

文章编号: 1000-7032(2012)05-0459-06

## Pr<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup> 共掺的 NaGdF<sub>4</sub> 和 GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> 的 VUV 荧光性质

由芳田<sup>1\*</sup>, 张新国<sup>1</sup>, 时秋峰<sup>1</sup>, 彭洪尚<sup>1</sup>, 黄世华<sup>1</sup>, 黄艳<sup>2</sup>, 陶冶<sup>2</sup>

(1. 发光与光信息教育部重点实验室 北京交通大学光电电子技术研究所, 北京 100044;

2. 中国科学院高能物理研究所 同步辐射实验室, 北京 100049)

**摘要:** 分别制备了单掺和双掺 Pr<sup>3+</sup> 和 Tb<sup>3+</sup> 的 NaGdF<sub>4</sub> 和 GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> 等材料, 研究了其真空紫外荧光性质。发现在 VUV 光的激发下, Gd<sup>3+</sup> 离子在 Pr<sup>3+</sup> 和 Tb<sup>3+</sup> 的能量传递过程中起着重要的作用。Gd<sup>3+</sup> 离子不存在时, Pr<sup>3+</sup> 和 Tb<sup>3+</sup> 之间没有明显的能量传递过程。当体系中加入 Gd<sup>3+</sup> 离子后, Pr<sup>3+</sup> 将大部分能量传递给中间体 Gd<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> 再将能量传递给 Tb<sup>3+</sup>, 实现了将 Pr<sup>3+</sup> 的近紫外光转化为 Tb<sup>3+</sup> 的绿色光的转换过程。

**关键词:** 能量传递; 稀土离子; 真空紫外; 量子剪裁

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123305.0459

### Luminescent Properties of NaGdF<sub>4</sub> and GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> Co-doped with Pr<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> under VUV Excitation

YOU Fang-tian<sup>1\*</sup>, ZHANG Xin-guo<sup>1</sup>, SHI Qiu-feng<sup>1</sup>, PENG Hong-shang<sup>1</sup>,

HUANG Shi-hua<sup>1</sup>, HUANG Yan<sup>2</sup>, TAO Ye<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2. Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

\* Corresponding Author, E-mail: ftyou@bjtu.edu.cn

**Abstract:** NaGdF<sub>4</sub> and GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> doped with Pr<sup>3+</sup> and/or Tb<sup>3+</sup> were prepared and their VUV excited fluorescence properties were studied. Gd<sup>3+</sup> plays an important role in the energy transfer process from Pr<sup>3+</sup> to Tb<sup>3+</sup> upon the excitation of VUV photons. No obvious energy transfer from Pr<sup>3+</sup> to Tb<sup>3+</sup> was observed in the absence of Gd<sup>3+</sup>; on the contrary, Pr<sup>3+</sup> transfer most of the energy to Gd<sup>3+</sup> after Gd<sup>3+</sup> was added, then the energy was transferred from Gd<sup>3+</sup> to Tb<sup>3+</sup>. So the conversion from the near ultraviolet emission of Pr<sup>3+</sup> to the green emission of Tb<sup>3+</sup> was realized.

**Key words:** energy transfer; rare earth ions; vacuum ultraviolet (VUV); quantum cutting

## 1 引 言

稀土离子掺杂的真空紫外(Vacuum Ultraviolet, VUV)荧光材料,在照明和显示等领域具有潜

在的应用价值。随着绿色照明和大屏幕显示的发展,真空紫外荧光材料备受关注<sup>[1-2]</sup>,但这类材料要想得到更好的应用,提高发光效率是一个亟待解决的问题。由于激发源的光处于真空紫外波段

收稿日期: 2012-01-11; 修订日期: 2012-03-28

基金项目: 国家自然科学基金(10979009); 高校基础科研业务费(2011JBM296, 2010JBZ006, 2010JBZ003)资助项目

作者简介: 由芳田(1971-), 女, 山东烟台人, 主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: ftyou@bjtu.edu.cn, Tel: (010)51684463

