

环保材料生产及应用丛书

固体发光材料

孙家跃 杜海燕 胡文祥 编



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

环保材料生产及应用丛书

固体发光材料

孙家跃 杜海燕 胡文祥 编

化学工业出版社

环境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

固体发光材料/孙家跃,杜海燕,胡文祥编. —北京:
化学工业出版社, 2003. 7

(环保材料生产及应用丛书)

ISBN 7-5025-4531-X

I. 固… II. ①孙…②杜…③胡… III. 固体-发光
材料 IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 048697 号

环保材料生产及应用丛书

固体发光材料

孙家跃 杜海燕 胡文祥 编

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 赵媛媛

责任校对: 蒋宇

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
环境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

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 21½ 字数 583 千字

2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4531-X/X · 302

定 价: 46.00 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

出版者的话

材料是社会技术进步的物质基础与先导，现代高技术的发展更是紧密依赖于新材料的发展。

《环保材料生产及应用丛书》全面介绍了近年来我国环保材料，尤其是近年依据环保理念开发的先进材料的理论、生产、应用以及对于传统意义上的材料在节能、资源充分利用、绿色、生态化等意义上的改进和推广。

《环保材料生产及应用丛书》对于研究人员、工程技术人员、材料使用者有一定的参考、指导作用，也可为新产品开发和建厂提供帮助和有用线索。

《环保材料生产及应用丛书》在编写过程中力求突出以下特点：

(1) 先进性 把握环保与材料技术的前沿，从各方面介绍环保材料的理论、开发、生产、加工和应用，对于环保材料的生产应用具有指导作用；

(2) 实用性 对于各种材料及技术突出介绍其实用性内容，注重与生产、应用实际结合，突出科研成果的生产力转化；

(3) 全面性 材料涉及方方面面，不同领域，包括各种结构和功能材料如纺织、光学、生物医学、过滤、能源、印刷书写、造纸等，对我国的经济建设和可持续发展有重要的现实意义；

(4) 科学性 各作者均为其领域的专家，撰写的内容均为自己工作的多年积累，可信而实用价值高。

《环保材料生产及应用丛书》将陆续出版，希广大读者提出宝贵意见和建议，以利于丛书不断完善。

2003.6.

前 言

发光是一种奇特的现象，发光物质已成为人们日常生活中不可缺少的材料，广泛地应用于照明设备、彩色电视荧光屏和大屏幕彩色显示板、电脑显示器、X射线增感屏（用于医院胸透或机场安检）、X射线断层扫描（CT）医疗诊断技术和荧光免疫检测分析等诸多方面。此外，发光材料也用于冶金（金属材料或容器的 γ 射线探伤无损检测系统中的荧光屏或闪烁体）、农业（捕杀棉铃虫的黑光灯）、医疗卫生（健康射线灯，用作放射疗法检测系统的闪烁体）、国防（示波器和雷达显示屏，用于红外线夜视的上转换材料）、市容建设（具有夜明效果的长余辉材料和电致发光材料）、核能物理（核辐射探测系统的闪烁体）和高能物理（高能粒子检测系统的闪烁体）等领域。但是，目前国内有关发光方面的书籍却很少。对于许多初次涉足此领域的读者，缺少一本有关发光基础理论及其应用的通俗性书籍；而对从事此领域研究工作的技术人员，又缺少一本能够较为全面地反映目前国内外发光领域研究进展状况的综述性书籍。基于上述考虑，我们编写了此书。

本书较为全面地综述了最近十几年来国内外发光领域出版和发表的非常优秀的著作、论文和研究报告，尤其是美国新泽西州立拉特格斯大学的 R. C. Ropp 教授（*The Chemistry of Artificial Lighting Devices*, Elsevier Sci. Publ., New York & Amsterdam, 1993）、荷兰乌得勒支大学德拜理工学院的 G. Blasse 教授和德国慕尼黑西门子研究中心的 B. C. Grabmaier 教授（*Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994）、加拿大麦克马斯特大学材料科学与工程物理系的 A. H. Kitai 和印度工程技术学院材料科学研究中心的 R. P. Rao 教授、美国加利福尼亚大学利弗莫尔分校的劳伦斯-利弗莫尔实验中心的 M. J. Weber 教授等知名学

