



Eu³⁺激活氟氧硼酸锗酸盐闪烁玻璃的发光性能

孙心媛, 邓昌滨, 温玉锋, 钟玖平

引用本文:

孙心媛, 邓昌滨, 温玉锋, 等. Eu³⁺激活氟氧硼酸锗酸盐闪烁玻璃的发光性能[J]. *发光学报*, 2020, 41(4): 371–378.

SUN Xin-yuan, DENG Chang-bin, WEN Yu-feng, et al. Luminescent Properties of Eu³⁺-activated Oxyfluoride Borogermanate Scintillating Glasses[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(4): 371–378.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204104.0371>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Tb³⁺掺杂高密度锗酸盐闪烁玻璃的发光性质

Luminescence Properties of Tb³⁺ Doped High Density Germanate Scintillating Glasses

发光学报. 2018, 39(2): 115–120 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183902.0115>

Li⁺掺杂Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺长余辉材料的发光性能

Luminescent Properties of Li⁺ doped Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ Phosphors

发光学报. 2017, 38(9): 1143–1148 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173809.1143>

Ce³⁺和 Tb³⁺掺杂钷-钡-硅酸盐闪烁玻璃的发光性能

Luminescence Properties of Ce³⁺ + and Tb³⁺ + Doped Gd–Ba–silicate Scintillating Glass

发光学报. 2017, 38(1): 37–44 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173801.0037>

Tb/Eu共掺锌硼酸盐白光发光玻璃的制备及其发光性能

Synthesis and Luminescent Properties of Tb/Eu Co-doped Zinc Borophosphate Glasses for White Light Generation

发光学报. 2014, 35(8): 897–904 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143508.0897>

Tm³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺掺杂硼酸盐玻璃陶瓷的能量转换和发光性能

Luminescent Properties and Energy Transfer of Tm³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺ Doped Borate Glass Ceramics

发光学报. 2019, 40(7): 835–841 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194007.0835>

文章编号: 1000-7032(2020)04-0371-08

Eu³⁺ 激活氟氧硼酸锆酸盐闪烁玻璃的发光性能

孙心媛^{1*}, 邓昌滨¹, 温玉锋¹, 钟玖平²

(1. 井冈山大学 物理系, 江西 吉安 343009; 2. 中山大学 材料学院, 广东 广州 510275)

摘要: 采用传统高温熔融法合成了玻璃组成为 B_2O_3 - GeO_2 - $15GdF_3$ -($40-x$) Gd_2O_3 - xEu_2O_3 ($0 \leq x \leq 10$) 的 Eu^{3+} 激活氟氧硼酸锆酸盐闪烁玻璃。在硼锆酸盐玻璃基质中, Gd_2O_3 和 GdF_3 稀土试剂的总含量高达 55%, 从而确保其密度高于 6.4 g/cm^3 。闪烁玻璃的光学性能通过光学透过光谱、光致发光光谱、X 射线激发发射 (XEL) 光谱和荧光衰减曲线来表征。玻璃中 $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ 离子的能量传递通过激发光谱、发射光谱和 $Gd^{3+} - Eu^{3+}$ 离子间距得到证明, 同时也确定了在紫外线和 X 射线激发下 Eu^{3+} 激活氟氧硼酸锆酸盐闪烁玻璃的最佳浓度。Judd-Ofelt 理论分析了玻璃中 $Eu - O$ 键的共价性随 Eu^{3+} 掺杂浓度增加而显著增强。 Eu^{3+} 激活氟氧硼酸锆酸盐闪烁玻璃在 $80 \sim 470 \text{ K}$ 温度范围内荧光衰减曲线和发射光谱的温度依赖关系最终证实了其具有较好的发光稳定性。

关键词: Eu^{3+} 激活氟氧硼酸锆酸盐闪烁玻璃; 光致发光; X 射线激发发射; Judd-Ofelt 理论

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20204104.0371

Luminescent Properties of Eu^{3+} -activated Oxyfluoride Borogermanate Scintillating Glasses

SUN Xin-yuan^{1*}, DENG Chang-bin¹, WEN Yu-feng¹, ZHONG Jiu-ping²

(1. Department of Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China;

2. School of Materials, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

* Corresponding Author, E-mail: sxy5306@126.com

Abstract: Dense Eu^{3+} -activated oxyfluoride borogermanate scintillating glasses with the nominal composition of B_2O_3 - GeO_2 - $15GdF_3$ -($40-x$) Gd_2O_3 - xEu_2O_3 ($0 \leq x \leq 10$) were synthesized by melt-quenching method. The total rare-earth content of Gd_2O_3 and GdF_3 agents is as high as 55% in borogermanate glass matrix, which ensures the glass density exceeding 6.4 g/cm^3 . Their optical properties were characterized by transmittance, photoluminescence spectra, X-ray excited luminescence (XEL) spectra and luminescence decay curves. The energy transfer of $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ ions were testified by excitation, emission spectra and the mean distances of $Gd^{3+} - Eu^{3+}$ ion pairs. The optimal concentration of Eu^{3+} -activated borogermanate scintillating glass under both ultraviolet and X-ray excitation was also determined. It was found that the covalency property of $Eu - O$ bond increases remarkably with the increased Eu^{3+} concentration, which was confirmed by the Judd-Ofelt analysis. Both the temperature-dependent luminescence decay curves and emission spectra of Eu^{3+} ions in the temperature regions of $80 - 470 \text{ K}$ finally support the stability of luminescent property of the present Eu^{3+} -activated oxyfluoride borogermanate glasses.

