

稀土上转换发光材料

Rare Earth Upconversion Luminescent Materials

杨飘萍 盖世丽 贺飞/著



科学出版社

稀土上转换发光材料

杨飘萍 盖世丽 贺飞 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

目前,稀土上转换发光材料已经成为科学研究热点,并在众多领域处于主导地位。本书在阐述稀土发光材料相关知识的基础上,系统而全面地总结了稀土上转换材料的发光机理、发光强度和颜色调变方法,详细介绍了高温溶剂法、水热/溶剂热法和溶胶-凝胶法等软化学合成法在本领域的研究进展,并概述了稀土上转换纳米材料在生物医学领域的应用前景。本书是针对稀土上转换发光材料的最新进展,结合作者二十年来在此领域研究的积累,归纳总结而成。因此,本书着重强调了近十年出现的新成果,兼具最新综述的功能。

本书可供高等院校材料科学与工程专业学生阅读,也可供从事发光材料与器件研发生产的工程技术人员和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

稀土上转换发光材料 / 杨飘萍, 盖世丽, 贺飞著. —北京: 科学出版社, 2018.11

ISBN 978-7-03-058948-4

I. ①稀… II. ①杨… ②盖… ③贺… III. ①稀土族-上转换发光-发光材料-研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 221790 号

责任编辑: 杨慎欣 韩海童 / 责任校对: 韩 杨
责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 无极书装

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>

北京九州迅驰传媒文化有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 11 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2018 年 11 月第一次印刷 印张: 18 3/4 插页: 3

字数: 397 000

定价: 148.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

稀土元素由于其结构的特殊性而具有诸多其他元素不具备的光、电、磁和热等特性，可以制备成许多能用于高新技术的新材料，被誉为新材料的“宝库”。稀土元素拥有的各种性能中，发光性能最为引人注目。只要提到发光，就离不开稀土元素。稀土元素具有大的斯托克斯位移、尖锐的发射峰、长荧光寿命、高化学或光化学稳定性、低毒性和弱光致褪色等优点，在激光、显示器、传感器、太阳能电池、光电器件和生物医学等领域有广阔的应用前景。

20世纪50年代初，稀土的一种独特发光本领——上转换发光成为研究者瞩目的焦点。所谓上转换发光是指低能量激发产生高能量发射的发光现象。这种激发波长大于发射波长的反斯托克斯现象是发光理论上的一个突破，解决了短波激发的限制问题。上转换发光在红外防伪、反斯托克斯冷光制冷、上转换激光器电子俘获材料、上转换三维立体显示、传感及医学领域的应用引起了研究人员的极大关注。近十年来，相关研究领域的发展非常迅速。新的上转换理论不断被提出和验证，新的发光性能不断涌现，新的制备方法不断更替，新的应用领域不断开发，成功解决了许多传统发光材料难以解决的问题，大大提高了稀土上转换材料的研发价值。

目前，稀土上转换发光材料已经成为高等院校、科研单位和大中型企业研究与开发的热点。虽然关于稀土上转换发光材料的研究很多，有些稀土发光材料相关专著中会进行简要介绍，但也只限于传统理论介绍。研究人员迫切需要一本对稀土上转换发光材料进行全面阐述的书籍，以满足不同范围人群研究和生产的需求。本书融稀土上转换材料的发光机理、发光性能调变、制备方法和生物医学应用于一体，既有一定的理论性，又密切结合最新研究进展。

本书反映稀土上转换发光材料的进展和成果，将尽可能将相关原理表述清楚，展示大量光谱和数据以供参考，并总结一些光谱调变方法和规律，力求深入浅出，通俗易懂。若本书能给读者点滴收获，作者甚感欣慰。

本书引用了大量的文献资料并全部列入章后文献条目供读者查阅，同时这是科研工作者们辛勤劳动的结果，对此，作者深表敬意。本书第1章和第2章由杨飘萍撰写，第3章和第5章由盖世丽撰写，第4章由贺飞撰写，全书由杨飘萍最终统稿并定稿。

