

参 见 条

F

发生炉煤气

见煤的气化

阀门

见管道和管道系统

钒钾铀矿

见铀和铀化合物

反应器

见化学反应工程

方铅矿

见铅

芳胺

见苯胺及其衍生物；苯二胺
和甲苯二胺；联苯胺和其
它二苯基二胺；萘衍生物

钫

见放射性（天然放射性）

防火与灭火

见工厂安全；阻燃剂

防老剂

见光稳定剂；聚合用助剂；抗
氧剂和抗臭氧剂；热稳定
剂；橡胶配合剂

防衰老药

见记忆增强剂和防衰老药

仿制食品

见非常规食品

放射化学分析

见分析方法

放射免疫测定

见放射性药物

废热回收

见能源

沸石

见分子筛

费-托合成

见合成气化学

吩嗪

见抗氧剂和抗臭氧剂；酸性
染料；硫化染料

吩噻嗪

见酸性染料；精神药物

酚醚

见醚

粉末涂料

见涂料

氟硅酸镁

见氟化合物 1. 无机氟化合
物

目 录

主 词 条

F

发光材料	1	非常规食品	319
发酵	41	非织造布	345
法化学	61	肥料	383
钒和钒合金	73	肥皂	447
钒化合物	81	废物焚烧	463
反渗透	93	分散和分散体系	481
反应染料	111	分散剂	493
芳烃馏分加工	135	分散染料	511
芳香族聚酰胺纤维	151	分析方法	561
防冻液和除冰液	195	分子筛	803
防水剂和抗油/水剂	207	酚醛树脂	845
仿革材料	221	酚醛纤维	861
纺织品	235	粉末冶金	871
放射防护剂	273	粉碎	901
放射性(天然放射性)	287	砷和环丁砷	935
放射性示踪物	305	缝合线	945
放射性药物	313	呋喃及其衍生物	955
		弗里德尔-克拉夫茨反应	981
		氟	1013

faguang cailiao

发光材料 Luminescent Materials

苏勉曾 北京大学 (1, 2)

吴世康 中国科学院感光化学研究所 (2)

1. 无机发光材料.....	2	1.8. 稀土发光材料.....	25
1.1. 概论.....	2	1.8.1. 作为激活剂的稀土元素.....	27
1.2. 发光材料的物理.....	2	1.8.2. 组成基质的稀土元素.....	28
1.2.1. 发光中心.....	2	1.9. 发光材料的制备.....	28
1.2.2. 吸收光谱、激发光谱和发射光谱.....	5	1.9.1. 基质化合物的合成.....	29
1.2.3. 能量的吸收、弛豫和发射.....	6	1.9.2. 由固相反应制备发光材料.....	29
1.2.4. 无辐射过程.....	8	1.10. 经济概况.....	30
1.2.5. 能量传递.....	8	2. 有机荧光材料.....	30
1.3. 荧光灯发光材料.....	10	2.1. 概述.....	30
1.3.1. 卤磷酸盐发光材料.....	10	2.2. 有机荧光化合物的结构和发光的关系.....	31
1.3.2. 三基色稀土发光材料.....	11	2.2.1. 电子给体-电子受体色原.....	31
1.3.3. 特种荧光灯用发光材料.....	13	2.2.2. 菁型色原.....	32
1.4. X射线激发发光材料.....	14	2.2.3. 环状烯烃色原.....	33
1.4.1. 钨酸钙.....	16	2.2.4. 分子结构中有害于荧光的基团.....	33
1.4.2. 氟氯化钡铕.....	16	2.3. 有机荧光化合物的发光机理.....	34
1.4.3. 铽或铕激活的溴氧化钨.....	17	2.3.1. 电子能级.....	34
1.4.4. 铽激活的硫氧化稀土.....	17	2.3.2. 荧光发射.....	35
1.4.5. 稀土钽酸盐.....	17	2.3.3. 其它竞争过程.....	35
1.5. 放射线发光材料.....	18	2.4. 有机荧光化合物的应用.....	35
1.6. 阴极射线发光材料.....	19	2.4.1. 荧光增白剂.....	35
1.6.1. 黑白电视用发光材料.....	22	2.4.2. 荧光染料和荧光颜料.....	35
1.6.2. 彩色电视用发光材料.....	22	2.4.3. 激光染料.....	36
1.6.3. 投影电视用发光材料.....	23	2.4.4. 荧光分析.....	36
1.6.4. 其它用途的阴极射线发光材料.....	23	2.5. 安全与防护.....	37
1.7. 电致发光.....	23	参考文献.....	37
1.7.1. 粉末和薄膜电致发光材料.....	23	基本参考文献.....	38
1.7.2. 结型电致发光材料.....	24		

参 见 条

F

发生炉煤气	见煤的气化	防衰老药	见记忆增强剂和防衰老药
阀门	见管道和管道系统	仿制食品	见非常规食品
钒钾铀矿	见铀和铀化合物	放射化学分析	见分析方法
反应器	见化学反应工程	放射免疫测定	见放射性药物
方铅矿	见铅	废热回收	见能源
芳胺	见苯胺及其衍生物；苯二胺 和甲苯二胺；联苯胺和其 它二苯基二胺；萘衍生物	沸石	见分子筛
钆	见放射性（天然放射性）	费-托合成	见合成气化学
防火与灭火	见工厂安全；阻燃剂	吩嗪	见抗氧剂和抗臭氧剂；酸性 染料；硫化染料
防老剂	见光稳定剂；聚合用助剂；抗 氧剂和抗臭氧剂；热稳定 剂；橡胶配合剂	吩噻嗪	见酸性染料；精神药物
		酚醚	见醚
		粉末涂料	见涂料
		氟硅酸镁	见氟化合物 1. 无机氟化合 物

faguang cailiao

发光材料 Luminescent Materials

苏勉曾 北京大学 (1, 2)

吴世康 中国科学院感光化学研究所 (2)

1. 无机发光材料.....	2	1.8. 稀土发光材料.....	25
1.1. 概论.....	2	1.8.1. 作为激活剂的稀土元素.....	27
1.2. 发光材料的物理.....	2	1.8.2. 组成基质的稀土元素.....	28
1.2.1. 发光中心.....	2	1.9. 发光材料的制备.....	28
1.2.2. 吸收光谱、激发光谱和发射光谱.....	5	1.9.1. 基质化合物的合成.....	29
1.2.3. 能量的吸收、弛豫和发射.....	6	1.9.2. 由固相反应制备发光材料.....	29
1.2.4. 无辐射过程.....	8	1.10. 经济概况.....	30
1.2.5. 能量传递.....	8	2. 有机荧光材料.....	30
1.3. 荧光灯发光材料.....	10	2.1. 概述.....	30
1.3.1. 卤磷酸盐发光材料.....	10	2.2. 有机荧光化合物的结构和发光的关系.....	31
1.3.2. 三基色稀土发光材料.....	11	2.2.1. 电子给体-电子受体色原.....	31
1.3.3. 特种荧光灯用发光材料.....	13	2.2.2. 菁型色原.....	32
1.4. X射线激发发光材料.....	14	2.2.3. 环状烯炔色原.....	33
1.4.1. 钨酸钙.....	16	2.2.4. 分子结构中有害于荧光的基团.....	33
1.4.2. 氟氯化钡铕.....	16	2.3. 有机荧光化合物的发光机理.....	34
1.4.3. 铽或铕激活的溴氧化镧.....	17	2.3.1. 电子能级.....	34
1.4.4. 铽激活的硫氧化稀土.....	17	2.3.2. 荧光发射.....	35
1.4.5. 稀土钽酸盐.....	17	2.3.3. 其它竞争过程.....	35
1.5. 放射线发光材料.....	18	2.4. 有机荧光化合物的应用.....	35
1.6. 阴极射线发光材料.....	19	2.4.1. 荧光增白剂.....	35
1.6.1. 黑白电视用发光材料.....	22	2.4.2. 荧光染料和荧光颜料.....	35
1.6.2. 彩色电视用发光材料.....	22	2.4.3. 激光染料.....	36
1.6.3. 投影电视用发光材料.....	23	2.4.4. 荧光分析.....	36
1.6.4. 其它用途的阴极射线发光材料.....	23	2.5. 安全与防护.....	37
1.7. 电致发光.....	23	参考文献.....	37
1.7.1. 粉末和薄膜电致发光材料.....	23	基本参考文献.....	38
1.7.2. 结型电致发光材料.....	24		

1. 无机发光材料

1.1. 概论

当一种固体受到光子或带电粒子的照射时,可以发生一些能量的吸收和转换过程,如图1所示。

激发能还可以来源于气体的辉光放电、电场、机械应力等。发光是一部分激发能量在固体中转换为可见光区(包括近紫外和近红外)电磁辐射的现象,这种可以发光的固体叫做固体发光材料。世界上有数以千计的发光材料,包括天然的矿物,以及许多人工合成的化合物。人工合成的发光材料有百余种已经大规模地生产出来成为商品,例如广泛使用的荧光照明灯用发光材料已年产数千吨。

按照激发能的不同,可以把发光分类为光致发光(紫外光激发)、阴极射线发光(电子束流激发)、X射线发光(X射线或 γ 射线激发)、电致发光(直流或交流电场激发)、化学发光(由化学反应产生的发光)、放射发光(由放射性元素Ra、 ^3H 、 ^{147}Pm 激发)、生物发光(由生物能激发)、摩擦发光(由摩擦等机械应力产生的发光)等。

发光材料是由作为材料主体化合物(基质)和指定掺入的少量以至微量杂质离子(激活剂)所组成。有时还掺入另一种杂质离子作为敏化剂。激活剂和敏化剂部分地取代晶体原有格位上的离子,形成杂质缺陷。激活剂是发光中心,它受到外界能量的激发而产生特征的可见辐射。敏化剂可以有效地吸收激发能量并把它传递给激活剂。图2表示基质晶体(H)中激活剂(A)和敏化剂(S)在发光过程中的作用。

