

灯用荧光粉与荧光灯
参 考 资 料

第 二 集

中国科学院长春物理所情报室

1984年3月

目 录

1. 铝酸盐基质晶格荧光粉特性 (J.L.Sommerdijk等)..... (1)
2. 铕激活的碱金属硼酸盐荧光粉 (村上胜夫等) (18)
3. 铕激活的卤磷酸盐荧光粉及其应用 (田屋明等) (25)
4. 钆激活的磷酸盐荧光粉 (竹原武司等) (26)
5. 铅激活的碱金属硼酸盐荧光粉 (W. H. M. M. van de Spijker 等)
..... (30)
6. 照明工程学会批准的荧光灯寿命检测方法..... (34)
7. 荧光灯烤管时着色引起的荧光粉老化 (成田一夫) (39)
8. 用不同成份涂层的荧光灯(J.W.Ter.Vrugt等)..... (48)
9. 关于灯用荧光粉的散射系数 (成田一夫) (58)
10. 三基色荧光灯用稀土荧光粉 (成田一夫等) (59)
11. 高效荧光灯 (L.E.Vrenken) (65)
12. 三基色荧光灯 (成田一夫等) (70)
13. 三基色荧光灯粉组配实例..... (75)
14. 荧光灯用混合粉参考文献题录..... (76)

铝酸盐基质晶格荧光粉特性

J. L. Sommerdijk, A. L. N. Stevels
(荷兰飞利浦照明灯具厂)

摘 要

借助于荧光粉可以把低压汞放电灯的紫外辐射转换成可见光,其目标是既有高流明效率又有好的显色性。传统卤粉的最大流明效率约为80lm/W左右,其显色性的改善常常伴有流明效率的下降。但如果选用蓝、绿、红三种发光颜色的荧光粉混合,使其有适当的强度比,每种粉又都有相当窄的发射光谱范围,则有可能同时获得好的显色性和高流明效率。在已研制的这种灯用荧光粉中,铝酸盐可以作为蓝、绿色发光粉的基质材料。本文给出了这些新型铝酸盐荧光粉特性的一些基础研究成果,提供了对此类荧光粉的量子效率以及各种发光中心之间能量传递的全面而深入的了解。

引 言

在兼顾光色和光效的一类新型荧光灯中,有三种荧光粉:红粉、蓝粉和绿粉^[1]。红粉是广泛用于彩电显象管的三价铕激活的氧化钇,蓝粉和绿粉是由飞利浦公司照明部研制的掺稀土铝酸盐^[2]。其中有些铝酸盐荧光粉特别适用于荧光灯,它们的优点是:发射光色纯正,抗水银放电侵蚀,而且,用于三基色灯时有高的光输出。

我们的研究主要关心的是铝酸盐晶格中 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 离子的基本特性,即 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 离子的单掺杂或者是与 Tb^{3+} 或 Mn^{2+} 的组合。图1说明了这些荧光粉提供了把紫外辐射转换成可见光的某些可能性。

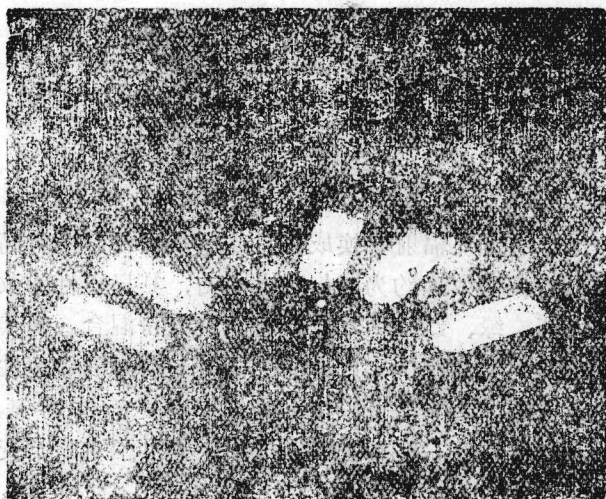
已经发现,铝酸盐晶格结构对荧光粉有显著的影响,因此,我们将首先从本文所要讨论的两类铝酸盐基质晶格的结构着手,随后将讨论某些荧光粉及与其特性有关的背景^[3]。

在铝酸盐晶格中, Eu^{2+} 离子常常有一蓝发光带,事实上,这就是上述荧光灯中所用蓝成分的 Eu^{2+} 激活的铝酸盐荧光粉。但是,在某一特殊的基质晶格中, Eu^{2+} 也能发射紫外光。通常,铝酸盐晶格中的 Ce^{3+} 发紫色光,但在某些情况下,也可以看到蓝色发射。在所论及的 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 荧光粉中,我们将要探讨决定发光颜色的有关因素以及发光效率对温度和浓度的依赖关系。

Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 吸收的紫外辐射能量不仅使其本身可以产生光发射,而且也可以把能量传递给故意掺杂到晶格中的其它离子,然后再由它们发出光来。能量也可以传递到无辐射中心,这一过程显然是最不需要的。有意义的是, $(\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ce}^{3+})$ 的能量可以传递给 Tb^{3+} 或 Mn^{2+} 离子,这些离子本身不能足够地吸收紫外辐射。这样,在 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 离

子的本征发光和把能量传递给 Tb^{3+} 和 Mn^{2+} 离子发光之间存在着竞争。在能量传递的情况下， Mn^{2+} 离子有时也发射红光。我们在周密地考虑上述荧光灯用绿粉中 $Ce^{3+}-bT^3$ 组合的性质后，将会发现，对于这种组合的特性会给出一个很合理的解释。

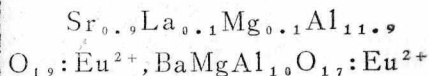
图1 本文所研究的某些灯用



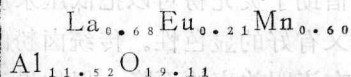
荧光粉

从左至右:

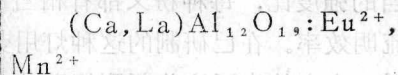
两种蓝粉



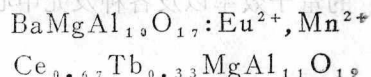
一种红粉



一种蓝绿粉



两种绿粉



基质晶格的晶体结构

我们所研究的荧光粉有两类基质晶格，其中一类的通式为 $Me^{2+}Me_{11}^{3+}O_{19}$ ，另一类为 $Me^+Me_{11}^{3+}O_{19}$ 。 Me^{2+} 和 Me^+ 离子的直径与 O^{2-} 离子是可以比较的。 Me^{3+} 主要是铝离子，它的直径小得多并且位于两个氧离子之间的间隙位置。

当用不同价态的离子取代一价或二价大阳离子时，则必须通过其它替代来补偿。为使大阳离子电荷的明显偏差得到补偿，也可出现化学计量比上的偏差，这也就意味着将偏离理想的晶格结构。

通式为 $Me^{2+}Al_{12}O_{19}$ 的铝酸盐晶体结构称为磁铅石结构，这种结构由第一次发现的磁铁铅矿石 $PbF_{12}O_{19}$ 而得名。 $Me^+Al_{11}O_{19}$ 则属于 β -氧化铝型结构，这种结构是在 $NaAl_{11}O_{19}$ 矿中第一次发现的，此矿石原被认为是氧化铝的变型。在铁氧体中也发现了这两种结构^[4]，已经证实，在对这些铁氧体的X-射线衍射研究方面，长期积累的经验^[5]对确定上述荧光粉的结构是很有意义的。

