

激光与光电子学进展

Dy³⁺单掺、Tb³⁺单掺和 Tb³⁺/Dy³⁺共掺碲锗钡酸盐玻璃的发光性能研究贾珂¹, 曾佳汇², 韩甜甜^{1,3}, 于俊涛¹, 吴妙春¹, 程熙¹, 温玉锋¹, 孙心媛^{1*}¹井冈山大学数理学院, 江西 吉安 343009;²广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004;³江西理工大学江西省稀土发光材料与器件重点实验室, 江西 赣州 341000

摘要 采用高温熔融淬冷法成功制备了 Dy³⁺单掺、Tb³⁺单掺和 Tb³⁺/Dy³⁺共掺碲锗钡酸盐系列玻璃,该玻璃体系中网络形成体 TeO₂和 GeO₂的总摩尔分数高达 66.6%。采用透射光谱、荧光光谱等系统研究了碲锗钡酸盐玻璃的发光性能,确定了 Dy³⁺单掺、Tb³⁺单掺碲锗钡酸盐玻璃中的最佳掺杂浓度,观察到 Tb³⁺/Dy³⁺共掺碲锗钡酸盐玻璃中存在 Dy³⁺向 Tb³⁺离子的高效能量传递。所研究的稀土掺杂碲锗钡酸盐玻璃密度超过 5.0 g/cm³,在 400~700 nm 波长范围内透过率高达 85%,荧光衰减时间低于 1 ms。结果表明,所研究的稀土掺杂碲锗钡酸盐玻璃在高能射线探测领域具有潜在的应用前景。

关键词 材料; 稀土离子; 碲锗钡酸盐玻璃; 光致发光; 能量传递

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1516012

Luminescent Performance Study on Dy³⁺-Doped, Tb³⁺-Doped and Tb³⁺/Dy³⁺ Codoped TeO₂-GeO₂-BaO GlassesJia Ke¹, Zeng Jiahui², Han Tiantian^{1,3}, Yu Juntao¹, Wu Miaochun¹, Cheng Xi¹, Wen Yufeng¹, Sun Xinyuan^{1*}¹School of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, Jiangxi, China;²School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;³Key Laboratory of Rare Earth Luminescence Materials and Devices of Jiangxi Province, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China

Abstract Dy³⁺-doped, Tb³⁺-doped and Tb³⁺/Dy³⁺ codoped tellurium-germanium-barium (TeO₂-GeO₂-BaO) glasses are prepared by high temperature melt-quenching method. The total mole fraction of the network formers of both TeO₂ and GeO₂ is summed up to 66.6%. The luminescent performances of TeO₂-GeO₂-BaO glasses are systematically studied by transmittance and photoluminescence spectra. The optimal doping concentration of Dy³⁺ and Tb³⁺ ions in TeO₂-GeO₂-BaO glasses is determined. And the efficient energy transfer process from Dy³⁺ to Tb³⁺ ions are observed clearly. The developed TeO₂-GeO₂-BaO glass is featured with density of over 5.0 g/cm³, decay time of lower 1 ms, and transmittance of reaching 85% in 400-700 nm wavelength regions, which suggest that the investigated TeO₂-GeO₂-BaO glass is of significance in scintillation application for detection of high-energy rays.

Key words materials; rare earth ions; TeO₂-GeO₂-BaO glasses; photoluminescence; energy transfer

1 引言

TeO₂作为传统玻璃的重要网络形成体之一,具有熔点低、稀土氧化物的溶解能力强、密度高(TeO₂密度

为 5.67 g/cm³)、理化性能稳定和机械加工性良好等优势而成为理想的基质材料之一^[1-3]。不同于 SiO₂、GeO₂、B₂O₃等传统玻璃体系,纯氧化碲不能单独形成玻璃,需要同时掺入适量其它玻璃网络形成体或修饰

收稿日期: 2022-04-30; 修回日期: 2022-05-28; 录用日期: 2022-05-31

基金项目: 国家自然科学基金(12065010)、江西省教育厅科研项目(GJJ211005)、江西省大学生创新创业项目(S202210419010)

通信作者: *sxy5306@126.com

体^[4]。为挖掘 TeO₂玻璃在射线探测方面的实际应用,一方面,通过加入高密度网络修饰体(如 BaO、ZnO)以提高玻璃密度,降低熔化温度,同时也可以防止玻璃聚集结晶^[5-6]。尽管 WO₃、MoO₃、Bi₂O₃、PbO、Sb₂O₃、Gd₂O₃ 和 Lu₂O₃ 等玻璃网络修饰体具有类似的功能^[7],但由于 PbO 和 Sb₂O₃ 对环境具有有害影响^[8-9],它们被禁止作为玻璃网络修饰体应用于碲酸盐玻璃中。Gd₂O₃ 和 Lu₂O₃ 也因其成本昂贵而被排除,而且 WO₃、MoO₃、Bi₂O₃ 等氧化物有可能严重降低所设计玻璃的光学透明度,从而影响基质玻璃的紫外或可见吸收边,所以不适合发光离子的掺杂^[10-11];另一方面,通过掺有高稀土溶解能力、密度为 4.25 g/cm³ 的 GeO₂ 设计成多网络形成体玻璃,而且碲酸盐和锗酸盐基质玻璃的声子能量分别约为 700 cm⁻¹ 和 880 cm⁻¹,较低的声子能量有利于增加发光中心的辐射跃迁几率,进而提高玻璃的发光效率^[1]。

