

## Eu 掺杂的高 Gd 玻璃荧光及闪烁发光性能研究\*

唐春梅<sup>1)2)</sup> 沈应龙<sup>3)</sup> 盛秋春<sup>1)2)</sup> 刘双<sup>1)2)</sup> 李文涛<sup>1)2)</sup> 王龙飞<sup>1)2)</sup> 陈丹平<sup>1)†</sup>

1) (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) (上海市科学学研究所, 上海 200235)

(2013年8月16日收到; 2013年9月29日收到修改稿)

分别在空气和还原气氛下, 采用高温熔融法制备了 Eu 掺杂 (1 wt%) 的  $15\text{SiO}_2\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Gd}_2\text{O}_3$  氧化物玻璃, 对二者的光致发光和闪烁发光性能进行测试. 结果显示: 还原气氛下制得的玻璃在 395 nm 紫外光和 X 射线激发下, 均可以得到 450—550 nm 的  $\text{Eu}^{2+}$  蓝绿发光和 615 nm 的  $\text{Eu}^{3+}$  红光; 然而在不同的激发光源下,  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  发光强度比存在明显不同, 395 nm 紫外光激发下,  $\text{Eu}^{3+}$  发光强度仅为  $\text{Eu}^{2+}$  的 0.02 倍, X 射线激发下,  $\text{Eu}^{3+}$  发光强度变为  $\text{Eu}^{2+}$  强度的 1.37 倍. 通过声子边带谱分析, 还原后玻璃中 Si 形成体附近的  $\text{Eu}^{3+}$  全部被还原为  $\text{Eu}^{2+}$ , B 和 Al 形成体周围的  $\text{Eu}^{3+}$  部分被还原为  $\text{Eu}^{2+}$ . 进一步分析闪烁发光的机理表明: Gd 的敏化剂作用以及 B 和 Al 形成体周围  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量传递都增强了还原玻璃中  $\text{Eu}^{3+}$  的闪烁发光性能.

关键词: 高 Gd 玻璃,  $\text{Eu}^{2+}$ , 闪烁发光, 声子边带谱

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

DOI: 10.7498/aps.62.247804

## 1 引言

闪烁体是一种能将高能光子或粒子的能量转化成紫外-可见光的发光材料. 作为一种良好的闪烁材料, 应具有高的光输出、快的闪烁速度、高密度和良好的抗辐射性能. 闪烁玻璃具有制备容易、成本低、光学均匀性好、各向同性、成型加工方便、适合于批量和大尺寸工业化生产等优点, 可弥补闪烁晶体的成本高、不易制备大块体、生长周期长、掺杂浓度低等不足.

为了提高玻璃的闪烁性能, 需要制备高密度的玻璃, 并进一步提高玻璃的光产率和抗辐射性能<sup>[1]</sup>. 近年来, 高密度的闪烁玻璃研究大多集中在以  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  为主要组成的高 Gd 氧化物玻璃. Gd 具有高的原子序数, 对 X 射线有较大的吸收系数, 并且  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  在玻璃组成中的比例可以高达 30 mol% 而不引起玻璃的分相<sup>[2]</sup>. 稀土离子尤其是  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的高 Gd 氧化物玻璃由于其快速的衰减以及较强的

发光引起了广泛的关注, 并取得了一定的成果<sup>[3]</sup>.

$\text{Eu}^{2+}$  在玻璃或晶体中吸收紫外-可见光, 发射出蓝绿区域的宽带光<sup>[4,5]</sup>, 可以作为蓝绿发光光源.  $\text{Eu}^{2+}$  发射出的蓝绿可见光波长很接近高能射线测试使用的光电倍增管 (PMT) 和硅光二极管 (PD) 的探测敏感波长.  $\text{Eu}^{2+}$  有相对较快的衰减速度 (约为微秒量级), 因而在慢速检测方面有着潜在的应用空间. 然而目前对于 Eu 掺杂的闪烁玻璃发光的研究是非常少的. 宁波大学的王实现等<sup>[6]</sup> 针对  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的硝酸盐做过研究, 通过改变玻璃组成, 得到最高密度为  $5.31 \text{ g/cm}^3$  的  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂硝酸盐玻璃, 这种玻璃具有一定的闪烁性能, 但光产率不高; Fu 等<sup>[7]</sup> 对不同金属 (Y, La, Gd, Lu) 氧化物对玻璃中  $\text{Eu}^{3+}$  闪烁发光的影响进行讨论得到含 Gd 玻璃中  $\text{Eu}^{3+}$  的闪烁发光最强; Chewpraditkul 等<sup>[8]</sup> 在还原条件下制备的  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的多孔玻璃表现出相对较好的分辨率, 当 X 射线的强度在 22—60 kV 之间时光产率已经超过 BGO, 表现出很好的闪烁性能. 但是由

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51272262) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: d-chen@mail.siom.ac.cn

于高硅氧玻璃的密度较小,不适合 $\alpha$ 和 $\lambda$ 等射线的探测<sup>[8]</sup>.所以在目前的研究中,需要制备一种将快衰减与高密度相结合的玻璃.

