

孙江亭 徐玲玲 苏春艳 著 ©

掺铒玻璃和掺铒/铕荧光粉 发光材料及其应用

哈尔滨地图出版社

掺铒玻璃和掺铒/钇荧光粉 发光材料及其应用

CHAN'ER BOLI HE CHAN'ER/YOU
YINGGUANGFEN FAGUANG CAILIAO JIQI
YINGYONG

孙江亭 徐玲玲 苏春艳 著

哈尔滨地图出版社

·哈尔滨·

图书在版编目(CIP)数据

掺铒玻璃和掺铒 / 钨荧光粉发光材料及其应用 / 孙江亭, 徐玲玲, 苏春艳著. — 哈尔滨: 哈尔滨地图出版社, 2010. 4

ISBN 978-7-5465-0236-6

I. ①掺… II. ①孙… ②徐… ③苏… III. ①发光材料—研究 IV. ①TB39

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第070854号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址: 哈尔滨市南岗区测绘路2号 邮政编码: 150086)

哈尔滨天兴速达印务有限责任公司印刷

开本: 850 mm×1 168 mm 1/32 印张: 8.625 字数: 232千字

2010年4月第1版 2010年4月第1次印刷

ISBN 978-7-5465-0236-6

印数: 1~1 000 定价: 28.00元

前 言

由于稀土元素具有独特的电子层结构，且其化合物表现出来很多显著的光、电、磁功能，所以稀土发光材料的研制及其应用一直以来都是科学研究的热点之一。现在，稀土发光材料已成为人们日常生活中不可缺少的材料，广泛应用于通信、照明、显示和医疗卫生等诸多方面。

我国的稀土资源丰富，但是稀土发光材料的开发和应用与一些发达国家相比，还存在一定的差距。多年来，我们围绕稀土离子掺杂的发光材料开展了一些研究工作，现在将这些年的科研成果进行整理，编成此书，可作为相关领域科研人员的参考用书。

全书共分十三章，第一、二、三、四、五、六、十二、十三章由孙江亭编写，第七、八、九章由苏春艳编写，第十、十一章和附录部分由徐玲玲编写，全书由孙江亭统稿。在编写此书过程中，得到万维龙教授、吕树臣教授的大力帮助，在此一并表示感谢。

由于作者知识水平有限，所以在编写过程中难免存在不足之处，希望读者不吝赐教。

孙江亭

2010年春

目 录

第一章 稀土离子光谱理论	1
第一节 稀土离子电子组态、跃迁定则和能级结构.....	2
一、稀土离子的电子组态	2
二、三价稀土离子的跃迁选择定则和能级结构	2
三、钪离子的电子结构、能级结构及其性质	3
第二节 稀土光谱理论	5
一、光谱测量方法	5
二、斯托克斯发光和上转换发光	7
三、稀土离子的吸收和受激发射理论.....	12
四、Judd-Ofelt 理论简介	18
参考文献	24
第二章 掺钕光纤放大器及其研究现状	25
第一节 掺钕光纤放大器.....	25
第二节 掺钕光纤放大器的研究现状.....	29
参考文献.....	33
第三章 玻璃材料基本理论和制备工艺	38
第一节 玻璃材料的基本理论	39
一、物质的玻璃态.....	39
二、玻璃的分类和结构学说.....	41
三、相图.....	43
四、玻璃材料的生长条件及其相关因素.....	44
第二节 掺钕玻璃的实验室制备工艺.....	47
一、玻璃样品成分的设计.....	47
二、样品的熔制和退火.....	47