发光材料受外界能量的激发而产生可见光发射这种表现现象,包括材料的发射光谱和发光效率等,是和物质内部缺陷结构、电荷运动、能量转移等微观性质和过程密切相关。这些都是固体物理和固体化学的研究课题。目前人们已有可能在理论的指导下,改进已有的发光材料的性能,和设计合成新的发光材料。

发光材料已广泛地应用于科技、工业、农业以至人们的日常生活中,例如照明用荧光灯和各种特殊光源,阴极射线管和电视荧光屏,电离辐射探测晶体,X射线荧光屏和增感屏,以及各种电致发光平板、数字、符号和图像显示器等。

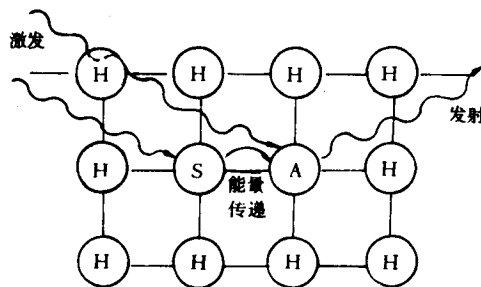


图2 基质晶体(H)中激活剂(A)和敏化剂(S)在发光过程中的作用

1.2. 发光材料的物理

1.2.1. 发光中心

发光材料中都具有发光中心。发光中心可以是掺入

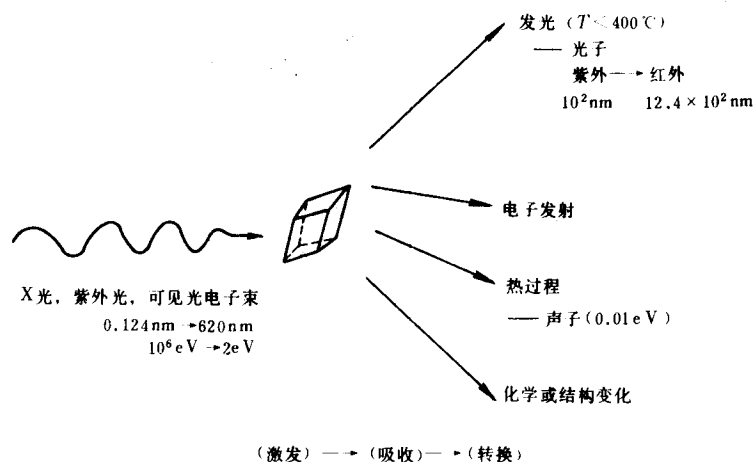


图1 激发能在固体中的吸收和转换

晶体中的杂质离子,即激活剂。如彩色电视荧光屏中发红光的材料 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 离子。发光中心也可以是晶体中的某种原子集团,如 X 射线激发发光材料 CaWO_4 中的 WO_4^{2-} ,后面这类材料中,不含有掺入的杂质离子,所以又叫作自激活发光材料。共价晶体中的施主-受主对也可以构成发光中心。发光中心中的电子在不同能级间的跃迁,就产生辐射能的吸收和发射,发光中心在晶体中并不是孤立的,它既受着周围离子及其化学键的作用,也对周围离子产生影响。这种作用和影响由于激活剂离子的电子结构不同和基质晶体键合性质不同而有所差别。

1.2.1.1. 分立发光中心 有些发光中心受到晶体势场的作用较小,激活剂离子的能级结构基本上保留着自由离子时的情况。电子的激发和跃迁是在离子内部的能级之间进行,并不离开发光中心,也不和基质离子所共有,因此不参与晶体的光电导。在这类发光中心的光谱中,仍能找到和自由离子相对应的能级关系。周围的晶体场只对发光中心离子中的电子运动起微扰作用。这种发光中心叫作分立发光中心。例如以镧系元素离子为激活剂所形成的发光中心就是分立发光中心,因为镧系离子的 $6s5p$ 外层轨道起着屏蔽的作用,使其 $4f^n$ 电子的跃迁较少受到周围离子势场的影响,因此三价稀土离子(除 Ce^{3+} 外)掺杂的晶体的发光光谱都是线谱,能级结构

基本上和自由的稀土离子光谱相同。如图3所示稀土离子在 LaCl_3 晶体中能观察到的电子能级^[1]。但是晶体场以及晶体结构的对称性对于发光中心离子的能级毕竟是有作用的,它们可以引起发光中心离子基态或激发态能级的分裂,也可以制约电子跃迁的选择定则,从而影响到发射光谱中各相应能级之间的跃迁,如发射谱线的分裂和谐线的强度,因此最终决定发光晶体的发光颜色。例如 Eu^{3+} 离子作为发光中心掺杂在 $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ 、 NaLuO_2 和 NaGdO_2 三种晶体中,分别处于不同程度对称性的格位上(图4),它的发射光谱就有不同(图5)在 $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ 中, Eu^{3+} 离子占据的立方对称格位是处于对称中心(图4a)。它的基态能级 7F_1 不发生分裂,因此, $^5D_0-^7F_1$ 跃迁发射只有一根谱线(图5a)。在 NaLuO_2 中, Eu^{3+} 离子是处于三角低对称中心(图4b),所以它的 7F_1 能级分裂为两个子能级, $^5D_0-^7F_1$ 跃迁发射有两条谱线(图5b)。而在 NaGdO_2 晶体中, Eu^{3+} 离子占据的格位为非对称中心(图4c),在这种情况下不仅有磁偶极跃迁,而且还可能发生受迫电偶极跃迁,根据宇称选择定则,除了 $^5D_0-^7F_{1,3,5}$ 跃迁发射之外,还可以产生 $^5D_0-^7F_{2,4,6}$ 的跃迁发射。在图5c中,我们确实可以看到有很强的 $^5D_0-^7F_2$ 跃迁发射。 Eu^{3+} 的 $^5D_0-^7F_1$ 跃迁发射是桔红色,而 Eu^{3+} 的 $^5D_0-^7F_2$ 则是正红色。在调制具有天然色彩的彩色电视荧光屏时,或制作具有日光色纯白色的三基色荧光灯时,我们总是要

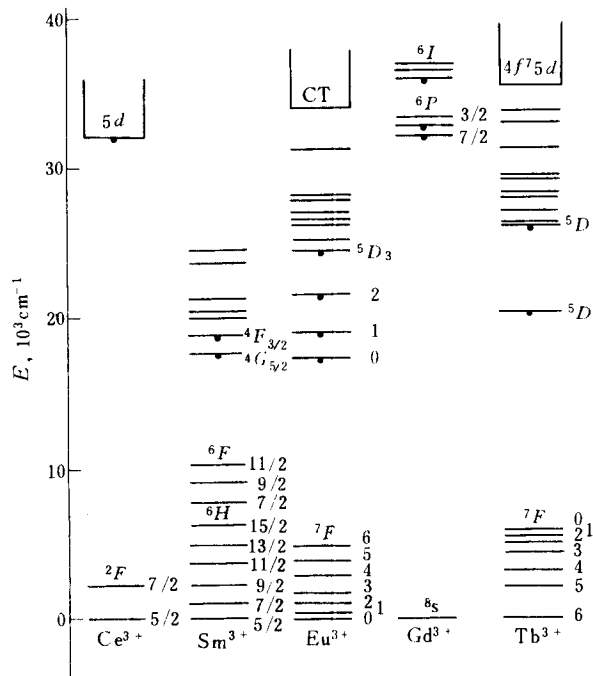
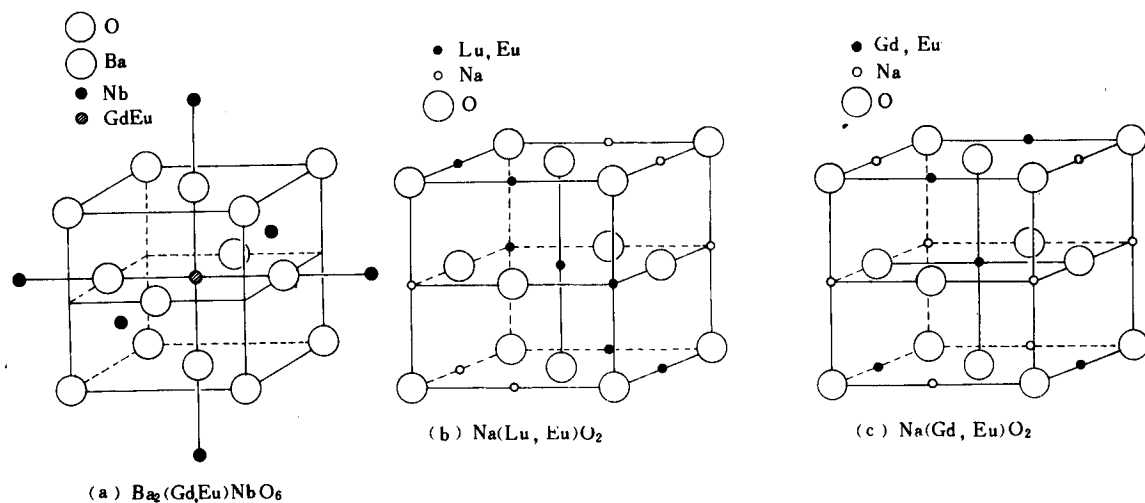
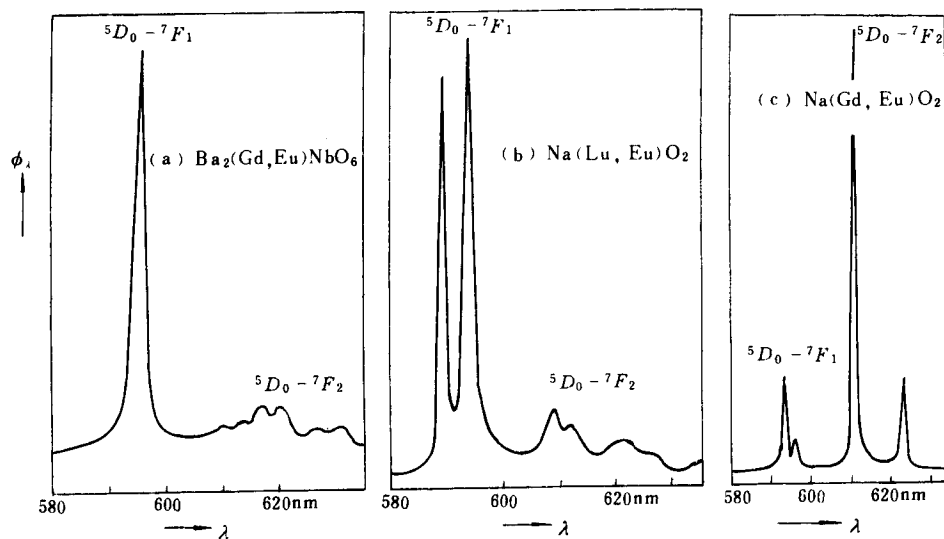


