

李光植 著

铕、铽离子掺杂的 核-壳结构发光材料

Core-Shell Structured Luminescent Materials
Doped with Europium, Terbium Ions



化学工业出版社

铕、铽离子掺杂的 核-壳结构发光材料

Core-Shell Structured Luminescent Materials
Doped with Europium, Terbium Ions

李光植 著



化学工业出版社

本书在全面介绍核-壳稀土发光粉的一般概念、研究方法和研究内容的基础上, 详细介绍了作者在该领域所取得的研究成果, 阐述了具有核-壳结构的氧化钆掺铈、钒酸钆掺铈、钼酸钙掺铈等发光体系的合成、结构和发光性质。

本书适合从事无机合成化学和材料化学研究的相关研究生和科研工作者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

铈、铽离子掺杂的核-壳结构发光材料/李光植著.
北京: 化学工业出版社, 2015. 6
ISBN 978-7-122-23330-1

I. ①铈… II. ①李… III. ①发光材料-研究
IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 049961 号

责任编辑: 李晓红
责任校对: 王素芹

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京京华虎彩印刷有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张 6¼ 字数 107 千字 2015 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

前言

稀土发光材料曾在发光学和发光材料的发展中起着重要的作用。近年来稀土发光材料正逐渐取代非稀土发光材料被广泛地应用在显示、照明、信息存储放大以及医学诊断等各个领域，在国民经济和人们日常生活中起着不可替代的作用。稀土发光材料的研究也成为发光材料研究的重点和前沿。过去的十年中，人们通过各种技术手段制备纳米、亚微米级的具有特定结构、光学和表面特性的核-壳结构的材料，这类材料有许多已经被用于涂料、电子、催化、分离、诊断等诸多领域。众多科学工作者之所以对制备核-壳结构的材料产生如此浓厚的兴趣，是因为通过功能化颗粒的表面可以对材料的力学、电学、光学、磁学等各种性质进行调控。例如：通过功能化的壳可以改变颗粒的表面电荷、表面反应活性，增强颗粒稳定性、分散性，使颗粒具有一定的光、电、催化特性；另外，通过颗粒表面包覆可以保护颗粒免受外来的化学、物理因素的影响。

本书在全面介绍核-壳稀土发光粉的一般概念、研究方法和研究内容的基础上，详细介绍了本人在该领域所取得的成果，阐述了具有核-壳结构的氧化钆掺铕、钒酸钆掺铕、钼酸钙掺铕等发光体系的合成、结构和发光性质。本书注意反映了学科前沿发展的动向和新成就，希望引起广大稀土发光研究者的关注。

在本书出版之际，感谢我的导师王荣顺教授和林君研究员，在他们谆谆教导下我获得了一定的进步和成果；感谢黑龙江省自然科学基金（B201219）和佳木斯大学重点学科经费资助；最后还要感谢给予我帮助的我院各位领导和同事。

希望本书的出版能对我国稀土发光材料的研究有一定促进作用。由于本人水平有限，难免有疏漏和错误之处，恳请各位读者批评指正。

李光植

2015年2月10日

目 录

第1章 绪论	1
1.1 发光概述	1
1.1.1 发光的基本原理	2
1.1.2 发光的分类	4
1.1.3 稀土发光材料的发展现状及其应用	6
1.2 核-壳结构材料	16
1.2.1 核-壳结构材料的研究现状	16
1.2.2 核-壳结构材料的性能研究	16
1.3 核-壳结构材料的制备方法	19
1.3.1 溶胶-凝胶法	20
1.3.2 模板法	21
1.3.3 自组装法	27
1.3.4 一步原位合成法	27
1.4 核-壳结构材料的表征方法	28
1.4.1 直接表征手段	28
1.4.2 间接表征手段	30
1.5 本课题研究的目的和意义	32
参考文献	32
第2章 核-壳结构 $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 材料	34
2.1 引言	34
2.2 $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 核-壳结构微球的制备与表征方法	35
2.2.1 微球的制备	35
2.2.2 表征方法	36
2.3 单分散 SiO_2 球形粒子的形成机理	37
2.3.1 水解机理	37
2.3.2 聚合机理	37
2.4 结构表征	38

2.4.1 XRD 分析	38
2.4.2 FT-IR 分析	39
2.4.3 XPS 分析	40
2.4.4 FESEM 分析	40
2.4.5 TEM 分析	41
2.5 荧光光谱分析	42
2.6 动力学特性	43
参考文献	44

第 3 章 核-壳结构球形 $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 发光粉

3.1 引言	46
3.2 $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 核-壳结构微球的制备	47
3.3 结构表征	49
3.3.1 XRD 分析	49
3.3.2 FT-IR 分析	50
3.3.3 FESEM 分析	50
3.3.4 TEM 分析	52
3.4 荧光光谱分析	53
3.5 动力学特性	54
参考文献	55