参考文献.....	50
第四章 掺钕玻璃 1.5μm 发射的光谱成分及其对带宽的影响.....	51
第一节 实验.....	52
第二节 变温发射光谱.....	52
第三节 等效四能级模型.....	57
第四节 吸收和受激发射截面.....	58
第五节 结论.....	59
参考文献.....	60
第五章 掺钕氧化物玻璃光谱分析.....	61
第一节 掺钕钷硼硅酸盐玻璃.....	61
一、实验.....	61
二、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系玻璃形成区.....	62
三、 $\text{G}_{10}\text{BSN: Er}^{3+}$ 玻璃 1.5 μm 有效发射带宽.....	63
四、 $\text{G}_{10}\text{BSN: Er}^{3+}$ 玻璃吸收和受激发射截面.....	64
五、 $\text{G}_{10}\text{BSN: Er}^{3+}$ 玻璃光学跃迁参数.....	66
六、 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 的能级寿命.....	73
七、 $\text{G}_{10}\text{BSN: Er}^{3+}$ 玻璃的热稳定性表征.....	74
八、 $\text{G}_{10}\text{BSN: Er}^{3+}$ 玻璃的成玻能力.....	75
第二节 掺钕碲酸盐玻璃.....	76
一、样品制备和光谱测量.....	77
二、吸收光谱和 Judd-Ofelt 理论分析.....	78
三、发射光谱和受激发射截面.....	81
四、荧光寿命和量子效率.....	83
五、TS 玻璃的热稳定性表征.....	85
第三节 掺钕钨碲酸盐玻璃.....	86
一、实验及光谱测量.....	87
二、Judd-Ofelt 理论分析.....	88
三、荧光光谱分析.....	90
四、 Er^{3+} 的浓度猝灭效应.....	91

五、Er ³⁺ 的上转换性质.....	94
第四节 掺钪镨硼硅酸盐玻璃.....	98
一、样品制备和光谱测量.....	99
二、Lu ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂ 三元系玻璃形成区.....	100
三、L ₁₀ BSN: Er ³⁺ 玻璃的 J-O 参数和发射带宽.....	101
四、L ₁₀ BSN: Er ³⁺ 玻璃中 Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} 能级寿命.....	104
五、LS ₃₀ 玻璃中 Er ³⁺ 的光学跃迁参数计算.....	105
六、LS ₃₀ 玻璃的热稳定性表征.....	106
第五节 掺钪铋锆酸盐玻璃.....	107
一、样品的制备.....	107
二、吸收光谱测量与分析.....	108
三、铋锆酸盐玻璃的热稳定性.....	111
参考文献.....	112
第六章 掺钪玻璃陶瓷红外发光特性.....	117
第一节 样品处理及测试.....	117
第二节 玻璃陶瓷的变温发射光谱.....	118
第三节 Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} 能级寿命.....	120
第四节 时间分辨光谱分析.....	121
第五节 玻璃陶瓷的 XRD 衍射.....	123
参考文献.....	124
第七章 稀土掺杂纳米发光材料的研究现状及应用前景.....	126
第一节 掺 Eu ³⁺ 红色荧光粉的研究现状和应用前景.....	126
第二节 上转换纳米粉的研究现状和应用前景.....	129
一、上转换发光材料的产生.....	129
二、纳米上转换发光材料的研究现状.....	130
三、上转换发光材料的应用前景.....	132
参考文献.....	133
第八章 纳米发光材料的制备方法及其表征.....	136
第一节 纳米发光材料的常用制备方法.....	136

一、溶胶凝胶法.....	136
二、沉淀法.....	138
三、燃烧法.....	140
四、热分解法.....	141
五、水热法.....	141
第二节 纳米发光材料的基本表征手段.....	143
一、X射线物相分析.....	143
二、红外光谱.....	147
三、热分析.....	147
四、扫描电子显微镜.....	148
五、透射电子显微镜.....	151
参考文献.....	152
第九章 蔗糖燃烧法合成 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 和 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米晶	
荧光粉	159
第一节 蔗糖燃烧法合成荧光粉纳米晶.....	160
第二节 合成原理及分析.....	162
第三节 结构及形貌表征.....	167
第四节 蔗糖量对荧光粉形貌的影响.....	169
第五节 蔗糖量对发光性能的影响.....	171
参考文献.....	179
第十章 纳米荧光粉的上转换荧光增强	182
第一节 上转换荧光的影响因素.....	182
一、基质.....	182
二、激发方式.....	183
三、敏化剂.....	183
四、晶格对称性.....	183
五、激活离子的能级结构.....	184
第二节 单斜相 $Gd_2O_3:Er^{3+}$ 纳米晶的上转换发光性质.....	185
一、材料合成与测试方法.....	185