图3 稀土离子 $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ 、 $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$ 、 $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ 、 $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ 和 $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$ 的能级图
半圆点表示产生发射的能级;方框表示较高的能级;CT 表示电荷转移

图4 $\text{Ba}_2(\text{Gd}, \text{Eu})\text{NbO}_6$ 、 $\text{Na}(\text{Lu}, \text{Eu})\text{O}_2$ 和 $\text{Na}(\text{Gd}, \text{Eu})\text{O}_2$ 的晶体结构图5 $\text{Ba}_2(\text{Gd}, \text{Eu})\text{NbO}_6$ 、 $\text{Na}(\text{Lu}, \text{Eu})\text{O}_2$ 和 $\text{Na}(\text{Gd}, \text{Eu})\text{O}_2$ 的发射光谱

求其中的红色发光材料能发射纯正的红色荧光。目前都是采用以 Eu^{3+} 离子为发光中心并占据非对称格位的发光晶体, 例如 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ 。

1.2.1.2. 复合发光中心 分立发光中心的发光, 一般是发生在离子性较强的晶体中, 在共价性强的半导体发光材料中存在着另一种发光中心, 叫作复合发光中心。作为这种发光中心的激活剂离子的外层电子受到周

围离子晶体场的作用较强, 以致发光中心在受激发时发生电离, 受激发而电离的电子进入晶体的导带, 参与晶体的光电导作用。电子与空穴在发光中心上复合, 释放出的能量以可见辐射的形式发射出来, 产生发光。因为激发和发射过程都有基质晶格参与, 发光的光谱并不完全反映激活剂离子的能级结构, 而更多的是决定于基质晶体的性质, 因此复合发光中心应包括激活剂离子及其

周围的晶体点阵在内。

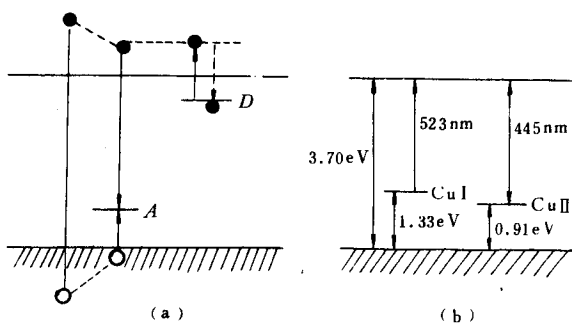


图6 复合发光中心的发光机理

(a) Schön-Klasens 模型; (b) Cu^+ , Cl^- 共激活的 ZnS 的 I、II 类发光中心能级图

复合发光中心的发光机理可以用 Schön-Klasens 模型、以 Cu^+ , Cl^- 共激活的 ZnS 的蓝绿色发光材料为例来说明。若把 ZnS 晶体看作是纯离子性晶体, 它的能带结构可以表示如图 6。能带中的导带由 Zn^{2+} 离子格位形成, 而价带的上部则相当于 S^{2-} 离子格位的外层电子能级, 当激活剂 Cu^+ 离子置换晶格中的 Zn^{2+} 离子时, 形成负电中心 Cu'_{Zn} , 相当于发光中心。因为 Cu^+ 离子周围的 S^{2-} 离子受到微扰, 而使它处于与 Zn^{2+} 离子周围的 S^{2-} 离子不同的状态, 从而使其周围价带中电子受到的束缚减少。在价带顶上边的禁带中形成一个高于正常 S^{2-} 离子构成的价带的局域能级 A。这是一个定域受主能级, 这个能级相当于发光中心的基态能级。将其它一价杂质离子 (如 Ag^+ , Au^+ 等) 掺入 ZnS 中也能形成类似的定域受主能级, 只是各种杂质离子所形成的受主能级距价带顶的距离 (能量) 不同, 在此中心发生复合发光时的光谱的波长不同而已。共激活剂 Cl^- 离子占据晶体中的 S^{2-} 离子格位, 形成正电中心 Cl_s^+ , 在导带底的下边的禁带中形成定域的电子陷阱能级 D, 即施主能级, 当以短于 ZnS 晶体基础吸收谱带波长 (335nm, 3.70eV) 的光照射 ZnS : Cu^+ , Cl^- 材料时, 就分别在价带和导带中产生自由空穴和自由电子, 这些空穴和电子可以在能带中自由运动而赋予晶体以光电导。由于热平衡, 自由空穴可以上升到价带顶并进入禁带, 被激活剂离子 Cu^+ 形成的发光中心 (负电中心 A) 俘获。自由电子可以下降到导带底, 并被共激活剂离子 Cl^- 所形成的陷阱能级 (正电中心 D) 所俘获。晶体的发光过程则是上述激发过程的逆过程, 即电子由陷阱 (D) 中逸出, 经过禁带而与发光中心 (A) 上的空穴复合而产生发光。当掺入 Cu^+ 离子的浓度较低时, 形成 Cu I 能级; 掺入 Cu^+ 离子的浓度高于 0.1% (重量) 时, 形成 Cu II 能级。当电子从导带底分别向 Cu I 或 Cu II 跃迁, 与空穴复合时, 可以产生两种颜色的发光, 即分别发射绿光 (带峰波长 523nm) 或蓝光 (带峰波长 445nm)。

如前所述, 不同激活剂 Ag^+ 或 Au^+ 也和 Cu^+ 一样能在 ZnS 中形成发光中心, 但它们所构成的定域受主能级各不相同, 因此复合发光时所产生的光谱带峰的波长也不相同。很明显, 这里所说的激活剂所构成的定域能级不是激活剂离子本身的电子能级, 而是激活剂离子与基质 ZnS 晶体中其周围的 S^{2-} 离子互相作用后在价带顶上的禁带中所形成的定域受主能级。同样, 电子陷阱能级 (施主能级) 虽然也和共激活剂离子的种类 (如 Cl^- , Al^{3+} , Gd^{3+} 等) 有关, 但这个能级 D 也并非共激活剂离子本身的能级, 而是受到共激活剂离子微扰的 ZnS 晶体导带所产生的定域能级。因此, 这类复合发光材料的发光光谱, 固然与激活剂和共激活剂的种类有关, 但是与基质晶体的性质关系更大。例如用在 ZnS 中掺入 CdS 所形成的连续互溶固体作为基质, 可以得到发光光谱波长连续红移的发光材料。

1.2.2. 吸收光谱、激发光谱和发射光谱

晶体中的原子或离子在受到电磁辐射 (包括 γ 射线、X 射线和紫外光及可见光) 的照射, 或受到电子束、 α 粒子或其它能量的激发, 可以从基态跃迁到激发态。如果激发能量很高, 则晶体有可能被电离而发生化学反应。如果仅仅是被激发, 则晶体中的原子或离子随后会把它们所吸收的激发能量转化为热能耗散掉, 再回到它们原来的能量状态 (基态)。由于固体中原子或离子的核的质量远远大于电子的质量, 所以它们的振动频率差别也很大。这里所说的晶体受到照射或激发, 主要的是指晶体中原子或离子外层电子受到外界施加的能量的作用, 而产生的振动、跃迁或转移。对于发光材料的晶体来说, 则可能把它们所吸收的激发能量的一部分以可见辐射的形式释放出来, 产生发光现象。在紫外和可见光线激发的光致发光现象中, 我们可以用发光材料的吸收光谱、激发光谱和发射光谱来表征这种能量的吸收和发射过程。例如掺杂 Cr^{3+} 离子的氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ 晶体 (红宝石)、晶体中的 Al^{3+} 离子和 O^{2-} 离子以静电力互相作用, 形成很强的离子键, 按照六方密堆的方式结合构成晶体。 Al^{3+} 离子和 O^{2-} 离子的基态电子能级是填满的和封闭的, 晶体的禁带宽为 9eV, Al_2O_3 不可能吸收可见光, 因此是透明的。但是如果在 Al_2O_3 晶体中掺杂 0.1% (重量) 的 Cr^{3+} 离子时, 晶体呈现粉红色; 掺杂 1% (重量) 的 Cr^{3+} 离子则呈现深红色, 即成为红宝石。这是由于 Cr^{3+} 离子具有未充满的电子组态 $[\text{Ar}] 3d^3 4s^0$, 它在 Al_2O_3 晶体的禁带中造成一些较低的激发态能级, 可以吸收白色可见光中的黄绿色和蓝色部分, 只有红光透过, 因而赋予宝石以绚丽的红色。即在黄绿色和蓝色波长范围有吸收光谱。图 7 分别表示孤立的 Cr^{3+} 离子的电子能级、掺入 Al_2O_3 中的 Cr^{3+} 离子受到晶体场作用后分裂的电子能级、77K 红宝石的吸收光谱和荧光光谱。图 7 中能级旁的

