

# 稀土掺杂锡基 烧绿石发光材料

杨锦瑜 苏玉长 陈卓 著

学工业出版社

# 稀土掺杂锡基 烧绿石发光材料

杨锦瑜 苏玉长 陈卓



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要对  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  掺杂  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、稀土掺杂  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、稀土掺杂  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  烧绿石结构稀土锡酸盐微/纳米发光材料的合成及发光性能进行了介绍, 主要包括物相结构、微观形貌、成核与生长规律及光学性能等。

本书可供从事发光材料研究、生产及应用的各类技术人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

稀土掺杂锡基烧绿石发光材料/杨锦瑜, 苏玉长, 陈卓著. —北京: 化学工业出版社, 2018. 4

ISBN 978-7-122-31627-1

I. ①稀… II. ①杨… ②苏… ③陈… III. ①烧绿石-发光材料 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 040758 号

---

责任编辑: 赵卫娟

美术编辑: 王晓宇

责任校对: 王素芹

装帧设计: 仙境设计

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 三河市航远印刷有限公司

装订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 11 $\frac{3}{4}$  字数 260 千字

2018 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

# 前言 FOREWORD

近二十多年来, 纳米材料以其奇特的物理和化学性质在全世界范围内正引起科研工作者的关注。但是, 纳米材料的特性受晶体结构、维度和表面结构等的影响, 因此, 这些因素与发光性能之间的关系更是关注的焦点。

在众多的纳米发光材料中, 以烧绿石结构复合氧化物 ( $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ) 为基质的稀土掺杂纳米发光材料在紫外光以及真空紫外光的激发下具有优异的发光性能, 而且在恶劣工作环境下也具有很好的物理化学稳定性, 因而在照明和显示等领域具有广泛的应用前景。烧绿石结构稀土锡酸盐纳米材料的发光性能与该材料的维度、尺寸、形貌和表面结构密切相关, 通常采用高温固相合成法制备, 但该方法很难获得纳米尺寸的烧绿石结构而影响到其在光学领域的应用。为了更好地对烧绿石结构稀土锡酸盐纳米材料的荧光特性进行研究和利用, 必须开发新的合成方法, 以获取特定尺寸、形貌、维度、单分散性的烧绿石结构稀土锡酸盐微/纳米材料, 并探索其形成机制, 深入研究物相结构、尺寸、形貌等与发光性能的关系, 最终实现烧绿石结构稀土锡酸盐发光材料在工业上的应用。

本书以  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  等稀土离子掺杂的立方烧绿石结构  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  等为对象, 着重介绍烧绿石结构稀土锡酸盐微/纳米发光材料的物相结构、微观形貌、成核与生长规律及光学性能等。全书共分为 5 章, 第 1 章介绍了稀土掺杂发光材料的发展与研究现状, 第 2~5 章分别介绍了  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$  /  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、稀土掺杂  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、稀土掺杂  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  纳米晶体的合成及发光性能。

本书是作者多年来在该领域的研究成果的总结。本书的出版得到了贵州师范大学化学与材料科学学院及贵州省功能材料化学重点实验室的大力支持。

由于时间仓促，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

杨锦瑜  
2018年3月

# 目 录

## CONTENTS

第 1 章 绪论 .....	001
1.1 引言 .....	001
1.2 发光与发光材料 .....	002
1.2.1 发光与发光材料的定义 .....	002
1.2.2 发光材料的分类 .....	002
1.2.3 稀土发光材料 .....	003
1.2.4 稀土发光材料的应用 .....	006
1.3 烧绿石结构化合物及其晶体结构 .....	006
1.4 烧绿石结构稀土锡酸盐的合成与性能研究进展 .....	009
1.4.1 固相法 .....	009
1.4.2 气相法 .....	011
1.4.3 液相法 .....	011
第 2 章 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ : $\text{Eu}^{3+}$ 微/纳米晶体的合成和发光性能 .....	019
2.1 引言 .....	019
2.2 样品制备 .....	020
2.2.1 原料与试剂 .....	020
2.2.2 设备与装置 .....	021
2.2.3 分步沉淀-水热法合成 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ : $\text{Eu}^{3+}$ 微/纳米晶体 .....	021
2.2.4 样品的表征和测试 .....	022
2.3 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ : $\text{Eu}^{3+}$ 微/纳米晶体的物相结构、成分与形貌特征 .....	023
2.3.1 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ : $\text{Eu}^{3+}$ 的物相结构特征及元素分析 .....	023
2.3.2 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ : $\text{Eu}^{3+}$ 的形貌特征 .....	027
2.4 分步沉淀-水热合成工艺参数对产物物相结构的影响及 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ : $\text{Eu}^{3+}$ 物相的形成机理 .....	028
2.4.1 反应物种类的影响 .....	028
2.4.2 反应物比例的影响 .....	029