收稿日期: 2020-02-04; 修订日期: 2020-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(11765009); 江西省主要学科学术带头人项目(20172BCB22023); 广东省韶关市科技项目(2018CS11905)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(11465009); Major Discipline Academic and Technical Leaders Training Program of Jiangxi Province(20172BCB22023); Science & Technology Project of Shaoguan City in Guangdong Province(2018CS11905)

Key words: Eu^{3+} -activated oxyfluoride borogermanate glasses; photoluminescence; X-ray excited luminescence; Judd-Ofelt theory

1 引 言

稀土掺杂玻璃闪烁体因制备方法简单、生产成本低、可大批量生产和易于成型等优势有望在高能物理、工业无损检测和医学成像等领域替代单晶和陶瓷多晶闪烁体,从而在实际应用中发挥越来越重要的作用^[1-3]。在闪烁体的实际应用(例如 X 射线计算机断层扫描(X-CT)中,玻璃密度接近或超过 6.0 g/cm^3 尤为重要,因为高密度玻璃会有效地吸收入射 X 射线能量,有利于 CT 图像的成像质量^[2-3]。但是,现有商用玻璃闪烁体的密度通常低于 4.0 g/cm^3 ^[4]。为尽可能提高闪烁玻璃密度,国内外科研工作者开展了大量的基础研究工作。一方面,他们设计的闪烁玻璃中尽可能富含重金属氧化物(如 PbO , Bi_2O_3)组分,使玻璃密度很容易超过 6.0 g/cm^3 ^[5],但这些重金属氧化物的存在会显著降低激活中心的发光强度,有时甚至无法探测到其辐射发光。另一方面,近年来,一些研究人员发现玻璃中富含稀土氧化物(如 Y_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 和 Lu_2O_3)是提高闪烁玻璃密度的一种有效方法,并且这种富含稀土化合物闪烁玻璃都具有一定的闪烁发光效率^[1-3,6-9]。尤其是对某些闪烁玻璃精密热处理可方便地制备出含纳米晶的透明微晶玻璃,可进一步提高闪烁玻璃的发光效率,这将极大地推动闪烁玻璃的实用化进程^[10-12]。在这些稀土氧化物中, Gd_2O_3 因本身密度高、可将吸收的能量有效传递给其他发光中心以及相对较低价格而受到广泛关注。迄今为止,稀土离子 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 掺杂富含 Gd_2O_3 的硅酸盐、硼硅酸盐、磷酸盐、锆酸盐、硼锆酸盐和碲酸盐玻璃等玻璃体系都引起了研究工作者的极大兴趣^[1-3,6-13]。其中, Eu^{3+} 离子因其超敏感线状发射(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$)被认为是 X 射线探测材料中一种有效激活剂^[14-15],并且 Eu^{3+} 离子的红光发射波长与商用硅光电二极管灵敏度匹配性好,有望应用于慢性事件的探测。

基于现有报道的富含 Gd_2O_3 硼硅酸盐玻璃,我们提出了一种新型高能射线探测用的硼锆酸盐闪烁玻璃^[16-18]。所研发的富含 Gd_2O_3 硼酸锆酸盐氧化玻璃密度在 $5.6 \sim 5.8 \text{ g/cm}^3$ 范围内。最

近,通过在硼锆酸盐氧化物玻璃中引入一些密度较高的氟化物原料(例如 LaF_3 和 BaF_2)制备出氟氧硼锆酸盐玻璃,将其玻璃密度提高至 6.0 g/cm^3 附近,氟氧硼锆酸盐玻璃中稀土化合物试剂的总含量高达 47%^[19]。与性能良好的硼硅酸盐闪烁玻璃相比,富含 Gd_2O_3 氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃具有更低的声子能量和更高的玻璃密度^[20]。本工作主要是将 Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐玻璃中稀土化合物总含量从先前的 47% 提高至 55%,并采用光学透过率、光致发光光谱、X 射线激发发射光谱、荧光衰减曲线等表征技术系统研究 Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃的发光性能。

2 玻璃制备与性能表征

采用传统高温熔融法制备了 Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃,其玻璃组成设计为 $25\text{B}_2\text{O}_3$ - 20GeO_2 - 15GdF_3 - $(40-x)\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $x\text{Eu}_2\text{O}_3$,其中 $x = 0.0, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10$ 。具体地说,按照玻璃组成精确称量总计质量约为 20 g 的 H_3BO_3 (分析纯,上海国药化学试剂有限公司), GeO_2 (纯度为 99.999%,南京向康技术有限公司), Gd_2O_3 、 Eu_2O_3 和 GdF_3 (99.99%,江西赣州虔东稀土集团)等五种化学试剂,并在玛瑙研钵中混合均匀后置入刚玉坩埚。将刚玉坩埚放置在 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温硅钼棒电炉中熔制约 1 h 后,迅速将熔融均匀的玻璃熔体在预热的不锈钢模具中浇注成型,并迅速地移到 $550 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中退火 3 ~ 5 h 以消除内应力。将退火后的玻璃经切割和双面抛光后制成特定规格的玻璃样品,供性能测试使用。

Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃密度采用阿基米德原理排水法三次测量求平均值获得。玻璃的光学透过性能在美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Lambda 750S UV/VIS 紫外/可见/近红外分光光度计上测试获得。在日本 Hitachi 公司生产的 F-7000 荧光光谱仪上测试得到荧光性能(激发和发射光谱),该仪器配备光源为 150 W 连续氙灯。使用英国 Edinburgh 公司的 FLS980 光谱仪测量了闪烁玻璃的衰减时间,测量时以微秒灯(μF_2)作为光源。辅以 Oxford 仪器公司的 Optistat 低温附件,在 FLS980 光谱仪测量了闪烁玻璃在 $80 \sim$

500 K 温度范围内的荧光衰减曲线和发射光谱。X 射线激发发射光谱在中国科学院上海硅酸盐研究所赵景泰研究员课题组测试完成,其 X 射线源为 W 靶,工作电压和电流分别为 80 kV 和 6 mA。

3 结果与讨论

3.1 透过光谱

Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃在 200 ~ 800 nm 波长范围内的透过光谱如图 1 所示。在透过光谱中的一些典型特征吸收峰,如 363, 378, 394, 415, 465, 530, 580 nm 分别对应于 Eu^{3+} 离子从 ${}^7\text{F}_0$ 基态能级到激发态 ${}^5\text{D}_4$ 、 ${}^5\text{G}_4$ 、 ${}^5\text{L}_6$ 、 ${}^5\text{D}_3$ 、 ${}^5\text{D}_2$ 、 ${}^5\text{D}_1$ 和 ${}^5\text{D}_0$ 能级的跃迁吸收^[17]。这些 Eu^{3+} 离子特征吸收峰强度随 Eu^{3+} 离子掺杂浓度增加而显著增强。与此同时,所有闪烁玻璃的光学透过率在 500 ~ 800 nm 波长范围内都超过了 80%, 该波段范围刚好处于 Eu^{3+} 离子红光发射范围,这对于提高闪烁材料的光输出具有重要作用。在图 1 的透过光谱中还可以观察到,随着 Eu^{3+} 掺杂浓度提高,这些闪烁玻璃的紫外吸收边发生了显著的红移。一般来说,无机玻璃的吸收边位置由玻璃中桥氧(BO)与非桥接氧(NBO)数目比例决定。随着玻璃中 Eu^{3+} 浓度增大,可能增加了玻璃中非桥氧数量而导致吸收边的红移^[17]。

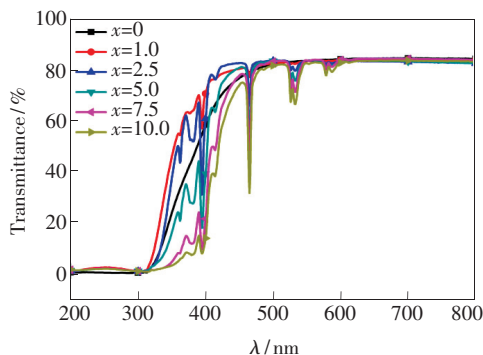


图 1 Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃的透过光谱

Fig. 1 Transmittance spectra of Eu^{3+} -activated oxyfluoride borogermanate scintillating glasses

3.2 玻璃密度

Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃密度随 Eu^{3+} 掺杂浓度的变化关系如图 2 所示。随着闪烁玻璃中 Eu^{3+} 离子掺杂浓度降低,其密度也从最高密度 6.439 g/cm^3 ($x = 1.0$) 降低至 6.359 g/cm^3 ($x = 10.0$)。可以期待的是, Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃的最高密度 (6.439 g/cm^3) 有望通

过部分 Lu_2O_3 替代 Gd_2O_3 进一步获得提高,这很好地符合了闪烁玻璃在高能物理和核医学成像领域所需闪烁体密度不低于 5.0 g/cm^3 的基本要求。

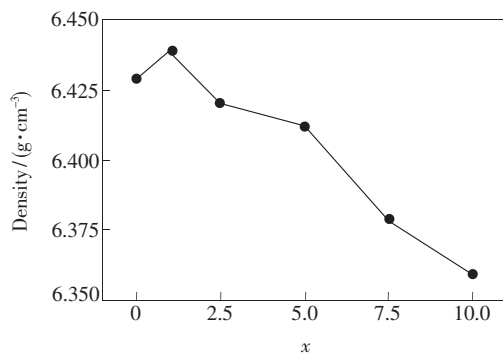


图 2 Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃的密度

Fig. 2 Glass density of Eu^{3+} -activated oxyfluoride borogermanate scintillating glasses

3.3 荧光光谱

Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃的荧光光谱如图 3 所示。图 3(a) 为监控 Eu^{3+} 离子 620 nm

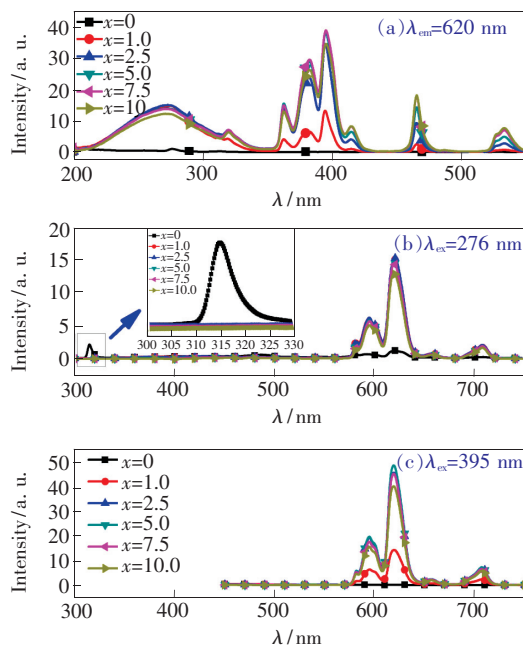


图 3 Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃的激发光谱 (a), 在 276 nm (b) 和 395 nm (c) 激发下的发射光谱, 插图 为 Gd^{3+} 离子在 300 ~ 330 nm 的发射图。

