

# Ce<sup>3+</sup>掺杂 Li<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃的结构与荧光猝灭现象

陈艳平, 罗德礼, 徐钦英, 杨锁龙, 唐 涛, 王小英

(表面物理与化学重点实验室, 绵阳 621907)

**摘 要:** 采用熔融淬冷法制备了不同浓度 Ce<sup>3+</sup>离子掺杂的 20Li<sub>2</sub>O-5MgO-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-55SiO<sub>2</sub> 玻璃闪烁材料。采用 X 射线衍射(XRD)、高分辨透射电镜(HRTEM)技术、密度检测等方法研究了玻璃的微观结构随 Ce<sup>3+</sup>离子掺杂浓度的变化规律, 采用荧光分光技术检测了玻璃的紫外光致激发光谱(PLE)、发射光谱(PE)。研究表明: 在不对称的晶体场作用下, Ce<sup>3+</sup>离子 5d 能级被劈裂为 5 个组分; 随着玻璃基质内 Ce<sup>3+</sup>离子掺杂浓度增大, 玻璃的非晶化程度加深; 5d 能级的劈裂宽度随之增大, 由此导致激发带向低能量端展宽、发射光谱明显红移; Ce<sup>3+</sup>离子的荧光发射强度随 Ce<sup>3+</sup>离子掺杂浓度先升高、后降低, 浓度猝灭过程成为其荧光发射效率降低的主要原因。

**关 键 词:** Ce<sup>3+</sup>掺杂浓度; Li<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃; 5d 能级劈裂; 浓度猝灭

中图分类号: TQ171 文献标识码: A

## Structure and Fluorescence Quenching of Li<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses Doped with Trivalent Cerium

CHEN Yan-Ping, LUO De-Li, XU Qin-Ying, YANG Suo-Long, TANG Tao, WANG Xiao-Ying

(Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China)

**Abstract:** 20Li<sub>2</sub>O-5MgO-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-55SiO<sub>2</sub> glass doped with different concentrations of Ce<sup>3+</sup> ions was synthesized by using melt-quenching method. The glass density as a function of Ce<sup>3+</sup> ions doping concentration was tested by Archimedes' method. The structural characteristics of Ce<sup>3+</sup>-doped 20Li<sub>2</sub>O-5MgO-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-55SiO<sub>2</sub> were detected by using X-rays diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscope (HRTEM) techniques. The photoluminescence excitation (PLE) and emission (PL) spectra were recorded in a spectrofluorimeter by photon counting techniques. Results showed that 5d energy level of Ce<sup>3+</sup> ion was splitted to five components under the strong crystal field surrounding Ce<sup>3+</sup> ions. The higher the doping concentration of Ce<sup>3+</sup> ions, the higher the degree of non-crystalline configuration of lithium magnesium aluminosilicate glass was. With the increase of the degree of non-crystalline configuration, the splitting width of 5d energy level increased, resulting in the redshift of excitation and emission spectra apparently. The PL emission intensity first increased, and then decreased with the increase of Ce<sup>3+</sup> ions doping concentration. The concentration quenching processes were found to be the key reason for the reduction of the PL emission efficiency.

**Key words:** Ce<sup>3+</sup>-doped concentration; Li<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses; 5d energy level splitting; concentration quenching

三价稀土离子(rare earth, RE, 如 Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>等)掺杂的硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐玻璃闪烁材

收稿日期: 2013-12-16; 收到修改稿日期: 2014-03-04

基金项目: 国家自然科学基金(11105127) National Natural Science Foundation of China (11105127)