2.4.3	反应物起始浓度的影响 .....	030
2.4.4	沉淀剂种类的影响 .....	031
2.4.5	pH 值的影响 .....	032
2.4.6	水热反应温度的影响 .....	033
2.4.7	水热反应时间的影响 .....	034
2.4.8	Eu <sup>3+</sup> 掺杂量的影响 .....	035
2.4.9	烧绿石结构 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 物相的形成机理 .....	036
2.5	产物的形貌及 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 微/纳米晶体的形成机理 .....	040
2.5.1	pH 值的影响 .....	040
2.5.2	水热反应时间的影响 .....	042
2.5.3	反应物起始浓度的影响 .....	043
2.5.4	水热反应温度的影响 .....	044
2.5.5	不同形貌 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的形成机理 .....	045
2.6	高温热处理对 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的物相结构与形貌的影响 .....	046
2.6.1	高温热处理对 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的物相结构的影响 .....	046
2.6.2	高温热处理对 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 形貌的影响 .....	047
2.6.3	La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的热重-差热分析 .....	048
2.7	La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的光学性能 .....	049
2.7.1	八面体状 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的傅里叶变换红外光谱分析 .....	049
2.7.2	八面体状 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的拉曼光谱分析 .....	051
2.7.3	La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 和 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的室温激发光谱分析 .....	052
2.7.4	La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 和 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的室温发射光谱分析 .....	053
2.7.5	Eu <sup>3+</sup> 掺杂量对 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的光致发光性能的影响 .....	055
2.7.6	形貌对 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的光致发光性能的影响 .....	058
2.7.7	热处理温度对 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的光致发光性能的影响 .....	059
<b>第 3 章 Ce<sup>3+</sup> /Tb<sup>3+</sup> 掺杂 La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 纳米晶体的合成和发光性能 .....</b>		<b>062</b>
3.1	引言 .....	062
3.2	样品制备 .....	063
3.2.1	原料与试剂 .....	063
3.2.2	设备与装置 .....	063
3.2.3	共沉淀-还原水热法合成 Ce <sup>3+</sup> 、Tb <sup>3+</sup> 掺杂 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 纳米晶体 .....	063
3.2.4	样品的表征和测试 .....	064
3.3	Ce <sup>3+</sup> 、Tb <sup>3+</sup> 掺杂/共掺杂 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 纳米晶体的物相结构、成分与形貌特征 .....	064
3.3.1	Ce <sup>3+</sup> 、Tb <sup>3+</sup> 掺杂/共掺杂 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 的物相结构特征 .....	064
3.3.2	Ce <sup>3+</sup> 、Tb <sup>3+</sup> 共掺杂 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 的 XPS 分析 .....	065
3.3.3	Ce <sup>3+</sup> 、Tb <sup>3+</sup> 掺杂/共掺杂 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 的形貌特征 .....	069

3.3.4	La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> /Ce <sup>3+</sup> 的热重-差热分析	070
3.4	共沉淀-还原水热合成工艺参数对产物的物相结构及形貌的影响	071
3.4.1	pH 值的影响	071
3.4.2	水热反应温度的影响	074
3.4.3	水热反应时间的影响	075
3.4.4	表面活性剂和配合剂的影响	076
3.4.5	稀土离子掺杂量的影响	080
3.4.6	抗坏血酸的影响	083
3.5	Ce <sup>3+</sup> 、Tb <sup>3+</sup> 掺杂/共掺杂 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 的光学性能	084
3.5.1	La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> /Ce <sup>3+</sup> 的傅里叶变换红外光谱分析	084
3.5.2	La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> /Ce <sup>3+</sup> 的拉曼光谱分析	085
3.5.3	La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> 的光致发光光谱分析	085
3.5.4	La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> 的发光动力学分析	088
3.5.5	La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Ce <sup>3+</sup> 的光致发光光谱分析	088
3.5.6	La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> /Ce <sup>3+</sup> 的光致发光光谱分析	090
3.5.7	La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> /Ce <sup>3+</sup> 的发光动力学分析	092
3.5.8	La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> /Ce <sup>3+</sup> 的能量传递过程	092
3.5.9	抗坏血酸对 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> /Ce <sup>3+</sup> 的光致发光性能的影响	095
3.5.10	不同形貌对 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> 的光致发光性能的影响	097
3.5.11	热处理对 La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Ce <sup>3+</sup> /Tb <sup>3+</sup> 的光致发光性能的影响	098
<b>第4章 稀土掺杂 Y<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 微/纳米晶体的合成和发光性能</b>		099
4.1	引言	099
4.2	样品制备	100
4.2.1	原料与试剂	100
4.2.2	设备与装置	100
4.2.3	共沉淀法-水热法合成 Eu <sup>3+</sup> 掺杂 Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 纳米晶体	100
4.2.4	分步沉淀-水热法合成管状 Tb <sup>3+</sup> 掺杂 Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 晶体	101
4.2.5	样品的表征和测试	101
4.3	共沉淀-水热法合成 Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 纳米晶体的物相结构、成分与形貌特征	101
4.3.1	Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 纳米晶体的物相结构特征	101
4.3.2	Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 纳米晶体的 XPS 分析	103
4.3.3	Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 纳米晶体的形貌特征	106
4.4	共沉淀-水热法合成工艺参数对 Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 物相结构的影响	107
4.4.1	pH 值的影响	107
4.4.2	水热反应时间的影响	110
4.4.3	前驱体浓度的影响	110