( $<200\text{ nm}$ ),而实际应用需求的发光多处于可见光波段,也就是说,需要将能量较高的真空紫外光子转换为能量较低的可见光子,即使量子效率为100%,也要损失大量的能量,降低材料的发光效率。量子剪裁材料,即吸收一个能量较高的光子产生两个及以上能量较低的光子的材料,恰能弥补这一缺陷。早在20世纪70年代,人们发现在 $\text{YF}_3$ 等基质中, $\text{Pr}^{3+}$ 离子的 $4f^2$ 组态中的 $^1\text{S}_0$ 能级位于其 $4f5d$ 能级之下,激发电子至 $\text{Pr}^{3+}$ 的 $4f5d$ 后,电子会弛豫到 $^1\text{S}_0$ ,然后分步发射两个光子,从而实现了量子剪裁<sup>[3-5]</sup>。但是其中主要的 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ 跃迁的光子对应波长约为 $408\text{ nm}$ ,位于近紫外区,人的眼睛对其灵敏度很低,很大程度上限制了单独 $\text{Pr}^{3+}$ 离子的量子剪裁材料在显示和照明领域的应用。如果将这部分能量转化为可见光,不仅可以充分利用量子剪裁材料的高量子效率,还能拓宽该类材料的应用范围,因此通过稀土离子之间的能量传递提高可见光的发光效率成为当前的研究热点。

掺杂在 $\text{NaYF}_4$ 和 $\text{LaB}_3\text{O}_6$ 中的 $\text{Pr}^{3+}$ 离子的 $4f^2$ 组态中的 $^1\text{S}_0$ 能级位于 $4f5d$ 能级之下。我们详细地研究过 $\text{Pr}^{3+}$ 离子在这些基质材料中的量子剪裁过程<sup>[6-7]</sup>。本文在前期工作的基础上,在氟化物和硼酸盐中共掺 $\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Tb}^{3+}$ ,研究了这些材料的真空紫外荧光性质,发现在材料中引入第3种稀土离子 $\text{Gd}^{3+}$ 后, $\text{Pr}^{3+}$ 离子能将吸收的能量传递给 $\text{Gd}^{3+}$ 离子,再通过 $\text{Gd}^{3+}$ 将能量传递给 $\text{Tb}^{3+}$ 离子,实现了近紫外光到绿色光的转化。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

所用稀土氧化物的纯度为5N或4N,其它试剂均为分析纯。 $\text{Pr}^{3+}$ 离子的掺杂摩尔分数均为1.0%, $\text{Tb}^{3+}$ 离子的摩尔分数均为0.5%。掺杂不同稀土离子的 $\text{NaYF}_4$ 和 $\text{NaGdF}_4$ 体系利用水热法合成:将稀土氧化物溶于硝酸,配制成为一定浓度的稀土硝酸盐溶液,按照化学计量比将所需稀土硝酸盐加入到反应釜中,不断搅拌下慢慢滴入氟化钠溶液;调节pH约为4.0;封装反应釜,放入烘箱中 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持24h;反应结束后,利用去离子水和乙醇清洗数次,烘干即得样品。

不同离子掺杂的 $\text{LaB}_3\text{O}_6$ 和 $\text{GdB}_3\text{O}_6$ 体系利用高温固相法制备:将稀土氧化物按照化学计量

比与硼酸(过量20%,用来抵消反应过程中硼酸的挥发)混合,充分研磨后,于CO还原气氛下 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧4h;取出再次研磨后,于CO还原气氛下 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结8h;将材料取出研磨,即得所需样品。

所得样品均通过X射线粉末衍射分析,结果表明所有样品均为纯相。

### 2.2 光谱测试

样品的激发和发射光谱在中国科学院高能物理所同步辐射实验室VUV站测试获得,同步辐射站的光源波长范围为 $125\sim 360\text{ nm}$ ,能量约为2 GeV。真空单色仪置于 $10^{-5}\text{ Pa}$ 的高真空环境中,单色仪的入口和出口分辨率均为 $1\text{ nm}$ 。样品的激发光谱是通过将直接测得的光谱用在相同条件下测定的水杨酸钠的激发光谱进行归一处理后获得的。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{NaYF}_4$ 和 $\text{NaGdF}_4$ 中掺 $\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Tb}^{3+}$ 的VUV荧光性质

