

# 稀土掺杂钇氧化物的 发光性能研究

● 杨明珠 著

HEUP 哈尔滨工程大学出版社

内容简介

# 稀土掺杂钇氧化物的 发光性能研究

杨明珠 著

HEUP 哈尔滨工程大学出版社

## 内 容 简 介

全书共分为五章,第1章对稀土发光材料的研究背景和理论知识做了简要介绍。第2章到第5章分别对 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}^{+}/\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}^{+}/\text{Ag}^{+}$ 掺杂的 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉体的制备、晶体结构、微观形貌、发光性能及影响发光性能的物理机制做了系统的研究和讨论。

本书可供研究稀土发光材料的科研、企业和生产单位的相关专业人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

稀土掺杂钇氧化物的发光性能研究/杨明珠著. —哈尔滨:  
哈尔滨工程大学出版社,2014.7  
ISBN 978-7-5661-0821-0

I. ①稀… II. ①杨… III. ①稀土化合物-掺杂-钇  
化合物-发光特性-研究 ②稀土化合物-掺杂-氧化物-  
发光特性-研究 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 156185 号

---

出版发行 哈尔滨工程大学出版社  
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号  
邮政编码 150001  
发行电话 0451-82519328  
传 真 0451-82519699  
经 销 新华书店  
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司  
开 本 787mm×960mm 1/16  
印 张 7.75  
字 数 139 千字  
版 次 2014 年 9 月第 1 版  
印 次 2014 年 9 月第 1 次印刷  
定 价 28.00 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail:heupress@hrbeu.edu.cn

---

## 前 言

发光材料在当今社会的生产和生活中有着极其重要的作用。近年来,稀土发光材料在激光器、通信、色彩显示、防伪、生物医疗等众多领域有着广泛的应用,并显示出不可比拟的优势。稀土离子的发射光谱主要是  $4f^N$  组态内能级间电偶极跃迁而产生的线状光谱,而根据跃迁选择定则,  $4f^N$  组态内的电偶极跃迁是禁戒的,稀土离子的辐射跃迁概率很低。同时,受到基质材料声子能量和表面缺陷等因素的影响,在稀土离子跃迁过程中很难避免无辐射跃迁过程的发生。因此,稀土发光材料的发光效率较低一直是其应用方面的难题。本书针对提高稀土发光材料发光效率的问题展开研究,以具有优良光学性能和物化性能的钇氧化物为基质材料,选取其中具有代表性的  $Y_2O_3$  和  $Y_3Al_5O_{12}$  为研究对象,采用沉淀法、水热法、微波法和溶胶凝胶法制备了  $Eu^{3+}:Y_2O_3$ 、 $Bi^{3+}/Er^{3+}:Y_2O_3$ 、 $Li^+/Er^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$  和  $Li^+/Ag^+$  掺杂的  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  粉体,从影响稀土发光材料发光效率的物理机制入手来探索提高发光效率的方法。

本书由黑龙江科技大学的杨明珠编写,共分为五章。第1章对稀土发光材料的研究背景和理论知识做了简要介绍。第2章通过不同水热法和微波法制得了不同形貌的  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  纳米晶,揭示了  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  纳米晶的生长机制。结合激发光谱、发射光谱、红外光谱以及荧光寿命测试结果探讨了  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  纳米晶不同微观形貌对其表面态及光学性能的影响。第3章以  $Bi^{3+}$  离子为掺杂离子,  $Er^{3+}$  离子为激活离子,采用溶胶凝胶法制备了  $Bi^{3+}/Er^{3+}:Y_2O_3$  粉体。讨论了在紫外激发和红外激发下  $Bi^{3+}$  离子掺杂浓度对  $Er^{3+}$  离子发光行为的影响;同时,分析了  $Bi^{3+}$  离子掺杂对  $Er^{3+}$  离子  ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$  能级猝灭浓度的影响。第4章利用溶胶凝胶法制得  $Li^+/Er^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$  粉体,讨论了  $Li^+$  离子在基质中处于不同占位时对  $Er^{3+}$  离子发光性能的影响及其物理机制。第5章通过溶胶凝胶法制得了  $Li^+/Ag^+$  掺杂的  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  粉体。讨论了  $Li^+$  离子和  $Ag^+$  离子两种一价离子掺杂对  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  晶

体结构及发光行为的影响,并将两者对  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  发光特性影响的物理机制进行系统分析。通过以上研究,本书从影响稀土发光材料发光效率的物理机制出发,实现了对发光效率的有效提高,对提高稀土发光材料的发光强度以满足实际应用需要提供了帮助。

