

文章编号: 1000-7032(2026)03-0414-09

Sn²⁺/Sm³⁺ 掺杂硼酸盐玻璃的荧光特性

王文龙¹, 翟鹏飞¹, 刘桢君¹, 李泽昊¹, 刘鑫瑜¹, 李晓曼^{1,2*}, 郭海^{3*}

(1. 曲阜师范大学 物理工程学院, 山东 曲阜 273165;

2. 华南理工大学材料科学与工程学院 发光材料与器件全国重点实验室, 广东 广州 510641;

3. 浙江师范大学 物理与电子信息工程学院, 浙江 金华 321004)

摘要: 随着市场对白光 LED 性能的要求日益提高, 新型白光 LED 发光材料的开发亟待加强。本工作制备了一种新型的白光 LED 用荧光玻璃, 即 Sn²⁺ 离子单掺和 Sn²⁺/Sm³⁺ 共掺的硼酸盐荧光玻璃。该玻璃具有良好的荧光特性。在紫外光激发下, Sn²⁺ 单掺玻璃可呈现出 300~500 nm 的宽带可调蓝光发射, 当与具有红橙光发射的 Sm³⁺ 共掺时, 玻璃中实现了 Sn²⁺ 离子到 Sm³⁺ 离子的能量传递 (当 Sm³⁺ 摩尔分数为 2% 时, 能量传递效率达到 41.71%), 实现了发光颜色由蓝光到白光的调控。此外, 温度依赖荧光光谱结果证明该荧光玻璃具有良好的热恢复性能, 在白光 LED 领域具有良好应用前景。

关键词: Sn²⁺ 离子; 荧光特性; Sm³⁺ 离子; 能量传递; 白光 LED

中图分类号: TQ171

文献标识码: A

DOI: 10. 37188/CJL. 20250267

CSTR: 32170. 14. CJL. 20250267

Luminescent Properties in Sn²⁺/Sm³⁺ Doped Borate Glasses

WANG Wenlong¹, ZHAI Pengfei¹, LIU Huijun¹, LI Zehao¹, LIU Xinyu¹, LI Xiaoman^{1,2*}, GUO Hai^{3*}

(1. School of Physics and Physical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China;

2. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

3. College of Physics and Electronic Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

* Corresponding Authors, E-mail: lxmwyk668@qfnu.edu.cn; ghh@zjnu.cn

Abstract: The increasing performance demands on white-light-emitting diodes (white-LEDs) necessitate the development of novel luminescent materials. Here, a new type of luminescent borate glass for white-LEDs applications was fabricated, based on Sn²⁺ single doping and Sn²⁺/Sm³⁺ co-doping. The obtained glasses exhibit favorable luminescence properties. Under ultraviolet excitation, the Sn²⁺ singly doped glass shows a broad and tunable blue emission band spanning from 300 nm to 500 nm. Co-doping Sm³⁺, which provides characteristic red-orange emission, enables efficient energy transfer from Sn²⁺ to Sm³⁺ ions (with a transfer efficiency of 41.71% in 2% Sm³⁺ co-doped glass sample), allowing for effective color tuning from blue to white light. Furthermore, temperature-dependent photoluminescence measurements confirm the excellent thermal recoverability of these luminescent glasses, highlighting their promising potential for application in high-performance white-LEDs.

Keywords: Sn²⁺; luminescent properties; Sm³⁺; energy transfer; white-LEDs

1 引 言

近年来, 各种新型发光材料因其优异的发光

性能, 在白光 LED、荧光显示、荧光标记、闪烁材料、激光器、太阳能电池和温度传感器等各领域展现出广泛的应用前景^[1-12]。其中, 白光 LED 凭借其

收稿日期: 2025-12-04; 修订日期: 2025-12-17

基金项目: 国家自然科学基金(51902178); 山东省属普通本科高校教师访学研修资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51902178); Faculty Visiting Scholar Program of Shandong Provincial Colleges and Universities

亮度高、寿命长与节能环保等优势,已成为当前照明与显示领域的主流光源。为持续推进白光LED的性能优化与应用拓展,研究人员对新型白光LED用荧光材料探索的脚步从未停歇^[3-10, 13-16]。其中,荧光玻璃材料尤为引人注目。该类材料不仅对发光中心离子溶解度高、发光均匀且高效、机械/化学和热稳定性好、无需树脂封装,还具有制备工艺简单、成本低等优点,逐渐成为备受关注的热点材料,也被视为极具潜力的新一代白光LED用荧光材料^[6-12, 17-23]。

众所周知,发光中心是决定荧光玻璃荧光特性的关键因素。常见的发光中心主要有各种稀土离子(例如 Ce³⁺^[18]、Eu²⁺、Eu³⁺^[11, 20]、Tb³⁺^[22-23]、Sm³⁺^[5, 24-25]、Dy³⁺^[8-9]等)、过渡金属离子(例如 Mn²⁺^[6]、Mn⁴⁺^[26]、Cr³⁺^[27]等)以及一些其他的主族离子(Bi³⁺^[28]、Sn²⁺^[6]、Sb³⁺^[29]、Pb²⁺^[30]等)。值得一提的是,相比于稀土离子,主族离子具有更宽的发射带;相比于过渡金属离子,主族离子的宽带发光不需要严格的晶体配位场环境。因此,主族离子掺杂的发光材料逐渐被研究者所开发,其荧光特性也逐渐成为大家关注的重点问题。Sn²⁺离子([Kr]4d¹⁰5s²电子组态)作为其中一员,具备上述各种主族离子的发光优势,且在各种玻璃基质中的溶解度相对较大,具有对周围环境敏感的ns²电子组态,其宽带发光可控可调,因而逐渐赢得研究者们的青睐^[6-7, 17]。

