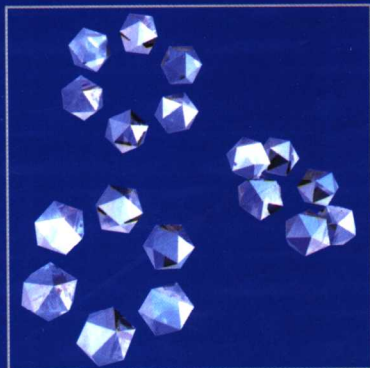


稀土



XITU

发光



FAGUANG

材料



CAILIAO

张希艳 卢利平 等编著

国防工业出版社

<http://www.ndip.cn>

稀土发光材料

张希艳 卢利平 柏朝晖 编著
刘全生 杨魁胜

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书共分六章,内容涵盖了发光的基本理论和稀土发光的特点,灯用稀土发光材料、稀土电致发光材料、稀土长余辉发光材料、稀土光激励发光材料、稀土上转换发光材料等,其中大部分数据是作者在科研工作中直接取得的。本书的特点是内容新,理论性、实践性、综合性较强。

本书适合于从事发光材料领域研究、开发、生产和应用人员以及大专院校相关专业学生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

稀土发光材料 / 张希艳等编著. —北京:国防工业出版社, 2005. 3

ISBN 7 - 118 - 03806 - 7

I . 稀... II . 张... III . 稀土族 - 发光材料
IV . TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 012273 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787 × 1092 1/16 印张 15¼ 347 千字

2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月北京第 1 次印刷

印数: 1—2500 册 定价: 28.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764

前 言

稀土元素(rare earth elements)包括化学元素周期表中镧系的15个元素及钪和钇,总共17种元素,简称稀土(rare earth, RE)。稀土元素原子具有丰富的电子能级,4f轨道电子的跃迁特性令其获得多种发光性能,从而使稀土成为一个巨大的发光宝库,在人类开发的各种发光材料中,稀土元素发挥着非常重要的作用,为高新技术、光电子技术提供了优越的发光材料。

物质的发光现象大致可分为两类:一类是物质受热产生热辐射而发光;另一类是物质受外界激发吸收能量而跃迁至激发态(非稳定态)在返回到基态的过程中,以光的形式释放出能量。以稀土化合物作为基质及以稀土元素作为激活剂的发光材料多属于后一类,我们统称为稀土发光材料。稀土发光材料具有许多优点,诸如吸收特性强;发光转换效率高;发光光谱宽,光谱可从紫外到红外,特别是在可见光区具有很强的发射能力;荧光寿命从纳秒到毫秒,跨越宽;物理化学性质稳定;能承受大功率的电子束、高能射线、强紫外光的作用等。稀土发光材料广泛应用于显示、显像、新光源、X射线增感屏、核物理、辐射场的探测等,并向其他领域扩展,在国民经济和国防建设以及高新技术中发挥着重要作用。鉴于此,我们编写了这本《稀土发光材料》。

本书的编撰涵盖了发光的基本理论和稀土发光的特点、灯用稀土发光材料、稀土电致发光材料、稀土长余辉发光材料、稀土光激励发光材料、稀土上转换发光材料等,其中一大部分数据是作者在科研工作中直接取得的,同时,又查阅和参考了大量中外最新文献,希望能够为从事本领域研究、开发、生产和应用的相关专业人员以及大专院校学生提供一定的参考。

本书由张希艳、卢利平组织编写,共分6章。参加各章编写人员:张希艳(第1章、第4章),卢利平(第2章),柏朝晖(第3章),刘全生(第5章),杨魁胜(第6章)。全书由张希艳和卢利平统稿。

在本书即将出版之际,谨向国防工业出版社表示衷心的感谢,并对所引用文献资料的作者致以诚挚的谢意!

由于稀土发光材料种类繁多,发展日新月异,加之编者水平和能力有限,时间仓促,书中难免有疏漏与不足之处,敬请读者和有关专家予以批评指正。

编 著 者

2004年11月于长春理工大学

目 录

第一章 基本概念	1
§ 1.1 稀土元素概述	1
1.1.1 稀土元素	1
1.1.2 稀土元素的分类	2
§ 1.2 稀土的能级与跃迁	3
1.2.1 稀土的电子层结构	3
1.2.2 能级与跃迁	6
§ 1.3 稀土发光材料的晶体结构	12
1.3.1 晶体结构	12
1.3.2 缺陷及其对发光的影响	12
§ 1.4 发光材料的性能	15
1.4.1 光谱性能	15
1.4.2 能量传输及发光与猝灭	19
1.4.3 斯托克斯定律和反斯托克斯发光	23
1.4.4 发光效率和发光的衰减	24
1.4.5 热致释光与红外释光及光子倍增	26
§ 1.5 发光性能的测量	28
1.5.1 激发光谱和发光光谱的测量	29
1.5.2 发光亮度的测量	31
1.5.3 发光效率的测量	32
1.5.4 热释光曲线的测量	34
1.5.5 发光余辉时间及其测量	34
§ 1.6 发光材料的种类及用途	35
1.6.1 发光材料的种类	35
1.6.2 发光材料的用途	35
参考文献	36
第二章 灯用稀土发光材料	38
§ 2.1 引言	38
2.1.1 低压汞灯用稀土荧光粉	39
2.1.2 高压汞灯用稀土荧光粉	43
2.1.3 稀土金属卤化物灯用荧光粉	44
§ 2.2 基本概念	46