最后,著者向所有对本书撰写给予支持和帮助的朋友和亲人们致以衷心的感谢。

由于著者知识水平和实验手段的限制,不妥之处难以避免,欢迎读者批评指正。

著者

2014年4月

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 稀土发光材料简介 .....	1
1.2 稀土离子的发光原理 .....	3
1.3 稀土离子发光光谱理论 .....	6
1.4 稀土发光材料的研究现状 .....	10
1.5 提高稀土发光材料发光效率的方法 .....	13
1.6 本书的研究目的和意义 .....	16
1.7 本书的研究内容 .....	17
第 2 章 表面态对 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米晶发光性能的影响 .....	19
2.1 引言 .....	19
2.2 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 的晶体结构和物化性能 .....	20
2.3 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米晶的表征方法 .....	21
2.4 水热法制备 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米晶及其发光性能研究 .....	22
2.5 微波法制备 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米晶及其发光性能研究 .....	39
2.6 微波法与水热法制备 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米晶的发光性能对比 .....	47
2.7 本章小结 .....	48
第 3 章 $\text{Bi}^{3+}$ 离子掺杂对 $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 发光行为的影响机制 .....	50
3.1 引言 .....	50
3.2 $\text{Bi}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉体的制备及表征方法 .....	51
3.3 $\text{Bi}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉体的结构 .....	52
3.4 $\text{Bi}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉体的发光性能 .....	53
3.5 本章小结 .....	70
第 4 章 $\text{Er}^{3+}:\text{YAG}$ 上转换发光的增强机制 .....	72
4.1 引言 .....	72
4.2 YAG 的结构和物化性能 .....	73
4.3 $\text{Li}^+/\text{Er}^{3+}:\text{YAG}$ 粉体的制备及表征方法 .....	74
4.4 $\text{Li}^+$ 掺杂 $\text{Er}^{3+}:\text{YAG}$ 粉体的结构和上转换发光增强机理讨论 .....	76

4.5	本章小结	89
第5章	一价离子( $\text{Li}^+$ , $\text{Ag}^+$ ) 掺杂 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 发光性能研究	91
5.1	引言	91
5.2	$\text{Li}^+$ , $\text{Ag}^+$ 掺杂 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉体的制备及表征方法	92
5.3	$\text{Li}^+$ , $\text{Ag}^+$ 掺杂 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉体的结构和发光特性	93
5.4	本章小结	101
结论		103
参考文献		105

# 第1章 绪 论

## 1.1 稀土发光材料简介

稀土元素具有独特的电、光、磁、热性能,因此备受国内外科学家的关注,稀土功能材料也成为了材料领域的研究热点。在稀土功能材料中,稀土发光材料十分引人注目<sup>[1-2]</sup>。随着有关稀土发光基础理论研究的不断深入,稀土发光材料的研究和应用得到了长足发展。稀土发光材料有许多优点:具有丰富的能级,可以发射从紫外光到红外光的光谱,尤其在可见光区有很强的发射能力;具有较长的能级寿命,可达到毫秒;物理化学性能稳定,能承受大功率的电子束、高能射线及强紫外光作用<sup>[3-5]</sup>。近年来,稀土发光材料已经广泛应用于激光器、照明、色彩显示、生物医疗等领域,并逐渐向其他高技术领域扩展<sup>[6-10]</sup>。

### 1.1.1 稀土元素的概念和电子层结构

根据国际理论和应用化学协会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)1968年的规定,稀土元素是指元素周期表中原子序数从57到71的15个镧系元素: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)、镱(Lu),以及与镧系元素物理化学性质相似的21号元素钪(Sc)和39号元素钇(Y)共17个元素。

最早的稀土元素是1794年由芬兰科学家 Gadolin 发现的钇(Y)元素,随后的15种稀土元素在1803年到1907年之间陆续被科学家们发现。直到1947年,Marinsky才通过人工方法从核反应堆中铀的分裂碎片里分离出最后一个稀土元素钷(Pm),稀土元素的发现前后共经历了150多年。由于受到科技水平的限制,18世纪发现的稀土矿物较少,当时只能通过化学方法制得少量不溶于水的稀土氧化物,习惯上就把这些氧化物叫作“土”,因而得名稀土。随着科技的发展,人们发现事实上自然界中稀土元素的含量并不少,而且稀土元素是典型的金属元素。由于