Fig. 3 Excitation spectra (a) and emission spectra of Eu^{3+} -activated oxyfluoride borogermanate scintillating glasses excited by 276 nm (b) and 395 nm (c), respectively. Inset shows Gd^{3+} emission in 300 ~ 330 nm regions.

特征发射时获得的闪烁玻璃的激发光谱,该激发光谱主要由 200 ~ 340 nm 的宽带激发峰和 340 ~ 550 nm 的尖锐线状激发峰组成。其中宽带峰对应于 Eu^{3+} 离子的电荷转移态吸收,即一个电子从邻近的 O^{2-} 离子 2p 轨道迁移到 Eu^{3+} 离子 4f 轨道跃迁时产生。同时, Gd^{3+} 离子激发峰如 276 nm ($^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$) 和 313 nm ($^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$), 以及 Eu^{3+} 离子的 320 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_J$) 激发峰等都叠加在电荷转移态宽带激发峰上^[17]。至于尖锐的线状激发峰主要是 Eu^{3+} 离子 4f 组态内的禁戒跃迁,如从基态 $^7\text{F}_0$ 到更高能量的激发态 $^5\text{D}_4$ (364 nm)、 $^5\text{G}_4$ (383 nm)、 $^5\text{L}_6$ (395 nm)、 $^5\text{D}_3$ (415 nm)、 $^5\text{D}_2$ (466 nm) 和 $^5\text{D}_1$ (534 nm) 等能级跃迁所产生。很明显,闪烁玻璃激发峰强度都随着 Eu^{3+} 掺杂浓度增加而增强,直到 $x = 7.5$, 随后其强度开始减弱,这是由于 Eu^{3+} 离子浓度猝灭导致。

在 276 nm 和 395 nm 激发下获得了 Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃的发射光谱,如图 3(b) 和 3(c) 所示。发射光谱中的强烈红光发射峰如 595, 620, 658, 706 nm 分别对应于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) 能级跃迁产生的发射。在 276 nm 和 395 nm 激发下,最佳的 Eu^{3+} 发射强度分别对应于 $x = 2.5$ 和 $x = 5.0$ 的闪烁玻璃,随着 Eu^{3+} 离子掺杂浓度的增加,其发射强度因浓度猝灭而开始减弱。进一步地,在 276 nm 激发下, Gd^{3+} 离子特征发射峰在图 3(b) 的插图中给出。在未掺杂 Eu^{3+} 离子的闪烁玻璃 ($x = 0.0$) 中,观察到了 Gd^{3+} 离子在 313 nm 的特征发射峰,随着 Eu^{3+} 离子的掺杂(从 $x = 1.0$ 到 $x = 10.0$), 该发射峰完全消失,这说明 Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃中发生了 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递。事实上,能量传递也可以从图 3(a) 的激发光谱中得到验证,因为监控 Eu^{3+} 离子 620 nm 发射峰时,激发光谱中也探测到属于 Gd^{3+} 离子的 276 nm ($^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$) 和 313 nm ($^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$) 两个特征激发峰。

Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃中的 Gd^{3+} 离子将其吸收的能量传递给周围 Eu^{3+} 离子,玻璃中 Eu^{3+} 离子掺杂浓度越高,这种能量传递效率就越快。即使当玻璃中 Eu_2O_3 含量最低 ($x = 1.0$) 时,能量传递效率已经达到 100%。这是由于玻璃中 GdF_3 和 Gd_2O_3 总含量高达 55%, 这样极大地缩短了 Gd^{3+} 与 Eu^{3+} 离子间的距离,这又极大

地提高了 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递效率。为此,通过公式 $R = \sqrt[3]{M/(N_A \rho x)}$ 估算出 Gd^{3+} - Eu^{3+} 离子间的距离^[17]。式中 M 为玻璃的分子量, N_A 为阿伏伽德罗常数, ρ 为玻璃密度, x 为 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 离子总浓度。根据实验数据,计算出 Gd^{3+} - Eu^{3+} 离子间距约为 0.388 ~ 0.399 nm。这种 Gd^{3+} 与 Eu^{3+} 离子间的近距离极大地提高了 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递效率,进而完全猝灭了 Gd^{3+} 离子的发射强度,如图 3(b) 中插图所示。

3.4 Judd-Ofelt 理论分析

光学跃迁强度参数(即 Judd-Ofelt 参数)对理解玻璃中稀土离子的光谱特性是非常重要的。就 Eu^{3+} 而言, Judd-Ofelt 参数的 Ω_i 值可通过发射光谱来确定^[21-22]。即 Ω_i 值通过 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4, 6$) 的积分发射强度 ($\int I_J d\nu$) 与 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$