者的研究成果。深入浅出地介绍了发光过程的基本概念、基础理论和应用前景。众所周知，发光研究是一个涉及凝聚态物理、分子光谱、配位化学、无机功能材料、固体化学等众多领域的综合性学科，本书力求反映现代发光材料研究领域的崭新面貌。通过本书若能激发读者对发光材料的浓厚兴趣，鼓舞他们加入到这一研究领域，或者引导生产和使用发光材料的工程技术人员了解目前国内外发光材料领域的研究进展，包括新材料、新技术、新工艺、新应用以及新的研究手段，编写此书的目的就达到了。

本书共 18 章。第 1 章绪论，介绍发光现象和发光物质的基本常识，适合于初次涉足此领域的读者阅读。第 2 章量子力学基础与原子光谱项，在内容选材上注意突出实用性，力求简明扼要，避免烦琐的纯理论推导，注重给出重要的结论，为本书所用。第 3 章至第 6 章较为系统地介绍了发光过程所涉及的原理和机制。首先介绍发光中心吸收能量达到激发态（第 3 章：发光物质吸收激发能量的方式），然后介绍返回基态的几种可能性（第 4 章：始于激发态的辐射跃迁发射；第 5 章：无辐射跃迁；第 6 章：能量传递与输运）。这部分力求通俗简洁，一些更深层次的内容和数学处理过程读者需要查阅本书给出的参考文献。第 7 章至第 18 章重点介绍发光材料的制备与应用，即发光离子的探针作用（第 7 章）、灯用荧光粉（第 8 章）、荧光灯粉的制备（第 9 章）、碱土金属硫化物荧光粉的制备和热释发光（第 10 章）、阴极射线荧光粉（第 11 章）、X 射线荧光粉及其积累技术（第 12 章）、高能射线闪烁体及其脉冲计数技术（第 13 章）、长余辉材料（第 14 章）、上转换材料及发光机理（第 15 章）、电致发光材料（第 16 章）、稀土固体激光体料（第 17 章）以及其他发光材料（第 18 章）。其中第 14 章介绍的长余辉材料是目前国内热点研究课题，主要是结合我们近期的研究工作，介绍长余辉材料的发光机理、制备工艺及其应用。把荧光灯粉的制备方法单独作为一章，完全是考虑到这种材料的应用极为广泛，在照明与显示材料中占有重要的地位。

荷兰乌得勒支大学德拜理工学院的 G. Blasse 教授和美国新泽

西州的 R. C. Ropp 教授，长期以来一直致力于固体发光领域的研究工作，并已取得卓越的成果。他们及其研究伙伴的工作接触发光领域前沿，始终受到我国发光领域工作者的关注。早在 20 世纪 80 年代初，中国科学院的石春山研究员曾将 G. Blasse 教授的《The physics and chemistry of phosphors activated by rare earths》译成中文介绍给中国读者。在当时，这篇富有影响力的综述文章，对于丰富读者固体发光基础理论知识起到了重要的作用。本书以相当大篇幅介绍了 G. Blasse 和 R. C. Ropp 等人近年来的最新研究成果，以飨读者，相信会对读者有所帮助。

多年来我们围绕稀土离子固体发光材料开展了一些研究工作。曾主持并完成了国家自然科学基金委、国家教育部和北京市教委等多项课题，并获得令人满意的研究成果，其中多种颜色的非放射性长余辉材料 1998 年通过工业放大，实现成果转化。本书也介绍了我们的一些研究成果。我们衷心地希望本书能够帮助读者理解发光现象，设计新的方案，改进发光物质，研制出更多的新型高效发光材料。

