文章编号：1000-7032(2009)03-0363-05

Tb^{3+} 掺杂硅酸盐闪烁玻璃发光特性

姜代武[1]，宋　博[2]，杨　旭[2]，肖洪亮[3]，吕景文[2*]

（1. 长春理工大学 光电信息学院，吉林 长春　130022；2. 长春理工大学 材料科学与工程学院，吉林 长春　130022；
3. 长春理工大学 理学院，吉林 长春　130022）

摘要： 对 Tb^{3+} 掺杂的硅酸盐闪烁玻璃进行了研究。对玻璃基质、敏化剂、发光激活剂组分进行了优化，改进了熔制温度、保温时间、气氛等工艺条件。根据氟化物具有较好的稀土可溶性，具有相对较低的声子能量，调整了闪烁玻璃中的氟化物含量。讨论了 Tb^{3+} 离子和 Gd^{3+}，Dy^{3+} 离子对闪烁玻璃发光性能的影响。闪烁玻璃样品的激发和发射光谱、光衰减时间谱等结果显示：闪烁玻璃基质中由 Gd^{3+} 和 Dy^{3+} 离子向发光中心 Tb^{3+} 离子的无辐射能量共振转移以及在一定浓度范围内 Tb^{3+} 离子之间的交叉弛豫过程对玻璃的发光性能有重要影响。Tb^{3+} 离子在一定浓度范围内具有自敏化效应，随着 Tb^{3+} 离子浓度的增加，绿色荧光得到增强，蓝紫色荧光减弱，Tb^{3+} 掺杂硅酸盐闪烁玻璃的发光性能有明显的提高。

关　键　词： 铽离子；氟化物；发光性能
中图分类号： O482.31　　**PACS：** 78.55.Qr　　**PACC：** 3250F；7855H　　**文献标识码：** A

1　引　　言

闪烁玻璃是一种吸收高能光子后发出可见光的光功能材料。具有制备工艺简单、化学组分易调、易实现大尺寸、稳定性好等优点。常用的闪烁玻璃基质材料有氟化物玻璃和氧化物玻璃。稀土掺杂氟化物闪烁玻璃其光产额较低、抗辐照损伤性能差、容易析晶，因而在高能 X 射线，γ 射线探测中受到很大限制；而稀土掺杂氧化物玻璃通常发光强度比较高，其中稀土掺杂硅酸盐玻璃相对稀土掺杂磷酸盐、硼酸盐、磷硼酸盐玻璃而言表现尤为突出，化学与机械性能更稳定，因而以硅酸盐玻璃为基质的闪烁玻璃已成为研究的热点[1]。

2　实　　验

实验确定的掺 Tb^{3+} 硅酸盐闪烁玻璃组成（质量分数）如表 1 所列。

其中稀土氧化物纯度为 99.99%，其它原料为分析纯试剂。将配料按一定比例混合均匀后加入到铂金坩锅在硅碳棒电炉中熔化，熔化温度 1 460 ~ 1 480 ℃，保温 1 h；然后经搅拌，澄清后，浇注在铸铁模上，成型后的玻璃移入预热到 600 ℃的马弗炉中退火，得到 Tb^{3+} 掺杂闪烁玻璃。将退火后的玻璃加工成 2 mm × 10 mm × 20 mm 两面均抛光的试样，用作光谱测试。实验中的激发光谱和发射光谱由日本岛津 RF-5301 pc 荧光分光光度计测得。X 射线衍射谱用日本理光电机公司（D/MAX-ⅡB）X 射线衍射仪测量。荧光衰减时间谱由 Edinburgh-920 荧光光谱仪测得。