在所有稀土离子中,Dy³⁺离子可以产生在蓝光和黄光区域的特征发射,这源于 Dy³⁺离子的磁偶极跃迁 ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} 和电偶极跃迁 ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2},适当比例的蓝光和黄光可以直接混合成白光,因而 Dy³⁺通常用作直接产生固态白光的理想掺杂元素之一^[12]。而 Tb³⁺离子 4f 轨道因为未处于半充满状态,极不稳定,容易失去电子发生 ⁵D₄→⁷F₆ 的电子跃迁成为更加稳定的 4f⁷ 构型,发出 544 nm 的强烈绿光,这种绿光与商用 Si-PD 和 CCD 的敏感波长匹配度好^[13],因而 Tb³⁺掺杂发光材料在显示材料与器件领域用途广泛。一般来说,可在发光材料中通过共掺敏化剂如 Gd³⁺、Ce³⁺ 和 Dy³⁺ 离子,构筑通向发光中心 Tb³⁺ 离子的能量传递通道^[14-16],以进一步提高 Tb³⁺ 离子的发光强度。以经典 Tb³⁺/Dy³⁺ 共掺发光材料为例,这种能量传递的构筑已经广泛应用于多晶荧光粉^[17]及陶瓷^[18]、单晶^[19] 和非晶态玻璃^[20] 等发光材料的设计及研究过程中,成为促使 Tb³⁺ 高效发光的一种重要手段。

本文基于 TeO₂-GeO₂-BaO 三元基质玻璃通过 Dy³⁺ 单掺、Tb³⁺ 单掺以优化其发光性能,然后通过 Tb³⁺/Dy³⁺ 共掺碲锗钡酸盐玻璃构造了 Dy³⁺ 离子向 Tb³⁺ 离子进行能量传递,进而增强了 Tb³⁺ 的发射强度,以探索其可能在射线探测领域中的潜在应用。

2 实验方法

2.1 样品制备

采用传统高温熔融淬冷法制备了 Dy³⁺、Tb³⁺ 单掺和 Tb³⁺/Dy³⁺ 共掺碲锗钡酸盐玻璃。玻璃基质中 TeO₂:GeO₂:BaO 摩尔浓度比为 1:1:1,在此玻璃基质基础上掺杂不同浓度的 Dy³⁺、Tb³⁺ 离子,以研究其发光性能。以下是玻璃的具体组成。

1) Dy³⁺ 单掺 TeO₂-GeO₂-BaO 玻璃(标记为 *x* 系列): 33.3TeO₂-33.3GeO₂-(33.3-*x*) BaO-*x*Dy₂O₃ (*x* 表示摩尔分数分别为 0、0.5%、1%、1.5% 和 2%);

2) Tb³⁺ 单掺 TeO₂-GeO₂-BaO 玻璃(标记为 *y* 系列): 33.3TeO₂-33.3GeO₂-(33.3-*y*) BaO-*y*Tb₂O₃ (*y* 表示摩尔分数分别为 0、1%、4%、7%、10%、13% 和 16%);

3) Tb³⁺/Dy³⁺ 共掺 TeO₂-GeO₂-BaO 玻璃(标记为 *z* 系列): 33.3TeO₂-33.3GeO₂-1Dy₂O₃-(32.3-*z*) BaO-*z*Tb₂O₃ (*z* 表示摩尔分数分别为 1%、2.5%、4% 和 7%),其中 Dy₂O₃ 的摩尔分数始终固定为 1%,Tb₂O₃ 的掺杂含量用 *z* 表示。

按照上述设计的玻璃摩尔分数组成计算出相应的质量含量比,采用电子天平精确称量总计质量约为 12.5 g 的 TeO₂(纯度为 99.9%,上海化学试剂)、GeO₂(纯度为 99.999%,南京向康技术有限公司)、BaCO₃(纯度为 99.9%,阿拉丁试剂)、Tb₄O₇(江西赣州虔东稀土集团有限公司,纯度为 99.99%) 和 Dy₂O₃(纯度为 99.99%,江西赣州虔东稀土集团有限公司)等化学试剂粉末,在玛瑙研钵中彻底混合均匀后倒置在刚玉坩埚。将 Dy³⁺ 单掺玻璃(*x* 系列)放置在温度为 1120 °C 的高温电炉内保温 2 h,而 Tb³⁺ 单掺玻璃(*y* 系列)放置在温度为 1120 °C 至 1350 °C 的高温电炉内保温 2 h,所需温度与 Tb³⁺ 掺杂浓度密切相关。Tb³⁺/Dy³⁺ 共掺玻璃(*z* 系列)放置在温度为 1150 °C 的高温电炉内保温 2 h。待玻璃熔融均匀后取出,在预热的不锈钢模具中浇注成型,并迅速移到 400 °C 马弗炉内退火 2 h,后随炉膛冷却至室温,即可获得不同浓度的稀土掺杂碲锗钡酸盐玻璃。将这些玻璃切割成规则形状并两面抛光成厚度约为 2 mm 厚的玻璃样品,供性能测试使用。

2.2 性能表征

玻璃密度采用阿基米德原理排水法测量获得,玻璃的透过光谱在 Perkin-Elmer Lambda 750S 型 UV/VIS 光谱仪上测试完成,数据采集范围在 300~800 nm 的波长区域。利用日立 F7000 型荧光光谱仪测试了玻璃的光致发光性能,配有 150 W 的连续氙灯为光源。采用爱丁堡 FLS980 型综合荧光光谱仪测试了玻璃的衰减曲线,该设备配备了一个 60 μF,频率为 50 Hz 的微秒灯光源。在测试荧光光谱性质之前,均用激发光源对光谱仪进行了校正,且所有测试均在室温下完成。

3 结果与讨论

3.1 玻璃密度

Dy³⁺ 单掺、Tb³⁺ 单掺、Tb³⁺/Dy³⁺ 共掺碲锗钡酸盐玻璃密度随稀土离子掺杂浓度的变化关系如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,Dy³⁺ 掺杂碲锗钡酸盐玻璃密度较小,其密度从未掺杂时的 4.97 g/cm³ (*x*=0) 上升到掺杂后的 5.08 g/cm³ (*x*=2)。而图 1(b)中所示的 Tb³⁺ 掺杂碲锗钡酸盐玻璃密度变化相对复杂,其玻璃密度从未掺杂时的 4.97 g/cm³ (*y*=0) 提高到 5.36 g/cm³ (*y*=7);随着 Tb³⁺ 离子浓度进一步增加,此时玻璃密度从 4.98 (*y*=10) 增加到 5.54 g/cm³ (*y*=