作者简介: 陈艳平(1980-), 男, 博士研究生. E-mail: ypchen07@126.com

通讯作者: 罗德礼, 研究员. E-mail: luodeli2005@hotmail.com

料具有成分易于调整、可浇注成各种形状、易于实现大批量、大尺寸生产及可拉制成纤维的特点,被广泛应用于核物理、高能物理及工业探测等领域<sup>[1-4]</sup>。其中,  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂含  $^6\text{Li}$  玻璃闪烁材料作为一类重要的热中子探测用材料引起了广泛关注<sup>[5-9]</sup>。与其它 RE 离子相比,  $\text{Ce}^{3+}$  离子的电子结构为  $[\text{Xe}]4f^1$ , 其 5d 激发态与 4f 基态之间的电偶极跃迁是宇称允许的, 跃迁几率大、效率高,  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂的闪烁材料表现出较高的发光量子产率。但是与闪烁晶体相比, 玻璃闪烁材料不具备类似于晶体的长程周期结构, 从玻璃基质向发光中心的能量转移效率较低, 这导致了玻璃材料的荧光发射效率较低; 与玻璃组成、制备方法密切相关的微观结构缺陷, 如基质内难以完全消除的微气泡、空穴, 局部阴离子空位、非桥氧( $\text{Si-O-Me}$ )等极易导致荧光的猝灭。此外, 在玻璃基质内, 稀土离子如  $\text{Ce}^{3+}$  的氧化形成的  $\text{Ce}^{4+}$  离子对发射荧光的自吸收也容易导致荧光发射效率降低。更应该引起注意的是, 即使在非常低(0.5mol%)的掺杂浓度下, 稀土离子也容易形成  $\text{Re-O-Re}$  团簇, 导致所谓浓度猝灭发生<sup>[10]</sup>, 其物理过程如下: 随着 RE 离子浓度增大, RE 离子间的距离达到某一阈值, 这时激发态的稀土离子与临近的未激发离子之间通过交叉驰豫(cross relaxation)、声子辅助(phonon assisted)方式发生能量转移, 导致荧光发射效率降低<sup>[11]</sup>。

关于 RE 离子掺杂浓度对玻璃材料的微观结构与荧光性质的影响的报道较多。Carmen Canevali 等<sup>[12]</sup>采用 HRTEM 电镜观察到  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  玻璃基质内形成的  $\text{Ce-O-Ce}$  纳米团簇, 该纳米团簇尺寸随着  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度升高而变大, 这极大地抑制了  $\text{Ce}^{3+}$  离子荧光发射效率。Lochhead 等<sup>[11]</sup>在  $\text{SiO}_2$  基质内通过共掺  $\text{Al}^{3+}$  离子达到分散  $\text{Eu}^{3+}$  离子而提高材料的荧光发射效率作用。Chausseden 等<sup>[13]</sup>的分子动力学模拟结果表明, 掺杂的  $\text{Eu}^{3+}$  离子倾向于分布在基质中富 Al 成分组织区, 而 Al 共掺杂并没有起到分散  $\text{Eu}^{3+}$  离子的作用。与此同时, 玻璃基质内 RE 离子的引入, 将会显著地改变玻璃的近程配位体结构, 如  $\text{Si-O}$ ,  $\text{Al-O}$  配位体类型, RE 离子周围晶场环境等<sup>[14]</sup>。可见, 玻璃的氧化物组成和 RE 离子掺杂浓度是决定玻璃微观结构和荧光发射效率的最主要因素。本研究以组成为  $20\text{Li}_2\text{O}-5\text{MgO}-20\text{Al}_2\text{O}_3-55\text{SiO}_2$  的铝硅酸盐玻璃为基质, 在其中引入不同浓度的  $\text{Ce}^{3+}$  离子, 研究了  $\text{Ce}^{3+}$  的浓度变化对于玻璃微观结构与荧光性质的影响, 探讨了铝硅酸盐玻璃内  $\text{Ce}^{3+}$  离子发射荧