2.2.1	光源的性能参数	46
2.2.2	灯用荧光粉的技术要求	48
§ 2.3	灯用荧光粉的制备工艺	51
§ 2.4	低压汞灯用稀土荧光粉	52
2.4.1	低压汞灯用荧光粉的基本性能要求	52
2.4.2	卤磷酸盐荧光灯粉(卤粉)的制备	53
2.4.3	三基色荧光粉的制备	60
§ 2.5	高压汞灯用稀土荧光粉	63
2.5.1	高压汞灯用荧光粉的基本性能要求	63
2.5.2	常用的高压汞灯用荧光粉及其制备	63
§ 2.6	稀土金属卤化物灯用荧光粉	65
2.6.1	稀土金属卤化物灯的分类及发光特性	65
2.6.2	稀土金属卤化物灯的特殊性	66
2.6.3	对金属卤化物的技术要求	67
2.6.4	稀土卤化物的制备	68
	参考文献	72
第三章	稀土电致发光材料	73
§ 3.1	引言	73
§ 3.2	无机电致发光材料	74
3.2.1	发光机理	74
3.2.2	粉末电致发光材料	83
3.2.3	薄膜电致发光材料	88
3.2.4	无机电致发光材料的电致光电特性	93
3.2.5	无机电致发光材料的应用与发展前景	100
§ 3.3	有机电致发光材料	101
3.3.1	概述	101
3.3.2	有机电致发光材料及其制备	102
3.3.3	稀土有机配合物材料及其荧光特性	108
3.3.4	有机电致发光材料的发光性能	110
3.3.5	有机电致发光材料的应用与发展前景	112
	参考文献	114
第四章	稀土长余辉发光材料	116
§ 4.1	引言	116
4.1.1	稀土长余辉发光材料	116
4.1.2	稀土长余辉发光材料的研究进展	116
§ 4.2	稀土长余辉发光材料的发光机理	118
4.2.1	复合发光能带模型及发光衰减	118
4.2.2	空穴转移发光模型	123
4.2.3	氧空位模型	125

4.2.4	位形坐标模型	128
4.2.5	长余辉发光机理探讨	128
§ 4.3	稀土长余辉发光材料的制备方法	129
4.3.1	高温固相法	130
4.3.2	溶胶-凝胶法	132
4.3.3	燃烧法	136
4.3.4	电弧法	138
4.3.5	其他方法	139
§ 4.4	稀土长余辉发光材料的发光性能	140
4.4.1	稀土铝酸盐长余辉发光材料	140
4.4.2	稀土硅酸盐长余辉发光材料	146
4.4.3	稀土钛酸盐长余辉发光材料	153
§ 4.5	稀土长余辉发光玻璃	156
4.5.1	稀土长余辉发光玻璃的制备	157
4.5.2	稀土长余辉发光玻璃的发光性能	158
§ 4.6	稀土长余辉发光材料的应用	161
4.6.1	稀土长余辉发光陶瓷	162
4.6.2	稀土长余辉发光搪瓷	164
4.6.3	稀土长余辉发光涂料	166
	参考文献	167
第五章	稀土光激励发光材料	171
§ 5.1	引言	171
§ 5.2	光激励发光材料的发光机理	172
5.2.1	稀土掺杂硫化物光激励发光机理	172
5.2.2	稀土掺杂氟卤化物光激励发光机理	174
§ 5.3	光激励发光材料的制备方法	175
5.3.1	高温固相法	175
5.3.2	微波合成法	177
§ 5.4	稀土掺杂硫化物光激励发光材料的性能	178
5.4.1	材料的结构	178
5.4.2	发光性能	179
5.4.3	影响样品光激励发光性能的主要因素	185
§ 5.5	X射线影像光激励发光材料	188
5.5.1	稀土激活的钽酸盐	188
5.5.2	稀土激活的硫氧化物	189
5.5.3	稀土激活的卤氧化镧	189
5.5.4	稀土激活的碱土氟卤化物	190
§ 5.6	光激励发光材料的应用	197
5.6.1	辐射剂量测定	197

5.6.2	IR 成像及上转换	197
5.6.3	高密光存储	198
5.6.4	X 射线影像成像	199
	参考文献	200
第六章	稀土上转换发光材料	203
§ 6.1	引言	203
6.1.1	上转换材料的发展历史	203
6.1.2	上转换激光和发光材料的激活离子	204
6.1.3	上转换材料的种类	207
§ 6.2	稀土上转换的发光原理	209
§ 6.3	稀土上转换发光基础及发光过程	210
6.3.1	上转换发光常用的稀土元素	210
6.3.2	稀土离子在电介质固体中的光谱	212
6.3.3	稀土上转换发光过程	216
6.3.4	J-O 理论	219
6.3.5	用转移函数方法分析上转换发光过程	220
6.3.6	敏化发光	223
§ 6.4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 双掺上转换氟锆酸盐玻璃	224
6.4.1	透过率曲线	224
6.4.2	发射光谱与上转换机制	224
6.4.3	发光强度与泵浦光强的关系	225
6.4.4	吸收光谱和拉曼光谱	227
§ 6.5	$\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 双掺氟氧硅酸盐玻璃	228
6.5.1	发射光谱与上转换机制	228
6.5.2	发光强度与泵浦光强的关系	230
6.5.3	吸收光谱	231
	参考文献	232

第一章 基本概念

发光是物体把吸收的能量转化为光辐射的过程。光辐射有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,所以又叫热辐射。它起因于物体的温度,只要物体具有一定的温度,这个物体就是处在该温度下的热平衡状态(严格地说应是准平衡态),它就有相应于这一温度的热辐射。热辐射体的光谱只决定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,此时物体产生的辐射称为非平衡辐射,发光就是其中的一种。当物质受到诸如光照、外加电场或电子束轰击等的激发后,吸收外界能量,处于激发状态,它在跃迁回到基态的过程中,吸收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光的电磁波形式辐射出来,即为发光。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有微弱的发光,有的材料需要将纯度提高,发光才能变好,有的材料纯度高也还不够,要掺进一些“杂质”才能有好的发光。把只有在极强激发下才能发光的材料排除在外,自然界中的天然或合成的发光体仍然数量很大。有机物中很多已知组分的材料和大量成分复杂的材料,如人体的牙齿、指甲,动物的脂肪、卵、奶、皮肤,植物的浆液、油、果实,又如蚕丝、树脂、纸张等,都有不同程度的发光本领,经过萃取的植物的叶绿体就有鲜艳的发光,成为研究光合作用的重要线索之一。关于有机物发光的研究,帮助人们了解分子及分子晶体的结构、分子的结合及分子间的能量传递,分子的环境对发光的影响等,它提供了各种发光染料、塑料及晶体,并为发光分析提供了依据。就无机固体发光材料而言,有纯材料和掺杂材料发光两种。纯发光材料是指那些基质本身就可发光的材料,这类材料的数目不是很多;而最常见的是掺杂的发光材料,如稀土发光材料,这类材料基质本身并不发光,需掺杂某些“杂质”,这些“杂质”在基质晶格中形成发光中心从而使材料具有发光性能。本章简要介绍一下固体发光的基本概念。