图1给出了在VUV光激发下, $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 在紫外和可见光波段的发射光谱。对于单掺样品 $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ (图1(a)),位于 $214,252,273,338,408\text{ nm}$ 的较锐的发射峰分别对应 $\text{Pr}^{3+}$ 的 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4, ^3\text{F}_4, ^1\text{G}_4, ^1\text{D}_2, ^1\text{I}_6$ 的跃迁<sup>[5]</sup>;位于 $484\text{ nm}$ 的峰对应于 $\text{Pr}^{3+}$ 的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 跃迁; $608\text{ nm}$ 和 $640\text{ nm}$ 处的较弱谱带对应于 $\text{Pr}^{3+}$ 的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 跃迁。当用 $179\text{ nm}$ 的光激发时,电子由 $\text{Pr}^{3+}$ 的基态被激发到 $4f5d$ 能级。在 $\text{NaYF}_4$ 中, $\text{Pr}^{3+}$ 的最低 $4f5d$ 能级位于 $^1\text{S}_0$ 之上。电子先是由 $4f5d$ 的最低能级无辐射弛豫到 $^1\text{S}_0$ 能级,然后发生到不同 $4f$ 能级的跃迁发射,其中包括第一步为 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ ( $^3\text{P}_J$ ),第二步为 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_J, ^3\text{F}_J$ 的量子剪裁过程,并且很大部分跃迁为近紫外的 $408\text{ nm}$ 的发光,因此有必要将这部分能量转化为可见光。

图1(b)是双掺样品 $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 在VUV光激发下的发射光谱。该样品的发光与单掺样品 $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的发光接近,主要源于 $\text{Pr}^{3+}$ 的 $4f-4f$ 的发射,但同时在 $381,489,542,584\text{ nm}$ 等处出现了较弱的发光,对应于 $\text{Tb}^{3+}$ 的 $^5\text{D}_{3,4} \rightarrow ^7\text{F}_J$ ( $J=6,5,4$ )跃迁。图1(c)是在相同VUV光激发

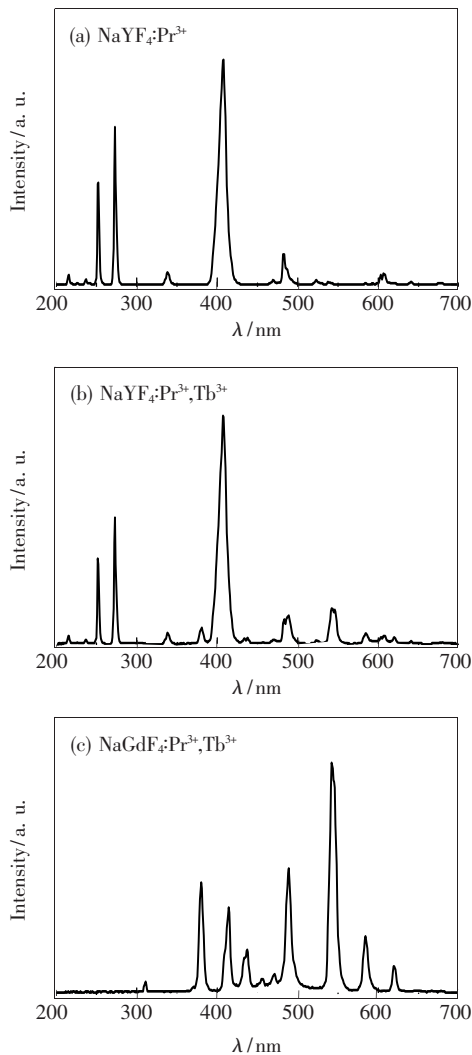


图1 (a) NaYF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>、(b) NaYF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 和 (c) NaGdF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 的发射光谱。λ<sub>ex</sub> = 179 nm。

Fig. 1 Emission spectra of (a) NaYF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>, (b) NaYF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, and (c) NaGdF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>. λ<sub>ex</sub> = 179 nm.