本实验结合 $\text{Eu}^{2+}$ 的较快的衰减时间以及Gd玻璃的高密度的性质,制备一种高密度的掺 $\text{Eu}^{2+}$ 的玻璃,并研究了该玻璃的闪烁性能.以一个比较成熟的玻璃体系 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 为基础,通过还原气氛下得到 $\text{Eu}^{2+}$ ,并测试光致发光和闪烁发光,同时结合红外、拉曼光谱以及 $\text{Eu}^{3+}$ 声子边带谱<sup>[9]</sup>来分析、探讨 $\text{Eu}^{3+}$ 周围的微观环境在还原前后的变化,解释闪烁发光的变化机理.

## 2 实验

玻璃的基本组成(以摩尔百分比计算)为 $15\text{SiO}_2\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,掺入质量分数为1 wt%的 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .其中, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 引入, $\text{B}_2\text{O}_3$ 由 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 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.

分别在空气和还原气氛下制备样品.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 $1600^\circ\text{C}$ ,保温30 min,然后将坩埚取出,将玻璃液快速倒在 $400^\circ\text{C}$ 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 $700^\circ\text{C}$ 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 $7\text{ mm}\times 7\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 大小的玻璃片,供测试使用.空气中和还原气氛下得到的样品分别标记为 $G_{\text{air}}$ 和 $G_{\text{CO}}$ .

使用JASCO FP-6500光谱仪测试样品的激发、发射光谱;由英国Edinburgh Instruments公司的FLSP 920型荧光光谱并配合 $\text{H}_2$  nF900光源测试荧光寿命;用英国Renishaw公司Invia型号的显微拉曼光谱仪分析玻璃拉曼结构;用Thermo Nicolet公司Nexus FTIR型红外光谱仪测定红外光谱,测试方法采用压片法,将玻璃样品研磨,与KBr按1:200混合压片测试;闪烁性能的测试是采用X射线为激发源,管电压为40 kV、管电流为30 mA,靶源为Mo靶,配合卓立汉光SBP-300荧光光谱仪测试发光强度.所有测试均在室温下进行.

## 3 结果与分析

图1是还原气氛下制备的 $G_{\text{CO}}$ 样品的激发和发射光谱,a是在484 nm监测下得到的宽激发峰,属于 $\text{Eu}^{2+}$ 的 $4f^7\rightarrow 4f^65d$ 的激发吸收,在397 nm出现一个小峰值,说明用397 nm来激发 $\text{Eu}^{2+}$ ,可以得到 $\text{Eu}^{2+}$ 的特征发射峰.同时395 nm为 $\text{Eu}^{3+}$ 的 ${}^7F_0\rightarrow {}^5L_6$ 的特征激发波长<sup>[10]</sup>,故以395 nm波长为激发光源来测试 $G_{\text{CO}}$ 的发射光谱,同时监测玻璃中是否还存在 $\text{Eu}^{3+}$ 的发光.

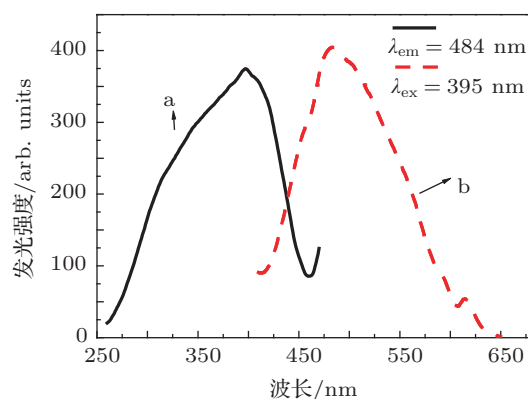


图1 a,样品 $G_{\text{CO}}$ 在484 nm监测下得到的激发光谱;b, $G_{\text{CO}}$ 在395 nm激发下得到的发射光谱

由图1中b可见, $G_{\text{CO}}$ 的发射光谱表现出484 nm强的发射峰以及615 nm较弱发射峰,前者属于 $\text{Eu}^{2+}$ 的 $5d\rightarrow 4f$ 跃迁发射,后者属于 $\text{Eu}^{3+}$ 的 ${}^5D_0\rightarrow {}^7F_2$ 的电偶极跃迁,这一现象表明玻璃中同时存在 $\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Eu}^{3+}$ .相对于高硅氧玻璃中 $\text{Eu}^{2+}$ 的430 nm<sup>[8]</sup>以及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃系统的450 nm发光中心<sup>[11]</sup>, $G_{\text{CO}}$ 中 $\text{Eu}^{2+}$ 的发射峰产生了明显的红移. $\text{Eu}^{2+}$ 的最外层5d电子暴露在周围环境中,其所处的环境、晶场效应、Eu—O键的共价性等都会对其发光产生影响<sup>[12]</sup>. $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 的光碱度高,它的引入会增加电子云密度,产生电子云扩张效应(nephelauxetic效应),导致 $\text{Eu}^{2+}$ 的发光产生红移<sup>[13]</sup>.同时,玻璃中高的光碱度有利于高价离子的存在,所以 $\text{Eu}^{3+}$ 没有完全被还原为 $\text{Eu}^{2+}$ .