光猝灭的微观机制。

## 1 实验方法

### 1.1 玻璃的制备

表 1 列出了不同浓度  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂  $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃(标记为  $\text{LMAS:xCe}$ )的化学成分。原料为分析纯的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{CeO}_2$  粉末, 上海晶纯生化科技股份有限公司生产。按配方称取混合料 20 g, 在玛瑙研钵内混合均匀后, 放入嵌套的高纯刚玉坩埚中, 在外层带盖的大刚玉坩埚底部预先放入过量的纳米无定形 C 粉。在玻璃的熔制过程中, C 粉的不充分燃烧形成的 CO 气氛为玻璃的熔融提供了较强的还原性气氛, 这保证了玻璃熔体内铈离子绝大部分以 +3 价存在。待玻璃熔体在  $1550^\circ\text{C}$  硅钼棒电加热炉中保温 2 h 后, 迅速取出浇注在尺寸为  $\phi 20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$  的不锈钢模具内, 然后将得到的玻璃样品迅速转入精确控温的电加热炉中  $600^\circ\text{C}$  保温 3 h 退火处理, 随后缓慢冷却至室温。采用通用的金相制样用 TECHCUT 4<sup>TM</sup> 低速切割机、Rotopol-22 型自动磨抛系统对制备的玻璃样品进行切割、研磨、双面抛光, 得到  $\phi 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$  薄片用于测试。

### 1.2 结构表征及性能测试

利用荷兰帕纳科  $\chi'$ pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪完成  $\text{LMAS:xCe}$  玻璃的物相分析, 采用  $\text{CuK}\alpha 1$  ( $0.1540598\text{ nm}$ ), 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描步长  $0.033^\circ$ , 扫描范围  $10^\circ\sim 90^\circ$ 。采用 200 kV 的 Tecnai F20 场发射透射电镜高分辨模式观察了玻璃的显微组织, 图像分辨率为  $0.14\text{ nm}$ 。采用阿基米德排水法检测所制备玻璃样品的密度, 以去离子水为浸没液体。采用 Perkin Elmer 公司 LS55 荧光分光光度计记录所制备样品的光致激发与发射光谱, 以氙灯为激发源, 激发、发射狭缝分别为  $8\text{ nm}$  和  $12\text{ nm}$ , 波长精度为  $\pm 0.1\text{ nm}$ 。所有检测均在室温下完成。

表 1  $\text{LMAS:xCe}$  玻璃的成分  
Table 1 Batch compositions of  $\text{LMAS:xCe}$  glasses

Glass samples	Composition/mol%				
	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Ce}_2\text{O}_3$
$\text{LMAS:xCe}$	20	55	20	5	$x=0, 0.25, 0.50, 0.80, 0.89, 1.00, 5.12, 10.24$

## 2 结果与讨论

### 2.1 LMAS:xCe 玻璃的结构表征

无定形态玻璃与熔体内的近程和中程有序结构有利于深入理解玻璃的形成过程、玻璃的结构以及物理和化学性质随组成的变化规律。探讨  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂 LMAS 玻璃基质内发射荧光性质的变化规律, 必须对其微观结构特别是玻璃的近程有序结构、 $\text{Ce}^{3+}$  周围离子配位环境, 即所谓晶体场的变化形成较为清晰地认识。

LMAS:xCe 玻璃的密度随  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  添加量的变化如图 1 所示。未掺杂的  $20\text{Li}_2\text{O}-5\text{MgO}-20\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  玻璃基质的密度为  $2.471\text{ g/cm}^3$ , 比纯的石英玻璃高; 当  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  添加量达到  $5.12\text{mol}\%$ 、 $10.24\text{mol}\%$  时, 玻璃密度分别达到  $2.873$ 、 $3.142\text{ g/cm}^3$ , 这表明在玻璃网络结构中引入  $\text{Ce}^{3+}$  离子后, 玻璃密度显著增大, 且随  $\text{Ce}^{3+}$  浓度升高, 玻璃密度逐渐增大。这与文献 [15-16] 的研究结果一致。 $\text{Ce}^{3+}$  离子半径大, 配位数高、为高场强离子, 难以作为网络形成体进入玻璃网络。当  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量较低时, 可以起到破坏网络连接程度、降低熔体高温粘度的作用, 但当  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量很大时(如  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  添加量为  $5.12\text{mol}\%$ 、 $10.24\text{mol}\%$ , 下同), 有可能造成局部键力增大, 将原本玻璃网络中非桥氧重新连接, 从而使玻璃结构更加紧密, 网络连接程度增大, 玻璃的高温粘度增大, 这不利于玻璃的熔制与均匀化。

