第 49 卷第 4 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 4
2021 年 4 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　April，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200546

Tb^{3+}/Ce^{3+}掺杂高铝高炉渣构筑硅铝酸盐发光玻璃的发光性能

秦凯龙[1]，曹发斌[1,2]，朱霖玲[2]，刘伟明[1,2]，申星梅[1]，武杏荣[2]，吴照金[2]

(1. 安徽工业大学，冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室，安徽 马鞍山 243002；
2. 安徽工业大学，冶金工程与资源综合利用安徽省重点实验室，安徽 马鞍山 243002)

摘　要：采用高铝高炉渣高温水淬法制备了 Tb^{3+}单掺及 Tb^{3+}/Ce^{3+}共掺的硅铝酸盐发光玻璃，研究了基体结构和共掺对玻璃发光性能的影响。结果表明：经过 1 000 ℃保温 4 h 后，玻璃晶化为 $Ca_2(Mg_{0.5}Al_{0.5})(Si_{1.5}Al_{0.5}O_7)$，发光性能急剧下降，4%(摩尔分数) Tb^{3+}掺杂的发光玻璃发光强度最高约是晶化后的 12 倍。Ce^{3+}和 Tb^{3+}之间通过多极相互作用传递能量，Tb^{3+}/Ce^{3+}共掺的发光玻璃发光强度最高达到 Tb^{3+}单掺的约 6 倍。4%Tb^{3+}/1%Ce^{3+}共掺的发光玻璃在 150 ℃时具有良好的发光热稳定性，可以作为近紫外 LED 激发的绿光固体发光材料。

关键词：高铝高炉渣；发光玻璃；能量传递；发光热稳定性
中图分类号：X75　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0757–06
网络出版时间：2021–03–17



Luminous Properties of Tb^{3+}/Ce^{3+} Doped Aluminosilicate Luminescent Glass Prepared with High Aluminum Blast Furnace Slag

QIN Kailong[1], *CAO Fabin*[1,2], *ZHU Linling*[2], *LIU Weiming*[1,2], *SHEN Xingmei*[1], *WU Xingrong*[2], *WU Zhaojin*[2]
(1. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling (Anhui University of Technology), Minstry of Education, Maanshan 243002, Anhui, China; 2. Anhui Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering & Resources Recycling, Maanshan 243002, Anhui, China)

Abstract: Tb^{3+} single doped and Tb^{3+}/Ce^{3+} co-doped high aluminum blast furnace slag, aluminosilicate luminescent glass was prepared by a high-temperature water-quenching method. The effects of heat treatment and co-doping on the luminous properties of glass were studied. The results show that, after holding at 1 000 ℃ for 4 h, the glass host crystallizes into $Ca_2(Mg_{0.5}Al_{0.5})(Si_{1.5}Al_{0.5}O_7)$, and the luminescence performance drops sharply. The highest luminous intensity of 4%(mole fraction) Tb^{3+} doped luminous glass is about 12 times higher than of that crystallized. With Ce^{3+} ions introduced, energy transfer occurs between Ce^{3+} ions and Tb^{3+} ions due to multipolar interaction, and the luminous intensity of Tb^{3+}/Ce^{3+} co-doped luminescent glass reaches nearly 6 times of the Tb^{3+} single doped. 4%Tb^{3+}/1%Ce^{3+} co-doped luminescent glass has good luminescence thermal stability at 150 ℃, and can be used as a green solid-state luminescent material excited by near ultraviolet LED.

Keywords: high aluminum blast furnace slag; luminescent glass; energy transfer; luminescence thermal stability

在照明、显示方面，利用晶态稀土发光材料制备的白光发光二极管(W-LED)因能耗低，寿命长和环境友好而备受关注[1–2]。许多研究者采用多种稀土离子($Eu^{2+/3+}$、Tb^{3+}、Ce^{3+})共掺杂作为发射蓝色、绿色和红色的发光中心离子，通过组合蓝光/绿光/红光在 $Ca_2MgSi_2O_7$ 或 $NaAlSi_3O_8$ 等晶态基体中产生白光[3–4]。总之，目前对于稀土离子掺杂硅铝酸盐晶体等下转换固态发光材料研究众多，但将硅铝酸盐玻璃作为基体的下转换固态发光研究较少[5–6]。

高铝高炉渣是钢铁生产过程中的副产品，当前主要应用于制备水泥等建筑材料方面，为低品质利用，主要成分为 CaO、MgO、SiO_2、Al_2O_3，水淬

收稿日期：2020–07–23。　修订日期：2020–08–11。
基金项目：安徽省自然科学基金项目(1808085ME136)；国家自然科学基金钢铁联合项目(U1660105)。
第一作者：秦凯龙(1992—)，男，硕士研究生。
通信作者：曹发斌(1973—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–07–23.　**Revised date:** 2020–08–11.
First author: QIN Kailong (1992–), male, Master candidate.
E-mail: 408690330@qq.com
Correspondent author: CAO Fabin (1973–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: fbcao@ahut.edu.cn