钪(Sc)元素在自然界中与其他元素共生关系非常密切,至今还未发现含钪的单独矿物,因此钪属于典型的分散元素。此外,钷(Pm)是一种放射性元素,在自然界中存量极少。因此,在通常处理稀土矿物的过程中不包括钪和钷两种元素,只有其他的15种常见稀土元素。

元素的化学性质及一些物理性质主要取决于其最外层电子的结构。稀土元素的化学性质十分相近,就是由于它们的电子层结构十分类似。除了Y以外,稀土离子电子结构的形式可以写成 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^N$ (或 $4f^{N-1} 5d^1$ ) $6s^2$ 。其中La, Ce, Gd, Lu的电子结构是 $4f^{N-1} 5d^1 6s^2$ ,其他元素都是 $4f^N 6s^2$ 。Y的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$ 。在形成原子状态时,电子先填充 $5s^2 5p^6$ 壳层,然后再填充 $4f^N$ 壳层。而在离子状态时, $4f^N$ 壳层会收缩到 $5s^2 5p^6$ 壳层内,因此 $4f^N$ 壳层的电子会受到 $5s^2 5p^6$ 壳层电子的屏蔽。由于屏蔽作用, $4f^N$ 壳层的电子在晶体中受到的晶体场作用比较微弱,使得 $4f^N$ 能级的光谱谱线具有类似原子光谱的性质。下面我们来介绍稀土离子的光谱项和能级。

### 1.1.2 稀土离子的光谱项和能级

稀土离子在晶体中一般呈现3价,在可见和红外区域的发光主要来自 $4f^N$ 组态内能级间的跃迁, $4f^N$ 组态到 $4f^{N-1} 5d$ 组态的跃迁则产生紫外和真空紫外区的发光。 $4f^N$ 壳层的轨道角动量 $L=3$ ,在同一壳层内等价的电子数目很多,形成的光谱项数目非常多。通常用光谱项 $^{2S+1}L$ 表示能量状态, $2S+1$ 表示光谱项的多重性,角动量 $L$ 表示为相应的英文字母,对应关系如下:

S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	...
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	...

在用 $^{2S+1}L$ 表示光谱项的情况下,同一光谱项还处于简并状态。自由离子中自旋角动量和轨道角动量之间发生耦合可以产生总角动量 $J$ ,这样,能级将发生分裂。分裂后能级的光谱项用光谱支项 $^{2S+1}L_J$ 表示。在晶体中受到晶体场的作用,能级的简并度将被解除或者部分解除,总轨道量子数 $J$ 对应的能级会发生分裂,该能级最多可以分裂为 $2J+1$ 个能级,能级劈裂示意图如图1-1所示。

现已查明,在三价稀土离子的 $4f^N$ 组态中,共存在1639个能级,根据能级跃迁选择定则,可能发生跃迁的能级对数目高达199177个。稀土是一个巨大的光学材料宝库,我们可以从中发掘更多的新型光学材料。

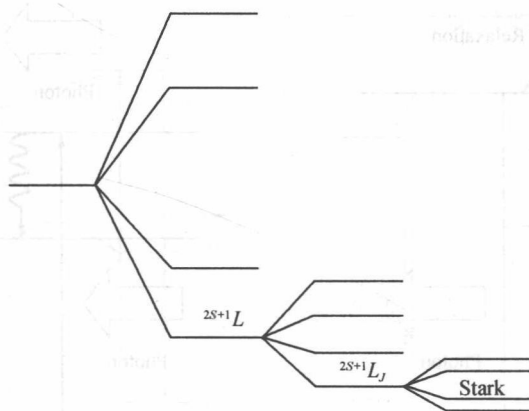


图 1-1 稀土离子的能级劈裂示意图

## 1.2 稀土离子的发光原理

发光是物质将通过某种方式所吸收的能量转化为光辐射的过程,是热辐射之外的另一种辐射。发光材料是指能够把从外界吸收的各种形式的能量转换为非平衡辐射的功能材料。自古以来,人类就热爱光明,厌恶黑暗,希望能随意地控制光。通过人们不断的努力,至今已开发出很多实用的发光材料。在这些发光材料中,稀土起的作用远远超过其他元素。下面我们来介绍一下稀土元素的发光原理。