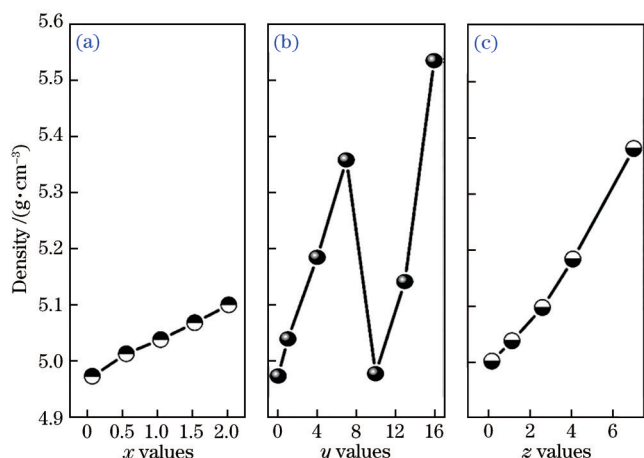


图1 碲锗钡酸盐玻璃密度与系统掺杂浓度的关系。(a) Dy^{3+} 单掺; (b) Tb^{3+} 单掺; (c) $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺
Fig. 1 Relationship between density of $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-BaO}$ glasses and doping concentration of system. (a) Dy^{3+} -doped; (b) Tb^{3+} -doped; (c) $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ codoped

16)。在固定 Dy^{3+} 掺杂浓度为 1 % (摩尔分数) 后, 随 Tb^{3+} 掺杂浓度升高, $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃密度稳步增强, 从 5.03 g/cm^3 ($z=1$) 增加到 5.34 g/cm^3 ($z=7$), 如图 1(c) 所示。因为在所设计的稀土掺杂碲锗钡酸盐玻璃中, 部分稀土离子 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 替代 BaO 组分, 而 Dy_2O_3 密度 (7.81 g/cm^3) 和 Tb_2O_3 密度 (7.91 g/cm^3) 都明显高于 BaO 密度 (5.72 g/cm^3), 故随着稀土离子掺杂浓度升高, 其密度有显著增强的变化。 Tb^{3+} 掺杂碲锗钡酸盐玻璃密度变化主要是由于熔制玻璃温度不同所导致, 低浓度 Tb^{3+} 掺杂 ($y < 7$) 时玻璃熔制温度为 1120°C , 而高浓度 Tb^{3+} 掺杂 ($y \geq 10$) 时, 玻璃熔制温度最高达到 1350°C 。更高的熔制温度会侵蚀刚玉坩埚而使 Al^{3+} 离子进入到玻璃熔体中, 从而降低玻璃密度, 这在本文作者以前的研究工作中已经得到证实^[21]。需要强调的是, 目前所研究的稀土掺杂碲锗钡酸盐玻璃密度都高于 5.0 g/cm^3 , 这很好地满足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。

3.2 紫外-可见透过性能

Dy^{3+} 单掺、 Tb^{3+} 单掺、 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃在 $325\sim 800 \text{ nm}$ 波长范围内紫外-可见透过光谱如图 2 所示。如图 2(a) 所示, 在 Dy^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃的透过光谱中, 一些典型的 Dy^{3+} 特征吸收峰分别位于 $350, 365, 389, 425, 453, 470, 749, 797 \text{ nm}$ 处, 它们分别对应 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ 、 ${}^6\text{P}_{5/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 、 ${}^4\text{G}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 、 ${}^6\text{F}_{3/2}$ 、 ${}^6\text{F}_{5/2}$ 的电子跃迁^[22]。所有 Dy^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃的光学透过率在 $425\sim 700 \text{ nm}$ 波长范围内都超过了 80%。如图 2(b) 所示, 在 Tb^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃的透过光谱中, 峰位位于 378 nm 和 487 nm 处的两个明显特征吸收峰, 分别对应 Tb^{3+} 离子 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (${}^5\text{G}_6$) 和 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 的电子跃迁。而在图 2(c) 中, $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡

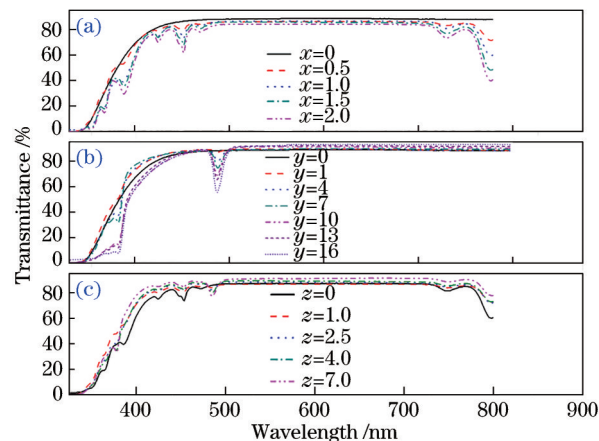


图2 不同掺杂的碲锗钡酸盐玻璃的透过光谱。(a) Dy^{3+} 单掺; (b) Tb^{3+} 单掺; (c) $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺
Fig. 2 Transmission spectra of $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-BaO}$ glasses with different doping concentrations. (a) Dy^{3+} -doped; (b) Tb^{3+} -doped; (c) $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ codoped

盐玻璃 [Dy^{3+} 离子掺杂浓度固定为 1 % (摩尔分数)] 的透过光谱中都包含上述的 Dy^{3+} 和 Tb^{3+} 离子的特征吸收峰。此外, 随着 Tb^{3+} 掺杂浓度增加, 可观察到归属于 Tb^{3+} 离子 378 nm (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{G}_6$) 和 487 nm (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$) 的特征吸收峰增强, 而归属于 Dy^{3+} 离子的 389 nm (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$) 和 470 nm (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$) 的特征吸收峰消失, 说明可能存在 Dy^{3+} 向 Tb^{3+} 的能量转移过程。

