

掺杂有机染料的铅锡氟磷酸闪烁玻璃及其在伽马激发下的发光

夏良斌^{1,2)†} 欧阳晓平²⁾ 王群书²⁾ 康克军¹⁾ 何小玲³⁾ 顾 牡³⁾

1) 清华大学工程物理系, 北京 100084)

2) 西北核技术研究所, 西安 710024)

3) 同济大学玻耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2008 年 1 月 22 日收到, 2008 年 6 月 22 日收到修改稿)

制备了掺杂有机染料芪 420 的铅锡氟磷酸盐杂化闪烁玻璃(lead tin fluorophosphates, 简记为 PTFP), 测量其玻璃转变温度为 75°C, 染料在玻璃中的荧光发射峰位为 446 nm. 测量了几种掺杂浓度的闪烁玻璃在⁶⁰Co 源 1.25 MeV 伽马射线激发下的发光, 并和同样厚度的有机闪烁体 ST401 的发光进行比较, 约为 ST401 发光的 1%—2%.

关键词: 铅锡氟磷酸, 闪烁玻璃, 芪 420, 伽马

PACC: 2940M, 3350D, 0785

1. 引 言

闪烁探测器是脉冲伽马射线测量中的一种常用探测器^[1,2], 闪烁体和光电器件的性能对探测器的性能有直接的影响. 常用的闪烁体有无机闪烁体和有机闪烁体两种^[3-5]. 而新发展的有机—无机杂化闪烁玻璃^[6,7]结合了两者的优点, 既具有无机玻璃的高密度、耐辐照性能, 高 γ/n 分辨以及玻璃本身生产周期短、工艺简单、成本低的特点, 又具备有机闪烁体发光快的特点, 是一种具有发展前景的新型高性能闪烁材料.

1984 年, Tick^[8] 首先研制出低熔融温度的铅锡氟磷酸盐玻璃(简称 PTFP), 其玻璃转变温度仅为 55°C 并且化学稳定性好. 它在近红外区和可见光区透明, 能在 500°C 以下的温度熔融并能在 300°C 左右保持一定的黏度以保证掺入各种有机染料而不分解. Osaka 等^[9] 利用红外光谱和 X 射线电子能谱等手段详细研究了 PTFP 玻璃的结构. 基于 PTFP 玻璃, 许多学者进行了掺杂有机染料(如罗丹明 6G, 吡啶橙, 六苯并苯等)制备非线性光学玻璃的研究, 而对于掺杂有机闪烁激活剂来制备闪烁玻璃的研究则是在 90 年代以后出现的. 1994 年, Smith 等^[6] 用

PTFP 玻璃作基质, 芪, POPOP, 芪 420 等有机物作激活剂, 制备了闪烁玻璃, 这些玻璃具有极快的衰减速度(不到 1 ns)和较弱的发光. 国内雷宁等^[10] 在 1996 年和 1997 年分别报道了荧光素、吡啶红等染料掺杂 PTFP 玻璃的荧光性能. 赵宏生等^[11] 自 1999 年至 2001 年也相继报道了掺杂 PTFP 闪烁玻璃的一些性能, 其中掺杂 P-TP, p-QP, POPOP 等表现出微弱的发光, 衰减时间在 5 ns 左右. 同济大学吴湘惠、吕福扣等^[12,13] 研制了 SnF₂-SnO-PbF₂-P₂O₅ 系统的 PTFP 玻璃, 对其工艺条件进行优化, 进行了掺杂 POPOP, 芪 420 等染料的研究, 并与西北核技术研究所合作开展在伽马射线激发条件下的发光性能研究.