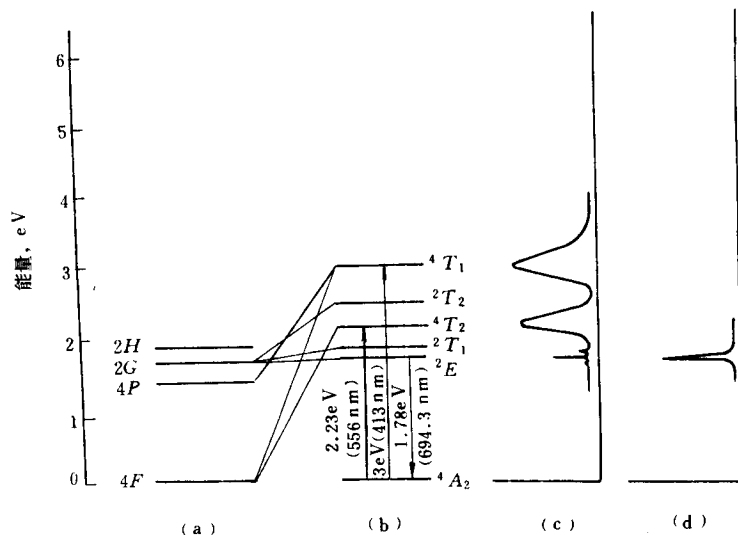


图7 (a) 自由的 Cr^{3+} 离子的电子能级; (b) Al_2O_3 中 Cr^{3+} 离子的电子能级;
(c) 红宝石的吸收光谱; (d) 红宝石的荧光发光光谱

符号及其右下角的数字代表离子轨道的对称性,左上角的数字表示电子自旋多重性。由实验测得的红宝石的吸收随入射光波长的变化图(吸收光谱)可以看出有两个很强的吸收谱带,其峰值波长分别为 556nm 和 413nm,对应于由 4A_2 基态到 4T_2 和 4T_1 两个激发态能级之间的跃迁吸收,这两个跃迁吸收很强,是因为这两个跃迁是自旋允许的。吸收光谱上还有两个很弱的谱带,对应于 $^4A_2 \rightarrow ^2T_1$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^2T_2$ 之间的跃迁吸收,由于这两个跃迁是自旋禁戒的,所以吸收很弱。这都是宇称选择定则所规定的。因为 Cr^{3+} 离子在红宝石中受周围基质离子的作用,使得它的吸收谱线展宽成带状。这两个强吸收谱带分别位于黄绿色和蓝色部分,因此红宝石在白光照耀下呈现绿色和蓝色的补色——红色。

如果用紫色光或紫外光照射红宝石,在荧光分光光度计上接收其发射的荧光强度随波长的分布,可以得到红宝石的荧光发射光谱。发射光谱上在 694.3nm 处有一条发射带,这是由于 Cr^{3+} 离子被激发到 4T_1 以上的激发态能级,随即电子无辐射地弛豫到最低激发态 2E 能级,最后由 2E 能级跃迁回到基态 A_2 能级,相应地产生波长为 694.3nm 的荧光发射。如果在荧光分光光度计上,用一台单色器将激发光源分解为各个波长的单色光,从短波到长波依次连续地照射在红宝石上,经过另一台单色器及接受系统选择性地接收 694.3nm 波长的荧光,则得到 694.3nm 荧光发射强度随激发光波长的变化图,即红宝石的激发光谱。一般说来,激发光谱是吸收光谱的一部分,而这里激发光谱的谱带的波长和上面所述的吸收

光谱谱带波长是一一互相对应的,显示在 556nm 和 413nm 处有两个强的激发带峰,它们分别反映红宝石中 Cr^{3+} 离子的 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 能级间的跃迁。

如果用氙闪光灯之类的宽带脉冲光源去辐照红宝石,使 Cr^{3+} 激发到 2E 能级以上的 4T_1 和 4T_2 两个能级上,这样的激发态离子通过发射声子的无辐射过程,在 10^{-7} s 内迅速地衰减到 2E 态。由 2E 态到基态的辐射跃迁进行得较慢 (10^{-3} s),如果激发密度高到一定数值,在 2E 态里可以积累大量的激发态电子,这相当于用一种光泵把基态电子抽运到 2E 态,其集居数可以达到 10^{22}cm^{-3} ,等于在红宝石中贮存 $10\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($10^8\text{erg} \cdot \text{cm}^{-3}$) 能量。如果采用谐振条件将贮存的这些能量在光助猝发中释放出来,就可产生激光发射。红宝石是第一个实用的激光晶体(见激光)。

1.2.3. 能量的吸收、弛豫和发射

随波长的分布,气态自由离子的吸收光谱与发射光谱的能量相同,都是锐线谱或窄带谱(带宽 0.01cm^{-1}),而离子的发射光谱的能量均低于其吸收光谱的能量,并且多是宽带谱(带宽 1000cm^{-1})。这是由于晶格振动对发光中心离子的影响,与发光中心离子相联系的电子跃迁可以和基质晶体中周围离子交换能量。晶体势场也对发光中心离子的能级高低、分裂程度、与周围离子间的相对位置发生影响,因此应该把发光中心(激活剂离子)和其周围的晶格离子看作是一个整体来考虑。因为原子核的质量要比外层电子大得多,其振动频率也慢得多,因

此在电子的迅速跃迁过程中,晶体中原子间的相对位置和振动频率可以近似地看作恒定不变〔富兰克(Frank)-康登(Condon)原理〕。这样发光材料对能量的吸收、弛豫和发射过程可以用位形坐标图来表示(图8)。图中的纵坐标表示包括发光中心离子及其周围离子在内的体系的能量,这个能量包含电子和离子的势能和相互作用能。横坐标表示中心离子和周围离子相互作用的坐标,它是包括离子之间相对位置等因素在内的一个笼统的空间概念。图8是一种最简单的表示中心离子与振动晶格相互作用的模型,它只考虑周围晶格对中心离子作对称伸展简谐振动这种模式^[2],因此横坐标 Q 就表示简谐振动,即发光中心离子和周围离子距离的变化。对红宝石而言, Q 就是 $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 间的距离。如果把能量对 Q 作图,就得到体系的基态状态 g 为一抛物线。 Q_0 表示基态的平衡距离。图中上面的那根抛物线代表体系的激发态的状态 e 。图中 Q'_0 是激发态的平衡距离。 Q_0 和 Q'_0 通常不相等。在抛物线的范围内存在着一些振动能级,以 $n=0,1,2,\dots$ 表示。当体系吸收电磁辐射能量,便发生从基态 g 向激发态 e 的跃迁;而当体系由激发态 e 跃迁到基态 g 时,产生荧光发射。因为电子跃迁的频率比晶格振动快得多,所以电子跃迁在位形坐标中应是垂直的。在低温下吸收能量时,电子多半从基态的最低点 Q_0 开始跃迁,到达激发态抛物线上的侧面上的一点,如图中 AB 线所示,相当于吸收光谱中谱带的极大值,激发也可以从基态的其它较高的振动能级到达激发态的其它振动能级。

由于振动能级呈高斯分布,所以得到的吸收光谱是有一定宽度的高斯形状的带谱。在基态振动能级 $n=0$ 和激发态振动能级 $n=n'$ 之间的光学跃迁几率和下式成正比:

$$\langle e(Q) | \tau | g(Q) \rangle \langle \chi_{n'} / \chi_0 \rangle \quad (1)$$

此处 τ 代表电偶极算符, χ 代表振动波函数。式中的第一项是电子矩阵元,决定跃迁的强度,与振动能级无关;第二项则表示振动波函数的重叠。从 $n=0$ 到 $n'=0$ 的跃迁不涉及到振动,叫作无振动跃迁,或零声子跃迁,如图8(b)所示。

当体系发生吸收跃迁之后,体系在ps(10^{-12}s)之内回到激发态的最低能级,即弛豫到体系激发态的平衡位置,将多余的能量给予周围离子,转化为晶格的热振动。然后体系在 $10^{-8}-10^{-3}\text{s}$ 从激发态跃迁回到基态,这时体系发射出能量为 $\Delta E_{EM}=h\nu$ 的光量子,最后体系回到基态的平衡位置,从而完成一个从跃迁吸收到跃迁发射的周期。激发能 ΔE_{AB} 一般大于发射能 ΔE_{EM} ,因此吸收光谱(或激发光谱)的波长一般短于发射光谱的波长,这叫作斯托克斯位移。 $\Delta Q (=Q'_0 - Q_0)$ 愈大,斯托克斯位移也愈大,如果两个抛物线具有相同的形状和振动频率,可以定义一个参数 S (黄昆-莱系 Huang-Rhys 参数)如下:

$$\frac{1}{2}K(Q'_0 - Q_0)^2 = Sh\omega \quad (2)$$

式中 $h\omega$ 是振动能级间的能量差。从而斯托克斯位移可以表示为:

$$\Delta E_S = K(Q'_0 - Q_0)^2 - h\omega = 2Sh\omega \quad (3)$$

参数 S 量度了激活剂离子与振动晶格之间的相互作用(偶合作用),式(3)表明:如果 S 值大,那么斯托克斯位移也大。式(2)表示 S 是直接有位形坐标图即图8(a)中抛物线的位移有关。这个位移 $\Delta Q (=Q'_0 - Q_0)$ 在很大程度上是随激活剂离子的不同以及振动晶格的改变而变化的零声子振动跃迁,即 $n_s=0 \leftrightarrow n_s=0$ 之间的跃迁,其相对强度是 $\exp(-S)$ 的函数。它可能有三种情况:①偶合作用较弱的情况,即 $S < 1$ 时,光谱中主要是零声子跃迁;②中度偶合情况,即 $1 < S < 5$,在光谱中主要的窄带发射上可以看到有弱的零声子跃迁;③强偶合情况,即 $S > 5$ 时,吸收和发射光谱均为宽带,看不到零声子跃迁,而且斯托克斯位移很宽。