下 NaGdF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 的发射光谱。其中 381, 415, 437, 456, 471 nm 处的发射峰分别对应 Tb<sup>3+</sup> 的<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 6, 5, 4, 3, 2) 跃迁; 489, 542, 584, 620 nm 处的发射峰分别对应 Tb<sup>3+</sup> 的<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 6, 5, 4, 3) 跃迁; 此外, 在 311 nm 处的很弱的发射峰对应 Gd<sup>3+</sup> 的<sup>6</sup>P<sub>J</sub>→<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 跃迁。以 Gd<sup>3+</sup> 离子取代基质中的 Y<sup>3+</sup> 离子后, 在同样的 VUV 光激发下, 样品的发光发生了明显的变化, 由原先的以近紫外光为主的 Pr<sup>3+</sup> 发光转变为以绿色光为主的 Tb<sup>3+</sup> 发光。

图2 给出了 NaYF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>、NaYF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>、NaYF<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> 和 NaGdF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 在真空紫外和

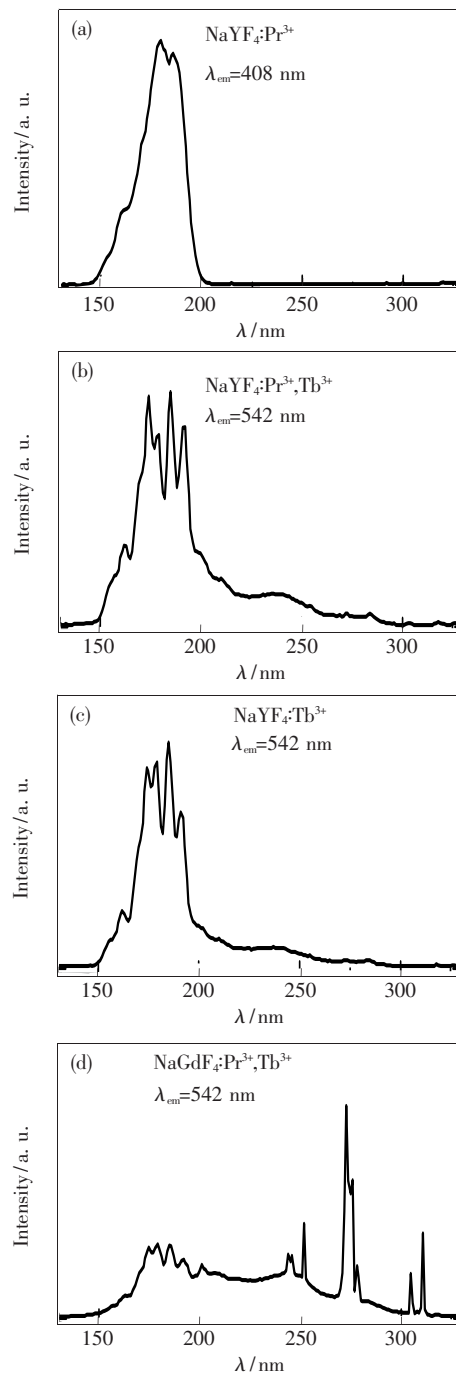


图2 (a) NaYF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>、(b) NaYF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>、(c) NaYF<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> 和 (d) NaGdF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 在真空紫外和紫外波段的激发光谱。

Fig. 2 VUV-UV excitation spectra of (a) NaYF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>, (b) NaYF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, (c) NaYF<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> and (d) NaGdF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>.

紫外波段的激发光谱。图2 (a) 是单掺样品 NaYF<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup> 的激发光谱, 监测的发射波长为 408 nm, 对应于 Pr<sup>3+</sup> 的<sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>I<sub>6</sub> 跃迁。谱图中位于 150 ~ 165 nm 的较弱宽带是基质的吸收带, 位于 165 ~

200 nm 的较强谱带为  $\text{Pr}^{3+}$  的基态到  $4f5d$  能级的吸收。图 2 (b) 是监测  $\text{Tb}^{3+}$  在 542 nm 对应于  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  跃迁发射时  $\text{NaYF}_4: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  的激发光谱。除了低于 165 nm 的基质吸收外,在 165 ~ 200 nm 之间也出现了宽带吸收。为了明确该宽带的归属,我们同时测试了相同条件下单掺样品  $\text{NaYF}_4: \text{Tb}^{3+}$  的激发光谱(图 2 (c)),对比得知该谱带主要归属于  $\text{Tb}^{3+}$  的基态到  $4f^75d$  的吸收带。

