

铈铕共掺高钆氧化物玻璃的发光性能 及能量传递效应*

沈应龙¹⁾²⁾ 唐春梅¹⁾²⁾ 盛秋春¹⁾²⁾ 刘双¹⁾²⁾ 李文涛¹⁾²⁾
王龙飞¹⁾²⁾ 陈丹平^{1)†}

1) (中国科学院上海光学精密机械研究所, 高功率激光单元技术研发中心, 上海 201800)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2012年12月28日收到; 2013年1月31日收到修改稿)

在还原气氛下, 采用高温熔融法制备了 $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺的高钆氧化物玻璃. 荧光性能测试显示, Ce^{3+} 能够有效地敏化 Eu^{2+} 的发光, 使 Eu^{2+} 的发光强度增强了 2.3 倍; 测试对比了 Ce^{3+} 发光的荧光寿命随 Eu^{2+} 的掺入前后的变化情况, 计算得出 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的能量传递效率可达 61.5%, 并进一步探讨了其能量传递机理. 研究表明: 在高钆氧化物玻璃中, 采用 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 共掺的方法可有效地增强 Eu^{2+} 的发光性能和闪烁性能.

关键词: 发光玻璃, 能量传递, 荧光寿命

PACS: 78.70.Ps, 78.55.Qr, 34.50.Ez

DOI: 10.7498/aps.62.117803

1 引言

Eu^{2+} 在晶体 (荧光粉) 及玻璃等各种不同材料中, 均能吸收紫外-可见光并依基质作用的不同而在蓝-红色的不同波段表现出强烈的发光, 因而在 LED 照明领域具有广泛的应用前景^[1-3]. 另一方面, 高钆氧化物玻璃由于有着较高的密度, 同时多种激活离子均能在其中表现出良好的闪烁能力, 因而成为目前闪烁玻璃中最有应用前景的玻璃体系之一^[4-6]. 相比于 Ce^{3+} , 掺 Eu^{2+} 的高钆玻璃虽然荧光寿命较长, 但其发射峰值波长更接近高能射线测使用的光电倍增管 (PMT) 和硅光二极管 (PD) 的探测敏感波长, 因此, 在对时间分辨要求不高的领域更加适用. 但无论单掺 Ce^{3+} 还是 Eu^{2+} 的高钆氧化物玻璃仍然存在着光产额低、高浓度掺杂时的浓度猝灭等问题, 制约着这一技术的应用和推广.

与晶体基质相比, 玻璃基质因其工艺简单、成本低廉、易于制备成型等优点受到了广泛关注; 然

而同时也存在着发光强度较低的问题. 大量的相关研究针对增强 Eu^{3+} 在玻璃中的发光强度这一目标, 从各种角度探讨了不同组份、处理工艺等条件的影响. 由于浓度猝灭效应的存在, 单靠增加掺杂浓度的手段无法增强 Eu^{2+} 在玻璃中的发光. 事实上在其他掺杂不同稀土离子、不同基质的玻璃中类似的问题也同样存在^[7]. 有一种方法是添加 Al^{3+} 来提高掺杂浓度^[8]. 另外的一种有效手段则是通过共掺敏化离子的能量传递效应来增强激活离子的发光强度. 例如石英玻璃光纤中 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ ^[9], 以及纳米粉体 YAG 中 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递^[10]. 就 Eu^{2+} 而言, 在国内外大量的荧光粉的研究中, 也有很多涉及了 Ce^{3+} 同 Eu^{2+} 之间的能量传递, 但是在玻璃基质中, 仅有刘自军等报道过铈铕共掺的工作, 尽管该论文研究了 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递现象, 但并没有发现 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 也存在有能量传递效应^[11]. 我们研究了 Ce^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , V^{5+} , Eu^{3+} 等多种离子在高硅氧玻璃中的发光, 发现了 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow$

* 国家自然科学基金 (批准号: 51272262, 50911140475) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: dpchen2008@yahoo.com.cn

Tb^{3+} 等多种能量传递现象^[12-14], 但是, 没有观察到 Ce^{3+} - Eu^{2+} 间有明显的能量转换效应, 尽管 Ce^{3+} 的发射谱与 Eu^{2+} 的激发谱在玻璃中也存在着部分重叠^[3]. 在玻璃中要实现 Ce^{3+} - Eu^{2+} 间的能量转化有一定的难度.