二、结构分析及讨论.....	186
三、室温上转换发光及机制分析.....	188
第三节 立方相 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的上转换发光性质.....	196
一、材料合成与测试方法.....	196
二、结构分析.....	197
三、室温上转换发光及机制分析.....	199
四、立方相与单斜相 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 上转换荧光的比较.....	201
第四节 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的上转换荧光增强.....	202
一、材料合成与测试方法.....	203
二、结构分析.....	204
三、室温斯托克斯发光和上转换发光的机制分析.....	206
第五节 结论.....	210
参考文献.....	211
第十一章 上转换荧光粉的多色调制及包覆.....	218
第一节 颜色测量的基本理论与技术.....	218
一、三刺激值和 1931CIE-XYZ 标准色度系统.....	219
二、色度学参数计算方法.....	221
三、仪器校准.....	224
第二节 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉的颜色调制及包覆.....	225
一、材料合成与测试方法.....	225
二、结构及形貌表征.....	226
三、室温上转换发光.....	229
四、上转换荧光的颜色评价.....	234
五、结论.....	237
参考文献.....	238
第十二章 $\text{Ba}_{2-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蓝绿色荧光粉.....	240
第一节 样品制备和性能测试.....	240
一、样品制备.....	240
二、材料的性能测试.....	242

第二节	$\text{Ba}_{2-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性能分析.....	242
	参考文献.....	248
第十三章	$\text{Ba}_{1.6-x}\text{Mg}_{0.4}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉	249
第一节	样品制备和光谱测量.....	249
一、	样品制备.....	249
二、	样品的光谱测量.....	250
第二节	Eu^{2+} 对 $\text{Ba}_{1.6-x}\text{Mg}_{0.4}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$ 发光的影响.....	250
	参考文献.....	253
附录 1	Er^{3+} 离子各能级的约化矩阵元库	255
附录 2	高斯消去法解线性方程组	258
附录 3	最小二乘法曲线拟合	260
附录 4	化学元素周期表	264

第一章 稀土离子光谱理论

很早以来光就让人着迷，有了光我们能看见令人振奋的彩虹、激动人心的日出和日落、五颜六色的花鸟虫鱼，光让这个世界丰富多彩。发光是物体内部将以某种方式吸收的能量转换为光辐射的过程。发光学的内容包括物体发光的条件、过程和规律，发光材料和器件的设计原理、制备和应用，以及光和物质相互作用等基本物理现象。发光物理及材料科学在信息、能源、材料、航空航天、生命科学和环境科学技术领域中的应用对全球的信息高速公路的建设以及国家经济和科技持续发展都起着推动作用。

稀土元素是化学性质非常相似的一组元素，位于元素周期表的IIIB族，包括钪(Sc)、钇(Y)和镧系(Ln)共17个元素。镧系元素又包括镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、铥(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)和镥(Lu)。它们的原子序数分别为21、39和57~71。这里应该注意的是，在镧的5d, 6s轨道填满电子以后，镧系的15个稀土原子的内层4f轨道从 $4f^0$ — $4f^{14}$ 逐一填充电子，它们在失去电子后可以形成各种离子。处于离子状态后，4f电子壳层将收缩到 $5s^25p^6$ 壳层内。固体材料中的稀土离子，由于 $5s^2$, $5p^6$ 壳层的屏蔽作用，晶场作用只对4f电子产生微扰，因此，它们的光谱和自由离子的情况很相似。晶场对能级位置的影响只在几百个波数范围内，要了解稀土离子在固体中的光谱行为，就要掌握稀土离子的基本光谱理论。

第一节 稀土离子的电子组态、跃迁定则和能级结构^[1]

一、稀土元素的电子组态

钇的电子组态为：

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$$

镧系原子的电子组态为：

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^m 6s^2$$

或可写成 $[\text{Xe}]4f^n 5d^m 6s^2$ ，其中 $[\text{Xe}]$ 为氙的电子组态， $n=0\sim 14$ ， $m=0$ 或1。