由于作者水平有限，不妥之处在所难免，欢迎广大读者批评指正。

杨飘萍
2018年4月

目 录

前言	
第 1 章 稀土发光材料基础知识	1
1.1 发光的定义	1
1.2 光与颜色	3
1.2.1 颜色的产生	3
1.2.2 三基色原理	4
1.2.3 色度图	5
1.3 发光材料及其技术参数	6
1.3.1 发光材料及化学组成	6
1.3.2 发光的物理过程	7
1.3.3 发光材料的发光性能	9
1.4 发光材料内部的能量传输	14
1.4.1 能量传输方式	15
1.4.2 能量迁移和浓度猝灭	17
1.4.3 敏化发光	18
1.5 稀土元素概述	22
1.5.1 稀土元素的电子层结构特点	22
1.5.2 稀土元素的价态	24
1.6 稀土元素的光学性质	25
1.6.1 镧系元素的光谱项与能级	25
1.6.2 稀土离子的 f-f 跃迁	30
1.6.3 稀土离子的 f-d 跃迁	31
1.7 稀土发光材料的优点	32
参考文献	33
第 2 章 上转换发光材料及其发光机理	35
2.1 上转换材料的发展历史	36
2.2 上转换过程及机理	38
2.2.1 激发态吸收上转换	39

2.2.2	能量传递上转换	40
2.2.3	光子雪崩上转换	44
2.2.4	其他上转换机制	45
2.3	上转换发光的非线性本质和效率评估	46
2.3.1	发光强度与泵浦光强的关系	46
2.3.2	发射光谱与上转换机制	49
2.3.3	上转换发光效率评估方法	50
2.4	上转换发光材料基本组成	56
2.4.1	上转换基质材料	56
2.4.2	稀土激活剂和敏化剂离子	68
	参考文献	95
第3章	上转换发光性能的影响因素	105
3.1	掺杂离子种类和浓度的影响	106
3.1.1	对发光强度的影响	106
3.1.2	对发光颜色的影响	108
3.1.3	白光调变体系	114
3.2	基质晶格的影响	120
3.3	纳米粒子尺寸和形貌的影响	127
3.4	原料纯度及反应条件的影响	129
3.5	核壳结构的影响	130
3.5.1	“活性核包覆惰性壳”纳米材料	131
3.5.2	“活性核包覆敏化壳”纳米材料	133
3.5.3	“活性核包覆活性壳”纳米材料	135
3.6	非稀土掺杂离子的影响	140
3.7	金属增强效应的影响	145
3.8	染料敏化增强效应	145
	参考文献	151
第4章	稀土发光材料的软化学制备	160
4.1	沉淀法	163
4.2	溶胶-凝胶法	169
4.2.1	溶胶-凝胶法分类	171
4.2.2	发光薄膜及其图案化	178
4.2.3	静电纺丝技术制备纤维状荧光粉	182

4.3	水热/溶剂热法	186
4.3.1	无表面活性剂辅助的水热/溶剂热合成	188
4.3.2	亲水基配体辅助的水热/溶剂热合成	193
4.3.3	疏水基配体辅助的水热/溶剂热合成	199
4.4	高温溶剂法	203
4.4.1	三氟乙酸盐前驱体	204
4.4.2	油酸盐、乙酰丙酮盐和醋酸盐等前驱体	211
4.4.3	甲醇辅助的有机相合成法	215
4.5	其他软化学合成法	219
4.5.1	微乳液法	219
4.5.2	微波合成法	223
4.5.3	离子液体法	227
	参考文献	230
第 5 章	稀土上转换荧光纳米材料在生物医学领域内的应用	250
5.1	稀土上转换荧光纳米材料用于细胞成像	250
5.2	稀土上转换荧光纳米材料用于动物活体成像	252
5.3	上转换荧光成像的特点	255
5.4	稀土上转换纳米颗粒用于多模态生物成像	256
5.4.1	用于 X 射线计算机断层扫描成像	257
5.4.2	用于磁共振成像	258
5.4.3	用于多模态生物成像	259
5.5	稀土上转换荧光纳米材料在癌症治疗方面的应用	260
5.5.1	用于化疗	261
5.5.2	用于光热治疗	263
5.5.3	用于光动力治疗	263
5.6	稀土上转换荧光纳米材料的生物安全性	264
5.6.1	细胞内吞作用	265
5.6.2	在生物体内的分布情况	266
5.6.3	在生物体内的排泄行为	269
5.6.4	在细胞内的毒性研究	270
5.6.5	在活体内的毒性作用	272
5.7	稀土上转换纳米颗粒应用于分析检测	275
5.7.1	作为纳米温度传感器	276
5.7.2	作为 pH 指示剂	276