钆离子在异核稀土离子间的能量传递过程中, 常常表现出独特的作用^[15]. 晶态发光材料中, 敏化离子吸收的紫外辐射先将能量传给 Gd^{3+} 次晶格, 然后, Gd^{3+} 次晶格再将能量传递给激活离子, 产生发光. 高钆玻璃中大量的 Gd^{3+} 离子也许能发挥在晶体材料中同样的作用, 为我们提供一个在玻璃中产生 Ce^{3+} - Eu^{2+} 间的能量交换的机会. 为此, 我们在 CO 还原气氛中, 采用熔融法制备了一组高钆氧化物玻璃样品, 并且对其吸收、激发、发射光谱以及荧光寿命进行了测试和分析, 探讨了 $Ce^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ 在高钆玻璃中的能量传递过程.

2 实验

使用套坩埚法, 将盛放有混合均匀的玻璃原料的小氧化铝坩埚放入装有石墨粉的大氧化铝坩埚中, 再盖上氧化铝盖来获得 CO 还原气氛. 玻璃熔融温度为 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 30 min; 然后将玻璃液快速取出倾倒在预先加热至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的铁板上成型; 随后将

成型的玻璃置于 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的退火炉中保温 1 h, 然后随炉冷却. 将退火处理后的玻璃样品切割、抛光为 $7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 1\text{ mm}^3$ 大小的玻璃片供测试使用.

各个样品均基于组成为 $15\text{ SiO}_2 \cdot 25\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{ Gd}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{ B}_2\text{O}_3$ 的基质玻璃, 额外单掺 1 wt% CeO_2 、单掺 2 wt% CeO_2 、单掺 1 wt% Eu_2O_3 、单掺 2 wt% Eu_2O_3 以及共掺 1 wt% CeO_2 和 1 wt% Eu_2O_3 , 分别标记为 G_C , G_{2C} , G_E , G_{2E} , G_{CE} . 在熔融过程中掺入的 Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 分别被还原为 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} .

使用 JASCO V-570 光谱仪测量样品的吸收光谱, 使用 JASCO FP-6500 光谱仪测量样品的激发、发射光谱, 应用 Edinburgh Instruments FLSP 920 光谱仪并配合 H_2 nF900 光源测量了样品的荧光寿命.

3 结果及分析

单掺样品 G_C 和 G_E 的吸收光谱如图 1(a) 所示. 尽管 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 各自吸收都是来源于 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁, 并且 G_C 和 G_E 的最大吸收位置都在 343 nm 附近, 但是, Eu^{2+} 的吸收带很宽, 吸收边明显移向长波方向. Ce^{4+} 的吸收峰应位于 240 nm 附近, 而 Eu^{3+} 的吸收峰应位于 393 nm 附近^[16]. 并且 Eu^{3+} 的吸收和发光是属于 $f-f$ 跃迁, f 电子位于内层轨道, 受环境的影响较小, 通常在玻璃中会表现出窄带吸收