钇和镧系离子的特征价态为+3，当形成正三价离子时，其电子组态为：

$$\text{Y}^{3+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$$

$$\text{Ln}^{3+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6$$

二、三价稀土离子的跃迁选择定则和能级结构

从 Judd-Ofeldt 理论出发，三价稀土离子电偶极跃迁的选择定则为

(a) $\Delta J < 6$

(b) 对于具有偶数电子的稀土离子：

(1) $J = 0 \rightarrow J' = 0$ 禁戒；

(2) $J = 0$ 到奇数的 J' 弱；

(3) $J = 0 \rightarrow J' = 2, 4, 6$ 应是强；

(4) $J = 1 \rightarrow J' = 2$ 应仅在 σ 偏振出现。

磁偶极跃迁的选择定则是： $\Delta l=1$ ； $\Delta S=0$ ； $\Delta J=0, +1$ ； $\Delta m=0, +1$ 。

大部分三价镧系离子的吸收和荧光光谱主要发生在内层的 $4f \rightarrow 4f$ 能级之间的跃迁。根据选择定则，这种 $\Delta l = 0$ 的电偶极跃迁原属禁戒的，但事实上可观察到这种跃迁。这主要是由于 $4f$ 组态与相反宇称的组态发生混合，或对称性偏离反演中心，使原属禁戒的

$f \rightarrow f$ 跃迁变为允许, 使得镧系离子的 $f \rightarrow f$ 跃迁的光谱具有谱线强度较低 (振子强度约 10^{-6})、呈线状和荧光寿命较长等特点。

Judd 利用 Racah 群链 $U_7 \supset R_7 \supset G_2 \supset R_3$ 的分支规则划出了 $4f^N$ 组态的全部光谱项和态的分类, 并用 L 表示 R_3 群的量子数, 用大写的英文字母 S, P, D, F, G, H, I, K, M, N, O, Q 来表示 $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, \dots$ 用 $2s+1$ 表示光谱项的多重性, 用符号 ^{2s+1}L 表示光谱项, 如果 L, S 产生耦合作用, 光谱将按总角动量量子数分裂, 则光谱项用 $^{2s+1}L_J$ 表示。图 1-1 是部分稀土离子的能级结构图及光谱项。

