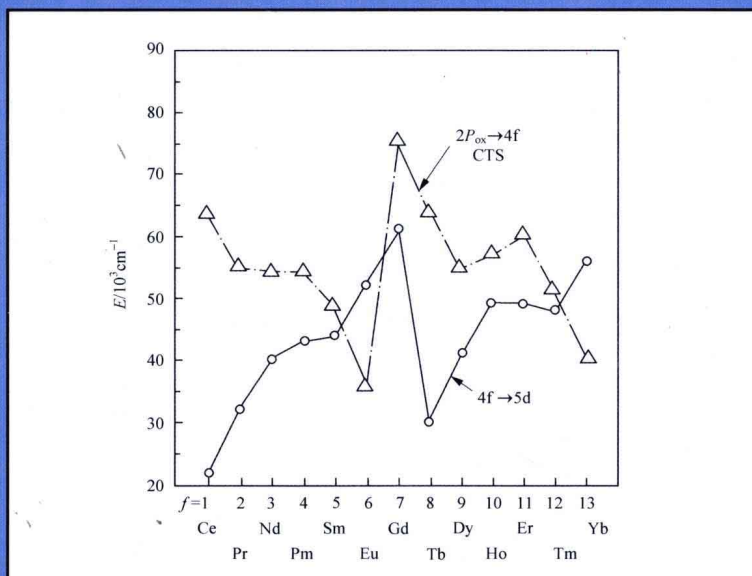


# 稀土发光材料

## —基础与应用

洪广言 编著



## 内 容 简 介

发光材料在现代生产、生活中起着极其重要的作用。稀土发光材料已成为发光材料的主流,并在众多领域处于主导地位,显示出稀土发光材料无可比拟的优势。本书是针对当前稀土发光材料的发展趋势,结合作者数十年来在此领域研究的积累,归纳总结而成的。本书在阐述稀土与发光材料知识的基础上,较系统而全面地介绍用于气体放电灯、长余辉、白光 LED、真空紫外、阴极射线、X 射线、闪烁体、电致发光、多光子、低维等各种稀土发光材料的基础与应用,以及稀土发光材料的制备。全书共分十四章,并设附录。

本书可供科研、企业和生产单位的有关人员以及大专院校相关专业的教师、研究生和高年级学生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

稀土发光材料:基础与应用/洪广言编著. —北京:科学出版社,2011  
(21 世纪科学版化学专著系列)

ISBN 978-7-03-030404-9

I. ①稀… II. ①洪… III. ①稀土族-发光材料 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 032203 号

责任编辑:杨震黄海 / 责任校对:林青梅

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2011 年 4 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2011 年 4 月第一次印刷 印张:37

印数:1—2 500 字数:731 000

定价:128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 序 言

我国是稀土资源大国,加强稀土元素在各个领域中的应用,是我国稀土工作者义不容辞的责任。在众多的稀土应用领域中,稀土发光材料最能发挥这一族元素本征特性,并具有不可替代性。

稀土元素具有未充满的 4f 电子壳层,其原子或离子的光谱可观察到的谱线多达 3 万余条,其发射光谱可从紫外、可见到红外。稀土元素可用电子束、电场、X 射线、天然或人造放射性物质的辐射等进行激发从而产生发光现象,又因 4f 电子具有长的激发态寿命,成为制备激光材料的基础,稀土离子的发光源于 4f 层电子之间的跃迁,使稀土发光材料的谱线窄、色度纯,所有这些特性奠定了发展稀土发光材料的基础。

每年在稀土材料中稀土发光材料的论文数名列前茅。稀土发光材料所应用的稀土总量不多,据统计仅占我国应用量的 4%~5%,但因大部分涉及高技术领域,所以产值很高。我国经四十多年的努力在稀土发光材料的研发方面已形成一支强大的科研队伍及具有规模生产的大型企业,其中三基色灯用荧光粉的产量占世界总产量的 60%~70%,但就整体发光材料的科研与生产水平而言,还与先进国家有一定差距,特别是缺少原创性科研成果,许多重要荧光材料的制备工艺均受制于国外专利。

关于稀土发光材料的专著国内已先后出版过 2 本,但因该领域发展快,新材料、新工艺、新应用领域不断涌现,洪广言研究员撰写该数十万字的专著正是适应当前科研及生产的急需,也是他长期从事科研实践的总结。该书的特点是全面、系统地论述了稀土发光材料的各个领域,既有传统阴极射线发光材料又有最近发展的 LED、上转换与量子切割、低维发光材料,既有通俗易懂的基础知识,又有发光材料的制备方法,特别是收集了大量各类材料的激发及发射光谱谱图,因而兼具稀土发光材料手册的功能。鉴于上述原因,该书的读者面应会比较广泛,无论科研、教学还是生产企业的工作人员均能受益,我相信该书的出版,将有助于我国稀土发光材料的发展。本人并非稀土发光材料的专家,对该领域略知一二,故序言中有不妥之处尚请广大读者批评指正。