2. 闪烁玻璃成分和制备过程

熔制玻璃所用的原料为分析纯 SnF₂, SnO, NH₄H₂PO₄ 和化学纯 PbF₂, 按化学计量比称取原料, 充分研磨混合均匀后加入刚玉坩埚中, 置入温控电阻炉中按一定的升温速率加热, 当熔融液清澈、基本无气泡放出时, 将坩埚移至恒温在 245°C 的真空干燥箱中保温 8—10 min, 加入有机染料, 搅拌后, 再抽真空保温 3—5 min, 取出坩埚, 将熔体浇注于铜模中, 凝固后送入退火炉中退火, 得到玻璃样品. 测得

† E-mail: xialiangbin@tsinghua.org.cn

熔制玻璃的密度为 4.2 g/cm^3 。

玻璃的化学组分较为复杂,原料在制备过程中挥发和分解程度的不同,会导致玻璃中各元素的含量与原料最初的配比相差很大。采用 X 射线荧光光谱法对玻璃样品中各元素的相对摩尔含量进行分析测定,并与初始原料配比进行比较,结果如表 1 所示。

表 1 闪烁玻璃的组分分析结果(PTFP-1)

组分	原料		玻璃	
	摩尔比 例/%	按 Pb 归 一化	摩尔比 例/%	按 Pb 归 一化
Pb	1.5	1.0	2.2	1.0
Sn	17.7	11.8	15.5	7.0
F	32.4	21.6	4.0	1.8
P	9.1	6.1	12.9	5.9
O	39.3	26.2	65.4	29.7
总和	100	/	100	/

在熔制过程中,各种元素均有不同程度的挥发,按照挥发性相对较小的 Pb 归一化结果也列在表中。可以看出,SnF₂ 挥发性最强,致使 F 和 Sn 元素的比例变化最大。原料的挥发损失与加热时间长短有关,且难以控制,使得每批玻璃样品中的组分均有不同,一致性会差些。

掺杂染料的浓度采用发射光谱强度比较法来测定。将掺杂 PTFP 玻璃用浓盐酸融解、稀释,同时用盐酸配置染料的标准溶液,比较溶液中的荧光发射强度,忽略自吸收的差别,求得玻璃中苝 420 染料的掺杂浓度为 $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$,即 10^{17} 个/ cm^3 量级。

3. 性能测试

PTFP 玻璃的特征温度用差示扫描量热法(DSC)进行测定,采用 CDR-1A 型差动热分析仪测量,分别采用纯 In 熔点(156.3°C)和纯 Sn 熔点(231.7°C)和纯 Zn 熔点(419.4°C)标定温度。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末作参比样品,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。测得的未掺杂基质玻璃和掺杂玻璃(PTFP-1)典型的 DSC 曲线如图 1 所示。

由图 1 可见,基质玻璃和掺杂玻璃的曲线特征相似,其热力学参数如表 2 所示。由于掺杂引起的空隙、玻璃骨架缺陷和元素组分的差别,特征温度有所变化,变化量在 2%—4% 之间。制备 PTFP 玻璃的玻

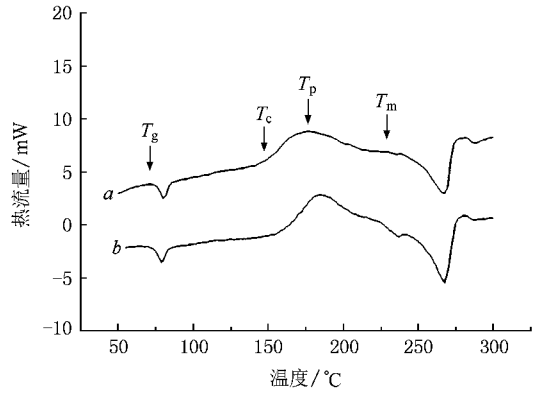


图 1 PTFP 基质玻璃和掺杂玻璃的 DSC 曲线。曲线 a 为玻璃基质,曲线 b 为掺杂玻璃

璃转变温度仅为 75°C ,在 250°C 以下开始熔融,而有机染料的分解温度一般在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 左右,低的熔融温度能保证掺杂过程中染料不分解。掺杂的 PTFP 玻璃呈淡黄绿色,和染料本身的颜色相近。

表 2 基质与掺杂玻璃的密度和特征温度^{a)}

参数	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
基质玻璃	71.9	170.4	186.0	232.7
掺杂玻璃	74.9	163.8	182.4	226.3

a): T_g 是玻璃转变温度, T_c 是析晶起始温度, T_p 是析晶峰值温度, T_m 是熔融起始温度

掺杂有机染料苝 420 在玻璃(PTFP-1)中的荧光光谱如图 2 所示。可以看出,闪烁玻璃的发光光谱主要位于 $400\sim 550 \text{ nm}$ 区域,位于常用的光电倍增管等光电器件的光谱响应区内,能很好地耦合。其中发射峰在 446 nm 附近,和染料在水中的峰位(331 nm)相比有 15 nm 的红移。发射谱的红移应归因于玻璃骨架刚性结构对掺杂有机分子能级的影响。