3　结果与讨论

3.1　激发光谱和发射光谱

经图 1 中的激发光谱分析确定 338 nm 附近

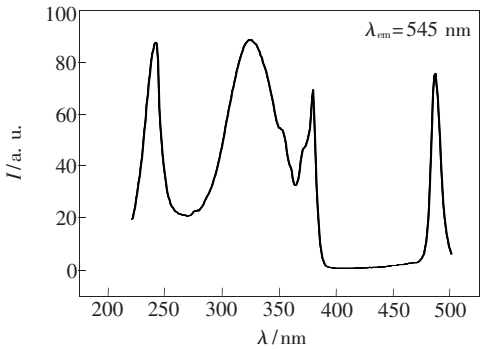

图 1　Tb^{3+} 掺杂闪烁玻璃的激发光谱

Fig. 1　Excitation spectra of Tb^{3+} doped scintillating glass

收稿日期： 2008-08-25；**修订日期：** 2008-11-24
作者简介： 姜代武（1967 - ），男，吉林辉南人，主要从事功能材料性能的研究。
E-mail：ys668801@sohu.com
*：通讯联系人；E-mail：ljwcc@126.com，Tel：（0431）85583058

表1 掺 Tb^{3+} 闪烁玻璃的成分及质量分数

Table 1 The components of Tb^{3+} doped scintillating glass and mass fraction

SiO_2	BaF_2	$BaCO_3$	$SrCO_3$	AlF_3	Tb_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	Li_2O	CeO_2
35% ~75%	20% ~30%	20% ~25%	10% ~15%	2% ~6%	6% ~10%	5% ~8%	1% ~3%	3% ~5%	2% ~3%

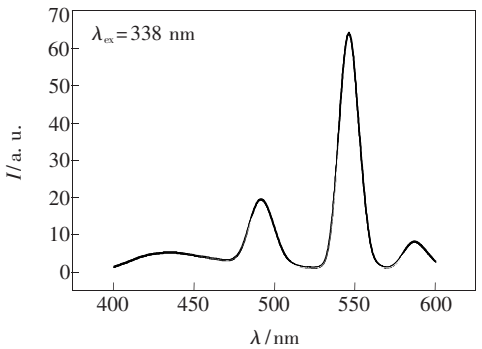

图2 Tb^{3+} 掺杂闪烁玻璃的发射光谱

Fig. 2 Emission spectra of Tb^{3+} doped scintillating glass

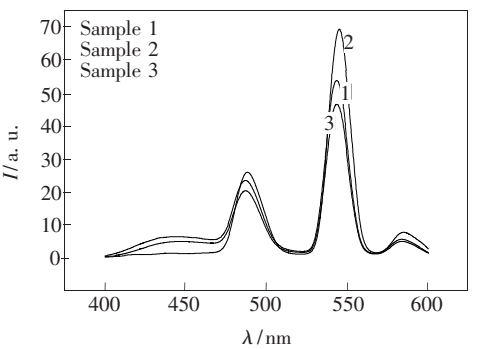

图3 不同 Yb^{3+} 掺杂量样品的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of the samples with different Tb^{3+} doping content

有较强的激发峰[2,3]。以338 nm光激发,其发射光谱中的最大强度出现在545 nm(见图2)。从图2中观察可知,Tb^{3+}、Gd^{3+}、Dy^{3+}三掺玻璃样品在492,545,587 nm处有很强的发射峰。三条谱带的跃迁分别归属于Tb^{3+}离子的$^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$跃迁所对应的489,492 nm;$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$跃迁所对应的544,545,549 nm;$^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$跃迁所对应的587 nm[4]。

3.2 Tb含量对玻璃发光性能的影响

在正常情况下,545 nm荧光能级的跃迁几率最大,所以产生的荧光为绿色。三条谱带都是Tb^{3+}的^4f电子$^5D_J \rightarrow {}^7F_J$跃迁的特征谱带。$Tb^{3+}$的发光机制是:处于基态上的未成对电子吸收338 nm光的能量,跃迁到激发态,再从激发态经系间跃迁到Tb^{3+}的激发态($^5D_4$),处于激发态的电子不稳定,又跃迁到基态能级,能量以光的形式发射,产生荧光光谱。其发光效率主要取决于:(1)Tb^{3+}吸收338 nm光的效率。(2)处于激发态的Tb^{3+}要尽可能少的产生非辐射的跃迁。

由于玻璃的发光以Tb^{3+}的特征发光为主,因此,Tb^{3+}的浓度对发光玻璃的性能有至关重要的作用。Tb^{3+}离子的最佳质量分数有一定的范围。随Tb^{3+}浓度增加,Tb^{3+}间产生了能量转移,其方式为无辐射共振转移,$^5D_3$能级的能量更多地向$^5D_4$能级转移,所以由$^5D_3$-^7F_J跃迁引起的蓝紫光(490 nm)发射逐渐减弱,而由$^5D_4$-^7F_J跃迁引起的绿光(543/545 nm)发射逐渐增强。图3样品1~3中Tb_2O_3的含量依次增加,当Tb^{3+}的浓度超过一定的范围时,就会发生浓度猝灭现象,使得玻璃的发光亮度降低[6]。