本实验采用的碳还原的方法虽然没有将所有的 $\text{Eu}^{3+}$ 都还原为 $\text{Eu}^{2+}$ ,但是 $\text{Eu}^{3+}$ 的发光已经很弱,根据图中b的484 nm和615 nm两个峰值的积分面积可以知道, $\text{Eu}^{3+}$ (615 nm)的发光强度仅为 $\text{Eu}^{2+}$ (484 nm)的1/50.

图2所示为不同样品的激发和发射光谱.图中a为还原样品 $G_{\text{CO}}$ 在360 nm激发下得到的 $\text{Eu}^{2+}$

的发射光谱; b 和 c 分别为样品  $G_{\text{air}}$  和  $G_{\text{CO}}$  在 615 nm 监测下得到的激发光谱, b, c 均由 395, 464, 532 nm 三个峰组成, 分别归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的基态  ${}^7F_0$  到激发态  ${}^5L_6, {}^5D_2, {}^5D_1$  的跃迁; c 在 400—450 nm 范围内出现一个宽的激发峰, 而 b 曲线在此范围内则是较为平坦的, 且  $G_{\text{CO}}$  中 464 nm 激发峰强度较 395 nm 出现了明显增强. 激发峰值的变化出现在不同气氛下制备的样品中,  $G_{\text{CO}}$  相对于  $G_{\text{air}}$  样品出现了  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  共存的现象, 所以产生这些变化的原因可能是  $G_{\text{CO}}$  样品中存在一些  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  能量传递. 通常, 在共掺发光离子和敏化剂的玻璃中, 如果敏化剂的发光峰与发光离子的激发峰有很大的重叠, 就有可能产生能量传递, 且重叠的面积越大, 能量传递的效率就越高 [13]. 曲线 a 中还还原后样品  $G_{\text{CO}}$  在 360 nm 激发下得到的发射光峰的范围是 400—600 nm, 包含了  $\text{Eu}^{3+}$  的两个激发峰 464 和 532 nm, 以及曲线 c 中新出现的 400—450 nm 的宽激发峰, 所以  $\text{Eu}^{2+}$  有向  $\text{Eu}^{3+}$  能量传递的可能性. 文献 [14] 提到当  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  共存时会出现  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量传递.

但是, 如图 2 中 a 曲线所示,  $G_{\text{CO}}$  在 360 nm 激发下, 尽管  $\text{Eu}^{2+}$  发光很强, 但  $\text{Eu}^{3+}$  的 615 nm 的发光几乎没有. 这表明本实验制备的高 Gd 玻璃中  $\text{Eu}^{2+}$  并不能有效地将能量传递给  $\text{Eu}^{3+}$  并激发其发光. 因此, 在光致荧光的情况下,  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量交换如果存在也是非常弱.

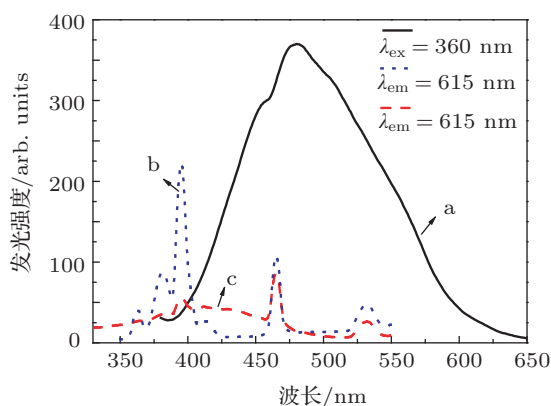


图 2 a,  $G_{\text{CO}}$  在 360 nm 激发下得到的发射光谱; b,  $G_{\text{air}}$  在 615 nm 监测下得到的激发光谱; c,  $G_{\text{CO}}$  在 615 nm 监测下得到的激发光谱

图 3 为还原后样品  $G_{\text{CO}}$  在 395 nm 激发下的 500 nm 的荧光寿命. 对数据进行线性拟合, 得到两个荧光寿命分别为  $\tau_1 = 3.18 \mu\text{s}$ ,  $\tau_2 = 10.46 \mu\text{s}$ .  $\tau_1 = 3.18 \mu\text{s}$  是  $\text{Eu}^{2+}$  的  $5d \rightarrow 4f$  能级跃迁典型的荧

光寿命, 其  $\mu\text{s}$  量级衰减时间可以用在慢速检测方面. 而  $\tau_2 = 10.46 \mu\text{s}$  为一个较长时间的衰减,  $\text{Eu}^{2+}$  的 5d 电子处于最外层, 对环境的对称性、晶场强度等很敏感, 这些都会影响  $\text{Eu}^{2+}$  的衰减时间的变化.