课题组前期工作表明,在紫外光源激发下,Sn²⁺离子在多种玻璃基质中均可呈现出位于300~550 nm范围的高效、宽带、蓝光发射,其发射峰位及带宽受玻璃组分与结构调控^[6-7]。基于此,可通过合理设计Sn²⁺掺杂玻璃的组分及网络结构,实现其宽带可调发光,以满足白光LED的应用需求。同时,将Sn²⁺的宽带蓝光发射与具有橙红光发射的发光中心相结合,有望实现对玻璃发光颜色从蓝光到白光的调控^[7]。据报道,钐(Sm³⁺)离子(电子组态为[Xe]4f⁵)在⁴G_{5/2}→⁶H_{J/2}(J=5, 7, 9, 11)能级跃迁过程中,可在多种基质中产生稳定的橙红光发射^[8, 25],因而具备与Sn²⁺蓝光复合形成白光的潜力。同时,Sm³⁺的激发光谱与Sn²⁺的发射光谱存在一定程度的重叠,在适宜条件下可实现从Sn²⁺到Sm³⁺的能量传递。通过控制Sn²⁺/Sm³⁺的掺杂比例,可进一步调节体系的荧光颜色,最终获得适用于白光LED的理想发射光谱^[9]。本工作拟以Sn²⁺与Sm³⁺作为发光中心,系统研究二者在玻璃中的

荧光特性,旨在实现Sn²⁺离子宽带蓝白光发射的有效调控,并进一步实现发光颜色从蓝白光到白光的可控转变。

除发光中心外,良好的荧光玻璃材料还需依赖合适的荧光载体,即玻璃基质。目前,有关Sn²⁺/Sm³⁺共掺玻璃体系的研究报道很少,且主要集中于磷酸盐体系玻璃,如钡磷酸盐、铝磷酸盐等^[31-34]。研究者认为磷酸盐玻璃基质中,Sn²⁺/Sm³⁺之间的能量传递主要是共振辐射型,即辐射再吸收^[32],且在磷酸盐玻璃中可实现发光颜色小范围的调控,但由于磷酸盐玻璃体系的化学和热稳定性差,大大限制了其实际应用范围。然而,硼酸盐玻璃除了具备磷酸盐的特点外,还具有热稳定好、成玻区域大、折射率低、可见光区色散小、紫外-可见-近红外波段透过率高以及发光中心离子溶解度大等优势,是一种综合性能优异且成本效益高的荧光玻璃基质材料^[1, 3, 17],在白光LED领域展现出广阔的应用前景。已有研究表明,Sn²⁺和Sm³⁺离子均可在硼酸盐玻璃基质中实现稳定高效的荧光发射^[17, 35]。

本工作采用熔融淬冷法制备了Sn²⁺单掺及Sn²⁺/Sm³⁺共掺的硼酸盐荧光玻璃,通过调控Sn²⁺/Sm³⁺掺杂浓度,系统探究其荧光特性、能量传递规律,以及荧光热稳定性,揭示该荧光玻璃材料在白光LED领域的应用潜力。本工作的顺利开展不仅有利于深入理解Sn²⁺与稀土离子之间的相互作用机制,也将为今后硼酸盐荧光玻璃的材料设计与荧光性能优化提供实验依据和理论支撑。

2 实 验

2.1 样品制备

采用熔融淬冷法制备了两组玻璃样品,其玻璃组分分别为80B₂O₃-10Al₂O₃-10CaCO₃-xSnO(x=0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2)(%, 摩尔分数)和80B₂O₃-10Al₂O₃-10CaCO₃-1SnO-ySm₂O₃(y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2)(%),分别标记为G-xSn和G-1Sn-ySm。另外,还制备了单掺0.2% Sm³⁺的一个玻璃样品作为对照样品,其组分为80B₂O₃-10Al₂O₃-10CaCO₃-0.2Sm₂O₃,标记为G-0.2Sm。样品制备所用试剂(B₂O₃、Al₂O₃、CaCO₃、SnO₂、Sm₂O₃)均为阿拉丁公司生产,纯度≥99.99%。具体制备过程如下:首先,按配方精确称量原料,经玛瑙研钵研磨混合均匀后,置于氧化铝坩埚中,在1300℃的马弗炉中熔融30 min,随后将熔体迅速倾倒在预热至200℃的不锈钢板上淬冷成型。然后,为消除内应

力,将所得玻璃样品放置于 450 °C 的马弗炉中退火 5 h。最后,切割抛光成 1 mm 厚的片状,供后续光学测试使用。

2.2 样品表征

本工作中的吸收光谱由 Perkin Elmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR 分光光度计(Perkin Elmer, Hopkinton, MA, USA)测得,测试范围为 200~850 nm。发射(PL)、激发(PLE)光谱由 Horiba 的 Fluorolog 321 稳态瞬态荧光光谱仪测得。样品的荧光寿命采用爱丁堡公司生产的配有 μ F900 微秒灯的 FLS1000 稳态瞬态光谱仪测得。

3 结果与讨论

图 1(a)是玻璃基质及一系列不同 Sn²⁺掺杂浓度玻璃样品的吸收光谱。由图中可知,玻璃基质 G-host 样品在 200~300 nm 处有较弱的吸收,而掺杂 Sn²⁺的样品在 200~325 nm 范围(峰值位于 248 nm)内具有明显的强吸收,这源于 Sn²⁺离子的 S₀→S₁ 电子跃迁特征吸收^[7]。另外,G-xSn 样品的吸收系数随 Sn²⁺浓度增加而逐渐增大,吸收截止边逐渐红移,这与下文中激发峰的红移相对应。同时,所有单掺 Sn²⁺的 G-xSn 玻璃样品均具有良好的透明性(以 G-1Sn 为例,其样品照片如图 1(a)所示)。

