd^{2+} , 而 Gd^{2+} 离子性更强, 光碱度更高^[10,13], 因此 30G 的玻璃样品具有最长的紫外截止波长.

3.4 激发光谱

图 4 给出了不同 Gd_2O_3 含量样品在检测波长为 400 nm 条件下的激发光谱, 可以看出, 所有样品都有一个宽的激发峰. 这个宽的激发峰是 Gd^{3+} 的特征峰与 Ce^{3+} 的特征峰叠加而成, 随着 Gd_2O_3 含量增加, 激发峰强度逐渐降低. 这不仅是由于 Gd^{3+} 的浓度猝灭效应^[14], Ce^{3+} 的电荷迁移猝灭效应也有着重要作用, 后面将进一步讨论^[15].

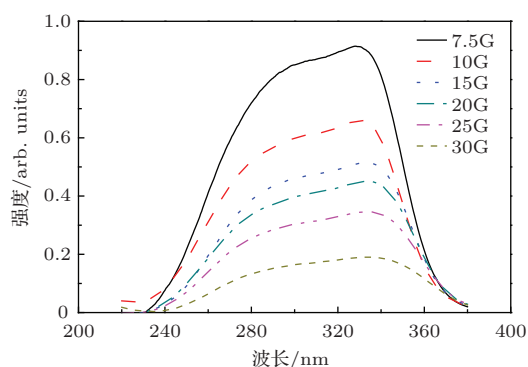


图 4 (网刊彩色) 不同 Gd_2O_3 含量样品在检测波长为 400 nm 条件下的激发光谱

Fig. 4. (color online) Excitation spectra of samples with different Gd_2O_3 monitored.

3.5 发射光谱

图 5(a) 为不同 Gd_2O_3 含量样品在 335 nm 激发光下的发射光谱图. 所有的样品都呈现出一个很宽的 Ce^{3+} 的特征发射峰, 峰的位置在 400 nm 左右. 这些峰源自 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 2F_{5/2}$ 和 $5d \rightarrow 2F_{7/2}$ ^[16], 由于强烈的非均匀展宽, 这两个峰不能被区分开来. 同时, 随着 Gd_2O_3 含量的增加, 峰的位置逐渐向长波方向移动, 这与紫外-可见透射光谱得到的结论一致. 另一方面, 如图 5(b) 所示, 当加入 Lu_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 后, 玻璃发射光谱的形状基本没有变化, 都呈现出宽带的 Ce^{3+} 的特征发射

峰, 但是发射峰的中心波长都发生了红移, 发光强度也降低, 而 La_2O_3 的样品下降的最多, 可能是因为 La^{3+} 与 Ce^{3+} 的半径最接近, 所以 Ce^{3+} 都在 La^{3+} 周围, 而 Ce^{3+} 在 La_2O_3 晶体中发光是完全猝灭的^[15].

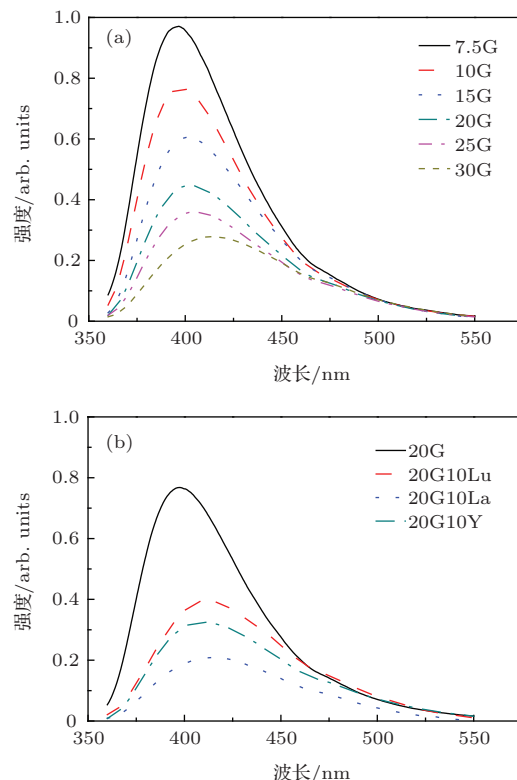


图 5 (网刊彩色) (a) 不同 Gd_2O_3 含量样品在 335 nm 激发光下的发射光谱图; (b) 不同样品在 335 nm 激发光下的发射光谱图

Fig. 5. (color online) (a) Emission spectra of samples with different Gd_2O_3 when excited with 335 nm; (b) emission spectra of different samples when excited with 335 nm.