宽带吸收和宽带发射的发光材料是激活剂离子与基质晶格之间有较强相互作用的材料。例如 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Bi}(\text{III})$ 和 $\text{Sn}(\text{II})$ 作为激活剂离子在晶体中发生 $ss \rightleftharpoons sp$ 的跃迁, $\text{Ce}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{II})$ 激活剂离子发生 $f \rightleftharpoons d$ 跃迁, $\text{Cu}(\text{II})$ 发生 $s \rightleftharpoons d$ 跃迁等所产生的发射都是宽带光谱。阴离子 VO_4^{3-} 、 WO_4^{2-} 、 UO_4^{2-} 中的金属离子与 O^{2-} 离子之间所发生的电荷转移跃迁的吸收和发射,以

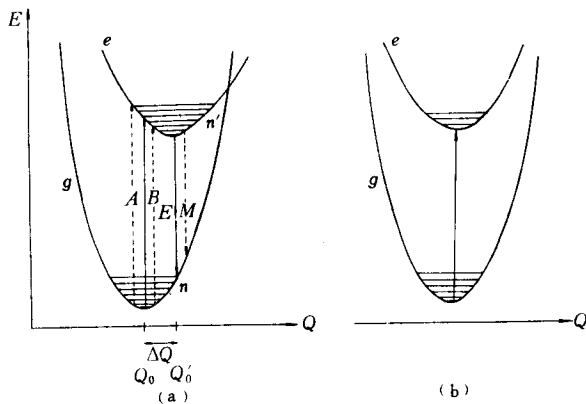


图8 位形坐标图

- (a) 由于振动能级产生的带状吸收和发射;
(b) 无振动能级的零声子跃迁的线状吸收和发射
 g —抛物线,表示体系的基态;
 e —抛物线,表示体系的激发态;
 n, n' —水平线,表示振动能级;
 AB —垂直线,表示吸收跃迁;
 EM —垂直线,表示发射跃迁

及 1.2.1. 节中讲到的复合发光中心的跃迁吸收和发射,因为它们都和晶体中周围离子有较强的相互作用,受基质的影响较大,因而都产生宽带的吸收和发射。Eu(II)、Ce(III)、Bi(III)、Mn(II)等激活离子在不同的基质晶体中有不同的发射光谱。例如, Mn(II)随着基质晶格的改变,可以发射绿光、橙光或红光。Bi(III)的发光更具有多变性,可以产生从近紫外到红色区域不同波长的发射光谱带^[3]。

窄带吸收和窄带发射是产生于激活剂离子内部的电子跃迁,例如三价稀土离子、铜系离子和某些自旋取向改变、组态内跃迁的过渡金属离子。对于这些离子的跃迁 $\Delta Q=0$,即它们的基态和激发态的位形之间差别极小,吸收和发射是无振动的和零声子的。吸收光谱和发射光谱是锐线状或窄带状,其宽度决定于非均匀展宽,即决定于激活离子配位环境的差异。例如 Sm^{2+} 离子掺入 $\text{BaFCl}_{1-x}\text{Br}_x$ 中,由于 x 的改变, Sm^{2+} 离子配位环境有所不同,其吸收光谱带有不同的展宽。

根据发光材料的光谱性质,可以构造出它的位形坐标图。把激活剂离子及其周围离子看作是一个体系,运用分子轨道理论,也可以计算得到其近似的位形坐标图。

1.2.4. 无辐射过程^[4]

以上论述的从激发态到基态的跃迁都是辐射跃迁,即发光的量子效率较高的情况。量子效率(q)是材料发射的光量子数与吸收的光量子数之比。从发光材料的实用角度看,人们希望它的量子效率愈高愈好。但是实际情况并非如此,在跃迁中总是包含有许多无辐射过程,材料中也存在有完全不发光的中心。

图 9(a)与图 8(a)基本相同,它表示体系的跃迁吸收和跃迁发射都可能发生。如果温度足够高,电子占据的激发态有可能达到两根抛物线交叉的地方,激发态则可能通过交叉处以无辐射的方式回到基态,此时激发态能量完全转化为晶格的热运动。这个模型可以解释发光的温度猝灭现象。对于某些宽带发射的发光材料,它们的无辐射衰变的速率 P_{nr} 与温度的关系可以表示为:

$$P_{nr} = A \exp(-E^*/kT)$$

在图 9(b)中,两根抛物线互相平行而不交叉,在这种情况下激发态不可能发生像图 9(a)那种方式的无辐射弛豫回到基态,二者之间也不大可能存在隧穿效应,因此可以解释稀土离子的 $f-f$ 跃迁发射的量子效率高,猝灭温度也高,但是还可能发生另外一种无辐射过程,这种无辐射过程是由于当激发态极小值处于基态极小值处之间的能隙较小,由前者向后者跃迁时,释放出的能量能被周围环境的少数(少于 4~5 个)振动所吸收,而产生多声子跃迁,例如,如果基质晶格振动的最高频率是

700cm^{-1} ,而能隙小于 3500cm^{-1} ,跃迁释放的能量就可能被环境吸收,成为无辐射多声子跃迁。如果能隙较大,必须激发更多的晶格振动,才能完全吸收跃迁发射的能量,则辐射跃迁就可以胜过无辐射的多声子跃迁,产生高的发光效率。例如, $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ 、 $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$ 和 $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ 的能隙均较大,分别为 32000 , 15000 和 12000cm^{-1} ,因此都可以产生强的跃迁发射,并具有高的发光效率,又如 Tb^{3+} 的 5D_3 与 5D_4 能级之间能隙为 $\sim 5000\text{cm}^{-1}$,在硼酸盐基质中 Tb^{3+} 离子周围晶格的高频振动频率 $\sim 1300\text{cm}^{-1}$,就只能观察到由 5D_4 到基态的跃迁的绿光发射,因为 5D_3 激发态的能量可以通过多声子跃迁无辐射地弛豫到 5D_4 能级上去了。

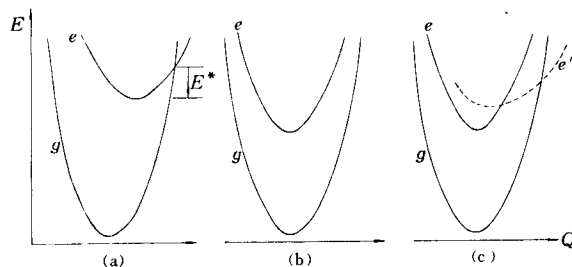


图 9 无辐射跃迁的位形坐标图

e—激发态; g—基态

图 9(c)所表示的三根抛物线图中,辐射过程和无辐射过程都可能发生。其中两根平行的抛物线属于同样的位形,因此它们之间是跃迁禁阻的。第三根抛物线来源于不同的位形,与基态之间则可以有允许跃迁。因此体系受激发时,首先发生由基态向较高的激发态(抛物线 e')的激发或吸收,然后由 e' 态向较低激发态(抛物线 e)无辐射弛豫。从 e 激发态可以向基态 g 发生辐射跃迁,产生线状发射。图 9(c)所表示的情况存在于红宝石—— $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ 中 ($^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 激发, $^4T_2 \rightarrow ^2E$ 弛豫, $^2E \rightarrow ^4A_2$ 发射),也存在于以 Eu^{3+} ($^7F \rightarrow ^3T_1$ 激发, $^3T_1 \rightarrow ^5D$ 弛豫, $^5D \rightarrow ^7F$ 发射),和以 Tb^{3+} ($^7F \rightarrow ^4f^75d$ 激发, $4f^7 \rightarrow ^5D$ 弛豫, $^5D \rightarrow ^7F$ 发射)为激活剂的发光材料中。

1.2.5. 能量传递^[5,6]

某些发光材料中具有两种发光中心,其中一种中心的激发态,除了自己发射光子发光或部分地无辐射地衰变到基态以外,还可能将能量传递给晶体中另一种中心,使后者发光。例如,普通荧光灯中的发光材料铈(III)和锰(II)共激活的卤磷酸钙,当受到汞蒸气放电的紫外辐射激发时,产生两个发射谱带,一个蓝绿色的 Sb^{3+} 发射带和一个桔红色的 Mn^{2+} 的发射带。当材料中的 Mn^{2+} 含量增加时, Sb^{3+} 的发射带强度就逐渐降低,而桔红色的

Mn^{2+} 发射增强,如图10所示。这种发射光谱的变化是由于 Sb^{3+} 中心吸收了大部分的紫外辐射,转变为激发态。激发态 Sb^{3+} 中心除了自身发生跃迁发射外,还将能量向 Mn^{2+} 中心传递,促进了 Mn^{2+} 中心的激发和发射。因此把 Sb^{3+} 离子叫做敏化剂(或第一激活剂) Mn^{2+} 离子叫做激活剂(或第二激活剂)。

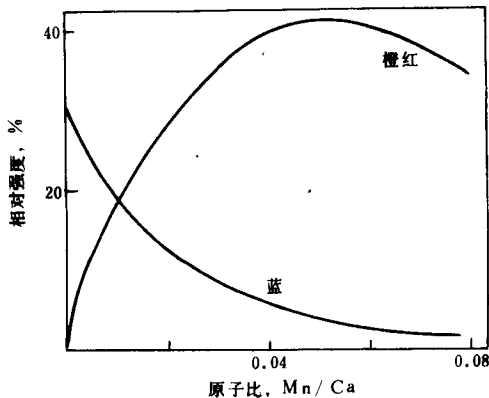


图10 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 的两种发射带强度随 Mn^{2+} 浓度的变化

根据敏化剂和激活剂发光强度随它们浓度的变化以及它们发光强度随时间的衰减,再配合以理论分析,可以判断晶体中这种能量传递过程的机理。两个中心间的能量传递可以通过发光的再吸收或激发能量的无辐射传递两种。Dexter 针对后一种传递运用量子力学方法,处理了固体中敏化剂 S (或给体) 和激活剂 A (或受体) 之间能量传递几率问题。如果两个中心之间具备以下两个条件,就可能发生高效的能量传递(图11)。