4.4.4	Eu <sup>3+</sup> 掺杂量的影响 .....	111
4.5	高温热处理对 Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的物相结构与形貌的影响 .....	112
4.5.1	高温热处理对 Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的物相结构的影响 .....	112
4.5.2	高温热处理对 Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 形貌的影响 .....	114
4.5.3	Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的热重-差热分析 .....	115
4.6	共沉淀-水热法合成 Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的光学性能 .....	116
4.6.1	Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的傅里叶变换红外光谱分析 .....	116
4.6.2	Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的拉曼光谱分析 .....	117
4.6.3	Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的光致发光光谱分析 .....	117
4.6.4	高温热处理对 Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的光致发光性能的影响 .....	119
4.7	分步沉淀-水热法合成 Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> 微米晶体的物相结构与形貌特征 .....	121
4.7.1	Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> 微米晶体的物相结构特征 .....	122
4.7.2	Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> 微米晶体的形貌特征 .....	123
4.7.3	不同形貌 Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> 微米晶体的形成机理 .....	124
4.8	Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> 的光学性能 .....	126
4.8.1	管状 Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> 的傅里叶变换红外光谱分析 .....	126
4.8.2	管状 Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> 的拉曼光谱分析 .....	127
4.8.3	Y <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Tb <sup>3+</sup> 的光致发光光谱分析 .....	127
<b>第5章 稀土掺杂 Gd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>纳米晶体的合成和发光性能 .....</b>		<b>130</b>
5.1	引言 .....	130
5.2	实验部分 .....	130
5.2.1	原料与试剂 .....	130
5.2.2	设备与装置 .....	131
5.2.3	共沉淀-水热法合成 Eu <sup>3+</sup> 掺杂 Gd <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 纳米晶体 .....	131
5.2.4	样品的表征和测试 .....	132
5.3	共沉淀-水热法合成 Gd <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 纳米晶体的物相结构、成分与形貌特征 .....	132
5.3.1	Gd <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 纳米晶体的物相结构特征 .....	132
5.3.2	Gd <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 纳米晶体的 XPS 分析 .....	133
5.3.3	Gd <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 纳米晶体的电镜分析 .....	137
5.4	合成工艺参数对 Gd <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 的物相结构的影响 .....	139
5.4.1	pH 值的影响 .....	139
5.4.2	水热反应温度的影响 .....	140
5.4.3	水热反应时间的影响 .....	141
5.4.4	前驱体浓度的影响 .....	143
5.4.5	Eu <sup>3+</sup> 的掺杂量的影响 .....	144
5.5	高温热处理对 Gd <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sup>3+</sup> 物相结构与形貌的影响 .....	144

5.5.1	高温热处理对 $Gd_2Sn_2O_7: Eu^{3+}$ 的物相结构的影响 .....	145
5.5.2	高温热处理对 $Gd_2Sn_2O_7: Eu^{3+}$ 形貌的影响 .....	146
5.5.3	$Gd_2Sn_2O_7: Eu^{3+}$ 的热重-差热分析 .....	146
5.6	$Gd_2Sn_2O_7: Eu^{3+}$ 的光学性能 .....	148
5.6.1	$Gd_2Sn_2O_7: Eu^{3+}$ 的傅里叶变换红外光谱分析 .....	148
5.6.2	$Gd_2Sn_2O_7: Eu^{3+}$ 的拉曼光谱分析 .....	149
5.6.3	$Gd_2Sn_2O_7: Eu^{3+}$ 的光致发光光谱分析 .....	150
5.6.4	高温热处理对 $Gd_2Sn_2O_7: Eu^{3+}$ 的光致发光光谱的影响 .....	153
5.7	$Gd_2Sn_2O_7: Tb^{3+}$ 纳米发光材料的共沉淀-水热合成与性能 .....	156
5.7.1	$Gd_2Sn_2O_7: Tb^{3+}$ 纳米发光材料的 XRD 分析 .....	156
5.7.2	$Gd_2Sn_2O_7: Tb^{3+}$ 纳米发光材料的形貌分析 .....	157
5.7.3	$Gd_2Sn_2O_7: Tb^{3+}$ 纳米发光材料的 FT-IR 分析 .....	157
5.7.4	$Gd_2Sn_2O_7: Tb^{3+}$ 纳米发光材料的拉曼分析 .....	157
5.7.5	$Gd_2Sn_2O_7: Tb^{3+}$ 纳米发光材料的荧光光谱分析 .....	158
	参考文献 .....	161