的积分发射强度 ($\int I_1 d\nu$) 比值来确定:
$$\frac{\int I_J d\nu}{\int I_1 d\nu} =$$

$$\frac{A_J}{A_1} = \frac{e^2 \nu_J^3 (n^2 + 2)^2}{S_{\text{md}} \nu_1^3 9n} \Omega_i \langle \| U^{(i)} \| \rangle^2$$
, 其中 n 为玻璃折射率,其数值根据 Told 半经验公式 $n = (\rho + 10.4)/8.6$ 计算获得^[23]。 $e = 1.60 \times 10^{-19}$ C 是一个电子的电荷量, S_{md} 是磁偶极子线性跃迁强度,它是一个与玻璃基质无关的物理量,等于 7.83×10^{-42} (无量纲), ν 是 $J \rightarrow J'$ 的波数。值得注意的是, $\langle \| U^{(i)} \| \rangle^2$ 是 Eu^{3+} 离子约化矩阵元的平方,这个约化矩阵元的平方值分别为: $\langle \| U^{(2)} \| \rangle^2 = 0.003 2$ 对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 光学跃迁, $\langle \| U^{(4)} \| \rangle^2 = 0.002 3$ 对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 光学跃迁, $\langle \| U^{(6)} \| \rangle^2 = 0.000 2$ 对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 光学跃迁。除此以外,其他矩阵元都为零。

为了确定 Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃的 Ω_i 值,基于 395 nm 激发下闪烁玻璃的发射光谱数据(图 3(c)), 并计算出 $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ 和 $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ 的积分发光强度比值。把这些比值代入积分发射强度比公式中,即可计算出 Ω_2 和 Ω_4 的值。这些计算的 Ω_2 、 Ω_4 值与 Eu^{3+} 离子浓度关系如图 4 所示。为了更好地观察其规律,还对这些值作了线性拟合,其拟合曲线也同时画在图 4 中。显然, Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃中 Ω_2 值随 Eu^{3+} 离子浓度增加

而变大, 即从 $21.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ($x = 0.0$) 增加到 $25.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ($x = 10.0$)。但 Ω_4 值变化缓慢, 其平均值维持在 $8.05 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 附近。需要指出的是, Ω_6 值因图 3(c) 发射光谱中缺乏 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ 能级跃迁数据而无法确定。

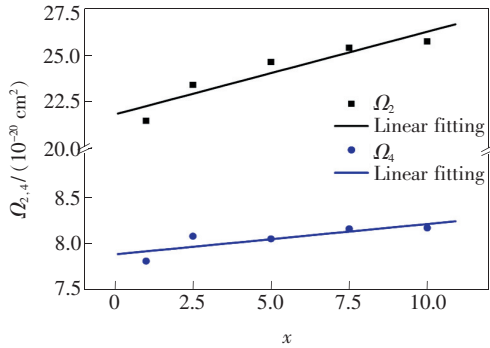


图 4 Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃的 Judd-Ofelt 参数 Ω_2 和 Ω_4 与 Eu_2O_3 掺杂浓度的关系

Fig. 4 Values of Ω_2 and Ω_4 parameters of Eu^{3+} -activated oxyfluoride borogermanate scintillating glasses are plotted as a function of Eu_2O_3 content

一般来说, Judd-Ofelt 参数 Ω_i 值能够反映玻璃中稀土离子周围环境情况及共价信息。 Ω_2 值取决于超灵敏跃迁强度的大小, 它能够反映出稀土和共价配体阴离子之间的关系(短距离的影响), 也能反映出玻璃中稀土离子周围局部环境的不对称关系。更强的超灵敏跃迁对应于更高的共价性, 即更低的玻璃电负性。而 Ω_4 和 Ω_6 的值不仅取决于玻璃网络的刚度(长距离的影响), 也反映了玻璃中因稀土-配体振动引起的物理性质变化^[21-22]。更大的 Ω_2 值表示玻璃中 Eu^{3+} 离子与配体的共价程度更高, 以及 Eu^{3+} 周围环境的对称性越低。Judd-Ofelt 结果表明, Eu^{3+} 激活硼锆酸盐闪烁玻璃中 Ω_2 值随 Eu^{3+} 离子浓度增加而单调升高, 这表明玻璃中 $\text{Eu}-\text{O}$ 共价性随 Eu^{3+} 掺杂浓度增加而增强。这个结果与 Tang 等的实验结果完全相反^[24], 他们指出 Ω_2 值随 Eu^{3+} 掺杂浓度升高反而降低, 主要原因是玻璃中 Eu^{3+} 离子通过 EuF_3 引入, 随着 Eu^{3+} 离子掺杂浓度增加, 更多 F^- 离子可能会降低玻璃中 $\text{Eu}-\text{O}$ 的共价性。

3.5 衰减时间

在 395 nm 激发下, 获得了 Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃 616 nm 发射 (Eu^{3+} 离子 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁发射) 的荧光衰减曲线, 如图 5 所示。很明

显地, 所有荧光衰减曲线符合单指数衰减规律, 这也说明玻璃中 Eu^{3+} 离子分散较为均匀^[25]。采用单指数拟合获得了 Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁的发光衰减时间分别为 1.535 ms ($x = 2.50$)、1.550 ms ($x = 5.0$)、1.524 ms ($x = 7.5$) 和 1.406 ms ($x = 10.0$)。衰减时间开始随 Eu^{3+} 掺杂浓度升高从 1.471 ms ($x = 1.0$) 增加到 1.550 ms ($x = 5.0$), 随后因浓度猝灭衰减时间从 1.524 ms ($x = 7.5$) 降低至 1.406 ms ($x = 10.0$), 这与图 3(c) 的发射光谱结果完全相符。这是由于玻璃中 Eu^{3+} 掺杂浓度升高, $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 离子间的距离越来越短, 进而加剧了 Eu^{3+} 离子间的交叉弛豫^[2,6]。

