

长波紫外激发下的三基色发光玻璃

刘自军 杨旅云 戴能利 李进延[†]

(华中科技大学, 武汉光电国家实验室, 光电子科学与工程学院, 武汉 430074)

(2010年7月10日收到; 2010年8月4日收到修改稿)

报道了一种新的可用长波紫外有效激发的三基色发光玻璃. 这种三基色荧光玻璃样品是在相同硅硼酸盐基质中掺杂 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 以及 Eu^{2+} 并采用熔融法制备出的. 其中 Mn^{2+} , Tb^{3+} , Eu^{2+} 作为激活离子, Ce^{3+} 作为敏化剂向激活离子提供能量. 由于敏化剂的加入使这种三基色发光玻璃在长波紫外激发下获得了很强的荧光. 同时文中讨论了基质中 Al 在增强荧光中的作用以及离子间的能量传递过程和离子价态的控制.

关键词: 三基色发光, 能量传递, 长波紫外, 发光玻璃

PACS: 78.55. Qr, 76.30. Kg, 32.30. Jc, 71.55. Jv

1. 引言

与传统照明光源相比, 被誉为第 4 代照明光源的白光 LED 有许多优点, 如体积小、能耗少、响应快、寿命长、无污染等, 因此有着显著的节能前景和庞大的未来照明市场^[1-3]. 此外, 传统的照明和显示材料是基于电激发汞蒸汽产生的 254 nm 紫外光来激发灯管内壁荧光材料发光的. 由于汞元素本身会造成严重的环境污染, 并且 254 nm 紫外线对人体本身也有伤害, 因此进入 21 世纪以来主要的白光光源由黄色荧光粉与蓝光 LED 混合而成, 器件的发光颜色随驱动电压和荧光粉涂层厚度的变化而变化, 色彩还原性差, 显色指数低, 并且基于蓝光 LED 的光转换材料的吸收峰要求在 420—470 nm, 能满足这一要求的荧光材料非常少^[4-6]. 对于长波紫外激发来说, 一方面对人体无害对环境无污染, 另一方面色彩不受光源的本身颜色的影响显色指数高.

相对荧光粉来说发光玻璃是一类更重要的荧光材料, 因为他具有很多荧光粉无法实现的优点, 比如易于形成各种形状、价格低廉、优良的透明性等等^[7-9]. 这将大大降低照明系统的工艺复杂程度和生产成本. 因此, 发光玻璃在照明和显示领域将有很好的应用前景. 但前几年的研究很多学者主要选择了磷酸盐或硼酸盐作为玻璃基质, 主要是考虑了稀土离子和过渡金属离子在这几种玻璃基质中

的溶解度相对较大, 易实现较大的掺杂量, 以提高荧光强度. 但这几种玻璃基质由于本身固有的性质导致化学稳定性差和物理性能差^[3,4], 不适合应用于环境条件比较苛刻的地方. 近几年来不少学者研究了性能很稳定的硅硼酸盐玻璃体系^[1,6,10], 在这种体系中实现了荧光发射但由于声子能量高稀土溶解度较低等因素的影响, 这种发光玻璃的荧光效率比较低.

本文综合考虑了发光玻璃的化学与物理的稳定性, 选择了在硅硼酸盐玻璃中利用能量传递来提高荧光效率实现三基色发光. 在相同基质的情况下通过共掺 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 实现较强的红光发射, 共掺 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 实现强的绿光发射, 单掺 Eu^{2+} 实现强的蓝光发射. 这种在单一基质中实现三基色发光解决了不同基质混合存在的相互间颜色再吸收和配比调控问题, 在实验中通过促进能量传递和控制离子价态实现了预期的效果获得了较强的荧光发射.