# 第 1 章

## 绪论

### 1.1 引言

最近几十年来,纳米材料的研究得到了迅猛发展。尺寸范围在1~100nm的材料通常称为纳米材料。由于在纳米尺度下电子的波动性以及原子之间的相互作用受到尺度大小的影响,使得纳米材料体现出了量子隧道效应、小尺寸效应、量子效应、表面效应等独特的效应,从而使得纳米材料在物理性能、电学性能、磁学性能、光学性能、力学性能和化学反应活性等方面表现出特殊的性质<sup>[1~6]</sup>。Bhargava等<sup>[7]</sup>观察到Mn<sup>2+</sup>掺杂ZnS纳米晶体与相应微米材料相比较,纳米晶体中的电子辐射跃迁速率提高了5个数量级。以纳米发光材料替代传统的块体发光材料有望提高显示的分辨率,且也可能显著地提高发光量子效率,甚至具有独特的发光性能,因此纳米发光材料的合成及其发光性能正成为发光学研究的热点之一<sup>[8~12]</sup>。

目前,用于照明和显示领域的稀土发光材料主要有稀土掺杂稀土氧化物体系(如La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>)、稀土掺杂硫氧化物体系(Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>、La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>)、稀土掺杂镁钡铝酸盐体系[BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Mn<sup>2+</sup>)、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>3+</sup>]等<sup>[13~19]</sup>。而目前商用发光材料主要存在化学稳定性差、容易分解变质;发光效率较低、色纯度差;耐热性能差;耐紫外激发性能差等不足,使得在实际使用中存在诸多限制。因此寻找具有高化学稳定性、高热稳定性、高发光效率和高色纯度的新型发光材料始终都是科学工作者孜孜以求的目标。

最近十多年来,复合金属氧化物由于具有优异的热稳定性和抗氧化性等性能而成为重要的功能材料并被广泛地研究<sup>[20~22]</sup>,它们在导体-绝缘体转换、磁阻控<sup>[23]</sup>、自旋冰<sup>[24]</sup>、磁致电阻<sup>[25]</sup>、超导体<sup>[26]</sup>、铁电体<sup>[27]</sup>、离子导体<sup>[28]</sup>、混合导体<sup>[29]</sup>、抗核辐射材料<sup>[30]</sup>、发光材料<sup>[31]</sup>、高温颜料<sup>[32]</sup>和催化剂<sup>[33]</sup>等领域具

有潜在的应用价值。

在发光材料领域，烧绿石结构稀土复合氧化物<sup>[34, 35]</sup>纳米材料具有特殊的物理化学性能，有望在平板显示器、光信传递、太阳能光电转换、X射线影像、激光、远程闪烁探测和飞点扫描仪等领域得到广泛的应用，其中，稀土掺杂烧绿石结构稀土锡酸盐 ( $\text{Ln}_{2-x}\text{R}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}\sim\text{Lu}$ ;  $\text{R}=\text{Ce}\sim\text{Yb}$ ;  $x=0\sim 2.0$ ) 纳米材料由于其具有稳定的物理化学性能、优异的光电性能、相对较低的成本等优点而成为研究的热点<sup>[24]</sup>。由于纳米材料的特性受晶体结构、维度和表面结构等因素的影响，如能对各种因素进行有效的调控，不仅可以实现材料性能的“人工裁剪”，而且对深入系统地研究材料结构与性能的关系具有重要意义。而这些调控最根本的措施在于通过化学手段在材料的制备过程实现，因此本书主要介绍了烧绿石结构稀土锡酸盐纳米发光材料的合成、结构及光学性能。

## 1.2 发光与发光材料

### 1.2.1 发光与发光材料的定义

当物体受到光的照射、外加电场或电子束轰击后，物体只要不因此而发生化学变化，总要恢复到原来的平衡状态。在恢复到原来平衡状态的过程中，一部分多余的能量通过光或热的形式释放出来。如果这部分释放出来的能量是以可见光或近可见光的电磁波形式发射出来，那么这种现象就称为发光 (luminescence)。也就是说，发光是物质在热辐射之外以光的形式释放出多余的能量的一种物理现象<sup>[36]</sup>。发光材料是一类具有吸收高能辐射、紧接着发射出光，并且其发射出的光子能量比激发辐射能量低的物质，发光材料又称发光物质或磷光材料<sup>[36, 37]</sup>。