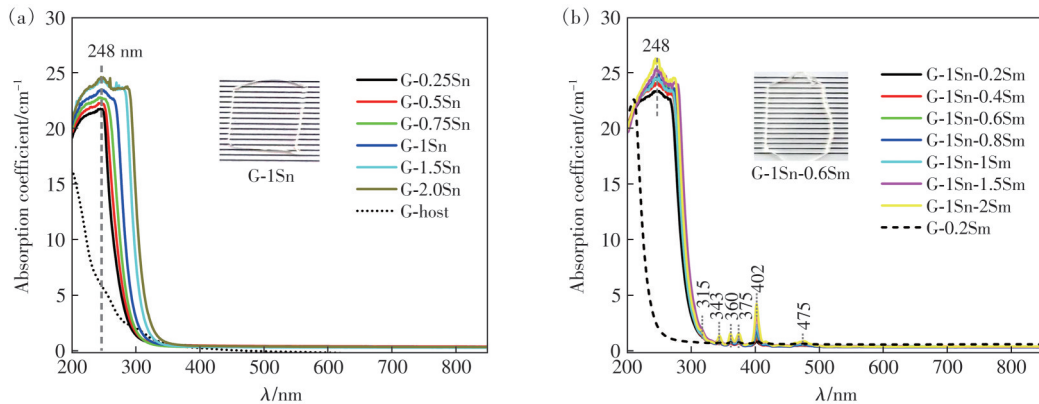


图 1 (a)G-xSn($x=0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$)及 G-host 样品的吸收光谱;(b)G-1Sn-ySm($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2$)及 0.2Sm 样品的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of (a)G-xSn ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$) and G-host, and (b)G-1Sn-ySm ($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2$) samples

如图 2(a)所示,在 288 nm 激发下,单掺 Sn²⁺样品在 300~550 nm 范围内呈现宽带发射。该宽带发射带由 3 个发射峰组成,分别位于 360,400,455 nm,对应于 Sn²⁺的 S₁→S₀、³P₁→S₀ 和 ³P₀→S₀ 电子跃迁^[7]。随着 Sn²⁺浓度的增加,其发射强度先增强后减弱,

猝灭浓度为 1%^[1,23,25]。同时,其最强发射峰峰位发生红移,455 nm 发射峰相对强度逐渐增强(图 2(b)),且发射带半高宽亦随之逐渐增大(图 2(c)),这主要归因于 Sn²⁺浓度增加而引起的 Sn²⁺之间相互作用增强和无辐射跃迁几率增大^[13,25]。

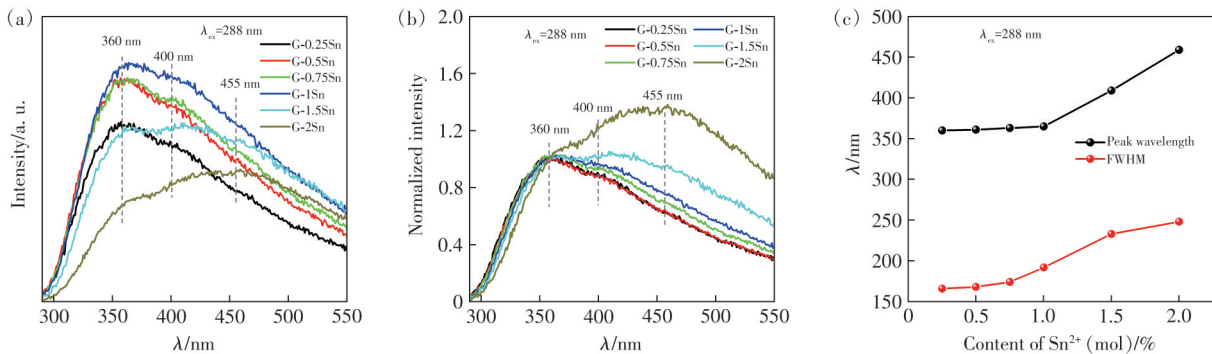


图 2 288 nm 激发下,G-xSn($x=0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$)玻璃样品的(a)PL 光谱和(b)360 nm 处归一化后的 PL 光谱;(c)发射峰位以及半高宽与 Sn²⁺浓度的依赖关系

Fig.2 (a)PL spectra of G-xSn ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$) excited by 288 nm. (b)PL of (a) normalized at 360 nm. (c)Dependence of the emission position and FWHM on Sn²⁺ content

图3是不同Sn²⁺掺杂浓度玻璃的PLE光谱。不同监测波长下,样品激发带均位于240~380 nm范围内,这源于Sn²⁺:S₀→S₁电子跃迁,与图1(a)吸收结果

一致。随着Sn²⁺浓度增加,激发峰强度先逐渐增强,而后减弱,猝灭浓度为1%。同时,激发峰峰位由于Sn²⁺间距变小,相互作用增强,而发生红移现象^[12]。

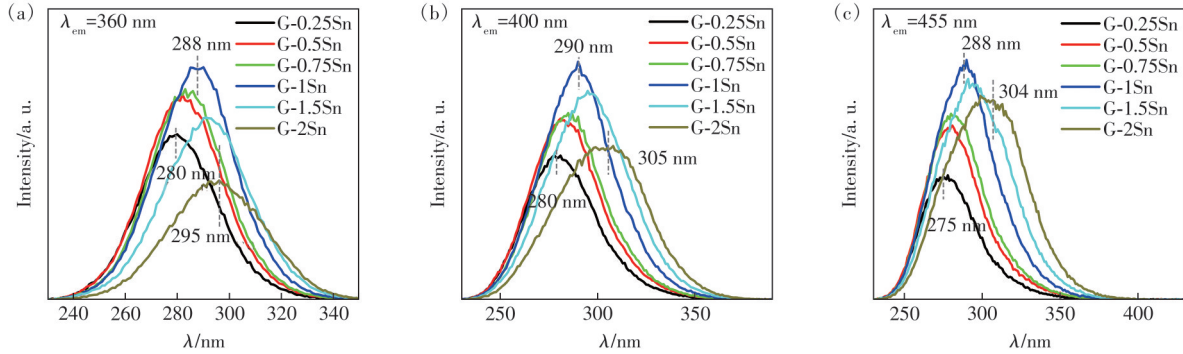


图3 G-xSn($x=0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$)玻璃样品的PLE光谱:(a) $\lambda_{em}=360$ nm, (b) $\lambda_{em}=400$ nm, (c) $\lambda_{em}=455$ nm