中国科学院院士  
中国科学院长春应用化学研究所研究员  
倪嘉缙

2010 年 8 月 14 日

## 前 言

稀土元素特殊的电子构型,使其具有优异的光、电、磁特性并成为新材料的宝库。稀土发光材料则是此宝库中最艳丽的瑰宝并已广泛地应用于照明、显示和检测三大领域,也形成相当规模的产业并正在向高新技术领域拓展。

我国稀土资源的储量、产量、应用量均占世界首位,这为我国稀土发光材料的发展奠定了物质基础。同时稀土发光材料的广泛应用,不仅使其在国民经济和国防建设中占有越来越重要的地位,而且也加速推进了我国稀土产业的发展,大大提高了稀土产品的附加值。

我国稀土发光材料的研究与开发,起始于20世纪60年代中后期,进入70年代后得到较大的发展,研制出高压汞灯用的 $Y(P,V)O_4:Eu$ 红粉、用于彩色电视的 $Y_2O_3:Eu$ 和 $Y_2O_2S:Eu$ 红粉;80年代开发出灯用稀土三基色荧光粉、X射线增感屏、红外变可见上转换材料、稀土闪烁体等;90年代开发出稀土长余辉材料、PDP用的稀土荧光粉等多种荧光粉;21世纪初又大力开发白光LED用稀土荧光粉。

经过我国科技工作者不懈的努力,稀土发光材料现已成为发光材料的主流,并在灯用三基色荧光粉、长余辉材料、白光LED荧光粉、量子切割和上转换材料等众多领域处于主导地位,显示出稀土发光材料无可比拟的优势。目前,稀土发光材料正在向高效、节能方向发展。尽管如此,我国稀土发光材料总体研究水平仍落后于国外,缺乏原创性的成果及专利。

作者于20世纪60年代初曾从事稀土分离、提取和基本性质的研究,自70年代初开始涉足稀土激光和发光材料的研究,先后研制稀土三基色荧光粉、上转换材料、长余辉材料、PDP用荧光粉、白光LED荧光粉等,并取得相应的成果。40余年来的工作实践,在稀土发光材料领域中曾得到众多老师的指导并与日本、法国、韩国、美国等学者合作开展了稀土发光材料的相关研究,积累了一些经验和知识,随着稀土发光材料的飞速发展,萌发结合自己的科研实践,编写一本具有基础性、实用性的稀土发光材料专著的想法,以期为祖国稀土事业的发展尽微薄之力。

关于发光材料的报道甚多,散见于文献以及稀土和发光的专著中。稀土发光材料的专著仅见2003年出版的《稀土发光材料及其应用》和2005年出版的《稀土发光材料》。

期待着本书能反映稀土发光材料的进展和成果,尽可能将稀土发光材料与器件原理表述清楚,并总结一些规律。同时,除介绍稀土发光材料外,也对发光和稀

土方面的相关知识作一介绍;展示大量的光谱和数据以供参考;力求通俗、易懂,深入浅出。若本书能给读者点滴收益,本人甚感欣慰。

本书引用了大量的文献、资料,这是前人辛勤劳动的结果,作者对他们表示深深的谢意。本书实际上是在前人工作基础上的归纳、整理,并结合自己的工作和体会而编写。

稀土发光材料涵盖的知识面广泛,涉及应用领域众多,文献资料也较为丰富,由于本人能力有限、知识贫乏,因此,在编写过程中难免有不当之处,遗漏之处一定很多,诚请读者批评指正。

在历时四年多的编写过程中,得到许多同仁和学生的热情关怀与帮助,特别是袁雅忱老师的全力支持,在此深表感谢。

感谢稀土资源利用国家重点实验室给予经费资助。

衷心感谢倪嘉缙院士为本书写序。

本书献给已故母亲,是她教导我要诚实、善良、勤奋、爱国。

洪广言

2010年秋于长春

# 目 录

序言

前言

第 1 章 发光材料的基础知识	1
1.1 发光	1
1.1.1 光与电磁波辐射	1
1.1.2 人眼的视觉特性	1
1.1.3 发光	3
1.2 发光材料的主要特性与规律	9
1.2.1 光谱与能级	9
1.2.2 位形坐标图	15
1.2.3 发光的亮度与效率	21
1.2.4 发光寿命	26
1.3 能量的传递和输运	28
1.3.1 传递和输运能量的方式	29
1.3.2 中心间共振传递能量的几率计算	30
1.3.3 借助于载流子的能量输运	31
1.3.4 激子的传递能量的现象	33
1.3.5 敏化发光	35
1.4 光与颜色	39
1.4.1 颜色的产生	39
1.4.2 三基色原理和色度图	41
参考文献	43
第 2 章 稀土离子的光谱特性	45
2.1 稀土元素和离子的电子组态	45
2.2 稀土离子的光谱项与能级	48
2.3 稀土离子的 f-f 跃迁	57
2.3.1 稀土离子的 f-f 跃迁的发光特征	57
2.3.2 谱线位移	59
2.3.3 谱线强度	60
2.3.4 超敏跃迁	63