3.3 Gd对Tb^{3+}掺杂玻璃发光性能的影响

根据Dexter提出的共振能量传递理论,某元素在吸收激发能量(如紫外线,阴极射线,X射线等)之后,可以共振方式通过偶极-偶极或偶极-四极或四极-四极之间的相互作用,将能量从该元素(敏化剂)传递给发光中心(激活剂),再由发光中心把这种能量以光子形式辐射出去。

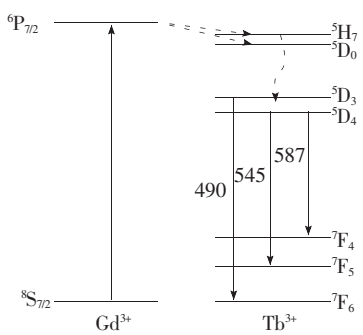

图4 Tb^{3+}发光和Gd^{3+}敏化的能级跃迁图

Fig. 4 Energy transition of Tb^{3+} luminous and Gd^{3+} sensitization

在Tb^{3+}掺杂闪烁玻璃中,Tb^{3+}的发光可以通过Gd^{3+}敏化Tb^{3+}来实现的[7]。Gd^{3+}-Tb^{3+}间的能量转移方式为无辐射共振转移。在紫外线的激发下,敏化离子Gd^{3+}从基态$^8S_{7/2}$跃迁到激发态$^6P_{7/2}$,而激发能量则可转移至Tb^{3+}的$^5D_0$、$^5H_7$能级,并迅速弛豫到寿命相对较长的$^5D_4$发射能

级，大部分粒子通过多声子弛豫到$^5D_4$ 能级。从$^5D_4$ 激发态向基态跃迁，即$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 的跃迁，发射 545 nm 的绿光。玻璃中由 Gd^{3+} 向发光中心 Tb^{3+}的能量转移表现为 Gd^{3+} 蓝紫光的减弱及 Tb^{3+}绿光的增强[8]。

3.4　Dy 含量对 Tb^{3+}掺杂玻璃发光性能的影响

图 5 是以 Dy^{3+} 为敏化剂和以 Tb^{3+} 为激活剂的发射光谱。根据 Dexter 能量传输理论，可知 Dy^{3+} 与 Tb^{3+} 之间存在能量的传递作用。其能量的传递以共振转移为主要方式。Dy^{3+} 通过共振传递方式将能量有效地传递给 Tb^{3+}，使 Tb^{3+} 的特征发射峰增强。图中可看出 Dy^{3+} 的引入使 Tb^{3+} 掺杂的闪烁玻璃中 Tb^{3+} 的 545 nm 特征发光强度明显提高，其中质量分数为 1% 的 Dy^{3+} 引入效果最佳。但随着 Dy^{3+} 引入量的继续增加，由于发生浓度猝灭现象，使得闪烁玻璃的发光亮度降低[9]。