### 1.2.1 Stokes 发光与 Anti-Stokes 发光

如图 1-2(a)所示,处于基态的离子吸收一个短波长的光子从基态跃迁到激发态,通过无辐射弛豫到较低的激发态,然后通过辐射跃迁回到基态,同时发出一个低能量的长波辐射,这个过程称为 Stokes 发光;相反地,基态离子通过吸收两个或者多个低能量光子而发射出高能量短波辐射的过程称为上转换(Upconversion)发光。上转换发光材料(Upconversion Materials)是指在吸收长波辐射激发后,可以发射出比激发光源波长短的辐射的发光材料。上转换发光现象违反了 Stokes 定律,也称为 Anti-Stokes 发光,其过程示意图如图 1-2(b)所示。上转换发光过程比 Stokes 发光复杂得多,下面我们来详细介绍上转换发光机制。

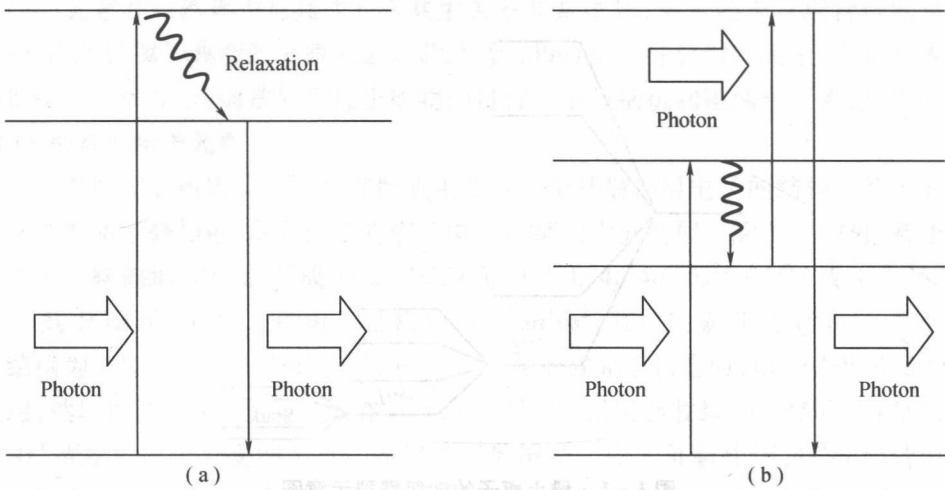


图 1-2 Stokes 发光与 Anti-Stokes 发光过程示意图

(a) Stokes 发光; (b) Anti-Stokes 发光

### 1.2.2 上转换发光机制

1966 年法国科学家奥泽尔 (Auzel) 在  $(\text{Yb}, \text{Er}) : \text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  材料中发现发射光子的能量大于吸收光子的能量, 这是首次发现的上转换发光现象<sup>[11,12]</sup>。从此以后, 人们展开了对上转换发光的研究。与 Stokes 发光相比, 上转换发光的机制要复杂一些。Auzel 认为上转换发光过程可以归结为如下六个过程<sup>[13]</sup>: 能量传递上转换发光 (ETU)、激发态吸收 (ESA)、合作敏化上转换、合作发光、双光子吸收激发 (TPAE) 和光子雪崩效应 (PA)。

#### 1. 能量传递上转换发光 (Energy Transfer Upconversion, ETU)

处于激发态的施主离子把吸收的能量无辐射地传递给受主离子, 使其跃迁到中间激发态。在回到基态之前, 另一个处于激发态的受激离子又将能量传递给该受主离子, 使受主离子跃迁到发射能级, 然后以一个高能量的短波光光子跃迁到基态。ETU 过程是掺杂离子之间的相互作用, 因此强烈依赖于掺杂离子的浓度。离子的浓度必须达到足够高才能保证能量传递的发生 (图 1-3)。

#### 2. 激发态吸收过程 (Excited State Absorption, ESA)

受主离子吸收一个光子而被激发到激发态, 在从激发能级返回到基态之前, 再吸收一个光子, 而被激发到更高的能级, 然后向下辐射跃迁到基态实现上转换发光。ESA 为单个离子的吸收, 不依赖于掺杂离子的浓度 (图 1-4)。

