

# Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 激活的 LaBO<sub>3</sub> 的发光和能量传递

王齐祖 田 军\* 杨晓鸿 高 昕

(兰州大学材料科学系, 兰州 730001)

\* (中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

## 摘 要

本文研究了在紫外光激发下 Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 单激活和 Tb<sup>3+</sup> + Dy<sup>3+</sup> 共激活的 LaBO<sub>3</sub> 体系的发光性能和能量传递. 结果表明, Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 共存时, Tb<sup>3+</sup> 的发光强度远远大于无 Dy<sup>3+</sup> 时的发光强度, 证明 Dy<sup>3+</sup> 对 Tb<sup>3+</sup> 有敏化作用, Dy<sup>3+</sup> → Tb<sup>3+</sup> 能量传递机理为多极子相互作用的共振传递.

关键词 LaBO<sub>3</sub>: Tb, Dy, LaBO<sub>3</sub>: Tb+Dy, 能量传递

## 1 引 言

能量从 Dy<sup>3+</sup> 传递到 Tb<sup>3+</sup> 的<sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能级的现象很早就玻璃和 CaF<sub>2</sub> 中观察到了. 1967 年 Van Uiter 等人研究了稀土钨酸盐中能量从 Dy<sup>3+</sup> → Tb<sup>3+</sup> 的传递机理为偶极子—偶极子相互作用, 指出 Tb<sup>3+</sup> 离子的<sup>5</sup>D<sub>3</sub> 能量可能被 Dy<sup>3+</sup> 通过偶极子—四极子相互作用而猝灭, 而<sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能量通过偶极子—偶极子相互作用被猝灭<sup>[1]</sup>.

稀土正硼酸盐(REBO<sub>3</sub>)是一种有广阔开发前景的发光基质材料, 尤其 LaBO<sub>3</sub> 系列, 因其原料氧化钨价格低廉和在自然界储量丰富更加引人注目. 近年来, 有关 Eu<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Sb<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 等离子在 REBO<sub>3</sub> 中的发光、能量传递等问题已有报道. 本文进一步研究了 LaBO<sub>3</sub> 中 Tb<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 的发光性能及 Tb<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 离子浓度对其发光的影响和 Dy<sup>3+</sup> + Tb<sup>3+</sup> 共激活时的发光性能和能量传递.

## 2 实验部分

原料 LaBO<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纯度为 99.99%, HBO<sub>3</sub> 和助熔剂为分析纯.

采用高温固相扩散法合成荧光粉. 按比例称取各稀土氧化物和 HBO<sub>3</sub>, 加入少量助熔剂, 研磨混匀后装入刚玉坩埚中, 于 950℃ 温度下预烧 2.5 小时, 冷却后再次研磨并于 1100℃ 温度下灼烧 2.5 小时制得荧光粉试样.

发射光谱和激发光谱用日立 850 型荧光分光光度计测定, 用氙灯作激发光源.

## 3 结果和讨论

### 3.1 Tb<sup>3+</sup> 含量对 La<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> 发光强度的影响

图 1 为 254nm 紫外光激发下 La<sub>0.99</sub>Tb<sub>0.01</sub>BO<sub>3</sub> 的发射光谱. 图中 489nm、544nm、585nm 和 622nm 分别相应于<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub>、<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>、<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> 和<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> 的跃迁. 其中

以<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 的跃迁强度最大.

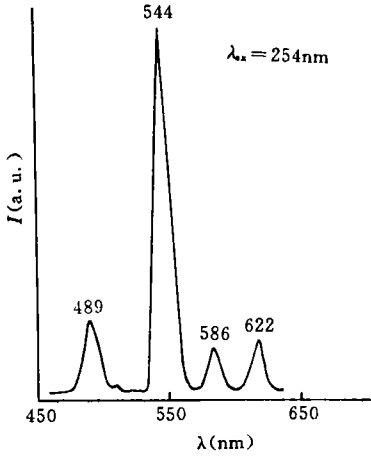


图 1 La<sub>0.99</sub>Tb<sub>0.01</sub>BO<sub>3</sub> 的发射光谱

Fig. 1 Emission spectra of La<sub>0.99</sub>Tb<sub>0.01</sub>BO<sub>3</sub>.

