

doi:10.3788/gzxb20154401.0116004

# Dy<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> 掺杂氟氧碲酸盐玻璃的光谱性能研究

王倩,张为欢,欧阳绍业,杨斌,张约品,夏海平

(宁波大学 信息学院 光电子功能材料实验室,浙江 宁波 315211)

**摘 要:**实验采用高温熔融法制备了一系列 Dy<sup>3+</sup> 离子、Tb<sup>3+</sup> 离子单掺或共掺氟氧碲酸盐玻璃样品.测试了不同摩尔含量的 Dy<sup>3+</sup> 离子和 Tb<sup>3+</sup> 离子的氟氧碲酸盐玻璃样品的密度,分析了紫外-可见透射光谱、激发光谱、发射光谱、发光衰减曲线,研究了不同摩尔含量的 Dy<sup>3+</sup> 离子和 Tb<sup>3+</sup> 离子的氟氧碲酸盐玻璃样品光谱性能及 Dy<sup>3+</sup> 离子到 Tb<sup>3+</sup> 离子能量传递机理.结果表明:Dy<sup>3+</sup> 离子、Tb<sup>3+</sup> 离子单掺或共掺氟氧碲酸盐玻璃样品的密度均大于 5 g·cm<sup>-3</sup>,最大可达 6.09 g·cm<sup>-3</sup>; Dy<sup>3+</sup> 离子可以敏化 Tb<sup>3+</sup> 离子,促进其发光,但当 Dy<sup>3+</sup> 离子超过一定浓度后,会发生离子间浓度猝灭效应,Tb<sup>3+</sup> 离子的发光反而降低.试验测得,Dy<sup>3+</sup> 离子的最佳掺杂浓度为 1.0 mol%,此时,Tb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度为 6.0 mol%,Tb<sup>3+</sup> 离子发光效果最强.依据 Dexter 能量传输理论,并对 Dy<sup>3+</sup> 离子和 Tb<sup>3+</sup> 离子的能级图及能级间的跃迁进行分析,可知 Dy<sup>3+</sup> 离子和 Tb<sup>3+</sup> 离子间的能量传递方式为非辐射共振传递.

**关键词:**碲酸盐玻璃; 稀土掺杂; 激发与发射; 发光; 光谱分析; 能量传递; Dexter 理论

**中图分类号:** TQ171

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-4213(2015)01-0116004-6

## Luminescence Properties of Oxyfluoride Tellurite Glasses Doped with Dy<sup>3+</sup> Ions and Tb<sup>3+</sup> Ions

WANG Qian, ZHANG Wei-huan, OUYANG Shao-ye, YANG Bin, ZHANG Yue-pin, XIA Hai-ping  
(Laboratory of Photo-Electronic Material, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

**Abstract:** The oxyfluoride tellurite glasses doped with Dy<sup>3+</sup> ions, Tb<sup>3+</sup> ions respectively and co-doped with Dy<sup>3+</sup> ions and Tb<sup>3+</sup> ions were synthesized by high-temperature melting method. Densities of different molar concentrations of Dy<sup>3+</sup> ions and Tb<sup>3+</sup> ions were measured. Transmission spectra, excitation spectra, emission spectra and decay time were investigated. And the energy transfer between Dy<sup>3+</sup> ions and Tb<sup>3+</sup> ions were studied. The results show that all the glass samples have a high density with more than 5 g·cm<sup>-3</sup>, and up to 6.09 g·cm<sup>-3</sup>. Dy<sup>3+</sup> ions can effectively sensitize the luminescence of Tb<sup>3+</sup> ions, when molar concentrations of Dy<sup>3+</sup> ions is more than a certain concentration, the emission intensity of Tb<sup>3+</sup> ions will be decreased because of the concentration quenching effect. With 1mol% Dy<sup>3+</sup> ions, the emission intensity of Tb<sup>3+</sup> ions show higher for 6mol% Tb<sup>3+</sup> ions - doped oxyfluoride tellurite glasses. Based on Dexter theory, it is showed that the energy transfer between Dy<sup>3+</sup> ions and Tb<sup>3+</sup> ions was nonradiation energy transfer by analyzing the analyzingenergy level diagram and energy transfer from Dy<sup>3+</sup> ions to Tb<sup>3+</sup> ions.