我的学生刘洁、夏志国、肖昂和周威等在国外资料的收集汇总过程中作了大量工作，在此表示感谢。

孙家跃于北京

2003 年春

内 容 提 要

固体发光物质是凝聚态物理和功能材料学科的热点研究课题。本书参考了大量近期国内外无机固体发光材料领域的重要文献,全面、系统地介绍了它们的基本原理、技术特性、制备工艺和实际应用,充分反映了现代无机固体发光材料研究与制造领域日新月异的飞速发展状况。此外还介绍了新近问世的发光材料的制备方法和配方,以及这一领域中若干有待深入研究的课题,以引起读者的重视。

全书共 18 章,主要包括发光现象和发光物质的基本常识、量子力学基础与原子光谱项、发光物质吸收激发能量的方式、始于激发态的辐射跃迁发射、无辐射跃迁、能量传递与输运、发光离子的探针作用、灯用荧光粉、荧光灯粉的制备、碱土金属硫化物荧光粉的制备和热释发光、阴极射线荧光粉、X 射线荧光粉及其积量技术、高能射线闪烁体及其脉冲计数技术、磷光材料(长余辉发光材料)、上转换材料及发光机理、电致发光材料、稀土固体激光材料、其他发光材料等。选材新颖,内容详实,既介绍发光材料的性质,又注重它们在当前和未来的潜在用途。

本书是从事功能材料科学、凝固态物理学、稀土化学、无机化学、放射化学、高能物理、发光与显示等研究和教学工作的重要参考书,也可作高等院校相关专业的教材。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 发光物质的定义和分类	1
1.2 发光现象经历的物理过程	2
1.3 发光理论	5
1.4 应用	14
参考文献	18
第 2 章 量子力学基础与原子光谱项	20
2.1 微观粒子的运动特征	20
2.1.1 量子力学实验基础	20
2.1.2 实物粒子的波粒二象性	22
2.1.3 测不准原理	23
2.2 波动力学	23
2.2.1 量子力学中的算符	23
2.2.2 几率波与波函数	25
2.2.3 单电子粒子的薛定谔方程及其解	28
2.2.4 量子数的物理意义	29
2.2.5 波函数与电子云的图形	31
2.2.6 多电子原子的量子理论	36
2.2.7 基态原子核外电子排布的原则	40
2.3 原子光谱项	40
2.3.1 多电子原子的量子数	40
2.3.2 原子光谱项	43
2.3.3 一种快速求算等价电子光谱项的方法 ^[7,8,9]	46
2.3.4 洪特规则与电子跃迁选律	52
2.3.5 吸收光谱, 发射光谱和激发光谱	54
参考文献	54
第 3 章 发光物质吸收激发能量的方式	56

3.1	概述	56
3.2	基质晶格的影响	62
3.3	离子的能级图	66
3.3.1	过渡金属离子 (d^n) 的跃迁	66
3.3.2	具有 d^0 电子组态的过渡金属离子	71
3.3.3	稀土离子 ($4f^n$)	71
3.3.4	稀土离子 ($4f-5d$ 和电荷迁移跃迁)	74
3.3.5	具有 s^2 电子组态的离子	75
3.3.6	具有 d^{10} 电子组态的离子	76
3.3.7	其他类型的电荷迁移态跃迁	76
3.3.8	色心	76
3.4	基质晶格吸收	77
	参考文献	78
第4章	始于激发态的辐射跃迁发射	80
4.1	源于发光中心的跃迁发射	80
4.2	发光中心各论	85
4.2.1	碱金属卤化物的跃迁发射	85
4.2.2	稀土离子 (线状发射)	87
4.2.3	稀土金属离子 (带状发射)	97
4.2.4	过渡金属离子	103
4.2.5	d^0 配离子	105
4.2.6	d^{10} 离子	107
4.2.7	s^2 离子	108
4.2.8	U^{6+} 离子	113
4.2.9	半导体	113
4.2.10	交叉发光	119
4.3	余辉	120
4.4	热释发光	121
4.5	激励发射	122
	参考文献	125
第5章	无辐射跃迁	127
5.1	孤立发光中心的非辐射跃迁	128
5.1.1	弱偶合情况	131