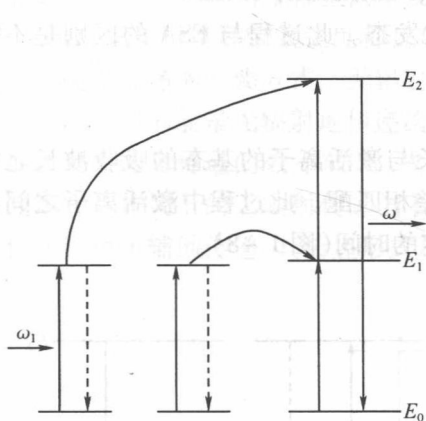


图 1-3 能量传递上转换

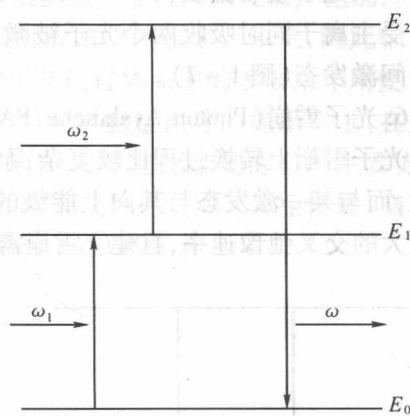


图 1-4 激发态吸收

### 3. 合作敏化上转换 (Cooperative Sensitization Upconversion)

两个处于激发态的施主离子同时把能量传递给受主离子而跃迁回基态。与 ETU 相比,此过程不需要中间激发态(图 1-5)。

### 4. 合作发光 (Cooperative Luminescence)

两个处于激发态的离子同时回到基态,发射出能量等于两个离子释放能量之和的一个光子。此过程中没有真正的发射能级,这是与 ETU 和合作敏化上转换的主要区别(图 1-6)。

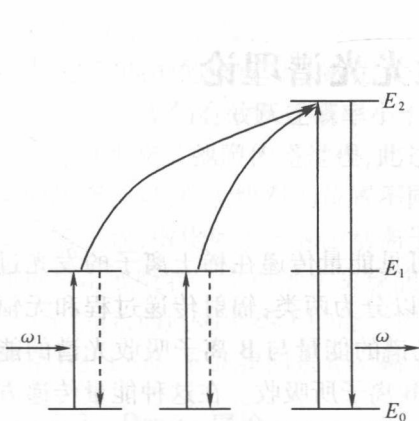


图 1-5 合作敏化

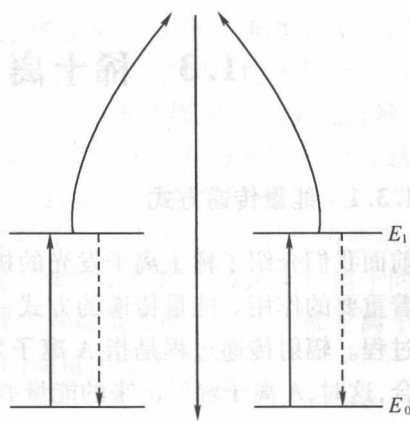


图 1-6 合作发光

### 5. 双光子吸收激发(Two Photon Absorption Excitation, TPAE)

受主离子同时吸收两个光子被激发到激发态。此过程与 ESA 的区别是不需要中间激发态(图 1-7)。

### 6. 光子雪崩(Photon Avalanche, PA)

光子雪崩上转换过程比较复杂,泵浦波长与激活离子的基态的吸收波长之差较大,而与某一激发态与其向上能级的能量差相匹配。此过程中激活离子之间存在较大的交叉弛豫速率,且建立雪崩需要一定的时间(图 1-8)。

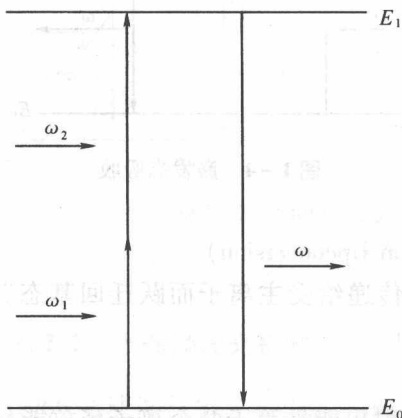


图 1-7 双光子吸收

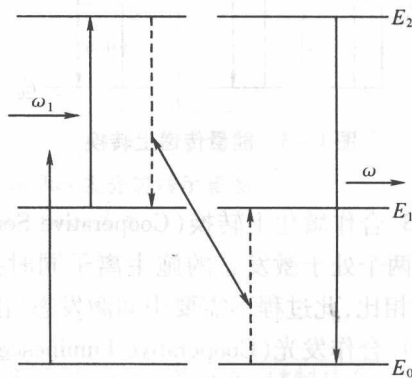


图 1-8 光子雪崩效应

## 1.3 稀土离子发光光谱理论

### 1.3.1 能量传递方式

前面我们介绍了稀土离子发光的机制,可见能量传递在稀土离子的发光过程中有着重要的作用。能量传递的方式一般可以分为两类:辐射传递过程和无辐射传递过程。辐射传递过程是指 A 离子发射光谱的能量与 B 离子吸收光谱的能量相重合,这时, A 离子辐射出来的能量能够被 B 离子所吸收。在这种能量传递方式中, A、B 两种离子可看作是相互独立的体系,两者之间没有直接的相互作用,但是要求两者的发射光谱和吸收光谱相重叠或有重叠的部分,即 A 离子发射的能量能