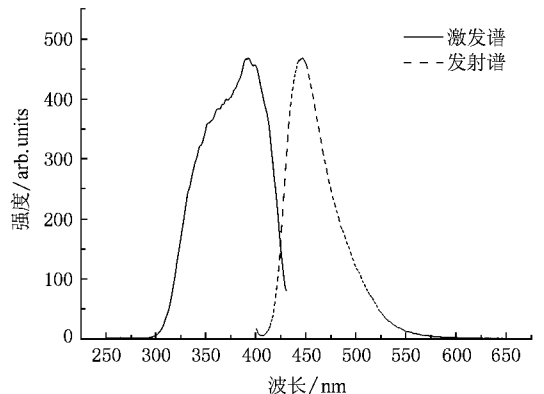


图 2 掺杂玻璃的荧光光谱

有机分子发光是通过 π 电子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁过程吸收辐射后,由激发单重态的最低振动能级到基态的退激发出荧光.芪 420 分子具有 π 电子共轭体系,分子的共平面性越大,其有效的 π 电子非定域性就越大,即 π 电子共轭度越大,第一激发单重态与基态之间的能级差就越小,荧光光谱波长将向长波方向移动.对于掺杂的 PTFP 玻璃,有机染料芪 420 分散在刚性介质中,产生结构刚性效应^[14],诱导了分子结构的附加刚性,分子不容易发生形变(如分子中某基团对其他部分的自由转动等),使得分子的平面稳定性增大,从而增加了 π 电子的共轭度,致使荧光光谱波长较之在水中发生一定的红移.

激发峰有两个 352 nm 和 394 nm,双峰的原因和染料的分子结构有关.制备的不同批次的 PTFP 玻璃双峰略有不同.这是由于不同批次玻璃的组分和骨架缺陷的差别造成对染料分子的能级影响不同而引起的.

4. 相对发光测试结果

利用西北核技术研究所 2000Ci 的 ^{60}Co 源产生的 1.25 MeV 稳态伽马射线进行了四块 PTFP 闪烁玻璃的发光测试,并和同样厚度的有机闪烁体 ST401 的发光进行比较.玻璃编号依次为 PTFP-1($\Phi 40\text{ mm} \times 3\text{ mm}$), PTFP-2($\Phi 40\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$), PTFP-3($\Phi 40\text{ mm} \times 3\text{ mm}$)和 PTFP-4($\Phi 40\text{ mm} \times 3\text{ mm}$),样品的掺杂浓度依次为 2.2×10^{-7} , 2.6×10^{-7} , 5.4×10^{-7} 和 $3.3 \times 10^{-7}\text{ mol/cm}^3$.用光电倍增管测量光信号,PTFP 玻璃和光电倍增管光阴极距离约 1 cm,中间为空气耦合,Keithley 小电流计记录电流.

实验布局示意图如图 3 所示,准直好的伽马射线照射在闪烁体和倍增管光阴极上,扣除光电倍增管自身的直照干扰即为闪烁材料的净发光.

具体实验步骤如下:搭好准直和屏蔽,准直孔为 $\Phi 20\text{ mm} \times 250\text{ mm}$ 的铅块,第一步,倍增管前加上闪烁体,测量得到闪烁体和倍增管的总信号电流 I_1 (即有源和无源时的稳定读数之差);第二步,在闪烁体和光电倍增管之间加上黑纸,确保闪烁体发光无法进入光电倍增管,测量得到光电倍增管自身产生的电流 I_2 (即有源和无源时的稳定读数之差).那么,闪烁体发光的净信号即为 $I_{\text{net}} = I_1 - I_2$.每次源的定位由步进电机控制,定位一致性高于 1%,可忽略源位置引起的照射在闪烁体上的束流强度差别.