Fig.3 PLE spectra of G-xSn ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$) glass samples: (a) $\lambda_{em}=360$ nm, (b) $\lambda_{em}=400$ nm, (c) $\lambda_{em}=455$ nm

为进一步研究其发光机理,对G-xSn玻璃样品的荧光寿命进行表征,结果如图4所示。G-xSn($x=0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$)单掺玻璃样品的荧光寿命均符合双指数衰减规律(公式(1)^[6]),且双指数函数拟合相关系数分别为99.2%、98.3%、98.6%、98.5%、99.4%和99.6%。这说明,玻璃基质中的Sn²⁺可能处于两种不同的网络环境中,而发生了两种不同的发光动力学衰减过程。此时,通常采用平均寿命作为表征参数,可用公式(2)^[6]计算得到:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

$$\tau = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2), \quad (2)$$

其中, I 为 t 时刻的荧光强度, τ_1 和 τ_2 为快衰和慢衰寿命, A_1 和 A_2 为常数。计算结果如图4所示,随着

Sn²⁺掺杂浓度的增加,Sn²⁺的平均寿命呈先增大后减小的趋势。众所周知,样品的平均寿命 τ 与发光中心辐射跃迁几率和无辐射跃迁几率有关,如公式(3)^[7]所示:

$$\tau = 1 / (A_r + A_{nr}), \quad (3)$$

其中 τ 为Sn²⁺的平均寿命, A_r 和 A_{nr} 分别为辐射跃迁和无辐射跃迁几率。当 $x < 1\%$ 时,少量的Sn²⁺可均匀分散于玻璃基质中,Sn²⁺间距较大,随着Sn²⁺浓度增加, A_r 虽然增大,但此时无辐射弛豫过程被抑制, A_{nr} 的显著减小对寿命的贡献更大,进而导致实验观测到的荧光寿命随Sn²⁺浓度增大而变长。当Sn²⁺浓度增大到一定程度以后(即 $x > 1\%$ 时),其离子间距大大减小,离子间相互作用显著增强,导致 A_{nr} 急剧增大,荧光寿命进而缩短,这一变化亦可解释图2中观察到的浓度猝灭现象^[36]。

为获得白光发射,我们又开展了下列Sn²⁺/Sm³⁺共掺杂样品的相关实验和测试表征。首先对制得的Sm³⁺单掺和Sn²⁺/Sm³⁺共掺玻璃进行紫外-可见光吸收光谱测试,如图1(b)所示,G-0.2Sm单掺样品在300~500 nm范围内具有5个明显的吸收峰,分别对应于Sm³⁺从基态⁶H_{5/2}至⁴P_{11/2}(315 nm)、⁴D_{7/2}(343 nm)、³D_{3/2}(360 nm)、⁶P_{7/2}(373 nm)、⁶P_{3/2}(402 nm)、⁴I_{11/2}(475 nm)能级的电子跃迁^[4,37]。在G-1Sn-ySm共掺样品中,不仅观测到Sn²⁺在248 nm附近的宽带吸收(S₀→S₁跃迁),还观测到Sm³⁺的5个特征吸收峰,且随着Sm³⁺掺杂浓度增加,玻璃样品的吸收系数呈现单调递增趋势。另外,所有

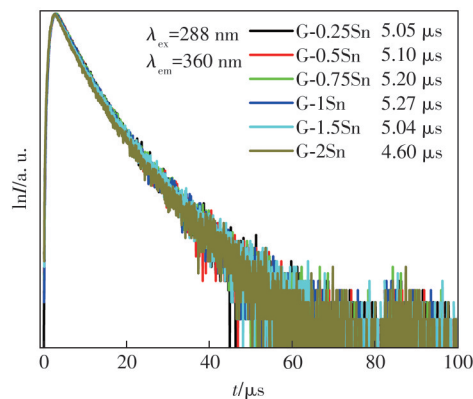


图4 G-xSn($x=0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$)玻璃样品的荧光衰减曲线($\lambda_{ex}=288$ nm, $\lambda_{em}=360$ nm)

Fig.4 Luminescent decay curves ($\lambda_{ex}=288$ nm, $\lambda_{em}=360$ nm) of G-xSn ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$) glass sample

$\text{Sn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 共掺玻璃样品均保持良好的透过率,以 G-1Sn-0.6Sm 为例,其在自然光下的样品照片如图 1(b)所示。

图 5(a)显示, Sn^{2+} 单掺样品在 $\lambda_{\text{em}}=360$ nm 时,其激发光谱为 250~350 nm 的宽带激发($S_0 \rightarrow S_1$);当 $\lambda_{\text{ex}}=288$ nm 时,其发射光谱呈现 300~550 的宽带发射。如图 5(b)所示,在单掺 Sm^{3+} 样品的 PLE 光谱($\lambda_{\text{em}}=598$ nm)中,在 310~480 nm 范围内可观测到 Sm^{3+} 的 9 个特征激发峰,分别对应于其 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{D}_{7/2}$ 、 ${}^4\text{D}_{3/2}$ 、 ${}^6\text{P}_{7/2}$ 、 ${}^6\text{P}_{3/2}$ 、 ${}^6\text{P}_{5/2}$ 、 ${}^4\text{G}_{9/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 电子跃迁^[14],且最佳激发峰位于 400 nm 处。 $\lambda_{\text{ex}}=400$ nm 时,其 PL 光谱呈现 3 个发射峰,分别位于 563,