够被 B 离子所吸收。由于稀土离子发射光谱主要为  $f-f$  能级跃迁而产生的线状光谱,光谱的发射强度和吸收强度都比较弱,辐射传递能量效率比较低,因此辐射传递不是能量传递的主要方式。无辐射传递过程是通过体系中的多极矩作用使 A 离子某组能级对的能量无辐射地传递给 B 离子中与其能量相等的能级对上,在这种传递过程中能量传递的效率较高,成为稀土离子之间进行能量传递的主要方式。多极矩相互作用下的无辐射传递过程可分为以下三种形式<sup>[14]</sup>:共振传递、交叉弛豫传递和声子辅助传递,其传递形式示意图如图 1-9 所示。

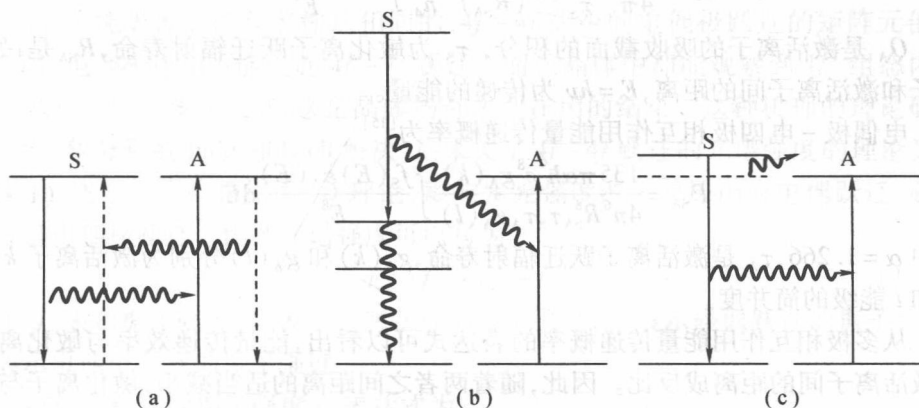


图 1-9 无辐射能量传递方式示意图

(a) 共振传递过程; (b) 交叉弛豫传递过程; (c) 声子辅助传递过程

图 1-9(a) 为共振传递过程,此过程要求敏化离子 S 和激活离子 A 之间有位置相同、能量匹配的能级对。敏化离子 S 和激活离子 A 之间的能量传递具有可逆性。激活离子 A 的有效跃迁概率小于敏化离子 S 的传递概率才能实现这种传递。图 1-9(b) 为交叉弛豫传递过程,此过程中敏化离子 S 具有与激活离子 A 跃迁能量匹配的能级对,但能级对的位置不同,这种过程是不可逆的。图 1-9(c) 为声子辅助传递过程,敏化离子 S 和激活离子 A 的能级对不十分匹配,但是相差不多,可以通过放出或吸收一个声子来实现能量传递。多极矩作用一般发生在离子间距离为 2 nm 左右,因此稀土离子的能量传递依赖于其掺杂浓度。了解了稀土离子的能量传递方式以后,下面我们来介绍稀土离子的能量传递理论。

### 1.3.2 Dexter 理论

当敏化离子 S 的能级  $i-j$  和激活离子 A 的能级  $l-k$  间发生交叉弛豫过程时,

其能量传递概率可以表示为<sup>[15]</sup>

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle jl | H_{SA} | ik \rangle|^2 \int f_S(\omega) \varepsilon_A(\omega) d\omega \quad (1-1)$$

其中, S 和 A 分别为敏化中心和激活中心,  $H_{SA}$  是相互作用哈密顿算符,  $f_S(\omega)$  和  $\varepsilon_A(\omega)$  分别为敏化离子和激活离子跃迁时的归一化线性函数。通常只考虑电偶极-电偶极相互作用和电偶极-电四极相互作用。电偶极-电偶极相互作用的能量传递概率可表示为<sup>[15]</sup>

$$P_{SA} = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi} \frac{1}{\tau_S} Q_A \left( \frac{1}{R_{SA}} \right)^6 \frac{1}{n_4} \int \frac{f_S(E) \varepsilon_A(E)}{E^4} dE \quad (1-2)$$