如图2所示，这两种结构中的元胞均由被薄的中间层隔开的尖晶石块结构组成，在尖晶石块中只有氧离子和铝离子。这两种结构的区别完全在于这些中间层中离子的不同排列。在磁铅石结构中，中间层是由氧离子和大阳离子紧密装填排列所构成，其中大阳

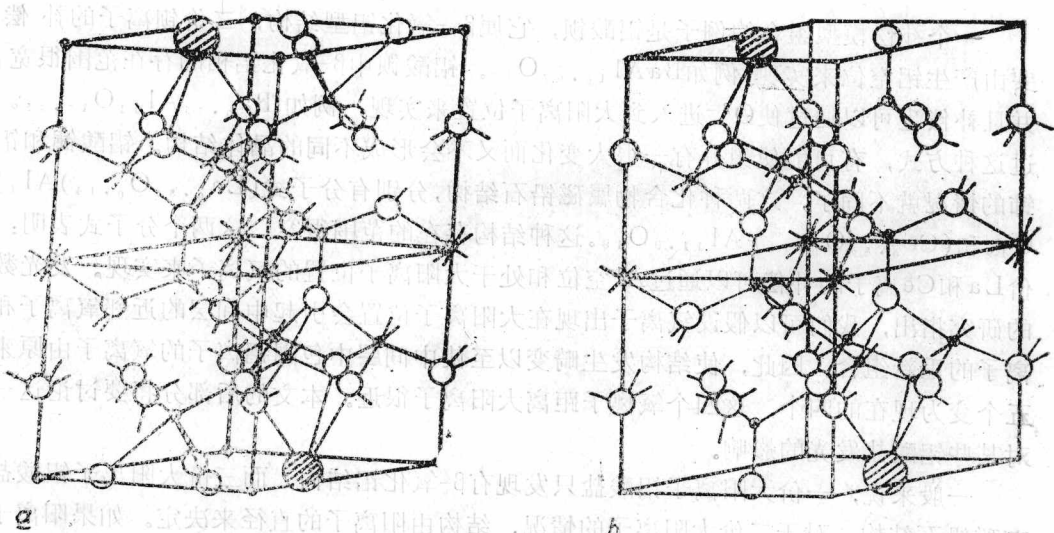


图2 磁铅石结构(a)和 β -氧化铝结构(b),这两种情况所示的都是半个元胞;全元胞由这部分相对于上(或下)平面的镜面反射来获得〔部分取自 C.A.Beevers and M.A.S. Ross, *Z. Kristallogr.*, 97, 59 (1937)〕

离子在这一层中形成一六角晶型。在这类结构的中间层中也含有几个铝离子。在 β -氧化铝结构中,中间层相当空,每个元胞仅含有一个大阳离子和一个氧离子。

作为激活剂而掺入到荧光粉中的稀土离子可以占有铝酸盐晶格中间层的大阳离子的位置。我们现在所考虑的 Mn^{2+} 离子和 Mg^{2+} 离子位于铝离子的位置,我们所研究的铝酸盐中 Al^{3+} 离子的位置具有不同的类型。含 Mn^{2+} 荧光粉的发光性质在很大程度上取决于 Mn^{2+} 离子所占据的那些位置的情况。

早就注意到,大阳离子的价态实际上是可以高于理想结构的价态的。通过掺入 Mg^{2+} 离子来补偿过剩电荷,则这些 Mg^{2+} 离子将占据晶格中 Al^{3+} 离子的位置。对于加 O^{2-} 离子补偿的情况,这些多余的 O^{2-} 离子将进入中间层并占据大阳离子的位置。表I概括了各种可能的补偿途径。

表 I 为补偿本文所论及的铝酸盐中甚高价大阳离子的各种可能反应

反应方程式	例子
$Me^{2+} + Al^{3+} \rightarrow Me^{3+} + Mg^{2+}$	$CeMgAl_{11}O_{19}$
$Me^{+} + Al^{3+} \rightarrow Me^{2+} + Mg^{2+}$	$BaMgAl_{10}O_{17}$
$Me^{+} \rightarrow Me^{2+} - \frac{1}{3} Al^{3+}$	$BaAl_{10.67}O_{17}$
$Me^{+} \rightarrow \frac{3}{4} Me^{2+} + \frac{1}{4} O^{2-}$	$Ba_{0.75}Al_{11}O_{17.25}$

一个补偿模型组合的例子是铝酸钡，它属 β -氧化铝型结构，二价钡离子的补偿主要由产生铝空位来实现，例如 $BaAl_{1.0..67}O_{1.7}$ 。铝酸钡中 β -氧化铝相的存在范围很宽，并且补偿也可以通过使 O^{2-} 进入到大阳离子位置来实现，例如 $Ba_{0.75}Al_{1.1}O_{1.7..25}$ 。通过这种方式，有可能使组分有一很大变化而又不会形成不同的晶体结构。铝酸镧和铝酸铈的情况就不同了，这两种化合物属磁铅石结构，分别有分子式 $(La_{0.86}O_{0.14})Al_{1.1}O_{1.9}$ 和 $(Ce_{0.86}O_{0.14})Al_{1.1}O_{1.9}$ 。这种结构存在的范围很窄。这两个分子式表明：三价La和Ce离子的补偿可以通过Al空位和处于大阳离子位置的氧离子来实现。发光数据的研究指出，我们可以假设氧离子出现在大阳离子位置会引起中间层的近邻氧离子和铝离子的重新组合。因此，使结构发生畸变以至使中间层中包围铝离子的氧离子由原来的五个变为现在的四个，这四个氧离子距离大阳离子很近。本文的后部分将要讨论这一点对某些铝酸盐发光的影响。

一般来说，一价大阳离子铝酸盐只发现有 β -氧化铝结构，而三价大阳离子铝酸盐只有磁铅石结构。对于二价大阳离子的情况，结构由阳离子的直径来决定。如果阳离子相当小，如 Ca^{2+} ，则仅发现有磁铅石结构；而如果阳离子相当大，如 Ba^{2+} ，则只看到 β -氧化铝结构。 Sr^{2+} 和 Eu^{2+} 离子处于中间状态；属于哪类结构取决于小阳离子（指Mg-译注）。尽管这两种结构非常类似，然而它们之间的可溶性很小。所以会出现相分离，如 $SrAl_{1.2}O_{1.9}-SrMgAl_{1.0}O_{1.7}$ 系统。

实际上，各种激活剂离子在两种铝酸盐晶格中的可溶性是产生上述结果的直接起因。 Eu^{2+} 离子能够占据这两类基质晶格； Ce^{3+} 离子明显地倾向于磁铅石结构而不易溶于 β -氧化铝相； Tb^{3+} 离子很小，它可以占据磁铅石晶格，但几乎不能掺入 β -氧化铝晶格； Mn^{2+} 易于进入 β -氧化铝晶格；只当有足够多的三价大阳离子存在时， Mn^{2+} 才能进入磁铅石晶格。

Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 的发光

在几乎所有的情况下 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 的发光均起源于 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁（图3）。 $5d$ 轨道位于离子的外壳层并强烈地受最近邻环境的影响，因此，有关的能级位置变化十分显著。周围离子的热振动以及晶格结构的局部变化使其发光光谱不是由锐线构成而是相当宽的带。由于各种基质晶格之间的晶场的差别，使得这些发光带紧紧地依赖于基质晶格。