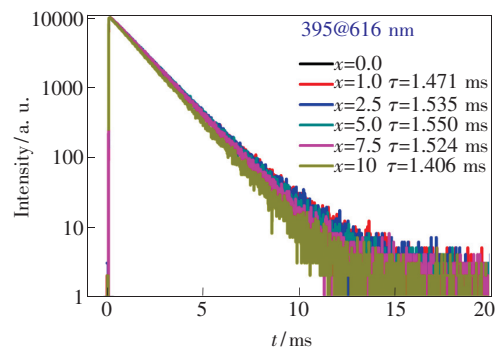


图 5 395 nm 激发 Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃时 Eu^{3+} 离子 616 nm 发射的荧光衰减曲线

Fig. 5 Luminescence decay curves of $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ emission of Eu^{3+} -activated oxyfluoride borogermanate scintillating glasses excited by 395 nm

3.6 荧光衰减曲线与发射光谱的温度依赖关系

图 6(a) 为 395 nm 激发 Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃时, Eu^{3+} 离子 616 nm 发射在 80 ~ 500 K 温度区域的荧光衰减曲线。所有温度依赖性荧光衰减曲线都可以通过一个指数函数获得很好的拟合, 拟合的衰减时间随温度的关系如图 6(b) 所示。结果表明, 随着环境温度的升高, Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃的衰减时间从 1.547 ms (80 K) 减少到 1.528 ms (470 K)。在 80 ~ 470 K 温度范围内, 衰减时间减少了约 1.2%, 这表明氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃中 Eu^{3+} 离子的发射强度受其环境温度的影响变化很小。

为了证实这一推测, 图 7(a) 给出了 395 nm 激发下 Eu^{3+} 激活氟氧硼锆酸盐闪烁玻璃在 80 ~ 470 K 温度范围内的发射光谱。为进一步研究 Eu^{3+} 离子发光强度的温度依赖关系, 现将归属于 Eu^{3+} 离子 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J = 2, 1$) 跃迁发射的 593 nm

和 616 nm 的积分发光强度与温度变化关系画在图 7(b)中。很明显, Eu^{3+} 离子发射强度随温度升高而发光强度有所降低。温度为 470 K 时 593 nm 和 616 nm 的积分发射强度比相应 80 K 的积

分强度分别降低了约 13.55% 和 7.59%。也就是说, 593 nm 的发射强度比 616 nm 发射强度更易降低, 其比值变化如图 7(b) 插图所示, 其可能原因需要进一步研究。

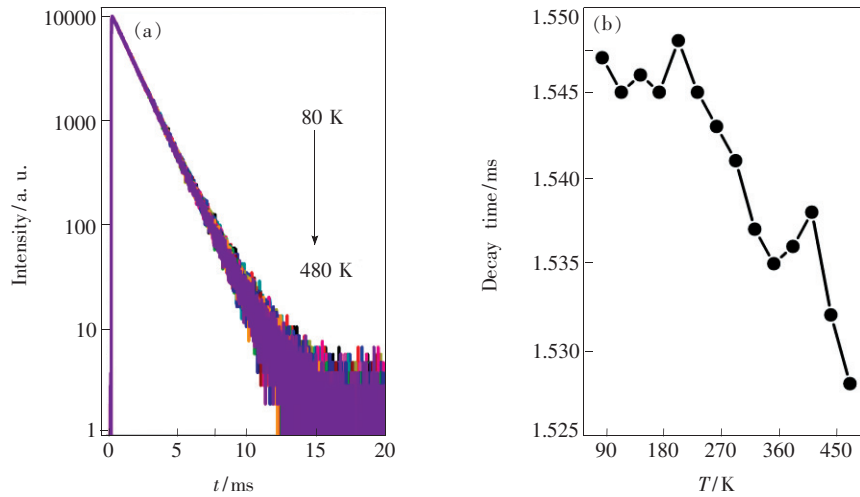


图 6 395 nm 激发 Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃时 Eu^{3+} 离子 616 nm 发射的温度依赖荧光衰减曲线 (a) 及衰减时间 (b)

Fig. 6 Temperature-dependent luminescence decay curves of $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ emission of Eu^{3+} -activated oxyfluoride borogermanate scintillating glasses excited by 395 nm (a) and the fitted decay times (b)