5.1.2 中等偶合状态和强偶合状态	134
5.2 效率	141
5.3 高能发射的最大效率 ^[13]	142
5.4 光致电离和电子转移猝灭	144
5.5 半导体中的非辐射跃迁	147
5.6 几个相关的术语	148
参考文献	149
第6章 能量传递与输运	151
6.1 能量传输的定义	152
6.2 共振传递模型及其理论计算 ^[4,5]	152
6.3 异核发光中心间的能量传递	156
6.4 同核离子间的能量传递	160
6.4.1 弱偶合方式离子	160
6.4.2 中度偶合和强偶合方式离子	168
6.5 半导体中的能量传递	172
6.6 沸石微孔材料中 Ce ³⁺ 对 Tb ³⁺ 的敏化发光	173
6.6.1 Ce ³⁺ 对 Tb ³⁺ 的敏化发光	173
6.6.2 Ce ³⁺ -Tb ³⁺ 能量传递机理探讨	178
参考文献	179
第7章 发光离子的探针作用	180
7.1 固体材料中的荧光探针作用	180
7.2 Eu ³⁺ 和 Tb ³⁺ 作为荧光探针在生物分子研究中的应用 ^[15]	185
7.2.1 Eu ³⁺ 和 Tb ³⁺ 的配位环境	186
7.2.2 Eu ³⁺ 和 Tb ³⁺ 在溶液介质中的发光行为	187
7.2.3 激发态性质和能量传递	191
7.2.4 应用技术评述	199
7.2.5 用发射光学活性探测弱配合作用	201
7.3 吸附在层状硅酸盐材料表面的 Eu ³⁺ 和 Tb ³⁺ 的发光行为 ^[18]	206
7.3.1 吸收光谱	207
7.3.2 发射光谱	208
7.3.3 红外光谱	214
7.3.4 光谱数据的讨论	214
7.4 沸石基质材料中稀土离子光谱化学 ^[19]	219

7.4.1	沸石基质中稀土光谱研究的若干问题及其意义	219
7.4.2	沸石中稀土离子的存在状态及其光谱特征	228
7.4.3	Eu^{3+} 在 NaY 、 NaX 和 NaA 型沸石基质中的光谱特征 ^[23]	231
7.4.4	NaY 、 NaX 和 NaA 型沸石基质中 Tb^{3+} 的光谱特征 ^[25]	239
7.4.5	沸石基质中 Eu^{3+} 的还原及 Eu^{2+} 的稳定性 ^[26]	242
	参考文献	249
第 8 章	灯用荧光粉	251
8.1	荧光照明设备	251
8.2	灯用荧光粉的制备	255
8.3	光致发光材料	257
8.3.1	照明用灯用荧光粉	257
8.3.2	其他用途的灯用荧光灯粉	272
8.3.3	高压汞灯荧光粉	274
8.3.4	双光子发射荧光粉	277
8.4	制备荧光粉的一般方法	278
8.4.1	原料的选择与分析	278
8.4.2	配料	279
8.4.3	混料	279
8.4.4	焙烧	279
8.4.5	后处理工艺	280
8.4.6	洗涤	280
8.4.7	灯粉的质量评价	280
8.5	展望	281
	参考文献	283
第 9 章	荧光灯粉的制备	285
9.1	荧光粉原材料的制备	285
9.1.1	BaHPO_4 的制备	288
9.1.2	SrHPO_4 的制备	291
9.1.3	$\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备	293
9.1.4	$\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备	294
9.1.5	碱土金属碳酸盐的制备	295
9.1.6	CaHPO_4 的制备	298
9.1.7	CdO_2 和 ZnO_2 的制备	305

