

稀土发光材料 及其应用

李建宇 编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

稀土发光材料及其应用

李建宇 编

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

稀土发光材料及其应用/李建宇编. —北京: 化学工业出版社, 2003.9
ISBN 7-5025-4798-3

I. 稀… II. 李… III. 稀土金属-应用-发光材料
IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 085488 号

稀土发光材料及其应用

李建宇 编

责任编辑: 孟 嘉

责任校对: 李 林

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 12 $\frac{1}{4}$ 字数 330 千字

2003 年 10 月第 1 版 2003 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4798-3 / TQ · 1820

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

由于稀土元素具有独特的电子层结构，稀土化合物表现出许多优异的光、电、磁功能，尤其是稀土元素具有一般元素所无法比拟的光谱学性质，稀土发光材料的应用格外引人注目。现在，只要谈到发光，几乎离不开稀土，稀土发光几乎覆盖了整个固体发光的范畴。稀土发光材料广泛应用于照明、显示和检测三大领域，形成了很大的工业生产和消费市场规模，并正在向其他新兴技术领域拓展。稀土化合物功能和应用技术的研究是 21 世纪化学的重要课题，发光是稀土化合物光、电、磁三大功能中最突出的功能，稀土发光材料是稀土研究的一个主攻方向。

稀土发光材料为人类创造了一个绚丽多彩的世界，同时由于其产品的高附加值，也给生产者带来巨大的经济效益。自 20 世纪 60 年代稀土氧化物实现高纯化以来，稀土发光领域相继出现重大技术突破，彩色电视荧光粉、三基色灯用荧光粉、医用影像荧光粉等的开发、生产和应用得到突飞猛进的发展。据统计，稀土发光材料中稀土的总用量不及稀土消耗总量的 4%，但其产值却占稀土应用市场总销售额的 41%，是稀土行业最热门的产业。

我国是稀土的资源和生产大国，无论是储量、产量，还是出口量，在世界稀土市场都占有举足轻重的地位。但是稀土新材料的开发和应用与某些发达国家相比，还存在一定差距。在我国，加速稀土功能材料应用的研究具有格外重要的意义。

随着稀土发光材料应用技术的飞速发展，不断出现大量研究成果，亟待人们去搜集、整理。编者深感这些资料的宝贵，较早就曾萌发将它们编写成书的想法，但是由于能力和精力所限，始终未敢轻易动笔。这次，下决心冒昧地编写此书，希望能为相关领域的工作人员提供一些有益的信息，以期为稀土事业的发展尽微薄之力。

在本书的编写过程中，得到许多热情的支持和帮助。北京大学施鼐教授对本书的编写提出了指导性意见。本校同仁顾红、薛卫星和于群承担了搜集、整理资料的繁重工作；本书第五章阴极射线显示技术与稀土荧光粉由顾红老师执笔；张颂培老师帮助通读、审阅书稿，并提出了宝贵意见。在此向他们表示感谢。

本书引用了大量参考文献，这些资料浸透着研究者或著者辛勤劳动的汗水，在此向他们表示敬意和谢意。由于编者知识水平有限，可能对他们所做工作的内涵理解不深，因此在表述时难免存在不妥或不足之处，敬请谅解。但是大家应能体会，编者的初衷和愿望是良好的，希望更多的人了解他们，了解他们的成果和成就，希望更多的人能在他们创造性劳动的启发下取得新的创造性成果，为我国的稀土事业增添新的光彩。

稀土发光材料涉及的应用领域较多，而且其中不少属于高技术领域，在编写过程中编者深感自己知识的贫乏，因此本书一定会有不当之处，希望有关专家和技术人员给予批评、指正。

编 者

2003年8月15日

于北京工商大学

内 容 提 要

本书较为全面地介绍了各类稀土发光材料的工作原理、特点,及其在照明、显示、显像、放射医学影像、辐射探测等领域的应用。详细介绍各应用行业对稀土发光材料的技术要求,典型稀土发光材料(包括灯用发光材料、长余辉发光材料、稀土有机配合物发光材料、阴极射线显示材料和平板显示材料等)的应用性能、合成方法,部分功能器件的制备工艺,以及研究进展等内容。

本书在简单说明稀土发光材料优异的光谱学性质与稀土独特的电子层结构及能级跃迁特性关系的基础上,注意突出体现其技术的实用性;在内容上对近些年受到人们关注的、发展迅速的长余辉材料、有机配合物发光材料和平板显示材料有所侧重;资料来源以2000年前后稀土发光材料的研究成果为主,技术新颖,并且注重对正在开拓的、具有潜在应用前景的新材料、新技术和新工艺的介绍。