2.3.5	光谱结构与谱线劈裂 .....	65
2.4	稀土离子的 f-d 跃迁 .....	70
2.4.1	稀土离子的 f-d 跃迁的发光特征 .....	70
2.4.2	Ce <sup>3+</sup> 的 f-d 跃迁发光 .....	72
2.4.3	Eu <sup>2+</sup> 的光谱 .....	85
2.5	稀土离子的电荷迁移带 .....	96
2.5.1	稀土离子的电荷迁移带与价态和光学电负性 .....	97
2.5.2	Eu <sup>3+</sup> 在复合氧化物中的电荷迁移带 .....	98
	参考文献 .....	101
<b>第 3 章</b>	<b>气体放电灯用稀土发光材料</b> .....	<b>103</b>
3.1	气体放电与低压汞灯 .....	103
3.1.1	气体放电光源 .....	103
3.1.2	低压汞灯 .....	104
3.2	稀土三基色荧光粉 .....	108
3.2.1	灯用稀土三基色荧光粉 .....	108
3.2.2	冷阴极荧光灯用稀土三基色荧光粉 .....	132
3.3	高压汞灯用稀土发光材料 .....	137
3.3.1	高压汞蒸气放电与高压汞灯 .....	138
3.3.2	高压汞灯用发光材料 .....	140
3.3.3	超高压汞灯 .....	148
3.4	其他灯用稀土发光材料 .....	149
3.4.1	磷酸盐荧光粉 .....	149
3.4.2	硅酸盐荧光粉 .....	152
3.4.3	硼酸盐荧光粉 .....	160
3.4.4	铝酸盐荧光粉 .....	161
3.4.5	钒酸盐荧光粉 .....	161
3.5	金属卤化物灯用稀土发光材料 .....	163
3.5.1	金属卤化物灯 .....	163
3.5.2	稀土金属卤化物灯用发光材料 .....	165
	参考文献 .....	177
<b>第 4 章</b>	<b>稀土长余辉发光材料</b> .....	<b>180</b>
4.1	引言 .....	180
4.1.1	余辉 .....	180
4.1.2	长余辉发光材料的发展 .....	181
4.2	稀土激活的硫化物长余辉发光材料 .....	183

4.3 稀土激活的碱土铝酸盐长余辉发光材料 .....	190
4.3.1 稀土激活的碱土铝酸盐长余辉发光材料的发展 .....	190
4.3.2 稀土激活的碱土铝酸盐的余辉衰减特性 .....	194
4.3.3 $\text{Eu}^{2+}$ 的长余辉材料发光机理 .....	196
4.3.4 影响碱土铝酸盐长余辉发光材料的因素 .....	201
4.3.5 碱土铝酸盐长余辉发光材料的制备 .....	208
4.4 新型稀土长余辉发光材料的探索 .....	210
参考文献 .....	220
<b>第5章 白光LED用稀土荧光粉 .....</b>	<b>224</b>
5.1 白光LED .....	224
5.1.1 白光LED的发展 .....	224
5.1.2 白光LED的基本原理和结构 .....	227
5.1.3 白光LED的技术方案 .....	229
5.1.4 目前白光LED存在的问题 .....	230
5.2 白光LED用YAG:Ce荧光粉 .....	231
5.2.1 白光LED用YAG:Ce研究进展 .....	233
5.2.2 YAG:Ce荧光粉存在的问题 .....	237
5.3 新型白光LED用荧光粉 .....	238
5.3.1 白光LED用硅酸盐荧光粉 .....	238
5.3.2 白光LED用氮化物荧光粉 .....	249
5.3.3 白光LED用硫化物荧光粉 .....	259
5.3.4 紫外-近紫外LED用荧光粉 .....	259
5.3.5 白光LED荧光粉的探索 .....	263
参考文献 .....	265
<b>第6章 真空紫外激发的稀土发光材料 .....</b>	<b>269</b>
6.1 真空紫外光与等离子体平板显示 .....	269
6.1.1 真空紫外光(vacuum ultraviolet) .....	269
6.1.2 等离子体平板显示(PDP) .....	270
6.1.3 PDP的发光过程和机理 .....	274
6.2 真空紫外用稀土荧光粉 .....	276
6.2.1 PDP荧光粉的性能与要求 .....	276
6.2.2 PDP荧光粉的现状 .....	278
6.3 基质敏化及其规律 .....	286
6.3.1 基质敏化 .....	286
6.3.2 基质晶体的真空紫外光谱及其规律 .....	291