§ 1.1 稀土元素概述

1.1.1 稀土元素

稀土元素是指镧系元素加上同属ⅢB族的钪 Sc 和钇 Y,共 17 种元素。镧系元素包括元素周期表中原子序数从 57 ~ 71 号的 15 种元素,它们是镧 La、铈 Ce、镨 Pr、钕 Nd、钷 Pm、钐 Sm、铕 Eu、钆 Gd、铽 Tb、镝 Dy、钬 Ho、铒 Er、铥 Tm、镱 Yb、镱 Lu。由于决定它们化学性质的外层电子构型基本相同,要分离出纯的单一的稀土化合物比较困难,而且它们的化学性质活泼,不易还原为金属,所以它们的发现晚于其他常见的元素。从 1794 年发现钇到 1947 年从铀裂变产物中分离得到钪,17 种稀土元素全部被分离出来,整整用了 150 年的时间。

稀土元素具有外层电子结构相同,而内层 $4f$ 电子能级相近的电子层构型,含稀土的化合物表现出许多独特的化学性质和物理性质,因而在光、电、磁领域得到广泛的应用,被誉为新材料的宝库。美国国防部公布的 35 种高技术元素,其中包括了除 Pm 以外的 16 种稀土元素,占全部高技术元素的 45.7%。日本科技厅选出了 26 种高技术元素,16 种稀土元素被包括在内,占 61.5%。世界各国都大力开展稀土应用技术研究,几乎每隔 3 年~5 年就有一次稀土应用的新突破,从而大大推动了稀土理论和稀土材料的发展。

在稀土功能材料的发展中,尤其以稀土发光材料格外引人注目。稀土元素因其特殊的电子层结构,而具有一般元素所无法比拟的光谱性质,稀土发光几乎覆盖了整个固体发光的范畴,只要谈到发光,几乎离不开稀土。稀土元素的原子具有未充满的受到外界屏蔽的 $4f5d$ 电子组态,因此有丰富的电子能级和长寿命激发态,能级跃迁多达 20 余万个,可以产生多种多样的辐射吸收和发射,构成广泛的发光和激光材料。随着稀土分离、提纯技术的进步,以及相关技术的促进,稀土发光材料的研究和应用得到显著发展。发光是稀土化合物光、电、磁三大功能中最突出的功能,受到人们的极大的关注。就世界和美国 24 种稀土应用领域的消费分析结果来看,稀土发光材料的产值和价格均位于前列。我国的稀土应用研究中,发光材料占主要地位。

稀土化合物的发光是基于它们的 $4f$ 电子在 $f-f$ 组态之内或 $f-d$ 组态之间的跃迁。具有未充满的 $4f$ 壳层的稀土原子或离子,其光谱大约有 30000 条可观察到的谱线,它们可以发射从紫外光、可见光到红外光区的各种波长的电磁辐射。稀土离子丰富的能级和 $4f$ 电子跃迁特性,使稀土成为巨大的发光宝库,从中可发掘出更多的新型的发光材料。

稀土发光材料具有许多特点:发光谱带窄,色纯度高,色彩鲜艳;光吸收能力强,转换效率高;发射波长分布区域宽;荧光寿命从纳秒跨越到毫秒达 6 个数量级;物理和化学性能稳定,耐高温,可承受大功率电子束、高能辐射和强紫外光的作用。正是这些优异的性能,使稀土化合物成探寻高新技术材料的主要研究对象。目前,稀土发光材料广泛应用于照明、显示、显像、医学放射学图像、辐射场的探测和记录等领域,形成了很大的工业生产和消费市场规模,并正在向其它新兴技术领域扩展。

我国拥有发展稀土应用的得天独厚的资源优势,在现已查明的世界稀土资源中,80% 的稀土资源在我国,并且品种齐全。从 1986 年起,我国稀土产量已跃居世界第一位,使我国从稀土资源大国成为稀土生产大国。目前,无论是储存、产量,还是出口量,我国在世界稀土市场上占有举足轻重的地位。在我国稀土事业迅速发展的同时,应该清醒的看到,我国在稀土深加工方面,在稀土功能材料的开发和应用技术方面并不站在世界前列,与世界先进水平还有相当大的差距,需要我们奋起赶上。目前我国稀土资源利用的特点是,一方面出口原料和粗产品;另一方面却在进口产品和精制品。因此,在我国开展稀土精细加工和稀土功能材料的研究,具有独特的意义,这是我国 21 世纪化学化工的重大课题,而稀土发光材料的研究将伺它的一个主攻方向。

1.1.2 稀土元素的分类

根据稀土元素间物理化学性质和地壳化学性质的某些差异和分离工艺的要求,学者们往往把稀土类元素分为轻、重两组或者轻、中、重三组。两组的分法以钆为界,钆以前的镧、铈、铈、镨、钕、钐、钐、铈、钐、钐 7 个元素为轻稀土元素,亦称铈组稀土元素;钆及钆以后的铽、