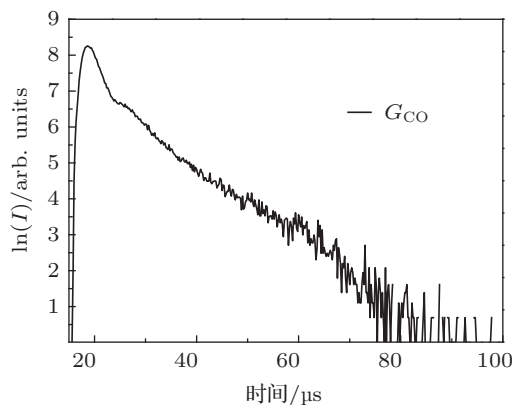


图 3 样品  $G_{\text{CO}}$  在 395 nm 光源激发下测试的 500 nm 的荧光寿命,  $\tau_1 = 3.18 \mu\text{s}$ ,  $\tau_2 = 10.46 \mu\text{s}$

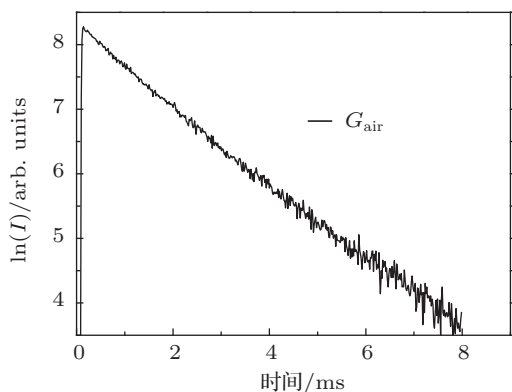
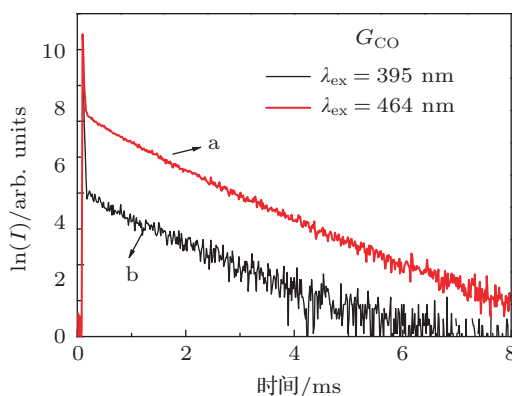


图 4 上图, 样品  $G_{\text{CO}}$  的 615 nm 处荧光寿命, a 代表 464 nm 激发, b 代表 395 nm 激发; 下图, 样品  $G_{\text{air}}$  在 395 nm 激发下测试的 615 nm 发光的荧光寿命

图 4 所示为  $\text{Eu}^{3+}$  在 615 nm 处的荧光衰减寿命, 上图为分别用 395 nm (b) 和 464 nm (a) 激发得到  $G_{\text{CO}}$  中  $\text{Eu}^{3+}$  的 615 nm 处荧光寿命曲线; 下图为

$G_{\text{air}}$  中  $\text{Eu}^{3+}$  的荧光寿命曲线. 上图中的每条线都由两部分组成, 快速衰减部分 (10—20  $\mu\text{s}$ ), 这是由于样品中  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  共存引起的, 不是  $\text{Eu}^{3+}$  的特征衰减; 慢速衰减部分, 进行线性拟合得到如下结果: 395 nm,  $\tau = 1.75$  ms; 464 nm,  $\tau = 1.52$  ms. 对右图  $G_{\text{air}}$  样品中  $\text{Eu}^{3+}$  的荧光寿命进行线性拟合得到:  $\tau = 1.72$  ms. 对比左右两图中  $\text{Eu}^{3+}$  的衰减时间可知,  $\text{Eu}^{3+}$  的寿命为 ms 量级, 这与文献 [15] 一致; 同时也说明还原后样品中还存在  $\text{Eu}^{3+}$  这与图 1 的结论一致.

$G_{\text{air}}$  和  $G_{\text{CO}}$  在 X 射线激发下的闪烁性能如图 5 所示, a 为未还原样品  $G_{\text{air}}$  的发光, 峰值位于 585 和 611 nm, 对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的激发态  ${}^5D_0$  到基态  ${}^7F_1$  和  ${}^7F_2$  跃迁, b 为还原后样品  $G_{\text{CO}}$  的发光, 包含了  $\text{Eu}^{2+}$  的 450—550 nm 的宽的特征发射峰以及  $\text{Eu}^{3+}$  的 585 和 611 nm 发射峰.