渣基本都为玻璃相亚稳态结构，是一种具有良好固态发光潜力的基体材料[7–8]。Tb^{3+}在 542 nm 处有很强的 $^5D_4\rightarrow{}^7F_5$ 跃迁发射，为常用的绿色发光中心离子。鉴于此，以热态高铝高炉渣为主要原料，掺杂 Tb^{3+}及 Tb^{3+}/Ce^{3+}对其进行改性，并作为发光中心离子/敏化离子，将可直接构筑发光玻璃。研究 Tb^{3+}单掺、Tb^{3+}/Ce^{3+}共掺及热处理对其发光性能的影响、发光机制及材料的发光热稳定性。

1 实验

1.1 样品制备

采用 Tb^{3+}单掺及 Tb^{3+}/Ce^{3+}共掺高铝高炉渣高温水淬法制备硅铝酸盐发光玻璃。由于晶态光致发光材料的原料要求严格，而钢铁厂高铝高炉渣成分波动较大，故本研究采用化学试剂模拟高铝高炉渣组成及结构。按高铝高炉渣组成确定基体硅铝酸盐玻璃的质量分数为 $35CaO\text{-}10MgO\text{-}35SiO_2\text{-}20Al_2O_3$ (CMSA)，稀土离子 Tb^{3+}和 Ce^{3+}按照摩尔分数含量外加掺杂，即 CMSA：$x\%Tb^{3+}/y\%Ce^{3+}$ ($CMSAT_xC_y$)。原料采用分析级试剂 CaO，MgO，SiO_2，Al_2O_3，Tb_4O_7 (99.99%) 和 CeO_2 (99.95%)。将准备好的原料按照比例称重，放入玛瑙研钵中研磨混合均匀，倒入石墨坩埚，在纯 Ar 气氛中 1 550 ℃熔融并保温 1 h 后取出，水中急速冷却、清洗、烘干得到发光玻璃样品。

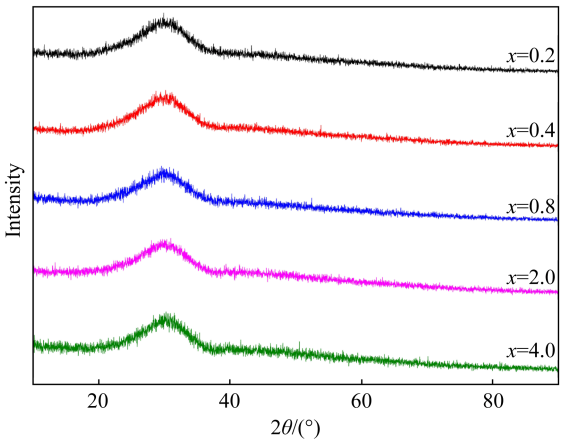
1.2 样品表征

用 UItima IV 型 X 射线粉末衍射仪分析样品的物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 40 mA。用 NETZSCH STA 449F3 型同步热分析仪测试样品的 DSC 曲线，测试条件：加热速率 10 ℃/min，最高温度 1 200 ℃。用 EX1000 荧光粉激发光谱与热猝灭分析系统测试样品的激发光谱，发射光谱以及热猝灭性能。