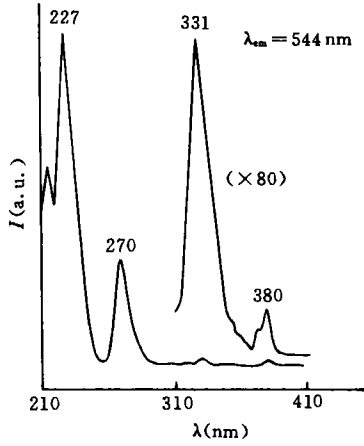


图 2 La<sub>0.99</sub>Tb<sub>0.01</sub>BO<sub>3</sub> 的激发光谱

Fig. 2 Excitation spectra of La<sub>0.99</sub>Tb<sub>0.01</sub>BO<sub>3</sub>.

图 2 为以 Tb<sup>3+</sup> 离子发射的 544nm 作为监测波长时 La<sub>0.99</sub>Tb<sub>0.01</sub>BO<sub>3</sub> 的激发光谱. 可以看出, 在 200~220nm 处有一基质激发带, 因为它是允许跃迁, 所以强度较大. 当波长大于 250nm 后有一组较弱的谱线, 为 Tb<sup>3+</sup> 离子 f-f 禁戒跃迁的激发带.

图 3 为 Tb<sup>3+</sup> 浓度对其发射的主峰(<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 跃迁)强度的影响. 可以看出, 在 254nm 激发下, 随着 Tb<sup>3+</sup> 离子浓度的增加, Tb<sup>3+</sup> 发射强度增加, 至 x=0.1 达到最大, 随后开始发生浓度猝灭.

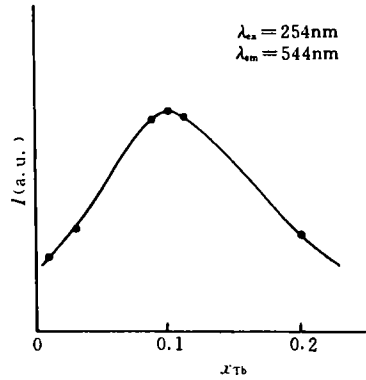


图 3 I<sub>Tb</sub>~x<sub>Tb</sub>关系曲线

Fig. 3 Tb<sup>3+</sup> emission intensity as a function of Tb<sup>3+</sup> concentration in La<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>BO<sub>3</sub>.

### 3.2 LaBO<sub>3</sub> 体系中 Dy<sup>3+</sup> 的发光

#### 3.2.1 发射光谱和激发光谱

图 4 为 La<sub>0.995</sub>Dy<sub>0.005</sub>BO<sub>3</sub> 的发射光谱. 在 254nm 激发下, 发射光谱由两组弱的发射峰组成, 波长为 485nm 和 575nm, 分别对应于 Dy<sup>3+</sup> 离子的 <sup>4</sup>F<sub>4/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> 和 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> 跃迁, 其中 575nm 为主峰. 在 353nm 和 390nm 激发下 Dy<sup>3+</sup> 的发射光谱与图 4 曲线相似, 但强度明显增加.

图 5 为以 Dy<sup>3+</sup> 离子发射的 575nm 为监测波长所测得的激发光谱. 可以看出, 在 300~500nm 范围内有一组激发峰, 它们为 Dy<sup>3+</sup> 离子的 f-f 禁戒跃迁.

#### 3.2.2 Dy<sup>3+</sup> 离子浓度对 La<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> 中 Dy<sup>3+</sup> 发光的影响

在 254nm、390nm 紫外光激发下, La<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> 体系中 Dy<sup>3+</sup> 发射强度(575nm 峰)与其浓度的关系示于图 6. 可以看出, 在两种激发条件下, Dy<sup>3+</sup> 发射强度随其浓度的变化

趋势是相似的, 在  $x=0.03\sim 0.04$  左右达到最大, 而后随着 Dy<sup>3+</sup> 浓度增加, 则由于自身浓度猝灭而降低.

