

文章编号: 1000-7032(2019)07-0835-07

Tm³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺ 掺杂硼酸盐玻璃陶瓷的能量转换和发光性能

刘翔宇, 陈 勇, 陈菁菁, 陆宝彪, 崔三川, 黎清宁, 陈国华*

(桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 为获得单一基质的白光发射材料,采用熔融析晶法制备了 Tm³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺ 掺杂的硼酸盐玻璃陶瓷。采用 XRD、TEM、紫外-可见分光光度计和荧光分光光度计对样品的结构、光谱特性和发光性能进行表征。实验结果表明:玻璃经(500 °C + 2 h) + (550 °C + 2 h)热处理后析出单一晶相 BaAlBO₃F₂。在 363 nm 激发下,单掺 Tm³⁺、Tb³⁺、Eu³⁺ 的样品分别发出蓝光、绿光、红光。与玻璃样品相比,玻璃陶瓷样品的发光强度明显增加。通过改变 Eu³⁺ 离子浓度,玻璃陶瓷样品的色坐标由(0.291 8, 0.331 1)变化为(0.388 1, 0.338 2)。当 Tm³⁺、Tb³⁺、Eu³⁺ 的浓度分别为 0.4%、0.8% 和 0.2% 时,玻璃陶瓷样品的色坐标(0.333 9, 0.335 7)和色温(5 427.92 K)与标准白光(0.333 3, 0.333 3; 5 454.12 K)极为接近。荧光光谱和荧光衰减结果证实,样品中存在 Tm³⁺ → Eu³⁺ 和 Tb³⁺ → Eu³⁺ 的能量传递。制备的玻璃陶瓷材料有望用于白光 LED 及其他光学显示器件。

关键词: 玻璃陶瓷; 白光 LED; 光致发光; 能量传递

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20194007.0835

Luminescent Properties and Energy Transfer of Tm³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺ Doped Borate Glass Ceramics

LIU Xiang-yu, CHEN Yong, CHEN Jing-jing, LU Bao-biao,

CUI San-chuan, LI Qing-ning, CHEN Guo-hua*

(School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

* Corresponding Author, E-mail: chengh@guet.edu.cn

Abstract: In order to obtain a single matrix white light emitting material, the Tm³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺ doped borate glass ceramics were prepared by melting and crystallization method. The microstructure, spectroscopic characterizations and luminescence properties of the samples were characterized by X-ray diffraction diffractometer(XRD) and transmission electron microscope(TEM), ultraviolet-visible light detector and fluorescent spectrometer. The experimental results show that the single crystalline phase BaAlBO₃F₂ is precipitated after heat treatment of (500 °C + 2 h) + (550 °C + 2 h). Under 363 nm excitation, the single doped Tm³⁺, Tb³⁺ and Eu³⁺ samples emit blue, green and red light, respectively. Enhanced emission intensities of glass ceramic are obviously observed compared to glass sample. The color coordinates of glass ceramic samples easily change from blue light (0.313 4, 0.347 7) to warm white (0.388 6, 0.337 3) by altering concentration of Eu³⁺. When the concentrations of Tm³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺ are 0.4%, 0.8% and 0.2%, respectively, the color coordinate (0.333 9, 0.335 7) and color temperature (5 427.92 K) of glass ceramic sample are close to that of standard white light (0.333 3, 0.333 3; 5 454.12 K). The results of fluorescence spectra and

收稿日期: 2018-08-14; 修订日期: 2018-11-17

基金项目: 国家自然科学基金(51362005); 广西自然科学基金(2017GXNSFDA198023)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51362005); Natural Science Foundation of Guangxi(2017GXNSFDA198023)

decay curves demonstrate that the energy transfer of $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ and $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ exists. The as-prepared glass-ceramic materials are promising to be applied to white light-emitting diodes and other optical devices.