### 1.2.2 发光材料的分类

发光材料可以被多种形式的能量激发而发光。根据能量激发方式的不同，可以将发光分为光致发光、阴极射线发光、电致发光、摩擦发光、高能粒子发光、化学发光、放射发光和生物发光等几类<sup>[36]</sup>。

光致发光 (photoluminescence) 是指用紫外光、可见光或红外光激发发光材料而产生的发光现象。它大致经历了吸收、能量传递和光发射三个主要阶段。光的吸收和发射都是发生在能级之间的跃迁，都经过激发态，而能量传递则是由于激发态的运动。激发光辐射的能量可以直接被发光中心 (激活剂或杂质) 吸收，也可以被发光材料的基质吸收。不同的基质结构，发光中心离子在禁带中形成的局域能级的位置不同，从而在光激发下，会产生不同的跃迁，导致发射出不同颜色的光。

阴极射线发光 (cathodoluminescence) 是指由高能电子束激发发光材料而产生发光的现象。高能电子束照射发光材料，使得电子激发进入发光材料的晶格，

由于一系列的非弹性碰撞而形成二次电子，其中一小部分由于二次发射而损失掉，而大部分电子激发发光中心，以辐射或无辐射跃迁形式释放出所吸收的能量。

电致发光 (electroluminescence) 是由电场直接作用在物质上所产生的发光现象，在该过程中电能转变为光能，并且没有热辐射产生，是一种主动发光型冷光源。电致发光器件可分为两类：注入式发光和本征型发光。

摩擦发光 (triboluminescence) 是由机械应力能激发发光材料所引起的发光现象。

高能粒子发光 (high-energy particle luminescence) 是指在 X 射线、 $\gamma$  射线、 $\alpha$  粒子和  $\beta$  粒子等高能粒子激发下，发光物质所产生的发光现象。发光物质对 X 射线和其他高能粒子能量的吸收包括三个过程：带电粒子的减速、高能光子的吸收和电子-正电子对的形成。

化学发光 (chemiluminescence) 是指由化学反应过程中释放出的能量激发发光物质所产生的发光现象。

生物发光 (bioluminescence) 是指在生物体内由生化反应释放出的能量激发发光物质而产生的发光现象。

### 1.2.3 稀土发光材料

在现有的各种各样的发光材料中，基本上都可以观察到稀土元素的身影，稀土元素在发光材料中起着非常重要的作用。由于稀土元素的原子特殊的电子构型中存在 4f 轨道，因此，稀土元素原子具有丰富的电子能级，为多种能级间的跃迁创造了条件，从而可以获得多种发光性能，因此稀土元素被广泛用于发光材料中。在发光材料中稀土元素无论是被用作发光材料的基质成分，还是被用作激活剂、共激活剂、敏化剂或掺杂剂，这些发光材料一般统称为稀土发光材料。无论是在发光效率还是光色等发光性能方面，稀土发光材料几乎都比非稀土发光材料优秀。

#### 1.2.3.1 稀土发光材料的发光机理与特性

稀土发光材料的发光机理是指稀土发光材料在受到紫外光、X 射线、电子轰击等激发作用而产生辐射的一种去激发物理过程，该过程分别包含了激发、能量传递和发光等三个过程，其中发光过程又可以分为激活剂发光过程和非辐射跃迁回到基态的过程，其中非辐射跃迁回到基态的过程降低了发光效率。能量传递包含了辐射能量传递和无辐射能量传递两种方式，其中一个离子的辐射光被另一个离子再吸收的过程属于辐射能量传递过程，其发射的能量谱带与吸收谱带部分重叠，由于稀土离子之间的 f-f 跃迁相对较弱，从而使得辐射能量传递也相对较弱，而无辐射能量传递则是稀土离子发光的主要过程。