图 2 (d) 是在基质中引入  $\text{Gd}^{3+}$  离子,即用  $\text{Gd}^{3+}$  取代  $\text{Y}^{3+}$ ,在  $\text{NaGdF}_4$  基质中共掺  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  的激发光谱,监测的是  $\text{Tb}^{3+}$  在 542 nm 的发射。在 245, 252, 273, 311 nm 处的激发峰对应于  $\text{Gd}^{3+}$  的  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J, ^6\text{I}_J, ^6\text{P}_J$  的跃迁。值得注意的是位于 165 ~ 200 nm 之间的宽带,部分源于  $\text{Tb}^{3+}$  本身的  $4f^75d$  吸收,但是否也来源于  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f5d$  吸收,将在下一节讨论。

### 3.2 $\text{NaGdF}_4: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递过程

在同样的 VUV 光激发下,  $\text{NaYF}_4: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  以近紫外的  $\text{Pr}^{3+}$  发光为主(图 1 (b)), 而  $\text{NaGdF}_4: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  发射的主要是  $\text{Tb}^{3+}$  的绿光(图 1 (c))。虽然 179 nm 光既能有效激发  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f5d$  能级(图 2 (a)) 又能激发  $\text{Tb}^{3+}$  的  $4f^75d$  能级(图 2 (c)), 但通过对比可以判定,  $\text{NaGdF}_4: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  中较强的  $\text{Tb}^{3+}$  的发光不仅仅来源于  $\text{Tb}^{3+}$  自身的  $4f^75d$  吸收,还有很大部分能量是由其它离子传递过来的。从  $\text{NaGdF}_4: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  的激发光谱(图 2 (d)) 可以看出,监测  $\text{Tb}^{3+}$  发射,激发光谱中出现较强的  $\text{Gd}^{3+}$  的  $4f-4f$  吸收谱线,表明  $\text{Gd}^{3+}$  可以有效地将能量传递给  $\text{Tb}^{3+}$  [8]。由于  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f5d$  谱带和  $\text{Tb}^{3+}$  的  $4f^75d$  谱带的部分重合,难以确定图中的宽带部分的归属,所以仅从该激发光谱难以判定  $\text{Pr}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$  之间有无能量传递过程。但从图 1 (b) 可以看出,179 nm 光既能激发  $\text{Pr}^{3+}$  同时又能激发  $\text{Tb}^{3+}$ , 从二者的相对发光强度可以推断,即使  $\text{Pr}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$  之间存在直接的能量传递过程,传递效率也很低。但是,当体系中加入  $\text{Gd}^{3+}$  后(图 1 (c)),  $\text{Pr}^{3+}$  的发光大大减弱,近乎消失,而  $\text{Tb}^{3+}$  发光明显增强,可见  $\text{Gd}^{3+}$  在发光过程中起了重要作用。

图 3 给出了  $\text{NaGdF}_4: \text{Pr}^{3+}$  的激发光谱和发射光谱。监测  $\text{Gd}^{3+}$  位于 311 nm 的  $^6\text{P}_J \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$  发射得到的激发光谱(图 3 (a)) 中 165 ~ 200 nm 之间的宽带是  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f5d$  吸收带,以 179 nm 光激发  $\text{Pr}^{3+}$

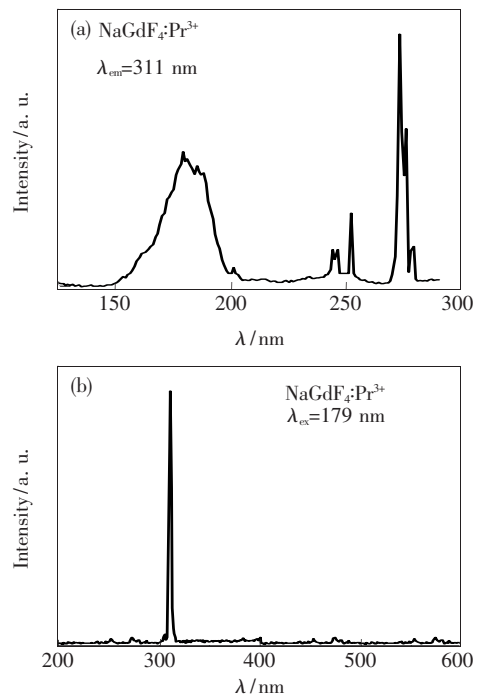


图 3  $\text{NaGdF}_4: \text{Pr}^{3+}$  的激发光谱(a)和发射光谱(b)  
Fig. 3 Excitation spectrum (a) and emission spectrum (b) of  $\text{NaGdF}_4: \text{Pr}^{3+}$