5.7.3 对气体浓度的检测277

5.7.4 用作离子探针.....278

5.7.5 在生物分析领域内的进一步应用280

参考文献282

彩图

彩图1283

彩图2284

彩图3285

彩图4286

彩图5287

彩图6288

彩图7289

彩图8290

彩图9291

彩图10292

彩图11293

彩图12294

彩图13295

彩图14296

彩图15297

彩图16298

彩图17299

彩图18300

彩图19301

彩图20302

彩图21303

彩图22304

彩图23305

彩图24306

彩图25307

彩图26308

彩图27309

彩图28310

彩图29311

彩图30312

彩图31313

彩图32314

彩图33315

彩图34316

彩图35317

彩图36318

彩图37319

彩图38320

彩图39321

彩图40322

彩图41323

彩图42324

彩图43325

彩图44326

彩图45327

彩图46328

彩图47329

彩图48330

彩图49331

彩图50332

彩图51333

彩图52334

彩图53335

彩图54336

彩图55337

彩图56338

彩图57339

彩图58340

彩图59341

彩图60342

彩图61343

彩图62344

彩图63345

彩图64346

彩图65347

彩图66348

彩图67349

彩图68350

彩图69351

彩图70352

彩图71353

彩图72354

彩图73355

彩图74356

彩图75357

彩图76358

彩图77359

彩图78360

彩图79361

彩图80362

彩图81363

彩图82364

彩图83365

彩图84366

彩图85367

彩图86368

彩图87369

彩图88370

彩图89371

彩图90372

彩图91373

彩图92374

彩图93375

彩图94376

彩图95377

彩图96378

彩图97379

彩图98380

彩图99381

彩图100382

第 1 章

稀土发光材料基础知识

1.1 发光的定义

光是能量的一种形态，在光从一个物体传播到另一个物体的过程中，无需任何物质作媒介。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不同方向传播，但实际上能量不总沿直线传播，在通过物质时传播方向会发生改变。辐射的形式有很多种，经后期证明，用波动来描述光的特性相较于粒子束更为恰当，光线的方向也就是波传播的方向。约 19 世纪末，人们认为电磁波是光的本质，实际上光波在波长范围极其宽广的电磁波中仅占很小的部分（图 1.1）^[1]。

电磁波在 390~770nm 波长范围内是可见的，且各种波长都可凭人眼观察到的颜色来加以区分，红色（620~770nm）、橙色（592~620nm）、黄色（578~592nm）、绿色（492~578nm）、蓝色（446~492nm）及紫色（390~446nm）。由单一波长组成的光称为单色光。实际上，所有光源所产生的光均占据一段波带，有的光占据的波段可能很窄，但几乎不存在严格的单色光。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。紫外辐射的波长可向短波段延伸到 10nm，红外辐射的波长可向长波段人为地规定到 1mm 左右，大于 1mm 的波段则属于无线电波的范围。紫外辐射和红外辐射虽然不能被人眼观察到，却可被人体在生理上感知，若辐射强度足够强，人体会感到皮肤发热。这一现象表明所有辐射若被吸收都可产生热，并非只有红外辐射才伴有发热效应。此外，小于 320nm 波长的紫外辐射照射皮肤过久，会使皮肤发红甚至起疱，对生物组织有一定程度的损害。

发光（luminescence）是一个专业技术名词，有特殊的涵义，是专指一种特殊的光发射现象，并不是只要有光的发射就是发光。物体将吸收的能量转化为光辐射的过程称为发光。根据物质发光的原因将发光分为两类^[2]：一类是物质受热产生热辐射而发光；另一类是我们通常研究的发光现象，即由于物质受到外界激发，吸