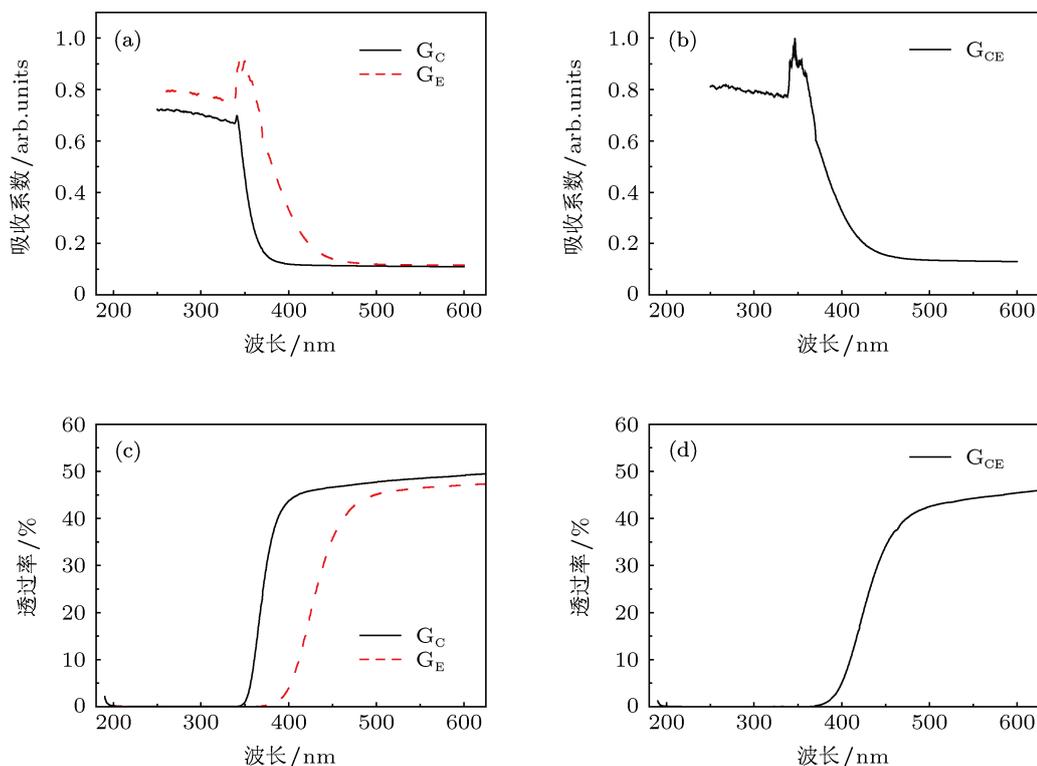


图 1 G_C , G_E 和 G_{CE} 试样的吸收光谱和透射率曲线

和发光, 完全不同于 Eu^{2+} 的宽带吸收和发光, 所以, 如果玻璃中有 Eu^{3+} 的存在, Eu^{2+} 的宽带吸收将无法掩盖 Eu^{3+} 的吸收峰. Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 二者的吸收均未在图中出现, 可见在还原气氛的熔制过程中, Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 已经基本转换为 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} . 图 1(b) 所示的是共掺样品 G_{CE} 的吸收光谱, 在大部分波长范围内都同 G_{E} 的谱线基本一致, 这是由于 G_{E} 的吸收边波长更长, 几乎将 G_{C} 的谱线全部掩盖. 但 G_{CE} 在 343 nm 附近的吸收峰, 可以看出是 G_{C} 与 G_{E} 在此处的峰相叠加的效果, 说明掺入的 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 均对 G_{CE} 的入射光的吸收发挥了作用. 图 1(c) 和 (d) 是以上各样品相对应的透过率曲线, 与各自的吸收谱相符合.

单掺 Ce^{3+} 的 G_{C} 和 $\text{G}_{2\text{C}}$ 样品的激发和发射光谱如图 2 所示, 为了便于比较, 本图及以下激发/发光光谱均以 G_{CE} 玻璃的发光强度为 1 进行了归一化处理. 单掺 Ce 的样品的激发表现出一个明显的峰包, 最高激发峰位置在 343 nm, 而发光峰在 409 nm 处, 这是玻璃中典型的 Ce^{3+} 离子的 $4f \leftrightarrow 5d$ 迁移, 同样反映了熔融过程的还原气氛将 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} . 可以看出 $\text{G}_{2\text{C}}$ 中虽然含有更多的 Ce^{3+} , 但是在发光强度上反而比 G_{C} 更低. 这是由于浓度猝灭的原因.