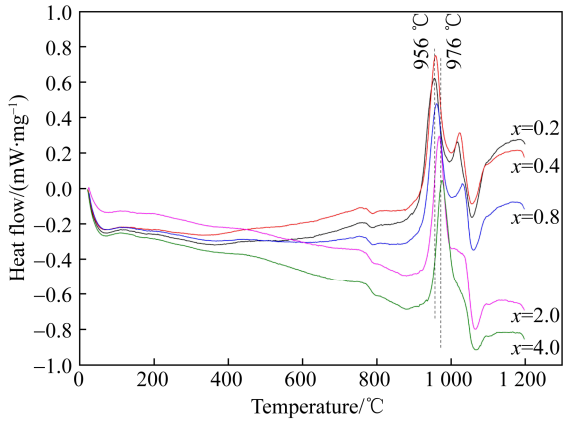
2 结果与讨论

2.1 $CMSAT_x$ 物相分析及热分析

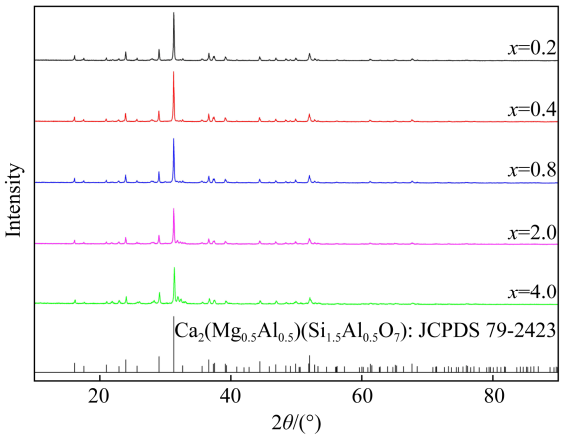
图 1a 为 Tb^{3+}单掺 $CMSAT_x$ (x=0.2,0.4,0.8,2.0,4.0) 样品的物相分析，XRD 谱均为馒头峰，对应于无定形态玻璃相，这与水淬高铝高炉渣的物相一致[9]。图 1b 为 Tb^{3+}单掺 $CMSAT_x$ 样品的热分析图谱。从 DSC 曲线可以看出，在 956 ℃到 976 ℃左右存在明显的放热峰，对应于硅铝酸盐晶体的结晶温度。将实验制备的玻璃样品 $CMSAT_x$ 在 1 000 ℃条件下保温 4 h 进行热处理，热处理后样品的物相分析如图 1c。XRD 图表明经过热处理的样品从非晶态的玻璃相转变成为晶态，与标准卡片 JCPDS 79-2423 一致，Tb^{3+}掺杂没有改变晶体的结构，样品基体此时均为 $Ca_2(Mg_{0.5}Al_{0.5})(Si_{1.5}Al_{0.5}O_7)$相，即镁黄长石-铝黄长石。



(a) XRD patterns of $CMSAT_x$ samples



(b) DSC curves of $CMSAT_x$ samples



(c) XRD patterns of $CMSAT_x$ samples after heat treatment

图 1 $CMSAT_x$ 样品的 XRD 谱和 DSC 曲线

Fig. 1 XRD patterns and DSC curves of $CMSAT_x$ samples

2.2　$CMSAT_x$ 的荧光光谱分析

图 2 为 $CMSAT_4$ 玻璃样品的激发光谱和发射光谱。如图 2 左侧，在 542 nm 监测下的激发光谱中可以看到 242 nm 处存在强激发峰，318、351、376 nm 和 484 nm 处存在较弱的激发峰。Tb^{3+}的电子组态是 $4f^8$，基态能级为 $^7F_6$，Tb^{3+}的 $4f^75d$ 电子组态的激发态能级可以形成 2 类不同的自旋状态，分别是自旋禁戒跃迁的高自旋状态 ^9D_J 和自旋允许跃迁的低自旋状态 ^7D_J，$4f^8$ 基态 $^7F_6$ 向 $4f^75d$ 激发态 ^7D_J 跃迁属于自旋允许跃迁，242 nm 处的激发峰即对应上述 *f-d* 跃迁[10]。318、351、376 nm 和 484 nm 处的激发峰都属于 Tb^{3+}的 *f-f* 跃迁，分别对应 $^7F_6\rightarrow{}^5H_6$，$^7F_6\rightarrow{}^5D_2$，$^7F_6\rightarrow{}^5D_3$ 和 $^7F_6\rightarrow{}^5D_4$ 跃迁[11−13]。如图 2 右侧，在 242 nm 激发下的发射光谱中可以看到 488、542、584 nm 和 621 nm 处 Tb^{3+}的特征发射峰，分别对应 $^5D_4\rightarrow{}^7F_6$，$^5D_4\rightarrow{}^7F_5$，$^5D_4\rightarrow{}^7F_4$ 和 $^5D_4\rightarrow{}^7F_3$ 跃迁，这是由于 Tb^{3+}被激发到 $4f^75d$ 组态后无辐射弛豫到 $^5D_4$ 组态，进一步发射荧光跃迁回到基态引起的。

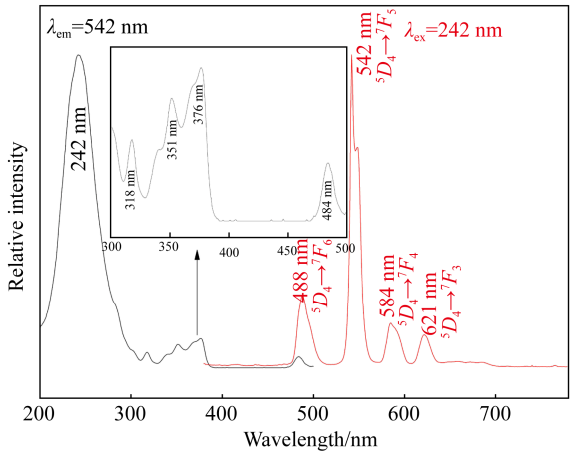
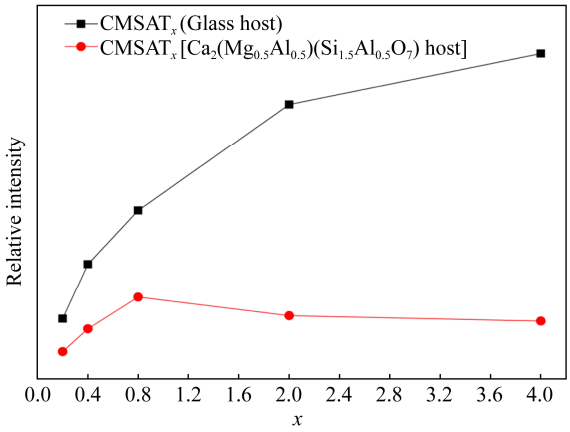