由于稀土离子含有特殊的 4f 电子组态能级，因此稀土离子受到激发时，电

子可以在不同能级间发生跃迁。当去激发时，跃迁到不同能级的激发态电子则又会跃迁回到原来的 4f 电子组态而产生能级间跃迁发光（也就是 4f-4f 和 4f-5d 跃迁）。稀土离子中的电子能级跃迁遵循能级跃迁选择定律，电偶极和磁偶极跃迁是稀土离子的 f-f 跃迁的主要方式。f 组态的轨道量子数  $l=3$ ，由于 f-f 跃迁的  $\Delta l=0$  而不涉及宇称性的变化。按照电偶极跃迁的选定规则： $\Delta l=\pm 1$ ， $\Delta S=0$ ， $|\Delta L|\leq 2l$ ， $|\Delta J|\leq 2l$ ，所以 f-f 跃迁属于宇称禁戒跃迁。但是有时在基质晶体内部由于稀土离子受到周围晶体场的影响，较高能量的相反宇称组态混入了 4f<sup>n</sup> 组态，引起 J 混效应致使电子组态发生混乱，这种宇称禁戒会部分解除或完全解除而观察到相对应跃迁的光谱，这种光谱通常称为诱导电偶极跃迁或强迫电偶极跃迁，其强度比 f<sup>n</sup> 组态内的磁偶极跃迁强 1~2 个数量级。磁偶极跃迁的宇称选择定则刚好和电偶极跃迁相反，其选择规则为： $\Delta l=0$ ， $\Delta S=0$ ， $\Delta L=0$ ， $\Delta J=0, \pm 1$ 。因此只有基态光谱项的 J 能级之间是允许跃迁的，也就是说只能在宇称性相同的状态之间发生跃迁，磁偶极的跃迁属于强度较弱的跃迁。由于在稀土三价离子中存在较强的自旋轨道偶合，从而使得 S 和 L 的选择并没有严格遵循跃迁选择规则。另外，f 能级受到外层电子轨道的屏蔽作用，从而使得外界晶体场基本上没有影响到 f-f 跃迁，因此其谱线通常表现为尖锐的线状谱。

由于稀土离子的 4f 激发能级的上限高于其 5d 能级的下限，激发态的电子可以跃迁到较高的 5d 能级而产生 f-d 能级跃迁。根据光谱选择定则，f-d 电子跃迁是允许跃迁，其吸收强度比 f-f 跃迁约大 4 个数量级。而 d 电子由于裸露于离子表面，使得外在晶体场对其能级分裂具有强烈的影响作用，因此 f-d 电子跃迁带通常表现出宽带峰特征。

稀土离子的无辐射跃迁一般认为存在着稀土离子与基质间的作用和稀土离子间的相互作用两种方式。稀土离子与基质之间的相互作用普遍认为是一种多声子弛豫过程，它的无辐射概率通过如下公式<sup>[36]</sup>得到：

$$W_{MP} = C \exp(-\alpha \Delta E) [\bar{n}(T) + 1]^{\frac{\Delta E}{h\nu}} \quad (1-1)$$

式中，C、 $\alpha$  是与基质相关的常数； $\Delta E$  为相邻能级间隔； $h$  为普朗克常数， $h\nu$  为声子能量； $\Delta E/(h\nu)$  是声子阶数； $\bar{n}(T)$  是声子模函数，随温度变化遵循 B-E 分布规律，即  $\bar{n} = [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$ ，其中  $k$  为玻尔兹曼常数。因此，多声子无辐射跃迁概率主要取决于声子阶数，即能级间能量和声子能量，对稀土离子而言，前者取决于稀土离子的能级结构，后者则取决于离子掺杂的基质结构。

### 1.2.3.2 稀土发光材料的优点

稀土发光材料的优越性在于它具有的特征光学性质，这主要归因于稀土离子有不完全充满的 4f 层的存在。对于稀土离子而言，其光谱特征表现为稀土族中间元素的发射以及线状的吸收谱峰，而两端元素（Ce、Yb）则是连续的。在光谱的远紫外区所有的稀土元素都有连续的吸收带。线状光谱是 4f 层中各能级间电子跃迁的结果，而连续谱则是 4f 层中各能级与外层各能级间电子跃迁而产

生的。

稀土元素所具有特殊的发光特性源自于其所具有的独特电子结构，从而使得稀土元素被广泛地应用于各种发光材料。总结起来，稀土元素具有如下优点。

(1) 与一般元素相比，稀土元素独特的 4f 电子层构型，使其化合物具有多种发光特性。在稀土离子中，除了  $\text{Sc}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  没有 4f 亚层， $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Lu}^{3+}$  的 4f 亚层为全空或全充满之外，其他稀土离子的 4f 电子可在 7 个 4f 轨道之间排布，从而存在丰富的能级，可以吸收或者发射出从紫外光、可见光一直到近红外光等各种不同波长的电磁波辐射，从而使得稀土发光材料呈现出丰富多变的发光特性。

(2) 稀土元素由于 4f 电子处于内层电子轨道，外层 s 轨道和 p 轨道可以对其产生有效的屏蔽作用，使其受到外部环境的干扰较少，同时 4f 能级差较小，从而使得 f-f 跃迁呈现出尖锐的线状光谱特征，发光的色纯度高。