2. 实验

2.1. 发光玻璃样品的制备

本实验所有样品都是采用熔融法制备. 基质组成为 $48.2 \text{ SiO}_2 - 10.4 \text{ B}_2\text{O}_3 - 18.9 \text{ BaO} - 8.9 \text{ ZnO} - 3.7 \text{ ZrO}_2 - 7.3 \text{ Na}_2\text{O} - 0.4 \text{ Gd}_2\text{O}_3 - 0.03 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$, 其中文章中各组分的浓度含量都是百分摩

[†] 通讯联系人. E-mail: ljy@mail.hust.edu.cn

尔分数(mol%),下文中将以SiB来代替这一复杂的基质.所用原料为分析纯的 SiO_2 , H_3BO_3 , BaCO_3 , ZnO , ZrO_2 , Na_2CO_3 , Gd_2O_3 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 以及 Tb_4O_7 , CeO_2 , MnCl_2 , Eu_2O_3 .按化学计量比准确称取所需的各原料,然后放在玛瑙研钵中充分研磨均匀,再装入刚玉或铂坩埚中,整体放入用程序控制的电阻炉中在 1500°C 熔融2h后,将熔体浇铸在预先加热的垫板上淬冷成型,为了消除样品中存在的残余应力,接着在国产的电阻炉中退火1h,退火后的样品经切割和光学抛光后做成 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的玻璃块,成为玻璃样品供测用.

2.2. 测试方法

荧光光谱和激发光谱是用Jasco FP-6500荧光光谱仪进行测定的,激发源为200 nm到750 nm连续可调的宽带光源,荧光测试范围为200 nm到900 nm.所有这些测试都是在室温环境下进行的.

3. 结果及讨论

3.1. Ce^{3+} , Al^{3+} 对 Mn^{2+} 红光发射强度的影响

图1给出了 Ce^{3+} , Mn^{2+} 共掺情况下的荧光光谱和激发光谱.图1(a)和(b)分别为316 nm和415 nm激发下的荧光光谱,图1(c)为相应样品的激发光谱,监测波长为 Mn^{2+} 的荧光605 nm. A, B, C分别代表三种不同的浓度的样品, A: $\text{SiB}: 0.12\text{Ce}^{3+} 1.5\text{Mn}^{2+} 3.75\text{Al}^{3+}$, B: $\text{SiB}: 0.12\text{Ce}^{3+} 1.25\text{Mn}^{2+} 3.125\text{Al}^{3+}$, C: $\text{SiB}: 0.12\text{Ce}^{3+} 1.0\text{Mn}^{2+} 2.5\text{Al}^{3+}$.

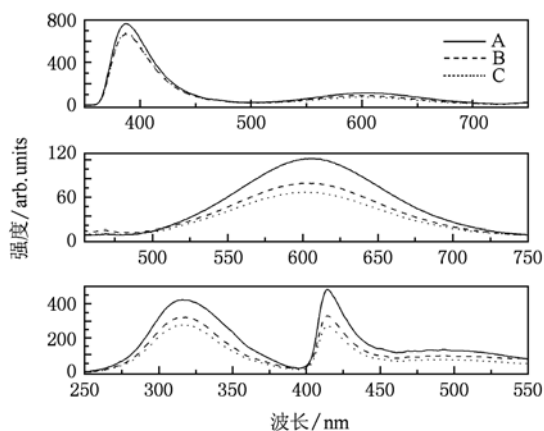


图1 不同 $\text{Mn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 浓度样品的荧光光谱 (a), (b)分别为316 nm和415 nm激发下的荧光光谱;(c)为激发光谱