镝、钬、铒、铥、镱、镱和铯等 9 个元素称为重稀土元素,亦称钇组稀土元素。尽管铯的原子量仅为 89,但由于其离子半径在其他重稀土元素的离子半径链环之中,其化学性质更接近重稀土元素,在自然界也与其他重稀土元素共生,故它被归为重稀土组。轻中重三组稀土的分类法没有一定之规,如按稀土硫酸复盐溶解度大小可分为:难溶性铈组即轻稀土组,包括镧、铈、镨、钕、钐;微溶性铈组即中稀土组,包括铈、钐、铈、镱;较易溶性的钇组即重稀土组,包括钇、铈、铒、铥、镱、镱。然而各组之间相邻元素间的溶解度差别很小,用这种方法是分不清的。现在多用萃取法分组,例如用二(2-乙基己基)磷酸酯即 P₂₀₄可在钕/钐间分组,然后再在钐/铈间分组等。因此,镧、铈、镨、钕称为轻稀土,钐、铈、钐称为中稀土,铈、镱、铈、铒、铥、镱再加上钇称为重稀土。

稀土在地壳中的含量并不稀少,这组元素的克拉克值达 0.0236%,其中铈组元素为 0.01592%,钇组元素为 0.0077%;比常见元素铜(0.01%),锌(0.005%),锡(0.004%),铅(0.0016%),镍(0.008%),钴(0.003%)等都多,各种稀土元素在地壳中的含量见表 1-1。

表 1-1 稀土元素在地壳中的丰度

元素名称	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm		Sm
地壳丰度, 10 ⁻⁶	25	31	35	66	9.3	40	4.5 × 10 ⁻³		7.06
元素名称	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
地壳丰度, 10 ⁻⁶	2.1	6.1	1.2	4.5	1.3	1.3	0.5	3.1	0.8

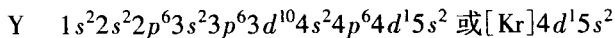
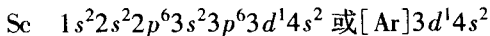
§ 1.2 稀土的能级与跃迁

1.2.1 稀土的电子层结构

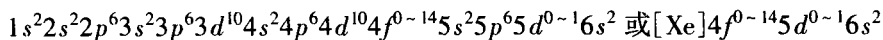
一、基态原子的电子层结构

发光的本质是能量的转换,稀土之所以具有优异的发光性能,就在于它具有优异的能量转换功能,而这又是由其特殊的电子层结构决定的。

稀土元素铈和钇的电子层构型分别为:



镧系元素原子的电子层构型为:



其中, [Ar]、[Kr]、[Xe] 分别为稀有元素氩、氪、氙的电子层构型。镧系元素电子层结构的特点是电子在外数第三层的 4f 轨道上填充, 4f 轨道的角量子数 $l = 3$, 磁量子数 m 可取 0, ±1, ±2, ±3 等 7 个值, 故 4f 亚层具有 7 个 4f 轨道。根据 Pauli 不相容原理, 在同一原子中不存在 4 个量子数完全相同的两个电子, 即一个原子轨道上只能容纳自旋相反的两个电子, 4f 亚层只能容纳 14 个电子, 从 La 到 Lu, 4f 电子依次从 0 增加到 14。

镧系元素原子的电子层结构有两种类型: [Xe]4fⁿ6s² 和 [Xe]4fⁿ⁻¹5d¹6s²。镧、铈、钐的基态电子构型为 [Xe]4fⁿ⁻¹5d¹6s²; 铈原子的基态电子构型为 [Xe] 4f¹⁴5d¹6s²; 镨、钕、钐、钐、铈、镱、铈、铒、铥、镱、镱均属于 [Xe] 4fⁿ6s² 类型。虽然铈和钇没有 4f 电子, 但其

外层有 $(n-1)d^1ns^2$ 的电子层构型,因此在化学性质方面与镧系元素相似,这是将它们划为稀土元素的原因。

二、镧系元素的价态及半径

稀土元素的最外层 $5d, 6s$ 电子构型基本相同,在化学反应中易于在 $5d, 6s$ 和 $4f$ 亚层失去 3 个电子成为 +3 价态离子。根据 Hund 规则,对于同一亚层,当电子分布为全充满、半充满和全空时,电子云的分布呈球形,原子或离子体系比较稳定。因此, $\text{La}^{3+}(4f^0)$ 、 $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ 和 $\text{Lu}^{3+}(4f^{14})$ 比较稳定。在 La^{3+} 之后 Ce^{3+} 比 $4f^0$ 多了一个电子, Gd^{3+} 之后 Tb^{3+} 比 $4f^7$ 多了一个电子,它们有进一步被氧化成 +4 价态的倾向,而在 Gd^{3+} 之前 Eu^{3+} 比 $4f^7$ 少了一个电子, Lu^{3+} 之前 Yb^{3+} 比 f^{14} 少 1 个电子,它们有获得电子而被还原为 +2 价态的趋势。图 1-1 为镧系元素价态变化示意图,其横坐标为原子序数,纵坐标线的长短表示价态变化倾向的相对大小。非正常价态稀土离子的激发态构成与相应的三价稀土离子完全不同,光谱特性,尤其是光谱结构将发生显著变化。

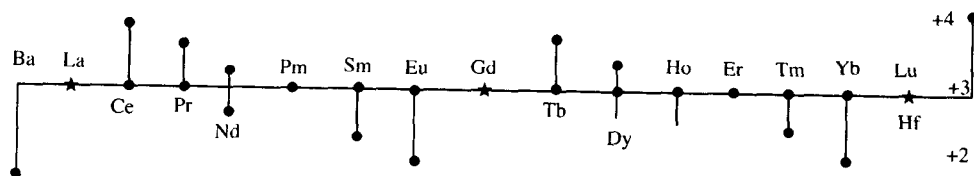


图 1-1 镧系元素价态变化示意图

由于电子组态的特点,随着原子序数的增加,新增加的电子不是填充到最外层,而是填充到 $4f$ 内层,又由于 $4f$ 电子云的弥散,使它并非全部地分布在 $5s, 5p$ 外层的内部,这种情况可由图 1-2 和图 1-3 中清楚地看到。图 1-2 为铈原子的 $4f, 5s, 5p, 5d, 6s, 6p$ 电子云的径向分布,图 1-3 为镨离子的 $4f, 5s, 5p$ 电子云的径向分布,故当原子序数增加