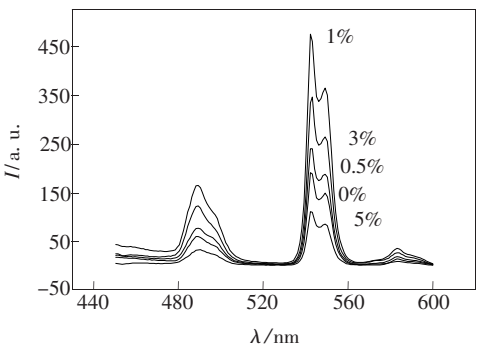

图 5　不同含量 Dy^{3+} 掺杂样品的发射光谱

Fig. 5　Emission spectra of the samples with different Dy^{3+} doping content

在 Tb^{3+} 掺杂闪烁玻璃中，Tb^{3+} 的发光可以通过 Dy^{3+} 敏化 Tb^{3+} 来增强[10,11]。用 338 nm 的紫外光激发时，处于基态的 Tb^{3+} 被激发到$^5L_9$ 后通过声子辅助过程迅速弛豫到$^5D_3$ 并发射$^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=3,4,5$)的部分特征光，其余的激发离子进一步弛豫到$^5D_4$ 并发射$^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=3,4,5,6$)的特征光。对于 Dy^{3+}，338 nm 的紫外光将其基态离子激发到$^6P_{7/2}$激发能级上，随后通过声子辅助过程弛豫到更低能级直到 Dy^{3+} 的$^4F_{9/2}$能级，处于激发态$^4F_{9/2}$的 Dy^{3+} 将部分能量通过共振方式传递给 Tb^{3+} 的$^5D_4$ 激发态以增强 Tb^{3+} 的特征发光，而其余的能量通过跃迁到自身的$^6H_{13/2}$ 和$^6H_{15/2}$ 能级，产生特征光发射如图 6 所示。

Dy^{3+} 传递给 Tb^{3+} 能量的多少与 Tb^{3+} 的质量分数有关，随着 Tb^{3+} 质量分数的增加，这种共振

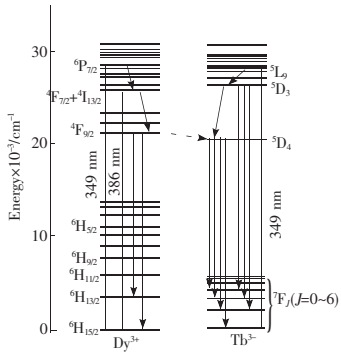

图 6　Dy^{3+} 和 Tb^{3+} 能级图及能级间的跃迁

Fig. 6　Energy levels and transitions of Dy^{3+} and Tb^{3+} ions

传递方式的几率增大，因此 Tb^{3+} 的 545 nm 的特征峰逐渐增强，而 Dy^{3+} 本身的发光逐渐减弱。在室温下，Dy^{3+} 与 Tb^{3+} 之间的能量传递是个不可逆的过程，因为 Dy^{3+} 的$^4F_{9/2}$能级比 Tb^{3+} 的$^5D_4$ 能量约高 400 cm^{-1}，因此从$^4F_{9/2} \rightarrow {}^5D_4$ 发射声子的几率比$^5D_4 \rightarrow {}^4F_{9/2}$俘获声子的几率大得多，这种能量共振转移使 Tb^{3+} 在$^5D_4$ 能级上的布居增加。另一方面，Tb^{3+} 的$^5D_3$ 和$^5D_4$ 之间的能级差与 Dy^{3+} 的$^6H_{11/2}$和$^6H_{15/2}$之间的能级差匹配，Dy^{3+} 和 Tb^{3+} 之间可能发生交叉弛豫从而也增加了 Tb^{3+} 的$^5D_4$ 能级上的布居[12]，因此，通过 Dy^{3+} 掺杂可以增加 Tb^{3+} 的$^5D_4$ 能级上的布居从而敏化 Tb^{3+} 的特征发光。

3.5　不同含量氟化物的掺杂对闪烁玻璃发光的影响

图 7 为掺杂不同含量氟化物的 Tb^{3+} 掺杂硅酸盐闪烁玻璃的发射光谱。从图中可以看出随着氟化物的质量分数的增加，闪烁玻璃的发光强度增强。氟化物的掺入可以提高闪烁玻璃对稀土离子的可溶性，有效降低玻璃的声子能量。Tb^{3+}、Gd^{3+}、Dy^{3+} 所处的局域环境发生了变化，Tb^{3+} 和

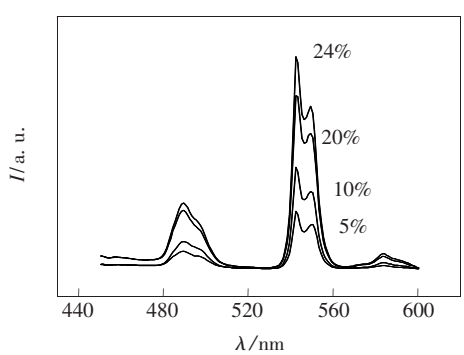

图 7　不同含量氟化物掺杂样品的发射光谱

Fig. 7　Emission spectra of the samples with different fluoride doping content

Gd^{3+}、Dy^{3+}得到聚集，Tb^{3+}和Gd^{3+}、Dy^{3+}间的交叉弛豫显著增强，使得高能级上的电子布居数大幅度增加，因此，闪烁玻璃中Tb^{3+}的绿光荧光强度得到较大的提高。但是氟化物含量增加也使闪烁玻璃容易发生析晶现象，从而需要延长闪烁玻璃的熔制时间，也给熔制较大尺寸的闪烁玻璃带来一定困难。