Key words: glass-ceramics; white light emitting diodes; photoluminescence; energy transfer

1 引 言

发光二极管(LED)以其高亮度、坚固的结构、紧凑的尺寸、快速的响应、抗冲击、低功耗、长寿命和环境效益而备受关注^[1-3]。目前,产生白光的常用方法是蓝色LED芯片与黄光钇铝石榴石荧光粉组合。通过这种方法获得的白光LED存在着一定的缺点,例如易老化、显色指数低、荧光粉分布不均匀和色温较高等问题^[4-5]。稀土掺杂荧光玻璃及玻璃陶瓷是一种良好的荧光材料,相对于已经广泛应用的粉体荧光材料,其拥有粉体材料不可比拟的优势,如热稳定性优异、透明均匀、出光度高、成本低廉和易加工等^[6-7]。因此,使用稀土掺杂荧光玻璃及玻璃陶瓷代替荧光粉应用于白光LED日益受到人们的关注。

硼酸盐体系玻璃是稀土离子的好基体,材料组分上具有高灵活性,可获得高机械强度和透过率,但声子能量较高^[8]。氟氧化物玻璃结合了氧化物玻璃的高机械强度和氟化物玻璃的低声子能量的优点^[9-11]。早期实验证实,桥氧对氟化物玻璃的稳定性起到了积极的作用。随后的研究证实,一些氧化物特别是 P_2O_5 可以提高氟化物玻璃熔体的热稳定性^[12-13],最近,稀土离子掺杂的氟化氧硼酸盐白光玻璃越来越引起研究者的兴趣^[14-16]。玻璃陶瓷是一种由玻璃相和晶相组成的多相材料,通常通过高温熔融法和后续的热处理技术获得。玻璃陶瓷不仅具有与玻璃相同的优点,并且比相应的基础玻璃具有更好的热稳定性和理想的力学性能,与玻璃相比,玻璃陶瓷具有更

低的声子能量从而提高了光学性能^[16-17]。

目前,有关紫外光激发下实现白光发射的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂玻璃陶瓷材料方面的文献报道较少。为此,本文采用熔融析晶法制备 $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺的 $\text{BaF}_2\text{-NaF-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 发光玻璃陶瓷材料,研究了稀土离子在材料中的光谱特性、发光性能及能量转换,探讨了玻璃陶瓷材料在紫外光激发的白光发光二极管及其他光学器件中的应用潜力。

2 实 验

2.1 样品制备

表1列出了基础玻璃的化学组成。所用原料为国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯纯度为99%的氟化钡(BaF_2)、98%的氟化钠(NaF)、99%的氧化铝(Al_2O_3)、99%的磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、99.5%的硼酸(H_3BO_3)和纯度为99.99%的氧化钪(Tm_2O_3)、氧化铽(Tb_4O_7)、氧化铕(Eu_2O_3)。其实验流程如下:按配方准确称量原料,混合研磨均匀,将配合料盛入带盖的刚玉坩埚中。随后将坩埚放入电阻炉加热至1100℃保温1h。将熔化的玻璃液倾倒在预热的铜制模具中成形,随后送入马弗炉在400℃下保温4h退火,获得基础玻璃(PG)。将经过退火的玻璃切割成尺寸12mm×12mm×2.4mm,然后置于电阻炉中采用两步法热处理制得玻璃陶瓷(GC550)。其中,核化温度为500℃,晶化温度为550℃,保温时间均为2h。制得的玻璃陶瓷样品进行抛光处理。

表1 发光玻璃陶瓷的化学组成

Tab.1 Chemical composition of base glasses

BaF_2	NaF	Al_2O_3	P_2O_5	B_2O_3	Tm_2O_3	Tb_4O_7	Eu_2O_3	%
40	10	20	5	24.80	0.2	0	0	
40	10	20	5	24.80	0	0.2	0	
40	10	20	5	24.80	0	0	0.2	
40	10	20	5	24.55	0.2	0.2	0.05	
40	10	20	5	24.50	0.2	0.2	0.10	
40	10	20	5	24.45	0.2	0.2	0.15	
40	10	20	5	24.40	0.2	0.2	0.20	

2.2 样品表征

采用德国耐驰公司生产的 STA449F3-Jupiter 型热分析仪测定玻璃的晶化行为以确定热处理制度。采用德国公司 Bruker 生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪($CuK\alpha$ 辐射线, $\lambda = 0.1541\text{ nm}$)对样品进行物相分析。采用日本 JEOL 公司生产的 JEM-2010 透射电镜对玻璃陶瓷样品的微观结构进行测量。采用上海元析 METASH 公司生产的 UV-6100 紫外-可见分光光度计测试样品的透过率。采用卓立汉光公司生产的 SENS9000A 稳态荧光光谱仪测试样品的发光性能。采用英国 Edinburgh 公司生产的 FS5 测试样品的荧光衰减曲线。CIE(国际发光照委员会)色度坐标(x, y)及相应色温根据发射光谱通过软件计算得到。