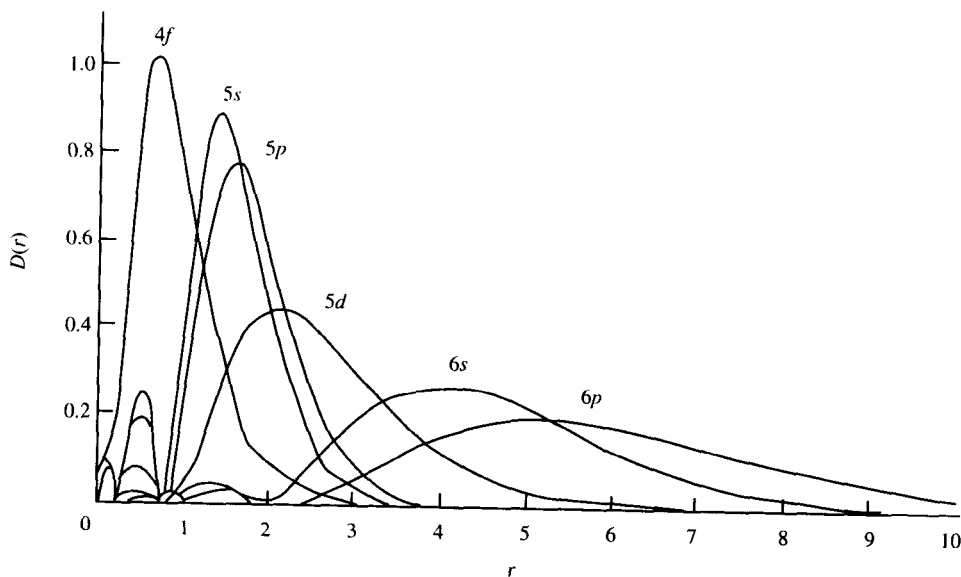


图 1-2 铈原子的 $4f, 5s, 5p, 5d, 6s, 6p$ 电子云的径向分布

1时。核电荷增加1,4f电子虽然也增加1,但4f电子只能屏蔽所增加核电荷小的一部分,一般认为在离子中4f电子只能屏蔽核电荷的85%,而在原子中由于4f电子云的弥散没有离子中大,故屏蔽系数略大。因而当原子序数增加时,外层电子受到有效核电荷的引力实际上是增加了,这种引力的增加,引起原子半径或离子半径的缩小,这种现象称为镧系收缩。表1-2为稀土元素的电子层结构和半径。

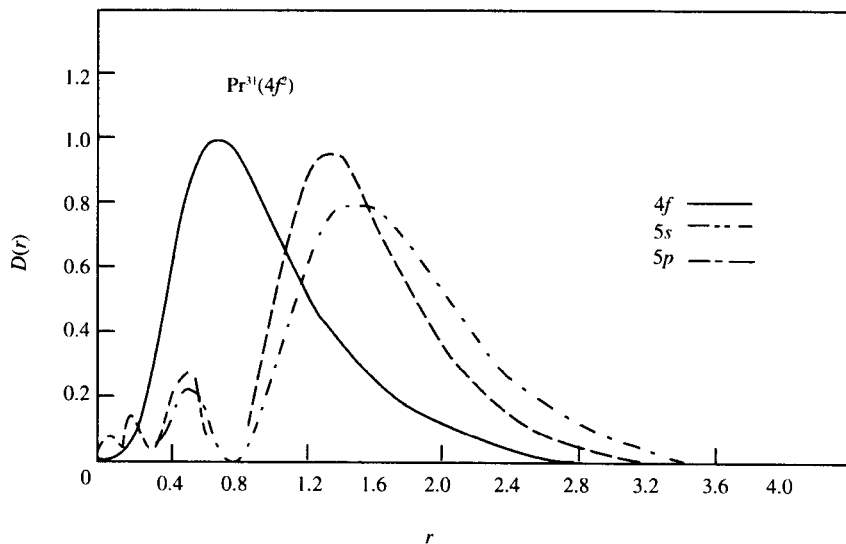


图1-3 镨离子的4f,5s,5p电子云的径向分布

表1-2 稀土元素的电子组态和半径

原子序	元素	符号	原子的电子组态					金属原子半径 /10 ⁻¹ nm	三价离子的 电子组态	三价离子半径 /10 ⁻¹ nm	
			4f	5s	5p	5d	6s				
57	镧	La	0	2	6	1	2	1.877	[Xe]4f ⁰	1.061	
58	铈	Ce	1	2	6	1	2	1.824	[Xe]4f ¹	1.034	
59	镨	Pr	3	2	6		2	1.828	[Xe]4f ²	1.013	
60	钕	Nd	4	2	6		2	1.821	[Xe]4f ³	0.995	
61	钐	Pm	5	2	6		2	(1.810)	[Xe]4f ⁴	(0.98)	
62	铕	Sm	6	2	6		2	1.802	[Xe]4f ⁵	0.964	
63	钆	Eu	7	2	6		2	2.042	[Xe]4f ⁶	0.950	
64	铈	Gd	7	2	6	1	2	1.802	[Xe]4f ⁷	0.938	
65	铽	Tb	9	2	6		2	1.782	[Xe]4f ⁸	0.923	
66	镝	Dy	10	2	6		2	1.773	[Xe]4f ⁹	0.908	
67	钬	Ho	11	2	6		2	1.766	[Xe]4f ¹⁰	0.894	
68	铒	Er	12	2	6		2	1.757	[Xe]4f ¹¹	0.881	
69	铥	Tm	13	2	6		2	1.746	[Xe]4f ¹²	0.869	
70	镱	Yb	14	2	6		2	1.940	[Xe]4f ¹³	0.858	
71	镱	Lu	14	2	6		2	1.734	[Xe]4f ¹⁴	0.848	
21	钪	Sc	内部 填满	3d	4s	4p	4d	5s	1.641	[A]	0.68
				1	2						
39	钇	Y	18	10	2	6	1	2	1.801	[Kr]	0.88