图1(a)中峰值在388 nm的窄荧光峰为 $\text{Ce}^{3+} 5d-4f$ 的跃迁发射,中心波长在605 nm的宽带荧光来源于 $\text{Mn}^{2+} {}^6A_1-{}^4T_2({}^4D)$ 跃迁发射.对 Mn^{2+} 离子316 nm的光源不可能使其激发并在605 nm处产生荧光,因此这一荧光来源于 Ce^{3+} 向 Mn^{2+} 的能量传递,同时激发光谱图1(c)也证明了这一点,当监测波长为605 nm时在 Ce^{3+} 的吸收峰316 nm处有很强的峰值,另一激发峰对应于 Mn^{2+} 的特征吸收415 nm处^[11].三种不同的线型代表了三种不同的 Mn^{2+} 以及 Al^{3+} 的浓度,随着 Mn^{2+} 浓度的升高红光处的荧光峰不断增强.由于Mn的多价态性质,我们在熔制时采用了还原气氛.同时在玻璃中掺杂了 Al_2O_3 ,因为少量的 Al_2O_3 在玻璃中容易替换出玻璃网络中的Si而形成 $[\text{AlO}_4]^{-1}$ 这更有利于 Mn^{2+} 离子的存在,起到了电荷补偿的作用^[5,10].由于铝氧四面体带一个负电荷,锰为正二价,因此理论的Mn/Al比例为1/2.在硅硼酸盐玻璃网络结构中的非桥氧键不能满足稀土离子和过渡金属离子大配位数的要求,从而导致稀土离子或过渡金属离子为分享非桥氧而团簇到一起.异种离子的团簇减小了粒子之间的距离有利于能量传递的发生;而相同离子之间的团簇由于增加了能量迁移的次数,使能量更容易被缺陷俘获而浪费掉.已有很多报道Al在玻璃基质中起到分散剂的作用,加入 Al_2O_3 后提供了额外的非桥氧键使团簇的离子分散开来,增加了自由离子的浓度^[5,6,10].这就是虽然 Ce^{3+} 浓度没变而在388 nm处的荧光有所增强的原因.Al的这种增强荧光的作用不仅适用于 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共掺的样品同时也适用于 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, Eu^{2+} 以及其他稀土或过渡金属掺杂的荧光材料.

3.2. 能量传递的理论模型分析

由以上结果以及下面将要给出的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺的实验结果都表明,在这玻璃体系中发生了明显的无辐射能量传递. Ce^{3+} 是能量施主, Tb^{3+} 和 Mn^{2+} 是能量受主.

粒子之间的能量传递可用光谱分析模型进行分析.其中敏化剂和激活剂之间的共振能量传递速率可表示为Dexter^[9]公式

$$P_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a'b | H_{AB} | ab' \rangle|^2 \int g_A(E) g_B(E) dE, \quad (1)$$

其中矩阵元部分由具体作用类型以及离子间的距

离决定,最后一部分积分项表示供体发射谱和受体吸收谱的光谱重叠. 参数 $g_A(E)$ 和 $g_B(E)$ 分别表示敏化剂荧光光谱和激活剂吸收光谱面积归一化后的线型函数.

具体到偶-偶极相互作用能量传递速率可表示为

$$P_{AB} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A}{4\pi n^4 \tau_s} \int \frac{g_A(E)g_B(E)}{E^4} dE, \quad (2)$$

其中,参数 n 为样品玻璃的折射率, τ_s 为有能量传递时的供体的荧光寿命, Q_A 供体的吸收截面. 为了更简明的给出影响能量传递的因素,定义临界距离 R_0 . 在临界距离处,能量传递速率与辐射衰减速率相等. R_0 表示为

$$R_0^6 = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A}{4\pi n^4} \int \frac{g_A(E)g_B(E)}{E^4} dE, \quad (3)$$

则能量传递效率就可表示为

$$\eta_{et} = \frac{P_{AB}}{P_{AB} + \frac{1}{\tau_s}} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6}. \quad (4)$$

即能量传递效率只与临界距离和实际离子之间的距离有关,在离子之间距离减小时能量传递效率将迅速增加. 根据方程(4)当粒子间距 R 减小时,能量传递效率 η_{et} 就会增加. 因此在 Ce^{3+}/Mn^{2+} 共掺的试验中适当增加 Mn^{2+} 的含量或加入适量 Al_2O_3 都是使自由态的 Mn^{2+} 离子数增加从而减小供体与受体之间的距离来提高能量传递的效率. 从方程(2)还可以清楚的看出,只要供体的荧光谱和受体

的吸收光谱有一定的重合就一定会有能量传递. 本实验中 Ce^{3+} 的荧光谱和 Mn^{2+} 的吸收光谱有很大一部分重叠,这是本实验实现能量传递的前提.