**Key words:** Tellurite glass; Doping; Excitation and emission; Luminescence; Spectral analysis; Energy transfer; Dexter theory

**OCIS Codes:** 160.2750; 160.4760; 300.6540; 160.5470

**基金项目:**国家自然科学基金(Nos. 61275180, 50972061, 51272109)、宁波市自然科学基金(No. 2013A610126)、宁波大学优秀学位论文培育基金(No. PY2013009)和宁波大学王宽城幸福基金资助

**第一作者:**王倩(1988-),女,硕士研究生,主要研究方向为光电子、闪烁玻璃. Email: wq15869331040@163.com

**导师(通讯作者):**张约品(1968-),男,研究员,博士,主要研究方向为光电子功能材料、光学玻璃. Email: zhangyuepin@nbu.edu.cn

**收稿日期:**2014-03-20; **录用日期:**2014-07-03

<http://www.photon.ac.cn>

## 0 引言

稀土离子掺杂的玻璃材料广泛应用于激光、上转换发光及光存储等光电子领域,引起人们极大关注<sup>[1-2]</sup>.相对于晶体,玻璃具有成本低廉、组分易于调整、易大尺寸制作、可以浇铸成各种形状等优点<sup>[3]</sup>.其中,氧化物玻璃<sup>[4]</sup>结构稳定,易形成大尺寸玻璃,且具有较高声子能量;氟化物玻璃<sup>[5]</sup>具有低声子能量、高发光效率;氟氧化物玻璃结合了氧化物玻璃和氟化物玻璃的优点.

BaF<sub>2</sub>的密度较大,将其引入可以增加玻璃的密度,由于BaF<sub>2</sub>相对于其他重金属氟化物毒性较低,通过BaF<sub>2</sub>引入氟源,制备过程对人体基本无害<sup>[6]</sup>.目前对于Tb<sup>3+</sup>离子掺杂的玻璃材料发光性能的研究较多,Tb<sup>3+</sup>的最强特征发射峰位于可见光区550 nm附近,与电荷耦合器件的敏感波长能够匹配<sup>[7]</sup>.为增强Tb<sup>3+</sup>离子的发光强度,可以将Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等稀土氧化物作为敏化剂引入到玻璃基质中<sup>[7-10]</sup>.硝酸盐玻璃是一种重金属氧化物玻璃,具有熔点低、密度大、折射率高、热稳定性好、声子能量低和光学损耗低等优良性能<sup>[11]</sup>.其中TeO<sub>2</sub>是一种很常用的玻璃组分,它与碱金属氧化物或重金属氧化物等在适当条件下即能生成玻璃<sup>[12]</sup>.Tb<sup>3+</sup>离子掺杂硝酸盐玻璃的发光性能已有相关研究报道<sup>[13]</sup>,但Dy<sup>3+</sup>离子、Tb<sup>3+</sup>离子掺杂硝酸盐玻璃能量传递机理的相关研究还未见报道.

本文制备了以Tb<sup>3+</sup>离子作为激活剂的氟氧硝酸盐玻璃,并测试了不同Dy<sup>3+</sup>和Tb<sup>3+</sup>离子浓度玻璃样品的密度、紫外-可见透射光谱、激发和发射光谱及Dy<sup>3+</sup>发光衰减时间,探讨了不同玻璃组份对发光性能的影响规律及Dy<sup>3+</sup>和Tb<sup>3+</sup>离子间的能量传递机理.

## 1 实验

实验各样品的基质成分包括TeO<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>和ZnO.其中,TeO<sub>2</sub>的纯度为99.99%,BaF<sub>2</sub>和ZnO为分析纯.稀土氧化物的纯度为99.99%,稀土Tb<sup>3+</sup>离子由Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>的形式引入.各玻璃的详细组成成分见表1.

按照配方配比准确称取15 g原料,放入玛瑙研磨体充分研磨、混合后加入到刚玉坩埚中,置于900 °C硅碳棒电炉中,在此温度下保温30 min后,浇注到预热的铸铁模具上,并迅速放入350 °C的退火炉内,退火2 h后,让其随炉自然冷却至室温,取出样品.将样品加工成10 mm×10 mm×4 mm尺寸,两大面进行抛光处理,用于密度、紫外-可见透射性能、紫外激发光谱、发射光谱及部分闪烁性能的测定.

所有测试均在室温下进行,密度测量采用阿基米德悬浮法;紫外-可见透射光谱用Perkin-Elmer Lambda35光谱仪进行测定;紫外激发、发射光谱使用日

表1 玻璃样品组成及密度  
Table 1 Compositions and density of glass

No.	Composition of glass / (mol %)	Density / (g·cm <sup>-3</sup> )
1	70TeO <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -7.8ZnO-0.2Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2.0Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.25
2	70TeO <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -7.4ZnO-0.6Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2.0Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.34
3	70TeO <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -7.0ZnO-1.0Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2.0Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.46
4	70TeO <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -6.6ZnO-1.4Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2.0Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.54
5	70TeO <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -6.2ZnO-1.8Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2.0Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.66
6	70TeO <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -9.0ZnO-1.0Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.12
7	70TeO <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -8.0ZnO-2.0Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.22
8	70TeO <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -5.0ZnO-1.0Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4.0Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.67
9	70TeO <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -3.0ZnO-1.0Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6.0Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.88
10	70TeO <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -1.0ZnO-1.0Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -8.0Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.09

本 Hitachi F-4500 型荧光分光光度计进行测定;发光衰减时间在氢灯脉冲激发下进行测定.