1.2.2 能级与跃迁

一、镧系元素的光谱项

描述稀土化合物的发光性质,主要是描述稀土离子 $4f$ 轨道上电子的运动状态和能级特征。镧系元素具有未充满的 $4f$ 电子层, $4f$ 电子层的不同排布产生不同的能级, $4f$ 电子在不同能级之间的跃迁,产生大量的吸收和荧光光谱的信息。对于不同的镧系元素,当 $4f$ 电子依次填入不同磁量子数的轨道时,除了要了解它的电子层构型外,还需要了解它们的基态光谱项 $2^{S+1}L_J$ 。光谱项是通过角量子数 l 、磁量子数 m 以及它们之间的不同组合,来表示与电子排布相联系的能级关系的一种符号,当电子依次填入 $4f$ 亚层的不同 m 值的轨道时,组成了镧系基态原子或离子的总轨道量子数 L 、总自旋量子数 S 和总角动量量子数 F 和基态光谱项 $2^{S+1}L_J$ 。

其中, L 为原子或离子的总磁量子数的最大值, $L = \sum m$; S 为原子或离子的总自旋量子数沿 Z 轴磁场方向分量的最大值, $S = \sum m_s$; J 表示轨道和自旋角动量总和的大小,即: $J = L \pm S$, 若 $4f$ 电子数 < 7 (从 La^{3+} 到 Eu^{3+} 的前 7 个离子), $J = L - S$; 若 $4f$ 电子数 ≥ 7 (从 Gd^{3+} 到 Lu^{3+} 的后 8 个离子), $J = L + S$ 。光谱项 $2^{S+1}L_J$ 是由这 3 个量子数组成的表达式,光谱项中 L 的数值以大写英文字母表示,其对应关系为:

字母: S P D F G H I K L
 L: 0 1 2 3 4 5 6 7 8

左上角的 $2S+1$ 的数值表示光谱项的多重性, $2^{S+1}L$ 称作光谱项;将 J 的取值写在字母的右下角,称为光谱支项,即 $2^{S+1}L_J$ 。对于光谱支项, J 的取值分别为 $(L+S)$ 、 $(L+S-1)$ 、 $(L+S-2)$ 、 \dots 、 $(L-S)$ 。每一支项相当于一定的状态或能级。

以下分别以 Tb^{3+} 和 Nd^{3+} 离子为例说明光谱项的导求方法。

如表 1-3^[8] 所示, Tb^{3+} 有 8 个 $4f$ 电子, 2 个自旋相反, 6 个为自旋平行的未成对电子, 将所有电子的磁量子数相加, 得 $L = \sum m = 2 \times 3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 - 3 = 3$; 将所有电子的自旋量子数相加, 得 $S = \sum m_s = (+1/2 - 1/2) + 6 \times 1/2 = 3$ 。 $2S+1 = 7$; $J = L + S = 3 + 3 = 6$ 。所以 Tb^{3+} 的基态光谱项可写为 7F_6 , Tb^{3+} 共有 7 个光谱支项, 按能级由低到高, 它们依次为 7F_6 、 7F_5 、 7F_4 、 7F_3 、 7F_2 、 7F_1 和 7F_0 。

表 1-3 三价镧系离子基态电子排布与光谱项

	4f 电子数	4f 轨道的磁量子数							L	S	J	$2^{S+1}L_J$	Δ/cm^{-1}	$\zeta_{4f}/\text{cm}^{-1}$
		3	2	1	0	-1	-2	-3						
La^{3+}	0								0	0	0	1S_0		
Ce^{3+}	1	↑							3	1/2	5/2	${}^2F_{5/2}$	2200	640
Pr^{3+}	2	↑	↑						5	1	4	3H_4	2150	750
Nd^{3+}	3	↑	↑	↑					6	3/2	9/2	${}^4I_{9/2}$	1900	900
Pm^{3+}	4	↑	↑	↑	↑				6	2	4	5I_4	1600	1070
Sm^{3+}	5	↑	↑	↑	↑	↑			5	5/2	5/2	${}^6H_{5/2}$	1000	1200
Eu^{3+}	6	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	7F_0	350	1320

(续)

	4f 电子数	4f 轨道的磁量子数							L	S	J	$2^{S+1}L_J$	Δ/cm^{-1}	ζ_{4f}/cm^{-1}
		3	2	1	0	-1	-2	-3						
											$J = J + S$			
Gd ³⁺	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	7/2	7/2	⁸ S _{7/2}	—	1620
Th ³⁺	8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	⁷ F ₆	2000	1700
Dy ³⁺	9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5	5/2	15/2	⁶ H _{15/2}	3300	1900
Ho ³⁺	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	6	2	8	⁵ I ₈	5200	2160
Er ³⁺	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	6	3/2	15/2	⁴ I _{15/2}	6500	2440
Tm ³⁺	12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	5	1	6	³ H ₆	8300	2640
Yb ³⁺	13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	3	1/2	7/2	² F _{7/2}	10300	2880
Lu ³⁺	14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	¹ S ₀	—	

注: Δ 为能级差, ζ_{4f} 为自旋-轨道耦合系数

Nd³⁺ 有 3 个未成对电子, $L = \sum m_l = 3 + 2 + 1 = 6$; $S = \sum m_s = 3 \times 1/2 = 3/2$ 。 $2S + 1 = 4$, $J = L - S = 6 - 3/2 = 9/2$ 。所以 Nd³⁺ 的基态光谱项可写为 ⁴I_{9/2}, Nd³⁺ 共有 4 个光谱支项, 按能级由低到高依次为 ⁴I_{9/2}、⁴I_{11/2}、⁴I_{13/2} 和 ⁴I_{15/2}。