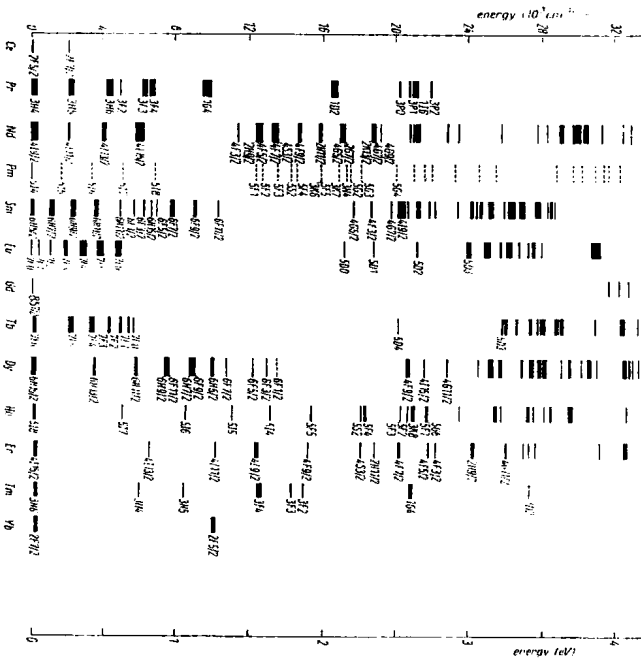


图 1-1 部分稀土离子的能级结构图和光谱项

三、铒离子的电子结构、能级结构及其性质

本书主要研究的是稀土铒离子 (Er^{3+}) 掺杂的红外发光玻璃, 因而在此对 Er^{3+} 离子的能级特性进行详细的介绍。

人们对 Er^{3+} 离子的研究较多，铒原子的电子组态为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{12} 6s^2$ 。当其掺入到固体中时将失去三个电子，呈+3价，具有 $[\text{Xe}]4f^{11}$ 电子构造。由于 Er^{3+} 离子具有不满的 4f 层，因而会由于自旋与轨道以及轨道与轨道之间的相互作用而有不同的电子组态构造。它的荧光谱是来自于电子的 $f \rightarrow f$ 跃迁，由于 4f¹¹ 电子轨道量子数 $L=3$ ，在同一壳层内 N 个等价电子所形成的光谱项数目相当庞大，因而它有着丰富的能级，同其他稀土离子相比， Er^{3+} 离子的能级不仅多，而且分布均匀。在图 1-2 中我们画出了 Er^{3+} 离子的主要能级和 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级以下的主要发射。

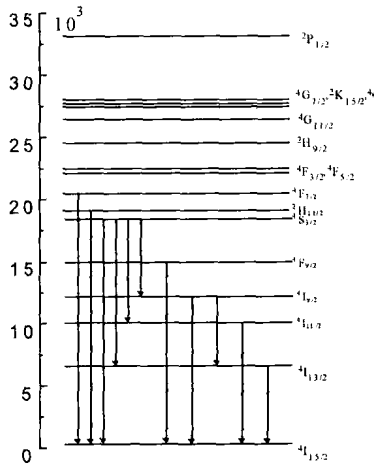


图 1-2 Er^{3+} 离子的能级和跃迁图

Er^{3+} 离子的所有能级跃迁中 Er^{3+} 离子的绿色发射 (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) 具有最大的发射截面，发射荧光较强，并且较低的能级 (${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$) 间距都比较大，这些能级间的无辐射跃迁几率较小，这对实现上转换发光是很有利的； Er^{3+} 离子的 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁辐射跃迁几率较大，正好对应于光纤通信的一个光窗口，适用于做光纤通信的放大器；由于它的 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级相距较近，它们是互相影响的能级， ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级上的电子可以通过热激发而激发到 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级，再由 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁回到基态， ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级是 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级的有效消激发途径，可以由激发 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级产生 ${}^2\text{H}_{11/2}$

能级的反斯托克斯荧光等发光现象。

第二节 稀土光谱理论^[2-7]

一、光谱测量方法

光谱是研究原子和分子水平的微观世界的一种重要手段。随着激光的出现而发展起来的激光光谱学方法，具有高分辨率、超快速及高灵敏度等显著特点，使光谱学技术发生了质的飞跃。在实际工作中，通过荧光光谱及发光动力学的测量，使我们了解到微观体系能级和跃迁之间的信息，并由此深入研究材料的光学性质和光物理过程。各种跃迁的能量可以覆盖由射频到 γ 射线的宽广的射频范围，在不同范围内应采用不同的测量方法。

(一) 四种光谱简介

当光照射到固体表面时，部分被反射，若入射光强度为 I_0 ，反射光强度为 $I_{反}$ 时，则有

$$R = \frac{I_{反}}{I_0} \quad (1.1)$$

式中： R 为反射系数。反射系数对频率的依赖关系，称为反射谱。

当光进入固体后，由于可能被吸收，光强随进入固体的深度增加而衰减。频率为 ν 的光通过长度为 L 的介质，强度由 I_0 减小到 I ，有

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = e^{-\alpha(\nu)L} \quad (1.2)$$

式中： α 为吸收系数，吸收系数随 ν 的依赖关系，称为吸收谱。

发射光谱：激发波长固定，测量发光强度随着波长（频率或波数）变化的关系。

激发光谱：固定探测器的探测波长不变，测量发光强度随着激发波长的变化。与吸收光谱比较，由于激发光谱没有背底，具有更高的灵敏度，但激发光谱要求被测样品有发光能级，而且只能探测