3.3. Ce^{3+}, Tb^{3+} 之间的能量传递和 Tb^{3+} 之间的交叉弛豫对绿色发光强度的影响

Tb^{3+} 离子是绿色发光玻璃中极为常见的激活剂掺杂离子,但由于电子跃迁规律的限制, Tb^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁吸收带很窄而且吸收截面比较小,相应的荧光效率就比较低^[5,6]. 为了提高 Tb^{3+} 的绿色发射强度我们采用 Ce^{3+}/Tb^{3+} 共掺的方案,利用 Ce^{3+} 来向 Tb^{3+} 传递能量,大大增强了 Tb^{3+} 的荧光. 图 2 (a) 为 Ce^{3+}/Tb^{3+} 共掺样品的激发光谱,监测波长为 Tb^{3+} 的特征发射荧光 550nm. 以及荧光光谱图 2 (b), 激发波长为 Ce^{3+} 的特征吸收峰 320 nm. 对应样品中 Ce^{3+} 的掺杂浓度恒定为 0.1, Tb^{3+} 的掺杂浓度由 1.5 变化到 1.0 和 0.5, 分别对应于样品 A, B, C 如图 2 所示.

根据参考文献与上述光谱发现, Ce^{3+} 的发射光谱与 Tb^{3+} 的激发光谱在 350—385 nm 范围内有很大的光谱重叠,因此根据(2)式 Ce^{3+}/Tb^{3+} 之间在这一玻璃体系中肯定会实现高效的能量传递,这在体系中 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 之间的能量传递提供了很好的条件. 由图 2(a), 样品在监测波长为 550 nm 下的激发谱曲线可以看出,本实验样品中 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 有很强的能量传递. 因为 320 nm 是 Ce^{3+} 的本征吸收峰,而 Tb^{3+} 对 320 nm 的光很不敏感. 图 2 (b) 为在

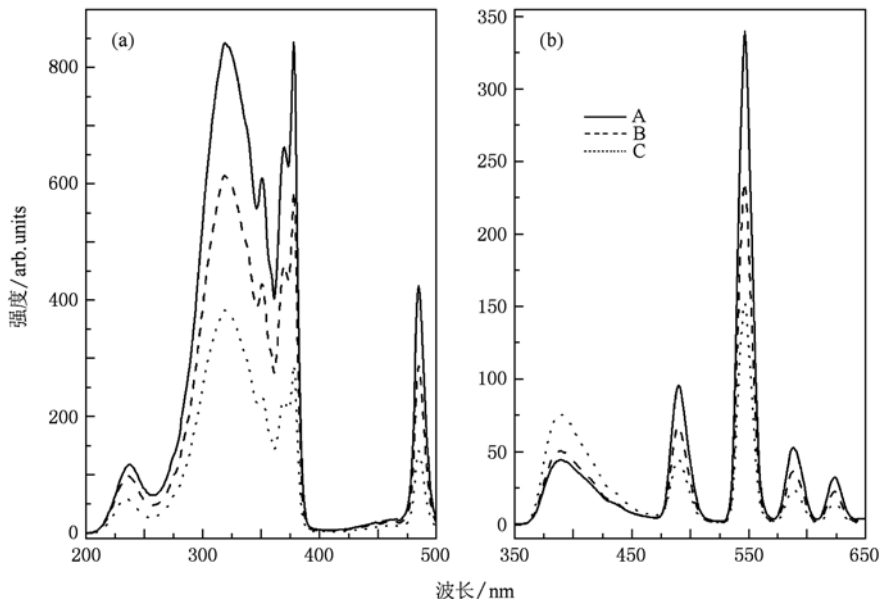


图 2 不同 Tb^{3+} 浓度下样品的激发光谱(a)和荧光光谱(b)

320 nm 激发下的荧光光谱, Ce^{3+} 的发射强度在 350—420 nm 波长范围内随着 Tb^{3+} 浓度的增加而减弱, 正好相反 Tb^{3+} 的荧光强度逐渐增加. 很明显 Ce^{3+} 吸收能量后, 高效地传递给 Tb^{3+} , 增强了 Tb^{3+} 的发光强度, 而且随着 Tb^{3+} 浓度的增加 Ce^{3+}/Tb^{3+} 之间粒子间距随之减小, 从而促进了能量传递, 使 Ce^{3+} 的荧光减弱. 当 Ce^{3+} 从基态 7F_0 能级激发到 5d 态时, 激发态 5d 的能量直接无辐射共振传递到 Tb^{3+} 的 5D_3 和 5D_4 能级; Tb^{3+} 的 5D_3 能级的能量又通过交叉弛豫迅速传递到 Tb^{3+} 的 5D_4 能级, 由 5D_4 能级跃迁到 7F_0 能级, 产生 Tb^{3+} 离子的特征发射^[4-6]. 同时由于能量传递的关系, 本身进行自发辐射的 Ce^{3+} 离子相反的就会越来越少, 从而导致了 350—420 nm 波长范围内的宽带发射越来越弱, 这一点在图 2(b) 中可以十分明显的看出. 所以说 Ce^{3+} 是 Tb^{3+} 发光的极好的敏化剂^[6,13].