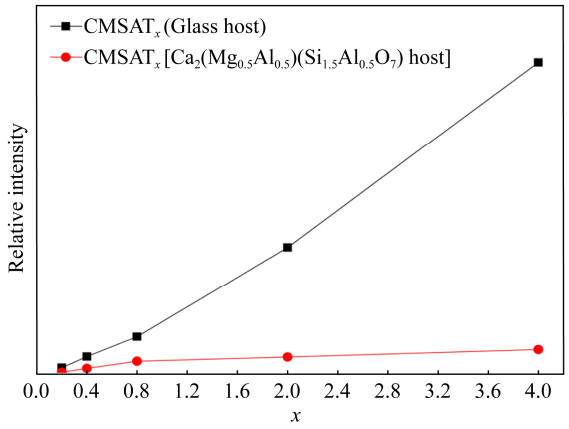
图 2　$CMSAT_4$ 样品的激发光谱和发射光谱

Fig. 2　Excitation and emission spectrum of $CMSAT_4$ sample

为考察热处理前后不同 Tb^{3+}掺杂浓度发光玻璃 $CMSAT_x$ 的发光性能，图 3a 和图 3b 分别为 $CMSAT_x$ 热处理前(玻璃态)后(晶态)在 242 nm 和 376 nm 波长激发下的发射光谱。对于在 242 nm 和 376 nm 波长分别激发下的发射光谱中峰值波长 542 nm 处的发射峰强度，玻璃态 $CMSAT_x$ 样品发光强度明显高于晶态 $CMSAT_x$[基体为 $Ca_2(Mg_{0.5}Al_{0.5})(Si_{1.5}Al_{0.5}O_7)$晶体]的，在 376 nm 波长激发下相差达到了 12 倍。对于玻璃态 $CMSAT_x$ 样品，随着 Tb^{3+}掺杂浓度的增大，$CMSAT_x$ 发光强度逐渐增强，猝灭浓度较高；对于晶态 $CMSAT_x$ 样品，随着 Tb^{3+}掺杂浓度在 0~0.8% 内掺杂浓度增大样品发光强度增强较明显，0.8%后增强不明显，接近猝灭浓度。这种 Tb^{3+}由玻璃态 $CMSAT_x$ 转为晶态发光强度急剧下降的有趣现象，与普遍认为的稀土离子在晶态中发光性能优于在玻璃中发光性能的规律不同。推测这与热处理导致玻璃态 CMSA 转化为 $Ca_2(Mg_{0.5}Al_{0.5})(Si_{1.5}Al_{0.5}O_7)$晶体的结构变化有关。硅铝酸盐玻璃基体结构是硅氧四面体和铝氧四面体，对于 Tb^{3+}来说，在 CMSA 玻璃中并没有因为存在许多电子和空穴俘获发光中心而降低玻璃态 $CMSAT_x$ 发光强度。对高温水淬玻璃样品热处理时，有序结构逐渐形成，随着有序结构的尺寸和数量不断增多，稀土 Tb^{3+}分布发生变化，一部分通过取代阳离子进入晶体结构，一部分游离在结构中，发光中心之间的交叉弛豫几率增大，使晶态 $CMSAT_x$ 发光强度降低。