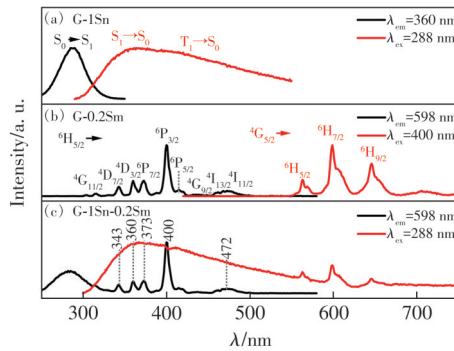


图 5 (a)G-1Sn、(b)G-0.2Sm 和 (c)G-1Sn-0.2Sm 玻璃样品的 PLE 和 PL 光谱

Fig.5 PL and PLE spectra of (a) G-1Sn, (b) G-0.2Sm and (c) G-1Sn-0.2Sm glass samples

598, 646 nm 附近,分别对应 Sm^{3+} 的 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{7/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{9/2}$ 电子跃迁^[38]。观察图 5(a) Sn^{2+} 的 PL 光谱和图 5(b) Sm^{3+} 的 PLE 光谱可知,二者存在显著重叠,这为 Sn^{2+} 和 Sm^{3+} 之间发生能量传递提供了理论依据^[5,39]。如图 6(a)所示,在 G-0.2Sm 单掺样品中,288 nm 的激发光并不能有效激发 Sm^{3+} 发光,但在 G-1Sn-0.2Sm 共掺样品中,288 nm 的激发光却可有效激发得到 Sm^{3+} 的发射(图 5(c)),并且在 Sm^{3+} 的激发谱中亦出现了 Sn^{2+} 的特征宽带激发峰,这都证明发生了 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 的能量传递过程^[16,21]。

图 6(a)为 G-1Sn-ySm ($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2$) 共掺,及 G-1Sn 和 G-0.2Sm 单掺样品的 PL 光谱。由图中可知,在 288 nm 激发下, G-0.2Sm 单掺样品几乎不发光,但共掺样品既展现了 Sn^{2+} 的宽带发射,也呈现了 Sm^{3+} 的特征发射峰。同时,随着共掺样品中 Sm^{3+} 浓度增加, Sn^{2+} 的宽带发射强度持续减弱;而 Sm^{3+} 的特征发射峰强度先增强后减弱,在 Sm^{3+} 浓度为 0.6% 时达到最大值,这不仅表明共掺样品中发生了 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 的能量传递过程,还说明当 Sm^{3+} 浓度大于 0.6% 后,出现了浓度猝灭现象^[37]。此外,相比于低 Sm^{3+} 掺杂浓度, Sm^{3+} 高浓度掺杂时,其 PL 光谱在 360~370 nm 及 402 nm 处出现更明显的凹陷,该位置与 Sm^{3+} 的特征激发峰吻合,这表明高 Sm^{3+} 掺杂浓度的样品中存在重吸收现象^[22]。

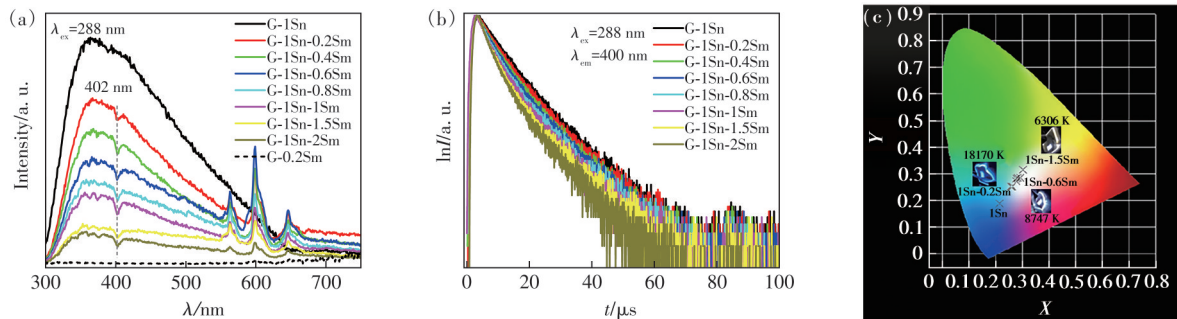


图 6 (a)G-1Sn、G-0.2Sm 及 G-1Sn-ySm ($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2$) 玻璃样品的 PL 光谱($\lambda_{\text{ex}}=288$ nm); G-1Sn-ySm 玻璃样品及 G-1Sn 玻璃样品的 (b) 荧光衰减曲线($\lambda_{\text{ex}}=288$ nm, $\lambda_{\text{em}}=400$ nm) 和 (c) CIE 色度坐标图($\lambda_{\text{ex}}=288$ nm)

Fig.6 (a) PL, (b) lifetime and (c) CIE of G-1Sn, G-0.2Sm and G-1Sn-ySm ($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2$) glass samples

图 6(b)为 $\lambda_{\text{ex}}=288$ nm、 $\lambda_{\text{em}}=400$ nm 时玻璃中 Sn^{2+} 的荧光衰减曲线。通过双指数拟合(公式(1))及平均寿命计算(公式(2))可知,随着 Sm^{3+} 浓度从 0 增至 2%, Sn^{2+} 的寿命由 7.005 μs 减小至 4.083 μs ,这证实了 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 的能量传递。同时,共掺样品中能量传递效率(η)和概率(P)可用以下公式计算^[40-41],结果见表 1。

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}}}{\tau_{\text{Sn}^{2+}}}, \quad (4)$$

$$P = \frac{1}{\tau_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}}} - \frac{1}{\tau_{\text{Sn}^{2+}}}, \quad (5)$$