如上所述，铝酸盐中 Eu^{2+} 的发光主要是蓝色，而 Ce^{3+} 离子发射的主要是长波紫外。如果光输出足够高，则 Eu^{2+} 的发射可直接用于照明，而 Ce^{3+} 离子只能以敏化剂的形式用于照明光源，它与适当的激活剂离子组合，经由能量传递过程使激活剂离子发出可见光。除了 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 离子的“正常”发射，在某些铝酸盐中也发现了别的发射，例如，在某一特殊的基质晶格中， Eu^{2+} 离子在长波紫外有线状发射。在另一些基质晶格中， Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 离子与近邻氧离子之间产生强烈的相互作用，在这种情况下 Eu^{2+} 会给出绿色发光，而 Ce^{3+} 则有蓝色发射。

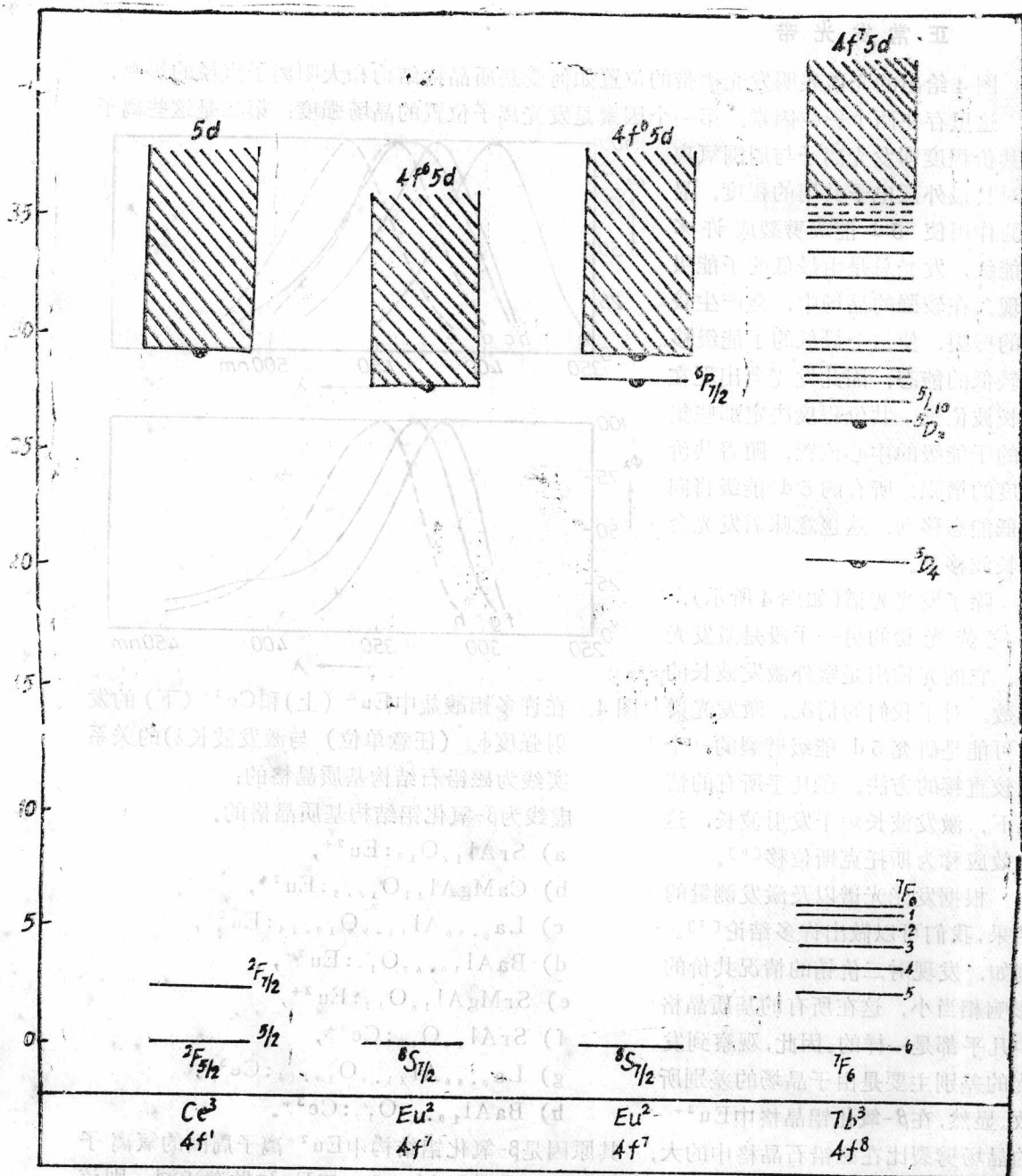


图3 氧化物基质晶格中 Ce^{3+} , Eu^{2+} 和 Tb^{3+} 的能级图

水平线表示锐的4f能级；阴影部分代表 $4f^{n-1}5d$ 态形成的能带；画半园点的能级为可以看到发光的能级。而 Eu^{2+} 有两种情况：一种为起源于 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁的发光带；另一种情况为起源于 $6P_{7/2}$ 能级的附加的发射级；只有在晶场劈裂使得 $4f^65d$ 带底高于 $6P_{7/2}$ 能级时，第二种情况才会发生。

正常发光带

图4给出的光谱表明发光谱带的位置如何受基质晶格结构和大阳离子直径的影响，这里存在两个影响因素：第一个因素是发光离子位置的晶场强度；第二是这些离子的共价程度即发光离子与周围氧离子对其最外层电子共用的程度。晶场的作用使5d能级劈裂成许多子能级，发光总是由最低的子能级实现。在较强的晶场中，会产生较大的劈裂，使这个最低的子能级移到较低的能态，因此发光会出现在较长波位置。共价程度决定那些集中的子能级的中心位置，随着共价程度的增强，所有的5d能级将向较低能态移动，这也意味着发光会向长波移动。

除了发光光谱(如图4所示)，研究荧光粉的另一手段是激发光谱，它的光输出是紫外激发波长的函数。对于我们的情况，激发光谱有可能是研究5d能级劈裂的一个比较直接的方法。在几乎所有的情况下，激发波长短于发射波长，这个效应称为斯托克斯位移^[6]。

根据发光光谱以及激发测量的结果，我们可以做出许多结论^[7]。例如，发现对二价铕的情况共价的影响相当小，这在所有的基质晶格中几乎都是一样的。因此，观察到发光的差别主要是由于晶场的差别所致。显然，在β-氧化铝晶格中Eu²⁺的晶场劈裂比在磁铅石晶格中的大，其原因是β-氧化铝结构中Eu²⁺离子周围的氧离子排列严重地不对称。如果具有β-氧化铝结构的BaMgAl₁₀O₁₇用Eu²⁺做激活剂，则该粉将发出恰好是450nm波长的光，这对于引言中所述的三基色荧光灯是非常合适的。

做为Eu²⁺激活剂荧光粉的铝酸镧基质La_{0.86}Al_{11.9}O_{19.14}和LaMgAl₁₁O₁₉，处于磁铅石和β-氧化铝结构这二者之间，晶体结构类似于磁铅石结构，而发光光谱却非常类似于β-氧化铝结构的荧光粉。其解释是铝酸镧中Eu²⁺离子占有三价阳离子的位置。由于Eu²⁺离子的正电荷太小，至使5d轨道扩张，从而离子周围的晶场将会对其施之以较