3 结果与讨论

3.1 样品的相组成和结构

图 1 所示为典型玻璃的差热分析曲线。由图 1 可知, 曲线上出现了典型的 1 个吸热峰和 2 个放热峰 T_{p1} 和 T_{p2} 。 T_x 为起始析晶温度, 玻璃转变温度 T_g 为 395, 550, 592 $^{\circ}C$ 。为了获得细晶玻璃陶瓷, 玻璃的核化温度和晶化温度分别设定为 500 $^{\circ}C$ 和 550 $^{\circ}C$ 。图 2 为玻璃及玻璃陶瓷样品的 XRD 谱。从图 2 中可以看出, 玻璃样品呈现典型的非晶态。经热处理后, 玻璃陶瓷样品析出了 $BaAlBO_3F_2$ (JCPDS No. 8100293), 所有衍射峰与 $BaAlBO_3F_2$ 对应, 这意味着析出了单一的 $BaAlBO_3F_2$ 晶体。利用谢乐公式^[18] 计算出玻璃陶瓷中 $BaAlBO_3F_2$ 晶体的平均尺寸为 13.6 nm。图 3 给出了玻璃陶瓷(GC550)样品的 TEM 图。可以观察到 $BaAlBO_3F_2$ 晶粒均匀分布在玻璃基质

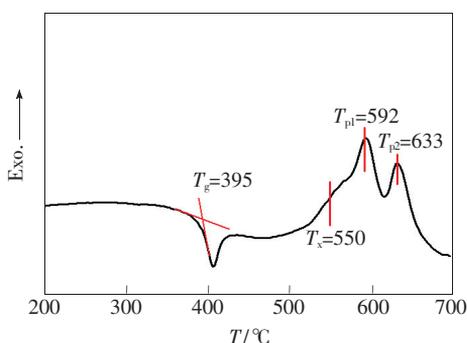


图 1 升温速率为 10 K/min 的基础玻璃 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of precursor glass with a heating rate of 10 K/min

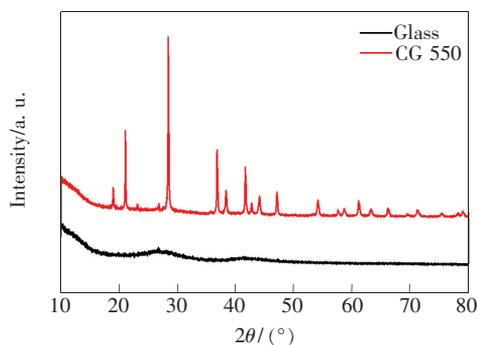


图 2 基础玻璃和玻璃陶瓷样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of precursor glass and glass ceramics

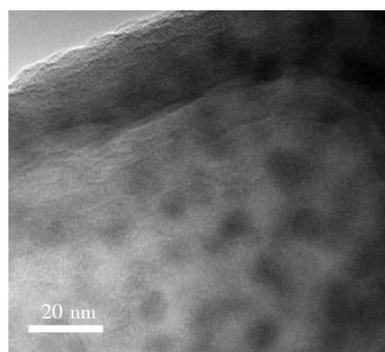


图 3 GC550 样品的 TEM 图

Fig. 3 TEM image of GC550 sample

中, 晶粒大小与用谢乐公式计算出的结果基本相符。

3.2 激发光选取

图 4 为单掺稀土离子玻璃样品的吸收光谱。稀土离子掺杂玻璃样品呈现出不同的吸收峰, 这些峰对应着不同的电子跃迁。3 种不同稀土离子的吸收峰在 350 ~ 380 nm 的范围内有部分重叠, 尤其是在 363 nm 附近, 3 种稀土离子都有良好的吸收峰。如图 4 中放大图所示, 在 363 nm 处, Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 离子均可有效激发。因此,