3.3 Dy^{3+} 和 Tb^{3+} 单掺碲锗钡酸盐闪烁玻璃的荧光性能

3.3.1 Dy^{3+} 单掺碲锗钡酸盐闪烁玻璃的发光性能

监控 Dy^{3+} 离子最强特征发射峰 577 nm ($\lambda_{\text{em}} = 577 \text{ nm}$) 得到 Dy^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃的激发光谱, 如图 3(a) 所示。从激发光谱中, 可明显观察到峰位分别位于 $325, 351, 365, 389, 425, 453, 470 \text{ nm}$ 等特征激发峰, 它们分别对应于 Dy^{3+} 离子从基态 ${}^6\text{H}_{15/2}$ 到更高能级的 ${}^6\text{P}_{3/2}$ 、 ${}^6\text{P}_{7/2}$ 、 ${}^6\text{P}_{5/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 、 ${}^4\text{G}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 的电子跃迁所致。这些特征激发峰, 随碲锗钡酸盐玻璃中 Dy^{3+} 掺杂

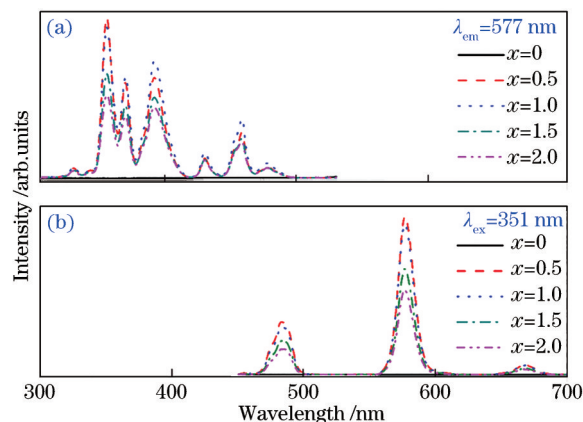


图3 Dy^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃的 (a) 激发和 (b) 发射光谱
Fig. 3 (a) Excitation and (b) emission spectra of Dy^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-BaO}$ glasses

浓度增加,开始逐渐增强,直到 Dy^{3+} 掺杂浓度达到 1% (摩尔分数) 时 389 nm 激发峰强度最强 (而 351 nm 处的激发峰强度随 Dy^{3+} 离子浓度增加而一直降低)。但进一步增加 Dy^{3+} 掺杂浓度时,因 Dy^{3+} 间存在浓度猝灭效应,导致高浓度 Dy^{3+} 掺杂碲锗钡酸盐玻璃的激发强度有所降低。

选用 351 nm 波长 ($\lambda_{\text{ex}}=351$ nm) 激发 Dy^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃,得到了 450~700 nm 波长范围内的发射光谱图,如图 3(b) 所示。很明显,发射光谱主要由分别位于 483、577、672 nm 处的发射峰组成,分别对应 Dy^{3+} 离子 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 、 $^6\text{H}_{13/2}$ 、 $^6\text{H}_{11/2}$ 等能级跃迁,其中 483 nm 处的光为蓝光,577 nm 处的光为黄光。与图 3(a) 激发光谱一致, Dy^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃最佳掺杂浓度为 $x=0.5$,即其摩尔分数为 0.5%。

图 4 显示了在 351 nm 激发下, Dy^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃中发射最强峰 (即 577 nm) 的荧光衰减曲线。所有 Dy^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃的衰减曲线都偏离了单指数衰减特性,尤其是在浓度猝灭 (高浓度 Dy^{3+} 掺杂) 后,这种偏离越发明显。根据发光衰减曲线的特征, Dy^{3+} 离子的平均寿命可由两个指数函数的总和计算求得^[23]:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (1)$$

式中: $I(t)$ 是 Dy^{3+} 离子在给定时间 t 内的发射强度; A_1 和 A_2 是常数; τ_1 和 τ_2 分别对应着较长和较短衰减部分。因此, Dy^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃的平均衰减时间 τ 可以通过下面公式计算得到^[23]:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}. \quad (2)$$

随着 Dy^{3+} 掺杂浓度增加, Dy^{3+} 离子在 577 nm 处的平均寿命从 0.398 ms ($x=0.5$) 逐步降低到 0.293 ms ($x=1.0$)、0.216 ms ($x=1.5$)、0.159 ms ($x=2.0$)。显然, Dy^{3+}

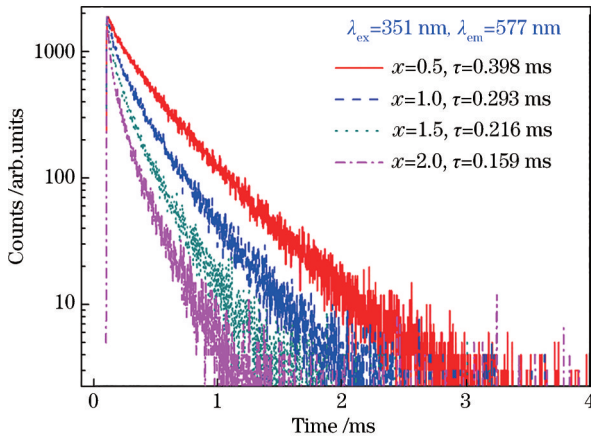


图 4 Dy^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃的荧光衰减曲线 ($\lambda_{\text{ex}}=351$ nm, $\lambda_{\text{em}}=577$ nm)

Fig. 4 Luminescence decay curves of 577 nm emission from Dy^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-BaO}$ glasses excited by 351 nm

单掺碲锗钡酸盐玻璃的寿命随着 Dy^{3+} 离子浓度的增加而降低。这个结果与碲锗钡酸盐闪烁玻璃中 Dy^{3+} 离子的发光行为完全相同^[24]。

3.3.2 Tb^{3+} 单掺碲锗钡酸盐闪烁玻璃的发光性能

监控 Tb^{3+} 离子最强特征发射峰 543 nm ($\lambda_{\text{em}}=543$ nm) 得到 Tb^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃的激发光谱,如图 5(a) 所示。 Tb^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃的激发光谱主要分别由 302、319、341、351、368、377、484 nm 处观察到的特征激发峰组成,它们分别对应 Tb^{3+} 离子从基态 $^7\text{F}_6$ 能级到更高激发态能级 $^5\text{H}_6$ 、 $^5\text{H}_7$ 、 $^5\text{L}_7$ 、 $^5\text{L}_9$ 、 $^5\text{D}_2$ 、 $^5\text{D}_3$ 、 $^5\text{D}_4$ 等的跃迁吸收^[13]。与透过光谱相似,这些明显的吸收峰如 319、341、351、368、377、483 nm 都是由于 Tb^{3+} 离子从基态 $^7\text{F}_6$ 到更高能级如 ($^5\text{L}_6$, $^5\text{G}_2$)、($^5\text{L}_9$, $^5\text{G}_4$)、 $^5\text{L}_{10}$ 、($^5\text{D}_3$, $^5\text{G}_6$)、 $^5\text{D}_4$ 的光学激发吸收所致。这些激发峰强度随着 Tb_2O_3 浓度的增加而显著增强,直到 $y=7$ 时达到最大值。当浓度超过 $y=10$ 后,更高浓度的 Tb^{3+} 离子因浓度猝灭而导致激发峰强度显著降低。