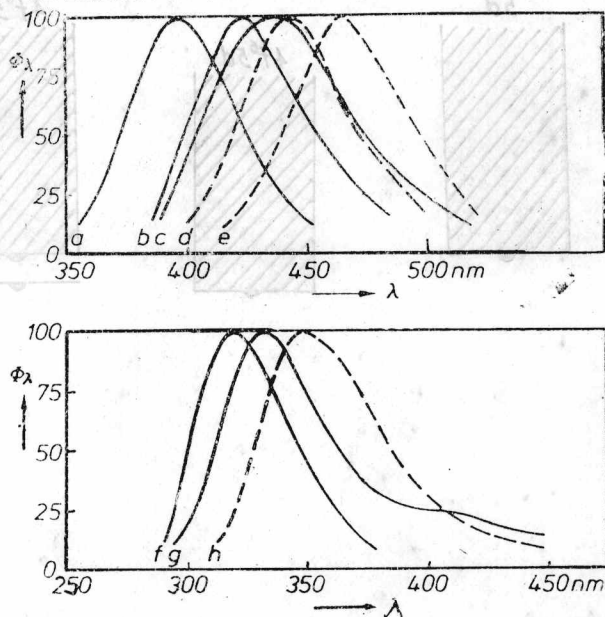


图4 在许多铝酸盐中Eu²⁺(上)和Ce³⁺(下)的发射强度 ϕ_λ (任意单位)与激发波长 λ 的关系
实线为磁铅石结构基质晶格的；
虚线为β-氧化铝结构基质晶格的。

- a) SrAl₁₂O₁₉:Eu²⁺,
- b) CaMgAl₁₁O_{18.5}:Eu²⁺,
- c) La_{0.86}Al_{11.9}O_{19.14}:Eu²⁺,
- d) BaAl_{10.67}O₁₇:Eu²⁺,
- e) SrMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺,
- f) SrAl₁₂O₁₉:Ce³⁺,
- g) La_{0.86}Al_{11.9}O_{19.14}:Ce³⁺,
- h) BaAl_{10.67}O₁₇:Ce³⁺.

强的影响。影响的结果是5d能级在激发光谱中的劈裂较大，以至于发光波长比预料之中的要长。

发射光谱也表明，大阳离子的直径影响Eu²⁺的发光波长。对于其它方面都相同的晶体结构来说，最大的阳离子给出最短波长的发光，这是由于Eu²⁺离子位置的晶场相当弱。阳离子直径的影响显然小于结构差别的影响。的确，大阳离子直径的影响在激发光谱中并没有完全显示出来。这也不是完全没有预料到的，因为结构的影响在这些光谱中的反应也相当小。

对于Ce³⁺激活的荧光粉，两种类型基质晶格的差别差不多和Eu²⁺荧光粉是一样的^[8]，然而其晶场劈裂却基本上小于Eu²⁺激活的荧光粉。这是由于Ce³⁺离子有较高的(正)电荷，5d轨道接近于原子核，所以它们受晶场的影响较小。

掺Ce³⁺铝酸盐的激发光谱表明这些(Ce³⁺)离子与基质晶格之间的共价键程度(不同)对5d能级群的中心位置有明显不同的影响。对于Ca或Sr激活的磁铅石型荧光粉，共价相互作用小，(5d能级)处于4f能级以上41000cm⁻¹；而对于Ce³⁺激活铝酸钡，这种相互作用相当强，因而这个距离较小，大约为38000cm⁻¹。

Eu²⁺ 离子的线状发射

近来的工作已经指出，对于Eu²⁺离子，除了上述4f⁶5d→4f⁷跃迁的带谱发射之外，当Eu²⁺掺入到某些基质晶格时，它也能发射线谱。这些谱线显然是由4f⁷的激发态到4f⁷基态的跃迁而产生的。我们早就发现，这些能态所对应的电子轨道都完全位于离子的内部，因此受基质晶格晶场的影响就小，据此，发射谱线就会很窄。这种发光的衰减时间相当长：几毫秒，而带状发射才几微秒。其原因是线状发射起源于“禁戒”跃迁，轨道的屏蔽使之很难通过晶场的影响来抵消这种禁戒作用。

在迄今所研究的铝酸盐中，SrAl₁₂O₁₉，是唯一观察到Eu²⁺的线谱发射的基质材料^[9]。如图5所示，在室温下，在发射带的短波边已经看到某些结构；在77K下，这个带几乎已消失而只留下了发射谱线。这些谱线只能够在SrAl₁₂O₁₉中观察到，但却不能够在其它铝酸盐中观察到，这是由于SrAl₁₂O₁₉的晶场相当弱，因此4f⁶5d能级的晶场劈裂很小，而能级图中相应的带底恰好位于4f⁷激发态以上。在所有其它铝酸盐中晶场劈裂要强得多，以至4f⁷能级被4f⁶5d带所交迭，而且由于带跃迁比线谱跃迁几率大得多，所以谱线消失。

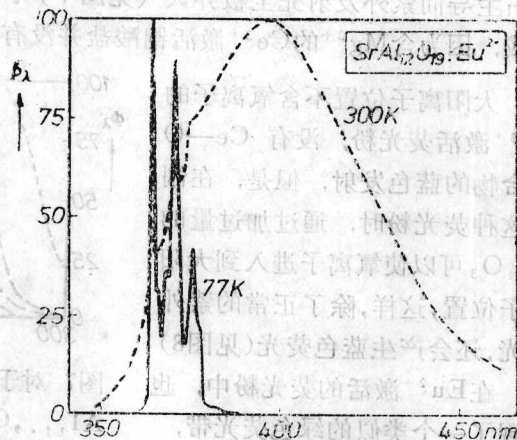


图5 Eu²⁺激活的SrAl₁₂O₁₉的发光光谱

实线——77K测量结果
虚线——300K测量结果

在有意义的温度范围内，线谱与带谱强度比。

$R = (r_l/r_b) \exp(\Delta E/kT)$ 式中， r_l 与 r_b 分别是 $4f^7 \rightarrow 4f^7$ 线状跃迁和 $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ 带状跃迁的几率。 ΔE 是最低 $4f^6 5d$ 能态与 $4f^7$ 发射态之间的能量差， k 是玻尔兹曼常数， T 是绝对温度，比值 R 作为 T 的函数的一个测量值约为 10^{-3} ，此时 ΔE 近似取 500 cm^{-1} 。(见图 6)

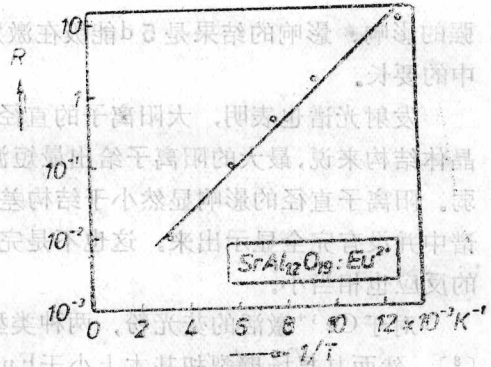


图 6 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ 的线谱与带谱强度比 R 与 $1/T$ 的关系曲线