本书可供发光材料应用领域的专业人员和从事发光材料研究、制造工作的专业人员参考;可为高等学校材料、化工、固体化学、应用化学、应用物理,以及电子信息等专业的学生开阔视野,拓宽思路,提供有益的信息。

目 录

第一章 稀土发光材料基本知识	1
第一节 稀土发光材料	3
一、固体的发光	3
(一) 固体发光与晶体内部结构	3
(二) 发光过程	4
二、稀土的电子层结构和光谱学性质	5
(一) 稀土元素基态原子的电子层构型	5
(二) 镧系元素的价态	6
(三) 镧系元素的光谱项	6
(四) +3 价镧系元素离子的能级	9
(五) 稀土离子的能级跃迁及光谱特性	11
三、稀土发光材料的优点	14
四、稀土发光材料的分类	14
第二节 光与颜色	16
一、可见光与人眼的视觉特性	16
(一) 可见光的波长范围	16
(二) 人眼的视觉特性和光谱光视觉函数	16
二、彩色光的三基色原理和色度图	19
(一) 彩色光的三基色原理	19
(二) CIE 色度图	21
参考文献	22
第二章 灯用发光材料	24
第一节 气体放电光源与稀土发光材料	25
一、低压汞灯	25
二、高压汞灯	29
三、金属卤化物灯	32

第二节 光源的性能和荧光粉的技术要求	34
一、光源的性能	34
二、灯用荧光粉的技术要求	37
(一) 荧光粉的一次特性	37
(二) 荧光粉的二次特性	38
第三节 低压汞灯用稀土荧光粉	40
一、低压汞灯用荧光粉的基本性能要求	40
二、紧凑型荧光灯用稀土三基色荧光粉	41
(一) 对稀土三基色荧光粉的要求	41
(二) 常用的稀土三基色荧光粉	42
(三) 三基色荧光粉的配比	59
三、紧凑型荧光灯的光衰问题	61
四、紧凑型荧光灯的成本问题	64
五、制灯过程中应注意的几个问题	65
六、特殊用途荧光灯用荧光粉	67
七、高显色性灯用荧光粉	70
第四节 高压汞灯用稀土荧光粉	72
一、高压汞灯用荧光粉的基本性能要求	72
二、常用的高压荧光灯用稀土荧光粉	73
第五节 荧光粉的涂敷	75
一、荧光粉的涂敷工艺	75
(一) 丁酯涂粉法	75
(二) 水涂粉法	76
二、涂层质量对荧光灯性能的影响	78
第六节 稀土金属卤化物灯发光材料	80
一、稀土金属卤化物灯的分类	80
二、稀土金属卤化物灯的发光特性	82
三、稀土金属卤化物灯的特殊性	83
四、对金属卤化物的要求	84
五、多组分稀土卤化物	86
六、稀土卤化物的络合物	88
七、稀土卤化物的制备	90
参考文献	90

第三章 长余辉发光材料	92
第一节 长余辉发光材料的技术进展	92
一、传统的硫化物长余辉材料	92
二、稀土激活的硫化物长余辉材料	93
三、稀土激活的碱土铝酸盐长余辉材料	93
四、稀土激活的硅酸盐长余辉材料	94
第二节 稀土激活的硫化物长余辉材料	95
一、 $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉	96
二、 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}, \text{Er}^{3+}$ 红色荧光粉	97
三、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 红色荧光粉	98
第三节 稀土激活的碱土铝酸盐长余辉材料	101
一、概述	101
二、稀土激活的碱土铝酸盐长余辉材料的发光机制	103
(一) 空穴转移模型	103
(二) 位型坐标模型	105
三、稀土激活的碱土铝酸盐的余辉衰减	106
四、材料发光特性与化合物结构和组成的关系	107
(一) 碱土铝酸盐基质对材料发光的影响	107
(二) 激活离子对材料发光的影响	120
(三) 辅助激活离子对材料发光的影响	122
五、合成方法	123
(一) 高温固相反应法	124
(二) 溶胶-凝胶法	127
(三) 燃烧法	134
(四) 电弧法	136
(五) 水热合成法	137
第四节 稀土激活的硅酸盐长余辉材料	139
第五节 稀土长余辉发光材料的应用	140
一、发光塑料	142
二、发光陶瓷	143
三、发光搪瓷	145
四、发光玻璃	147
五、长余辉玻璃陶瓷	148