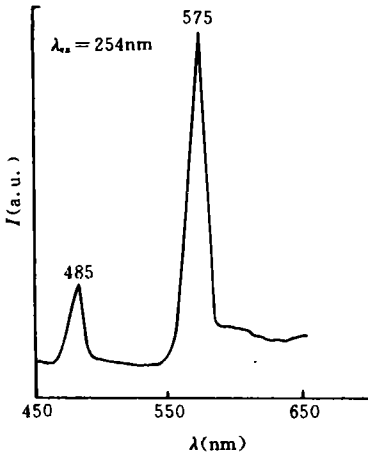


图 4 La<sub>0.995</sub>Dy<sub>0.005</sub>BO<sub>3</sub> 的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of La<sub>0.995</sub>Dy<sub>0.005</sub>BO<sub>3</sub>.

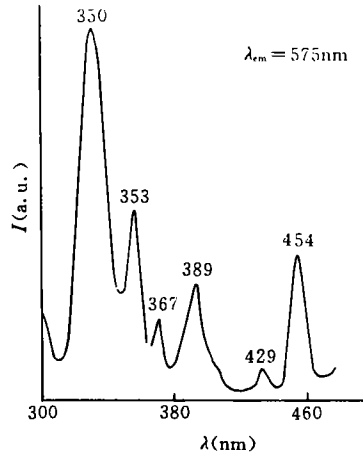


图 5 La<sub>0.995</sub>Dy<sub>0.005</sub>BO<sub>3</sub> 的激发光谱

Fig. 5 Excitation spectra of La<sub>0.995</sub>Dy<sub>0.005</sub>BO<sub>3</sub>.

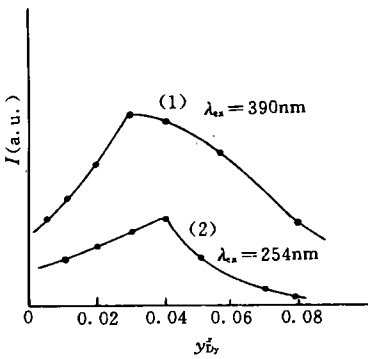


图 6 I<sub>Dy</sub> ~ x<sub>Dy</sub> 关系曲线

Fig. 6 Dy<sup>3+</sup> emission intensity as a function of Dy<sup>3+</sup> concentration in La<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>BO<sub>3</sub>.

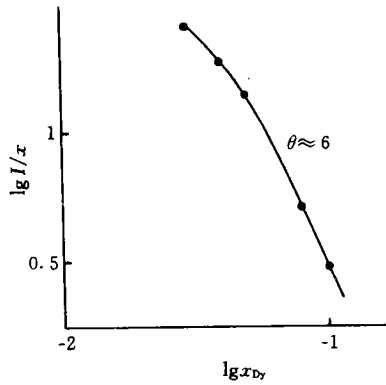


图 7 lg I/x ~ lg x<sub>Dy</sub> 关系曲线

Fig. 7 lg I/x ~ lg x<sub>Dy</sub> curve.

比较曲线(1)和(2)可以看出, 以 390nm 激发时 Dy<sup>3+</sup> 离子的发射强度明显较 254nm 激发时大. 这是因为 Dy<sup>3+</sup> 在 254nm 处没有明显的激发带. 而 390nm 则为 Dy<sup>3+</sup> 的激发峰.

Dexter<sup>[2]</sup>曾指出, 对于多极子作用引起的浓度猝灭, 发光强度与浓度  $x$  的关系为:

$$I/x = K[1 + \beta(x)^{Q/3}]^{-1}$$

式中  $K$  和  $\beta$  在相同的激发条件下和同一材料中为一常数.  $Q=6, 8, 10$  分别相应于电偶

极—电偶极、电偶极—电四极和电四极—电四极相互作用. 以 390nm 激发条件下所得  $Dy^{3+}$  的发射强度为例, 绘制的  $lg(I/x) \sim lgx$  关系曲线如图 7 所示. 由直线部分斜率  $-\frac{\theta}{3} = -2.0$  求得  $Q=6$ . 因此, 证明了  $Dy^{3+}$  自身浓度猝灭机理是电偶极—电偶极相互作用.