3.6 荧光寿命

图 6 为不同样品在 337 nm 激发下 390 nm 处发光衰减时间测试曲线以及相应的拟合曲线图. 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 70 ns, 最短的是 37.6 ns, 这在快速响应方面有很好的应用前景. 随着 Gd_2O_3 含量的增加, 衰减时间越来越短. 加入 Lu_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 后, 相比于 20G 的样品, 衰减寿命都明显缩短, 但是相比 30G 的样品却略有增加. 衰减寿命随着紫外截止边的红移而变短, $30\text{G} < 20\text{G}10\text{La} < 20\text{G}10\text{Y} < 20\text{G}10\text{Lu} < 20\text{G} < 10\text{G}$.

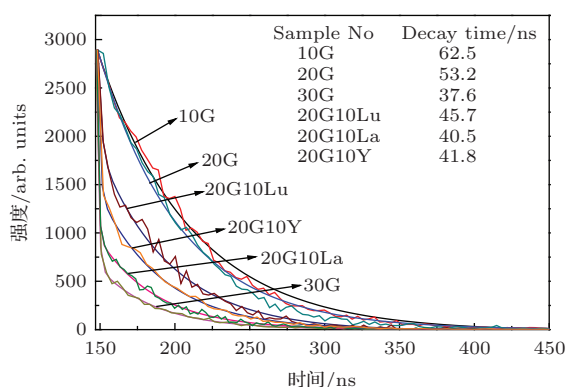


图6 (网刊彩色) 不同样品发光衰减时间测试曲线以及相应的拟合曲线图

Fig. 6. (color online) Decay time of different samples.

3.7 电荷迁移猝灭

如前所述, 样品的紫外截止波长随玻璃的光碱度增加而产生红移, 并且 Gd_2O_3 的浓度超过 10% mol 以后, 光致发光强度以及荧光寿命都随玻璃的光碱度增加而下降, 这反映了高重金属离子会导致玻璃的发光量子效率下降. 这与晶体 $La_2O_3 : Ce(III)$, $La_2O_2S : Ce(III)$ 中 Ce^{3+} 的发光完全猝灭类似^[15], 因为 Ce^{3+} 离子的 5d 电子轨道进入导带, Ce^{3+} 离子受激发后跃迁到 d 电子轨道的电子会通过导带与基质中空穴复合, 产生电荷迁移猝灭效应. 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 Ce^{3+} 离子的 d 电子轨道开始接近玻璃的导带, Ce^{3+} 离子受辐射后跃迁到 d 电子轨道的电子会通过导带与玻璃中的空穴复合, 产生电荷迁移猝灭效应, 由此, 玻璃的发光量子效率下降. 图 7 给出了 Ce^{3+} 在玻璃中的电荷迁移猝灭示意图. 这一机理也可以解释为什么 Ce^{3+} 离子无法在 PbO , Bi_2O_3 等为主要成分、吸收端进入可见光范围的重金属氧化物玻璃中产生发光; 另一方面, 高钐的硼铝硅酸盐玻璃比铝硅酸盐玻璃有更短的吸收边, 因此, 其 Ce^{3+} 离子的发光量子效率更高. 根据这一研究结果, 要设计高效的 Ce^{3+} 离子掺杂闪烁玻璃, 不仅要考虑稀土离子的浓度猝灭效应, 还不能忽视电荷迁移猝灭效应. 为了保证闪烁玻璃的高密度需要掺尽可能高浓度的重金属离子, 但重金属离子的高电子密度会带来玻璃吸收边的红移, 使得 Ce^{3+} 离子产生电荷迁移猝灭效应. 要解决这个问题, 一是要让参与的重金属离子不成为玻璃形成

体, 这样在玻璃中就不会出现由重金属和氧离子形成的窄宽带的能带; 另一方面, 可以制备氟氧玻璃, 由于氟离子的离子性强于氧离子, 可以使玻璃的吸收边蓝移. 推测这些方法都可以抑制电荷迁移猝灭效应, 我们下一步将按照这个推测做深入的研究.

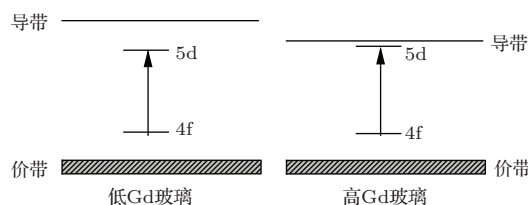


图7 Ce^{3+} 在玻璃中的电荷迁移猝灭示意图

Fig. 7. Charge transfer quenching of Ce^{3+} in the glass.