与氧强相互作用中的 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 的发光

在 Ce^{3+} 激活的铝酸盐中，除了先前所述的紫外发射带，也观察到了 Ce^{3+} 的蓝带发射。图 7 表明 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_{0.05}\text{Al}_{11.9}\text{O}_{19.14}:\text{Ce}^{3+}$ 的这一结果。这个蓝带可归因于 Ce^{3+} 离子与邻近大阳离子位置的氧离子之间的强相互作用，这种相互作用我们在这里称其为“缔合物形成”(associate formation)，以使其与荧光粉中出现的其它相互作用明显地区分开。在低 Ce^{3+} 浓度，大约有总量子数的 16% 发射蓝光，与这个浓度无关。这就说明，在现有位置中 Ce^{3+} 离子的分布完全是随机的，而且随着全部 Ce^{3+} 离子接近于氧占据的大阳离子位置，确实存在着缔合物形成。在高 Ce^{3+} 浓度，能发射紫外光的自由 Ce^{3+} 离子被激发后，它向 $\text{Ce}-\text{O}$ 缔合物的能量传递是非常有效的，以至于使蓝色发光占主导而紫外发射完全被猝灭(见图 7)。显然，样品中 Mg^{2+} 离子妨碍了缔合物的形成，因为含 Mg^{2+} 的 Ce^{3+} 激活铝酸盐并没有蓝色发光。

大阳离子位置不含氧离子的 Ce^{3+} 激活荧光粉，没有 $\text{Ce}-\text{O}$ 缔合物的蓝色发射，但是，在制备这种荧光粉时，通过加过量的 Al_2O_3 可以使氧离子进入到大阳离子位置，这样，除了正常的紫外荧光，还会产生蓝色荧光(见图 8)

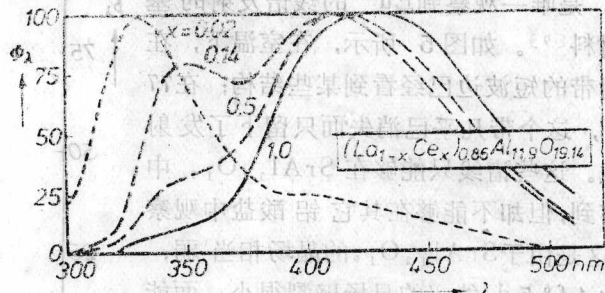


图 7 对于 x 的四个不同取值， $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_{0.05}\text{Al}_{11.9}\text{O}_{19.14}$ 的发射强度 ϕ_λ (任意单位) 与波长 λ 的关系。在低 Ce 浓度，仅有 Ce^{3+} 特征的紫外发光，在高浓度出现蓝色发射带，这是 Ce^{3+} 离子与周围近邻氧离子强相互作用的结果；而使紫外发光完全消失，是由于能量有效地传递到蓝色发光中心。

在 Eu^{2+} 激活的荧光粉中，也发现了一个类似的绿色荧光带，它也归因于缔合物的形成，与 Ce^{3+} 的情况唯一的区别是绿带的强度要弱得多，这是由于自由 Eu^{2+} 离子向 $\text{Eu}-\text{O}$ 缔合物传递的能量要比 Ce 小得多。

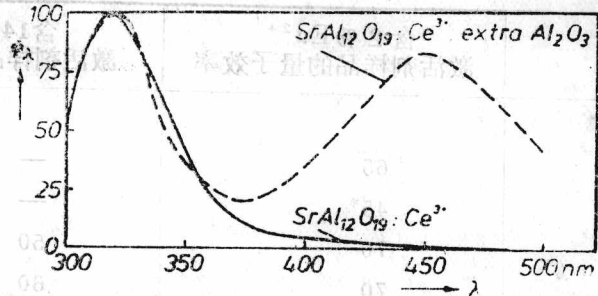


图8 两种Ce³⁺激活铝酸锶的发射光谱
 实线——基质中大阳离子位置不含氧离子
 虚线——基质中加过量的Al₂O₃,使氧离子出现在大阳离子位置;因此除了Ce³⁺离子的特征发射,还有蓝色发射,此蓝带发射起因于Ce³⁺同近邻氧离子之间的强相互作用

发 光 效 率

如前所述,在铝酸盐基质中掺入Eu²⁺和Ce³⁺可以得到由绿到紫外的各种发光颜色。甚至这样的情况也是可能的:选择了某种基质,实际就已经确定了其发射波长。但事实上,颜色不是唯一重要的量。制作一支好的灯,荧光粉必须有高的光输出,也就是说,紫外吸收和发光量子效率都必须是很高的。掺激活剂的基质晶格以及激活剂浓度对光输出有显著的影响。另外一点是荧光粉的光输出一般随着温度的升高而下降;这显然也是取决基质晶格。

现在,我们将略微详细地讨论一下影响荧光粉量子效率的各种因素。

表I 某些Eu²⁺或Ce³⁺激活荧光粉量子效率(%)的近似值(以250~270nm波长激发)

基 质 晶 格	含 2% Eu ²⁺ 激活剂样品的量子效率	含 14% Ce ³⁺ 激活剂样品的量子效率
磁铅石型		
CaAl ₁₂ O ₁₉	50	50
CaMgAl ₁₁ O ₁₈	—	50
SrAl ₁₂ O ₁₉	55	70
EuAl ₁₂ O ₁₉	20*	—
含三价大阳离子的磁铅石型		
Ce _{0.86} Al _{11.9} O _{19.14}	—	60*
La _{0.86} Al _{11.9} O _{19.14}	50	55
CeMgAl ₁₁ O ₁₉	—	60*
LaMgAl ₁₁ O ₁₉	60	60

基质晶格	含 2% Eu ²⁺ 激活剂样品的量子效率	含 14% Ce ⁴⁺ 激活剂样品的量子效率
β-氧化铝型		
SrMgAl ₁₀ O ₁₇	65	—
EuMgAl ₁₀ O ₁₇	45*	—
BaAl _{10.67} O ₁₇	70	50
BaMgAl ₁₀ O ₁₇	70	60

—: 不均匀或不发光样品

*: 太阳离子位置全由激活剂占据的样品

(不同于表头记载的含量)

基质晶格的影响

表II 给出在250~270nm波长激发下, 各种Ce³⁺和Eu²⁺激活荧光粉量子效率的一些近似值, 此激发波长范围包括低压汞放电的发射波长。无疑, 如果我们还记得某些情况下的最佳激发波长高于270nm的话, 那末, 可以说上述的效率还算是高的。

在β-氧化铝型BaMgAl₁₀O₁₇晶格中, Eu²⁺的发光带峰值位于450nm, 如前所述, 该波长很适合于三基色灯。这种粉的量子效率高, 对杂质不敏感, 同时受温度的影响又不很大。

浓度猝灭

Eu²⁺激活荧光粉的量子效率在高Eu²⁺浓度下会明显下降, 这种效应称为浓度猝灭。Ce³⁺激活荧光粉没有这种猝灭效应, 或者如果说有的话, 也只是微乎其微。对于Eu²⁺浓度猝灭的解释是: 随着Eu²⁺离子浓度增加, 激活剂离子间的能量传递稳定地增强, 这样, 在产生发光之前, 激发能量将经由晶格长程输运, 这就意味着, 比较容易到达那些会产生无辐射跃迁的晶格缺陷。在铝酸盐中, 发现Eu²⁺离子之间的能量传递非常有效, 至使在某些情况下, 甚至在低Eu离子浓度, 量子效率将由晶格缺陷的数目来决定。对于Ce³⁺, 激活剂离子之间的能量交换显然要无效得多, 因为这种激活剂的荧光粉不存在浓度猝灭或很小。

当少量的Mg²⁺离子进入SrAl₁₂O₁₇:Eu²⁺的Al³⁺离子位置时, 将产生缺陷并使发光强烈地猝灭。在较高Eu²⁺浓度, 产生效率的下降也是最大的, 因为这时Eu²⁺离子之间的能量传递是有很有效的。Mg的加入使正电荷减少, 因而有可能导致氧空位的引入。支持这一观点的一个证据就是: 当加入与Mg²⁺等量的La³⁺离子防止了氧空位产生时, 量子效率又几乎等于SrAl₁₂O₁₇:Eu²⁺。