## 2 结果与讨论

## 2.1 玻璃样品的密度

在表1的玻璃组分中,TeO<sub>2</sub>和BaF<sub>2</sub>等都是高密度化合物,因此制备得到的氟氧硝酸盐玻璃的密度都很大.由表1可知,随着样品中加入Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量的增多,玻璃密度逐渐增大,且均大于5 g·cm<sup>-3</sup>,其中10号玻璃样品的密度达到6.09 g·cm<sup>-3</sup>.玻璃样品密度的提高可增大玻璃样品对X射线的吸收截面,提高光产额<sup>[14]</sup>.

## 2.2 紫外-可见透射光谱

图1为玻璃样品3、6、7的紫外-可见透射光谱.由图可知,单掺Dy<sup>3+</sup>,单掺Tb<sup>3+</sup>,共掺Dy<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>离子的氟氧硝酸盐玻璃的截止波长约为370 nm.且玻璃样品都具有良好的透过性能,在单掺Dy<sup>3+</sup>离子的氟氧硝酸盐玻璃样品的透射光谱中,出现了两处吸收峰(452 nm和472 nm),分别是由于Dy<sup>3+</sup>离子的基态<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>向激发态<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>和激发态<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>的电子跃迁引起的,单掺Tb<sup>3+</sup>离子的氟氧硝酸盐玻璃样品透射光谱中,在484 nm处出现了吸收峰,对应于Tb<sup>3+</sup>离子的基态<sup>7</sup>F<sub>6</sub>向激发态<sup>5</sup>D<sub>4</sub>

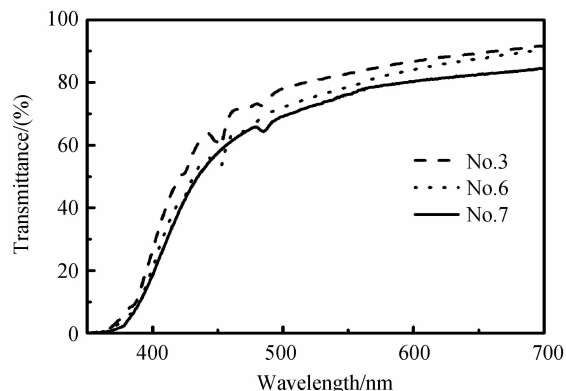


图1 玻璃样品3、6、7的紫外-可见透射光谱  
Fig. 1 Transmission spectra of glass samples 3, 6 and 7

的电子跃迁. 共掺 Dy<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup> 离子的氟氧碲酸盐玻璃样品的透射光谱中出现了三处吸收峰, 分别是 Dy<sup>3+</sup> 离子在 452 nm 和 472 nm 处的特征吸收峰以及 Tb<sup>3+</sup> 离子在 484 nm 处的特征吸收峰.

### 2.3 激发光谱

图 2 为玻璃样品 3、6、7 的激发光谱. No. 6 为 Dy<sup>3+</sup> 离子单掺氟氧碲酸盐玻璃的激发光谱, 监测波长为  $\lambda_{em}=575\text{ nm}$ , 在激发光谱中, 位于 275 nm、289 nm、299 nm、312 nm、325 nm、350 nm、364 nm、388 nm、427 nm、453 nm 和 473 nm 的激发峰归属于 Dy<sup>3+</sup> 离子的特征激发, 分别对应于 Dy<sup>3+</sup> 离子的基态  $^6\text{H}_{15/2}$  到  $^4\text{F}_{5/2}$ 、 $^4\text{H}_{7/2}$ 、 $^4\text{P}_{5/2}$ 、 $^6\text{G}_{9/2}$ 、 $^4\text{L}_{19/2}$ 、 $^6\text{P}_{7/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{13/2}$ 、 $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^4\text{G}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{15/2}$  和  $^4\text{F}_{9/2}$  激发态的跃迁<sup>[15]</sup>. No. 7 为 Tb<sup>3+</sup> 离子单掺氟氧碲酸盐玻璃样品的激发光谱, 监测波长为  $\lambda_{em}=545\text{ nm}$ , 图 2 中, 位于 272 nm、281 nm、318 nm、342 nm、354 nm、370 nm、378 nm 和 487 nm 的激发峰分别归属于 Tb<sup>3+</sup> 离子从基态  $^7\text{F}_6$  到  $^5\text{I}_7$ 、 $^5\text{F}_5$ 、 $^5\text{H}_7$ 、 $^5\text{L}_6$ 、 $^5\text{D}_2$ 、 $^5\text{L}_{10}$ 、 $^5\text{D}_3$  和  $^5\text{D}_4$  等激发态的特征吸收<sup>[16]</sup>, 在 250 nm 附近的激发带由  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$  跃迁产生. 图 2 中内插图监测波长为  $\lambda_{em}=545\text{ nm}$  时, Tb<sup>3+</sup> 离子单掺氟氧碲酸盐玻璃样品的激发光谱在 250~350 nm 的放大图, 可以明显观察到位于 272 nm、281 nm、318 nm、342 nm 处的激发峰. No. 3 为 Dy<sup>3+</sup> 离子、Tb<sup>3+</sup> 离子共掺氟氧碲酸盐玻璃样品的激发光谱, 监测波长为  $\lambda_{em}=545\text{ nm}$  时, 监测 Tb<sup>3+</sup> 离子的本征发射, 可以看出, 由于 Dy<sup>3+</sup> 离子的存在, 在 350~400 nm 范围内, Tb<sup>3+</sup> 离子的激发谱与 Tb<sup>3+</sup> 离子单掺氟氧碲酸盐玻璃样品的激发谱相比, 得到明显的增强和展宽, 说明在氟氧碲酸盐玻璃中 Dy<sup>3+</sup> 离子在一定程度上能将吸收的能量传递给 Tb<sup>3+</sup> 离子. 从图中还可以看出, 在 351 nm 处激发能量传递效果最佳, 故 Dy<sup>3+</sup> 离子可以有效敏化 Tb<sup>3+</sup> 离子的发光.