6.4	新型 PDP 荧光粉的探索	299
	参考文献	308
<b>第 7 章</b>	<b>阴极射线用稀土发光材料</b>	<b>311</b>
7.1	阴极射线发光与阴极射线管	311
7.1.1	阴极射线发光	311
7.1.2	CRT 与显示器件	313
7.2	阴极射线管用稀土发光材料	317
7.2.1	电视显像管用荧光粉	318
7.2.2	投影电视用荧光粉	323
7.2.3	超短余辉发光材料	330
7.3	场发射显示用发光材料	332
7.3.1	场发射显示的基本原理	332
7.3.2	FED 荧光粉	335
7.4	低压阴极射线发光和真空荧光显示	338
7.4.1	真空荧光显示器	338
7.4.2	VFD 发光材料	339
	参考文献	343
<b>第 8 章</b>	<b>X 射线发光材料</b>	<b>344</b>
8.1	X 射线发光	344
8.2	X 射线增感屏	348
8.2.1	X 射线增感屏的结构与性能	349
8.2.2	X 射线增感屏用稀土发光材料	351
8.3	X 射线存储发光材料	358
8.4	X 射线发光玻璃	363
8.5	热释光材料	364
	参考文献	370
<b>第 9 章</b>	<b>稀土闪烁材料</b>	<b>372</b>
9.1	无机闪烁体	372
9.2	高能物理用闪烁体	375
9.3	核医学成像用闪烁体	378
9.4	陶瓷闪烁体	383
9.5	永久性发光材料	388
	参考文献	388
<b>第 10 章</b>	<b>电致发光用稀土发光材料</b>	<b>390</b>
10.1	电致发光	390

10.1.1 电致发光中的激发过程 .....	390
10.1.2 电致发光中的复合过程 .....	392
10.2 粉末电致发光 .....	394
10.2.1 无机粉末电致发光材料 .....	396
10.2.2 无机薄膜电致发光材料和显示器件 .....	397
参考文献 .....	406
<b>第 11 章 稀土配合物发光材料</b> .....	<b>407</b>
11.1 稀土配合物 .....	407
11.1.1 稀土配合物的特点 .....	407
11.1.2 稀土配位化学 .....	408
11.2 稀土配合物的光致发光材料及其应用 .....	413
11.2.1 配体的光谱特性 .....	414
11.2.2 配体到稀土离子的能量传递 .....	415
11.2.3 影响稀土配合物发光的其他因素 .....	417
11.2.4 某些稀土配合物发光材料 .....	419
11.2.5 稀土配合物光致发光材料的应用 .....	423
11.3 稀土配合物有机电子发光材料 .....	428
11.3.1 有机电致发光的基本原理和器件结构 .....	428
11.3.2 稀土配合物 OEL 材料及其器件 .....	432
11.4 稀土配合物复合材料 .....	437
11.4.1 混合型稀土配合物复合发光材料 .....	437
11.4.2 键合型稀土配合物复合发光材料 .....	438
11.4.3 掺杂型稀土发光配合物 .....	440
参考文献 .....	441
<b>第 12 章 稀土多光子发光材料: 上转换与量子切割</b> .....	<b>443</b>
12.1 上转换稀土发光材料 .....	443
12.1.1 上转换发光 .....	443
12.1.2 稀土离子上转换发光机制 .....	444
12.1.3 上转换材料 .....	448
12.1.4 影响上转换发光性能的因素 .....	454
12.2 量子切割的研究 .....	458
12.2.1 量子切割 .....	458
12.2.2 量子切割的可能途径 .....	460
12.2.3 $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$ 体系中的量子切割效应 .....	464
参考文献 .....	466