参考文献	151
第四章 稀土有机配合物发光材料	154
第一节 稀土有机配合物的光致发光	154
一、稀土配合物的发光与稀土离子的电子跃迁	154
(一) f-f 跃迁	154
(二) f-d 跃迁	155
二、Antenna 效应	156
三、发光稀土配合物的有机配体	157
(一) 配体-稀土离子的能量传递效率	157
(二) 配体结构对配合物发光效率的影响	159
(三) 配体对稀土离子光谱结构的影响	160
(四) 常用的有机配体	161
(五) 第二配体	166
四、低价态稀土配合物发光材料	169
五、稀土离子微扰配体的发光	170
第二节 金属离子的引入对稀土配合物发光的影响	171
一、非荧光稀土离子的荧光增强效应	171
(一) 荧光增强机制的探讨	172
(二) 不同非荧光离子的影响	177
(三) 非荧光稀土离子相对含量对发光强度增强幅度的影响	178
二、化学混合配合物中铕、铽离子之间的影响	178
三、机械研磨混合配合物中铕、铽离子的相互作用	180
第三节 稀土聚合物发光材料	180
一、掺杂型稀土聚合物发光材料的制备	181
二、键合型稀土聚合物发光材料的制备	182
(一) 稀土离子与含配位基团的聚合物发生作用	183
(二) 稀土离子同时与高分子配体和小分子第二配体作用	184
(三) 以小分子稀土配合物单体与其他单体共聚	185
第四节 稀土掺杂型发光配合物	188
一、配合物基质中的低浓度稀土发光	188
二、其他金属离子的共掺杂	190
第五节 发光稀土配合物的应用	192
一、防伪商标	193

二、在生命科学中的应用	193
(一) 时间分辨荧光免疫分析	193
(二) 稀土荧光探针	196
三、光能转换薄膜	196
(一) 光能转换薄膜的研究现状	197
(二) 存在的问题及可能的解决措施	198
(三) 对 Eu(III) 配合物光转换剂光谱性质的评价	201
第六节 稀土配合物发光材料研究中的新兴技术	204
一、稀土配合物发光材料的微波合成	204
二、纳米发光稀土配合物	206
三、稀土杂化发光材料	207
(一) 非分子水平的杂化发光材料	207
(二) 分子水平的杂化发光材料	211
参考文献	211
第五章 阴极射线显示技术与稀土荧光粉	214
第一节 信息显示技术及其器件	214
一、信息显示技术	214
二、显示技术的分类	215
三、显示器件的基本性能要求	216
第二节 阴极射线管显示技术与稀土荧光粉	218
一、阴极射线管显示技术	218
二、阴极射线荧光粉	219
三、阴极射线管显示技术与稀土荧光粉	221
(一) 彩色电视荧光粉	221
(二) 投影电视荧光粉	226
(三) 终端显示器用荧光粉	228
第三节 几种稀土 CRT 荧光粉	229
一、红色荧光粉	229
二、绿色荧光粉	242
三、蓝色荧光粉	251
参考文献	252
第六章 平板显示技术中的稀土发光材料	254
第一节 场发射显示材料	255

一、场发射显示技术	255
(一) 场发射显示技术	255
(二) FED 器件的结构	256
(三) FED 器件荧光屏的制作	257
二、FED 荧光粉	258
(一) FED 荧光粉的工作条件、存在的问题及解决措施	258
(二) 稀土 FED 荧光粉	260
(三) 新型 FED 稀土荧光材料的探索	260
第二节 等离子体显示材料	266
一、等离子体显示技术的发展及稀土发光材料的地位	266
(一) 等离子体显示原理	266
(二) 等离子体显示的技术发展	267
(三) 等离子体显示的技术优势	268
(四) 稀土发光材料——彩色 PDP 荧光粉的主体	269
二、彩色 PDP 结构	270
(一) 彩色交流 PDP 的基本结构	270
(二) 彩色直流 PDP 的基本结构	271
(三) 荧光粉涂层	272
三、彩色 PDP 荧光粉	274
(一) 对 PDP 三基色荧光粉的性能要求	274
(二) 常用的三基色荧光粉	276
(三) 三基色荧光粉的组合	282
四、PDP 荧光粉的光衰问题	282
(一) 工序劣化	284
(二) 历时劣化	285
第三节 无机电致发光材料	286
一、无机粉末电致发光材料	287
(一) 粉末交流电致发光材料	287
(二) 粉末直流电致发光材料	288
二、无机薄膜电致发光材料	289
(一) 交流薄膜电致发光 (ACTFEL) 器件的结构和原理	290
(二) 彩色显示薄膜发光层的制作	291
(三) 稀土 TFEL 材料	294