比较图 1 和图 5(b) 可知, 相同的样品在不同的激发光源照射下会得到完全不同的结果. 图 1 代表的是光致发光的结果, 可以看到  $\text{Eu}^{3+}$  的发光明显弱于  $\text{Eu}^{2+}$  的发光, 是  $\text{Eu}^{2+}$  发光强度的 1/50; 而代表辐射致发光的图 5(b) 则表明  $\text{Eu}^{3+}$  的发光强于  $\text{Eu}^{2+}$  的闪烁发光, 611 nm 发光峰的积分强度是 484 nm 发光峰的 1.37 倍.

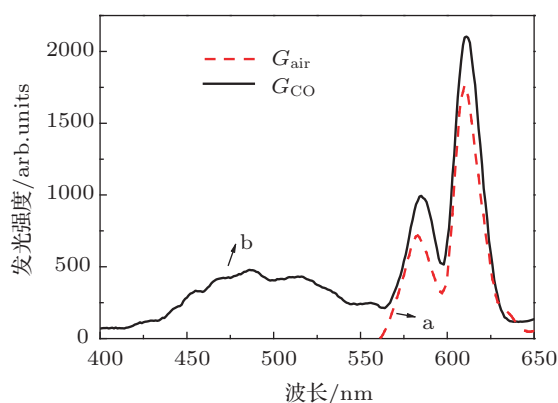


图 5 样品在 40 kV, 30 mA 的 X 射线激发下的发射光谱 a,  $G_{\text{air}}$ ; b,  $G_{\text{CO}}$

这个结果的差异与光致发光和辐射致发光的作用原理和过程不同有关, 光致发光是发光离子直接吸收激发光跃迁到上能级然后返回到基态而发光; 而闪烁发光是在 X 射线作用下的过程, 首先闪烁玻璃吸收 X 射线后产生大量的二次电子, 它们再直接或是间接地激发发光中心, 而后发光中心再将所吸收的能量有效地转化为紫外光或是可见光辐

射 [16]. 为了进一步探讨这个作用机理, 下面对  $\text{Eu}^{3+}$  的声子边带谱进行分析. 由于声子边带谱的分析需要确定玻璃的声子能量, 下面先给出这些样品的红外和拉曼光谱.

样品  $G_{\text{CO}}$  的红外光谱测试结果如图 6(a) 所示, 以吸收率表示; 图 6(b) 为  $G_{\text{CO}}$  在 488 nm 激光光源激发下得到的拉曼光谱. 其中, 红外光谱中的 480  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰属于 Si—O—Si 的不对称的弯曲振动, 750  $\text{cm}^{-1}$  的吸收对应于 B—O 和 Al—O 的振动, 900—1000  $\text{cm}^{-1}$  小的肩峰属于 Si—O 键和 B—O 键的振动引起的, 1300—1500  $\text{cm}^{-1}$  的一个宽吸收峰属于 B—O 键的振动. 拉曼光谱中, 600—800  $\text{cm}^{-1}$  的宽散射峰属于  $[\text{BO}_3]$  基团中 B—O 和  $[\text{AlO}_4]$  中 Al—O 的振动, 900  $\text{cm}^{-1}$  附近的散射峰属于 Si—O—的非桥氧振动, 1250—1350  $\text{cm}^{-1}$  的一个宽散射峰属于 B—O 键的振动 [17—19].

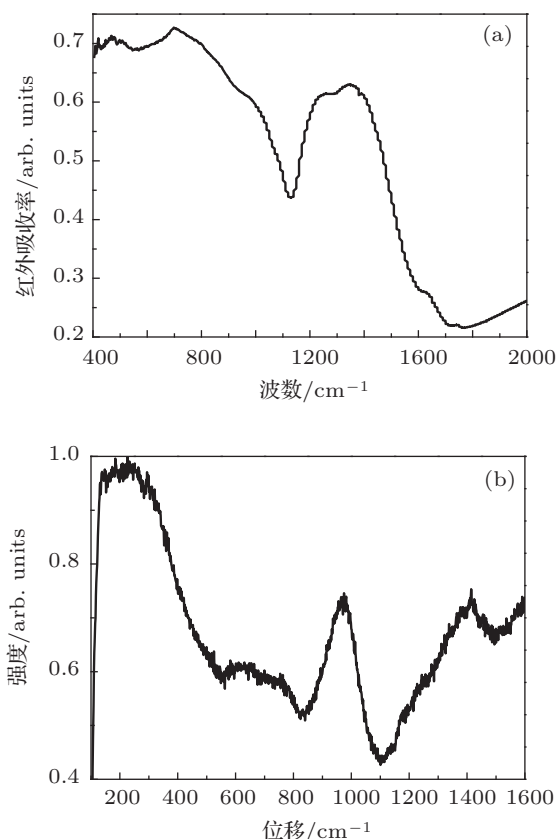


图 6 (a) 样品  $G_{\text{CO}}$  的红外光谱; (b) 样品  $G_{\text{CO}}$  的拉曼光谱

在本实验所采用的玻璃组成  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  中,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  为网络形成体, 一般以  $[\text{SiO}_4]$  和  $[\text{BO}_3]$ ,  $[\text{BO}_4]$  的形式存在.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为网络中间体, 它有两种配位形式, 当配位数大于或