$Q_A$  是激活离子的吸收截面的积分,  $\tau_S$  为敏化离子跃迁辐射寿命,  $R_{SA}$  是敏化离子和激活离子间的距离,  $E = h\nu$  为传递的能量。

电偶极-电四极相互作用能量传递概率为<sup>[15]</sup>

$$P_{SA} = \frac{135\pi\alpha\hbar^9 c^8 g_A(k)}{4n^6 R_{SA}^8 \tau_S \tau_A g_A(l)} \int \frac{f_S(E) \varepsilon_A(E)}{E^8} dE \quad (1-3)$$

其中  $\alpha = 1.266$ ,  $\tau_A$  是激活离子跃迁辐射寿命,  $g_A(k)$  和  $g_A(l)$  分别为激活离子  $k$  能级和  $l$  能级的简并度。

从多极相互作用能量传递概率的表达式可以看出, 能量传递效率与敏化离子和激活离子间的距离成反比。因此, 随着两者之间距离的适当减小, 敏化离子与激活离子之间的能量传递效率会增大。

### 1.3.3 声子辅助能量传递

多声子辅助弛豫理论(MPR 理论), 普遍存在于稀土离子的发光过程中, 几乎对每一个能级都有影响<sup>[16,17]</sup>。众所周知, 处于较高激发态的离子总有向低能态跃迁的趋势。但是, 在某些情况下, 它不是通过发射光子的方式来释放能量, 而是通过辐射出几个声子来降低自身的能量, 并弛豫到能量较低的能级上。MPR 发生的条件是两能级之间的能量差要很小。一般来说, 当两个能级的能量差小于或等于 4~5 倍声子能量时, MPR 概率可与辐射跃迁概率相比较, 这时, 需要考虑这两个能级间的 MPR 过程。MPR 概率通常用下式表示<sup>[18-21]</sup>:

$$W_n = W_0 [1 - \exp(-\hbar\nu/kT)]^{-n} \quad (1-4)$$

其中  $W_n$  是温度为  $T$  时的多声子弛豫概率,  $W_0$  是温度为 0 K 时的多声子弛豫概率,  $n = \Delta E/\hbar\nu$ ,  $\Delta E$  代表相关能级间的能量差,  $\nu$  是体系的声子频率,  $k$  是玻耳兹曼常数,  $T$  是绝对温度。从式(1-4)中可以看出, 在温度  $T$  不变的情况下, 对于一定的能级差  $\Delta E$ , 基质的声子能量越大, 则发生多声子弛豫过程的概率也就越大。那么,

辐射跃迁概率会随之减小,从而导致发光强度的减弱。因此,要想提高稀土离子的发光强度我们就要采取有效的措施来降低基质的声子能量,减少多声子弛豫过程。

以上我们介绍了稀土离子的能量传递理论,下面我们来介绍稀土离子的辐射跃迁理论。

### 1.3.4 J-O 理论

稀土离子发光光谱有两类,一类是线状光谱,是 $4f^N$ 组态内能级间的跃迁产生的;另一类是带状光谱,是 $4f^N$ 组态内能级与其他组态能级间的跃迁产生的。因为 $4f^N$ 组态内能级各个状态宇称是相同的, $4f-4f$ 能级间电偶极跃迁的矩阵元值为零,所以电偶极作用不能引起 $4f-4f$ 跃迁。而在晶体中却能观察到 $4f^N$ 组态内能级间跃迁产生的线状光谱,这是晶体场奇次项作用的结果。这种机理的理论研究在1962年分别被Judd和Ofelt解决,后来关于 $4f-4f$ 跃迁的光谱强度的理论又称为J-O理论<sup>[22,23]</sup>。根据J-O理论,影响发光强度的主要原因有电偶跃迁、磁偶跃迁和电四极跃迁。因此光谱强度可以写为

$$f_{\text{ex}} = f_{\text{ed}} + f_{\text{md}} + f_{\text{eq}} \quad (1-5)$$

其中 $f_{\text{ex}}$ 表示振子强度, $f_{\text{ed}}$ 表示电偶跃迁的振子强度, $f_{\text{md}}$ 表示磁偶跃迁的振子强度, $f_{\text{eq}}$ 表示电四极跃迁的振子强度。