得到的发射光谱(图 3 (b)) 中以  $\text{Gd}^{3+}$  的发射为主,二者都表明  $\text{Pr}^{3+}$  被激发到  $4f5d$  能级后将能量传递给了  $\text{Gd}^{3+}$  [9]。

在  $\text{NaGdF}_4: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  中激发  $\text{Pr}^{3+}$  至  $4f5d$  能级后,  $\text{Pr}^{3+}$  能够把能量传递出去导致  $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  发光。但是具体的能量传递过程还不能完全确定,但可以确认:  $\text{Pr}^{3+}$  向  $\text{Tb}^{3+}$  的高效能量传递离不开  $\text{Gd}^{3+}$  的中间体作用,并且在  $\text{Gd}^{3+}$  大量存在的条件下,  $\text{Pr}^{3+}$  能够把大部分能量传递出去。

### 3.3 $\text{LaB}_3\text{O}_6$ 和 $\text{GdB}_3\text{O}_6$ 中掺 $\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Tb}^{3+}$ 的 VUV 荧光性质

图 4 给出了  $\text{LaB}_3\text{O}_6: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  和  $\text{GdB}_3\text{O}_6: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  在 202 nm 光激发下的发射光谱。通过对比可以发现,  $\text{LaB}_3\text{O}_6: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  (图 4 (a)) 中同时有  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  的特征发射,而  $\text{GdB}_3\text{O}_6: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  (图 4 (b)) 中只有  $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  的特征发射,没有明显的  $\text{Pr}^{3+}$  的特征发射。图 5 是  $\text{LaB}_3\text{O}_6: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  和  $\text{GdB}_3\text{O}_6: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  分别监测不同离子发光的激发光谱。150 ~ 176 nm 的宽谱带是基质的吸收带。对于样品  $\text{LaB}_3\text{O}_6: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ , 监测的发射波长分别为 408 nm ( $\text{Pr}^{3+}$ ) (a) 和 542 nm ( $\text{Tb}^{3+}$ ) (b) 时,激发光谱中出现不同的吸收带。

图5(a)中177~220 nm的宽谱带是Pr<sup>3+</sup>的4f5d吸收带,而图5(b)中177~225 nm的宽谱带是Tb<sup>3+</sup>的4f<sup>7</sup>5d吸收带,并且基质对Tb<sup>3+</sup>的发光贡献很小。对于样品GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup>而言,监测311 nm(Gd<sup>3+</sup>)的激发光谱(图5(c))中有基质吸收、Pr<sup>3+</sup>的4f5d吸收和Gd<sup>3+</sup>的f-f吸收特征;监测542 nm(Tb<sup>3+</sup>)的激发光谱(图5(d))与监测Gd<sup>3+</sup>发光的激发光谱(图5(c))基本相同,说明Tb<sup>3+</sup>发射的能量基本来源于基质的吸收、Pr<sup>3+</sup>的

4f5d吸收和Gd<sup>3+</sup>的f-f跃迁吸收,从而表明只有在Gd<sup>3+</sup>存在情况下,Pr<sup>3+</sup>才能有效地把能量传递给Tb<sup>3+</sup>,Gd<sup>3+</sup>在Pr<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup>能量传递过程中确实起到了不可缺少的中间体作用。GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup>在202 nm的光激发下,可以同时激发Tb<sup>3+</sup>和Pr<sup>3+</sup>至5d能级,Pr<sup>3+</sup>几乎把全部能量传递给Gd<sup>3+</sup>,Gd<sup>3+</sup>又把大部分能量传递给Tb<sup>3+</sup>,导致Gd<sup>3+</sup>微弱的311 nm发光和Tb<sup>3+</sup>较强的以542 nm绿光为主的发射。