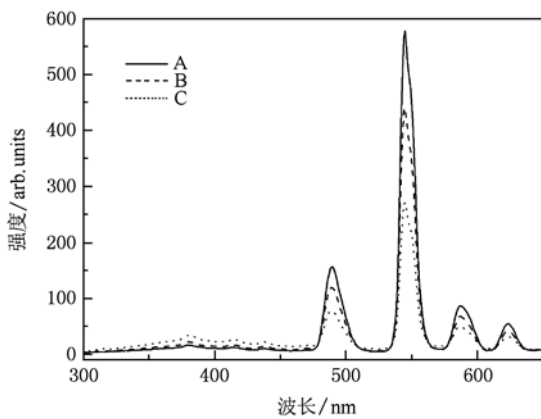


图 3 在 238 nm 激发下不同 Tb^{3+} 浓度样品的荧光光谱

由图 3 可以看出, Tb^{3+} 的浓度分别为 1.5, 1.0, 0.5, Ce^{3+} 的浓度为 0.1 恒定的样品 A, B, C, 在 238 nm 激发下的荧光光谱存在 488, 545, 587 和 624 nm 处四个荧光峰, 它们分别属于 Tb^{3+} 的 $^5D_4(^7F_J (J = 6, 5, 4, 3))$ 的跃迁. 在 Tb^{3+} 的发射谱中, 位于 543 nm 左右的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 发射峰是最强的, 这是因为 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的能级跃迁属于电偶级和磁偶级允许跃迁. 同时, 在 350—490 nm 的光谱范围内, 一些很弱的蓝色和近紫外发射对应于 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J (J = 6, 5, 4, 3)$ 跃迁也能观察到. 但当 Tb^{3+} 浓度增加时, Tb^{3+} 离子之间的间距减小, 5D_3 的发射很容易通过 $^5D_3 (Tb^{3+}) + ^7F_0 (Tb^{3+}) \rightarrow ^5D_4 (Tb^{3+}) + ^7F_6 (Tb^{3+})$ 交叉弛豫过程产生浓度猝灭^[4-6,14]. 即当玻璃中 Tb^{3+} 的含量达到一定值时, 一个激活的 Tb^{3+} 离子从 5D_3 能级

跃迁至 7F_0 能级, 释放出的能量被另一个未激活的 Tb^{3+} 离子吸收, 使其从基态 7F_0 跃迁至 5D_4 能级, 随后产生 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 跃迁发射. 如图 3 所示, 随着 Tb^{3+} 掺杂量的增加, 蓝色荧光发射逐渐减弱, 而绿光发射逐渐增强.

Ce^{3+}/Tb^{3+} 共掺的试验中, Ce^{3+} , Tb^{3+} 之间以及 Tb^{3+} 的 5D_3 , 5D_4 之间的能量传递都是偶-偶极相互作用, 即可用方程 (4) 对荧光的增强和能量传递效率进行解释. 随着 Tb^{3+} 浓度的增加非团簇的 Ce^{3+}/Tb^{3+} 离子数量相应增加, 导致了 Ce^{3+}/Tb^{3+} 之间的距离 R 减小, 从而促进了能量传递提高了荧光强度. 相同原理 Tb^{3+} 浓度的增加也减小 Tb^{3+} 本身之间距离, 促进了交叉弛豫能量传递效率提高了 5D_4 的荧光强度, 抑制了 5D_3 的发射.

3.4. 光学碱度对离子价态及发光强度的调节

在本实验中虽然 Ce^{3+} 也可作为蓝色荧光的发光离子, 但考虑到 Ce^{3+} 的发光大部分集中在紫外区域, 且人眼对此区域的敏感度又比较低, 而 Eu^{2+} 离子的发光则更集中在可见光蓝光区域, 因此我们选用 Eu^{2+} 作为蓝光的发光中心^[1,15].