(a) Peak intensity of emission spectra excited at λ_{ex}=242 nm



(b) Peak intensity of emission spectra excited at λ_{ex}=376 nm

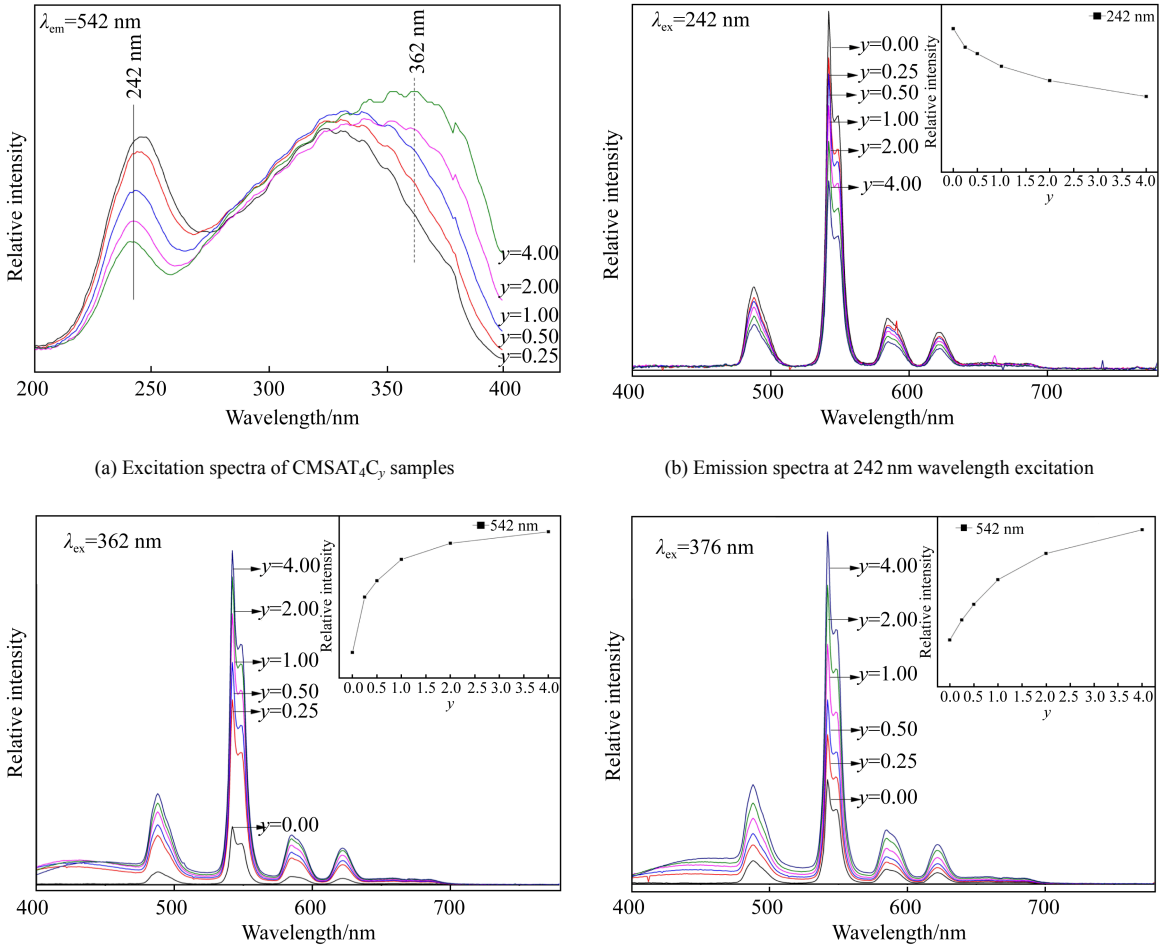
图 3　$CMSAT_x$ 玻璃样品和热处理后 $Ca_2(Mg_{0.5}Al_{0.5})(Si_{1.5}Al_{0.5}O_7)$晶体样品的发射光谱

Fig. 3　Emission spectra of $CMSAT_x$glass samples and $Ca_2(Mg_{0.5}Al_{0.5})(Si_{1.5}Al_{0.5}O_7)$ crystal samples after heat treatment

2.3　$CMSAT_4C_y$ 的发光性能

为了进一步提高 $CMSAT_4$ 发光玻璃的发光强

度，选择在玻璃态 $CMSAT_4$ 中引入不同量的 Ce^{3+}作为 Tb^{3+}的敏化中心离子，利用 Ce^{3+}和 Tb^{3+}之间的能量传递提高发光强度。图 4a 为 $CMSAT_4C_y$ (y=0.25、0.5、1.0、2.0、4.0)发光玻璃在 542 nm 监测下的激发光谱，2 个激发峰 242 nm 和 362 nm 分别对应了 Tb^{3+}和 Ce^{3+}的 f-d 跃迁。图 4b~图 4d 为 $CMSAT_4C_y$ 样品分别在 242、362 nm 和 376 nm 波长激发下的发射光谱。在 242 nm 波长激发下，$CMSAT_4C_y$ 发射光谱中只有 Tb^{3+}的特征发射峰，随着 Ce^{3+}掺杂浓度的增大，Tb^{3+}特征发射峰强度逐渐减小，这种规律在图 4a 的激发光谱中也存在。这说明在 242 nm 波长激发下在玻璃态 $CMSAT_4C_y$ 内 Ce^{3+}对 Tb^{3+}的 f–d 跃迁发射有一定的阻碍作用。而在图 4c 和图 4d 中，玻璃态 $CMSAT_4C_y$ 在 362 nm 和 376 nm 波长激发下，其主发射峰仍是 Tb^{3+}的特征发射,伴随较弱的 Ce^{3+}的特征发射峰(~460 nm)，并随着 Ce^{3+}掺杂浓度的增大，Tb^{3+}特征发射峰都逐渐增强。相比 376、362 nm 波长激发下强度增大更明显，$CMSAT_4C_y$ 样品在峰值波长 542 nm 处的发射峰强度分别是 $CMSAT_4$ 样品的 3.2、3.8、4.7、5.3 和 5.8 倍，强度最高的 $CMSAT_4C_4$ 达到了 $CMSAT_4$ 强度的将近 6 倍。总之，在玻璃态 $CMSAT_4C_y$ 发光材料中，242 nm 远紫外激发下光能并不能由 Ce^{3+}到 Tb^{3+}，而在 362 nm 和 376 nm 近紫外光激发下由 Ce^{3+}到 Tb^{3+}发生强烈的能量传递。