收能量跃迁至激发态（非稳定态），从激发态再返回到基态的过程中，能量以光的形式释放。

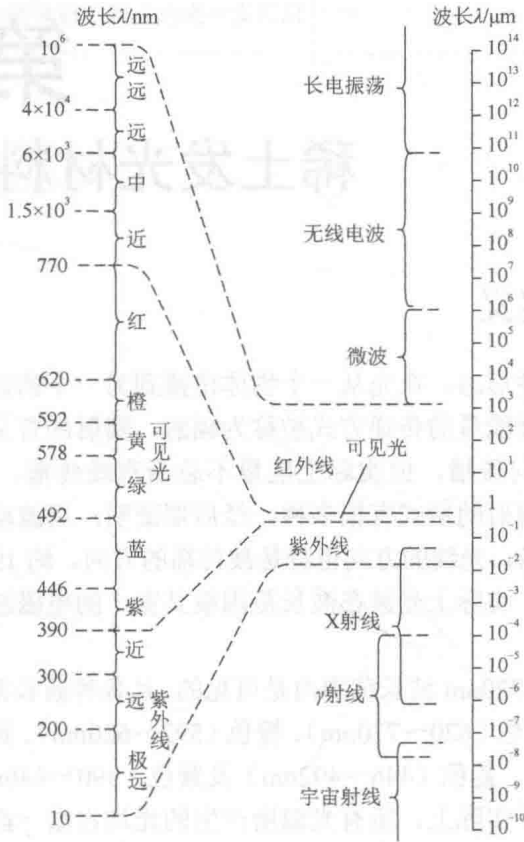


图 1.1 电磁波频谱^[1]

徐叙瑛和苏勉曾在《发光学与发光材料》一书中对“发光”作了如下确切定义^[3]:

“当某种物质受到诸如光的照射、外加电场或电子束轰击等的激发后，只要该物质不会因此而发生化学变化，它总要回复到原来的平衡状态。在这个过程中，一部分多余的能量会通过光或热的形式释放出来。如果这部分能量是以可见光或近可见光的电磁波形式发射出来的，这种现象为发光。概括的说，发光就是物质在热辐射之外以光的形式发射出多余能量的过程，而这种多余能量的发射过程具有一定的持续时间。”

通常的发光材料都是固态发光材料，因此也叫做固体发光。光子辐射波长与对应射线，如图 1.1 所示。

发光现象有以下两个主要特征：①在一定温度下，任何物体都有热辐射，物体吸收外来能量后发出总辐射，其中超出热辐射的部分称为发光；②当外界激发源停止对物体作用后，发光现象仍会持续一段时间，这种现象称为余辉。

1.2 光与颜色

1.2.1 颜色的产生

照射在物质上的白光，若被完全吸收，则呈现黑色，若所有波长的光被吸收的程度相差不大，则呈现灰色，若某些波长的光被吸收，同时另一些波长的光被强烈散射，则呈现相应的颜色。例如， CeO_2 吸收紫光，散射黄光； Nd_2O_3 吸收绿光，却呈现玫瑰红色。物质吸收光的波长与呈现的颜色的关系，如表 1.1 所示。

从表 1.1 中可见，物质呈现出颜色，因为其能吸收可见光，吸收越短波长的光，物质呈现的颜色越浅；吸收越长波长的光，物质呈现的颜色越深。当物质吸收光后，从基态跃迁到激发态的能量差等于可见光的能量（以频率表示即 $13800 \sim 25000\text{cm}^{-1}$ ）时，它就呈现颜色。基态与激发态之间的能级差越小，呈现的颜色就越深，能级差大于 25000cm^{-1} ，就没有颜色。

表 1.1 吸收光的颜色和观察到的颜色^[1]

波长/Å	吸收光		观察到的颜色
	频率/ cm^{-1}	颜色	
4000	25000	紫	绿黄
4250	23500	深蓝	黄
4500	22200	蓝	橙
4900	20400	蓝绿	红
5100	19600	绿	玫瑰红
5300	18900	黄绿	紫
5500	18500	橙黄	深蓝
5900	16900	橙	蓝
6400	15600	红	蓝绿
7300	13800	玫瑰红	绿