第 4 章 核-壳结构球形 $\text{SiO}_2@\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发光粉

4.1 引言	57
4.2 球形 SiO_2 表面包覆 $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米粒子的制备	58
4.3 结构表征	60
4.3.1 XRD 分析	60
4.3.2 FT-IR 分析	60
4.3.3 FESEM 及 TEM 分析	61
4.4 光致发光及阴极射线发光性能分析	63
4.4.1 光致发光	63
4.4.2 阴极射线发光	66
4.5 对 PL 和 CL 发光强度的调控	67
4.5.1 温度的影响	67
4.5.2 浓度的影响	69

4.5.3 涂覆次数(N)的影响	69
参考文献	70
第5章 核-壳结构球形 $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 发光粉	72
5.1 引言	72
5.2 球形 SiO_2 表面包覆 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 纳米粒子的制备	73
5.3 结构表征	74
5.3.1 XRD 分析	74
5.3.2 FT-IR 分析	75
5.3.3 FESEM 及 TEM 分析	76
5.4 光致发光性能分析	78
5.5 动力学特性	79
5.6 对 PL 发光强度的调控	79
参考文献	81
第6章 核-壳结构球形 $\text{SiO}_2@\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 发光粉	82
6.1 引言	82
6.2 $\text{SiO}_2@\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 发光粉的制备	83
6.3 结构表征	84
6.3.1 XRD 分析	84
6.3.2 TG-DTA 分析	84
6.3.3 FT-IR 分析	85
6.3.4 FESEM 及 TEM 分析	86
6.4 发光性质分析	88
6.4.1 光致发光特性	88
6.4.2 阴极射线发光	90
6.5 动力学特性	91
6.6 对 PL 发光强度的调控	91
参考文献	93

第 1 章

绪论

- 1.1 发光概述
- 1.2 核-壳结构材料
- 1.3 核-壳结构材料的制备方法
- 1.4 核-壳结构材料的表征方法
- 1.5 本课题研究的目的和意义

1.1 发光概述

发光是一种常见的现象，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）医疗诊断技术等诸多方面。此外，发光材料也可用于冶金（金属材料的 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）、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）以及高能物理（高能粒子检测系统的闪烁体）等领域。

当某种物质受到诸如光、外加电场或者电子束轰击等激发后，只要该物质不会因此而发生化学变化，它总要回复到原来的平衡状态。在这个过程中，一部分多余的能量会通过热或者光的形式释放出来。如果这部分能量是以可见光或近可见光的电磁波形式发射出来的，就称这种现象为发光。概括地说，发光就是物质在热辐射之外，以光的形式发射出多余的能量，而这种多余能量的发射过程具有一定的持续时间。

对于发光现象的研究，从对它的光谱的研究（斯托克斯定则，1852 年）开始到发光概念的提出（魏德曼，1888 年），人们只注意到了发光同热辐射之间的区

别，直到 1936 年，瓦维洛夫引入了“发光时间”这一概念（即余辉），并以此作为发光现象的另一个主要判据后，发光才有了确切的定义。发光现象具有两个重要特征：首先，发光是物体热辐射之外的一种“过量的”辐射，这种辐射的持续时间要超过光的振动周期；其次，在外界激发源对物体的作用停止后，发光现象还会持续一定的时间，称为余辉，这种持续的时间可能极短（小于 10^{-8} s），也可能很长（十几小时或更长）。

1.1.1 发光的基本原理

一般地，发光材料包括基质和发光中心（激活剂），如常见的红光材料 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ，其中 Y_2O_3 为基质， Eu^{3+} 为激活剂；有些基质本身含有发光活性中心，如 $CaWO_4$ 中的离子 WO_4^{2-} ， $YVO_4:Eu^{3+}$ 中的离子 VO_4^{3-} ，这些酸根离子本身可以发光。其发光过程如图 1-1 所示，即激活剂吸收激发光的能量变为激发态，然后又回到基态并发光。在从激发态回到基态的过程中，既存在辐射过程（R，发光），也存在非辐射弛豫过程（NR），后一种过程中，激发态的能量用于激发基质的振动，使基质的温度升高。因此，为了研制出高效的发光材料，应尽量提高辐射和非辐射返回基态能量的比率。