### 3.3 LaBO<sub>3</sub>: Tb, Dy 体系中 Tb<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 离子的发光

#### 3.3.1 Tb<sup>3+</sup> 含量对 Tb<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 离子发光的影响

在 390nm 激发下, Tb<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 离子发射强度随 Tb<sup>3+</sup> 浓度的变化如图 8 所示. 图 9 为 La<sub>0.96</sub>Tb<sub>0.01</sub>Dy<sub>0.03</sub>BO<sub>3</sub> 的激发光谱.

由图 8 可见, 随着 Tb<sup>3+</sup> 浓度的增加, Dy<sup>3+</sup> 发射强度随之减小, 而 Tb<sup>3+</sup> 发射强度则增加, 且远大于无 Dy<sup>3+</sup> 存在时的发射强度. 这是由于在 LaBO<sub>3</sub> 基质中存在 Dy<sup>3+</sup> → Tb<sup>3+</sup> 间的能量传递所致.

由图 9 看出, 在 Tb<sup>3+</sup> 544nm 发射的激发光谱中除 Tb<sup>3+</sup> 本身的激发峰(227, 270, 380nm)外还出现了 Dy<sup>3+</sup> 的激发峰(353, 368, 390nm).

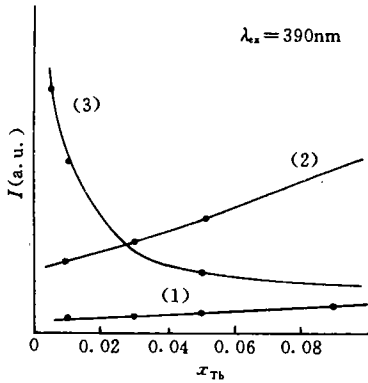


图 8 LaBO<sub>3</sub>: Tb, Dy 中 Tb<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 离子的发光强度随 Tb<sup>3+</sup> 浓度的变化

(1)  $I_{Tb} \sim x_{Tb}$ ; (2)  $I_{Tb(Dy)} \sim x_{Tb}$ ; (3)  $I_{Dy(Tb)} \sim x_{Tb}$

Fig. 8 Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> emission intensity as a function of Tb<sup>3+</sup> concentration in LaBO<sub>3</sub>: Tb, Dy.

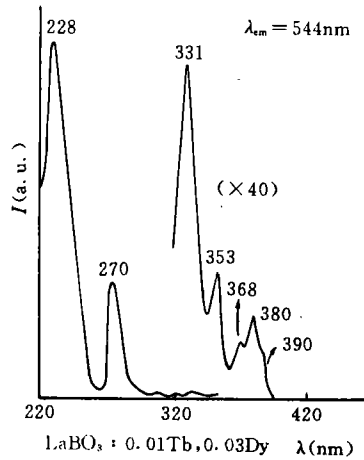


图 9 La<sub>0.96</sub>Tb<sub>0.01</sub>Dy<sub>0.03</sub>BO<sub>3</sub> 的激发光谱

Fig. 9 Excitation spectra of La<sub>0.96</sub>Tb<sub>0.01</sub>Dy<sub>0.03</sub>BO<sub>3</sub>.

#### 3.3.2 Dy<sup>3+</sup> 含量对 Tb<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 发光的影响

图 10 为 254nm 和 390nm 激发下 La<sub>0.99-x</sub>Dy<sub>x</sub>Tb<sub>0.01</sub>BO<sub>3</sub> 中 Tb<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 离子的发射强度随 Dy<sup>3+</sup> 含量的变化曲线. 图 11 为 La<sub>0.96</sub>Tb<sub>0.01</sub>Dy<sub>0.03</sub>BO<sub>3</sub> 中 Dy<sup>3+</sup> 的激发光谱.