(a) Excitation spectra of $CMSAT_4C_y$ samples

(b) Emission spectra at 242 nm wavelength excitation

(c) Emission spectra at 362 nm wavelength excitation

(d) Emission spectra at 376 nm wavelength excitation

图 4 $CMSAT_4C_y$ 玻璃样品激发光谱和发射光谱

Fig. 4 Excitation and emission spectra of $CMSAT_4C_y$ glass samples

2.4 $CMSAT_4C_y$ 中的能量传递

362 nm 近紫外激发下由 Ce^{3+}到 Tb^{3+}发生强烈的能量传递导致玻璃态 $CMSAT_4C_y$ 发光材料发光强度剧增(最高是 $CMSAT_4$ 的将近 6 倍)。为了分析这种现象存在的原因，需进一步研究 Ce^{3+}到 Tb^{3+}之间的能量传递机理及传递过程，其关键因素之一为敏化离子 Ce^{3+}和激活离子 Tb^{3+}之间的离子距离。随着 Ce^{3+}掺杂浓度的增大，敏化离子 Ce^{3+}和激活离子 Tb^{3+}之间的离子距离 R 逐渐减小，发生能量传递的概率越来越大，R 可以用以下式(1)计算[14–15]：

$$R=2\left(\frac{3V}{4\pi C}\right)^{1/3} \tag{1}$$

其中：V 为玻璃态 $CMSAT_4C_y$ 发光材料样品的体积；C 为 Tb^{3+}和 Ce^{3+}的浓度之和，假定在样品中稀土离子是均匀分布的，可以依据 Archimedes 法则来测定玻璃的体积 V，则 $CMSAT_4C_y$ 玻璃样品的 R 分别为 1.94、1.80、1.63、1.40 nm 和 1.18 nm。稀土离子之间由交换作用力引起的能量传递的临界距离通常不超过 0.4 nm，因此 Ce^{3+}和 Tb^{3+}之间的能量传递作用，不是交换作用力，而是 Ce^{3+}和 Tb^{3+}之间的多极相互作用[16]。

图 5 为在 362 nm 激发下玻璃态 $CMSAT_4C_y$ 发光材料样品中 Ce^{3+}到 Tb^{3+}的能量传递能级示意图。Ce^{3+}的基态能级是 $^2F_{5/2}$,Tb^{3+}的基态能级是 $^7F_6$，Ce^{3+}的 $5d\rightarrow{}^2F_{5/2}$ 跃迁与 Tb^{3+}的 $^7F_6\rightarrow{}^5D_3$ 跃迁的能量相近，激发态能级匹配，故在 362 nm 波长激发下，Ce^{3+}吸收能量产生 f–d 跃迁，通过多极相互作用将能量转移到 Tb^{3+}，Tb^{3+}受到激发产生 $^7F_6\rightarrow{}^5D_3$ 跃迁，这一过程可以描述为：$5d(Ce^{3+})+{}^7F_6(Tb^{3+})\rightarrow{}^2F_{5/2}(Ce^{3+})+{}^5D_3(Tb^{3+})$。然后 $^5D_3$ 能级先弛豫到 $^5D_4$ 能级，进一步通过辐射跃迁回到基态并放出光能。

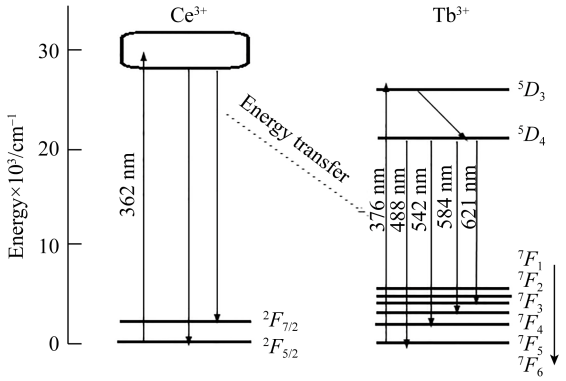


图 5　$CMSAT_4C_y$ 中 Ce^{3+}到 Tb^{3+}的能量传递能级示意图

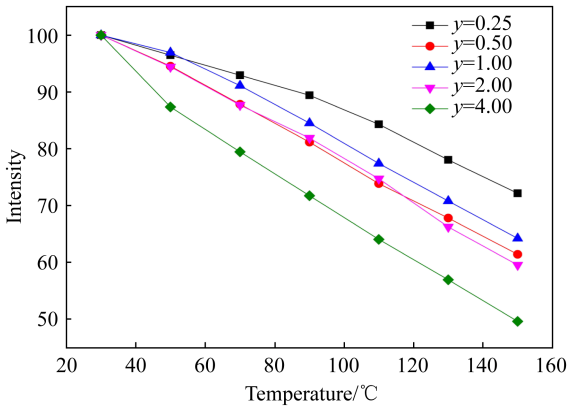
Fig. 5　Schematic diagram of energy transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} in $CMSAT_4C_y$