(3) 稀土离子处于激发态的电子寿命比普通离子激发态的电子寿命要长。

(4) 稀土离子在固体中，特别是在晶体中会形成发光中心。当发光材料吸收能量被激发时，晶体中会出现电子和空穴，激发停止后发光体仍然可以发光，即存在长余辉过程。

(5) 稀土离子容易掺杂进入发光材料晶格中，并且容易出现敏化发光现象。

(6) 可以制备出不同余辉、不同颜色等各种不同特征的发光材料。

(7) 稀土发光材料具有制备工艺简单、亮度高、耐烧伤、化学稳定性好等特点。

对于 4f 电子轨道未完全充满的 13 个三价稀土离子（从  $\text{Ce}^{3+}$  到  $\text{Yb}^{3+}$ ）的  $4f^n$  ( $n=1\sim 13$ ) 电子组态中，一共存在着 1639 个能级，并且在不同能级之间发生跃迁的可能数目高达 192177 个<sup>[38]</sup>，从而使得稀土离子掺杂的发光材料的吸收光谱、激发光谱和发射光谱都展现出了范围宽广并且内涵丰富的光学特征，从真空紫外区延伸到近红外光谱区，构成了取之不尽的光学宝库，但目前主要有 48 个跃迁用于激光材料，为数很少的跃迁适用于发光材料。

总而言之，稀土元素因其特殊的电子层结构，具有一般元素所不具有的光谱性质，使得稀土离子掺杂发光材料具有线状发光谱带，色纯度高，颜色鲜艳；光吸收能力强，光转换效率高；发光波长分布区域宽；荧光寿命跨度大；物理和化学性能稳定，耐高温高压能力强；可承受大功率电子束、高能辐射和强紫外光的辐射作用等特点。也正因为稀土发光材料具有这些优异的性能，从而使得其成为发展新型发光材料的主要研究对象。随着现代纳米技术研究的不断深入，对稀土发光材料的研究也已经开始趋向纳米化。纳米稀土发光材料除具有上述的稀土发光材料的特性之外还具有纳米粒子所具有的一些新的性质，如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观隧道效应等。因此，纳米稀土发光材料的研究有望开发出新型的发光材料和发现新的发光特性。

## 1.2.4 稀土发光材料的应用

稀土发光材料由于具有优异的发光性能,已经成为日常生活中不可或缺的材料,被广泛地应用于照明、显示、安检和医疗诊断等诸多领域。此外,稀土发光材料也可用于工业、农业、国防、市容建设、核能物理以及高能物理等领域,特别是在照明、显示和信息等领域的应用尤为广泛<sup>[36~41]</sup>。

照明用稀土发光材料自20世纪70年代末实用化以来,稀土节能荧光灯逐渐向大功率、小型化、低光衰、高光效、高显色、无污染、无频闪、实用化、智能化、艺术化等方向发展。其中由三基色稀土荧光粉制备而成的稀土节能灯,由于光效高于白炽灯2倍以上并且光色性能也好,而受到世界各国普遍的重视。稀土节能荧光灯是绿色照明工程的重要组成部分,推广使用稀土三基色节能灯是节约能源、保护环境的有效措施之一。

显示用稀土发光材料主要用于电视机、示波器、雷达和计算机等各类荧光屏和显示器。稀土红色荧光粉( $Y_2O_3:Eu$ 和 $Y_2O_2S:Eu$ )用于彩色电视机荧光屏,使彩电的亮度达到了更高水平。现在彩色电视机统一使用EBU(欧洲广播联盟)色,红粉为 $Y_2O_2S:Eu$ 。计算机不像电视机那样重视颜色的再现性,而优先考虑亮度,因而采用比橙色更强的红色。蓝色和绿色仍使用非稀土的荧光粉,但 $La_2O_2S:Tb$ 绿色荧光粉发光特性较好,有开发前景。此外,稀土飞点扫描荧光粉 $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ 已广泛用于彩色飞点扫描管、电子显示管、扫描电镜观察镜。

医用X射线照相时,为将X射线图像转换为可视图像,需使用增感屏。增感屏也有多种,其中高灵敏度增感屏使用 $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ 荧光粉。与其他荧光粉相比, $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ 可通过X射线励磁发出高效率的白光或绿光。

## 1.3 烧绿石结构化合物及其晶体结构

烧绿石旧称黄绿石,化学成分为 $(Ca,Na)_2Nb_2O_6(OH,F)$ ,属等轴晶系的氧化物矿物,由于这类矿物置于火上灼烧后会变成绿色,因此被称为烧绿石。烧绿石成分中的铌可被钽类同相代替,与细晶石形成完全类质同相系列晶体。烧绿石晶体中还可含有数量不定的稀土、铀、钍、锆、钛等元素。

烧绿石结构化合物的化学成分可以用通式 $A_2B_2O_7$ (A和B为金属)来表示<sup>[42]</sup>。这些具有 $A_2B_2O_7$ 通式的烧绿石结构化合物,在自然界中大约有150种,主要以立方结构存在。而且,只要满足离子半径和电中性原则,这些化合物在A位、B位和O位可以进行广泛的化学替代。A位可以被具有正三价或者正二价的、离子半径为 $0.87\sim 1.51\text{\AA}$ ( $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$ ,下同)的阳离子或具有惰性孤电子对的元素所占据(Bi, In, Tl,  $Pb^{2+}$ , Sc, Cd,  $Hg^{2+}$ , Ca, Sr,  $Mn^{2+}$ ,