由图 10 曲线可见, 在 390nm 激发下, 随着 Dy<sup>3+</sup> 浓度的增加, Tb<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 离子的发射强度均随之增大, 在 x<sub>Dy</sub>=0.03 处达到最大值. 继续增加 Dy<sup>3+</sup> 离子浓度, 由于 Dy<sup>3+</sup> 离子的自身浓度猝灭, 两者的发射强度又明显下降. 在 254nm 激发下, Tb<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 离子发

射强度的变化也有同样的趋势,但猝灭浓度降低了,在  $x_{Dy}=0.01$  处强度就开始下降. 图 10 曲线还表明,在 390nm 激发下,掺杂 Dy<sup>3+</sup> 时 Tb<sup>3+</sup> 的发射强度始终大于未掺杂时的发光强度. 可见, Dy<sup>3+</sup> 对 Tb<sup>3+</sup> 有敏化作用. 在 254nm 激发下,在  $x_{Dy}=0.03$  之前, Tb<sup>3+</sup> 发射强度  $I_{Tb(Dy)} > I_{Tb}$ ; 当  $x_{Dy} > 0.03$  后,掺 Dy<sup>3+</sup> 时的发光强度  $I_{Tb(Dy)}$  便低于无 Dy<sup>3+</sup> 离子掺杂时 Tb<sup>3+</sup> 的发光强度  $I_{Tb}$ ,且随着  $x_{Dy}$  增加而继续下降. Tb<sup>3+</sup> 离子发射强度的下降,说明在高 Dy<sup>3+</sup> 离子浓度时,有 Tb<sup>3+</sup> → Dy<sup>3+</sup> 的能量返传递, Dy<sup>3+</sup> 会猝灭 Tb<sup>3+</sup> 的发光,从而导致  $I_{Tb(Dy)} < I_{Tb}$ , Tb<sup>3+</sup> → Dy<sup>3+</sup> 的能量返传递也可从 Dy<sup>3+</sup> 离子 575nm 发射的激发光谱(图 11) 同时出现了 Dy<sup>3+</sup> 离子的激发峰和较弱的 Tb<sup>3+</sup> 和离子的 f-f 激发峰和强的 Tb<sup>3+</sup> f-d 激发带得到证实.

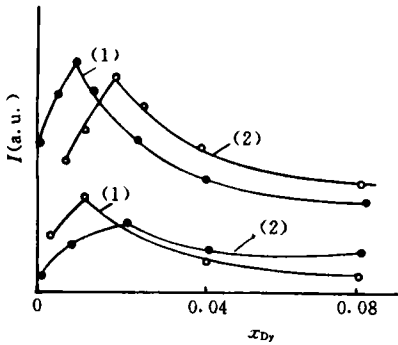


图 10 La<sub>0.99-x</sub>Dy<sub>x</sub>Tb<sub>0.01</sub>BO<sub>3</sub> 中 Dy<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup> 的发光

• 为 Tb<sup>3+</sup> 的发光强度 ○ 为 Dy<sup>3+</sup> 的发光强度  
(1) λ<sub>ex</sub> = 254nm, (2) λ<sub>ex</sub> = 390nm

Fig. 10 Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> luminescence as a function of Dy<sup>3+</sup> concentration in La<sub>0.99-x</sub>Tb<sub>0.01</sub>-Dy<sub>x</sub>BO<sub>3</sub>.

• Tb<sup>3+</sup> emission intensity  
○ Dy<sup>3+</sup> emission intensity  
(1) λ<sub>ex</sub> = 254nm, (2) λ<sub>ex</sub> = 390nm.

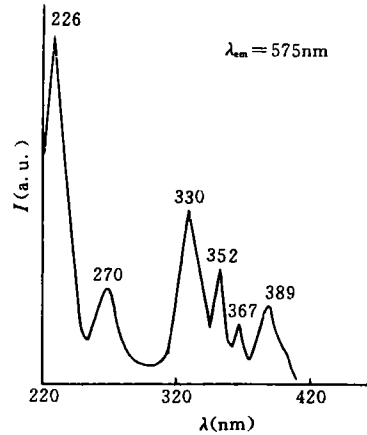


图 11 La<sub>0.96</sub>Tb<sub>0.01</sub>Dy<sub>0.03</sub>BO<sub>3</sub> 中 Dy<sup>3+</sup> 的激发光谱  
Fig. 11 Dy<sup>3+</sup> excitation spectra in La<sub>0.96</sub>Tb<sub>0.01</sub>-Dy<sub>0.03</sub>BO<sub>3</sub>.