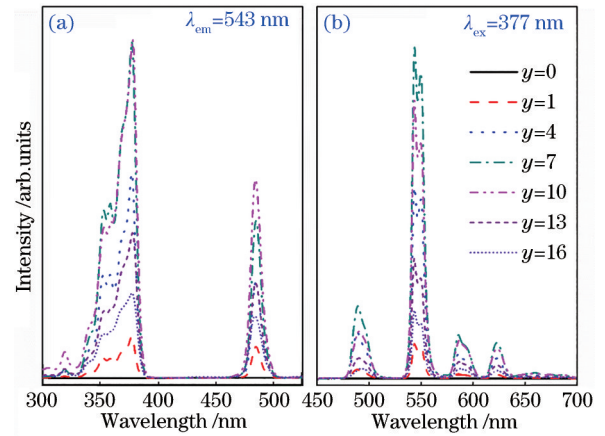


图 5 Tb^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃的 (a) 激发和 (b) 发射光谱
Fig. 5 (a) Excitation and (b) emission spectra of Tb^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-BaO}$ glasses

为了更清晰地显示荧光光谱的特征,采用 377 nm ($\lambda_{\text{ex}}=377$ nm) 波长激发所研制的 Tb^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃得到了发射光谱,如图 5(b) 所示。发射峰位分别位于 622、584、542、489 nm 的特征发射峰对应于 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=3, 4, 5, 6$) 的能级跃迁。在 377 nm 的激发下,这些发射峰强度随着 Tb_2O_3 浓度增加而逐渐增强,直到 $y=7$ 时达到最大值。随后因浓度猝灭其发光强度反而急剧降低,这与激发光谱规律相同。

为了解碲锗钡酸盐玻璃中 Tb^{3+} 离子发光衰减行为,现选用 377 nm 波长光激发 Tb^{3+} 掺杂碲锗钡酸盐闪烁玻璃并监控其 542 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 光学跃迁) 特征发射的荧光衰减曲线,如图 6 所示。显而易见,所有 Tb^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃的发光衰减行为符合单指数衰减特性。随着碲锗钡酸盐玻璃中 Tb_2O_3 的摩尔分数从 1%

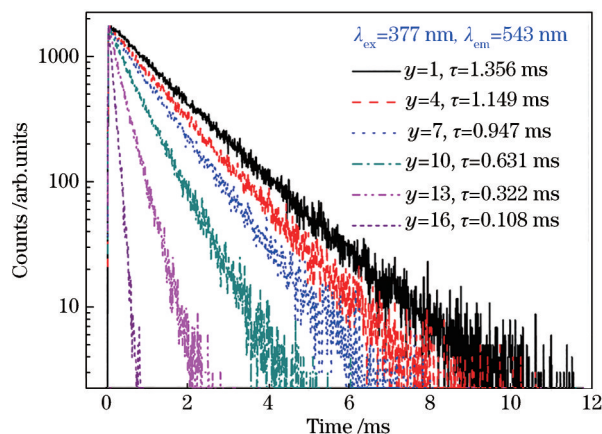


图 6 Tb^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃的荧光衰减曲线($\lambda_{\text{ex}}=377 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=543 \text{ nm}$)

Fig. 6 Luminescence decay curves of 542 nm emission from Tb^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-BaO}$ glasses excited by 377 nm

增加到 16%, Tb^{3+} 离子的平均寿命从 1.356 ms ($y=1$) 逐步降低到 1.149 ($y=4$)、0.947 ($y=7$)、0.631 ($y=10$)、0.322 ($y=13$)、0.108 ms ($y=16$)。这个结果与以前研究的 Tb^{3+} 激活硼锗碲酸盐闪烁玻璃的衰减时间规律相同^[25]。由于 Tb^{3+} 离子 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 光学禁戒跃迁的本性,其衰减时间只能是在毫秒量级范围内,这说明所研发的 Tb^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃适合应用于慢事件的探测。

3.4 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐闪烁玻璃的发光性能及能量传递性质

3.4.1 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐闪烁玻璃的发光性能

监控 Dy^{3+} 和 Tb^{3+} 离子最强发射峰($\lambda_{\text{em}}=577 \text{ nm}$ 、 $\lambda_{\text{em}}=543 \text{ nm}$)分别得到 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃的激发光谱,如图 7 所示。如图 7(a)所示,在 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃中, Dy_2O_3 的摩尔分数保持 1% 不变,随着 Tb^{3+} 掺杂浓度(z)不断增加,所有归属于 Dy^{3+} 离子激发峰如 325($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}$)、350($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$)、365($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$)、389($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$)、425($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$)、453($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)、470 nm($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$)的激发强度逐渐减弱。尽管碲锗钡酸盐玻璃中 Dy^{3+} 离子的摩尔分数保持 1% 不变,但随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增强,所有 Dy^{3+} 离子激发峰强度都显著降低,这在一定程度上很好地说明了玻璃中已经构筑好 Dy^{3+} 向 Tb^{3+} 离子的能量传递通道。另一方面,在监控 543 nm 发射波长($\lambda_{\text{em}}=543 \text{ nm}$)时获得 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃的激发光谱,如图 7(c)所示。该激发光谱显然是由 Dy^{3+} 和 Tb^{3+} 离子激发峰叠加组成,这说明 Dy^{3+} 能够将其吸收的能量传递给周围的 Tb^{3+} 离子。随着 Tb^{3+} 离子浓度增加,这些叠加峰的强度一直增大,直到 Tb_2O_3 掺杂摩尔分数为 7% ($z=7$)时也未出现浓度猝灭现象,这与 Tb^{3+} 离子单掺碲锗钡酸盐玻璃的激发光谱情形一致。