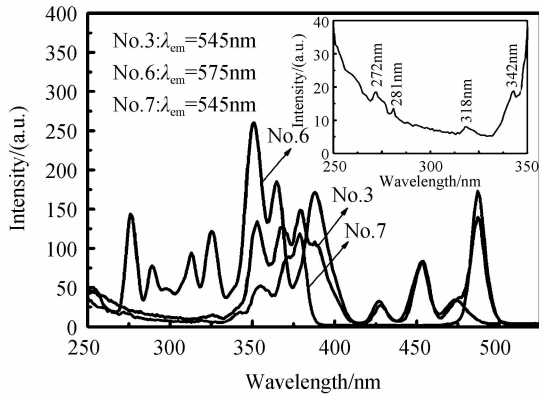


图 2 玻璃样品 3、6、7 的激发光谱

Fig. 2 Excitation spectra of sample 3, 6 and 7

### 2.4 发射光谱

图 3、4 分别为 351 nm 紫外光激发下不同摩尔比

的 Dy<sup>3+</sup> 离子和 Tb<sup>3+</sup> 离子共掺氟氧碲酸盐闪烁玻璃的发射光谱. 图 3 中, 实验过程保持 Tb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度为 2.0 mol% 不变, Dy<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度分别为 0.0 mol%、0.2 mol%、0.6 mol%、1.0 mol%、1.4 mol% 和 1.8 mol%. Tb<sup>3+</sup> 离子 (2.0 mol%) 单掺氟氧碲酸盐闪烁玻璃样品 (No. 7) 的发射光谱为  $\lambda_{ex}=351\text{ nm}$  可以发现, 特征发射峰来源于 Tb<sup>3+</sup> 离子的  $^5\text{D}_4$  发射, 490、545、583 nm 和 620 nm 的 4 个发射峰, 分别对应于 Tb<sup>3+</sup> 离子的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=6, 5, 4, 3)$  跃迁. 其中  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  跃迁产生的 545 nm 波长发光峰的强度最大. 图 4 中, 实验过程保持 Dy<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度为 1.0 mol% 不变, Tb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度分别为 0.0 mol%、2.0 mol%、4.0 mol%、6.0 mol% 和 8.0 mol%. 其中 Dy<sup>3+</sup> 离子 (1.0 mol%) 单掺氟氧碲酸盐闪烁玻璃样品 (No. 6) 的发射光谱为  $\lambda_{ex}=351\text{ nm}$  可以发现玻璃样品发出明亮的黄白光, 发射谱中可以观察到 Dy<sup>3+</sup> 离子  $4f \rightarrow 4f$  跃迁的特征发射峰, 它由峰值位置为 483 nm 处的蓝光发光峰和 575 nm 处的黄光发光峰组成, 分别归属于 Dy<sup>3+</sup> 离子的  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  和  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  跃迁,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  跃迁产生的

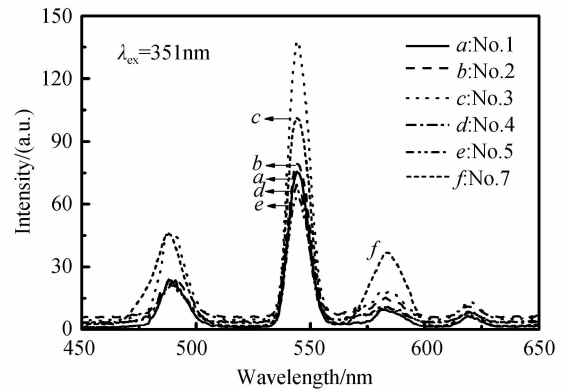


图 3 含不同 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度时的发射光谱 (Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2 mol%)  
Fig. 3 Emission spectra of oxyfluoride tellurite glasses with different molar concentration of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar concentration of Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 2 mol%