图 4 给出了两种情况下 Eu 的荧光光谱. 因为在高温下 Eu 更倾向于三价态, 而 Eu^{3+} 的荧光集中在 600 nm 以后的红光范围. 因此本实验采用了还原气氛以及控制玻璃的光学碱度或添加还原剂的方法来强制使 Eu 处于 Eu^{2+} 状态.

光学碱度定义为氧化物介质对于 O^{2-} 离子的平均电子施给能力. Duffy 和 Ingram 为研究玻璃等非晶态体系的碱度提供了一条新的途径, 该方法所用计算光学碱度 A 的公式为^[16]

$$A = X_A/\gamma_A + X_B/\gamma_B + \dots \quad (5)$$

式中 X_A, X_B, \dots 表示介质所含阳离子 A^{a+}, B^{b+} 的摩尔分数, γ_A, γ_B 为相应的碱度调节参数, 可以查表得到.

图 4(a) 中样品 A, B, C 对应的 Na^+ 离子含量由 1.3, 3.3 到 5.3, 根据光学碱度理论 Na^+ 离子的摩尔分数减小, 对应的 A 相应的减小. 在具有较低光学碱度的玻璃中有利于 Eu 离子处于二价状态. 从图 4(a) 中可以看出随着光学碱度的降低蓝光强度有明显的增强, 而对应的红光则有所减弱, 这也证明了随着光学碱度的减小 Eu^{3+} 向 Eu^{2+} 转化.

通过改变基质的光学碱度使 Eu^{2+} 在玻璃体系中占据了主导地位, 但仍然有很多 Eu^{3+} 的存在. 因此我们通过降低光学碱度和添加还原剂相结合的

方法来达到实验目的^[8,16]. 图 4(b) 中样品 A, B, C 对应的 $\text{Sn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 含量相互变化为 6/4, 4/6, 2/8, 即增加 Sn^{2+} 的同时减小 Mg^{2+} 并保持总量不变. 在这变化中, Mg^{2+} 的减少降低了光学碱度而 Sn^{2+} 的增

加又增强了还原性, 这两方面的影响使 Eu^{2+} 的蓝光发射强度猛烈的增强, 同时 Eu^{3+} 的红光发射已基本可以忽略. 如图 4(b) 所示, 600 nm 以后的红光荧光峰已非常弱.

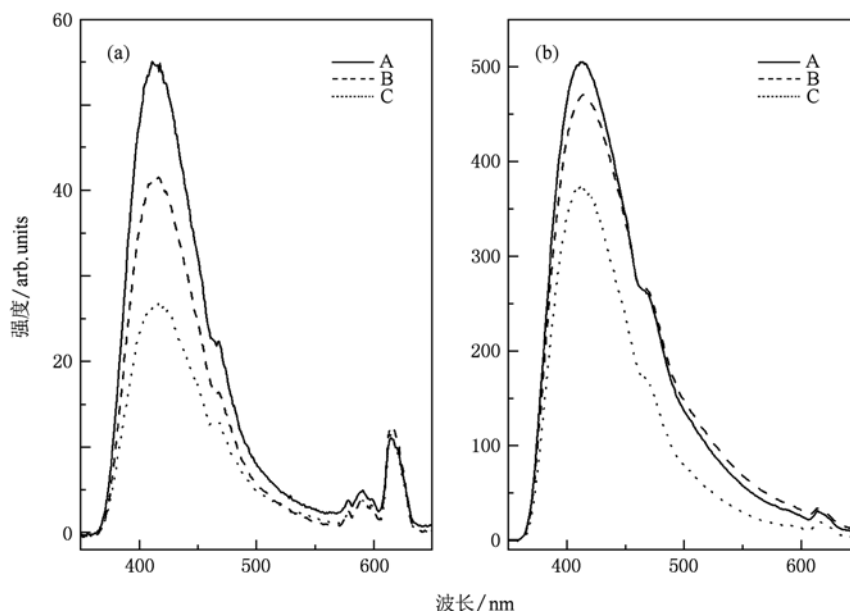


图 4 不同光学碱度下 Eu 的荧光光谱 (a) Na^+ 离子含量变化; (b) $\text{Sn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 含量变化