2.5　玻璃态 $CMSAT_4C_y$ 发光的热稳定性

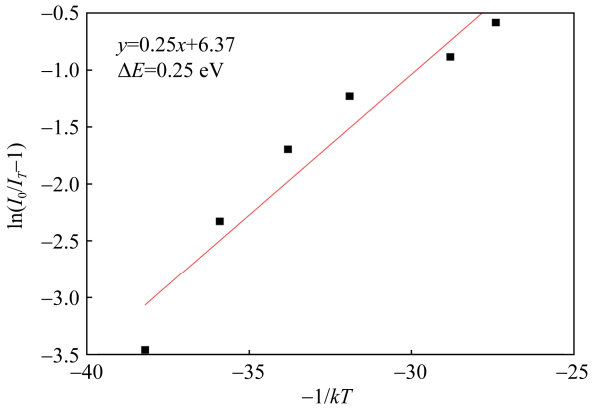
发光的热稳定性是固体发光材料的一个重要的指标[17]。图 6a 为 $CMSAT_4C_y$ 发光玻璃在环境温度从 30 ℃到 150 ℃时发光强度的衰减程度，以 Tb^{3+}在 362 nm 波长激发下的 542 nm 处特征发射峰强度为指标。玻璃态 $CMSAT_4C_y$ 发光材料样品在 150 ℃时的发射光强度分别是 30 ℃时的 72.16%、61.40%、64.21%、59.50%和 49.60%，随着 Ce^{3+}掺杂量增加发光玻璃的发光热稳定性降低。综合发光强度和热稳定性选定 $CMSAT_4C_1$ 为玻璃发光材料。由 Arrhenius 公式对不同温度下的能级势垒进行计算：

$$\ln\left(\frac{I_0}{I_T}-1\right)=\ln A-\frac{\Delta E}{kT} \tag{2}$$

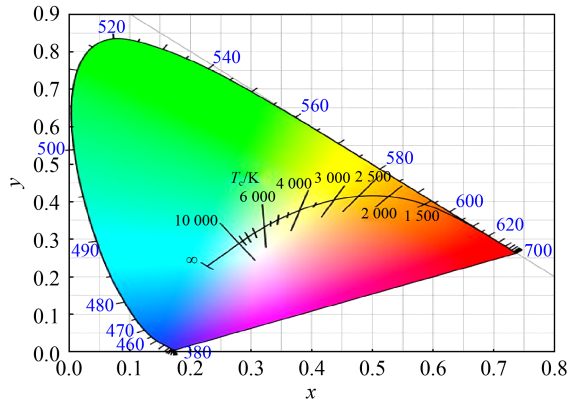
其中：I_0 为 30 ℃时样品的发光强度；I_T 为温度 T 时样品的发光强度；A 为常数；ΔE 为能级势垒；k 为 Boltzmann 常数，由 $\ln(I_0/I_T-1)$和$-1/kT$ 的线性关系可以得到 ΔE。图 6b 由 $CMSAT_4C_1$ 样品在 30 ℃到 150 ℃



(a) Intensity of the peak at 542 nm from 30 to 150 ℃



(b) Linear relationship between $\ln(I_0/I_T-1)$ and $-1/kT$



(c) CIE1931xy chromaticity coordinate

图 6　$CMSAT_4C_1$ 样品在 30 ℃到 150 ℃时的发射峰强度和 CIE1931xy 色度坐标

Fig. 6　Emission peak intensity and CIE1931xy chromaticity coordinate of $CMSAT_4C_1$ sample from 30 ℃ to 150 ℃

温度时发光强度的线性关系得到 ΔE=0.25 eV，即样品具有良好的热稳定性[18]。在图 6c 的 CIE1931*xy* 色度图中样品色坐标位于绿色区域，在 30 ℃到 150 ℃温度时随温度升高会绿色成份增大，色温在 6 000~7 000 K 由高向低波动。

3 结论

通过高铝高炉渣高温水淬法制备了 Tb^{3+}单掺及 Tb^{3+}/Ce^{3+}共掺的玻璃态硅铝酸盐发光材料，为低品位硅铝酸盐固废实现高品质功能材料化应用提供了一条新途径。Tb^{3+}单掺的玻璃态硅铝酸盐发光材料发光性能优于其晶化后，在 4%Tb^{3+}掺杂浓度时相差达到了 12 倍，玻璃态硅铝酸盐基体内 Tb^{3+}猝灭浓度较高而其晶化后的晶态基体内 Tb^{3+}猝灭浓度剧烈下降。引入 Ce^{3+}后，通过 Ce^{3+}和 Tb^{3+}间多极相互作用传递能量，能量传递过程为 $5d(Ce^{3+})+{}^7F_6(Tb^{3+})\rightarrow {}^2F_{5/2}(Ce^{3+})+{}^5D_3(Tb^{3+})$，可明显提高发光材料的发光强度，在近紫外 362 nm 波长激发下可达到 Tb^{3+}单掺时的 6 倍。4%Tb^{3+}/1%Ce^{3+}掺杂的硅铝酸盐发光玻璃样品在 150 ℃时具有良好的热稳定性，可以作为近紫外 LED 激发的绿光固体发光材料。