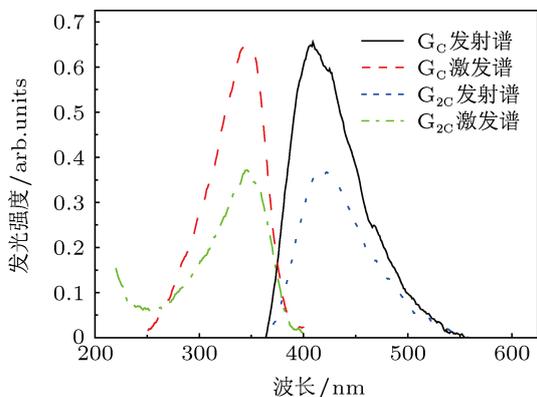


图 2 G_{C} 和 $\text{G}_{2\text{C}}$ 试样分别在 409 nm 处监测的激发谱和 343 nm 激发下的发射光谱

图 3 显示的是单掺 Eu^{2+} 的 G_{E} 和 $\text{G}_{2\text{E}}$ 样品的激发和发射光谱. 与 Ce^{4+} 一样, Eu^{3+} 也在熔融过程中被还原成为 Eu^{2+} , 并表现出位于 471 nm 的强 $4f \leftrightarrow 5d$ 跃迁发光. 相比于 Ce^{3+} , Eu^{2+} 具有更大的原子序数和电子云密度, Nephelantetic 红移效应^[17] 导致了 Eu^{2+} 的吸收和荧光峰比 Ce^{3+} 明显的红移, 而且由于 5d 电子层处于外层, 对于外界变化非常敏感, 因此, 这一效应更加明显. 从图中可以看到,

Eu^{2+} 的激发谱显得非常宽而平坦, 与图 1(a) 中 G_{E} 的宽吸收带缓慢上升相符合; 看上去是由两个峰包所组成, 形成一个近似平顶的激发宽带, 两个小峰的位置分别位于 345 nm 和 390 nm. 前一个小峰与 G_{C} 和 $\text{G}_{2\text{C}}$ 的非常接近, 也与图 1 的吸收峰值位置基本一致; 后一个激发峰位置接近紫外发光二级管 (LED) 的波长, 因此, 该玻璃完全可以用于 LED 激发的蓝色发光材料. 可以看到在 G_{C} 发射谱的峰值 409 nm 处, Eu^{2+} 的激发谱的强度仍然非常高, 即此二条谱线有非常大的重叠区间. 通常, 在共掺发光活性离子的玻璃中, 一种离子的发光峰如果与另一种离子的激发峰重叠, 就可能产生能量交换, 敏化剂的发射带与激活剂的激发带重叠的越多, 能量传递的效率就越高. 由于上述大面积的重叠区域的存在, 此 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共掺的样品完全具备的能量传递的这一基本条件; 同时, Gd^{3+} 离子在中间起到一个能量传递的中转作用, Ce^{3+} 就能将能量有效地传递给 Eu^{2+} , 提高其发光强度. 另外, 图 3 也显示出 $\text{G}_{2\text{E}}$ 的发光较弱, 这同样是由于浓度猝灭. 可见无论对于 Ce^{3+} 还是 Eu^{2+} 而言, 单纯靠提高浓度并不能提高样品的发光性能.

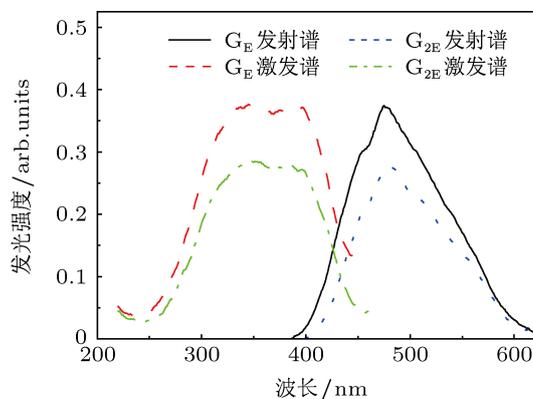


图 3 G_{E} 和 $\text{G}_{2\text{E}}$ 分别在 471 nm 处监测的激发谱和 343 nm 激发下的发射光谱

图 4 显示了 Ce 和 Eu 共掺后的样品 G_{CE} 的激发和发射光谱. G_{CE} 的激发峰在 343 nm, 尽管 G_{E} 有一个激发峰位也在同一位置, 但是, 就其形状来看, 更接近 G_{C} 玻璃的激发谱, 而完全不同于 Eu^{2+} 的激发谱, 可以认为 Ce^{3+} 的吸收是 G_{CE} 被激发的主要原因. 其发射谱的峰值位于 459 nm 处, 可以明显看出是 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 两部分谱线的叠加. 其整体发光强度是 G_{E} 的 2.9 倍. 如前所述, 由于浓度猝灭的作用, 简单的增加激活离子浓度是达不到这一效果的, 因此这一增强并不是由于 Ce^{3+} 的加入导致两