4. 结 论

本文采用熔融法在 SiB 基质中制备了 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共掺的红色发光玻璃, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺的绿色发光玻璃以及 Eu^{2+} 单掺的蓝色发光玻璃. 通过调节玻璃基质的性质以及离子掺杂量实现了很强的三

基色荧光. 并通过能量传递提高了荧光效率. 讨论了 Al 增强发光的机理, 实现了 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 离子间高效能量传递, 证明了光学碱度对离子价态的控制. 由于在长波紫外激发下的强荧光和玻璃的高稳定性, 这种发光玻璃在显示、照明、太阳能聚焦以及恶劣环境中具有潜在的应用价值.

- [1] Sun X Y Y, Zhang J H, Zhang X, Lu S Z, Wang X 2007 *J. Lumin.* **122** 955
- [2] Jayasimhadri M, Jang K, Lee H, Chen B, Yi S, Jeong J 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 3105
- [3] Chen D P, Miyoshi H, Akai T, Yazawa T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 231908
- [4] Liu W, Chen D P, Miyoshi H, Kadono K, Akai T 2005 *Chem. Lett.* **34** 1176
- [5] Silversmith A J, Boye D M, Brewer K S, Gillespie C E, Lu Y, Campbell D L 2006 *J. Lumin.* **121** 14
- [6] Yang L Y, Yamashita M, Akai T 2009 *Opt. Express* **17** 6688
- [7] Babu P, Jang K H, Kim E S, Shi L, Seo H J, Lopez F E, Rodriguez-Mendoza U R, Lavin V, Vijaya R, Jayasankar C K, Moorthy L R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 013516
- [8] Luo Q, Qiao X, Fan X, Yang H, Zhang X, Cui S, Wang L, Wang G 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 043506
- [9] Gouveia-Neto A S, Bueno L A, do Nascimento R F, da Silva E A, da Costa E B, do Nascimento V B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 091114
- [10] Liu S, Zhao G, Lin X, Ying H, Liu J, Wang J, Han G 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 2725
- [11] Yang Z P, Liu Y F, Wang L W, Yu Q M, Xiong Z J, Xu X L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 546 (in Chinese) [杨志平、刘玉峰、王利伟、余泉茂、熊志军、徐小岭 2007 物理学报 **56** 546]
- [12] Dexter D C 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 836
- [13] Zhang J C, Parent C, le Flem G, Hagenmuller P 1991 *J. Solid State Chem.* **93** 17
- [14] Liu X Z, Wang Z K, Wang X J 1989 *Acta Phys. Sin.* **38** 430

(in Chinese) [刘行仁、王宗凯、王晓君 1989 物理学报 **38** 430]

Phys. Sin. **58** 1257 (in Chinese) [王志军、李盼来、王颖、杨志平、郭庆林 2009 物理学报 **58** 1257]

[15] Wang Z J, Li P L, Wang Y, Yang Z P, Guo Q L 2009 *Acta*

[16] Duffy J A, Ingram M D 1976 *J. Non-Cryst. Solids* **21** 373

Tri-color luminescence glass under long-wavelength ultraviolet excitation

Liu Zi-Jun Yang Lü-Yun Dai Neng-Li Li Jin-Yan[†]

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, College of Optoelectronic Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 10 July 2010; revised manuscript received 4 August 2010)

Abstract

In this paper we report on a new kind of tri-color luminescence glass which can be excited efficiently by long-wavelength ultraviolet. These samples are prepared by melting silicon-borate raw material co-doped with $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ and Eu^{2+} , respectively. Among these doped ions, Mn^{2+} , Tb^{3+} and Eu^{2+} are activators and Ce^{3+} is sensitizer. Because the sensitizer can provide energy for activator so the intense tri-color luminescence can be obtained by long-wavelength ultraviolet excitation. At the same time, the role of Al in the fluorescence enhancement, the energy transfer process, and the control of the ions valence are discussed.

Keywords: tri-color luminescence, energy transfer, long-wavelength ultraviolet, luminescent glass

PACS: 78.55.Qr, 76.30.Kg, 32.30.Jc, 71.55.Jv

[†] Corresponding author. E-mail: lji@mail.hust.edu.cn