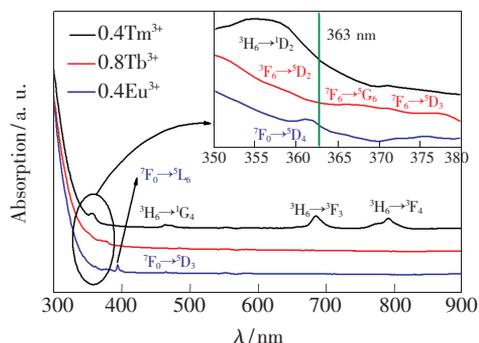


图 4 单掺 $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ 玻璃样品的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of single doped $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ glass samples

选择 363 nm 为 $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ 共掺样品的激发波长。

3.3 玻璃样品的发光性能

图 5 为单掺稀土离子玻璃样品的激发光谱和发射光谱。由图 5(a)可知,在 452 nm 监测下单掺 Tm^{3+} 玻璃样品的激发光谱在 358 nm 处有 1 个明显的激发峰,对应 Tm^{3+} 离子的 $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ 电子跃迁。在 358 nm 激发下, Tm^{3+} 玻璃样品的发射光谱在 452 nm 和 476 nm 表现出 2 个发射峰,分别对应 $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 电子跃迁^[19]。如图 5(b)所示,在 542 nm 监测下,单掺 Tb^{3+} 玻璃样品的激发光谱中有 5 个明显的激发峰 318, 340, 351, 368, 378 nm, 分别对应 Tb^{3+} 离子的 $^7F_6 \rightarrow ^5D_1, ^5L_8, ^5D_2, ^5G_6, ^5D_3$ 电子跃迁。在 378 nm 激发下,单掺 Tb^{3+} 玻璃样品的发射光谱表现出 4 个发射峰 488, 542, 583, 620 nm, 分别对应 $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$ 电子跃迁^[20]。如图 5(c)所示,在 611 nm 监测下,单掺 Eu^{3+} 玻璃样品的激发光谱中有 5 个明显的激发峰 362, 382, 393, 464, 532 nm, 分别对应 Eu^{3+} 离子的 $^7F_0 \rightarrow ^5D_4, ^5L_7, ^5L_6, ^5D_2, ^5D_1$ 电子跃迁。在 393 nm 激发下,单掺 Eu^{3+} 玻璃样品的发射光谱表现出 5 个发射峰 579, 592, 611, 650, 700 nm, 分别对应 $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$ 电子跃迁^[21]。 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 3 种稀土元素受激发时分别发出蓝光、黄绿光和红光。根据三基色原理将 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 3 种稀土元素按适当的比例掺杂,可望制备出白光发射的玻璃材料。

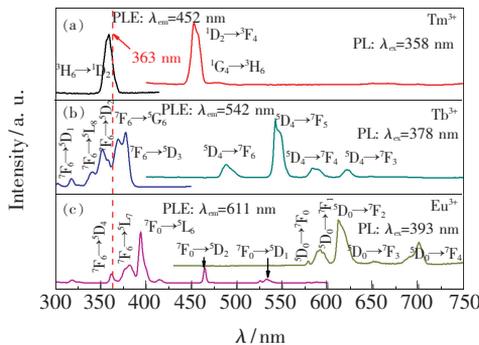


图 5 单掺 $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ 玻璃样品的激发光谱和发射光谱

Fig. 5 Excitation and emission spectra of single doped $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ glass samples

3.4 玻璃陶瓷样品的发光性能

图 6 为玻璃与玻璃陶瓷样品的激发光谱、发射光谱的对比图。可以明显看出,玻璃陶瓷样品

的激发光谱和发射光谱的峰位与玻璃样品的基本一致,同样可选取 363 nm 做激发光源。玻璃陶瓷样品的发光强度均明显高于玻璃样品,使其具有更优异的发光性能。该现象是由于玻璃陶瓷样品中存在着 $BaAlBO_3F_2$ 晶体,部分 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 进入 $BaAlBO_3F_2$ 晶体,而晶体场内有着更低的声子能量和更高的对称性,降低了 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+}