其中, $\tau_{\text{Sn}^{2+}}$ 为单掺 Sn^{2+} 样品中 Sn^{2+} 的荧光寿命, $\tau_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}}$ 为 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 共掺玻璃中 Sn^{2+} 的荧光寿命。由表 1 可知, $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 的能量传递效率 η 和概率

表 1 G-1Sn 及 G-1Sn-ySm 样品中 Sn^{2+} ($\lambda_{\text{ex}}=288 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=400 \text{ nm}$) 的平均寿命, 及 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 能量传递概率和效率

Tab. 1 Mean lifetime of Sn^{2+} ($\lambda_{\text{ex}}=288 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=400 \text{ nm}$), and the energy transfer efficiency and probability of $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$

Glass sample	τ of $\text{Sn}^{2+}/\mu\text{s}$	$P/\mu\text{s}^{-1}$	$\eta/\%$
G-1Sn	7.00		
G-1Sn-0.2Sm	6.79	0.005	3.08
G-1Sn-0.4Sm	6.51	0.011	7.14
G-1Sn-0.6Sm	6.37	0.014	9.02
G-1Sn-0.8Sm	5.65	0.034	19.36
G-1Sn-1Sm	5.35	0.044	23.60
G-1Sn-1.5Sm	4.55	0.077	35.12
G-1Sn-2Sm	4.08	0.102	41.71

P 随 Sm^{3+} 浓度增加而增大, 在未发生浓度猝灭的 G-1Sn-0.6Sm 样品中, η 和 P 可分别提升至 9.02% 和 $0.014 \mu\text{s}^{-1}$; 此后继续增加 Sm^{3+} 浓度, 二者仍进一步增大, 当 Sm^{3+} 浓度达到 2% 时, η 和 P 可分别高达 41.71% 和 $0.102 \mu\text{s}^{-1}$ 。然而, 此时 Sm^{3+} 离子

间相互作用显著增强, 交叉弛豫过程加剧, 导致吸收的能量无法有效地转化为光输出, 从而发生荧光猝灭现象。图 6(c) 为 288 nm 激发下共掺样品的 CIE 色度坐标图和照片, 随着 Sm^{3+} 浓度增加, 共掺样品实现了从蓝光(G-1Sn-0.2Sm, 色温为 18 170 K) 到蓝白光(G-1Sn-0.6Sm, 色温为 8 747 K)、白光(G-1Sn-1.5Sm, 色温为 6 306 K) 的发射, 可应用于白光 LED 照明^[2, 18, 42]。

为评估该玻璃在 LED 领域的实际应用潜力, 测试了样品荧光性能的温度依赖性^[36]。如图 7(a)、(b) 所示, G-1Sn-0.6Sm 样品在温度从 300 K 升至 475 K 过程中, Sn^{2+} 与 Sm^{3+} 的发射均逐渐下降; 当温度降回 300 K 后, 二者强度可分别恢复至初始状态的 96.5% 和 97.9%。图 7(c) 进一步显示, 经过两次升降温循环, 样品发射强度仍能恢复至 96.5%, 表明该共掺玻璃具有良好的荧光热恢复性能, 在 W-LED 领域具有潜在的应用前景^[19-20]。

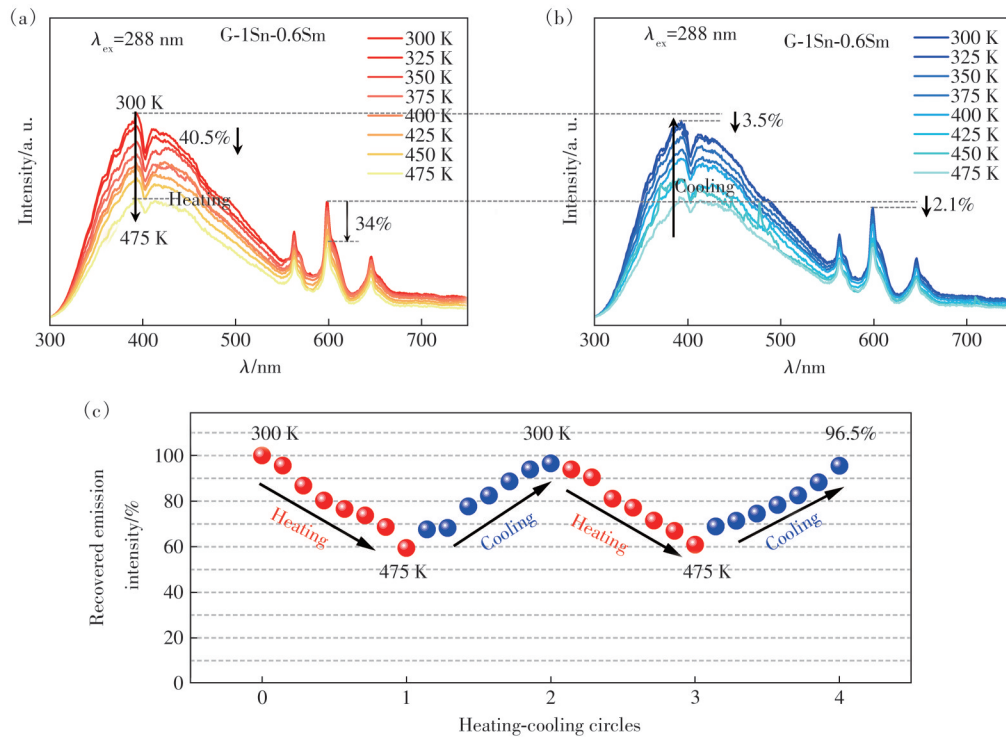


图 7 G-1Sn-0.6Sm 玻璃样品在 288 nm 激发下, (a) 加热和 (b) 冷却过程 (300~475 K) 中的 PL 光谱, 及 (c) 发射强度 (以 300 K 的初始状态发射强度为参照)