稀土离子间能量传递机理可能为辐射再吸收、共振传递和激子传输. Dy<sup>3+</sup> 离子发射在 450nm~600nm, 不能与 Tb<sup>3+</sup> 离子的激发峰重叠, 故不会发生辐射再吸收. 按照

Dexter理论<sup>[2]</sup>, 如为多极子相互作用的共振传递, 敏化剂向激活剂传递几率应与两者浓度有关, 即有或无敏化剂存在时激活剂发射强度与激活剂浓度关系的两条曲线应不平行, 而且随着激活剂浓度的增大, 两条曲线间的距离也加大, 否则为激子传输. 图 8 曲线 1 和 2 是有、无 Dy<sup>3+</sup> 离子存在时, Tb<sup>3+</sup> 离子 544nm 发射强度与 Tb<sup>3+</sup> 离子浓度的关系. 可以看出, 两条曲线不平行, 且不平行度随着 Tb<sup>3+</sup> 离子浓度增大而增大, 这就排除了激子传输的可能性.

此外, 根据公式  $C_0 = V[(4/3)(\pi R_0^3)]^{-1}$  (式中  $C_0$  为临界浓度, 即随着 Tb<sup>3+</sup> 含量的增加, 当 Dy<sup>3+</sup> 离子的发光强度降低到无 Tb<sup>3+</sup> 时的一半所对应的 Tb<sup>3+</sup> 浓度,  $V$  为基质的晶胞体积, 由文献<sup>[3]</sup>求得.  $R_0$  为能量传递临界距离). 粗略估算  $R_0 \approx 16 \text{ \AA}$ , 远大于  $4 \text{ \AA}$ , 从

而排除了很短距离的交换作用的传递. 所以,  $Dy^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$  能量传递机理为多极子相互作用的共振传递.

## 4 结 论

在紫外光激发下,  $LaBO_3$  中  $Tb^{3+}$  离子在 450~650nm 出现四个发射峰, 对应于  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J (J=3, 4, 5, 6)$  跃迁发射, 其中 544nm ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ) 为主峰;  $Dy^{3+}$  离子在 460~600nm 出现两个发射峰, 对应于  ${}^7F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (485nm) 和  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  (575nm) 跃迁.

在  $Dy^{3+}$  离子和  $Tb^{3+}$  离子共激活的  $LaBO_3$  中,  $Dy {}^4F_{9/2} \rightleftharpoons Tb {}^5D_4$  能量传递和反传递同时存在. 在 390nm 激发下,  $Dy^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$  能量传递始终占优势,  $Dy^{3+}$  对  $Tb^{3+}$  的  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  跃迁发射起敏化作用; 在 254nm 激发下, 在低  $x_{Dy}$ ,  $Dy^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$  占优势,  $Dy^{3+}$  敏化  $Tb^{3+}$  发光, 在高  $x_{Dy}$ ,  $Dy^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$  强于  $Dy^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  猝灭  $Tb^{3+}$  发光.  $Dy^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$  能量传递机理为电多极共振传递.

## 参 考 文 献

- [1] Van Uitert L G, Dearborn E F, Rubin J J. J. Chem. Phys., 1967, **46**: 3551.  
 [2] Dexter D L. J. Chem. Phys., 1953, **21**: 836.  
 [3] Newenhan R E. J. Amer. Ceram. Soc., 1963, **46**: 253.

# LUMINESCENCE AND ENERGY TRANSMISSION OF $Tb^{3+}$ , $Dy^{3+}$ ACTIVATED $LaBO_3$

Wang Qizu Tian Jun\* Yang Xiahong Gao Xin

(Department of Material Science, Lanzhou University, Lanzhou 730001)

\* (Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

## Abstract

This paper studied the luminescence and energy transmission of  $Tb^{3+}$  or  $Dy^{3+}$  single-activated and  $Tb^{3+} + Dy^{3+}$  co-activated  $LaBO_3$  under UV excitation. The results show that the emission intensity of  $Tb^{3+}$  in  $Dy^{3+} + Tb^{3+}$  co-activated  $LaBO_3$  is larger than that in  $Tb^{3+}$  single-activated  $LaBO_3$ . It proves that  $Dy^{3+}$  sensitizes  $Tb^{3+}$ . The mechanism of  $Dy^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$  energy transmission is the resonance transmission of poly-pole interaction.

**Key words**  $LaBO_3$   $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ , energy transmission