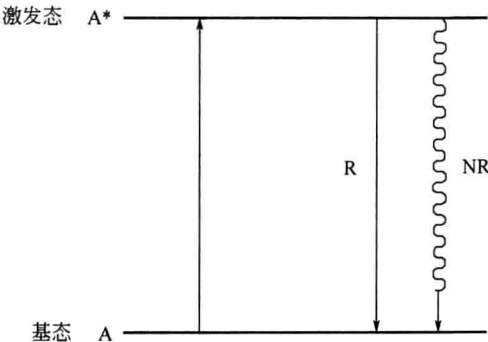


图 1-1 激活剂（A）离子的发光能级示意图

R—辐射回到基态；NR—非辐射回到基态

许多发光材料的发光过程要比图 1-1 所示的情况复杂得多，发光材料除包括基质和发光中心外，有时还包括能够吸收激发辐射的其它掺杂离子（敏化剂）。激发光并不仅仅被激活剂吸收，还可以被基质或掺入的第二种杂质离子（敏化剂）吸收，敏化剂（S）吸收激发辐射后，可以把能量传递给激活剂，能量再从激活剂的激发态回到基态产生发光，该过程的能级示意图如图 1-2 所示。例如，在 $LaPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$ 发光体中， Ce^{3+} 作为敏化剂，吸收能量之后

可将能量传递给激活剂 Tb^{3+} ，使 Tb^{3+} 离子产生绿光发射；有时基质本身也可以作为敏化剂，如在 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发光体中， VO_4^{3-} 离子可以被紫外光激发，然后将激发能传递给 Eu^{3+} 使其发光。激活剂经敏化后发生的能量传递过程可显著提高材料的发光性能，激活剂、敏化剂的掺入量一般低于基质中被取代离子的 10 mol%。

总之，在发光材料的发光现象中，发挥重要作用的物理过程有：

- (1) 通过激活剂、敏化剂或基质吸收能量的过程，即激发过程；
- (2) 激活剂发光；
- (3) 非辐射回到基态，此过程降低物质的发光效率；
- (4) 敏化剂与激活剂之间的能量传递过程。

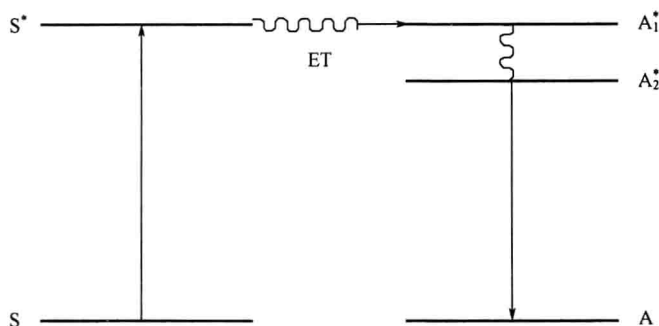


图 1-2 敏化剂-激活剂体系的激发、能量传递及发光过程的能级示意图

S, S*—敏化剂的基态和激发态；ET—能量传递过程；
A, A1*, A2*—激活剂的基态，激发态的高能级，激发态的低能级

一般的发光现象都是吸收光子的能量高于发射光子的能量，即发光材料吸收高能量的短波辐射，发射出低能量的长波辐射，服从 Stokes 规则。然而，还有一种发光现象恰恰相反：激发波长大于发射波长，这称为反 Stokes 效应或上转换发光现象。上转换现象最初发现于 20 世纪 40 年代，迄今为止，上转换发光材料只限于掺杂稀土离子的化合物，它属于光致发光范畴的多光子材料。上转换材料的发光机理是基于双光子或多光子过程，发光中心相继吸收两个或多个光子，再经过无辐射弛豫达到发光能级，由此跃迁到基态放出一个可见光子。为了有效实现双光子或多光子效应，发光中心的亚稳态需要有较长的能级寿命。图 1-3 简略地表示出了上转换过程的基本原理。该图给出的是某个激活离子的能级示意图，其中 A 为基态能级，B 和 C 为激发态能级；能级 C 和 B 之间能量差与能级 B 和 A 之间的能量差相等，若某一辐射的能量与上述能级差一致，则会产生激发，离子会从 A 激发到 B；如果能级 B 的寿命不是太短，则激发辐射可进一步将该离子从

B 激发到 C；最后就发生了从 C 到 A 的发射。

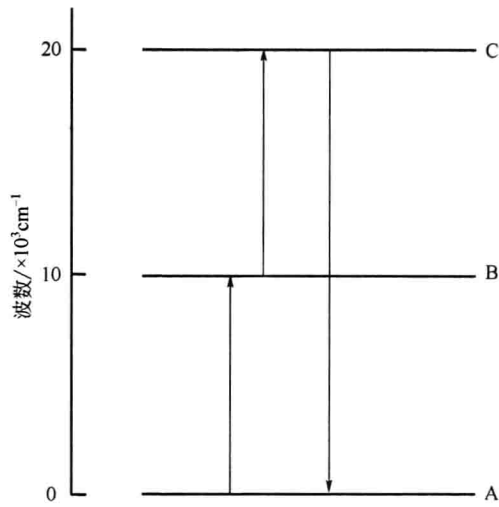


图 1-3 上转换发光的基本原理

1.1.2 发光的分类

各种发光现象可按被激发方式的不同分类为：光致发光、电致发光、阴极射线发光、X 射线及高能粒子发光、化学发光、生物发光和摩擦发光等。

(1) 光致发光

光致发光 (photoluminescence) 主要是利用光激发发光体引起的发光现象。由于这种激发源易于得到，用它制成的荧光光谱仪在评价材料的发光性能时最为常用。如上所述，光致发光大致经过吸收、能量传递与发射三个阶段。光的吸收和发射都发生于能级之间的跃迁，都经过激发态；能量传递现象也是由于激发态的运动产生的。