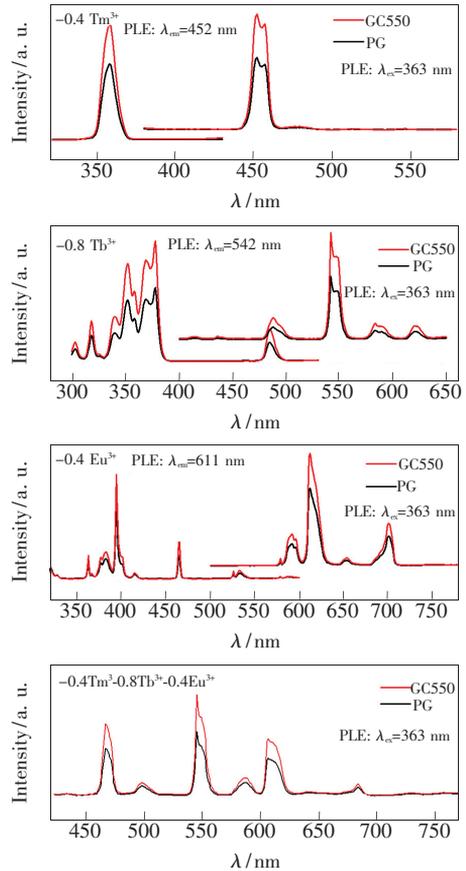


图 6 玻璃和玻璃陶瓷样品的单掺及三掺的激发光谱和发射光谱

Fig. 6 Excitation and emission spectra of single/triple doped glass and glass-ceramic samples

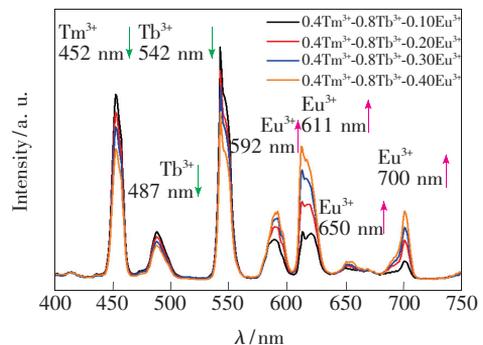


图 7 在 363 nm 激发下玻璃陶瓷样品的发射光谱

Fig. 7 Emission spectra of glass ceramics samples under the excitation of 363 nm

的交叉弛豫及无辐射跃迁。

图 7 为在 363 nm 激发下玻璃陶瓷样品的发射光谱。从图 7 中可明显看到,随着 Eu^{3+} 浓度的增加, Eu^{3+} 对应的发射峰强度随之升高,而 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 对应的发射峰强度却随之降低。这说明玻璃陶瓷样品中可能存在着部分能量从 Tm^{3+} 和 Tb^{3+} 传递至 Eu^{3+} 。

3.5 稀土离子间的能量传递

为了进一步证实样品中稀土离子之间的能量传递,在 363 nm 激发下,对 $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ 共掺玻璃陶瓷样品的 Tm^{3+} (452 nm 监测) 和 Tb^{3+} (542 nm 监测) 的荧光衰减曲线进行测试,结果如图 8 所示。从图 8 中可看出,当 Eu^{3+} 离子的浓度逐渐增加时, Tm^{3+} (452 nm) 和 Tb^{3+} (542 nm) 的荧光衰减速度逐渐加快。这个现象从另一个角度证实了存在 $Tm^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ 和 $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ 的能量传递。玻璃陶瓷样品中 Tm^{3+} 和 Tb^{3+} 离子的荧光寿命可以通过如下公式计算^[22]:

$$\tau = \frac{\int I(t) t dt}{\int I(t) dt}, \quad (1)$$

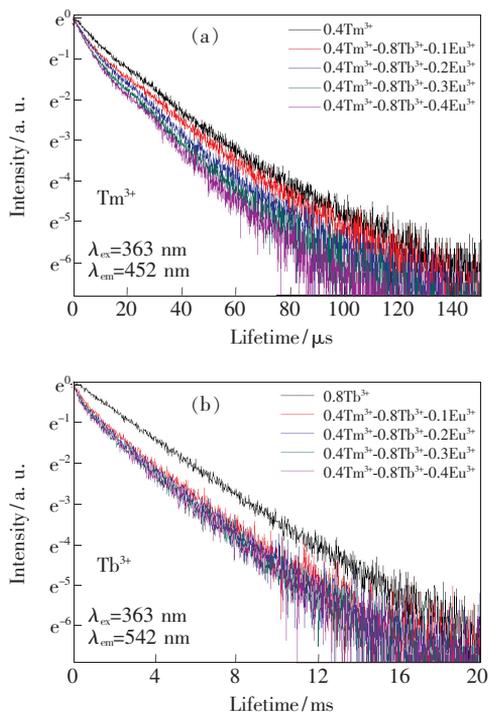


图 8 363 nm 激发下玻璃陶瓷样品的 Tm^{3+} 452 nm 发射 (a) 和 Tb^{3+} 542 nm 发射 (b) 的荧光衰减曲线

Fig. 8 Decay curves of Tm^{3+} 452 nm (a) and Tb^{3+} 542 nm (b) emission in glass ceramic samples at 363 nm excitation

表 2 玻璃陶瓷样品中 Tm^{3+} 和 Tb^{3+} 的荧光寿命

Tab. 2 Fluorescence lifetime of Tm^{3+} and Tb^{3+} in glass ceramics samples

$Tm^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$	$Tm^{3+}/\mu s$	Tb^{3+}/ms
0.4/0/0	17.24	/
0/0.8/0	/	2.85
0.4/0.8/0.1	14.02	1.75
0.4/0.8/0.2	12.63	1.61
0.4/0.8/0.3	11.08	1.48
0.4/0.8/0.4	10.38	1.46

其中, $I(t)$ 表示不同时间 t 下的发光强度, τ 表示玻璃陶瓷样品的荧光寿命。计算的荧光寿命数据列于表 2。

图 9 为 $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ 在 363 nm 激发下的能级图。由图 9 可更清晰地分析无辐射能量传递。如图 9 ET1 所示, Tb^{3+} 的 5D_4 与 7F_5 之间的能级差与 Eu^{3+} 的 7F_0 与 5D_1 之间的能级差互相匹配,因此 Tb^{3+} 可以通过交叉弛豫跃迁的形式传递能量给 Eu^{3+} , Eu^{3+} 再通过无辐射跃迁的形式把能量传递至 5D_0 能级,通过 5D_0 能级跃迁回基态,增强了 Eu^{3+} 的发光强度。同样, Tm^{3+} 的 $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 及 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 的能级差与 Eu^{3+} 的 7F_0 与 5D_2 之间的能级差互相匹配,增大了 Eu^{3+} 的发光强度。这证实了三掺 $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ 玻璃陶瓷样品中 Tm^{3+} 到 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 的能量传递,其能量传递过程可用如下式子表示:

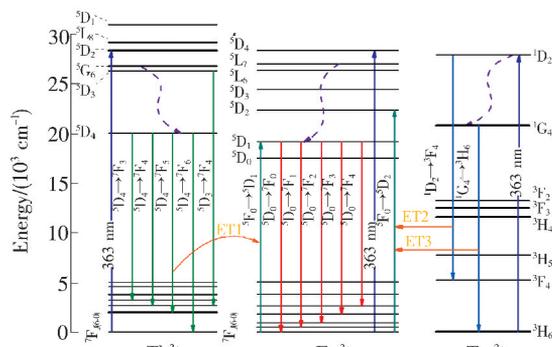
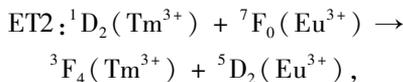
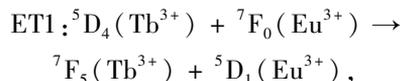


图 9 363 nm 激发下 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的能级图。

Fig. 9 Energy level diagram of Tm^{3+} , Tb^{3+} and Eu^{3+} upon 363 nm excitation.