通过量子力学可以证明，离子若含有自旋平行的电子，如具有 d^n 和 f^n 结构，可见光能使激发态和基态的能量接近的离子激发，因此这类离子一般有颜色，例如 Ti^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 V^{4+} 、 Cr^{6+} 和 Mn^{7+} 等。具有

f^1 至 f^{13} 结构的离子一般有颜色，但 f^7 结构的离子特别稳定，不易激发，因此 Gd^{3+} (f^7) 也是无色的。此外， f^n 和 f^{14-n} 的离子颜色大致相似（表 1.2）。

表 1.2 镧系元素离子在晶体或水溶液中的颜色^[1]

原子序数	离子	4f 电子数	颜色	原子序数	离子	4f 电子数	颜色
57	La^{3+}	0	无	65	Tb^{3+}	8	微淡粉红
58	Ce^{3+}	1	无	66	Dy^{3+}	9	淡黄绿
59	Pr^{3+}	2	黄绿	67	Ho^{3+}	10	淡黄
60	Nd^{3+}	3	红紫	68	Er^{3+}	11	淡红
61	Pm^{3+}	4	粉红	69	Tm^{3+}	12	淡绿
62	Sm^{3+}	5	淡黄	70	Yb^{3+}	13	无
63	Eu^{3+}	6	淡粉红	71	Lu^{3+}	14	无
64	Gd^{3+}	7	无	—	—	—	—

离子若有颜色，它的化合物就有颜色。例如，黄绿色的 Pr^{3+} ，它的化合物 $PrCl_3$ 和 $Pr(NO_3)_3$ 也都是黄绿色的。由于离子极化的作用，有色的化合物也能由无色的离子形成。离子极化作用后，电子能级发生变化，激发态和基态的能量差变小，化合物吸收可见光而变为有色。通常而言，相比阳离子，阴离子容易极化，相比小的阴离子，大的阴离子容易极化。通常硫化物的颜色比氧化物深，而除金属离子本身有颜色外，氢氧化物都是白色的，这是因为 S^{2-} 比 O^{2-} 易于极化，而 O^{2-} 又比 OH^- 易于极化。

阳离子电荷越大，使阴离子极化的能力越大，因此价态越高的金属离子的氧化物的颜色越深。例如， K^+ 、 Ca^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{4+} 、 V^{5+} 、 Cr^{6+} 和 Mn^{7+} 具有相同电子结构，它们的氧化物的颜色随电荷数的增加而加深，即 K_2O 、 CaO 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 CrO_3 和 Mn_2O_7 的颜色分别为白色、白色、白色、白色、橙色、暗红色和绿紫色。

络离子由金属离子和配位体形成，此时金属离子的激发态和基态的能级差会发生变化，因此颜色也发生变化，例如硫酸铜溶于水后， Cu^{2+} 络合成蓝色的 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ，加入盐酸后生成绿色的 $CuCl_4^{2-}$ ，加入氨水后又生成深蓝色的 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 。各种配位体对中心离子的影响大小大致如下： $CN^- > NO_2^- > RNH_2 > NH_3 > 吡啶 > C_2O_4^{2-} > H_2O > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ 。对中心离子影响越大的配位体形成的络合物的颜色就越深。

1.2.2 三基色原理

光会使人眼产生亮度和颜色的感觉，牛顿确认颜色是人的主观感觉，而不是

客观世界的属性。“在人的视网膜中可能存在 3 种分别对红、绿、蓝色光敏感的感光细胞，由它们感受的混合光刺激产生各种颜色的感觉”的观点由英国物理学家杨格在 1802 年提出。其后，亥姆霍兹在此基础上创立了三基色理论。

三基色原理的基本内容是：①适当选择的三种基色（如红、绿、蓝），并按不同比例合成，可以引起不同的彩色感觉；②三基色亮度之和决定了合成的彩色光的亮度，三基色成分的比例决定了色度；③任一种基色不能由其他两种基色配出，三种基色彼此独立^[1]。

通过色觉实验证明，三基色几乎可组成自然界中的所有彩色。

三基色原理可以应用到多个方面，可用来制造各种颜色的荧光灯，对制造彩色电视也尤为重要，大为简化了彩色图像的传播，只需传送三种基色信号，便可得到变化万千、色彩绚丽的图像。原理简述如下：摄得的图像的彩色光可分解成红、绿、蓝三种单色光信号，对单色光信号进行光电转换，处理后成为电视信号发送出去，全电视信号在接收端恢复为三基色，从而重现发送端的彩色图像。