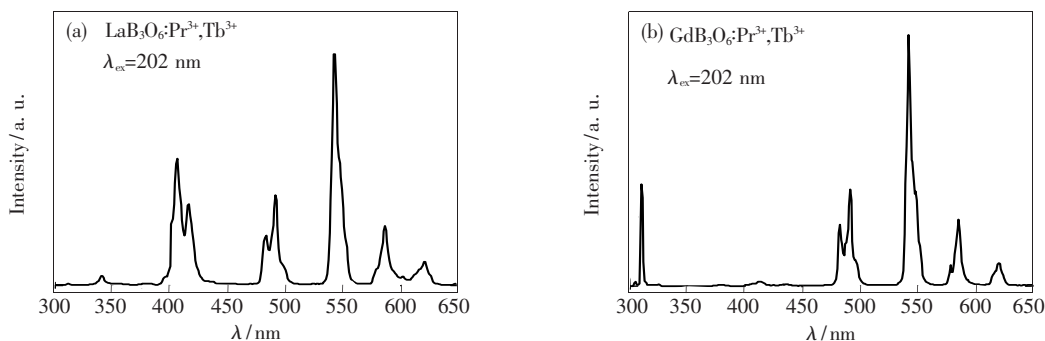


图4 (a) LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup>和(b) GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup>的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of (a) LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup> and (b) GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup>

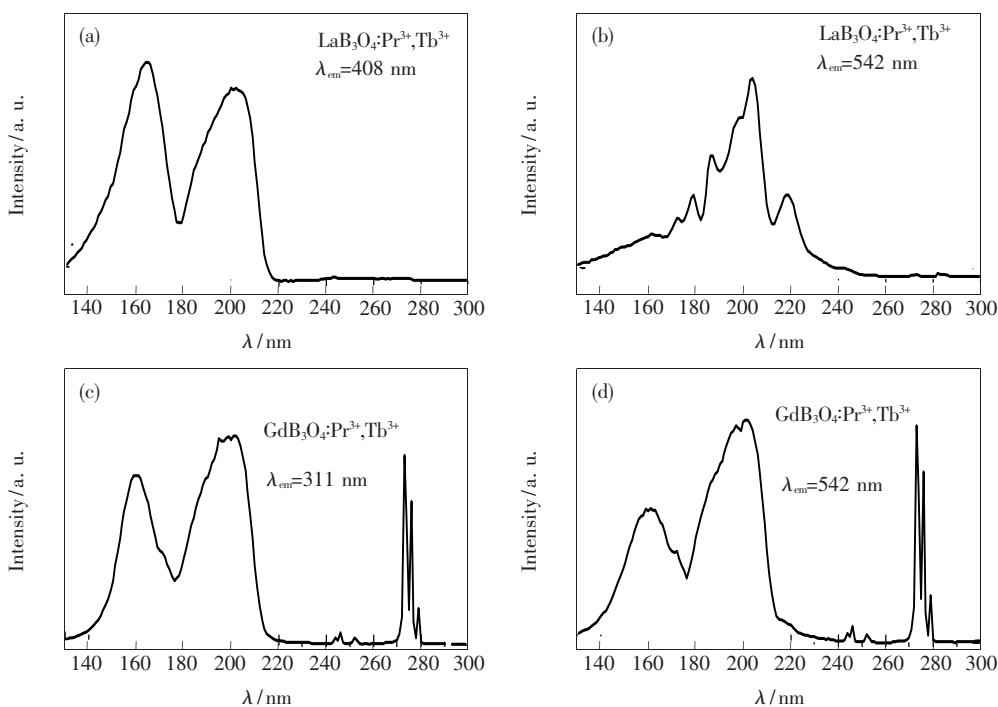


图5 LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup>(a)、(b)和GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup>(c)、(d)分别监测不同离子的发光的激发光谱。

Fig. 5 Excitation spectra of LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup>(a),(b) and GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup>(c),(d) monitoring the emission of different ions.

### 4 结 论

在VUV光的激发下,Pr<sup>3+</sup>在NaYF<sub>4</sub>和LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>中均以位于408 nm的<sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>I<sub>6</sub>发射为主。

共掺入Tb<sup>3+</sup>后,Pr<sup>3+</sup>的发光没有明显变化;但在Gd<sup>3+</sup>同时存在的情况下,即对于NaGdF<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup>和GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup>样品,Pr<sup>3+</sup>可以通过Gd<sup>3+</sup>的中间体作用把能量传递给Tb<sup>3+</sup>,使样品发