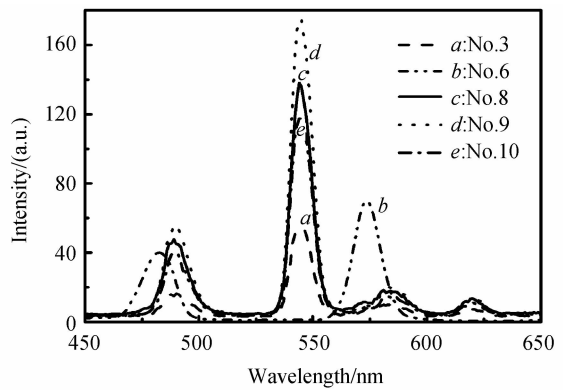


图 4 含不同 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同浓度时的发射光谱 (Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1 mol%)

Fig. 4 Emission spectra of oxyfluoride tellurite glasses with different molar concentration of Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar concentration of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 1 mol%

575 nm 波长发光峰的光谱强度最强, 黄光发光峰和蓝光发光峰的峰值强度比为 1.75:1.

图 3、4 中的实线是  $\text{Dy}^{3+}$  离子和  $\text{Tb}^{3+}$  离子共掺氟氧碲酸盐玻璃在相同激发条件下 ( $\lambda_{\text{ex}} = 351\text{nm}$ ) 的发射光谱, 489 nm 附近的发射峰为  $\text{Dy}^{3+}$  离子的 483 nm 处和  $\text{Tb}^{3+}$  离子的 490 nm 处的发射峰共同作用的结果. 由图 3 可知, 保持  $\text{Tb}^{3+}$  离子掺杂浓度为 2.0 mol% 不变, 当  $\text{Dy}^{3+}$  离子掺杂浓度低于 1.0 mol% 时, 玻璃样品中  $\text{Tb}^{3+}$  离子发光峰强度随着  $\text{Dy}^{3+}$  离子的掺杂浓度提高明显增强,  $\text{Tb}^{3+}$  离子发光峰强度最强时, 玻璃样品中  $\text{Dy}^{3+}$  离子掺杂浓度为 1.0 mol%, 继续增加  $\text{Dy}^{3+}$  离子的掺杂浓度,  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发光峰强度明显下降. 引起这种现象的原因可能是, 在  $\text{Dy}^{3+}$  离子的掺杂浓度较低时, 增加  $\text{Dy}^{3+}$  离子的掺杂浓度, 可以提高  $\text{Dy}^{3+}$  离子对  $\text{Tb}^{3+}$  离子的  $^5\text{D}_4$  能级发光跃迁的敏化效果, 从而提高了发光强度; 当  $\text{Dy}^{3+}$  离子的掺杂浓度高于 1.0 mol% 时, 随着  $\text{Dy}^{3+}$  离子掺杂浓度的增加,  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发光强度反而减弱, 可能的原因是  $\text{Dy}^{3+}$  离子掺入浓度较大时,  $\text{Dy}^{3+}$  与  $\text{Dy}^{3+}$  离子间的能量传递几率增大, 使得  $\text{Dy}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  离子间的能量传递几率减小, 降低了  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发光强度. 故保持  $\text{Tb}^{3+}$  离子掺杂浓度为 2.0 mol% 不变,  $\text{Dy}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度为 1.0 mol%. 图 4 中保持  $\text{Dy}^{3+}$  离子掺杂浓度为 1.0 mol% 不变, 改变  $\text{Tb}^{3+}$  离子掺杂浓度, 随着  $\text{Tb}^{3+}$  离子的掺杂浓度的提高,  $\text{Dy}^{3+}$  离子在 575 nm 处的发射峰强度明显减小, 而  $\text{Tb}^{3+}$  离子对应的 490 nm、545 nm、583 nm 和 620 nm 的 4 个发射峰的强度则逐渐增强. 同时发现  $\text{Tb}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度为 6.0 mol%, 继续增加  $\text{Tb}^{3+}$  离子的浓度, 样品的发光峰强度明显下降. 引起这种现象的原因可能是, 在  $\text{Tb}^{3+}$  离子的掺杂浓度较低时, 增加  $\text{Tb}^{3+}$  离子的掺杂浓度, 使得  $\text{Tb}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  离子间的能量传递几率增大, 从而提高了玻璃样品发光强度; 当  $\text{Tb}^{3+}$  离子的掺杂浓度高于 6.0 mol% 时, 随着  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度的增加, 样品的发光强度反而减弱, 这可能  $\text{Tb}^{3+}$  离子间的浓度猝灭有关.