相应地, 随着  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度升高, LMAS:xCe 玻璃逐渐由无色透明转变为浅黄色、深黄色, 玻璃着色很有可能是由于高浓度  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂玻璃内出现了一定浓度的  $\text{Ce}^{4+}$  离子<sup>[15]</sup> 所致,  $\text{Ce}^{4+}$  离子对于  $\text{Ce}^{3+}$  离子发射的荧光具有很强的吸收效应, 这对材料的荧光发射极为不利。在相同的熔融温度下, 高  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  添

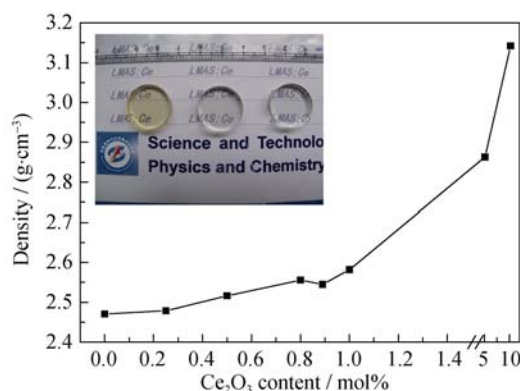


图1 LMAS:xCe 玻璃的密度随  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  添加量的变化

Fig. 1 LMAS:xCe glass densities vs  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  content

Inset is the photo of samples doped with  $1.06\text{mol}\%$ ,  $0.89\text{mol}\%$ ,  $0.80\text{mol}\%$   $\text{Ce}_2\text{O}_3$  from left to right

加量( $5.12\text{mol}\%$ 、 $10.24\text{mol}\%$ )玻璃中浇注温度最低的表层部分开始失透, 这是由于玻璃成分的变化引起玻璃粘度升高, 在浇注中有部分结晶所致。

不同浓度  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的 LMAS:xCe 玻璃样品的 XRD 图谱如图 2 所示。所制备的样品均表现出明显的无定形态特征。仔细对比衍射峰的强度与峰宽的变化, 可以发现, 相对于未掺杂的 LMAS 玻璃基质, 随着  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度增大, 对应于  $\text{SiO}_2$  的非晶衍射峰变宽, 并逐渐向高角度方向偏移。这表明随着  $\text{Ce}^{3+}$  离子在硅酸盐玻璃基质中引入量的增大, 形成了更加无序化的玻璃网络结构形态, 这将会形成  $\text{Ce}^{3+}$  周围强的晶体场环境, 而不对称的晶体场将会造成  $\text{Ce}^{3+}$  离子  $5d$  能级宽的劈裂。

### 2.2 LMAS:xCe 玻璃的光致激发与发射性质

LMAS:0.89Ce 玻璃样品在紫外光作用下的激发与发射光谱如图 3 所示。在  $20\text{Li}_2\text{O}-5\text{MgO}-20\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  玻璃基质内,  $\text{Ce}^{3+}$  离子的激发峰对应于  $4f-5d$  能

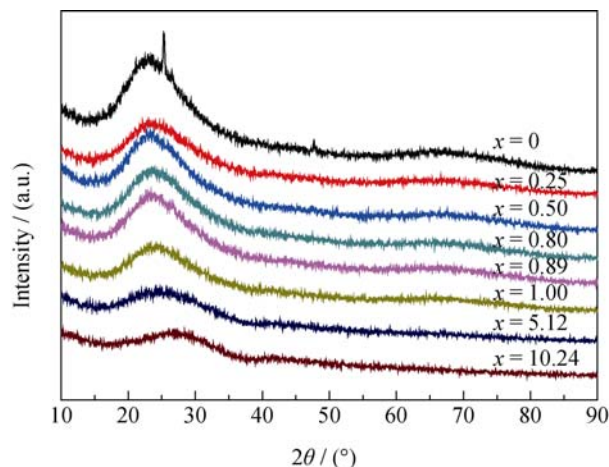


图2 LMAS:xCe 玻璃的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of LMAS:xCe glasses