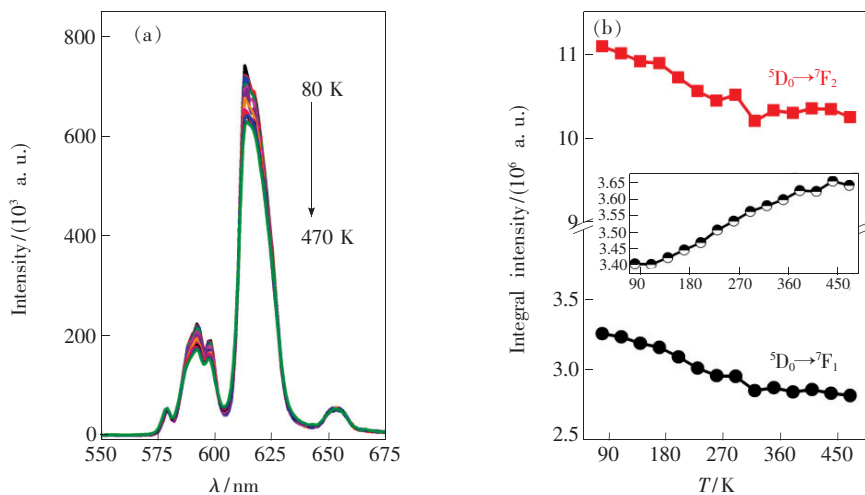


图 7 395 nm 激发 Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃的温度依赖发射光谱 (a) 及 Eu^{3+} 离子 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^7\text{F}_2$ 跃迁积分发射峰强度 (b)。插图为 $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)$ 与 $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$ 跃迁积分发射强度比例的温度依赖。

Fig. 7 Temperature-dependent luminescence emission spectra of Eu^{3+} -activated oxyfluoride borogermanate scintillating glasses excited by 395 nm (a) and the corresponding integrated emission intensity of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ and ${}^7\text{F}_2$ transitions (b), respectively. Inset shows the corresponding integrated emission intensity ratios of the $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)$ to $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$.

3.7 X 射线激发发射光谱

图 8 给出了 Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃 X 射线激发发射光谱。XEL 光谱的形状和峰值位置都与荧光光谱非常相似。最强的 XEL 发射强度出现在 $x = 7.5$ 的闪烁玻璃。然而, 最强

的 XEL 发射强度与光致发光时的结果略有不同, 这可能是由于不同能量的紫外线和 X 射线与物质相互作用的激发机制不同^[2-3, 11]。在 X 射线激发过程中, X 射线首先与 Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃相互作用产生大量的电子和

空穴,这些电子热致化过程继续产生更多二次电子与空穴并在导带和价带中自由输运,最终在发光中心 Eu^{3+} 离子复合产生红光发射。很显然,这种高能射线与氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃的相互作用产生电子间接地激发了 Eu^{3+} 离子发光中心。但是,光致发光过程是紫外光直接激发氟氧硼锗酸盐玻璃中 Eu^{3+} 离子发光中心的过程。

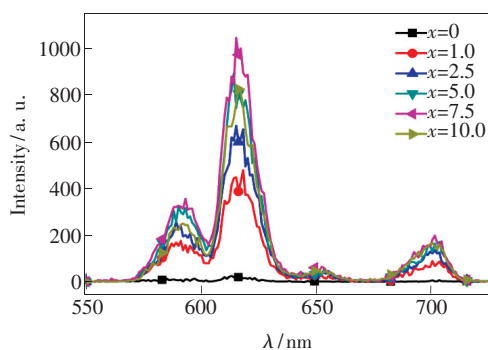


图8 Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃 X 射线激发发射光谱

Fig.8 XEL spectra of Eu^{3+} -activated oxyfluoride borogermanate scintillating glasses

参 考 文 献:

- [1] 吕时超,周时凤,唐俊州,等. 玻璃闪烁体的研究进展 [J]. 光子学报, 2019,48(11):1148011-1-7.
LÜ S C,ZHOU S F,TANG J Z,*et al.*. Research progress in development of glass scintillator [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2019,48(11):1148011-1-7. (in Chinese)
- [2] YANAGIDA T. Inorganic scintillating materials and scintillation detectors [J]. *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, 2018,94(2): 75-97.
- [3] 王欣欣,黄立辉,赵士龙,等. Tb^{3+} 掺杂高密度锗酸盐闪烁玻璃的发光性质 [J]. 发光学报, 2018,39(2):115-120.
WANG X X,HUANG L H,ZHAO S L,*et al.*. Luminescence properties of Tb^{3+} doped high density germanate scintillating glasses [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018,39(2):115-120. (in Chinese)
- [4] BUENO C,BUCHANAN R,BERGER H. Luminescent glass design for high-energy real-time radiography [C]. *Proceedings of Properties and Characteristics of Optical Glass II*, San Diego, CA, United States, 1990:79-91.
- [5] DUMBAUGH W H,LAPP J C. Heavy-metal oxide glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992,75(9):2315-2326.
- [6] ZHAO J T,HUANG L H,XIAO Z,*et al.*. Luminescence properties of europium doped borosilicate glasses [J]. *Ceram. Int.*, 2019,45(17):23804-23807.
- [7] FU J,KOBAYASHI M,SUGIMOTO S,*et al.*. Eu^{3+} -activated heavy scintillating glasses [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2008, 43(6):1502-1508.
- [8] CHEWPRADITKUL W,PATTANABOONMEE N,YAWAI N,*et al.*. Luminescence and scintillation properties of Ce^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ glasses [J]. *Opt. Mater.*, 2019,98:109468.
- [9] CHEN G R,YANG Y X,ZHAO D H,*et al.*. Composition effects on optical properties of Tb^{3+} -doped heavy germanate glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005,88(2):293-296.
- [10] TENG L M,ZHANG W N,CHEN W P,*et al.*. Highly efficient luminescence in bulk transparent $\text{Sr}_2\text{GdF}_7:\text{Tb}^{3+}$ glass