3.8 X 射线激发荧光光谱

辐射发光是闪烁材料在应用中最重要性能之一, 因此测试了 X 射线激发荧光光谱. 所有样品的发光积分强度都与锆酸钡 (BGO) 晶体相比较, 见表 1. 图 8(a) 为不同 Gd_2O_3 含量样品的 X 射线激发光谱, 插图为紫外激发荧光强度与 X 射线激发荧光随 Gd_2O_3 含量变化的规律. 所有样品在 X 射线激发下都有比较强的发光, 当 Gd_2O_3 超过 10% mol, X 射线荧光积分光产额从相当于 BGO 晶体的 61% 降低到 13%. 所有的样品发光谱都与紫外激发下的光谱类似, 都呈现出宽带发射, 但是荧光强度的变化规律却不相同. 在紫外激发光谱中, 随着 Gd_2O_3 增加, 荧光强度不断下降. 但是, 在 X 射线激发光谱中, 随着 Gd_2O_3 增加, 荧光强度是先增加后减小. 紫外激发光谱与 X 射线激发光谱具有不同的变化规律这一问题, 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被激发到更高的能级, 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, 猝灭浓度可能升高. 如图 8(b), 加入 Lu_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 后, 样品的发光强度比 20G 的样品有所下降, 含 Lu_2O_3 的样品下降的较少, 同时含 Lu_2O_3 的样品中具有最大的密度, 说明 Lu_2O_3 比 Y_2O_3 , La_2O_3 更有利于闪烁性能的提升, 因此, 可通过优化 Lu_2O_3 和 Gd_2O_3 的比例来获得更佳的闪烁性能.

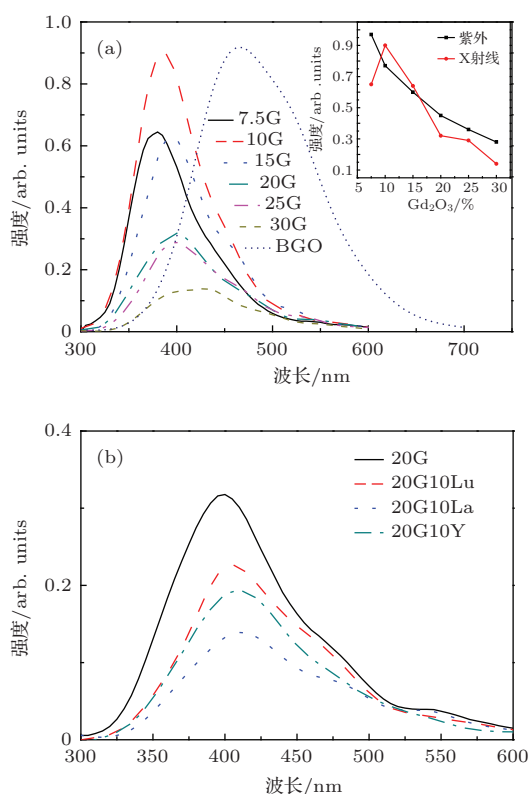


图8 (网刊彩色) (a) 不同Gd₂O₃含量样品的X射线激发发光谱, 插图为紫外荧光强度与X射线激发荧光随Gd₂O₃含量变化的规律; (b) 不同样品X射线激发发光谱

Fig. 8. (color online) (a) X-ray excited emission spectra of samples with different Gd₂O₃, inset shows the rule of UV and X-ray excitation fluorescence intensity; (b) X-ray excited emission spectra of different samples.

4 结 论

采用高温熔融法获得了SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃系统的玻璃形成区, 并在还原气氛下制备了Ce³⁺掺杂SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃以及SiO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃-Ln₂O₃ (Ln = Y, La, Lu) 玻璃, 研究了其光谱和闪烁性能. 测试结果显示: 1) 由于电子云膨胀效应, 玻璃的紫外截止波长随着Gd₂O₃含量增加发生红移; 2) 由于Ce³⁺的电荷迁移猝灭效应以及Gd³⁺的浓度猝灭效应, 光致荧光强度逐渐降低; 3) 随着Gd₂O₃含量增加, 衰减时间由70 ns降低到37.6 ns; 4) 加入Lu₂O₃, La₂O₃, Y₂O₃后, 玻璃的紫外截止

波长发生红移, 产生电荷迁移猝灭, 光致荧光强度降低, 并且截止波长La > Y > Lu, 衰减时间La < Y < Lu; 5) 当Gd₂O₃含量超过10%, X射线荧光积分光产额从相当于BGO晶体的61%降低到13%; 6) 电荷迁移猝灭效应会导致高重金属玻璃的发光量子效率下降.