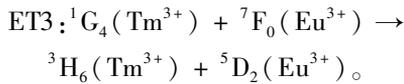


图 10 为玻璃陶瓷样品的色坐标图。随着 Eu^{3+} 浓度的增加,样品的色调逐渐向红光区域移动,样品的色温由 7 697.43 K 降低至 3 454.86 K。当掺杂浓度为 0.4 Tm^{3+} 、0.8 Tb^{3+} 和 0.2 Eu^{3+} 时,样品的

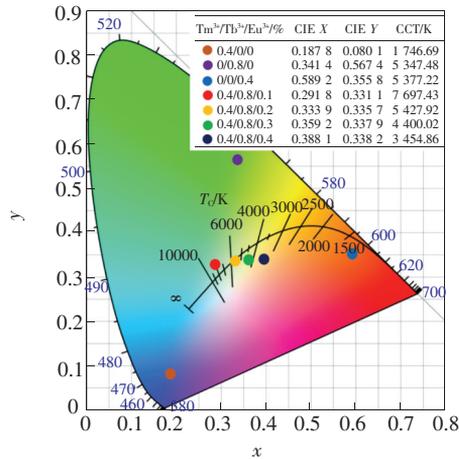


图 10 玻璃陶瓷样品的色坐标图及其相应色温

Fig. 10 Chromaticity coordinates of glass ceramic samples and corresponding chromaticity coordinates and color correlate temperatures

色坐标(0.333 9,0.335 7)和色温(5 427.92 K)与标准白光(0.333 3,0.333 3;5 454.12 K)极为接近。由此可见,所制备的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 掺杂的玻璃陶瓷材料可实现颜色调控及白光发射。

4 结 论

用高温熔融析晶法制备了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 掺杂的 $\text{BaF}_2\text{-NaF-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃陶瓷材料。XRD 和 TEM 结果表明在基础玻璃中析出了 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ 纳米晶。光谱学特性和发光颜色研究表明,在 363 nm 激发时, $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺玻璃陶瓷发射光谱中同时出现蓝光、绿光和红光的发射带,这些发射带混合形成了白光。随着 Eu^{3+} 浓度增加,稀土离子间发生 Tm^{3+} 到 Eu^{3+} 及 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 的能量传递, $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺玻璃陶瓷的发光颜色由浅蓝色逐渐进入橘黄色。当掺杂浓度为 0.4 Tm^{3+} /0.8 Tb^{3+} /0.2 Eu^{3+} 时,样品的色坐标(0.333 9,0.335 7)及色温(5 427.92 K)与标准白光(0.333 3,0.333 3;5 454.12)极为接近。所制备的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 掺杂的玻璃陶瓷有望用于白光 LED 和显示器件领域。

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] 王家鑫, 陈国华, 李旭琼, 等. Ce/Tb/Mn 共掺杂 $\text{ZnO-SrO-P}_2\text{O}_5$ 玻璃陶瓷的制备与白光发射调控 [J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(6):1538-1543.
WANG J X, CHEN G H, LI X Q, *et al.*. Preparation and white light emission regulation of Ce/Tb/Mn co-doped $\text{ZnO-SrO-P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics [J]. *Chin. J. Nonferrous Met.*, 2014, 24(6):1538-1543. (in Chinese)
- [3] YAO L Q, CHEN G H, YANG T, *et al.*. Optical properties and energy transfer in $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ co-doped $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ glasses [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 692:346-350.
- [4] 李慧娟, 邵起越, 董岩, 等. 白光 LED 用 YAG: Ce^{3+} 荧光粉的温度猝灭性质 [J]. *发光学报*, 2008, 29(6):984-988.
LI H J, SHAO Q Y, DONG Y, *et al.*. The thermal quenching of YAG: Ce^{3+} phosphors for white LED application [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2008, 29(6):984-988. (in Chinese)
- [5] SUN X, ZHAO S L, FEI Y, *et al.*. Structure and optical properties of $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped oxyfluoride glass ceramics containing $\beta\text{-NaGdF}_4$ nanocrystals [J]. *Opt. Mater.*, 2014, 38:92-96.
- [6] 夏上达. 稀土发光和光谱理论的研究进展 [J]. *发光学报*, 2007, 28(4):465-478.
XIA S D. Research progress on theory of rare-earth luminescence and spectroscopy [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2007, 28(4):465-478. (in Chinese)
- [7] 钱珊, 贾世杰, 黄立辉, 等. Tb^{3+} 掺杂含 SrF_2 纳米晶硅酸盐微晶玻璃的光谱性质 [J]. *发光学报*, 2017, 38(7):849-854.
QIAN S, JIA S J, HUANG L H, *et al.*. Spectroscopic properties of Tb^{3+} doped silicate glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(7):849-854. (in Chinese)