## 2.5 $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 离子间的能量传递

图 5 中, No. 6 为  $\text{Dy}^{3+}$  离子的发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 351\text{nm}$ ), No. 7 为  $\text{Tb}^{3+}$  离子的激发光谱 ( $\lambda_{\text{em}} = 545\text{nm}$ ). 从图中明显看出, 在 475~490 nm 范围内两光谱存在重叠. 根据 Dexter 能量传输理论<sup>[17]</sup>可知, 敏化剂  $\text{Dy}^{3+}$  离子的发射光谱与激活剂  $\text{Tb}^{3+}$  离子的激发光谱存在重叠光谱, 表明在氟氧碲酸盐玻璃体系中,  $\text{Dy}^{3+}$  离子通过共振传递方式将能量有效地传递给  $\text{Tb}^{3+}$  离子, 使  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发光增强.

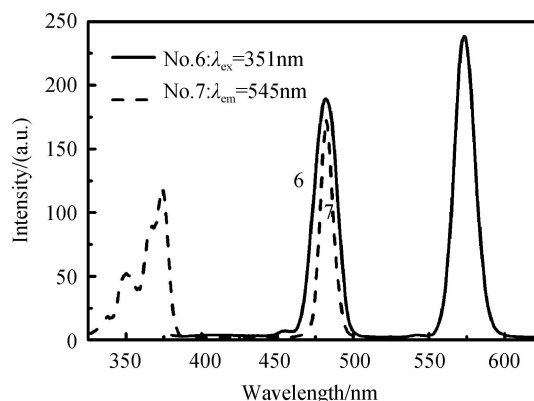


图 5 单掺  $\text{Dy}^{3+}$  离子的发射光谱和单掺  $\text{Tb}^{3+}$  离子的激发光谱

Fig. 5 Excitation spectra of  $\text{Tb}^{3+}$  doped oxyfluoride tellurite glass and emission spectra of  $\text{Dy}^{3+}$  doped oxyfluoride tellurite glass

图 6 为不同玻璃样品中 351 nm 激发下  $\text{Dy}^{3+}$  离子特征发射峰 575 nm 处的发光衰减时间图谱及相应的拟合曲线图, 图中的震荡曲线为实验测得的发光衰减时间曲线, 每条震荡曲线上有相应的理论拟合曲线.

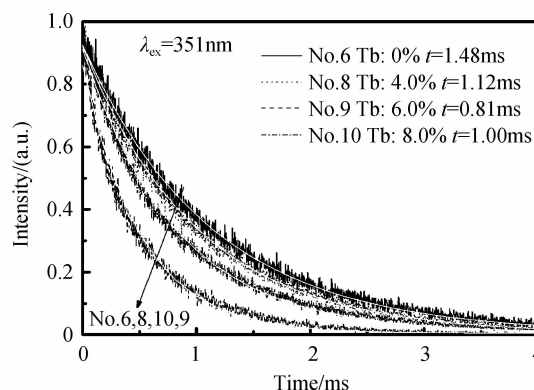


图 6  $\text{Dy}^{3+}$  离子在 575 nm 处的发光衰减时间图谱

Fig. 6 Decay time of  $\text{Dy}^{3+}$  575 nm emission

实验数据测得,  $\text{Dy}^{3+}$  离子单掺氟氧碲酸盐玻璃样品在 351 nm 激发下  $\text{Dy}^{3+}$  离子特征发射峰 575 nm 处荧光寿命为 1.48 ms, 随着  $\text{Tb}^{3+}$  离子掺杂浓度的提高, 在 351 nm 激发下  $\text{Dy}^{3+}$  离子特征发射峰 575 nm 处荧光寿命越来越短. 根据 Dexter 能量传输理论<sup>[18]</sup>, 说明  $\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  离子之间存在的能量传递是无辐射能量传递.

根据  $\text{Dy}^{3+}$  离子和  $\text{Tb}^{3+}$  离子能级数据画出相应的能级图<sup>[19]</sup>, 如图 7. 用 351 nm 的紫外光激发时, 处于基态的  $\text{Tb}^{3+}$  离子被激发后到激发态  $^5\text{L}_9$ , 发生  $^5\text{L}_9 \rightarrow ^5\text{D}_4$  能级的跃迁, 并发射出  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  相应波长的光. 同时, 对于  $\text{Dy}^{3+}$  离子, 用 351 nm 的紫外光激发时, 基态离子被激发到  $^6\text{P}_{7/2}$  ( $^4\text{M}_{15/2}$ ) 能级, 随后弛豫到较低的能级直到  $^4\text{F}_{9/2}$  能级, 部分处于  $^4\text{F}_{9/2}$  能级的  $\text{Dy}^{3+}$  离子通过能级跃迁将能量跃迁至自身的  $^6\text{H}_{11/2}$ 、 $^6\text{H}_{13/2}$  和  $^6\text{H}_{15/2}$  能级, 并发射相应