种离子发光强度简单叠加造成的, 而是由于处于激发态的 Ce^{3+} 能够通过共振传递把能量传递给基态的 Eu^{2+} , 进而将后者激发到激发态发光. 由于 $f \rightarrow d$ 跃迁非常容易受到离子所处环境影响, 因而结构无序的玻璃基质导致 G_C 和 G_E 的发射谱线都大大偏离了高斯分布. 我们按照图 2 和图 3 中 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 的发光峰形状对 G_{CE} 进行拟合处理, 两部分的峰值分别位于 406 和 465 nm 处. 分峰后 Eu^{2+} 部分的发光强度也是单掺 Eu^{2+} 的 G_E 强度的 2.3 倍. 同时 Ce^{3+} 部分比单掺时强度明显降低了, 这是由于 Ce^{3+} 作为敏化剂将能量部分传递给 Eu^{2+} 导致了自身发光的降低. 这也同样证明了 G_{CE} 的发射谱并不是 G_C 和 G_E 的简单叠加. 这一谱线已经证明了在 G_{CE} 样品中存在着 $Ce^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ 的能量传递. 在以往的基于其他基质玻璃的相关研究中, 在所能达到的掺杂浓度范围内, Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 的间距仍然不足以产生共振传递. 而在高钷氧化物玻璃中, 同其在晶体中一样, Gd^{3+} 次晶格也能够作为能量传递的一环, 将能量传递维持下去. 因而能量传递效应大大增强.

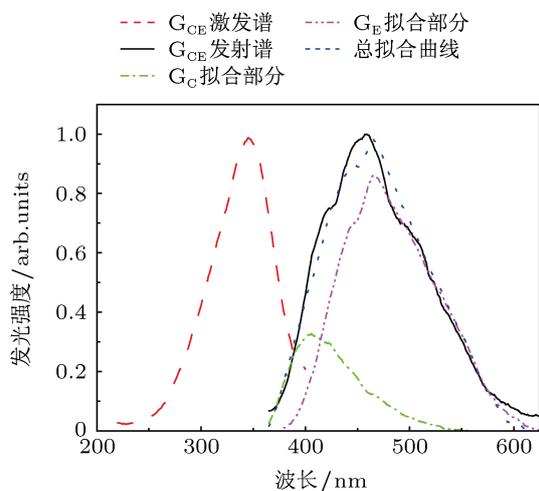


图 4 G_{CE} 试样在 459 nm 处监测的激发光谱和 343 nm 激发下的发射光谱及其拟合图线

由于 Ce^{3+} 的发光峰与 Eu^{2+} 的激发谱有较大的重叠区间, Ce^{3+} 的发光被 Eu^{2+} 吸收后的再吸收同样可增强 Eu^{2+} 的发光. 为了确认激发态的 Ce^{3+} 是通过能量传递把能量传递给基态的 Eu^{2+} , 而不是通过 Eu^{2+} 的再吸收来增强 G_{CE} 的发光, 我们测试了 Ce^{3+} 发光的荧光寿命随 Eu^{2+} 的掺入前后的变化情况. 图 5 显示了测试的结果. G_{CE} 中的 Ce^{3+} 被 343 nm 激发出的 409 nm 发光的荧光寿命, 比 G_C 明显变短. 这是因为 G_{CE} 中 Eu^{2+} 的存在, 处于

Ce^{3+} 的 $4f^65d$ 能级的电子除了直接辐射跃迁外又有将能量传给 Eu^{2+} 的另外一种可能. 而这一变化也说明了共掺样品 G_{CE} 的发射增强是源于 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 之间的共振传递, 而非后者在前者发射出的光子的激发下简单的光致发光的吸收. 对数据进行单指数拟合. G_C 中 Ce^{3+} 的荧光寿命 $\tau_C = 28.8$ ns, G_{CE} 中的荧光寿命 $\tau_{CE} = 11.1$ ns. 能量传递效率 $\eta = 1 - \tau_{CE}/\tau_C = 61.5\%$.