9.1.8	ZnS 和 $Zn_{1-x}Cd_xS_2$ 的制备	306
9.2	卤磷酸盐荧光灯粉的制备	309
9.2.1	$Ca_5(F, Cl)(PO_4)_3 : Sb, Mn$ 粉的配料与制备工艺	313
9.2.2	制备卤磷酸盐灯粉的设备	314
9.2.3	卤磷酸盐制备工艺	315
9.2.4	最佳工艺条件说明	320
9.2.5	卤磷酸盐类荧光灯粉的种类	328
9.2.6	$Sr_5F(PO_4)_3 : Sb$ 荧光粉的制备 (镉蓝)	329
9.3	其他荧光灯粉的制备	330
9.3.1	$Sr_2P_2O_7 : Sn$ 荧光粉的制备	331
9.3.2	$(Sr, Mg)_3(PO_4)_2 : Sn$ 荧光粉的制备	334
9.3.3	$(Sr, Zn)_3(PO_4)_2 : Sn$ 荧光粉的制备	336
9.3.4	$(Ca, Zn)_3(PO_4)_2 : Sn$ 荧光粉的制备	337
9.3.5	$Zn_2SiO_4 : Mn$ 荧光粉的制备	339
9.3.6	$CaSiO_3 : Pb, Mn$ 荧光粉的制备	342
9.3.7	$MgWO_4 : W$ 荧光粉的制备	345
9.3.8	$CaWO_4 : Pb$ 荧光粉的制备	347
9.3.9	$Ba_2P_2O_7 : Ti$ 荧光粉的制备	349
9.3.10	$CdBO_3 : Mn$ 荧光粉的制备	351
9.3.11	$Cd_5Cl(PO_4)_3 : Mn$ 荧光粉的制备	352
9.3.12	$Mg_4FGeO_6 : Mn$ 荧光粉的制备	354
9.3.13	$Mg_5As_2O_{11} : Mn$ 荧光粉的制备	356
9.3.14	$Y_2O_3 : Eu$ 荧光粉的制备	357
9.3.15	$YVO_4 : Ln^{3+}$ 荧光粉的制备	360
9.3.16	三基色荧光粉的制备	378
9.4	有特殊用途的荧光粉的制备	387
9.4.1	$BaSi_2O_5 : Pb$ 荧光粉的制备	387
9.4.2	$(Ba, Sr)_2(Mg, Zn)Si_2O_7 : Pb$ 荧光粉的制备	389
9.4.3	$Y_3Al_5O_{11} : Ce^{3+}$ 荧光粉的制备	393
9.4.4	$Sr_2P_2O_7 : Eu$ 荧光粉的制备	394
9.4.5	$YMg_2Al_{11}O_{19} : Ce^{3+}$ 荧光粉的制备	396
9.4.6	$MgGa_2O_4 : Mn^{2+}$ 荧光粉的制备	397
9.4.7	$Sr_3(PO_4)_2 : Eu^{2+}$ 荧光粉的制备	399

参考文献	401
第 10 章 碱土金属硫化物荧光粉的制备和热释发光	403
10.1 概述	403
10.2 材料制备方法	405
10.2.1 不同形式碱土金属硫化物的制备方法	406
10.2.2 碱土金属硫化物的性质	414
10.2.3 激活剂的掺杂	417
10.2.4 助熔剂的作用	418
10.3 热释发光	418
10.3.1 热释发光理论	419
10.3.2 实验过程	422
10.3.3 TL 曲线	425
10.3.4 TL 光谱	447
10.3.5 混合体系的 TL	447
10.4 讨论	449
10.5 应用	451
10.5.1 TL 辐射剂量测定	451
10.5.2 光激励发光辐射剂量测定	452
10.5.3 电致发光元件	453
10.5.4 阴极射线管	453
10.5.5 涂料	453
10.5.6 IR 传感器	454
10.6 总结	454
参考文献	455
第 11 章 阴极射线荧光粉	457
11.1 阴极射线管的原理和显像	457
11.2 阴极射线荧光粉的制备	461
11.3 阴极射线荧光粉	462
11.3.1 黑白电视机荧光粉	463
11.3.2 彩色电视机荧光粉	463
11.3.3 投影式电视机荧光粉	465
11.3.4 其他阴极射线荧光粉	468
11.4 展望	470