到弛豫到发光能级的那些高能激发态的谱线。激发光谱和吸收光谱可以给出上能级结构，而发射光谱可以给出下能级结构。

(二) 衰减时间和时间分辨光谱

发光过程大致可以分为单分子过程和双分子过程两类。弱激发下稀土离子的发光可以看做单分子过程。在短脉冲弱激发下，如果不考虑受激辐射和激发态的能量传递和输运，发光强度随时间的变化用方程

$$dN_f / dt = -A_{fi} N_f, \quad N_f(t=0) = N_f(0) \quad (1.3)$$

描述，方程的解为

$$N_f = N_f(0) \exp(-A_{fi} t) \quad (1.4)$$

发光的瞬时强度为

$$I(t) = -\hbar\omega_{fi} dN_f / dt = \hbar\omega_{fi} A_{fi} N_f(t) \propto \exp(-A_{fi} t) \quad (1.5)$$

测量衰减曲线，可以得到相应能级的跃迁速率或其倒数寿命。发光中心与其他元激发的相互作用或放光中心间的相互作用引起的物理过程，例如无辐射跃迁、能量传递和输运，都对激发态的衰减产生影响，测量衰减曲线是研究这些问题的重要实验方法。此外，由于通常的发光测量是对含有大量发光中心的系统进行的，跃迁速率受某些随机因素的影响而产生的分布也会影响到的观察到的 $I(t)$ 。即使是单分子过程，这些因素也可能导致衰减曲线的非指数性。

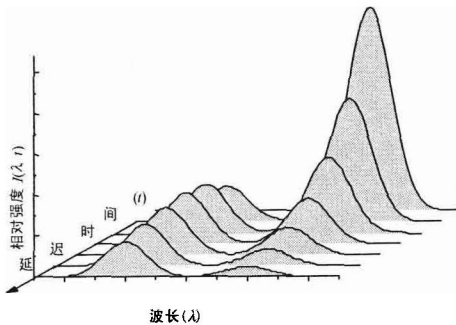


图1-3 时间分辨光谱

脉冲激发后的发光强度是时间和波长的函数(图 1-3)，写为 $I(t, \lambda)$

λ)。固定 $\lambda=\lambda_0$, $I(t, \lambda_0)$ 是波长 λ_0 处发光的衰减曲线; 固定取样时间 $t=t_0$, $I(t_0, \lambda)$ 是时间分辨光谱。时间分辨光谱可以直接区分衰减时间不同或激发后行为不同的发光峰, 因此被广泛地应用于动力学过程的研究, 其测量方法如图 1-4 所示。衰减曲线 $I(t, \lambda)$ 可由连接不同延迟时间的的时间分辨光谱中相同 I 的点而得到。

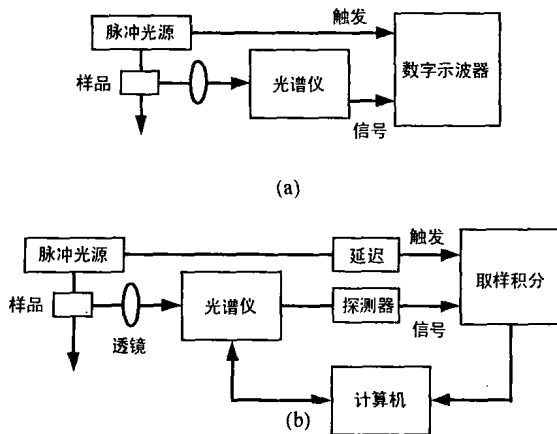


图1-4 时间分辨光谱的测量方法

二、斯托克斯发光与上转换发光

(一) 斯托克斯发光

斯托克斯发光是指发射光波长大于激发光波长的情况。材料吸收一个光子跃迁到高能级后与周围环境发生相互作用, 使电子落回到较低的振动能级上而导致损失一部分能量, 这样发射光子的能量会小于激发光子的能量。激发态上的电子在和周围环境取得热平衡后, 能级上粒子数的分布大致和 $\exp(-\Delta E/kT)$ 成正比, 其中 ΔE 是振动高能级与低能级间的能级差。由于热平衡所需要的时间远小于电子在激发态上的寿命, 这样一旦有电子被激发到高的振动能级, 大