国际照明委员会 [International Commission on Illumination (英语), Commission Internationale de l'Eclairage (法语), CIE] 规定三基色红、绿、蓝的标称波长分别为 700nm、546.1nm 和 435.8nm。700nm 是可见光区红色的末端，546.1nm 和 435.8nm 是汞蒸气放电的两条谱线。

1.2.3 色度图

由于在照明与显示技术中对颜色效果的要求越来越高，无法只用语言准确地描述颜色，更无法描述相近颜色之间的细微差别。例如，红色就有很多种，大红、酒红色、西瓜红、玫瑰红等。基于以上考虑，通常利用色坐标来对颜色进行定量的描述。色度学已初步解决了对颜色定量描述的问题，可以根据人的视觉特性用数字定量地表示颜色，并能用物理方法代替人眼来测量颜色，这就是 CIE 色度图。为了能精确地表征颜色，人们曾建立了各种色度系统的模型，其中 CIE 标准色度系统是比较完善和精确的系统，在其逐步完善的过程中，派生出多种不同用途的色度系统，1931-CIE 标准色度系统应用最为广泛^[1]。图 1.2 为 1931-CIE 标准色度图。

单色光谱的轨迹由图中的舌形曲线表示，曲线上每一点都可代表某一波长的单色光。曲线所包围的区域内的每一点都可代表一种特定颜色的复合光。自然界中所有颜色都可用色度图中的点 (x, y) 来表示。越靠近光谱轨迹（即曲线边缘）的点，颜色越纯，即颜色越正，越鲜艳，色饱和度越好。中心部分接近白色。

红、绿、蓝 3 种彼此独立的基色可匹配人眼所见的所有颜色。但在匹配某种颜色时，是从 2 种颜色叠加的结果中减去第 3 种颜色，而不是将 3 种颜色叠加起

来。所以，国际照明委员会选取一组三基色参数 x 、 y 和 z ，任何一种颜色 Q 在这种系统中表示为^[4]

$$Q = ax + by + cz$$

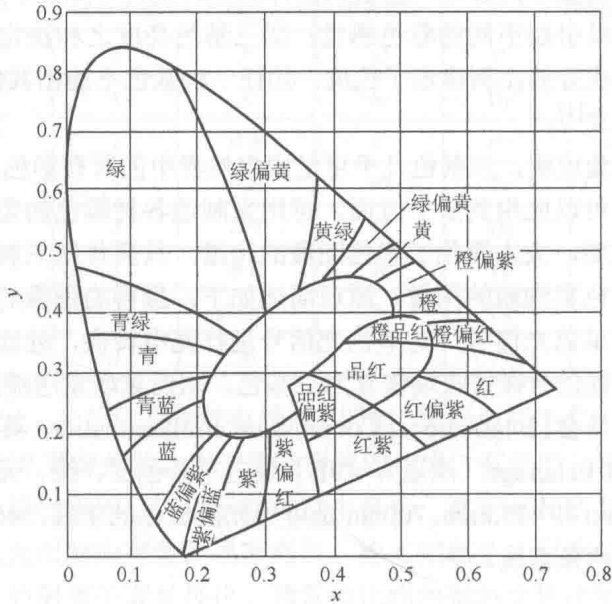


图 1.2 1931-CIE 标准色度图^[1]

这 3 个系数的相对值为

$$x = \frac{a}{a+b+c} \quad y = \frac{b}{a+b+c} \quad z = \frac{c}{a+b+c}$$

上面三式被称作色坐标，因为 $x+y+z=1$ ，所以如果 x 和 y 确定了， z 也就确定了。

1.3 发光材料及其技术参数

1.3.1 发光材料及化学组成

发光材料，是一种能把从外界吸收的各种形式的能量转换为非平衡光辐射的功能材料，又称发光体^[5]。光辐射可分为平衡辐射和非平衡辐射，即温度辐射和发光。发光材料有天然的矿物，但更多的是人工合成的化合物。一般来说，发光材料是由基质和激活剂所组成，在一些材料中还掺入敏化剂来改善发光性能。