参考文献:

[1] 陈鹏, 杨定明, 胡文远, 等. 近紫外激发 $Ba_2ZnW_{(1-x)}Mo_xO_6:Eu^{3+},Li^+$ 红色荧光粉的制备及其荧光性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(5): 694–699.
CHEN P, YANG D, HU W, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(5): 694-699.

[2] ZHANG Y, ZHANG X, ZHANG H, et al. Enhanced absorption of $Sr_3Lu_2(BO_3)_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$ phosphor with energy transfer for UV-pumped white LEDs[J]. J Alloys Compd, 2019, 789: 215–220.

[3] YE C. $Ca_2MgSi_2O_7:Ce^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ phosphors: multicolor tunable luminescence *via* $Ce^{3+}\rightarrow Tb^{3+}$, $Tb^{3+}\rightarrow Eu^{3+}$ and $Ce^{3+}\rightarrow Tb^{3+}\rightarrow Eu^{3+}$ energy transfers[J]. J Lumin, 2019, 213: 75–81.

[4] HALMURAT D, YUSUFU T, WANG Q, et al. Rare earth ion Tb^{3+} doped natural sodium feldspar ($NaAlSi_3O_8$) luminescent properties and energy transfer[J]. Sci Rep, 2019, 9(1): 14637.

[5] ZHU C, WANG J, ZHANG M, et al. Eu-, Tb-, and Dy-doped oxyfluoride silicate glasses for LED applications[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(3): 854–861.

[6] TRATSIAK Y, KORZHIK M, FEDOROV A, et al. On the stabilization of Ce, Tb, and Eu ions with different oxidation states in silica-based glasses[J]. J Alloys Compd, 2019, 797: 302–308.

[7] 张珂玮, 邓怡, 杨元意, 等. 掺杂稀土铈对高炉渣陶瓷远红外性能及物理性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9): 1310–1315.
ZHANG K, DENG Y, YANG Y, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1310–1315.

[8] DU Y, MA J, SHI Y, et al. Crystallization characteristics and corrosion properties of slag glass-ceramic prepared from blast furnace slag containing rare earth[J]. J Non Cryst Solids, 2020, 532: 119880.

[9] LANGAR A, BOUZIDI C, ELHOUICHET H, et al. Investigation of spectroscopic properties of Sm-Eu codoped phosphate glasses[J]. Displays, 2017, 48: 61–67.

[10] XU C, GUAN H, SONG Y, et al. Novel highly efficient single-component multi-peak emitting aluminosilicate phosphors co-activated with Ce^{3+}, Tb^{3+} and Eu^{2+}: luminescence properties, tunable color, and thermal properties[J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20: 1591–1607.

[11] ZHANG H, ZHANG X, CHENG Z, et al. Tunable luminescence of $K_2MgSi_3O_8:Ce^{3+}$, Tb^{3+} phosphors through energy transfer[J]. Ceram Int, 2018, 44(2): 2547–2551.

[12] CHEN Q, DAI N, LIU Z, et al. White light luminous properties and energy transfer mechanism of rare earth ions in $Ce^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$ co-doped glasses[J]. Appl Phys A, 2014, 115: 1159–1166.

[13] CHEN Q, VALIEV D, STEPANOV S, et al. Influence of the Tb^{3+} concentration on the luminescent properties of high silica glass[J]. Opt Mater, 2018, 86: 606–610.

[14] BLASSE G. Energy transfer in oxidic phosphors[J]. Phys lett A, 1968, 28(6): 444–445.

[15] LIAN X, LIN Z, YANG Y, et al. Luminescence properties of Tb–Eu co−doped aluminosilicate and zinc silicate glasses[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95: 275–279.

[16] GUO Q, LIAO L, MOLOKEEV M, et al. Color tunable emission and energy transfer of Ce^{3+} and Tb^{3+} co-doped novel $La_6Sr_4(SiO_4)_6F_2$ phosphors with apatite structure[J]. Mater Res Bull, 2015, 72: 245–251.

[17] YANG C, LIU Q, HUANG D, et al. Study on the mechanism of improved luminescence in $SrB_2Si_2O_8$: Ce^{3+}/Tb^{3+} phosphor[J]. J Lumin, 2019, 214: 116541.

[18] AN Z, ZOU H, XU C, et al. $Ca_{20}Al_{26}Mg_3Si_3O_{68}:Ce^{3+},Tb^{3+}$ phosphors: preferenti *-al* site occupation, color-tunable luminescence and device application[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(3): 3154–3163.