由表 1-3 可对 +3 价镧系离子的光谱项的特点总结如下: 以 Gd³⁺ 为中心, Gd³⁺ 以前的 f^n ($n = 0 \sim 6$) 和 Gd³⁺ 以后的 f^{14-n} 是一对共轭元素, 它们具有类似的光谱项。以 Gd³⁺ 为中心其两侧离子 4f 轨道上的未成对电子数相等, 因而能级结构相似, Gd³⁺ 两侧离子的 L 和 S 的取值相同, 基态光谱项呈对称分布。+3 价镧系离子的总自旋量子数 S 随原子序数的增加在 Gd³⁺ 处发生转折变化; 总轨道量子数 L 和总角动量量子数 J 随原子序数的增加呈现双峰的周期变化。表 1-4 列出镧系元素原子和离子的电子构型和基态光谱项。

除 La³⁺ 和 Lu³⁺ 为 4f⁰ 和 4f¹⁴ 外, 其他镧系元素的 4f 电子在 7 个 4f 轨道上任意排布, 从而产生多种光谱项和能级, 在 +3 价镧系离子 4fⁿ 的组态上共有 1639 个能级, 能级之间可能的跃迁数目高达 199177 个。再如, Pr 原子的 4f³6s² 构型有 41 个能级, 在 4f³6s¹6p¹ 有 500 个能级。在 4f³5d¹6s² 有 100 个能级, 在 4f³5d¹6s¹ 有 750 个能级, 在 4f³5d² 有 1700 个能级; Gd 原子在 4f⁷5d¹6s² 有 3106 个能级, 其激发态 4f⁷5d¹6p¹ 有 36000 个能级。当然, 由于能级之间的跃迁受到光谱选律的制约, 实际观察到的谱线不会达到难以估计的程度。通常具有未充满的 4f 电子亚层的原子或离子的光谱大约有 30000 条可被观察到的谱线; 具有未充满的 d 电子亚层的过渡元素的谱线约有 7000 条; 而具有未充满的 p 电子亚层的主族元素的光谱线仅有 1000 条。稀土元素的电子能级和谱线要比普通元素丰富得多, 稀土元素可以吸收或发射从紫外光、可见光到红外光区多种波长的电磁辐射, 可以为人们提供多种多样的发光材料。

表 1-4 镧系元素原子和离子的电子构型和基态光谱项

元素	RE	RE ⁺	RE ²⁺	RE ³⁺
La	4f ⁰ 5d ⁰ 6s ² (² D _{3/2})	4f ⁰ 6s ² (¹ S ₀)	4f ⁰ 6s(² S _{1/2})	4f ⁰ (¹ S ₀)
Ce	4f ⁵ d ⁶ 6s ² (¹ G ₄)	4f ⁵ d ⁶ 6s(² G _{7/2})	4f ² (³ H ₄)	4f ² (² F _{5/2})
Pr	4f ³ 6s ² (⁴ I _{9/2})	4f ³ 6s(⁵ I ₄)	4f ³ (⁴ I _{9/2})	4f ³ (³ H ₄)

(续)

元素	RE	RE ⁺	RE ²⁺	RE ³⁺
Nd	4f ⁴ 6s ² (⁵ I ₄)	4f ⁴ 6s(⁶ I _{7/2})	4f ⁴ (⁵ I ₄)	4f ³ (⁴ I _{9/2})
Pm	4f ⁵ 6s ² (⁶ H _{5/2})	4f ⁵ 6s(⁷ H ₂)	4f ⁵ (⁶ H _{5/2})	4f ⁴ (⁵ I ₄)
Sm	4f ⁶ 6s ² (⁷ F ₀)	4f ⁶ 6s(⁸ F _{1/2})	4f ⁶ (⁷ F ₀)	4f ⁵ (⁶ H _{5/2})
Eu	4f ⁷ 6s ² (⁸ S _{7/2})	4f ⁷ 6s(⁹ S ₄)	4f ⁷ (⁸ S _{7/2})	4f ⁶ (⁷ F ₀)
Gd	4f ⁷ 5d6s ² (⁹ D ₂)	4f ⁷ 5d6s(¹⁰ D _{5/2})	4f ⁷ 5d(⁹ D ₂)	4f ⁷ (⁸ S _{7/2})
Tb	4f ⁹ 6s ² (⁶ H _{15/2})	4f ⁹ 6s(⁷ H ₈)	4f ⁹ (⁶ H _{15/2})	4f ⁸ (⁷ F ₆)
Dy	4f ¹⁰ 6s ² (⁵ I ₈)	4f ¹⁰ 6s(⁶ I _{7/2})	4f ¹⁰ (⁵ I ₈)	4f ⁹ (⁶ H _{15/2})
Ho	4f ¹¹ 6s ² (⁴ I _{15/2})	4f ¹¹ 6s(⁵ I ₈)	4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})	4f ¹⁰ (⁵ I ₈)
Er	4f ¹² 6s ² (³ H ₆)	4f ¹² 6s(⁴ H _{13/2})	4f ¹² (³ H ₆)	4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})
Tm	4f ¹³ 6s ² (² F _{7/2})	4f ¹³ 6s(³ F ₄)	4f ¹³ (² F _{7/2})	4f ¹² (³ H ₆)
Yb	4f ¹⁴ 6s ² (¹ S ₀)	4f ¹⁴ 6s(¹ S _{1/2})	4f ¹⁴ (¹ S ₀)	4f ¹³ (² F _{7/2})
Lu	4f ¹⁴ 5d6s ² (² D _{3/2})	4f ¹⁴ 6s ² (¹ S ₀)	4f ¹⁴ 6s(² S _{1/2})	4f ¹⁴ (¹ S ₀)

二、+3 价镧系元素离子的能级

图 1-4 为 +3 价镧系元素离子的能级图。由图可见, Gd³⁺ 以前的轻镧系离子的光谱项的 J 值是从小到大向上排列的, 而 Gd³⁺ 以后的重镧系离子的 J 值则是从大到小反序向上排列的。以 Gd³⁺ 为中心, 对应的一对共轭的重镧系和轻镧系元素离子具有相似的光谱项, 但是稀土离子在有些区域的能级分布很密集, 因图幅所限, 不可能将它们全部标出。