另外，—OH基在闪烁玻璃中参与无辐射能量转移，损耗Tb^{3+}离子亚稳态的能量，使荧光寿命缩短，量子效率下降[13]。—OH基的猝灭作用无论对低掺杂或高掺杂的玻璃都很显著，随—OH基浓度的增加，硅酸盐玻璃中Tb^{3+}离子的荧光寿命基本上呈线性降低。本实验通过反应气氛法(RAP)除水。通过引入氟化物，既降低了声子能量优化了光谱，又达到了除水的目的。氟与水的反应如下：

$$2F^- + H_2O \rightarrow 2HF\uparrow + O^{2-}$$

或 $$F^- + OH^- \rightarrow HF\uparrow + O^{2-}$$

生成的氟化氢气体被排出[14]。

4 结 论

(1)掺Tb^{3+}硅酸盐闪烁玻璃发射光谱产生三条谱带跃迁，分别归于$^5D_3 \sim {}^7F_6$跃迁所对应的489，492 nm；$^5D_4 \sim {}^7F_5$跃迁所对应的544，545，549 nm；$^5D_4 \sim {}^7F_4$跃迁所对应的587 nm。

(2)掺入适量Gd^{3+}离子和Dy^{3+}离子可以敏化Tb^{3+}发光。

(3)通过引入氟化物，降低了玻璃中—OH基的含量，提高了Tb^{3+}的绿光发光强度，但是氟化物含量增加也使闪烁玻璃容易发生析晶现象。

参 考 文 献：

[1] Gu Mu, Huang Shiming, Liu Xiaolin, *et al*. Tb activated silicate scintillating glass and the preparation method: CN, 200610118620.0[P]. 2007-05-09.

[2] Zu Chengkui, Chen Jie. Study on luminescence properties of Tb^{3+}-activated silicate glasses and its application as X-ray conversion screens [J]. *J. Chin. Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2004, **32**(3):283-298 (in Chinese).

[3] Bettinellim, Ingletto G, Polato P, *et al*. Optical spectroscopy of Ce^{3+}, Tb^{3+} and Eu^{3+} in new scintillating glasses [J]. *Phys. and Chem. of Glasses*, 1996, **37**(1):4-8.

[4] Zu Chengkui, Chen Jie, Chen Jiang, *et al*. Effect of Tb^{3+}、Gd^{3+} on the luminescence properties of silicate glasses [J]. *Bulletin Chin. Ceramic Society* (硅酸盐通报), 2001, **20**(5):7-11 (in Chinese).

[5] Lian Tianxianyan, Zhao Chuanzhike, Shan Yexingzhi. Rare-earth-doped glass in the process of luminescence resonance energy transfer [J]. *Appl. Phys.*, 1996, **65**(1):70-73.

[6] Pavan P, ZanellaG, Zannoni R. Spatial resolution in X-ray imaging with scintillating glass fiber optics plates [J]. *Nucl. Instr Meth.* A, 1993, **327**(2-3):600-604.

[7] Rao Jinhua, Yang Yunxia, Yuan Shuanglong. Effects of Gd^{3+}-Tb^{3+} energy transfer and Tb^{3+} self-sensitization on luminescent properties of Tb^{3+}-doped heavy germanate glasses [J]. *J. Functional Materials* (功能材料), 2005, **36**(1):109-111 (in Chinese).

[8] Zhou Dongfang, Shi Chaoshu, Zhang Qingli, *et al*. Rare earth Gd^{3+} doping improving luminescence of $PbWO_4$ microcrystal [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2001, **22**(3):248-252 (in Chinese).