图9说明, 鉴于SrAl₁₂O₁₇:Eu²⁺荧光粉强烈的浓度猝灭, 它一定含有本征缺陷。这也可由它具有好的能量传递这一点预料到, 因为能量很容易传到产生无辐射跃迁的缺陷。加入少量镧就可以使浓度猝灭显著下降, 而当基质是La_{0.67}Al_{11.33}O_{17.33}时, 几乎观察不到浓度猝灭。因此, 通过改变组分, 有可能使基质晶格中的缺陷状况得到改

善。一般说来，对于氧化物粉，这种状况是不多见的，通常由于作为基质晶格相的存在范围太窄，以致不允许缺陷状况有任何实质性的改变。图9也说明铝酸锶和铝酸镧的缺陷状况有着明显的不同。这似乎说明铝酸镧的中间层包含的附加氧原子能够阻止那些对效率有不利影响的晶格缺陷的产生。

由于铝酸镧和铝酸钡含有铝空位，所以 Mg^{2+} 离子的掺入将不会导致氧空位的产生。因此，这些铝酸盐中加入镁不会使其效率产生任何降低。恰恰相反，加入镁后，铝酸镧的效率还会略微高些。其原因是：当氧离子占据大阳离子位置时， Eu^{2+} 激活的荧光粉的效率略低些，而Mg加入到 $La_{0.9}Al_{1.1}O_{1.4}$ 中会部分地抵消这些氧离子。

热猝灭

多数情况下，荧光粉的发光强度会随着温度的升高而下降，这一效应称为热猝灭。这种猝灭是由在较高温度下的无辐射过程的热活化引起的，在很高温度时，猝灭最终将超过发光。对于实际应用的荧光粉，在正常的工作温度下，不应该有热猝灭发生。我们研究了主要与 Eu^{2+} 发光有关的热猝灭效应，发现这种效应也取决于基质晶格。例如，图10说明对于 β -氧化铝结构的基质， Eu^{2+} 发光的热猝灭温度要比磁铅石结构的高。

根据激活离子的“位形坐标”，已经给出一个热猝灭模型^[10]。这个模型说明，激活剂和周围环境之间的键越强，猝灭温度越高。在 β -氧化铝结构中， Eu^{2+} 离子与最近邻氧离子的键要比在磁铅石结构中的强得多。因此第一种情况的猝灭温度要比第二种情况的高是可以预料得到的。

表III也说明了实际上是如此，在表III中代表效率降低到相当于77K（液氮温度）时的50%的温度。由表III也看出，结构上的不同，从而键合强度上也不同，对热猝灭的影响要比其它大阳离子直径的差别对热猝灭的影响大得多。在热猝灭特性方面，铝酸镧基质晶格最接近于磁铅石结构。这里，

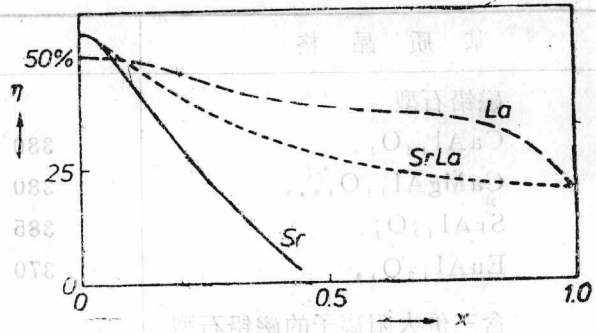


图9 某些 Eu^{2+} 激活铝酸盐的量子效率 η 与钕含量 x 的关系

纯 $SrAl_{12}O_{19}:Eu^{2+}$ 显示出强浓度猝灭；加入La则使浓度猝灭显著降低，这是由于它对晶格缺陷的影响

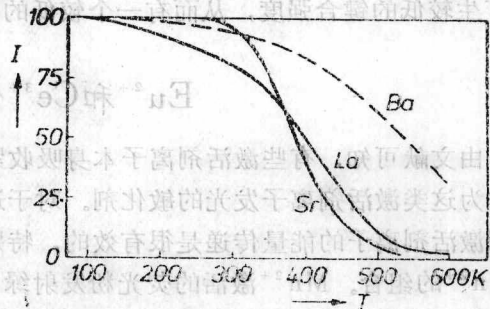


图10 一些 Eu^{2+} 激活的铝酸盐的总发光强度 I (任意单位)与温度 T 的关系

实线对应于具有磁铅石结构的铝酸盐荧光粉；虚线对应于 β -氧化铝结构的铝酸盐荧光粉。

表Ⅱ 一些Eu²⁺激活荧光粉的热猝灭温度T₅₀ (T₅₀是指效率被降低到77K时的一半时的温度)

基质晶格	T ₅₀ (K)
磁铅石型	
CaAl ₁₂ O ₁₇	380
CaMgAl ₁₁ O _{16.5}	380
SrAl ₁₂ O ₁₉	385
EuAl ₁₂ O ₁₉	370
含三价大阳离子的磁铅石型	
La _{0.96} Al _{11.9} O _{17.4}	400
LaMgAl ₁₁ O ₁₇	410
β-氧化铝型	
SrMgAl ₁₆ O ₁₇	575
EuMgAl ₁₆ O ₁₇	565
BaAl _{16.67} O ₁₇	535
BaMgAl ₁₆ O ₁₇	610

Eu²⁺ 离子代替一个三价La 离子，并且有两个相反的效果开始起作用。一方面，由于在含有大量的、取代了二价阳离子的三价阳离子的晶体中，有高的键合强度，因而 T₅₀ 必然是高的。另一方面，如前所述，Eu²⁺离子由于其有效负电荷而大大地膨胀，这必然会产生较低的键合强度，从而有一个较低的猝灭温度。

Eu²⁺和Ce³⁺作为敏化剂

由文献可知，有些激活剂离子本身吸收紫外辐射的能力不足，Eu²⁺和Ce³⁺离子可以作为这类激活剂离子发光的敏化剂。对于这里所涉及的铝酸盐基质也是这样，由敏化剂到激活剂离子的能量传递是很有效的，特别是对于Ce³⁺-Tb³⁺、Ce³⁺-Mn²⁺、Eu²⁺-Mn²⁺的组合。Mn²⁺激活的荧光粉发射绿色荧光带，适用于静电复印。Ce³⁺-Tb³⁺组合激活的荧光粉发射许多谱线，主要是绿色，可用于引言中所介绍的那种荧光灯中的绿色成分。这里，我们将讨论Ce-Tb和Eu-Mn的组合。

很早就注意到了，Ce-Tb粉必须含有较大量的相当昂贵的Tb方可给出高效绿色的Tb³⁺发射。仅从这一点考虑，就值得研究这种很有意义的粉的特性。

对于Ce-Mn和Eu-Mn组合，Ce³⁺和Eu²⁺离子处于中间层，中间层把尖晶石块彼此隔开。另一方面，Mn²⁺离子常常位于尖晶石块中，它不同于迄今所论及的所有粉的情况，那些粉的激活离子只能在中间层发现。这就意味着基质晶格结构对Eu-Mn和Ce-Mn荧光粉发光性质的影响要复杂得多。