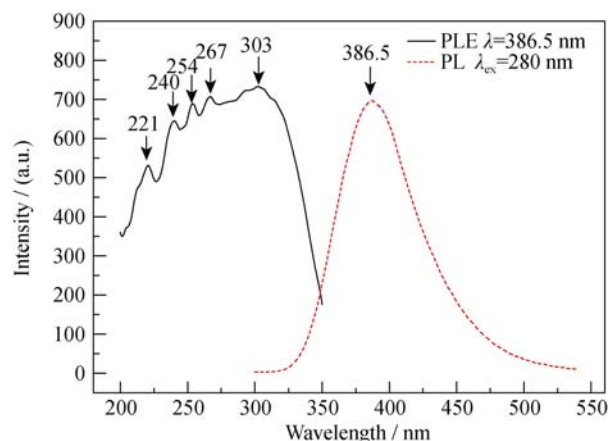


图3 在紫外光作用下 LMAS:0.89Ce 的激发和发射光谱, 激发与发射狭缝分别为  $8\text{ nm}$  和  $12\text{ nm}$

Fig. 3 Photoluminescence excitation and emission spectra of LMAS:0.89Ce glass, with the excitation and emission slit width of  $8\text{ nm}$  and  $12\text{ nm}$

级的跃迁,在不对称的晶体场作用下, $\text{Ce}^{3+}$ 离子的 5d 轨道被劈裂为 5 个组分,其峰值波长分别为 221、240、254、267、303 nm。这之前报道的  $\text{Ce}^{3+}$  离子在锂硅酸盐玻璃内单的宽带激发特征<sup>[17]</sup>明显不同。这很有可能是由于  $\text{Ce}^{3+}$  离子周围配位体结构的多样性而导致的。 $\text{Ce}^{3+}$  离子能量最低的 5d 能级退激发,跃迁回基态,发出紫外-可见蓝光,其发射光谱表现出明显的宽带发射特征,其峰值波长约为 386 nm,半高峰宽约为 70 nm,介于  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的磷酸盐玻璃(349 nm)<sup>[18]</sup>与锗酸盐玻璃(430 nm)<sup>[19]</sup>之间。 $\text{Ce}^{3+}$  离子 4f 基态电子包含  $^2\text{F}_{5/2}$  和  $^2\text{F}_{7/2}$  两个组态,由于自旋轨道耦合,两者相差约  $2000\text{ cm}^{-1}$ ,因此,当电子从 5d 轨道跃迁回 4f 基态两个能级时,会产生典型的双峰发射。而在本研究中  $\text{Ce}^{3+}$  离子的发射特性表现为一系列子发光峰的叠加,除了  $\text{Ce}^{3+}$  本身具有宽带发射的特点外,它在玻璃中所处的环境缺少对称性或长程有序性,随机分布,加之玻璃中晶体场的波动,使得 4f 电子占有的能级也有一定的变化,因此使得玻璃中  $\text{Ce}^{3+}$  在发射光谱中表现出较宽的发射峰。