参考文献	471
第 12 章 X 射线荧光粉及其积量技术	472
12.1 概述	472
12.1.1 X 射线的产生及其性质	473
12.1.2 X 射线的吸收	474
12.1.3 早期的增感屏	476
12.1.4 X 射线影像光激励荧光屏	479
12.1.5 计算机智能化 X 射线断层扫描技术 (CT)	484
12.2 X 射线荧光粉的制备	487
12.2.1 粉末屏	487
12.2.2 陶瓷片	488
12.2.3 单晶体	490
12.3 材料	490
12.3.1 老式增感屏用荧光粉	490
12.3.2 光激励存储荧光屏用荧光粉	493
12.3.3 计算机智能化 X 射线断层扫描技术 (CT) 用荧光材料	497
12.4 粉末材料配方与制备工艺	500
12.4.1 X 射线增感屏用荧光粉	500
12.4.2 计算机智能化 X 射线断层扫描技术 (CT) 用荧光粉	504
12.4.3 X 射线荧光粉	505
12.5 展望	506
参考文献	507
第 13 章 高能射线闪烁体及其脉冲计数技术	509
13.1 致电离辐射与凝聚态物质之间的相互作用	509
13.2 闪烁体晶体的应用	512
13.3 材料制备 (晶体生长)	519
13.4 闪烁体材料	524
13.4.1 碱金属卤化物	524
13.4.2 钨酸盐	525
13.4.3 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO)	526
13.4.4 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$	527
13.4.5 CeF_3	529
13.4.6 其他的 Ce^{3+} 闪烁体及相关材料	532

13.4.7	BaF ₂ (交叉发光; 粒子识别)	532
13.4.8	其他交叉发光材料	534
13.5	展望	535
	参考文献	537
第14章	长余辉发光材料	540
14.1	长余辉材料发光原理	541
14.1.1	专用术语	541
14.1.2	二价镭离子激发态理论 ^[6]	545
14.1.3	激活剂发光机理	549
14.1.4	长余辉发光机理	554
14.1.5	浓度猝灭	558
14.2	金属硫化物系列	559
14.2.1	ZnS: X长余辉材料	559
14.2.2	CaS: X长余辉材料	561
14.3	掺杂放射性物质的发光材料	563
14.3.1	掺杂天然放射性物质的发光材料	564
14.3.2	利用人造β辐射体的发光材料	564
14.4	稀土铝酸盐系列	565
14.4.1	历史沿革	565
14.4.2	材料的应用开发研究	569
14.5	稀土硅酸盐系列 ^[33,34]	569
14.6	红色长余辉材料	571
14.6.1	红色长余辉磷光粉各论 ^[38,39]	572
14.6.2	各类红色长余辉磷光粉发光性能的比较	575
14.7	长余辉材料的制备方法	576
14.7.1	高温固相法	576
14.7.2	化学沉淀法	578
14.7.3	水热合成法	578
14.7.4	燃烧合成法	579
14.7.5	溶胶-凝胶法	579
14.8	超长余辉材料的应用	580
14.8.1	夜明塑料	580
14.8.2	夜明涂料	582

14.8.3	夜明油墨	583
14.8.4	夜明玻璃	584
14.8.5	夜明陶瓷	585
14.9	展望	586
	参考文献	587
第 15 章	上转换材料及其发光机理	590
15.1	上转换过程与上转换材料	590
15.1.1	上转换过程	590
15.1.2	上转换材料	592
15.1.3	总结	598
15.2	实例分析	600
15.2.1	样品制备和光谱测试	600
15.2.2	激发机理	600
15.2.3	实验结果讨论	602
15.3	粉末材料配方与制备工艺	605
	参考文献	609
第 16 章	电致发光材料	611
16.1	发光二极管和半导体激光器	613
16.2	高场电致发光	614
16.3	粉末材料配方与制备工艺	617
	参考文献	620
第 17 章	稀土固体激光材料	621
17.1	产生激光发射的基本原理	622
17.2	激光介质	627
17.2.1	气体	628
17.2.2	液体	629
17.2.3	固体	630
17.3	稀土固体激光材料研究和发展现状	635
17.3.1	传统 Nd:YAG 激光晶体的改进	635
17.3.2	新的发射波长的激光晶体	636
17.3.3	固体可调谐激光晶体	637
17.3.4	稀土光导纤维	638
17.3.5	自倍频激光晶体	639