<b>第 13 章 低维稀土发光材料</b> .....	468
13.1 一维结构的稀土发光材料与能量传递 .....	468
13.1.1 一维结构中铈离子的发光—— $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ .....	468
13.1.2 一维结构中的能量传输 .....	472
13.2 稀土纳米发光材料 .....	475
13.2.1 零维稀土纳米粒子发光特性 .....	476
13.2.2 一维、二维稀土纳米材料的发光 .....	485
13.2.3 纳米稀土发光材料的制备方法 .....	487
参考文献 .....	489
<b>第 14 章 稀土发光材料的制备化学</b> .....	492
14.1 稀土化学简介 .....	492
14.1.1 稀土元素及其化合物的基本性质 .....	492
14.1.2 稀土分离 .....	503
14.2 稀土发光材料的制备方法 .....	509
14.3 稀土发光材料制备的影响因素 .....	519
14.3.1 原材料纯度与晶形的影响 .....	519
14.3.2 原料的选择和配比 .....	521
14.3.3 助熔剂的影响 .....	522
14.3.4 混合 .....	523
14.3.5 温度的影响 .....	524
14.3.6 灼烧时间 .....	527
14.3.7 气氛的影响 .....	528
14.3.8 粉体粒度控制 .....	530
14.3.9 后处理与表面包覆 .....	532
14.3.10 荧光粉的优化 .....	536
参考文献 .....	537
<b>附录</b> .....	539

# 第 1 章 发光材料的基础知识

## 1.1 发 光

### 1.1.1 光与电磁波辐射

光是能量的一种形态,光能从一个物体传播到另一个物体,在传播过程中无需任何物质作为媒介。这种能量的传递方式被称为辐射。辐射的含义是指能量从能源出发沿直线向四面八方传播,但实际上它并不总是沿直线方向传播的,特别是在通过物质时方向会有所改变。辐射的形式是多种多样的,光曾被认为是粒子束,但后来证明,用波动来描述光的特性更为恰当,光线的方向也就是波传播的方向。约在 100 年前,人们证实光的本质是电磁波,后来发现在波长范围极其宽广的电磁波中,光波仅占很小的部分(图 1-1)。

电磁波可见部分的波长范围约在 390~770nm。在这个范围内的各种波长都可凭眼睛的颜色感觉来加以区分。紫色(390~446nm),蓝色(446~492nm),绿色(492~578nm),黄色(578~592nm),以及橙色(592~620nm)和红色(620~770nm)。由单一波长组成的光称为单色光,实际上,严格的单色光几乎不存在,所有光源所产生的光均占据一段波带,有的可能很窄,例如,激光可认为是最接近理想单色光的光源。

波长超过可见光的紫色和红色两端的电磁辐射分别称为紫外辐射和红外辐射。紫外辐射的短波段可以延伸到 10nm,红外辐射的长波段人为地规定到 1mm 左右,再长的波段则属于无线电波的范围。虽然眼睛不能观察到紫外辐射和红外辐射的存在,但从生理上感觉到,如果辐射强度足够强的话,人们会感到皮肤发热。这表明所有辐射一旦被吸收都能产生热,并不是人们通常所认为的只有红外辐射才伴有发热效应。此外,波长小于 320nm 的紫外辐射对生物组织有损害,照射皮肤过久,往往会使皮肤发红和起疱。

### 1.1.2 人眼的视觉特性

光源与显示器件发射的可见光辐射刺激人眼引起的明暗和颜色的感觉,除了取决于辐射对人眼产生的物理刺激外,还取决于人眼的视觉特性。发光效果最终是由人眼来评价的,能量参数并未考虑人眼的视觉作用,发光效果必须用基于人眼视觉的光量参数来描述。因此,在讨论发光材料及其器件的性能时,有必要了解人