不同浓度  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的 LMAS 玻璃样品在紫外光激发下的发射光谱如图 4 所示。发射光谱峰值位置、半高宽值及在 300~540 nm 范围的积分强度如表 2 所示。在测试中,采用 280 nm 紫外光作为激发源,激发狭缝、发射狭缝固定为 8 nm 和 12 nm,因此,可根据发射光谱的相对强度来比较 LMAS 玻璃之内  $\text{Ce}^{3+}$  离子光致发光效率随  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂浓度的变化规律。很明显,随着基质内  $\text{Ce}^{3+}$  浓度增大,荧光发射效率先升高,至  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  添加量达到 0.89 mol% 时,发射效率达到最大值;其后,发射强度急剧降低。分析认为,导致  $\text{Ce}^{3+}$  离子荧光发射效率降低可能有以下三个方面的原因:第一, $\text{Ce}^{3+}$  浓度过高引起的浓度猝灭效应,在玻璃粉末的 HRTEM 明场像中,可发现在高浓度  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂玻璃内析出了一定浓度的  $\text{CeO}_2$  团簇纳米晶粒,如图 5 所示,在 LMAS:5.12Ce 样品中  $\text{CeO}_2$  团簇(111)晶面间距约为 0.31940 nm,这与文献[12]中  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂石英玻璃中观察到的结果一致;第二,在 LMAS 玻璃基质内,当  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  添加量超过一定值时,铈离子倾向于以  $\text{Ce}^{4+}$  离子存在<sup>[15]</sup>;第三,过量  $\text{Ce}^{3+}$  的引入促使基质内形成高浓度的 M-O 非桥氧基团,导致荧光的猝灭。当  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  添加量低于 1mol% 时,发射光谱的半高峰宽约为 70 nm;当  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  添加量超过 5mol% 时,半高峰宽显著增大。发射光谱的峰值位置随  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  含量增大而明显红移,这是由  $\text{Ce}^{3+}$  周围晶场变化所引起的。如前面 XRD 分析结果所示,随着基质内  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  含量增大,玻璃的非晶化程度增大,晶体场强度变大,导致  $\text{Ce}^{3+}$

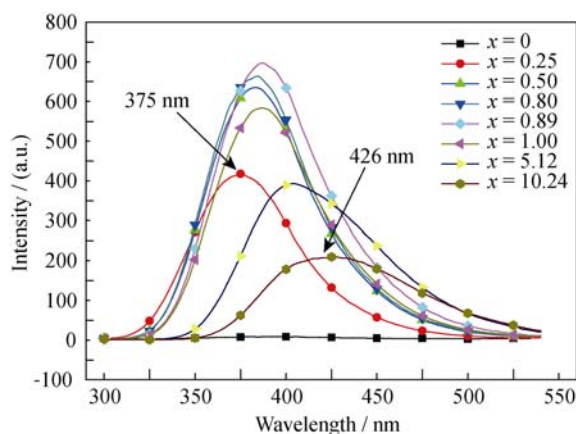


图 4 LMAS:xCe 玻璃的发射光谱,激发波长 280 nm

Fig. 4 Photoluminescence spectra of LMAS:xCe glasses under the excitation of 280 nm UV light

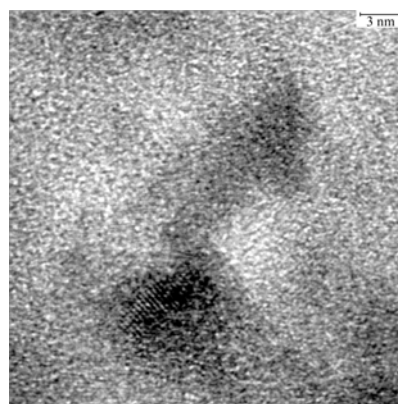


图 5 LMAS:5.12Ce 玻璃的 HRTEM 照片

Fig. 5 HRTEM image of LMAS:5.12Ce glasses

离子 5d 能级分裂程度变大,5d 激发态占据的能级展宽,其与基态 4d 之间的能级间隔变小,相应地,其发射的荧光波长越来越向红外端偏移。这意味着可以利用稀土离子掺杂玻璃闪烁材料的发射光谱随掺杂浓度的变化规律来调控其作为发光材料的发射波长。