等于 5 时, Al 离子处于网络之外, 作为网络外体存在, 当配位数为 4 时, 能参加网络, 起网络形成体的作用. 根据红外和拉曼光谱在  $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收和散射带可知, 大部分的  $\text{Al}^{3+}$  处于  $[\text{AlO}_4]$  中. 因此, 这种玻璃结构中会存在四种玻璃网络形成体,  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{BO}_3]$  和  $[\text{BO}_4]$ ,  $[\text{AlO}_4]$ . 稀土离子在玻璃中处于不同的网络形成体周围, 会对其发光产生影响. 一般来说, 低价态的  $\text{Eu}^{2+}$  容易出现在玻璃的低光学碱度的环境中, 而  $\text{Eu}^{3+}$  会出现在高光学碱度的环境中. 我们利用  $\text{Eu}^{3+}$  在  $464\text{ nm}$  的零声子振动跃迁的特点, 以  $615\text{ nm}$  为监测波长来得到  $\text{Eu}^{3+}$  的  $400\text{--}500\text{ nm}$  激发谱, 即声子边带谱<sup>[20]</sup>, 根据声子边带谱来分析  $\text{Eu}^{3+}$  周围的环境.

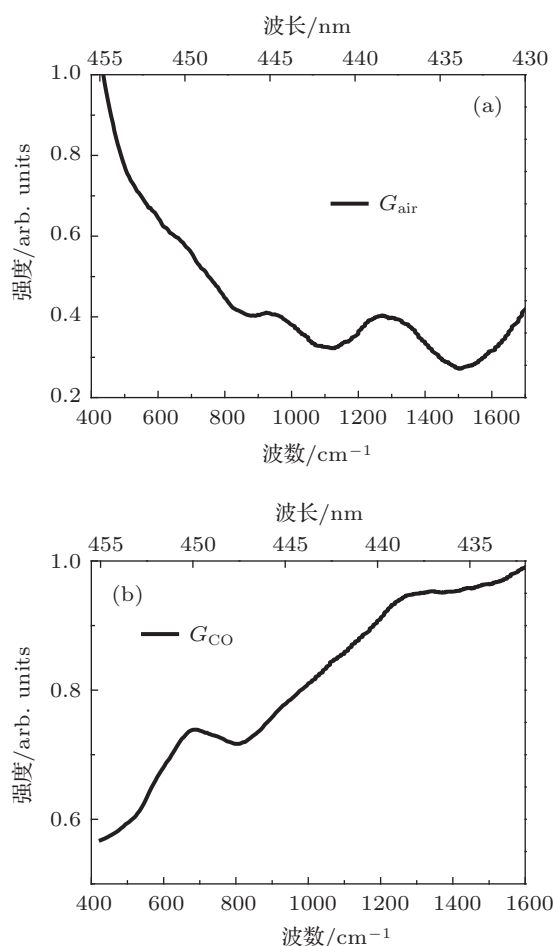


图 7 声子边带谱 (a) 未还原样品  $G_{\text{air}}$ ; (b) 还原后样品  $G_{\text{CO}}$

由图 7(a) 可以看到, 样品  $G_{\text{air}}$  的声子边带包括三个峰, 分别是  $700\text{ cm}^{-1}$  附近的 Al—O 键,  $900\text{ cm}^{-1}$  附近的峰代表  $[\text{SiO}_4]$  中非桥氧的振动峰,  $1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  的宽峰属于 B—O 键的振动. 这说明未还原的样品中,  $\text{Eu}^{3+}$  可以同时存在于 Si—O,

Al—O 和 B—O 三种化学键附近. 由图 7(b) 可以看到, 还原样品中同样存在着  $700\text{ cm}^{-1}$  的 Al—O 键和  $1300\text{ cm}^{-1}$  附近的 B—O 键的振动, 而  $900\text{ cm}^{-1}$  附近的 Si—O 振动峰消失, 说明在 Si—O 键附近的  $\text{Eu}^{3+}$  容易被还原为低价态, B 和 Al 周围的  $\text{Eu}^{3+}$  只有部分被还原为  $\text{Eu}^{2+}$ . 这可能是因为在硼硅酸盐玻璃中存在着微分相, 被还原的  $\text{Gd}^{2+}$  主要分布在 B 相, 玻璃的光学碱性高, 使得  $\text{Eu}^{3+}$  得以部分存在, 而 Si 形成体周围的  $\text{Eu}^{3+}$  则可以被完全还原. 这也说明了  $\text{Eu}^{2+}$  不可能完全进行能量传递给  $\text{Eu}^{3+}$ . 也就是说, 只有在 Al 和 B 附近的  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  共存才具备产生能量传递的条件.