4 结 论

在 Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃中成功地实现了 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 离子的 100% 能量传递,即使玻璃中 Eu_2O_3 含量最低为 1%,这与玻璃中 GdF_3 和 Gd_2O_3 总含量为 55% 密切相关,因为高 Gd^{3+} 离子浓度将玻璃中 $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ 离子间接缩短到 0.388 ~ 0.389 nm 范围内。在 395 nm 激发下,氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃中 Eu^{3+} 发射强度的猝灭浓度为 $x = 5$ 。而在 X 射线激发下, Eu^{3+} 发射强度的猝灭浓度为 $x = 7.5$ 。Judd-Ofelt 参数表明 Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃中 Eu-O 键的共价性随 Eu^{3+} 离子掺杂浓度增加而显著增强。在温度为 470 K 时, $x = 5$ 闪烁玻璃 616 nm 发射的衰减时间和荧光强度较 80 K 分别降低了约 1.2% 和 7.59%,发光性能相对稳定。所有结果都表明,本工作中研究的 Eu^{3+} 激活氟氧硼锗酸盐闪烁玻璃是一种重要的潜在闪烁玻璃材料,进一步提高其密度并优化光产额等性能工作仍在研究中。

致谢:感谢中国科学院上海硅酸盐研究所陈昊鸿博士在 X 射线激发发射光谱测试方面提供的帮助。

- ceramic for potential X-ray detection [J]. *Ceram. Int.*, 2020, doi:10.1016/j.ceramint.2020.01.079.
- [11] ZHENG Z G, TONG Y, WEI R F, *et al.*. Tb³⁺-doped transparent BaGdF₃ glass-ceramics scintillator for X-ray detector [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(4):2548-2554.
- [12] NOVOTNY R W, BRINKMANN K T, DORMENEV V, *et al.*. Performance of DSB—a new glass and glass ceramic as scintillation material for future calorimetry [J]. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, 1162:012023.
- [13] 姜代武, 宋博, 杨旭, 等. Tb³⁺ 掺杂硅酸盐闪烁玻璃发光特性 [J]. *发光学报*, 2009, 30(3):363-367.
JIANG D W, SONG B, YANG X, *et al.*. Luminescent property of Tb³⁺ doped silicate scintillating glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2009, 30(3):363-367. (in Chinese)
- [14] ZHAO J T, HUANG L H, LIANG T Y, *et al.*. Luminescent properties of Eu³⁺ doped heavy tellurite scintillating glasses [J]. *J. Lumin.*, 2019, 205:342-345.
- [15] HAN L, ZHANG Q, SONG J, *et al.*. A novel Eu³⁺-doped phosphate glass for reddish orange emission: preparation, structure and fluorescence properties [J]. *J. Lumin.*, 2020, 221:117041.
- [16] SUN X Y, JIANG D G, WANG W F, *et al.*. Luminescence properties of B₂O₃-GeO₂-Gd₂O₃ scintillating glass doped with rare-earth and transition-metal ions [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accelerat., Spectrom., Detect. Assoc. Equip.*, 2013, 716:90-95.
- [17] SUN X Y, JIANG D G, CHEN S W, *et al.*. Eu³⁺-activated borogermanate scintillating glass with a high Gd₂O₃ content [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, 96(5):1483-1489.
- [18] SUN X Y, YU X G, WANG W F, *et al.*. Luminescent properties of Tb³⁺-activated B₂O₃-GeO₂-Gd₂O₃ scintillating glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2013, 379:127-130.
- [19] SUN X Y, ZHANG X, CHEN H H, *et al.*. Investigation on the luminescent properties of Eu³⁺-activated dense oxyfluoride borogermanate scintillating glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2014, 404:162-166.
- [20] 石冬梅, 赵营刚. Er³⁺ 掺杂的锗碲酸盐玻璃结构及光谱性能研究 [J]. *发光学报*, 2018, 39(10):1352-1358.
SHI D M, ZHAO G Y. Structure and spectroscopic properties of Er³⁺-doped GeO₂-TeO₂-Na₂O glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(10):1352-1358. (in Chinese)
- [21] BOYER J C, VETRONE F, CAPOBIANCO J A, *et al.*. Variation of fluorescence lifetimes and Judd-Ofelt parameters between Eu³⁺ doped bulk and nanocrystalline cubic Lu₂O₃ [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(52):20137-20143.
- [22] EBENDORFF-HEIDEPRIEM H, EHRT D. Spectroscopic properties of Eu³⁺ and Tb³⁺ ions for local structure investigations of fluoride phosphate and phosphate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, 208(3):205-216.
- [23] 王承遇, 陶瑛. 玻璃成分设计与调整 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
WANG C Y, TAO Y. *Glass Composition Design and Adjustment* [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2006. (in Chinese)
- [24] TANG G, ZHU J Q, ZHU Y M, *et al.*. The study on properties of Eu³⁺-doped fluorogallate glasses [J]. *J. Alloys Compd.*, 2008, 453(1-3):487-492.
- [25] YAIPHABA N, NINGTHOUJAM R S, SHANTA SINGH N, *et al.*. Probing of inversion symmetry site in Eu³⁺-doped Gd-PO₄ by luminescence study: concentration and annealing effect [J]. *J. Lumin.*, 2010, 130(1):174-180.



孙心媛(1975 -), 男, 江西吉安人, 博士, 教授, 2009 年于同济大学获得博士学位, 主要从事稀土掺杂闪烁玻璃的应用基础研究。

E-mail: sxy5306@126.com