Ce³⁺-Tb³⁺组合

这里介绍一种很有用的Ce³⁺-Tb³⁺组合荧光粉，它具有高量子效率和高光输出。这种化合物有一个低强度的Ce³⁺的紫外发射和一个高强度的Tb的绿色发射，其组分近似为Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl₁₁O₁₇。此粉含有大量的激活剂离子(Tb³⁺)，与其它粉相比，该粉具有有效的能量传递。百分之几的激活剂含量常常就足以获得最佳量子效率。对于这种Ce-Tb粉的不同特性，可以用晶体结构和能量传递机理方面的知识来解释^[11]。

首先让我们讨论一下Ce-Tb粉的几何结构；激活离子处于磁铅石基质晶格结构的中间层内。如图11所示，在中间层，大阳离子位置形成一六角晶格。该离子与其周围6个最近邻的距离为0.56nm；与6个次近邻的距离是近邻的 $\sqrt{3}$ 倍，等于0.97nm。不同中间层的大阳离子之间距离等于半个六角元胞常数，即大于1.1nm。我们假设Ce和Tb离子在中间层可利用的位置中是随机分布的。X-射线衍射对此没有给出任何信息，因为Ce和Tb的散射常数几乎相等。中子衍射虽能鉴别这两种离子，也不能揭示出分布的任何规则性。

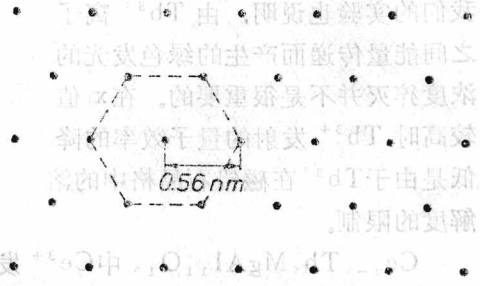


图11 Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl₁₁O₁₇磁铅石结构的薄中间层中大阳离子的六角排列

原则上，有两种方法可以使能量从敏化剂输运到激活剂离子：库仑相互作用或交换相互作用。直接交换相互作用只有在0.3~0.4nm距离的范围内才是可能的^[12]。对于我们的情况，由于敏化剂和激活剂离子之间最小的可能距离是0.56nm，所以认为这种能量传递是不大可能的。

对于库仑相互作用，能量传递是经由电场实现的，这种相互作用为相距很远的敏化剂和激活剂离子之间提供一种建立联系的手段。对于Ce³⁺的辐射跃迁，最有可能是偶极的跃迁，因为它是容许跃迁，而且有比Ce³⁺的四极子跃迁高得多的振子强度。Tb³⁺的激发跃迁可以是偶极跃迁，也可以是四极跃迁。选择规则使偶极跃迁成为禁戒，所以其振子强度很低且十分不同于四极跃迁。另外，理论计算表明，在Ce³⁺到近邻Tb³⁺离子的能量传递过程中，Tb³⁺的四极跃迁几率要比其偶极跃迁几率大得多^[13]。这个能量传递过程的几率也要比Ce³⁺自身辐射跃迁几率大得多。单独的Ce³⁺离子间的能量传递几率可忽略不计，因为，前面已提到，在只含Ce³⁺的荧光粉中不存在浓度猝灭。

现在，我们要推导出Ce-Tb粉中Ce和Tb发射效率与Ce³⁺和Tb³⁺浓度的关系的表达式^[11]。相距为R的Ce³⁺离子和Tb³⁺离子之间四极相互作用的能量传递几率正比于 $(1/R)^8$ ，这说明在中间层，次近邻间的能量传递可能比最近邻间的传递要小 $(\sqrt{3})^8$ 或81倍。不同中间层间的能量传递几乎不太可能，因为它们之间的距离很大(1.1nm)。由于上述原因，Ce³⁺-Tb³⁺粉中Ce³⁺的发射几率将由Ce³⁺离子最近邻不含有Tb³⁺离子的几率来确定，而Tb³⁺发射几率由Ce³⁺离子的最近邻至少含一个Tb³⁺离子的几率来确定。如果每个通式中Tb³⁺含量为x，则1-x就是Ce³⁺的含量，那么上述的两个几率

分别由 $(1-x)^6$ 和 $1-(1-x)^6$ 给出, 因为每个 Ce^{3+} 离子周围有6个可能由Ce或Tb所占据的最近邻位置。上述几率与x的关系曲线给出 $Ce_{1-x}Tb_xMgAl_{11}O_{19}$ 中Ce和Tb发射的量子效率的图象。图12所示的是量子效率与x的函数关系的计算曲线, 它与实验曲线符合得很好。我们的实验也说明, 由 Tb^{3+} 离子之间能量传递而产生的绿色发光的浓度猝灭并不是很重要的。在x值较高时 Tb^{3+} 发射的量子效率的降低是由于 Tb^{3+} 在磁铅石晶格中的溶解度的限制。

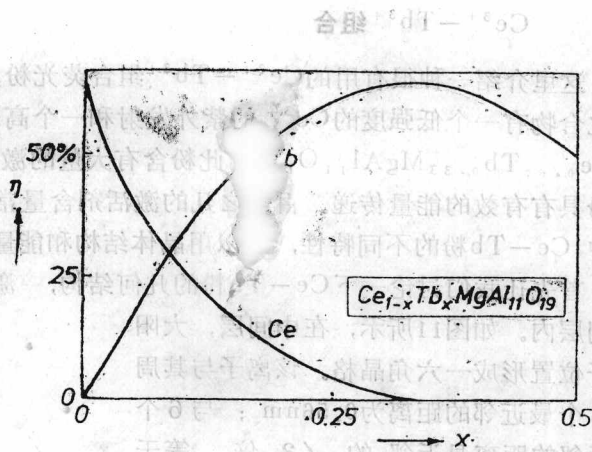


图12 $Ce_{1-x}Tb_xMgAl_{11}O_{19}$ 中 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 发光的量子效率 η 与 Tb 含量 x 的关系

$Ce_{1-x}Tb_xMgAl_{11}O_{19}$ 中 Ce^{3+} 发光的衰减时间 τ 与 x 的关系示于图13。初看起来, τ 基本上保持不变而Ce的发光量子效率却有明显的降低, 这似乎是令人费解的。除了激发态的辐射衰减, 效率的降低是由于无辐射衰减(能量传递到邻近的 Tb^{3+} 离子)竞争的可能性增大, 因此可以预期, τ 会变得较小^[14]。但是, 所观察到的行为证明, 与上述解释 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 发光量子效率与浓度关系时所用模型是完全一致的^[15]。为了弄清这一点, 我们把 Ce^{3+} 离子分为两组: 其最近邻最少有一个 Tb^{3+} 离子, 表示为 $I Ce^{3+}$; 最近邻无 Tb^{3+} 离子表为 $II Ce^{3+}$ 。如前所述, $II Ce^{3+}$ 离子不能把能量传递给 Tb^{3+} 离子, 因此唯一的可能是辐射衰减, 产生紫外发光, 其衰减时间与完全没有 Tb^{3+} 离子存在时的相同。对于 $I Ce^{3+}$ 离子, 能量传递给近邻 Tb^{3+} 离子的几率要比辐射衰减的几率大得多, 因此它们很难产生 Ce^{3+} 离子的发光, 当然也就谈不到对这个发光衰减时间的影响了。再有, τ 值不变反映了 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之间能量传递只能发生在最近邻之间。