$\text{Sn}^{2+}$  或者稀土金属); 而 B 位则可以容纳具有正四价或正五价的具有八面体配位的、离子半径在  $0.40 \sim 0.78 \text{ \AA}$  的过渡金属离子 (Ru, Sn, Ti, Mo, Mn, V, Ir, Te, Bi, Pb, Sb, Zr, Hf, Mg, Cu, Zn, Al, Cr, Ga, Rh 等); O 位则一般是  $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$  和  $\text{F}^-$  等阴离子<sup>[20, 43]</sup>。当 A 位为稀土元素, B 位为锡元素, O 位为  $\text{O}^{2-}$  时可以形成系列晶体同构的烧绿石结构稀土锡酸盐复合氧化物。烧绿石型  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  化合物具有优秀的高温热稳定性、化学稳定性、离子导电性、磁性等许多有趣的物理化学性质, 而这些性质都与其所具有的特殊烧绿石晶体结构密切相关。

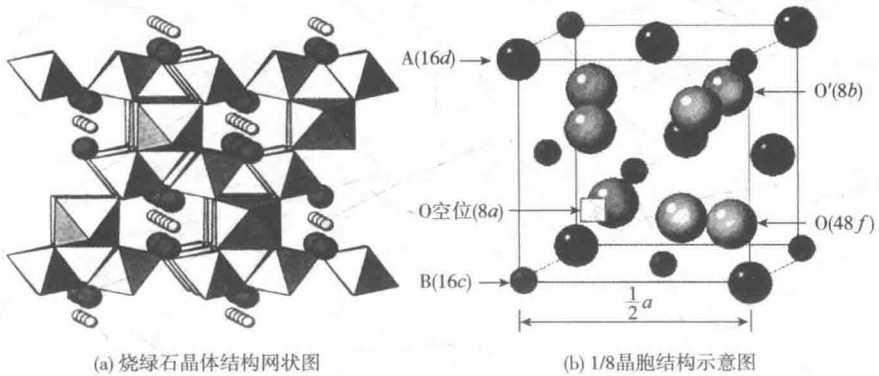


图 1-1 烧绿石晶体结构网状图<sup>[44]</sup>和 1/8 晶胞结构示意图<sup>[45]</sup>

烧绿石结构化合物的晶体结构已经被广泛研究<sup>[20, 46]</sup>。烧绿石结构化合物属立方方面心晶系, 理想的烧绿石结构属  $Fd\bar{3}m (O_h^h, Z = 8, 227)$  空间群<sup>[43, 47~49]</sup>, 可以认为是由共顶点的六边钨青铜结构的  $\text{B}_2\text{O}_6$  八面体和有类赤铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 结构的  $\text{A}_2\text{O}'$  相互交叉穿插而成的网络结构, 如图 1-1 (a) 所示<sup>[44]</sup>。理想的烧绿石结构化合物中每个晶胞里含有 8 个  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  分子 [图 1-1 (b)]<sup>[45, 50]</sup>。在烧绿石结构中, 具有较大离子半径的  $\text{A}^{3+}$  通常占据  $16d (1/2, 1/2, 1/2)$  位置, 如稀土离子, 可以与八个阴离子  $\text{O}^{2-}$  配位, 其中六个 O 原子属于  $[\text{B}_2\text{O}_6]$  八面体, 它们构成了一个折叠的六边形的环, 剩余的两个  $\text{O}'$  原子与 A 原子共同组成  $\text{O}'\text{—A—O}'$  链, 该链与六边形环相互垂直形成畸变扭曲的立方体。结晶位置  $16c (000)$  通常被具有较小离子半径的阳离子  $\text{B}^{4+}$  所占据, 与六个阴离子  $\text{O}^{2-}$  配位并形成畸变八面体  $[\text{B}_2\text{O}_6]$ , 六个阴离子以等间距围绕在中心阳离子  $\text{B}^{4+}$  周围。 $[\text{B}_2\text{O}_6]$  八面体共用所有顶点形成三维结构, 四个八面体共用顶点, 堆积成四面体, 然后 A 以  $\text{A}_2\text{O}'$  单元的形式占据所形成四面体的中心。根据所处的晶体位置和化学环境的不同, 烧绿石结构中有三种不同的氧离子晶格位置:  $8b (3/8, 3/8, 3/8)$ 、 $48f (x, 1/8, 1/8)$  和  $8a (1/8, 1/8, 1/8)$ , 其中, O (1)