三种化学组分的主要作用如下。

(1) 基质 (host)。也称为宿主，是材料的主要成分，发光材料的主体化合物。

基质是用于承载或固定发光中心的物质，提供可被掺杂离子取代或占据的格位，通常由具有稳定晶体结构的晶体材料充当。

(2) 激活剂 (activator)。在基质晶格中激发和发光如果发生在同一离子上，则称此离子为激活剂或发光中心^[5]。通常，激活剂是少量掺杂到基质晶格中的另类杂质离子，能够影响甚至决定发光的亮度、颜色及其他性能。

(3) 敏化剂 (sensitizer)。基质晶格中可能还存在另一种杂质离子，本身能吸收激发能，电子从基态跃迁到激发态，但是随后并不发生电子返回基态的发光，而是将部分或全部能量传递给激活剂离子，本身跃迁到较低的激发态甚至返回基态^[5]。可见，敏化剂可吸收能量并转移至发光中心，是一种能够明显增强发光强度的另类杂质。

其中，激活剂和敏化剂掺入量较少，在材料中部分取代基质晶体中原有格位上的离子 (图 1.3)，形成杂质缺陷。在科学研究中，为了表示方便，通常将发光材料的化学成分表示为： $MR:A$ 或 $MR:S,A$ 。其中， MR 为发光材料的基质， A 为激活剂， S 为敏化剂，冒号 (:) 代表掺杂。所谓“掺杂”，代表敏化剂离子 (如 Yb^{3+}) 和激活剂离子 (如 Er^{3+}) 以固溶形式进入基质晶格 (如在 $NaYF_4$ 中占据 Y^{3+} 位置)，并在其中发生光的吸收和发射过程，如图 1.3 所示。

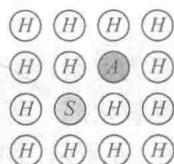


图 1.3 发光材料的组构成示意图

H : 基质离子; A : 激活剂离子; S : 敏化剂离子

例如，激活剂 Eu^{3+} 掺杂的 Y_2O_2S 材料，可以表示为 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ ；激活剂 Er^{3+} 和敏化剂 Yb^{3+} 共同掺杂的 $NaYF_4$ 材料，可以表示为 $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$ ，也可表示为 $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ ，用“/” 隔开两种掺杂离子，本书选取第一种表示方法。有时为了进一步简化，也可将掺杂离子的化学价省略，表示为 $Y_2O_2S:Eu$ 和 $NaYF_4:Yb,Er$ 。

1.3.2 发光的物理过程

为了解释发光物质的定义及各组分的功能，图 1.4、图 1.5 和图 1.6 分别从组成和能级的角度说明了发光的物理过程。从组成的角度，图 1.4 为固体发光的物理过程^[2]。其中 MR 表示基质晶格，两种外来离子 A 和 S 掺杂在 MR 中，假设 MR 的吸收不产生辐射。 MR 吸收激发能传递给掺杂离子，使其上升到激发态，掺杂离子可能有三种途径返回基态：① 激发能量以热的形式被释放给邻近的晶格，称为“无辐射弛豫”，也叫荧光猝灭；② 激发能量以辐射形式释放，称为“发光”；③ S

将激发能传递给 A ，即全部或部分由 S 吸收的激发能传递给 A ，由 A 产生发射而释放出来，这种现象称为“敏化发光”，则 A 称为激活剂， S 称为 A 的敏化剂。

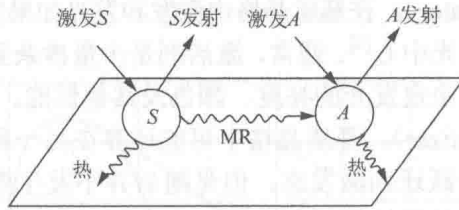
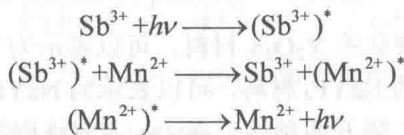


图 1.4 固体发光的物理过程（组成角度）^[2]