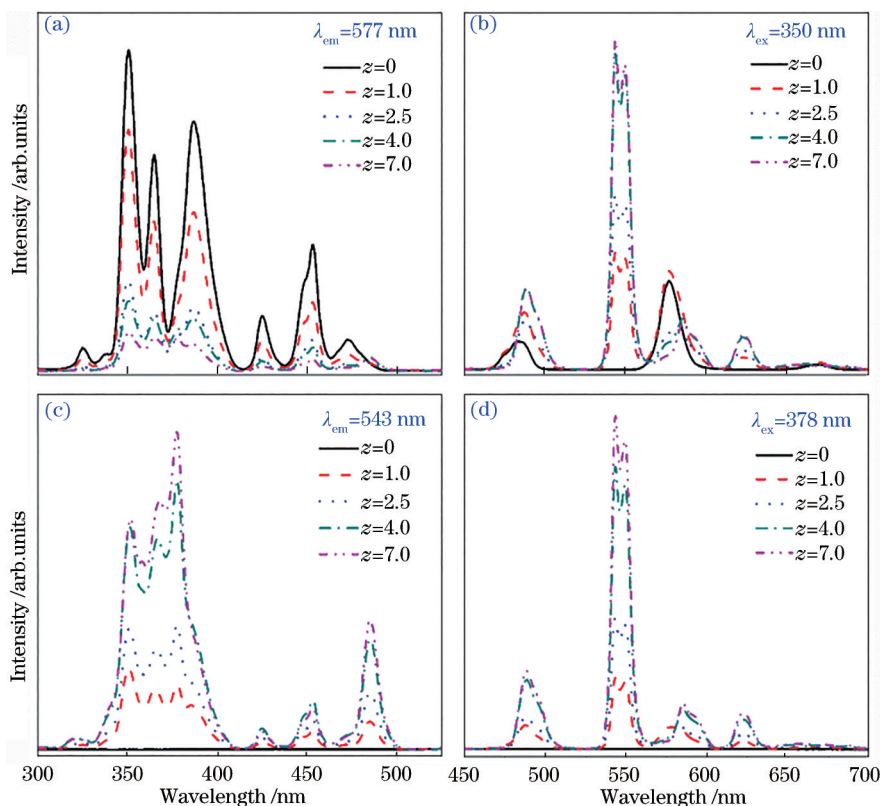


图 7 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃的(a)、(c)激发和(b)、(d)发射光谱

Fig. 7 (a),(c) Excitation and (b),(d) emission spectra of $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ codoped $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-BaO}$ glasses

图 7(b) 所示为 350 nm 波长 ($\lambda_{\text{ex}}=350$ nm) 激发 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃得到的发射光谱, Dy^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃 ($z=0$) 的发射光谱主要分别由 483、577、672 nm 等特征发射峰构成, 当引入 Tb^{3+} 离子成为 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃后, 除了 Dy^{3+} 离子的特征发射峰外, 还出现了归属于 Tb^{3+} 离子的 489、547、585、624 nm 等特征发射峰。而且随着 z 值增大, Dy^{3+} 离子特征发射强度降低而 Tb^{3+} 离子特征发射强度显著增强, 这实际就是 Dy^{3+} - Tb^{3+} 间存在有效能量传递的证明。

同时也选用 378 nm 波长 ($\lambda_{\text{ex}}=378$ nm) 激发 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃得到其发射光谱, 如图 7(d) 所示。发射光谱主要由 Tb^{3+} 离子的 489、547、585、624 nm 等特征峰发射峰组成, 随着 Tb^{3+} 掺杂浓度增加, 其发光强度越强。需要指出的是, 当 Tb^{3+} 离子掺杂浓度较低 ($z=1$) 时, 除了上述 Tb^{3+} 离子发射峰外, 还观察到归属于 Dy^{3+} 离子的 483 nm 和 575 nm 特征发射峰。这些归属于 Dy^{3+} 离子的特征发射峰当共掺 Tb^{3+} 掺杂浓度较高 ($z \geq 2.5$) 时完全消失, 这再次证明了碲锗钡酸盐玻璃中存在 Dy^{3+} - Tb^{3+} 离子间的有效能量传递。

3.4.2 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐闪烁玻璃的能量传递性质

为了更好地理解碲锗钡酸盐玻璃中 Dy^{3+} - Tb^{3+} 离子间的能量传递性质, 选择了一些典型的 Dy^{3+} 单掺 ($x=1$)、 Tb^{3+} 单掺 ($y=7$) 和 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺 ($z=7$) 碲锗钡酸盐玻璃, 并比较了其在不同监控波长下的荧光光谱, 如图 8 所示。通过比较图 8(a)、8(b) 中 Dy^{3+} 和 Tb^{3+} 单掺碲锗钡酸盐玻璃的荧光光谱发现, 选用的 390 nm 波长光能够有效地激发 Dy^{3+} 进而可以观察到

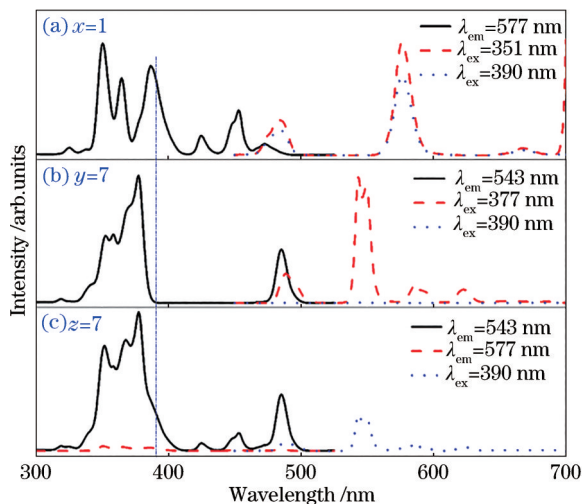


图 8 不同掺杂的碲锗钡酸盐玻璃的荧光光谱。(a) Dy^{3+} 单掺; (b) Tb^{3+} 单掺; (c) $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺

Fig. 8 Photoluminescence spectra of TeO_2 - GeO_2 - BaO glasses with different doping concentrations. (a) Dy^{3+} -doped; (b) Tb^{3+} -doped; (c) $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ codoped

Dy^{3+} 的特征发射峰, 而同样 390 nm 波长光激发 Tb^{3+} 单掺玻璃却几乎不发光。但选用 390 nm 波长光去激发 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃时却观察到 Tb^{3+} 离子的高效发光, 如图 8(c) 所示。这表明 Dy^{3+} 和 Tb^{3+} 之间存在较为清晰的能量传递过程。

为验证从 Dy^{3+} 向 Tb^{3+} 离子的能量传递有助于提高 Tb^{3+} 离子的发光强度, 选用 390 nm 波长光激发 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃得到其发射光谱, 如图 9(a) 所示。很明显地观察到, 归属于 Dy^{3+} 离子的 490 nm 和 577 nm 发射强度随着 Tb_2O_3 含量的增加而一直变弱, 而归属于 Tb^{3+} 离子 484、542、582、622 nm 处的发射峰强度随 Tb^{3+} 掺杂浓度升高而增强, 直到 Tb_2O_3 的摩尔分数为 4% (即 $z=4$) 时, 发射强度达到最大值。然后 Tb^{3+} 离子因浓度猝灭作用而发射强度显著降低。为更好地看清这种变化规律, 图 9(b) 中给出了 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃中 Dy^{3+} (577 nm 发射峰) 和 Tb^{3+} (543 nm 发射峰) 离子最强峰的积分发射强度随 Tb_2O_3 掺杂浓度的变化关系。很显然, Dy^{3+} 特征峰的发射强度随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增大而逐渐减小, 而 Tb^{3+} 特征峰强度增大到 4% (摩尔分数) 时由于浓度猝灭效应而开始降低, 这充分证明了 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃中存在着 $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的高效能量传递过程。

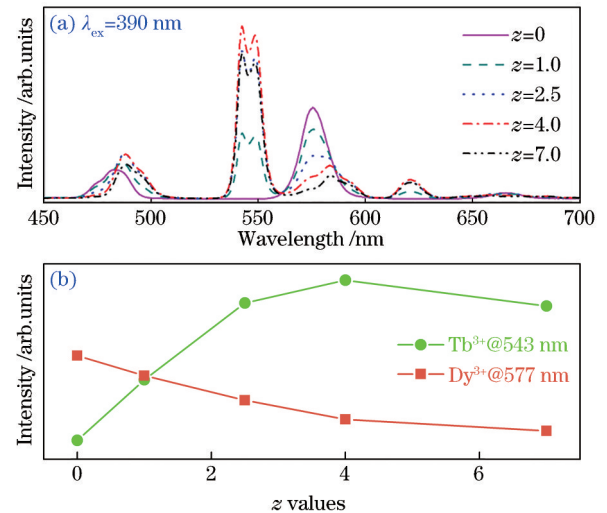


图 9 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃在 390 nm 激发下的 (a) 发射光谱和 (b) Dy^{3+} 最强发射峰 (577 nm) 和 Tb^{3+} 最强发射峰 (543 nm) 的积分发射强度随 Tb_2O_3 掺杂浓度的变化关系

Fig. 9 (a) Emission spectra and (b) integrated emission intensity of both Dy^{3+} (577 nm) and Tb^{3+} (543 nm) as a function of doping concentrations of Tb_2O_3 of $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ codoped TeO_2 - GeO_2 - BaO glasses at 390 nm excitation

为量化 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钡酸盐玻璃中从 Dy^{3+} 传递到 Tb^{3+} 离子的能量传递效率 ($\eta_{\text{Dy} \rightarrow \text{Tb}}$), 可采用下式来估算^[26]:

$$\eta_{\text{Dy} \rightarrow \text{Tb}} = 1 - \frac{I}{I_0}, \quad (3)$$

式中, I_0 和 I 分别是给体(Dy^{3+} 离子)在未掺和共掺受体(Tb^{3+} 离子)时的发光强度。从图 9(b)中未掺 Tb^{3+} ($z=0$)和共掺 Tb^{3+} ($z=1, 2.5, 4, 7$)时 Dy^{3+} 离子的积分发射强度数据, 可以估算出碲锗钽酸盐玻璃中从 Dy^{3+} 到 Tb^{3+} 离子能量传递的效率($\eta_{\text{Dy} \rightarrow \text{Tb}}$)分别约为 23.48%、52.34%、74.77%、88.21%。因此, 在 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钽酸盐玻璃中, 尽管 Dy_2O_3 的摩尔分数保持 1% 不变, 但是随着共掺 Tb^{3+} 离子的浓度增加, 玻璃中从 Dy^{3+} 到 Tb^{3+} 的能量传递效率从 23.48% ($z=1$)逐步提高到 52.34% ($z=2.5$)、74.77% ($z=4$)、88.21% ($z=7$), 这是导致 Dy^{3+} 发射强度急剧降低的原因, 如图 9 所示。尽管如此, 在当前的掺杂浓度范围内, $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递效率尚未达到 100%, 因此在图 9(a)的发射谱中仍然可以观察到 Dy^{3+} 离子在 577 nm 处的微弱特征发射谱。

4 结 论

通过高温熔融淬冷法成功合成了 Dy^{3+} 单掺、 Tb^{3+} 单掺和 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钽酸盐玻璃。玻璃密度随 Dy^{3+} 和 (或) Tb^{3+} 掺杂浓度增加而增大, 且密度超过 5.0 g/cm^3 , 所研究的稀土掺杂碲锗钽酸盐玻璃满足高能物理和核医学成像领域所需闪烁体密度高于 5.0 g/cm^3 的基本要求。光谱研究表明, Dy^{3+} 单掺和 Tb^{3+} 单掺碲锗钽酸盐玻璃的最佳掺杂摩尔分数分别为 0.5% ($x=0.5$) 和 7% ($y=7$), 相应的衰减时间分别为 0.293 ms 和 0.947 ms。 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺碲锗钽酸盐玻璃中存在从 Dy^{3+} 到 Tb^{3+} 的能量传递过程, 而且其传递效率随 Tb^{3+} 掺杂浓度增加而急剧增强, 最高传递效率达到 88.21%。