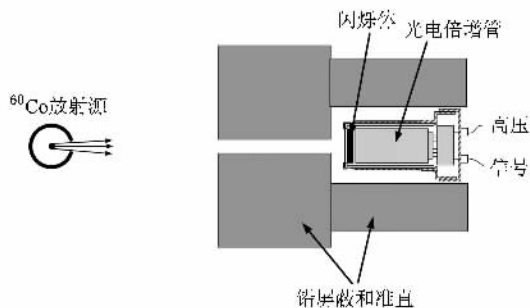


图 3 实验布局示意图

实验结果如表 3 所示.从实验结果来看,PTFP 玻璃在 1.25 MeV 伽马激发下的发光是比较微弱的,约为同样厚度 ST401 闪烁体(光输出约为蒽单晶的 50%)光输出的 1%—2%.发光的微弱与发光中心的浓度有关,PTFP 玻璃掺杂浓度在 10^{-7} mol/cm^3 量级,而 ST401 的掺杂浓度一般在 10^{-4} — 10^{-5} mol/cm^3 量级,二者相差两到三个量级,再考虑到虽然伽马在玻璃中的能量沉积比在 ST401 中要高一个量级,但同时玻璃中骨架缺陷多,能量转换效率比 ST401 低.因此,PTFP 玻璃发光比 ST401 低近两个量级是合理的.

表 3 PTFP 玻璃和 ST401 的发光比较

闪烁体	厚度	掺杂浓度 $10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$	总信号		发光净信号 I_{net}/nA
	mm		I_1/nA	I_2/nA	
ST401	3.0	/	401.3	46.6	354.7
PTFP-1	3.0	2.2	49.6	46.4	3.2
PTFP-2	1.5	2.6	49.9	47.3	2.6
PTFP-3	3.0	5.4	52.5	45.2	7.3
PTFP-4	3.0	3.3	50.5	46.6	3.9

伽马射线与玻璃基质作用产生次级电子,次级电子再通过激发和电离将能量传递给染料发光中心,引起发光中心的能级跃迁和荧光发射.能量从基质传递给发光中心的效率与掺杂浓度和骨架缺陷的程度有很大的关系:掺杂浓度越大,发光中心越多、能量传递效率越高,骨架缺陷越多,由于对电子的捕获作用使得能量传递效率越低.另外,掺杂浓度大对发光的自吸收也大,因而发光和浓度不会是简单的正比关系.

PTFP-3 掺杂浓度在四块中最高,发光最强. PTFP-3 掺杂浓度和发光次之. PTFP-2 掺杂浓度比 PTFP-1 高,但由于厚度小,因而发光少.在上述三块同样厚度的玻璃中,发光和掺杂浓度正相关(但不是

正比关系)。

5. 结 论

将有机染料掺杂到低熔点的铅锡氟磷酸盐中制备闪烁玻璃是可行的, 实验表明其在伽马激发下有较弱的发光, 且荧光光谱与常用的光电倍增管光阴极的光谱响应能很好地匹配。但是, 目前掺杂 PTFP 玻璃在光谱区的光学透过率仅在 40% 左右, 掺杂浓度在 10^{-7} mol/cm³ 量级, 为提高其发光强度, 玻璃的掺杂浓度和光学透过率都需要进一步提高。另外, 由

于玻璃基质成分中重元素比重大, 伽马和中子在其中的能量沉积相差一到两个量级, 因此该种玻璃在伽马、中子混合场中将会具有较高的 γ/n 分辨能力, 是一种具有发展潜力的辐射转换体。

感谢同济大学玻耳固体物理研究所吴湘惠硕士和吕福扣硕士。感谢西北核技术研究所宋朝晖博士和韩同博士, 作者在研究方向上和他們进行过探讨, 并得到了很多有益的建议。感谢西北核技术研究所第二研究室伽马组全体同仁和第三研究室杨善潮、彭宏论在实验方面给予的帮助。