- [8] PAWAR P P, MUNISHWAR S R, GEDAM R S. Intense white light luminescent Dy^{3+} doped lithium borate glasses for W-LED; a correlation between physical, thermal, structural and optical properties [J]. *Solid State Sci.*, 2017, 64:41-50.
- [9] HEGDE V, VISWANATH C S D, UPADHYAYA V, *et al.*. Red light emission from europium doped zinc sodium bismuth borate glasses [J]. *Phys. B; Condens. Matter*, 2017, 527:35-43.
- [10] ZHU C F, ZHANG X H, MA H L, *et al.*. Sb-, Dy-, and Eu-doped oxyfluoride silicate glasses for light emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 647:880-885.
- [11] KEMERE M, SPERGA J, ROGULIS U, *et al.*. Luminescence properties of Eu, RE^{3+} ($RE = Dy, Sm, Tb$) co-doped oxyfluoride glasses and glass-ceramics [J]. *J. Lumin.*, 2017, 181:25-30.
- [12] YASUI I, HAGIHARA H, INOUE H. The effect of addition of oxides on the crystallization behavior of aluminum fluoride-based glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 140:130-133.
- [13] RIGOUT N, ADAM J L, LUCAS J. Chemical and physical compatibilities of fluoride and fluorophosphate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 184:319-323.
- [14] LIN Z Y, LIANG X L, OU Y W, *et al.*. Full color photoluminescence of Tb^{3+}/Sm^{3+} codoped oxyfluoride aluminosilicate glasses and glass ceramics for white light emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 496(1-2):L33-L37.
- [15] KUZNETSOV A S, NIKITIN A, TIKHOMIROV V K, *et al.*. Ultraviolet-driven white light generation from oxyfluoride glass co-doped with $Tm^{3+}-Tb^{3+}-Eu^{3+}$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(16):161916-1-4.
- [16] RAHIMIAN H, HATEFI Y, DEHGHAN H A, *et al.*. Structural and optical investigations on Eu^{3+} doped fluorophosphate glass and nano glass-ceramics [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2018, 487:46-52.
- [17] ZHANG W H, OUYANG S Y, ZHANG Z X, *et al.*. Luminescent properties of Eu^{3+} -doped glass ceramics containing $BaGdF_5$ nanocrystals under NUV-excitation for W-LEDs [J]. *Ceram. Int.*, 2015, 41(10):14035-14040.
- [18] GU M, GAO Q C, HUANG S M, *et al.*. Luminescence properties of Pr^{3+} -doped transparent oxyfluoride glass-ceramics containing $BaYF_5$ nanocrystals [J]. *J. Lumin.*, 2002, 132(10):2531-2536.
- [19] MUNGRA M, STEUDEL F, AHRENS B, *et al.*. Tm/Tb/Eu triple-doped lithium aluminoborate glass for white light generation [J]. *J. Lumin.*, 2017, 192:71-76.
- [20] RAMACHARI D, MOORTHY L R, JAYASANKAR C K. Energy transfer and photoluminescence properties of Dy^{3+}/Tb^{3+} co-doped oxyfluorosilicate glass-ceramics for solid-state white lighting [J]. *Ceram. Int.*, 2014, 40(7):11115-11121.
- [21] MUNIZ R F, DE LIGNY D, SANDRINI M, *et al.*. Fluorescence line narrowing and Judd-Ofelt theory analyses of Eu^{3+} -doped low-silica calcium aluminosilicate glass and glass-ceramic [J]. *J. Lumin.*, 2018, 201:123-128.
- [22] BERBERAN-SANTOS M N, BODUNOV E N, VALEUR B. Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions 1. Kohlrausch decay function (stretched exponential) [J]. *Chem. Phys.*, 2005, 315(1-2):171-182.



刘翔宇(1992 -), 男, 山东东营人, 硕士研究生, 2014 年于巢湖学院获得学士学位, 主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: 1254335924@qq.com



陈国华(1964 -), 男, 河南安阳人, 博士, 教授, 硕士研究生导师, 2006 年于中南大学获得博士学位, 主要从事先进光电功能材料与器件的研究。

E-mail: chengh@guet.edu.cn