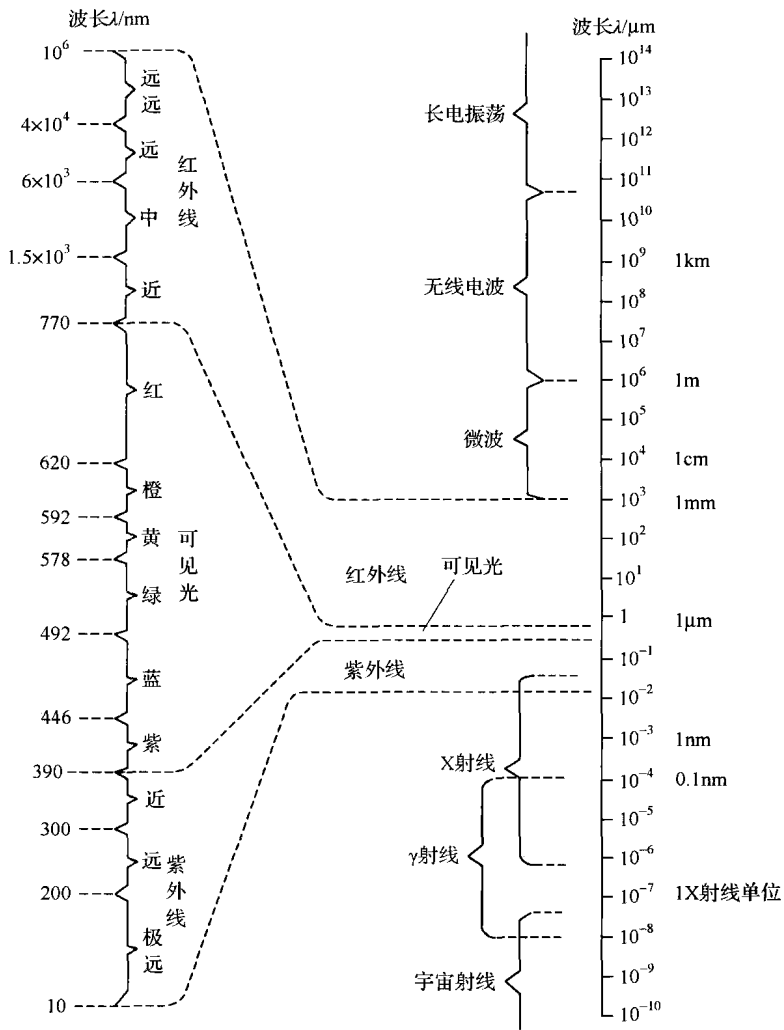


图 1-1 电磁波频谱

眼的视觉特性。

人眼的视网膜上布满了大量的感光细胞,感光细胞有两种:①柱状细胞,灵敏度高,能感受极微弱的光;②锥状细胞,灵敏度较低,但能很好地区分颜色。人眼的视觉特性和大脑视觉区域的生理功能决定了客观光波刺激人眼而引起的主观效果。不同波长的光,人眼的感受程度不同,即人眼对各种颜色光感受的灵敏度是不同的,对绿光的灵敏度最高,而对红光的灵敏度要低得多。不同的观察者对各种波长的光的灵敏度也有所不同;而且,人眼对光感受的灵敏度还与观察者的年龄及健康状况有关,这会给光的度量带来很大的困难。因此,光的度量必须有一个统一的

标准,国际照明委员会(CIE)根据各国测试和研究的结果,提出平均人眼对各种波长的光的相对灵敏度值(光谱光视觉函数)(图 1-2)。

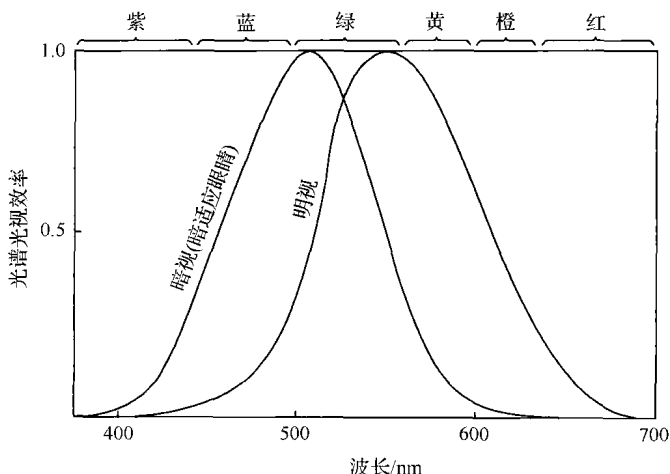


图 1-2 CIE 标准观察者的眼眼的相对光谱灵敏度(光谱光视效率)

在亮度超过  $10\text{cd}/\text{m}^2$  的环境里最大的视觉响应峰值在光谱绿区中的  $555\text{nm}$  处。这条视觉函数曲线是在进行大量实验基础上于 1924 年得到国际上公认的,也称为明视觉的光谱光视效率。当环境亮度低于  $10\text{cd}/\text{m}^2$  时,属于暗视觉的范围。眼睛适应暗视觉状态约需 30min 时间,此时的最大视觉响应峰值在  $507\text{nm}$ 。

当景物的亮度增加到  $10\text{cd}/\text{m}^2$  以上时,除了明亮度增加外,还可以发现三个现象:第一,中心凹的察觉开始变得和边缘部分的察觉一样容易,随后还会显得更容易。第二,可以感觉到颜色,开始时很弱,随后逐渐增强。第三,随着亮度的增加,对不同光的波长的灵敏度向长波移动。

对光辐射的探测和计量存在着辐射度学和光度学两种不同的体系。辐射度学适用于整个电磁辐射波段,是用纯客观的物理量,不考虑人眼的视觉效果来描述光辐射,通常用于非可见光区的辐射;光度学物理量是考虑了人的视觉效果的生理物理量,可以反映人眼的视觉明暗特性,用于评价可见光区域的辐射。辐射度学和光度学之间有着密切的关系,前者是后者的基础。