(四) 陶瓷厚膜电致发光器件	297
第四节 稀土配合物有机电致发光材料	300
一、有机电致发光的有关知识	300
(一) 有机电致发光的发展和稀土配合物 OEL 材料的潜在 优势	300
(二) 有机电致发光的基本原理和器件的结构	302
(三) 有机 EL 与无机 EL 的区别	309
(四) OEL 彩色显示屏技术	310
二、稀土配合物 OEL 材料及其器件	312
(一) 稀土配合物 OEL 材料的发光机制	312
(二) 稀土配合物 OEL 材料的分子结构与器件的性能	313
(三) 成膜性能的改善	321
参考文献	328
第七章 稀土发光材料与 X 射线影像技术	331
第一节 稀土 X 射线增感屏	332
一、稀土 X 射线增感屏的优点	333
(一) X 射线增感屏用荧光粉的要求	333
(二) 稀土 X 射线增感屏的优点	334
二、X 射线增感屏的结构、性能和分类	335
(一) 增感屏的结构	335
(二) 增感屏的主要性能	335
(三) 增感屏的分类	336
三、几类主要的 X 射线增感屏用稀土荧光粉	337
(一) 稀土激活的卤氧化钨	337
(二) 铈(II) 激活的碱土氟卤化物	338
(三) 稀土激活的稀土硫化物	341
(四) 稀土激活的稀土钽酸盐	342
第二节 用于 CT 探测器的稀土荧光体	344
一、CT 探测器对 X 射线荧光体的要求	344
二、常用的 CT 探测器荧光体	345
第三节 X 射线影像存储与再现技术和光激励发光材料	347
一、计算 X 射线摄影系统	349
(一) X 射线摄影系统的原理、结构和应用	349

(二) X 射线影像板的优点	350
二、X 射线影像光激励发光材料	351
(一) 对 X 射线影像 PSL 材料的要求	352
(二) X 射线影像 PSL 荧光体的特征	352
(三) 稀土 PSL 材料	353
三、PSL 材料及其影像板存在的问题	355
参考文献	356
第八章 其他稀土发光材料	357
第一节 稀土闪烁体	357
一、闪烁体的应用	357
(一) 闪烁体在高能物理领域中的应用	357
(二) 闪烁体在核医学领域中的应用	359
二、稀土闪烁体	361
(一) 闪烁晶体	362
(二) 陶瓷闪烁体	366
(三) 闪烁玻璃	368
第二节 上转换发光材料	369
一、上转换发光现象及其应用	369
二、上转换发光的机制	371
三、上转换材料	374
(一) 掺杂离子	374
(二) 基质材料	375
参考文献	379

第一章 稀土发光材料基本知识

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 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钷，17 种稀土元素全部被分离出来，整整用了 150 年的时间。

由于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 3~5 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，能级跃迁通道多达 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^[1]。

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 30 000 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 电子的跃迁特性，使稀土成为巨大的发光宝库，从中可发掘出更多新型的发光材料。

稀土发光材料具有许多优点：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，使稀土化合物成为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，并正在向其他新兴技术领域扩展^[2]。

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变为稀土生产大国。目前，无论是储量、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，应该清醒地看到，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，需要我们奋起迎头赶上。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是它的一个主攻方向^[3]。

第一节 稀土发光材料

一、固体的发光

发光是物体不经过热阶段而将其内部以某种方式吸收的能量直接转换为非平衡辐射的现象。某一固体化合物受到光子、带电粒子、电场或电离辐射的激发，会发生能量的吸收、存储、传递和转换过程。如果激发能量转换为可见光区的电磁辐射，这个物理过程称为固体的发光。世界上有许多发光物质，包括天然的矿物和人工合成的化合物，人工合成的发光材料已广泛地用于照明、显示和检测。发光材料是由基质（作为材料主体的化合物）和激活剂（少量的作为发光中心的掺杂离子）所组成，在一些材料中还掺入另一种杂质离子来改善发光性能。发光是一种宏观现象，但它和晶体内部的缺陷结构、能带结构、能量传递、载流子迁移等微观性质和过程密切相关^[1]。

（一）固体发光与晶体内部结构

晶体的基本特征是微粒按一定的规律呈现周期性排列。晶体内部原子间存在着较强的相互作用，这导致了原子能级的变化。这种变化主要表现为形成了许多相近能级组成的共同能级，它们在能量坐标上占有一定的宽度，称为能带。晶体的能带有价带和导带之分。价带对应于基态下晶体未被激发的电子所具有的能量水平，或者说在正常状态下电子占据价带。导带对应于激发态下晶体的被激发电子所具有的能量水平。被激发电子迁移到导带，可以在晶体内流动而成为自由电子。在价带和导带之间存在一个间隙带，晶体中的电子只能占据价带或导带，而不能在这个间隙带中滞留，故该间隙带称为禁带。

在实际晶体中，可能存在杂质原子或晶格缺陷，局部地破坏了晶体内部的规则排列，从而产生一些特殊的能级，称为缺陷能级。作为发光材料的晶体，往往有目的地掺杂杂质离子以构成缺陷能级，它们对晶体的发光起着关键作用。

发光是去激发的一种方式。晶体中电子的被激发和去激发互为