Fig.7 PL spectra of G-1Sn-0.6Sm glass excited by 288 nm during (a) heating and (b) cooling process (300–475 K). (c) Relative integrated emission intensity of G-1Sn-0.6Sm at different temperature during the two heating-colling circles (compared to the initial emission intensity at 300 K)

4 结 论

本工作采用熔融淬冷法制备了不同浓度 Sn^{2+}

单掺及 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 共掺的硼酸盐玻璃。光谱和寿命测试表明, Sn^{2+} 单掺玻璃具有宽带蓝光发射, 最佳掺杂摩尔分数为 1%; 共掺 Sm^{3+} 后, 发生 Sn^{2+} 向 Sm^{3+}

的能量传递,传递效率随 Sm^{3+} 浓度增加而增大,可高达 41.71%,与此同时,玻璃样品实现了由蓝光至白光的可调发射。玻璃经历两次冷热循环后,发光强度仍可保持初始值的 96.5%,显示出良好的热恢复性能,表明该硼酸盐玻璃在白光 LED 领

域具备潜在的应用价值。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250267>

参 考 文 献:

- [1] JIN S L, LI R F, HUANG H, *et al.* Compact ultrabroadband light-emitting diodes based on lanthanide-doped lead-free double perovskites [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 52.
- [2] SU P R, WANG T, ZHOU P P, *et al.* Self-assembly-induced luminescence of Eu^{3+} -complexes and application in bioimaging [J]. *Natl. Sci. Rev.*, 2022, 9(1): nwab016.
- [3] ZHAO J T, FAN Z H, ZHOU S, *et al.* Defect assisted multicolor luminescence in borosilicate photonic glass for high-level anticounterfeiting and X-ray imaging [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(32): 2503714.
- [4] BOČA M, MLYNÁRIKOVÁ J, MACKOVÁ I, *et al.* Diffraction and luminescence analysis of extremely rapidly cooled molten system $(\text{LiF-CaF}_2)_{\text{eut}}-x\text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}$ and Gd) [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2021, 31(4): 1151-1164.
- [5] HAO R, YANG X F, LIANG Z P, *et al.* Bidirectional energy transfer in yellow-emitting $\text{Gd}_2\text{WTiO}_8:\text{Er}^{3+}$, Sm^{3+} phosphors for white and NIR LEDs applications [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(8): 13770-13781.
- [6] LI X M, FAN R J, ZHAI P F, *et al.* Tunable luminescence of $\text{Sn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ codoped phosphate glasses for W-LEDs [J]. *J. Lumin.*, 2025, 284: 121289.
- [7] LI X M, LIU X Y, ZHAI P F, *et al.* Tunable broadband luminescence of the novel Sn^{2+} doped oxyfluoride glass and glass-ceramics for W-LEDs [J]. *Opt. Mater.*, 2024, 157(Pt 1): 116146.
- [8] ZHANG X Y, LIN H, LI S S, *et al.* Structure, luminescence properties, and energy transfer of $\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ co-doped BCA-ZM glasses for white LED applications [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(18): 33371-33381.
- [9] ZHAO Y C, YUE H D, GONG G L, *et al.* Preparation and luminescence of $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ glass-ceramics for w-LED [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(6): 8976-8985.
- [10] ZHU C F, LIANG X L, YANG Y X, *et al.* Luminescence properties of Tb doped and Tm/Tb/Sm co-doped glasses for LED applications [J]. *J. Lumin.*, 2010, 130(1): 74-77.
- [11] CHEN D Q, WANG Z Y, ZHOU Y, *et al.* $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}:\text{YF}_3$ nanophase embedded glass ceramics: structural characterization, tunable luminescence and temperature sensing behavior [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 646: 339-344.
- [12] WANG L, LU F M, WEI R F, *et al.* Superior scintillation property of Tb^{3+} -doped sodium silicate glass [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(15): 21945-21950.
- [13] 刘子江, 苗润泽, 任卫杰, 等. 氮和硼元素共掺杂对碳点荧光的调控机制 [J]. *发光学报*, 2023, 44(11): 1981-1989.
LIU Z J, MIAO R Z, REN W J, *et al.* Regulations of N and B co-doping on carbon dots fluorescence [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(11): 1981-1989. (in Chinese)
- [14] DING M Y, DONG B, LU Y, *et al.* Energy manipulation in lanthanide-doped core-shell nanoparticles for tunable dual-mode luminescence toward advanced anti-counterfeiting [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(45): 2002121.
- [15] OUYANG Y, JIANG X X, JIANG F, *et al.* Light-soaking induced optical tuning in rare earth-doped all-inorganic perovskite [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(2): 2107086.
- [16] ZHOU B, TANG B, ZHANG C, *et al.* Enhancing multiphoton upconversion through interfacial energy transfer in multi-layered nanoparticles [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 1174.
- [17] LI X M, ZHAI P F, LIU X Y, *et al.* Tunable luminescent properties and structure of Sn^{2+} -doped boroaluminate glasses [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(11): 20654-20663.
- [18] MAHLOVANYI B, TRUAX M, LUCHECHKO A, *et al.* Optical properties and tunable luminescence of $\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ doped lithium borate glasses for photonic applications [J]. *J. Lumin.*, 2023, 263: 120120.