(1) S 和 A 的基态和激发态之间的能量差相等,即 S 和 A 之间具备互相共振的条件,实验上可以根据 S 的发射光谱和 A 的吸收光谱是否重叠来判断 S 和 A 是否具备共振的条件。

(2) S 和 A 之间存在着适当的相互作用,相互作用可以是交换作用(如果 S 和 A 相距很近,波函数重叠),也可以是电多极之间或磁多极之间的相互作用(如果 S 和 A 相距稍远,彼此只能借库仑力相互作用)。

根据 Dexter, S 和 A 之间能量传递的速率可以表示为式(4)。

$$P_{12} = \frac{2\pi}{h} |\langle 1, 2 | H_{SA} | 1^*, 2^* \rangle|^2 \cdot \int g_S(E) g_A(E) dE. \quad (4)$$

式中的积分表示光谱重叠; H_{SA} 表示相互作用哈密顿算

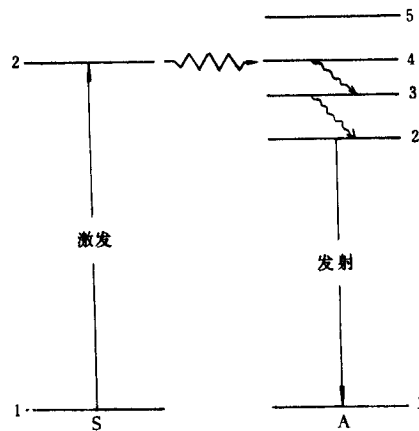


图11 从 S 中心向 A 中心的能量传递

1—传递过程可以表示为 $S(2) + A(1) \rightarrow S(1) + A(4)$; 2—能量传递到 A 中心的能级 4 之后,迅速弛豫到发射能级 2; 3—S 的 1—2 能级差和 A 的 4—1 能级差符合互相共振条件

符; $|j\rangle$ 和 $|j^*\rangle$ 分别是电子基态和激发态的状态函数, $j=1, 2$ 。此处 1 为基态,2 为激发态, S 和 A 之间必须有共振的条件和存在相互作用,才可能有高的能量传递速率,即得到大的 P_{12} 值。Dexter 还估计了各种相互作用的传递范围分别为:交换作用为 0.6nm,偶极-四极作用为 0.8nm,偶极-偶极作用为 2.5nm。图12表示 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ (含 1.84at% Mn^{2+}) 经脉冲光激发后, Sb^{3+} 中心发光强度的衰减曲线的实验测定值和理论计算值。结果表明; Sb^{3+} 中心向 Mn^{2+} 中心的能量传递更接近于交换作用机制,而不是较长程的偶极-四极或偶极-偶极作用机制。

能量传递还可以在同类中心之间进行。例如 YVO_4 是一种发光材料的基质,它本身在 254nm 紫外光激发下有微弱的发光,激发能是在 VO_4^{3-} 根离子的亚晶格中随机地传递着。如果掺入 Eu^{3+} 离子,则可以产生有效的 Eu^{3+} 的 f 电子跃迁的红色辐射,这表明这时在 VO_4 根离子亚晶格中传递着的能量可能更快地转移到 Eu^{3+} 离子上,如果用 YPO_4 部分地取代 YVO_4 ,它们可以形成固溶体,甚至 YPO_4 的含量高达 80%,对于 Eu^{3+} 的发光效率也不发生明显的影响,这更进一步证明能量被 VO_4 根吸收后,经过几步传递,在未遇到晶格上的缺陷和发生无辐射衰减之前,就转移到 Eu^{3+} 中心上,因此钽磷酸钇 $\text{Y}(\text{VO}_4)\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和钽酸钇 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 都是高效的红色发光材料。它们过去曾被应用作为彩色电视荧光粉的红色组分,现在仍然广泛地用在高压汞蒸气放电荧光灯

灯中,作为调整色度的发光材料:

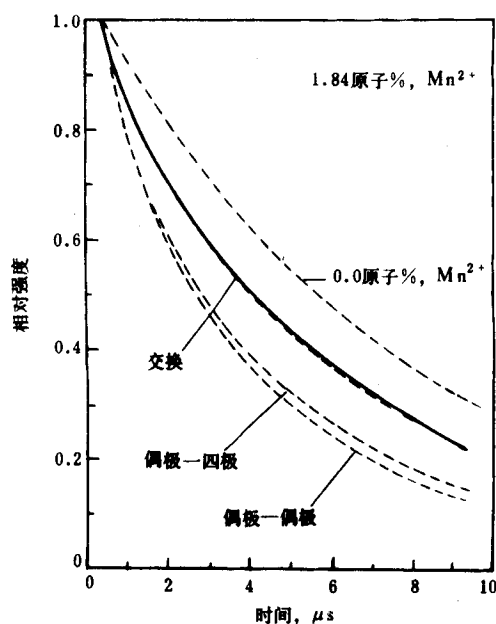


图 12 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 脉冲激发后
 Sb^{3+} 中心发光衰减曲线

为了获得高的发光效率,似乎应该在发光材料中加入尽可能多的激活剂。在多数情况下发现当激活剂的浓度达到并超过一定数值(临界浓度)以后,发光效率不再继续提高,反而开始下降,这种现象叫做浓度猝灭。这是因为激活剂浓度过高时,能量在激活离子之间的传递几率超过了发射几率,激发能量重复地在激活离子之间传递。而这时激发能会遇到晶体中存在的某些缺陷,例如晶体表面、晶粒间界、位错、杂质(如铁、镍及某些具有低能级的离子等),激发能就以热的形式无辐射地损失掉,尽管增加激活剂的浓度,发光效率依然会下降。敏化剂也会发生浓度猝灭,上面提到的钒磷酸钇铈材料中, VO_4 根是敏化剂, PO_4 根的加入可以认为是降低了 VO_4 根在晶体中的浓度,消除它的浓度猝灭,从而提高了 Eu^{3+} 中心的发光效率。

1.3. 荧光灯发光材料^[7]

荧光灯是一种冷光源,它是利用灯管内的汞蒸气在放电时产生的紫外线来激发涂复在灯管内壁上的无机发光材料,使其发射出可见荧光。荧光灯的应用开始于1938年,当时使用的发光材料是由发蓝光的铕酸钙(铕)、发绿光的硅酸铈或硅酸铈铕以及发橙红光的硼酸镨铕等混合制成。但直到1949年合成出性能好、成本低的铈(Ⅲ)、铕(Ⅱ)激活的卤磷酸钙之后,荧光灯

才得到广泛的使用。这种普通型荧光灯的发光效率(流明效率)达50~70lm/W,显色指数较低,只有50~75。为了提高荧光灯的发光效率和显色指数,1971年Thorn-ton^[8]以及Koedam和Opstelten^[9]先后通过理论计算和实验证实了:由发射光谱峰值分别为450、540和610nm的窄带发射的三种稀土发光材料适量混合制成的荧光灯,既具有高发光效率又具有高的显色性能,开始了荧光照明的新阶段。

1.3.1. 卤磷酸盐发光材料^[7]

卤磷酸钙发光材料的组成为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl}):\text{Sb},\text{Mn}$,具有磷灰石的结构。钙有两种不同的格位, Mn^{2+} 分别占据 $\text{Ca}(\text{I})$ 和 $\text{Ca}(\text{II})$ 格位, Sb^{3+} 则占据 $\text{Ca}(\text{II})$ 格位,其邻近的一个卤离子由 O^{2-} 取代,以补偿其多余的+1电荷。在低压汞蒸气放电辐射的激发下, Sb^{3+} 离子可以有效地吸收254nm紫外光,从1s基态跃迁到5s5p的激发态1p(单态)和3p(三重态),然后弛豫到最低激发态3p₀,一部分由3p₀态跃迁回到基态,发射峰值为480nm的蓝色谱带,一部分通过共振机制将能量传递给 Mn^{2+} 离子,使它产生峰值为580nm的橙色发光谱带。改变材料中F/Cl的浓度比和Sb及Mn的含量,可以得到不同色温的白色荧光灯。

卤磷酸盐作为荧光灯用发光材料的缺点是发光光谱中缺少450nm以下的蓝光和600nm以上的红光,因而制成的荧光灯的显色性较差,显色指数仅能达到70。另一缺点是卤磷酸盐在灯管内汞蒸气放电的185nm紫外线作用下,晶体中容易产生色心,造成辐射损伤,使材料的发光衰退增大,如果用1%的镉取代其中的钙,以吸收185nm辐射,可以减轻材料的辐射损伤。

卤磷酸盐发光材料是用 CaHPO_4 、 CaCO_3 、 CaF_2 、 Sb_2O_3 、 MnCO_3 和 NH_4Cl 等原料混合配料,在1100~1300℃焙烧而生成。为了制备发光效率高、光衰小、粒度适中、容易在胶液中分散、从而有利于涂布的发光粉,应注意以下几个问题:(1)各种原料具有高纯度,其中Cu、Fe、Co、Ni等杂质的含量均应小于1ppm;(2)磷酸氢钙是母体是形成卤磷酸钙多晶粉末的晶核和骨架。它的晶形、粒径、粒度分布、钙磷比等因素决定着产物的质量。在由磷酸和碳酸钙或由磷酸氢二铵和氯化钙合成磷酸氢钙时,应该适当地控制溶液的浓度、酸度、温度、搅拌速度,注意生成的二水合磷酸氢钙浆体的脱水温度、结晶习性等,以便得到粒度集中在4~7μm的方形板状磷酸氢钙晶体。(3) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl},\text{F}):\text{Sb},\text{Mn}$ 中的F/Cl比和Sb/Mn比对于材料的发光色坐标有决定性的影响。