波长的光,而部分处于<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>能级的 Dy<sup>3+</sup>离子将能量以共振方式传递到 Tb<sup>3+</sup>离子的<sup>5</sup>D<sub>4</sub>能级,处于<sup>5</sup>D<sub>4</sub>能级的 Tb<sup>3+</sup>离子不稳定,会快速跃迁至 Tb<sup>3+</sup>离子自身的<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=3,4,5,6)能级,增强 Tb<sup>3+</sup>离子的发光。由 Dy<sup>3+</sup>离子和 Tb<sup>3+</sup>离子的能级图<sup>[19]</sup>可知, Dy<sup>3+</sup>离子的<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>→<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> (21 104 cm<sup>-1</sup>)的能量间距和 Tb<sup>3+</sup>离子<sup>7</sup>F<sub>6</sub>→<sup>5</sup>D<sub>4</sub> (20 471 cm<sup>-1</sup>)的能量间距大致相等,故 Dy<sup>3+</sup>离子和 Tb<sup>3+</sup>离子之间的能量传递具备通过无辐射能量传递过程实现的必要条件<sup>[18]</sup>。Dy<sup>3+</sup>离子的<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>能级能量约为 21 144 cm<sup>-1</sup>, Tb<sup>3+</sup>离子的<sup>5</sup>D<sub>4</sub>能级能量约为 20 545 cm<sup>-1</sup>,大约相差 600 cm<sup>-1</sup>,由于磷酸盐玻璃具有相对较低的声子能量(约 750 cm<sup>-1</sup>)<sup>[11]</sup>, Tb<sup>3+</sup>离子和 Dy<sup>3+</sup>离子之间的反向能量传递过程即可实现。同时,由图 6 可知,随着 Tb<sup>3+</sup>离子掺杂浓度的进一步提高, Dy<sup>3+</sup>离子在 575 nm 处的荧光寿命反而有所升高,可知在磷酸盐玻璃体系中, Dy<sup>3+</sup>离子和 Tb<sup>3+</sup>离子之间存在可逆的能量传递过程。

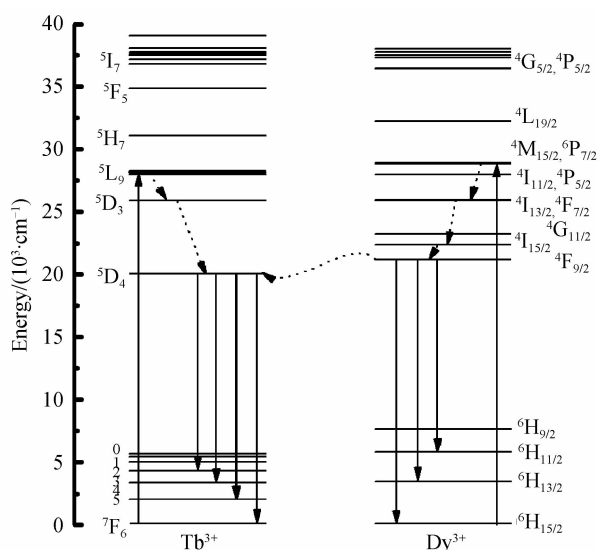


图 7 Dy<sup>3+</sup>离子和 Tb<sup>3+</sup>离子的能级图及能级间的跃迁  
Fig. 7 Energy level diagram and energy transfer from Dy<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions

### 3 结论

实验采用高温熔融法制备了一系列 Dy<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>离子单掺或共掺氟氧磷酸盐玻璃样品。研究了不同摩尔含量的 Dy<sup>3+</sup>离子和 Tb<sup>3+</sup>离子掺杂的氟氧磷酸盐玻璃样品的发光性能,通过分析玻璃样品的密度、光谱特性得出:

1) Dy<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>离子单掺或共掺氟氧磷酸盐玻璃样品有较大的密度,均大于 5 g·cm<sup>-3</sup>;

2) Dy<sup>3+</sup>离子可以敏化 Tb<sup>3+</sup>离子发光,但当 Dy<sup>3+</sup>离子超过一定浓度后, Tb<sup>3+</sup>离子发光强度反而会降低,发生离子间浓度猝灭效应。Dy<sup>3+</sup>离子的掺杂浓度为 1.0 mol%时, Tb<sup>3+</sup>离子发光强度最大,此时, Tb<sup>3+</sup>离子

的最佳掺杂浓度为 6.0 mol%;

3) Dy<sup>3+</sup>离子可以敏化 Tb<sup>3+</sup>离子发光,其能量传递方式为无辐射共振传递,且在磷酸盐玻璃体系中, Dy<sup>3+</sup>离子和 Tb<sup>3+</sup>离子之间存在可逆的能量传递过程。