如前所述, 按照图 2 的结果, 在光致荧光的情况下,  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量交换非常弱或几乎不存在. 但由图 5 得到的样品  $G_{\text{air}}$  和  $G_{\text{CO}}$  的闪烁发光的结果可知, 虽然  $G_{\text{CO}}$  中  $\text{Eu}^{3+}$  的含量很少, 但是在 X 射线的照射下,  $\text{Eu}^{3+}$  的闪烁发光强度明显超过了  $\text{Eu}^{2+}$ . 也就是以 X 射线为激发源时,  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量交换可能非常强.

由于在之前的研究中没有类似的还原条件下制备掺 Eu 的高 Gd 玻璃的报道, 这是一个新颖的现象, 目前完全解释它难度很大. 下面, 我们将结合玻璃结构、闪烁发光和能量传递对这种现象进行一定的解释.

首先, 在硼硅酸盐玻璃的富硅相中, 通常  $\text{SiO}_2$  的含量很高, 只有少量低价态的离子可以进入富硅相, 而其他离子一般进入富硼相, 而  $\text{Al}^{3+}$  在界面相<sup>[21]</sup>. 因此, Gd 离子有可能更多地进入富硼相和界面. 对于闪烁发光来说, 原子的密度越大, 吸收高能射线的能力越强, 也就是说在现在的材料中 Gd 离子转化高能射线并产生二次电子的能力很强. 在 B 相和界面相中,  $\text{Gd}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  共存,  $\text{Eu}^{3+}$  可以吸收更多 Gd 转化 X 射线得到的二次电子的能量, 相当于  $\text{Eu}^{3+}$  吸收了更多的 X 射线, 也就是  $\text{Eu}^{3+}$  在 X 射线激发下有强的发光的原因之一.

其次, 在 X 射线激发下,  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量转移能力增加. 由图 2 的分析得到, 处于激发态的  $\text{Eu}^{2+}$  向基态跃迁的过程中会出现  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量传递过程. 在 X 射线的辐射下, 由于 X 射线的能量很高, 能够在晶格中激发大量的二次电子 (光电子); 这些二次电子再间接或直接的激发发光中心进行发光. 这种情况下基质就相当于扮演了敏化

剂的角色<sup>[22]</sup>. 一方面, 原子序数越高就越具有弱束缚的壳层和电子, 对 X 射线的吸收系数会越强. 所以闪烁材料往往含有重元素, 并且具有很高的密度; 另一方面, 对于同种元素的不同价态, 低价态的离子具有弱束缚的壳层和电子, 对 X 射线的吸收系数会增强, 也就是说,  $\text{Eu}^{2+}$  比  $\text{Eu}^{3+}$  有更强的 X 射线吸收能力, 在 X 射线的辐射下, 处于比紫外激发下更高的亚稳态, 因此, 恢复到稳态的趋势更强, 使得  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  能量传递更快, 从而导致还原后  $\text{Eu}^{3+}$  的发光强于  $\text{Eu}^{2+}$ .

## 4 结论

分别在空气和还原条件下制备 Eu 单掺的高

Gd 氧化物玻璃, 对玻璃性质进行测试后, 可以得到如下结论: 1) 由于  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  高的光碱度, 经还原条件下得到的玻璃中,  $\text{Eu}^{3+}$  不能完全被还原为  $\text{Eu}^{2+}$ , 从而出现二者的共存; 2) 还原样品的光致发光和闪烁发光的结果不同, 光致发光中,  $\text{Eu}^{2+}$  的荧光强度强于  $\text{Eu}^{3+}$ , 在闪烁发光中,  $\text{Eu}^{2+}$  的发光弱于  $\text{Eu}^{3+}$  的发光; 3) Gd 作为敏化剂可以吸收并转化大量 X 射线, 同时 X 射线下存在较强的  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量交换, 这两点都会引起  $\text{Eu}^{3+}$  闪烁发光增强; 4) 由于  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  共存增强了  $\text{Eu}^{3+}$  的闪烁发光, 所以为制备  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的高 Gd 闪烁玻璃提供了一种途径.