参考文献

- [1] Xie J J, Yang P Z, Liao J Y 2005 *J. Inorg. Mater.* **20** 522 (in Chinese) [谢建军, 杨培志, 廖晶莹 2005 无机材料学报 **20** 522]
- [2] Weber M J 2002 *J. Lumin.* **100** 35
- [3] He W, Zhang Y P, Wang J H, Wang S X, Xia H P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 042901 (in Chinese) [何伟, 张约品, 王金浩, 王实现, 夏海平 2011 物理学报 **60** 042901]
- [4] Ginther R J, Schulman J H 1958 *IEEE. Trans. Nucl. Sci.* **5** 92
- [5] Chewpraditkul W, Shen Y L, Chen D P, Yu B K, Prusa P, Nikl M, Beitlerova A, Wanarak C 2012 *Opt. Mater.* **34** 1762
- [6] Fu J, Kobayashi M, Sugimoto S, Parker J M 2008 *Mater. Res. Bull.* **128** 99
- [7] Chewpraditkul W, He X, Chen D P, Shen, Y L, Sheng Q C, Yu B K, Nikl M, Kucerkova R, Beitlerova A, Wanarak C 2011 *Phys. Status Solidi A* **208** 2830
- [8] Zhou W C 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **201** 256
- [9] Bei J F, Qian G J, Liang X L, Yuan S L, Yang Y X, Chen G R 2007 *Mater. Res. Bull.* **42** 1195
- [10] Tang C M, Liu S, Liu L W, Chen D P 2015 *J. Lumin.* **160** 317
- [11] Dimitrov V, Sakka S 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1736
- [12] Zhao X Y, Wang X L, Lin H, Wang Z Q 2007 *Physica B* **392** 132
- [13] Tang C M, Shen Y L, Sheng Q C, Liu S, Li W T, Wang L F, Chen D P 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 247804 (in Chinese) [唐春梅, 沈应龙, 盛秋春, 刘双, 李文涛, 王龙飞, 陈丹平 2013 物理学报 **62** 247804]
- [14] Yang B, Zhang Y P, Xu B, Lai F, Xia H P, Zhao T C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 192901 (in Chinese) [杨斌, 张约品, 徐波, 来飞, 夏海平, 赵天池 2012 物理学报 **61** 192901]
- [15] Blasse G, Schipper W, Hamelink J J 1991 *Inorg. Chim. Acta* **189** 77
- [16] Fu J, Parker J M, Brown R M, Flower P S 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **326-327** 335

Scintillation properties of Ce^{3+} doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ glass*

Liu Li-Wan¹⁾²⁾ Zhou Qin-Ling²⁾ Shao Chong-Yun¹⁾²⁾ Zhang Yu²⁾³⁾ Hu Li-Li²⁾
 Yang Qiu-Hong¹⁾ Chen Dan-Ping^{2)†}

1) (School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200436, China)

2) (Center 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)

(Received 29 January 2015; revised manuscript received 24 April 2015)

Abstract

Scintillation glass is an attractive material due to its many advantages including low-cost and easy-manufacturing compared with single crystal. However the low density of glass scintillator restricts its applications. The introduction of heavy components such as PbO and Bi_2O_3 allows the density of the glass to be easily increased to more than 6.0 g/cm^3 which is desirable for most applications. However, it is usually accompanied with a dramatic decrease in the luminescence response of Ce^{3+} ions. Although Gd_2O_3 based glass has a relatively high light yield, it is far below the high silica glass. In order to explain why the luminescent efficiency of Ce^{3+} doped glass with low density is high while that with high density is low, a glass-forming region of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ternary system is achieved by high-temperature melt-quenching method. Ce^{3+} doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Lu}$) scintillation glasses are prepared at reducing atmosphere. Their optical and scintillation properties are investigated. The results show that the content of Gd_2O_3 can reach as high as 30% mol without phase separation. In addition, the UV cut-off position is red-shifted, PL intensity decreases and decay time reduces from 70 to 37.6 ns with increasing the Gd_2O_3 concentration. After Lu_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 are added in the glass, the UV cut-off position is red-shifted and PL intensity decreases. Moreover the UV cut-off position is in the order of $\text{La} > \text{Y} > \text{Lu}$ and the decay time is in the order of $\text{La} < \text{Y} < \text{Lu}$. When Gd_2O_3 is more than 10% mol, X-ray excited luminescence light emission intensity reduces from 61% of BGO to 13% of BGO.

With the UV cut-off position red-shifted, the bandgap of glass becomes narrow, resulting in the 5 d level of Ce^{3+} ions gradually approaching to the conduction band and the 5 d electrons easily combining with the holes in the glass through the conduction band. Namely, charge transferring quenching occurs. This is the reason why the PL intensity and decay time both decrease. It can also explain why the luminescent efficiency of Ce^{3+} doped glass with low density is high while that with high density is low.

Keywords: glass-forming region, scintillation glass, Ce^{3+} doped, charge transfer quenching effect

PACS: 78.70.Ps, 78.55.Qr, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.64.167802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51272262, 61405215).

† Corresponding author. E-mail: d-chen@mail.siom.ac.cn