由于重镧系的自旋-轨道耦合系数 ζ_{4f} 大于轻镧系元素(见表 1-3), 导致 Gd³⁺ 以后的 f^{14-n} 元素离子的 J 多重态能级之间的差距大于 Gd³⁺ 以前的 f^n 元素离子, 这体现在离子的基态与其上最邻近另一多重态之间的能级差 Δ 值(见表 1-3)随原子序数呈转折变化, 如图 1-5 所示。在重镧系方面, Yb³⁺ 的 Δ 值大于 Tm³⁺、Er³⁺、Ho³⁺, 可以利用 Yb³⁺ 作为敏化离子将能量传递给激活离子 Tm³⁺、Er³⁺、Ho³⁺, 这是研究上转换材料发光的依据。

电子互斥、自旋-轨道耦合、晶场或磁场的微扰作用, 对镧系自由离子能级的位置和劈裂都产生影响, $4f^n$ 组态劈裂的程度所受影响如下:

电子互斥 > 自旋-轨道耦合 > 晶场作用 > 磁场作用

由于 $4f^n$ 电子受到 $5s^25p^6$ 外层电子的屏蔽, 故晶场作用对镧系离子 $4f^n$ 电子的影响比对 d 电子处于外层的过渡元素小, 所引起的能级劈裂仅几百个波数。

三、稀土离子的能级跃迁及光谱特性

稀土的发光是由于稀土离子的 $4f$ 电子在不同的能级之间跃迁产生的。稀土离子位于内层的 $4f$ 电子在不同能级之间跃迁, 产生了大量的吸收和荧光发射光谱的信息, 这些光谱信息是化合物的组成、价态和结构的反应, 这为设计和合成具有特定性质的发光材料提供了有力的依据。

电子从基态或较低能级跃迁至较高能级是一个吸收激发能量的过程, 从激发态的较高能级跃迁至较低能级或基态时产生光的发射, 能级跃迁过程与稀土离子的光谱特性密切相关。在稀土发光材料中, 研究较多的是 +3 价态的离子, 而非正常价态稀土离子的激发态构成与相应的 +3 价态的离子完全不同, 光学特性, 尤其是光谱特性会发生显著的变化。

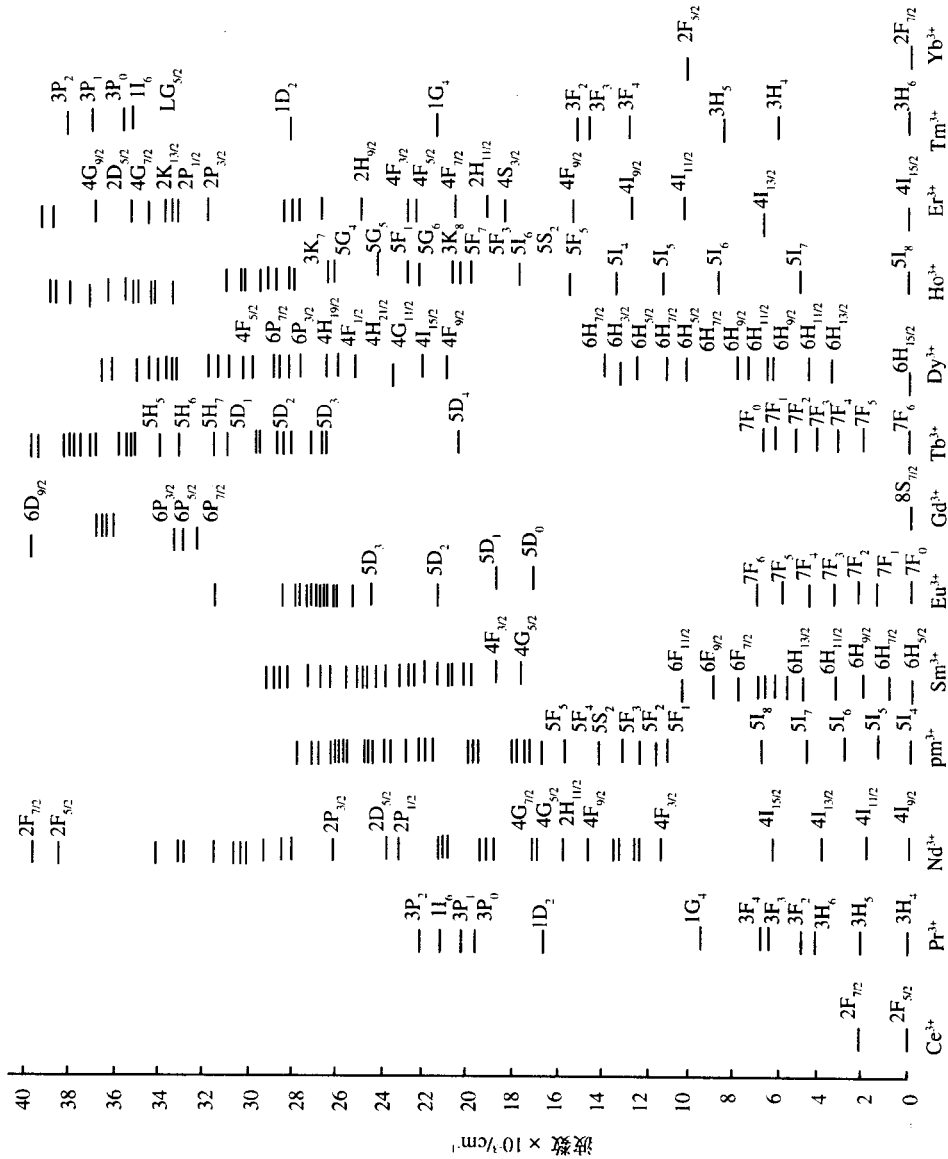


图 1-4 +3 价镧系元素离子的能级图