参 考 文 献

- [1] Jha A, Richards B, Jose G, et al. Rare-earth ion doped TeO_2 and GeO_2 glasses as laser materials[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(8): 1426-1491.
- [2] 黎宇, 廖梅松, 薛天锋, 等. 软玻璃光纤中红外超连续谱研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(8): 080001.
Li Y, Liao M S, Xue T F, et al. Research progress of mid-infrared supercontinuum in soft glass fiber[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(8): 080001.
- [3] Kaky K M, Sayyed M I, Mhareb M H A, et al. Physical, structural, optical and gamma radiation attenuation properties of germanate-tellurite glasses for shielding applications[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 545: 120250.
- [4] Marczewska A, Środa M. Spectroscopic and thermal study of a new glass from $\text{TeO}_2\text{Ga}_2\text{O}_3\text{GeO}_2$ system[J]. Journal of Molecular Structure, 2018, 1164: 100-108.
- [5] Sayyed M I, Mhareb M H A, Abbas Z Y, et al.

- Structural, optical, and shielding investigations of $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ glass system for radiation protection applications[J]. Applied Physics A, 2019, 125(6): 1-8.
- [6] Gao S, Liu X Q, Kang S, et al. 2-3 μm emission and fluorescent decaying behavior in Ho^{3+} -doped tellurium germanate glass[J]. Optical Materials, 2016, 53: 44-47.
- [7] Deng C B, Zhang M, Lan T, et al. Spectroscopic investigation on Eu^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-Lu}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ optical glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 554: 120565.
- [8] 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]. Chinese Journal of Luminescence, 2018, 39(2): 115-120.
- [9] Rao V H, Prasad P S, Babu K S. Visible luminescence characteristics of Pr^{3+} ions in $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ glasses[J]. Optical Materials, 2020, 101: 109740.
- [10] Ersundu A E, Büyükdıldız M, Ersundu M Ç, et al. The heavy metal oxide glasses within the $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-TeO}_2$ system to investigate the shielding properties of radiation applications[J]. Progress in Nuclear Energy, 2018, 104: 280-287.
- [11] Poirier G, Ottoboni F S, Cassanjes F C, et al. Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(15): 4481-4487.
- [12] Liu B, Kong L J, Shi C S. White-light long-lasting phosphor $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{: Dy}^{3+}$ [J]. Journal of Luminescence, 2007, 122/123: 121-124.
- [13] Sontakke A D, Biswas K, Annapurna K. Concentration-dependent luminescence of Tb^{3+} ions in high calcium aluminosilicate glasses[J]. Journal of Luminescence, 2009, 129(11): 1347-1355.
- [14] Li Y C, Chang Y S, Lai Y C, et al. Luminescence and energy transfer properties of Gd^{3+} and Tb^{3+} in $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ [J]. Materials Science and Engineering: B, 2008, 146(1/2/3): 225-230.
- [15] Xiao W G, Liu X F, Zhang J H, et al. Realizing visible light excitation of Tb^{3+} via highly efficient energy transfer from Ce^{3+} for LED-based applications[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(9): 1801677.
- [16] Sun X Y, Han T T, Wu D L, et al. Investigation on luminescence properties of Dy^{3+} -, Eu^{3+} -doped, and $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ -codoped SrGd_2O_4 phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2018, 204: 89-94.
- [17] Wang F, Liu D C, Yang B, et al. Influence of Dy^{3+} coactivator on the luminescence properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{: Tb}^{3+}$ phosphor[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(2): 023101.
- [18] Thangavelu K, Rao T D, Srinivas A, et al. Effect of local strain fields on the structural, Néel transition temperature and long range ferroelectric ordering in rare earth substituted $\text{Bi}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{FeO}_3$ multiferroic ceramics (where, $\text{R}=\text{Gd}^{3+}$, Tb^{3+} , Dy^{3+}) [J]. Journal of Materials

- Science: Materials in Electronics, 2015, 26(11): 8676-8687.
- [19] Fang L Z, Zhou X, Zhang J L, et al. Control of white light emission via co-doping of Dy^{3+} and Tb^{3+} ions in LiLuF_4 single crystals under UV excitation[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31(4): 3405-3414.
- [20] Sun X Y, Yu X G, Jiang D G, et al. Spectroscopic and energy transfer properties of Dy^{3+} -doped, $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ -codoped dense oxyfluoride borogermanate scintillating glasses[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 119(23): 233103.
- [21] Sun X Y, Lin L W, Wu Y T, et al. Enhanced Ce^{3+} emission in $\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ scintillating glasses induced by melting temperature[J]. Optical Materials Express, 2015, 5(4): 920-925.
- [22] Han T T, Sun X Y, Yu J T, et al. Optical properties of Dy_2O_3 , Tb_4O_7 singly doped, $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Tb}_4\text{O}_7$ codoped borogermanate-tellurite glasses for radiation application [J]. Journal of Luminescence, 2022, 244: 118737.
- [23] Guo H, Li F, Wei R F, et al. Elaboration and luminescent properties of Eu/Tb co-doped GdPO_4 -based glass ceramics for white LEDs[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(4): 1178-1181.
- [24] Wantana N, Ruangtaweep Y, Kaewnuam E, et al. Development of $\text{WO}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ high density glasses doped with Dy^{3+} for photonics and scintillation materials application[J]. Solid State Sciences, 2020, 101: 106135.
- [25] Sun X Y, Wen Z X, Liu X J, et al. Superdense Tb^{3+} -activated borogermanate-tellurite scintillating glasses[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 102(3): 896-900.
- [26] Xia Z G, Liu R S. Tunable blue-green color emission and energy transfer of $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F: Ce}^{3+}$, Tb^{3+} phosphors for near-UV white LEDs[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(29): 15604-15609.