- [19] MEZA-ROCHA A N, LOZADA-MORALES R, SPEGHINI A, *et al.* White light generation in $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ triply-doped $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ glass [J]. *Opt. Mater.*, 2016, 51: 128-132.
- [20] YAO L Q, CHEN G H, YANG T, *et al.* Energy transfer, tunable emission and optical thermometry in $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped transparent NaCaPO_4 glass ceramics [J]. *Ceram. Int.*, 2016, 42(11): 13086-13090.
- [21] ZHONG H J, CHEN G H, CUI S C, *et al.* Luminescence and energy transfer of $\text{Tm}/\text{Tb}/\text{Mn}$ tri-doped phosphate glass for white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, 2015, 26(10): 8130-8135.
- [22] YAO L Q, CHEN G H, YANG T, *et al.* Optical properties and energy transfer in $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ co-doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ glasses [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 692: 346-350.
- [23] WANG R F, ZHOU D C, QIU J B, *et al.* Color-tunable luminescence in $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped oxyfluoride glass and transparent glass-ceramics [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 629: 310-314.
- [24] QIAO Y P, CHEN P. Luminescence, energy transfer, and color adjustment of $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass co-doped with CeO_2 and Sm_2O_3 [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2021, 552: 120461.
- [25] 杨伟斌, 熊飞兵, 杨寅, 等. 低热猝灭新型 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$ 橙红色荧光粉 [J]. *发光学报*, 2022, 43(6): 879-890.
- YANG W B, XIONG F B, YANG Y, *et al.* Novel orange-red-emitting $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$ phosphors with low thermal quenching [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 879-890. (in Chinese)
- [26] KUANG Y H, CHEN W B, WANG Y Z, *et al.* Narrow-band green/red-emitting glass composites enabling highly stable patterned wheel for laser phosphor display [J]. *Sci. China Mater.*, 2025, 68(6): 1822-1829.
- [27] WANG Y Z, JIN J C, LIU G C, *et al.* Bandwidth-based flexible optical fiber thermometry based on sharp line emission regulation of Cr^{3+} ions [J]. *Sci. China Mater.*, 2023, 66(10): 4022-4029.
- [28] GORNI G, PÉREZ C, WOLFRUM B, *et al.* Tunable light emission of Bi and V-doped borosilicate glasses for application in white light-emitting diodes [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(7): 11893-11903.
- [29] AITMELLAL O, MESSOUS M Y, BOUZID S A, *et al.* Tunable blue-to-orange-red emission in $\text{LaPO}_4:\text{Sb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ phosphors: multiple emission centers for LED applications [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2026, 193: 113618.
- [30] LI P P, TIAN Y, HUANG F F, *et al.* Highly efficient photostimulated luminescence of Pb^{2+} doped $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ borate glass for long-term stable optical information storage [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2022, 42(12): 5065-5073.
- [31] 闫志文, 佟宇, 蒋奇, 等. 锡/钐共掺磷酸盐玻璃的可控发光以及能量传递 [J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(11): 1468-1473.
- YAN Z W, TONG Y, JIANG Q, *et al.* Tunable luminescence and energy transfer in tin/samarium co-doped phosphate glass [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2014, 42(11): 1468-1473. (in Chinese)
- [32] JIMÉNEZ J A, LYSENKO S, LIU H M, *et al.* Luminescence of trivalent samarium ions in silver and tin co-doped aluminophosphate glass [J]. *Opt. Mater.*, 2011, 33(8): 1215-1220.
- [33] JIMÉNEZ J A, Enhanced photoluminescence properties of Sm^{3+} ions in Cu^+ and Sn^{2+} co-doped $\text{P}_2\text{O}_5:\text{BaO}$ glass [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2014, 75(12): 1334-1339.
- [34] JIMÉNEZ J. Emission properties of Sn^{2+} and Sm^{3+} co-doped barium phosphate glass [J]. *J. Electron. Mater.*, 2014, 43(9): 3588-3592.
- [35] LIU X Y, GUO H, YE S, *et al.* Enhanced tunable color emission in transparent Ag/Mn^{2+} codoped zinc borate glasses for broad band light source [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(20): 5183-5191.
- [36] 陈瑞, 刘瑞, 王鹏飞, 等. 稀土激活的荧光热增强材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2024, 45(3): 383-398.
- CHEN R, LIU R, WANG P F, *et al.* Advances in luminescence thermal enhancement of rare earth activated phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(3): 383-398. (in Chinese)
- [37] LI J J, WEI R F, LIU X Y, *et al.* Enhanced luminescence via energy transfer from Ag^+ to RE ions ($\text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) in glasses [J]. *Opt. Express*, 2012, 20(9): 10122-10127.
- [38] ZHANG T S, YU Z Y, GU H, *et al.* Canonical RETe_3 (RE=rare-earth elements) with charge density wave for room temperature self-powered photodetectors spanning mid-wave infrared band [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(29): 2501917.
- [39] ZHANG W, ZHENG W, HUANG P, *et al.* Intense upconverted ultraviolet emission of Er^{3+} through confined energy transfer in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped Rb_3InCl_6 [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16(1): 6762.

- [40] INOKUTI M, HIRAYAMA F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence [J]. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43(6): 1978-1989.
- [41] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(5): 836-850.
- [42] 陈凤, 陈璐, 刘峰, 等. 基于上转换荧光粉的紫外光源设计 [J]. *发光学报*, 2021, 42(2): 131-135.
CHEN F, CHEN L, LIU F, *et al.* Upconverting phosphor-based ultraviolet light source [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(2): 131-135. (in Chinese)



王文龙(1988-),男,山东滨州人,硕士,助教,2015年于烟台大学获得硕士学位,主要从事荧光玻璃的制备及其荧光特性研究。

E-mail: wangwenlong@qfnu.edu.cn



郭海(1980-),男,江西吉安人,博士,教授,2005年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事新型稀土光学功能材料与发光机理研究。

E-mail: ghh@zjnu.cn



李晓曼(1990-),女,山东泰安人,博士,副教授,2018年于华南理工大学获得博士学位,主要从事稀土/过渡金属离子掺杂新型光功能玻璃材料的荧光特性研究。

E-mail: lxmwyk668@qfnu.edu.cn