图 6 显示的是 G_{CE} 中的具体能量传递过程. 由于 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 的 $5d$ 轨道处于电子结构的外层, 对外界环境变化非常敏感, 因此在无序的玻璃基质

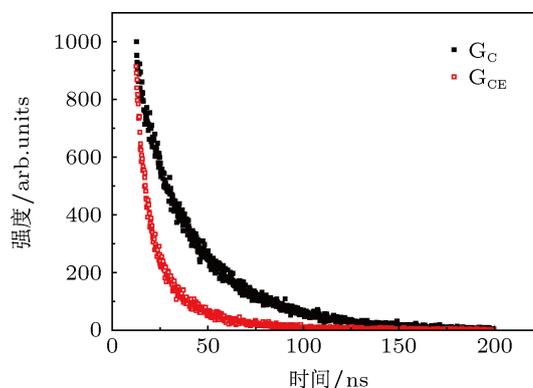


图 5 G_C 和 G_{CE} 中的 Ce^{3+} 被 343 nm 激发出的 409 nm 发光的荧光寿命衰减图

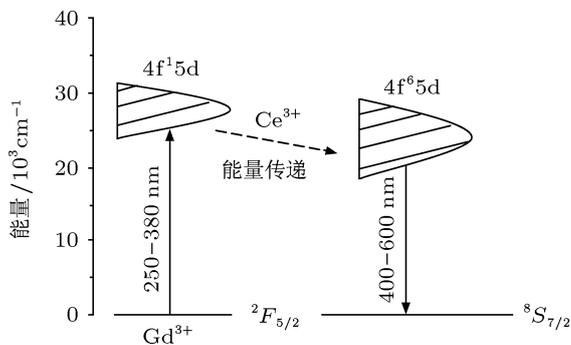


图 6 G_{CE} 中 $Ce^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ 能量传递的能级示意图

中均分裂为跨度较大的一系列能级. 其中二者有一定重叠, 但 Eu^{2+} 的 $5d$ 轨道整体略低, 且能级跨度更大. 当 G_{CE} 受到高能量紫外光子的激发时, Ce^{3+} 的 $4f$ 电子跃迁至相对较高的 $5d$ 态. 但由于 Eu^{2+} 的存在, $5d$ 态的 Ce^{3+} 电子并没有直接跃迁回 $4f$ 态并发光, 而是通过共振传递将能量转移给 Eu^{2+} 的 $4f$ 电子并将其激发至相对较低的 $5d$ 态, 然后, 在 $5d$ 态内部的各能级间通过无辐射跃迁损失部分能量, 最后产生以 471 nm 为中心的低能量宽带发光. 最

终表现为 Eu^{2+} 的发光被显著增强.

4 结论

在铈钕共掺的高钆氧化物玻璃中, 通过测试激发、发射谱线和能级寿命的变化, 明显地观测到了玻璃中 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的能量传递过程, 就我们所知, 在之前的研究中还没有相关的报道, 这是高钆氧化

物玻璃中钆离子所起到的特殊作用所导致的. 在这一基质中 Ce^{3+} 能够有效地敏化 Eu^{2+} 的发光, 使得 Eu^{2+} 的发光强度提高 2.3 倍; 荧光寿命的测试结果显示, 这一能量传递效率可达 61.5%. 另一方面, 由于 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 在高钆氧化物玻璃中均表现出较好的闪烁性能, 因此这一方法也提供了一种通过共掺离子的能量交换来增强材料闪烁性能的新的研究途径.