从能级的角度来描述发光过程，如图 1.5 和图 1.6 所示。在基质材料中，原子中的电子吸收光后，从低能级跃迁到高能级，处于高能级的电子回到低能级时放出能量。其中，辐射跃迁是指能量以光能的形式放出的跃迁；无辐射跃迁是指能量转变为晶格或分子振动能量以及其他形式能量的跃迁^[3]。在图 1.5 中，基质中的激活剂 A 吸收能量，跃迁到一个激发态 A^* 。通过辐射（radiation, R）跃迁，激发态能量发出光辐射回到基态。有时激发态的能量会变为基质的振动，形成无辐射（non radiation, NR）跃迁回到基态，因此抑制无辐射跃迁是获得高效发光的重要手段^[1]。

许多状况下材料发光比图 1.5 更为复杂，由于激发能量不被激活剂吸收或吸收较弱，有时必须加入敏化离子（也称敏化剂）到基质中，敏化离子吸收激发能量转移给激活剂，再由激活剂发光，如图 1.6 所示，图中水平箭头代表能量传递（energy transfer, ET）。

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，基质也能起敏化作用，将激发能量传递给激活剂。例如，在 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中，钒酸根（ VO_4^{3-} ）起到敏化作用，有效地吸收紫外光并传递给激活剂 Eu^{3+} ，使 Eu^{3+} 发射红光^[1]。

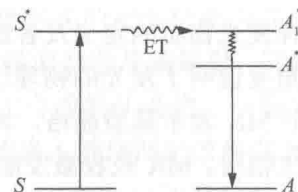
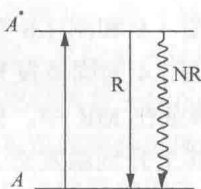


图 1.5 发光过程示意图（能级角度）^[1] 图 1.6 含有敏化剂 S 的发光过程示意图（能级角度）^[1]

1.3.3 发光材料的发光性能

在发光材料的研究过程中，对于发光材料的性能指标通常采用一些特有的物理量进行表征，本节将对常用的性能指标及其表征方法逐一进行介绍。

1. 发光性能参数^[1,5]

(1) 光通量。光源在单位时间向周围空间辐射并引起视觉的能量，即光源所放射出光能量的速率或光流动速率，用符号 Φ 表示，单位为流明 (lm)。光通量不仅与光源的辐射强度有关，还与波长有关。

(2) 发光强度。光源某方向单位立体角内发出的光通量定义为光源在该方向上的发光强度，用符号 I 表示，单位为坎德拉 (cd)。

(3) 亮度。是光度学量，表示颜色的明暗程度，单位为尼特或坎德拉每平方米 ($1\text{nt}=1\text{cd}/\text{m}^2$)。光度学量是生理物理量，不仅与客观物理量有关，还与人的视觉有关。

(4) 发光效率。反映了材料吸收激发能量后转变为光能的比例，用符号 η 表示。通常有以下三种表示方式。

量子效率 (quantum efficiency, η_q)，是发光材料发射的光子数与激发时吸收的光子数之比，仅能反映被发光材料所吸收的激活能或光子的转换效率，取决于发光材料的特性，而不能反映能量的损失。

能量效率 (energy efficiency, η_p)，是发光材料的发光能量与吸收能量之比，又称为功率效率。能量由发光中心自身直接吸收，发光效率最高。如果能量被基质吸收，会使能量效率下降。例如，日光灯中，在波长 254nm (汞线) 激发下，发射光的平均波长在 550nm，因此即使量子效率为 100%，能量损失也超过 1/2，所以功率效率不到 50%。

流明效率或光度效率 (luminous efficiency, η_Φ)，表征人眼衡量一发光器件的功能性，是发光材料发射的光通量与吸收的能量之比，单位为流明每瓦 (lm/W)。

(5) 发光寿命。发光有一个持续时间，这个持续时间来自于电子在各种高能状态的寿命 (停留时间的长短)。发光过程的持续时间有时相当复杂，一般将荧光寿命描述为：当光或其他外界激发能量被发光物质吸收时，它的某些原子和分子就跃迁到激发态；处于激发态的原子或分子有一定的概率恢复到基态，并发出荧光；当外界激发停止后，随着处于激发态的原子或分子的数目减少，发光强度随时间按指数规律递减，即

$$I_t = I_0 \cdot e^{-t/\tau}$$