### 参考文献

- [1] 干福熹. 玻璃的光学与光谱性质[M]. 上海:上海科学技术出版社,1992.
- [2] 干福熹,邓佩珍. 激光技术[M]. 上海:上海科学技术出版社,1996.
- [3] WANG Qian, YANG Bin, ZHANG Yue-pin, *et al.* High light yield Ce<sup>3+</sup>-doped dense scintillating glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **581**: 801-804.
- [4] WANG Yong-chao, XIA Hai-ping, ZHANG Jian-li, *et al.* Fabrication and spectral properties of Tm<sup>3+</sup>-doped GeO<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O glasses[J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2011, **22**(2): 232-236.  
王勇超,夏海平,章践立,等. Tm<sup>3+</sup>掺杂 GeO<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 玻璃的制备与光谱特性[J]. 光电子·激光, 2011, **22**(2): 232~236.
- [5] ZHU Li-gang, ZUO Cheng-gang, LUO Zhi-wei, *et al.* Photoluminescence of Dy<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup>: SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiF-CaF<sub>2</sub> glasses[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, **405**(21): 4401-4406.
- [6] ZUO Cheng-gang, LU An-xian, ZHU Li-gang. Luminescence of Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> ion in lithium-barium-alumin-silicate oxyfluoride glasses[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2010, **175**(3): 229-232.
- [7] SUN Xin-yuan, HUANG Shi-ming, GU Mu, *et al.* Luminescence properties of silicate glass doped with Dy<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, **36**(4): 526-530.  
孙心媛,黄世明,顾牡,等. Dy<sup>3+</sup>和 Tb<sup>3+</sup>掺杂硅酸盐玻璃的发光性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, **36**(4): 526-530.
- [8] YANG Bin, WANG Qian, XIA Hai-ping, *et al.* Energy transfer mechanisms of Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> doped scintillating glasses with high [Gd<sub>(1-x)</sub>Lu<sub>x</sub>]<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, **40**(5): 168-173.  
杨斌,王倩,夏海平,等. 铈/铽掺杂高钆镨闪烁玻璃能量传递机理[J]. 中国激光, 2013, **40**(5): 168-173.
- [9] TSUBOI T. Optical properties of Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>-codoped borosilicate glass [J]. *European Physical Journal-Applied Physics*, 2004, **25**(2): 95-101.
- [10] ZU Cheng-kui, CHEN Jie, CHEN Jiang, *et al.* Effect of Tb<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup> on the luminescence properties of silicate glasses [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2001, **29**(5): 1-5, 37.  
祖成奎,陈洁,陈江,等. Tb<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>对硅酸盐发光玻璃发光性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2001, **29**(5): 1-5, 37.
- [11] XU Xing-chen, ZHOU Ya-xun, WANG Sen, *et al.* Near-infrared emission and energy transfer mechanism of Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped tellurite glasses[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(9): 1028-1035.  
徐星辰,周亚训,王森,等. Tm<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>共掺磷酸盐玻璃的近红外发光及能量传递机理[J]. 光子学报, 2012, **41**(9): 1028-1035.
- [12] 姜中宏,刘粤惠,戴世勋. 新型光功能玻璃[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- [13] HE Wei, ZHANG Yue-pin, WANG Jin-hao, *et al.* Luminescence properties of terbium doped oxyfluoride tellurite glasses[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, **60**(4): 042901.

- 何伟,张约品,王金浩,等.  $Tb^{3+}$  掺杂的氟氧磷酸盐玻璃发光性能[J]. 物理学报, 2011, **60**(4): 042901.
- [14] WANG Sheng, QIAN Qi, ZHANG Qin-yuan, *et al.*  $Gd^{3+}$  sensitized  $Tb^{3+}$  doped scintillating silicate glasses[J]. *Journal Inorganic Materials*, 2009, **24**(4): 773-777.  
王胜, 钱齐, 张勤远, 等.  $Gd^{3+}$  为敏化剂的掺  $Tb^{3+}$  硅酸盐闪烁玻璃[J]. 无机材料学报, 2009, **24**(4): 773-777.
- [15] ZHOU Wei, LU Shu-chen. Preparation and luminescent properties of nanocrystalline  $ZrO_2: Dy^{3+}$  [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(10): 2018-2023.  
周巍, 吕树臣. 纳米晶  $ZrO_2: Dy^{3+}$  的制备与发光性质研究[J]. 光子学报, 2008, **37**(10): 2018-2023.
- [16] SONG Guo-li, LIANG Hong. Preparation and photoluminescence investigation of Terbium-doped Zinc Oxide nanocrystalline[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(10): 1589-1592.  
宋国利, 梁红.  $ZnO: Tb^{3+}$  纳米晶的制备及发光性能研究[J]. 光子学报, 2006, **35**(10): 1589-1592.
- [17] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1953, **21**(5): 836-850.
- [18] 许少鸿. 固体发光[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- [19] 张思远. 稀土离子光谱学—光谱性质和光谱理论[M]. 北京: 科学出版社, 2008.