[9] Sun Xinyuan, Huang Shiming, Gu Mu, *et al*. Luminescence properties of silicate glass doped with Dy^{3+} And Tb^{3+} [J]. *J. Chin. Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2008, **36**(4):526-530 (in Chinese).

[10] Carnall W T, Fields P R, Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+}, Nd^{3+}, Pm^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+} and Tm^{3+} [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10):4424-4442.

[11] Carnall W T, Fields P R, Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. Ⅲ. Tb^{3+} [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10):4447-4449.

[12] Lin H, Edwin Yue-Bun Pun, Wang Xi, *et al*. Intensive visible fluorescence and energy transfer in Dy^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+} and Eu^{3+} doped rare-earth borate glasses [J]. *J. Alloys Compds*, 2005, **39**(1-2):197-201.

[13] Zhuo Dunshui, Xu Wenjuan, Jiang Yasi. Water in phosphate laser glasses and its removal [J]. *Chin. Lasers* (中国激光), 1984, **12**(3):173-177 (in Chinese).

[14] Shi Qi, Cheng Hong, Lu Jingwen, *et al*. Spectroscopic properties of Nd-doped phosphate laser glasses [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), *2005*, **26**(3):359-364 (in Chinese).

[15] Zanella G, Zannoni R. X-ray imaging with scintillate glass optical fibers [J]. *Nucl. Instr. Meth.* A, 1990, **287**(3):619-627.

[16] Robert A Buchanan, Palo Alto, Clifford Bueno, Sunnyvale, both of Calif; Harold Berger, Gaithersburg, Md.: USA, 5108959 [P]. 1992-04-28.

[17] Robert A. Buchanan, Palo Alto; Clifford Bueno, Sunnyvale, botb of Calif: USA, 5391320 [P]. 1995-02-21.

[18] Huang Chaohong, Zhang Qingli, Zhou Dongfang, *et al*. Excitation and luminescence properties of Ce^{3+}: YAG single crystalline scintillator [J]. *J. Synthetic Crystals*, 2003, **32**(4):318-321.

[19] Ding Dongzhou, Ren Guohao. Progress in the development of $LuAlO_3$: Ce scintillation crystals [J]. *J. Synthetic Crystals*, 2006, **35**(2):237-243.

[20] Wang Xiaojun, Lin Hai, Liu Xingren. Luminescence properties of Ce^{3+} and Tb^{3+} doped rare earth borate glasses [J]. *J. Chin. Rare Earths Society* (中国稀土学报), 1999, **4**(17):318-321 (in Chinese).

Luminescent Property of Tb^{3+} Doped Silicate Scintillating Glass

JIANG Dai-wu[1], SONG Bo[2], YANG Xu[2], XIAO Hong-liang[3], LU Jing-wen[2]

(1. *College of Optical And Electronical Information*, *Changchun University of Science and Technology*, *Changchun* 130022, *China*;
2. *School of Materials Science and Engineering*, *Changchun University of Science and Technology*, *Changchun* 130022, *China*;
3. *College of Science*, *Changchun University of Science and Technology*, *Changchun* 130022, *China*)

Abstract: Tb^{3+} doped silicate scintillating glass was studied in this paper, we optimized Tb^{3+} doped silicate scintillating glass matrix, sensitizer, activator contents, improved the melting temperature, holding time, the atmosphere and so on. According to that fluorides have a better rare earth solubility and a relatively lower phonon energy, the fluoride content in the scintillating glass was adjusted. The energy transfer between Tb^{3+} and Gd^{3+}, Dy^{3+} was studied according to excitation and emission spectra. The results showed that energy transfer occurs from Gd^{3+} and Dy^{3+} ions towards Tb^{3+} emssion centers as well as the cross relaxation among Tb^{3+} ions within a certain concentration range exert tremendous effects on the emission intensity of glass. The Tb^{3+} under the certain concentration range contributes to the enhanced Tb^{3+} green emission and the weakened Tb^{3+} blue emission. Therefore, the luminescent property of Tb^{3+} doped silicate scintillating glass has been noticeably improved.

Key words: Tb^{3+}; fluorides; luminescent property

CLC number: O482.31　　**PACS**: 78.55.Qr　　**PACC**: 3250F; 7855H　　**Document code**: A

Received date: 2008-08-25