不同浓度  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的 LMAS 玻璃的光致激发光谱如图 6 所示。所有样品的 4d-5f 的激发宽带被分裂为 5 个组成,其峰值波长分别为 221、240、254、267、303 nm。随着  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂浓度增大,峰值波长为 303 nm 的激发带逐渐红移,这表明在不对称的晶体场作用下,5d 能级的分裂程度逐渐增大,5d 激发态中能量最低的能级逐渐向低能量端偏移。与发射光谱相似,激发峰的强度随  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  添加量先升高而后降低,当  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  添加量为 0.89mol% 时,达到最大值。当基质内  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  添加量较低时,长波长 303.5 nm 激发峰占主导, $\text{Ce}_2\text{O}_3$  添加量较高时,短波长的激发峰强度逐渐增大。分析认为,激发峰强度的变化可能与  $\text{Ce}^{3+}$  离子周围氧离子配位体的结构对称性、晶体场强度之间存在一定的对应关系,关于  $\text{Ce}^{3+}$  离子



表 2 LMAS:xCe 玻璃发射光谱参数  
Table 2 The emission spectra parameters of LMAS:xCe glasses

Samples	Peak wavelength /nm	FWHM /nm	Integral intensity/% *
LMAS:0.25Ce	375.0	67.0	$57.77 \pm 0.34$
LMAS:0.50Ce	383.0	66.5	$87.59 \pm 0.50$
LMAS:0.80Ce	384.5	67.0	$91.84 \pm 0.55$
LMAS:0.89Ce	386.5	70.0	$100.00 \pm 0.50$
LMAS:1.00Ce	386.5	68.5	$82.54 \pm 0.51$
LMAS:5.12Ce	404.0	85.0	$66.04 \pm 0.46$
LMAS:10.24Ce	426.0	97.0	$39.31 \pm 0.48$

\* With the integral intensity of LMAS:0.89Ce sample as 100%

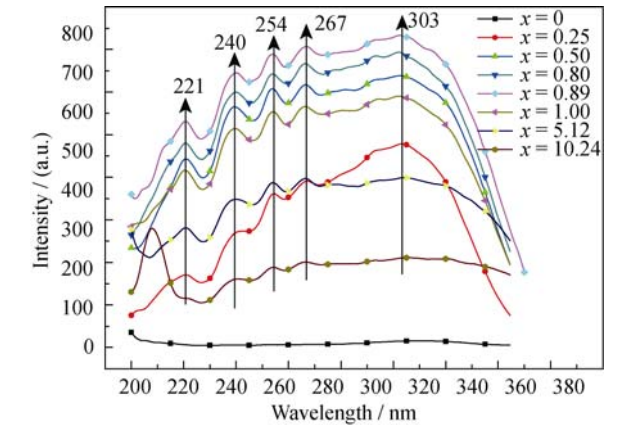


图 6 LMAS:xCe 的紫外光致激发光谱  
Fig. 6 Photoluminescence excitation spectra of LMAS:xCe glasses

5d 能级不同激发态的跃迁几率随配位体结构的变化规律还需要进一步的深入研究。

3 结论

采用熔融淬冷法制备了不同浓度  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂的  $20\text{Li}_2\text{O-5MgO-20Al}_2\text{O}_3\text{-55SiO}_2$  玻璃闪烁材料, 该材料在 280 nm 紫外光激发下, 对应于  $\text{Ce}^{3+}$  离子 5d 激发态至 4f 基态的跃迁发出明亮的紫外-蓝光。随着玻璃内  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂浓度增大, 玻璃的非晶化程度显著增大; 玻璃结构的连续变化形成  $\text{Ce}^{3+}$  周围不断增强的晶场环境; 由此导致  $\text{Ce}^{3+}$  离子 5d 能级劈裂程度增大, 发射光谱红移;  $\text{Ce}^{3+}$  离子荧光发射效率先升高而后降低, 浓度猝灭成为其发射效率降低的最主要原因。

参考文献:

[1] SUN XINYUAN, GU MU, ZHANG MIN, *et al.* Influence of  $\text{CeO}_2$  on scintillating properties of  $\text{Tb}^{3+}$ -doped silicate glasses. *Journal of Rare Earths*, 2010, **28**(3): 340–344.  
[2] BRUCE GARDINER AITKEN, SASHA MARJANOVIC. Phosphate glasses suitable for neutron detection and fibers utilizing such glasses.