### 1.1.3 发光

#### 1. 发光的本质

发光是物体的一种辐射形式,这种辐射的持续时间要超过光的振动周期。有人定义发光是物体内部以某种方式吸收能量后转化为光辐射的过程。但并非所有光辐射都称为发光,发光只是光辐射中具有特定物理意义的一部分。光辐射分为

平衡辐射和非平衡辐射两大类。平衡辐射是炽热物体的光辐射,故又称为热辐射。它起因于物体的温度,只要物体具有一定的温度,这个物体就处于该温度下的热平衡状态(严格地说应该是准平衡态),它就存在相应于该温度的热辐射。因此热辐射体的光谱只取决于辐射体的温度及其发射本领。非平衡辐射是在某种外界作用的激发下,物体偏离原来的热平衡态而产生的辐射。如果该物体在向平衡态恢复的过程中,其多余的能量以光辐射形式进行发射,则称为发光,因此发光是叠加在热辐射背景上的一种非平衡辐射。至于哪种辐射占主导地位,要看具体的条件。值得提出的是非平衡辐射有许多种,除了发光以外,还有反射和散射等。

光辐射的特征一般可用 5 个宏观光学参量来描述,即亮度、光谱、相干性、偏振度和辐射时间。

亮度的高低并不能区分各种类型的非平衡辐射;光谱的改变及非相干性不仅在发光现象中存在,在联合散射和康普顿-吴有训效应中也有,而且作为在特定条件下的发光,如激光和超辐射,均具有相干性;偏振度在发光现象中并没有普遍性的特点。因此,不能仅用光谱、相干性和偏振度来作为发光的判据。1933 年瓦维洛夫提出“如果超出物体热辐射的部分具有显著超过光振动周期的一定时间的辐射时间,这部分辐射称为发光”。辐射时间是指去掉激发后辐射还可延续的时间。而反射、散射、韧致辐射等都是几乎无惯性的,辐射期间在光波振动周期的量级在  $10^{-14}$  s 以下,但发光的辐射周期在  $10^{-11}$  s 以上。因此,用辐射时间作为判据很容易把发光与辐射、散射这一类非平衡辐射区分开来。辐射时间是一个宏观参量,可以直接测量,也反映了发光过程的本质,是一个实际的物理判据。

近代物理研究表明,光的吸收和发射是原子(分子或离子)体系在不同能量状态间跃迁的结果。这一过程可分为二种:在没有外界作用的情况下处于基态的原子数目总是占绝大多数。当原子受到能量为  $h\nu_{21}(E_2 - E_1)$  的光子照射时,处于低能态  $E_1$  的原子会吸收能量而跃迁到高能态  $E_2$ ,这个过程称为受激吸收(简称吸收)。处于激发态  $E_2$  的原子其能量较高,属于介稳状态,会跃迁到低能态  $E_1$ ,放出相应的能量,这个过程称为自发发射。而处于高能态  $E_2$  的原子,在外来光子的激励下,也会跃迁到低能态  $E_1$ ,并放出与外来光子有着完全相同特性的光子,即频率相同,相位相同,传播方向相同,偏振方向相同,这个过程称为受激发射(又称感生发射)。我们所讨论的发光现象,大多都是自发发射现象。原子处于激发状态有一定的时间,称为原子在该激发状态的平均寿命,根据近代测量的结果表明,原子的平均寿命  $>10^{-11}$  s。由此可见,辐射时间就是原子处于激发态的平均寿命,因此,用辐射时间作为发光的判据,把发光的宏观参量和微观机理联系起来,更能反映出发光过程的本质。

根据发光的定义,通常可以用图 1-3 来描述发光过程。即发光离子 A 在某一个基质中吸收了能量(或被激发, excitation),经过转化并发出光辐射, A 离子通常

也称为发光中心(luminescent center)或激活剂。例如,  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉中  $\text{Y}_2\text{O}_3$  为基质,  $\text{Eu}^{3+}$  为激活剂。从能级的角度来描述图 1-3 则为在基质中激活剂 A 吸收能量, 跃迁到一个激发态  $\text{A}^*$ 。激发态能量通过辐射跃迁(R), 发出光辐射回到基态。有时激发态的能量往往会变为基质的振动, 形成无辐射跃迁(NR)回到基态, 因此, 为了获得高效发光必须抑制无辐射跃迁。

许多情况下材料发光比图 1-3 更为复杂, 往往由于激发能量不被激活剂吸收, 或吸收较弱, 而必须加入另一个离子到基质中, 这个离子可以吸收激发能量, 然后转移给激活剂, 再由激活剂发光(图 1-4)。这种情况下, 该离子被称为敏化离子或敏化剂。