- [1] Chen G R, Baccaro S, Du Y J 2000 *Bull. Chin. Ceramic Soc.* **5** 48 (in Chinese) [陈国荣, Baccaro S, 杜永娟 2000 硅酸盐通报 **5** 48]
- [2] Fu J, Parker J M, Brown R M, Flower P S 2003 *J. Non-cryst. Solids* **326-327** 335
- [3] Chewpraditkul W, He X, Chen D, Shen Y, Sheng Q, Yu B, Nikl M, Kucerkova R, Beilerova A, Wanarak C, Phunpueok A 2011 *Phys. Status Solidi A* **208** 2830
- [4] Chen D P, Miyoshi M, Akai T, Tetsuo Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 231908
- [5] Liu Z J, Yang L Y, Dai N L, Li J Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **60** 047806 (in Chinese) [刘自军, 杨旅云, 戴能利, 李进延 2010 物理学报 **60** 047806]
- [6] Wang S X, Zhang Y P, Xu B, Xia H P 2012 *Opt. Tech.* **38** 64 (in Chinese) [王实现, 张约品, 徐波, 夏海平 2012 光学技术 **38** 64]
- [7] Fu J, Kobayashi M, Sugimoto S, Parker J M 2008 *Mater. Res. Bull.* **43** 1502
- [8] Chewpraditkul W, Chen D P, Yu B, Zhang Q, Shen Y, Nikl M, Kucerkova R, Beilerova A, Wanarak C, Phunpueok A 2011 *Phys. Status Solidi R* **5** 40
- [9] Tanabe S, Todoroki S, Hirao K, Saoga N 1990 *J. Non-cryst. Solids* **122** 59
- [10] Li H, Peng Z G, Qi J 2010 *J. Wuhan Univ. Technol.* **32** 36 (in Chinese) [李宏, 彭志钢, 戚杰 2010 武汉理工大学学报 **32** 36]
- [11] Kishimoto Y, Zhang X T, Hayakawa T, Nogami M 2009 *J. Lumin.* **129** 1055
- [12] Liu Z J, Chen Q Q, Dai N L, Yu Y, Yang L Y, Li J Y 2012 *J. Non-cryst. Solids* **358** 3289
- [13] Shen Y L, Tang C M, Sheng Q C, Liu S, Li W T, Wang L F, Chen D P 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 117803 (in Chinese) [沈应龙, 唐春梅, 盛秋春, 刘双, 李文涛, 王龙飞, 陈丹平 2013 物理学报 **62** 117803]
- [14] Shen Y L, Zhang Q, Cheng J M, Sheng Q C, Liu S, Li W T, Chewpraditkul W, Chen D P 2013 *Mater. Lett.* **97** 151
- [15] Arunkumar S, Marimuthu K 2013 *J. Lumin.* **139** 6
- [16] Masayuki N, Tsukasa Y, Yoshihiro A 1998 *J. Lumin.* **78** 63
- [17] Sun J Y, Du H Y, Hu W X 2003 *Solid Luminescent Materials* (Beijing: Chemical Industry Press) p472 (in Chinese) [孙家跃, 杜海燕, 胡文祥 2003 固体发光材料 (北京: 化学工业出版社) 第 472 页]
- [18] Cheng J J, Zhang G L, Bi C H 1979 *J. Chin. Ceramic Soc.* **7** 244 (in Chinese) [程继健, 张关林, 毕昌华 1979 硅酸盐学报 **7** 244]
- [19] Sun T, Xiao H N, Guo W M, Hong X C 2010 *Ceram. Int.* **36** 821
- [20] Zeng H D, Yang Y F, Lin Z Y, Liang X L, Yuan S L, Chen G R, Sun L Y 2011 *J. Non-cryst. Solids* **357** 2328
- [21] Chen D, Miyoshi H, Akai T, Yazawa T 2006 *Waste Manage.* **26** 1017
- [22] Shen Y L 2013 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics Chinese Academy of Science) (in Chinese) [沈应龙 2013 博士学位论文 (上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所)]

# Properties of luminescence and scintillation of Eu-doped high gadolinium glass\*

Tang Chun-Mei<sup>1)2)</sup> Shen Ying-Long<sup>3)</sup> Sheng Qiu-Chun<sup>1)2)</sup> Liu Shuang<sup>1)2)</sup>  
Li Wen-Tao<sup>1)2)</sup> Wang Long-Fei<sup>1)2)</sup> Chen Dan-Ping<sup>1)†</sup>

1) (Research and Development Center of High Power Laser Components, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

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

3) (Shanghai Institute for Science of Science, Shanghai 200235, China)

(Received 16 August 2013; revised manuscript received 29 September 2013)

## Abstract

Eu (1 wt%) doped  $15\text{SiO}_2\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Gd}_2\text{O}_3$  oxide glasses are prepared by high-temperature melt-quenching method in air and reduced atmosphere, respectively. The properties of scintillation and photoluminescence of the two samples are compared. When the samples fabricated in reduced atmosphere are excited by the X-ray and 395 nm violet light, a 450–550 nm blue-green light beam from  $\text{Eu}^{2+}$  and a 615 nm red light beam from  $\text{Eu}^{3+}$  are obtained. The intensity ratios between  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  are obviously different under different excitation sources. The intensity ratio under the excitation of the 395 nm violet light is 0.02 while it increases to 1.37 under the X-ray excitation. By analyzing the phonon sideband spectra of the samples, it is found that the  $\text{Eu}^{3+}$  ions around the former of Si are completely reduced into  $\text{Eu}^{2+}$  ions, while only part of  $\text{Eu}^{3+}$  ions around the former of B and Al are reduced into  $\text{Eu}^{2+}$  ions. Further investigation about the scintillation mechanism indicates that the sensitization of Gd and the energy transfer of  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  near the formers of B and Al increase the scintillation performances of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the reduced glass samples.

**Keywords:** high gadolinium glass,  $\text{Eu}^{2+}$ , scintillating, phonon side band

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

**DOI:** 10.7498/aps.62.247804

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51272262).

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