U.S.A., G02B 6/00, US2010/0111487A1. May 6, 2010.  
[3] YASUNOBU ARIKAWA, KOHEI YAMANOI, TOMOHARU NAKAZATO, *et al.*  $\text{Pr}^{3+}$ -doped fluoro-oxide lithium glass as scintillator for nuclear fusion diagnostics. *Review of Scientific Instruments*, 2009, **80**(11): 113504–1–4.  
[4] EHRT D, CARL M, KITTEL T, *et al.* High-performance glass for the deep ultraviolet range. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **177**(2): 405–419.  
[5] ZHU YONG-CHANG, GAO SI-JIAN, TENG WEI-FENG, *et al.* Luminescence and Nuclear Physics Properties of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $^6\text{Li-Al-Si}$  Glass Scintillator. *Journal of WuHan University of Technology*, 2007, **29** (Suppl. I): 353–356.  
[6] NEAL J S, BOATNER L A, SPURRIER B M, *et al.* Cerium-doped mixed-alkali rare-earth double-phosphate scintillators for thermal neutron detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2007, **579**(1): 19–22.  
[7] HE DONG-BING, YUA CHUN-LEI, CHENG JI-MENG, *et al.* Effect of  $\text{Tb}^{3+}$  concentration and sensitization of  $\text{Ce}^{3+}$  on luminescence properties of terbium doped phosphate scintillating glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**(5):1906–1909.  
[8] ZUO CHENG-GANG, LU AN-XIAN, ZHU LI-GANG. Luminescence of  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  ions in lithium-barium-aluminosilicate oxyfluoride glasses. *Materials Science and Engineering B*, 2010, **175**(1): 229–232.  
[9] CHEN YAN-PING, LUO DE-LI. Development of containing  $^6\text{Li}$  glass scintillators for neutron detection, *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(11): 1121–1128.  
[10] AUZEL F, GOLDNER P. Towards rare-earth clustering control in doped glasses. *Optical Materials*, 2001, **16**(1/2): 93–103.  
[11] LOCHHEAD M J, BRAY K L. Rare-earth clustering and aluminum codoping in Sol-Gel silica: inveatigation using europium (III) fluorescence spectroscopy, *Chem. Mater.* 1995, **7**(3): 572–577.  
[12] CARMEN C, MATTOMI M, MORAZZONI F, *et al.* Stability of luminescent trivalent cerium in silica host. *Journal of American Chemical Society*, 2005, **127**(42): 14681–14691.  
[13] MONTEIL A, CHAUSSEDEN S, ALOMBERT-GOGET G, *et al.* Clustering of rare earth in glasses, aluminum effect: experiments and modeling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, **348**: 44–50.  
[14] JIN JI-SUN, SHINICHI SAKADA, TOSHINOBU YOKO, *et al.* The local structure of Sm-doped aluminosilicate glasses prepared by Sol-Gel method. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2000, **262**(1/2/3): 183-190.  
[15] DASMOHAPATRA G K. A spectroscopic study of cerium in lithium-alumino-borate glass. *Materials Letters*, 1998, **35**(1/2): 120–125.  
[16] SONTAKKE A D, KAUSHIK B, ANNAPURNA K. Concentration-dependent luminescence of  $\text{Tb}^{3+}$  ions in high calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Luminescence*, 2009, **129**(11): 1347–1355.  
[17] SPOWART A R. Neutron scintillating glasses: Part II: The effects of temperature on pulse height and conductivity. *Nuclear Instruments and Methods*, 1977, **140**(1): 19–28.  
[18] JIANG CHUN, ZENG QING-JI, LIU HUA, *et al.* Emission characteristics of  $\text{Ce}^{3+}$  doped glasses. *Journal of Functional Materials*, 2001, **32**(2): 198–199.  
[19] BEI JIA-FANG, QIAN GU-JIE, LIANG XIAO-LUAN, *et al.* Luminescence properties of cerium ion-doped germinate glasses. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, **34**(7): 827–830.