- [1] Stuart E B, Nathan P, Kristin A D, Zhang Z J, H T (Bert) Hintzen, Ram S, Shuji N, Steven P D 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 241106
- [2] Chiu Y C, Liu W R, Chang C K, Liao C C, Yeh S T, Jang S M, Chen T M 2010 *Journal of Materials Chemistry* **9** 1755
- [3] Chen D P, Miyoshi M, Akai T, Tetsuo Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 231908
- [4] Weerapong C, He X M, Chen D P, Shen Y L, Sheng Q C, Yu B, M Nikl, R Kucerkov, A Beitlerova, C Wanarak, A Phunpueok 2011 *Physica Status Solidi A* **208** 2830
- [5] Fu J, J M Parker, R M Brown, P S Flower 2003 *Journal of Non-Crystalline Solids* **326-327** 335
- [6] Weerapong C, Sheng Q C, Chen D P, Alena B, Martin N 2012 *Physica Status Solidi A* **209** 2578
- [7] Tomoko A, Kohei K, Zhou Q L, Chen D P, Da N, Yang L Y, Peng M Y, Meng X G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2771 (in Chinese) [赤井智子, 角野广平, 周秦岭, 陈丹平, 达宁, 杨旅云, 彭明营, 孟宪庚 2006 物理学报 **55** 2771]
- [8] Qiao Y B, Da N, Chen D P, Qiu J R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7023 (in Chinese) [乔延波, 达宁, 陈丹平, 邱建荣 2007 物理学报 **56** 7023]
- [9] L R P Kassab, F A Bomfim, J R Martinelli, N U Wetter, J J Neto, Cid B de Araújo 2009 *Appl. Phys. B* **94** 239
- [10] Heesun Y, Yong S K 2008 *Journal of Luminescence* **128** 1570
- [11] Liu Z J, Yang L Y, Dai N L, Li J Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047806 (in Chinese) [刘自军, 杨旅云, 戴能利, 李进延 2000 物理学报 **60** 047806]
- [12] Liu W, Chen D P, Tomoko A 2008 *Materials Chemistry and Physics* **109** 257
- [13] Shen Y L, Zhang Q, Cheng J M, Sheng Q C, Liu S, Li W, Weerapong C, Chen D P 2013 *Mater. Lett.* (Accepted)
- [14] Chen D P, Yang L Y, Peng M Y, Wang C, Da N, Qiao Y B, Zhou Q L, Zhu C S, Tomoko A 2006 *Journal of Rare Earths* **24** 191
- [15] Sun J Y, Du H Y, Hu W X 2003 *Solid luminescent materials* (Beijing: Chemical Industry Press) p165 269 (in Chinese) [孙家跃, 杜海燕, 胡文祥 2003 固体发光材料 (北京: 化学工业出版社) 第 165, 269 页]
- [16] Chen Y E, Hou L T 2009 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **29** 1205 (in Chinese) [陈月娥, 侯蓝田 2009 光谱学与光谱分析 **29** 1205]
- [17] R Reisfeld, L Boehm 1975 *J Non-Cryst Solid* **17** 209

Spectroscopic properties and energy transfer of $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ codoped oxide glasses with high Gd_2O_3 concentration*

Shen Ying-Long¹⁾²⁾ Tang Chun-Mei¹⁾²⁾ Sheng Qiu-Chun¹⁾²⁾ Liu Shuang¹⁾²⁾
Li Wen-Tao¹⁾²⁾ Wang Long-Fei¹⁾²⁾ Chen Dan-Ping^{1)†}

1) (*R&D Center of High Power Laser Components, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

2) (*Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 28 December 2012; revised manuscript received 31 January 2013)

Abstract

$\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ single doped and co-doped oxide glasses with high Gd_2O_3 concentration were prepared in a reducing atmosphere using a high-temperature glass melting method. Excitation and emission spectra measurements indicated that Ce^{3+} can enhance the luminescence intensity of Eu^{2+} effectively, which exhibited a 2.3 times increase. The difference between the luminescence lifetimes of Eu^{2+} with and without Ce^{3+} doping indicated that the energy transfer efficiency could reach 61.5%, for which the energy transfer mechanism was investigated further. These researches suggest that co-doping method can significantly improve the luminescence capabilities of Eu^{3+} in the oxide glasses with high Gd_2O_3 concentration.

Keywords: luminescence glass, energy transfer, luminescence lifetime

PACS: 78.70.Ps, 78.55.Qr, 34.50.Ez

DOI: 10.7498/aps.62.117803

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51272262, 50911140475).

† Corresponding author. E-mail: dpchen2008@yahoo.com.cn