- [1] Liu Q Z 1994 *Pulse Radiation Diagnosis Technology* (Beijing: Science Press) p130—143 (in Chinese) [刘庆兆 1994 脉冲辐射场诊断技术(北京: 科学出版社)第 130—143 页]
- [2] Hu H S 2001 *Detection of Pulse Gamma Ray* (Xi'an: Northwest Institute of Nuclear Technology) p277—286 (in Chinese) [胡华四 2001 脉冲伽马射线测量技术(西安: 西北核技术研究所)第 277—286 页]
- [3] Guo C, Xu R K, Li Z H, Xia G X, Ning J M, Song F J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1331 (in Chinese) [郭存、徐荣昆、李正宏、夏广新、宁家敏、宋凤军 2004 物理学报 **53** 1331]
- [4] Xu R K, Guo C, Wen S H, Xia G X, Ning J M, Song F J, He X J, Wu Y G, Gu M, Chen L Y, Wu X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2140 (in Chinese) [徐荣昆、郭存、温树槐、夏广新、宁家敏、宋凤军、何锡钧、吴永刚、顾牡、陈玲燕、吴翔 2003 物理学报 **52** 2140]
- [5] Zhang G G, Ouyang X P, Zhang J F, Wang Z Q, Zhang Z B, Ma Y L, Zhang X P, Chen J, Zhang X D, Pan H B, Luo H L, Liu Y N 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2165 (in Chinese) [张国光、欧阳晓平、张建福、王志强、张忠兵、马彦良、张显鹏、陈军、张小东、潘洪波、骆海龙、刘毅娜 2006 物理学报 **55** 2165]
- [6] Smith C, Borrelli N F, Tick P A 1994 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **348** 209
- [7] Leissner J, Sebastian K, Roggendorf H 1991 *Mater. Sci. Forum* **67** 137
- [8] Tick P A 1984 *Phys. Chem. Glasses* **25** 149
- [9] Osaka A, Miura Y 1990 *J. Non-Crystal Solids* **125** 87
- [10] Lei N, Ye H, Jiang Z H 1996 *Chin. J. Lumin.* **17** 156 (in Chinese) [雷宁、叶辉、姜中宏 1996 发光学报 **17** 156]
- [11] Zhu D M, Zhao H S, Zhou W C 2001 *J. Northwestern Polytechnical University* **19** 161 (in Chinese) [朱冬梅、赵宏生、周万城 2001 西北工业大学学报 **19** 161]
- [12] Lü F K 2006 *The study of sub-nanosecond scintillating glass doped with stilbene-3* (MS Dissertation) (Shanghai: Tongji University) (in Chinese) [吕福扣 2006 Stilbene-3 掺杂亚纳秒闪烁玻璃的研究(硕士学位论文)上海: 同济大学]
- [13] Wu X H 2004 *The study of Fluorophosphates scintillating glass doped with organic dye* (MS Dissertation) (Shanghai: Tongji University) (in Chinese) [吴湘惠 2004 掺杂有机染料的氟磷酸盐超快闪烁玻璃的研制(硕士学位论文)上海: 同济大学]
- [14] Guo D J 1994 *The Spectroscopic Analysis* (2nd ed.) (Chongqing: Chongqing University Press) p353—358 (in Chinese) [郭德济 1994 光谱分析方法(第二版)重庆: 重庆大学出版社]第 353—358 页]

Lead-tin-fluorophosphates scintillating glass doped with stilbene 420 excited by gamma ray

Xia Liang-Bin^{1,2,†} Ouyang Xiao-Ping²⁾ Wang Qun-Shu²⁾ Kang Ke-Jun¹⁾ He Xiao-Ling³⁾ Gu Mu³⁾

1) *Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

2) *Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China*

3) *Phol Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China*

(Received 22 January 2008 ; revised manuscript received 22 June 2008)

Abstract

Lead tin fluorophosphates (PTFP) glass doped with organic dye stilbene 420 is prepared. The melting temperature of the doped glass is below 250°C, and the characteristic temperature is about 75°C. The luminescence excited by ⁶⁰Co 1.25 MeV gamma ray is measured, and is compared with organic scintillator ST401 with the same thickness. The scintillation of doped PTFP glass is from 1 to 2 percent that of ST401.

Keywords : lead tin fluorophosphates , scintillating glass , stilbene 420 , gamma

PACC : 2940M , 3350D , 0785

† E-mail : xialiangbin@tsinghua.org.cn