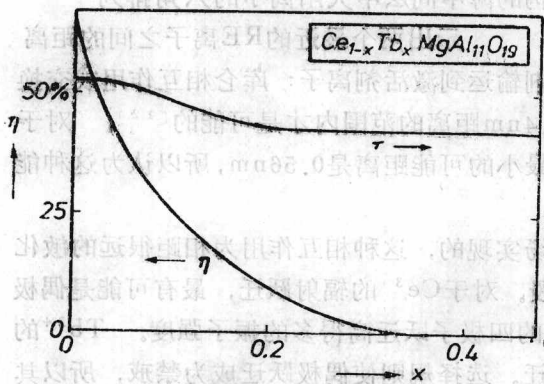


图13 $Ce_{1-x}Tb_xMgAl_{11}O_{19}$ 中 Ce^{3+} 发光的量子效率 η 和衰减时间 τ 与 Tb^{3+} 含量 x 的关系

$Ce_{1-x}Tb_xMgAl_{11}O_{19}$ 中 Ce^{3+} 发光的衰减时间 τ 与 x 的关系示于图13。初看起来, τ 基本上保持不变而Ce的发光量子效率却有明显的降低, 这似乎是令人费解的。除了激发态的辐射衰减, 效率的降低是由于无辐射衰减(能量传递到邻近的 Tb^{3+} 离子)竞争的可能性增大, 因此可以预期, τ 会变得较小^[14]。但是, 所观察到的行为证明, 与上述解释 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 发光量子效率与浓度关系时所用模型是完全一致的^[15]。为了弄清这一点, 我们把 Ce^{3+} 离子分为两组: 其最近邻最少有一个 Tb^{3+} 离子, 表示为 $I Ce^{3+}$; 最近邻无 Tb^{3+} 离子表为 $II Ce^{3+}$ 。如前所述, $II Ce^{3+}$ 离子不能把能量传递给 Tb^{3+} 离子, 因此唯一的可能是辐射衰减, 产生紫外发光, 其衰减时间与完全没有 Tb^{3+} 离子存在时的相同。对于 $I Ce^{3+}$ 离子, 能量传递给近邻 Tb^{3+} 离子的几率要比辐射衰减的几率大得多, 因此它们很难产生 Ce^{3+} 离子的发光, 当然也就谈不到对这个发光衰减时间的影响了。再有, τ 值不变反映了 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之间能量传递只能发生在最近邻之间。

五、 $Eu^{2+}-Mn^{2+}$ 组合

在铝酸盐基质中, 也发现 Mn^{2+} 离子可以作为激活剂, 它能够占据基质晶格中 Al^{3+} 离子的位置。由文献给出的数据看到, 处于被氧四面体包围位置上的 Mn^{2+} 离子给出一个绿色荧光带; 而处于八面体包围位置上的 Mn^{2+} 离子则给出一个红色荧光带。这两种情况的发光都对应于 3d 能级间的跃迁。波长上的不同是由于晶场强度的不同。根据选择定则, 3d 能级间的跃迁是禁戒的, 这恰如 Tb^{3+} 离子的情况中的 4f-4f

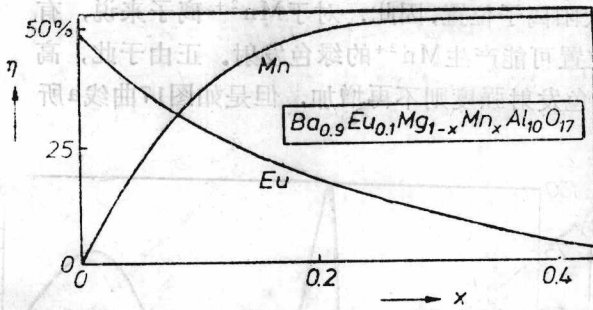


图14 $Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_{1-x}Mn_xAl_{10}O_{17}$ 中 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 发光量子效率 η 与 Mn 含量 x 的关系

几率。图14 说明含有 $Eu^{2+}-Mn^{2+}$ 组合 Ba-Mg 铝酸盐荧光粉的某些特性。这些粉显示出 Mn^{2+} 离子的绿色发光。随着 Mn^{2+} 离子浓度的增加, 绿色发射强度的增加是以降低 Eu^{2+} 的发射为代价的。

在 β -氧化铝结构的 Ba-Mg 铝酸盐中, 处于四面体包围位置的 Mn^{2+} 可以发绿色光, 它到大阳离子位置的距离为 0.35nm (图15)。显然, 处于这个距离, Eu^{2+} 到 Mn^{2+} 的能量传递几率很高, 甚至超过 Eu^{2+} 自身的辐射跃迁。在磁铅石结构中, 四面体包围的 Mn^{2+} 离子处于距离大阳离子很远很远的位置, 因此这种结构的荧光粉没有 Mn^{2+} 的绿色发光。在磁铅石结构中, 被氧八面体包围并靠近大阳离子的位置, 已证实未被 Mn 离子占据, 因为未能观察到这类位置 Mn 的红色特征发射。

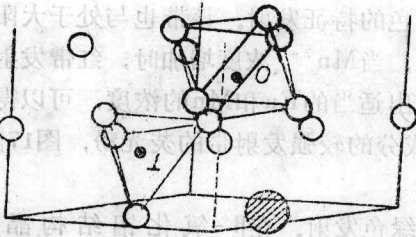


图15 β -氧化铝结构元胞上平面中一个大阳离子的周围环境

在近邻有两个小的阳离子位置, 分别处于氧离子的四面和八面包围之中。这些位置不仅可以被 Al^{3+} 离子占据, 而且也可以由已经掺入的任何 Mn^{2+} 离子所占据。绿色发光说明, Mn^{2+} 离子更倾向于占据四面体包围的位置。

跃迁。这说明, 对激发能量的吸收小因而发光强度也小。其结果, 含 Mn^{2+} 荧光粉的光输出由于敏化剂离子的掺入能够显著地得到改善。 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 离子都适于作为 Mn^{2+} 的敏化剂, 因为这两种离子的发光带与 Mn^{2+} 离子的激发带有足够的交迭^[16]。 Mn^{2+} 离子和 Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 离子之间发光竞争的结果也取决于这两种元素的浓度、晶格中敏化剂和激活剂离子之间距离、吸收和发射光谱, 以及能量传递过程中所包括的跃迁

几率。图14 说明含有 $Eu^{2+}-Mn^{2+}$ 组合 Ba-Mg 铝酸盐荧光粉的某些特性。这些粉显示出 Mn^{2+} 离子的绿色发光。随着 Mn^{2+} 离子浓度的增加, 绿色发射强度的增加是以降低 Eu^{2+} 的发射为代价的。

对于铝酸镧来说, 虽然其结构很接近于磁铅石, 但仍然观察到了 Eu-Mn 组合的绿色发射。这一结果似乎与氧离子的存在有关, 这些氧离子占据少数大阳离子位置以补偿三价镧离子。结果是, 在 Eu^{2+} 占据位置的最近邻, 被氧四面体包围的位置产生晶格畸变。图16所示是一种可能的结构, 从中可以看出 Mn^{2+} 离子倾向于占据这样的位置, 这在正常的磁铅石结构中尚未被发现。上述情况中的 Eu-Mn 距离很小 (0.32nm), 可能存在着甚至比 β -氧化铝结构中更有效的能量传递。在接近理想结构的铝酸盐中, 镧离子的引入也出现了四面体包围的 Mn 的位置 (由于大阳离子位置氧的存在)。例如, $SrAl_{12}O_{19}$ 中如果加入 La-Eu-Mn 的组合,