因为卤磷酸钙铕铕的原料来源丰富、生产工艺成熟、成本低,现在仍在大量生产和广泛应用。用卤磷酸盐发光材料制作的荧光灯年产数十亿支,在照明光源中仍占有约20%的比例,为节约能源作出很大的贡献。

1.3.2. 三基色稀土发光材料^[10~11]

1974年荷兰 Philips 公司开发出三基色荧光灯^[12], 其中蓝色发光材料是 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}}=450\text{nm}$), 绿色发光材料是 $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ($\lambda_{\text{max}}=545\text{nm}$), 红色发光材料是 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{max}}=611\text{nm}$), 将三种材料按适当比例混合制成的荧光灯, 其发光效率可达 $80\sim 100\text{lm/W}$, 显色指数可达 $80\sim 90$ 。这三种基色发光材料都具有良好的化学稳定性和发光稳定性, 光衰很小, 可用于制作细管型(由普通荧光灯管直径的 36mm , 缩小到 16 、甚至 10mm)、紧凑型(H形、U形或双U形)的荧光灯, 配上电子镇流器, 即可成为新型荧光照明显光源, 集中了节电、光效高、显色性好、装饰性好和使用方便等优点, 是新一代的荧光光源。因为三基色光源的发光材料必需是发射线状或窄带光谱的单色性好的材料, 而只有一些稀土离子, 如 $\text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 等可以产生线状发射, Eu^{2+} 离子可以产生蓝色窄带发射(与产生相同波长范围发射的 Sb^{3+} 离子相比, Eu^{2+} 的发射带半宽度要窄得多), 因此三基色发光材料必须以稀土化合物作为原料。

作为三基色荧光灯发光材料应具备下列性质: (1) 在制灯及使用过程中其化学及发光性质必须稳定; (2) 能有效地吸收 185 和 254nm 的辐射; (3) 光学透明, 在可见光区域内没有吸收; (4) 有强的三基色发射效率; (5) 价格应当合适, 目前的价格偏高, 难以推广和达到节能的目的。

表1 几种三基色荧光灯用发光材料

发光颜色	发光材料	发射带峰值 nm	发射带半高宽 nm	发光效率 lm/W
绿色	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$	525	45	111
	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Tb})_2(\text{SiO}_4)_2\text{O}$	543	12	127
	$(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb})\text{PO}_4$	543	7	127
	$(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb})_2\text{O}_3 \cdot 0.9\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{SiO}_2$	543	9	132
	$(\text{Ce}, \text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	543	10	125
	$(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	543	9	
	$(\text{La}, \text{Gd}, \text{Ce}, \text{Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	543	9	132
	$(\text{Ba}, \text{Eu})\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$	454	55	23
蓝色	$(\text{Ba}, \text{Eu})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$	460	53	
	$(\text{Sr}, \text{Eu})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	445	32	13
	$3(\text{Sr}_1\text{Eu})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$	453	42	21
	$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Eu})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	452	42	26
红色	$(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$	611	5	77

目前已比较普遍应用的三基色荧光灯用商品发光材

料如表1所示。

1.3.2.1. 荧光灯用绿色发光材料 绿色发射光谱主要是利用铽(Tb^{3+})的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的跃迁发射, 可以作为基质的化合物有硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐和硼酸盐等。为了提高 Tb^{3+} 的发光效率, 降低 Tb^{3+} 的用量, 可以考虑掺入一定量的 Ce^{3+} 作为敏化剂来敏化 Tb^{3+} 的发光; 掺入一定量的 Gd^{3+} 作为传递能量的中间体。需要注意在各种基质中 Ce^{3+} 的能级和斯托克斯位移, Tb^{3+} 的吸收带的波长位置, 以及 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 发光衰减时间的差别等问题。有时因为 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 能级间的重合, 既可以发生 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递, 也可能发生 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的可逆的共振能量传递。

氧化正硅酸铽 $\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_2\text{O}:\text{Tb}^{3+}$, 早在 1969 年就已用作绿色的阴极射线发光材料, 但直到 1982 年才试用于荧光灯中^[13]。它的激发光谱中有一个波峰位于 254nm 的强而宽的 Tb^{3+} 的 $4f-5d$ 吸收带, 因此这种材料可以直接吸收低压汞蒸气放电辐射, 而被激发, 产生 Tb^{3+} 的 $^5D_3, 4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁发射, 当 Tb^{3+} 含量超过 5% (重量) 时, Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁产生的 $540\sim 550\text{nm}$ 的绿色发射最强。铽、铈共激活的氧化正硅酸铽 $\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_2\text{O}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 在 250 、 300 和 360nm 附近有强的吸收带, 在 540nm 附近有 Tb^{3+} 的强的发射, 这表明 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 有敏化作用。如果用高压汞灯的 365nm 的辐射去激发, 可以产生很强的绿色发射。用 $\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_2\text{O}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 制成的直径 26mm 的荧光灯, 发光效率可高达 125lm/W 。但是这种材料的发光衰减要比铝酸盐的光衰大, 并且在制备这种材料时, 很容易产生其他组成的多聚硅酸盐。

正磷酸稀土 LnPO_4 早已被用作发光材料的基质化合物。磷酸稀土是以天然矿物的状态存在于自然界, 如独居石、磷钇矿, 这表明磷酸稀土的化学性质十分稳定。可以设想将它们作为发光材料的基质, 在汞蒸气放电荧光灯中, 它们的化学稳定性也应该是比较好的。因此人们就开始研究, 用 LaPO_4 作为二基色荧光灯的发光材料的基质材料。例如铽、铈共激活的 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 就是一种很好的绿色发光材料^[14~15]。其中 Ce^{3+} 有三个交叠在一起的激发谱带(峰值波长为 240 、 258 和 276nm), 可以有效地吸收汞蒸气放电的 254nm 辐射, 同时产生两个宽带发射(峰值波长为 317 和 336nm)。斯托克斯位移较小, 能量可以在 Ce^{3+} 之间有效地传递并转移给 Tb^{3+} , 使 Tb^{3+} 产生很强的波峰为 243nm 的绿色发射带。这种材料的发光效率高, Tb^{3+} 的用量较少, 但是热稳定性差, 200°C 时的发光强度仅为 20°C 时的 50% , 为了使 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 这种发光材料能适用于温升高的紧凑型荧光灯。桥本典纲等研究了它的温度特性, 采用以 BO_3^{3-} 置换部分的 PO_4^{3-} , 并添加少量 Th^{4+} 的办法来提高它的热猝灭温度。这样制得的 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ 即使温度升至 350°C , 它的发光强度也未见降低^[16]。作者认为是因为防止了 Ce^{3+}

被氧化为 Ce^{4+} , Tb^{3+} 被氧化为 Tb^{4+} , 日本和苏联的一些公司多采用 LaPO_4 : Ce , Tb 作为三基色发光材料的绿色组分。

稀土五硼酸盐 $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$ 是另一类绿色发光材料的基质化合物。它的晶体内的稀土离子处于不对称的氧多面体中, 这些氧多面体以共边的方式形成锯齿形的链, 链中 $\text{Ln}-\text{Ln}$ 离子间的最短距离为 0.4nm ($4\text{\AA}$), 链与链之间的最短距离为 0.64nm ($6.4\text{\AA}$)^[17] 这种链状一维结构的晶体, 可使 Tb^{3+} 掺杂到较高的浓度而不致发生猝灭。在 $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$: Ce^{3+} , Tb^{3+} 晶体中, Ce^{3+} 的 $4f-5d$ 跃迁在 $170\sim 270\text{nm}$, 因而可以吸收大部分汞蒸气的紫外辐射, Ce^{3+} 的发射宽带峰在 300 和 317nm , 斯托克斯位移小, 谱带重叠多, 因此被吸收的能量可以在 $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ 亚晶格中有效传递, 并敏化邻近的 Tb^{3+} 的 $^5D_4-^7F_3$ 跃迁发射, 同时 Tb^{3+} 离子本身还可以直接吸收汞的 185nm 辐射 (相应于 $\text{Tb}^{3+} 4f-5d$ 跃迁吸收), 既充分利用了激发能, 又增加了材料的抗辐射损伤性。因此 $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$: Ce^{3+} , Tb^{3+} 是一种很好的绿色发光材料^[17~18]。铽的用量与其它材料相比也较少。

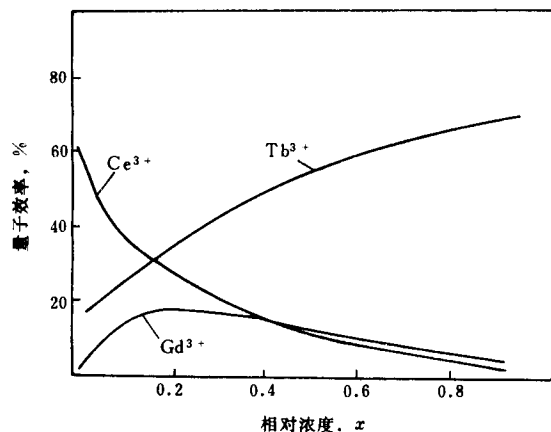
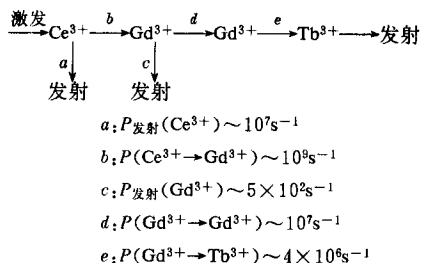


图 13 在 $\text{La}_{0.94-x}\text{Gd}_x\text{Ce}_{0.05}\text{Tb}_{0.01}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ 发光材料中, Tb^{3+} , Ce^{3+} 和 Gd^{3+} 量子效率随 Gd^{3+} 浓度的变化