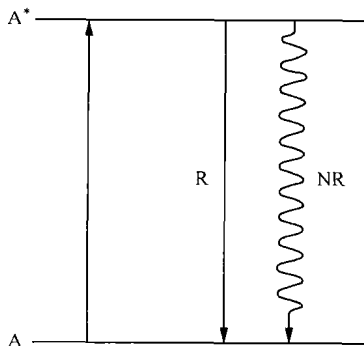


图 1-3 发光过程示意图

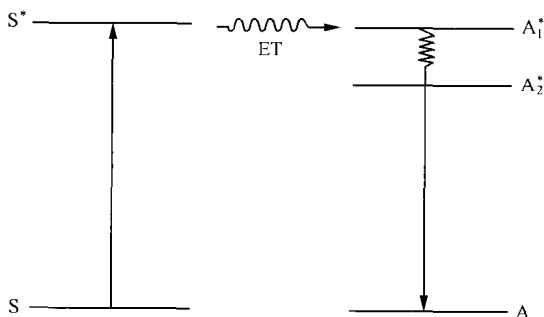
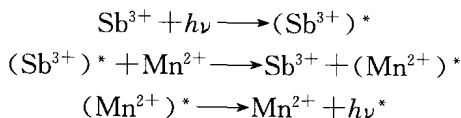


图 1-4 含有敏化剂 S 的发光过程示意图

例如, 灯用荧光粉  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  中存在着



某些情况下, 基质也能传递激发能量给激活剂, 起敏化作用。例如, 在  $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  中, 钒酸根 ( $\text{VO}_4^{3-}$ ) 能有效地吸收紫外光并传递给  $\text{Eu}^{3+}$ , 而得到  $\text{Eu}^{3+}$  的红色发射。

## 2. 发光的分类与应用

发光能用许多方式激发, 如用紫外光激发的光致发光, 用一定能量电子束激发的阴极射线发光, 用电激发的电致发光等。以激发方式可将发光类型做如下分类, 主要情况列于表 1-1。



表 1-1 以激发方式划分的发光类型

光致发光(photoluminescence, PL)	用紫外、可见或红外辐射激发材料而产生的发光,如日光灯
放射线发光(radioluminescence)	由放射性物质的射线激发物质产生的发光。如用钷( $^{147}\text{Pm}$ )的 $\beta$ 射线激发 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 产生的发光
X射线发光(X-ray luminescence)	由X射线激发物质产生的发光现象,如X射线荧光屏
电致发光(electroluminescence)	在电场或电流作用下引起固体发光的现象通称为电致发光。目前常见的电致发光有三种形态:结型、薄膜和粉末
阴极射线发光 (cathodoluminescence)	受高速电子束撞击所引起的发光称为阴极射线发光,各种示波管、显像管、雷达指示管是典型的阴极射线发光器件
热释发光(thermoluminescence)	发光体在温度升高后储存的能量以光的形式释放出来的现象称为热释发光或加热发光。其发光强度与温度的关系称为热释发光曲线。热释发光反映了固体中电子陷阱的深度和分布,可以测量物体所受辐射的剂量
声发光(sonoluminescence)	用超声激发使材料发光
化学发光(chemiluminescence)	通过化学反应激发物质发光
生物发光(bioluminescence)	生物过程中的发光
摩擦发光(triboluminescence)	用机械能(即摩擦、高压)激发材料的发光

自然界的很多物体(包括固体、液体和气体,有机物和无机物)都具有发光性能。就固体发光材料而言,其包括有机材料和无机材料两大类。目前无机发光材料的研究与应用已经相当深入,稀土发光材料已趋于主导地位,而有机发光材料的研究正在蓬勃发展,本书将详细介绍稀土发光材料。

要区别某一材料是否发光并没有明显的界线。一般条件下不发光的材料在非常强的激发下也可能有微弱的发光;有些材料需要提高纯度,发光才能增强;有些材料纯度高但需要掺入一些杂质才能有好的发光。在技术应用中广泛采用的材料是掺杂材料,一般杂质含量很少,约占 $10^{-3}$ 。有的发光材料中含有不止一种杂质。通过杂质的掺入可以改变发光材料的性能,包括效率、余辉、光谱等,在电致发光材料中杂质还可用来改变导电类型及电阻率等参量。

各种发光材料按一定的技术要求制成不同的发光器件,在外界的激发下发光。在使用发光材料和器件时,应该先了解它们的性能,然后根据具体需要决定实施方案。实际应用对发光材料和器件的要求主要是发光效率、亮度、余辉及光谱等基本特征。

利用发光作为光源是照明技术的一次革命。从古代的钻木取火到近代的白炽灯照明,虽然技术上有了飞跃的变革,但它们的原理完全相同,均依靠热辐射。白