电偶极跃迁的振子强度 $f_{\text{ed}}$ 表达式为

$$f_{\text{ed}} = \frac{8\pi^2 m c \sigma}{3h(2J+1)} \chi_{\text{ed}} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle 4f^N \psi J \| U^{\lambda} \| 4f^N \psi' J' \rangle^2$$

$$\Omega_{\lambda} = [\lambda] [t]^{-1} \sum_{p,t} |A_{tp}|^2 \Xi^2(t, \lambda) \quad (1-6)$$

其中, $m$ 是电子质量, $c$ 是光速, $\sigma$ 是跃迁能量, $h$ 是普朗克常数, $J$ 是所处能级。 $\chi_{\text{ed}} = (n^2 + 2)/9n$ , $n$ 是晶体折射率。 $\Omega_{\lambda}$ 是强度常数,可以通过实验拟合获得,后面是耦合波函数。

稀土离子电偶极跃迁的选择定则为

$$\Delta l = \pm 1, \Delta S = 0, |\Delta L| \leq 6, |\Delta J| \leq 6, \text{当 } J \text{ 或 } J' = 0, |\Delta J| = 2, 4, 6, |\Delta M| = p + q$$

从电偶极跃迁的选择定则可知,由于稀土离子 $4f$ 壳层的轨道角动量 $l=3$ , $\Delta l=0$ ,所以 $4f$ 组态内的电偶极跃迁是禁戒的。但是在晶体场奇次项的作用下, $4f$ 组态可以使与其宇称相反的组态混合,这些组态之间的电偶极跃迁矩阵元不再为零,出现了线状的 $4f-4f$ 跃迁。目前应用最广泛的可见光主要是由 $4f-4f$ 跃迁产生的。为了提高稀土离子的发光强度,我们应采取有效的措施打破稀土离子周围晶体场的对称性,解除 $4f^N$ 组态的内的电偶极跃迁是禁戒状态,提高 $4f-4f$ 跃迁



概率。

磁偶极矩跃迁的振子强度表示为

$$f_{\text{md}} = \frac{h\sigma}{6mc(2J+1)} \chi_{\text{md}} \langle 4f^N \psi J \| L + 2S \| 4f^N \psi' J' \rangle^2 \quad (1-7)$$

磁偶极矩跃迁选择定则是

$$\Delta l = 0, \Delta S = 0, \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1, \Delta M = 0, \pm 1$$

电四极矩跃迁的振子强度为

$$f_{\text{eq}} = \frac{16\pi^4 mc\sigma^3}{45h(2J+1)} \chi_{\text{eq}} [\langle r^2 \rangle \langle 4f \| C^2 \| 4f \rangle \langle 4f^N \psi J \| C^2 \| 4f^N \psi' J' \rangle]^2 \quad (1-8)$$

电四极矩跃迁选择定则是

$$\Delta l = 0, \Delta S = 0, \Delta L \leq 2, \Delta J \leq 2$$

稀土离子的发光主要来源于电偶极矩跃迁。磁偶极矩跃迁和电四极矩跃迁也是重要的跃迁方式,它们对振子强度也有贡献,但是数量级要比电偶极矩跃迁小。

## 1.4 稀土发光材料的研究现状

稀土元素独特的电子层结构决定了它们具有优越的发光性能。稀土离子具有丰富的能级,因此稀土发光材料是一个巨大的发光宝库,引起了国内外科学家们的研究兴趣。随着社会的发展和科技的进步,稀土发光材料也迅速地发展起来。下面就稀土发光材料的研究现状做简要的介绍。

### 1.4.1 稀土发光材料的分类

稀土发光材料主要是由作为材料主体的化合物(基质材料)和掺入微量的稀土发光中心(激活离子)组成的。其中,基质材料的性质直接影响到稀土发光材料的光学性质和物理化学性质。因此,为了提高稀土发光材料的实用性,作为基质材料不仅要具有声子能量低、透光范围宽等光学优点,还必须具有物理化学稳定性好、机械强度高、抗光伤阈值高等物化性质。按照基质材料的不同,稀土发光材料主要分为氟化物体系、卤化物体系、硫化物体系和氧化物体系。

氟化物基质材料具有较低的声子能量,可以减小由于光子弛豫而造成的无辐射跃迁损失,从而可以得到较高的发光效率。同时,氟化物还具有透光范围宽、容易拉成光纤维等优点<sup>[24]</sup>,是目前应用较广的一类发光基质材料。典型的氟化物有  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{NaYF}_4$ ,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$  等<sup>[25-28]</sup>。然而,氟化物的化学稳定性和机械强度都较差,