还可以用 Gd^{3+} 取代部分的 La^{3+} , 形成组成为 $(\text{La}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_z)\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ 的材料。由于 Ce^{3+} 峰值为 300 和 317nm 的发射谱带恰好和 Gd^{3+} 的 $^8S_7-^6P_7$ 的吸收谱线重叠, 在此情况下, Gd^{3+} 可以起把能量由 Ce^{3+} 传递给 Tb^{3+} 的中间作用^[19~20]。在含有 Ce^{3+} , Gd^{3+} 和 Tb^{3+} 的 $\text{La}_{0.94-x}\text{Gd}_x\text{Ce}_{0.05}\text{Tb}_{0.01}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ 中, 随着 Gd^{3+} 浓度增大, 总的量子效率几乎不变, 但是 Tb^{3+} 的发射强度显著增加, 相应地 Ce^{3+} 的发射减弱以至消失。如图 13 所示。Leskela 等还研究了 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$: Ce^{3+} , Tb^{3+} 中能量激发、传递和发射过程的动力学^[21], 结果如下:



因为 $b \gg a$, Ce^{3+} 将能量传递给 Gd^{3+} , 它自己不发射。又因为 $d \gg c$, 能量可以在 Gd^{3+} 离子之间迅速传递, $d \approx e$, 所以能量传递不受扩散的限制。

硼酸盐体系的绿色发光材料的优点是合成温度低、发光效率高, 但是在合成焙烧时容易形成玻璃体, 而且在灯的使用过程中的发光衰减较大。

1974 年开始使用的铝酸盐体系的绿色发光材料, 到目前仍在广泛地使用。这类六角铝酸盐包括 β -氧化铝类和磁铅矿类结构在内。 β -氧化铝类的通式是 MMgAl_2O_7 ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$ 或 Eu) 或 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 。磁铅矿类的通式是 MAl_2O_9 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$ 或 Eu) 或者 $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ 或 Tb)。 β -氧化铝和磁铅矿结构是由一个个镁铝尖晶石 (MgAl_2O_4) 结构单元所构成, 在尖晶石单元之间夹着一些含有三个 O^{2-} 、一个稀土离子和一个 Al^{3+} 离子组成的层。 $(\text{Ce}, \text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 受 254nm 紫外光激发时, 在 330nm 附近产生 Ce^{3+} 的发射, 因为 Ce^{3+} 的激发和发射之间的斯托克斯位移大, $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ 之间几乎不发生能量传递。而由于 Ce^{3+} 的发射带与 Tb^{3+} 的 $^7F_6-^5G_2, ^5D_1, ^5H_7$ 的跃迁吸收线重叠, 造成 $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 之间的高效能量传递, 出现高效绿色的发光。铝酸盐体系的绿色材料的生产工艺成熟, 发光性能稳定, 只是合成焙烧时需要 1400°C 的高温, 烧成粉末的粒度也偏大。

1.3.2.2. 荧光灯用蓝色发光材料 蓝色发光都是利用 Eu^{2+} 的 $d-f$ 跃迁产生的波长在 $440\sim 460\text{nm}$ 的窄带发射, 例如 Eu^{2+} 激活的几种多铝酸盐在 254nm 激发下都产生蓝色发射, 量子效率可达 90% (图 14)。1974 年研制开发出的 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$, 至今仍在使用。还有一些其他铝酸盐体系, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 和 $1.29\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 在结构上都和六方 β -氧化铝 NaAl_2O_7 相似。 β -氧化铝是由尖晶石结构单元构成层状结构, 层与层之间夹着一个 O^{2-} 和一个 Na^+ 离子。当所有的 Na^+ 被 Ba^{2+} 取代, 尖晶石单元中的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 取代时, 就生成 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 。 $1.29\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 的结构也类似, 只是层与层之间夹着 1.125 个 Ba^{2+} 和 0.815 个 O^{2-} 离子。夹层中过剩的正电荷是被随机分布的 Al^{3+} 离子空位所补偿。 $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ 是由 AlO_6 八面体层和 AlO_4 四面体层交替组成的, Sr^{2+} 离子夹在两层之间, 由 9 个氧配位在其周围, 平均 $\text{Sr}-\text{O}$ 间距为 0.283nm ($2.83\text{\AA}$)。

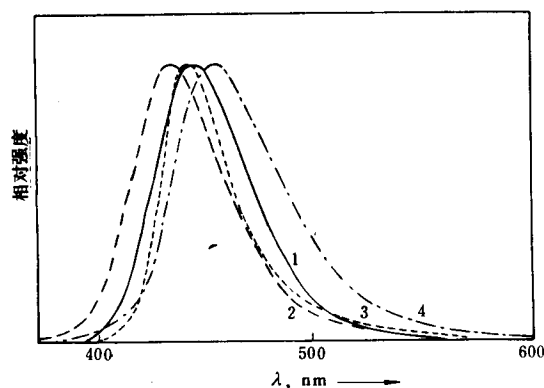


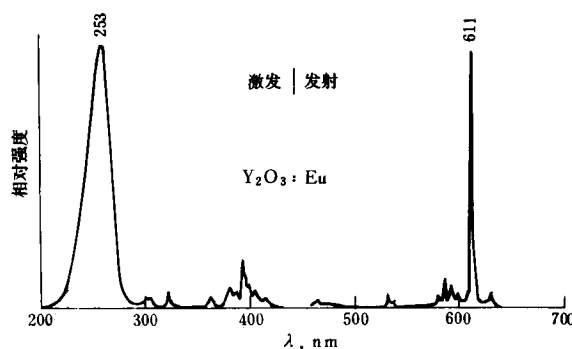
图14 发射光谱(254nm 激发)

1— $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : 0.1\text{Eu}^{2+}$ (—); 2— $1.29\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.13\text{Eu}^{2+}$ (---); 3— $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.05\text{Eu}^{2+}$ (.....); 4— $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11} : 0.04\text{Eu}^{2+}$ (- · - · -)

除了铝酸盐体系外,目前已广泛应用的蓝色发光材料还有 Eu^{2+} 激活的碱土金属卤磷酸盐体系,如 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ ($\lambda_{\text{max}}=447\text{nm}$), $(\text{SrCaBa})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ ($\lambda_{\text{max}}=447-449\text{nm}$), $(\text{Ba, Ca, Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ ($\lambda_{\text{max}}=483\text{nm}$), $2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ ($\lambda_{\text{max}}=480\text{nm}$)等。

1.3.2.3. 荧光灯用红色发光材料 三基色中的红色材料要求其发射光谱必须是纯正的单色性很好的红色(波长约 612nm 的锐线发射),只有采用以 Eu^{3+} 离子为发光中心、而且 Eu^{3+} 离子占据非对称格位的晶体,才能产生这种发射。因此到目前为止, $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 是唯一的应用于荧光灯的红色发光材料, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ 是应用于彩色电视的阴极射线发光的红色发光材料。

如图 15 所示, $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 在 254nm 紫外线激发下,产生 Eu^{3+} 的电荷转移态激发,随即弛豫到 5D_J 各激发能级,而后发生 $^5D_J \rightarrow ^7F_J$ 的跃迁辐射。其中最主要的一条谱线是 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁发射,即波长为 611nm 的锐线光谱,它恰好符合三基色白色光谱中对红色成份波长的要求。为了保证 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁强度在发射光谱中最大, Eu^{3+} 的掺入浓度必须大于 5%。因为在低浓度时, Eu^{3+} 可能产生 5D_3 和 5D_2 到基态的跃迁的蓝色发射以及 5D_1 到基态跃迁的绿色发射。只有当 Eu^{3+} 浓度较高时, Eu^{3+} 离子之间才能发生交叉弛豫,一个 Eu^{3+} 离子发生 $^5D_J \rightarrow ^5D_{J-1}$ 弛豫,同时把释放的能量传递给相邻的另一个 Eu^{3+} 离子,使后者发生 $^7F_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁,从而能得到最强的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁发射。

图15 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}(0.001)$ 的发射和激发光谱

由于视觉函数分布和人眼对三种基色的响应的关系,因而荧光灯中所使用的各种发光材料的用量不同,红色发光材料用量最大,占 60~70%(重量),绿色发光材料占约 30%(重量),蓝色发光材料用量最少占 <10%(重量)。红色和绿色材料中所分别使用的荧光纯级 Eu_2O_3 和 Tb_4O_7 也是稀土原料中含量较少和价格最昂贵的。因此人们近年来最关心研究和开发红色和绿色发光材料,但是迄今尚未见在开发新的红色发光材料方面有大的突破,只是在改进 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 的粒度分布,提高其发光强度,改善发光稳定性方面有一些进展。例如在合成焙烧时添加一些碱土金属硼酸盐 MB_4O_7 ($\text{M}=\text{Ca, Sr, Ba}$),可以降低焙烧温度,增大平均粒径到 5.0~6.2 μm ,提高发光强度 3~6%。焙烧时添加一些 SiO_2 或 Al_2O_3 也可以提高发光强度 10%等。

1.3.3. 特种荧光灯用发光材料.

作为照明光源的荧光灯,人们总是希望它的显色指数愈大愈好。所谓显色指数是表示与日光下相比较,一个光源对被照射物体外观颜色所产生的效果。以晴天、中午、北向的自然光下的显色指数为 100 作基准。普通荧光灯由于光谱中缺少 590nm 以上波长的红色成分,同时又含有较多的汞蒸气光谱的蓝色辐射,所以在光源下看物体的颜色就有些失真,特别是观看带有红色的物体时,失真更甚。可以设想如果有一种既能发射波长为 480~500nm 蓝绿色光谱、又能吸收紫蓝色的汞辐射的发光材料,用于制灯,就可以提高灯的显色指数。实际上已经有几种能满足这些要求的 Eu^{2+} 激活的发光材料,例如: $\text{Sr}_6\text{P}_5\text{BO}_{20} : \text{Eu}^{2+}$, $\text{BaAl}_8\text{O}_{13} : \text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$, $2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 。它们的发射光谱带的峰值波长都是在 490nm 附近,它们的激发光谱都是波长介于 220~420nm 的很宽的带谱,因此既可以吸收汞辐