(2) 电致发光

电致发光 (electroluminescence) 是将电能直接转换成光能的现象。根据发光材料的不同，电致发光可以分为本征型电致发光和半导体型 p-n 结的注入式电致发光。前者的发光机理为：施主或陷阱中通过电场或热激发到达导带的电子，或者从电极通过隧穿效应进入材料中的电子，受到电场加速获得足够的能量，碰撞电离或激发发光中心，最后导致复合发光。后者的发光机理是：当半导体 p-n 结正向偏置时，电子（空穴）会注入到 p(n) 型材料区，这样注入的少数载流子会通

过直接或间接的途径与多数载流子复合而发光。

(3) 阴极射线发光

阴极射线发光 (cathodoluminescence) 是发光物质在电子束激发下所产生的发光。通常电子束激发时, 电子具有很高的能量, 大约为几千电子伏特, 甚至达到几万电子伏特。由于电子束的能量远远高于光致发光中光子的能量, 因而阴极射线发光的激发过程和光致发光有很大差别, 是一个很复杂的过程。一般认为, 高速的电子入射到发光物质后, 将离化原子中的电子, 并使其获得很高的动能, 成为高速的次级(发射)电子。而这些高速的次级电子又可以产生次级电子, 最终这些次级电子会激发发光物质而产生发光。

场致发射显示技术 (field emission display, FED) 属于低压阴极射线发光, 与阴极射线管 (cathode ray tubes, CRT) 的工作电压 (10~30 kV) 相比, FED 要求在低电压、高电流密度的环境下工作。FED 和 CRT 的相似之处都是由阴极发射电子, 电子在真空中被加速并撞击荧光屏而发光, 但是 CRT 中的电子源是热电子发射阴极, 而在 FED 中的电子源是大面积平面内微尖阵列组成的场致发射阴极。近年来, 由于场致发射显示技术已显示出具有超出现有的阴极射线管 (CRT) 和平板显示 (FPD) 的优点, 因而它作为新兴显示技术已成为真空微电子学和显示科技领域的研究热点。

在低电压、高电流密度的工作状态下, 荧光粉最易出现的问题是电流饱和效应及表面易烧伤而产生缺陷两个问题。因此, 对荧光粉的要求应满足: 低电压、大电流密度情况下的高效率、长寿命、无污染、高亮度。通过大量的研究工作, 人们认为理想的低压荧光粉还应具有足够的导电性以防止荧光粉表面带电, 采用以下几种方法可增加其导电性: ①使用电导较高或具有光电导的材料作为荧光粉的基质, 如: ZnO , SnO_2 等; ②将高导电材料混合于高阻阴极射线发光材料中或被覆于它们的表面, 如: $\text{ZnS:Ag+In}_2\text{O}_3$, ZnS:Cu+ZnO , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}+\text{SnO}_2$ 等; ③在绝缘的荧光粉中掺杂以获得高电导发光材料, 如: $\text{ZnS:Ag,Al}^{[1]}$ 。

人们对 FED 用荧光粉进行了大量的研究, 包括薄膜、粉体材料以及对传统的 CRT 用荧光体进行改性等^[2]。常用于 CRT 的含硫发光粉由于具有低的导电性及高电流密度下易于降解等缺点, 不再适用于 FED 技术^[3]。因此, 开发含氧无硫的发光粉是 FED 技术广泛应用的必然要求^[23,24]。作为一种宽带隙的半导体材料, 氧化锌 (ZnO) 用于发光方面具有较长的历史, 它是一种自激活发光粉, 具有许多优点, 如: 低脱气性、高电导性 (约 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)、低表面复合速率、

低激发电压、对阴极无害以及高电流密度下的稳定性等。 ZnO 的还原形式，常写成 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ ，可发出明亮的绿光发射，已证实是低压激发 FED 发光粉的理想候选材料^[4]。

(4) X 射线及高能粒子发光

在 X 射线、 γ 射线、 α 粒子和 β 粒子等高能粒子激发下，发光物质所产生的发光现象称为高能粒子发光。发光物质对 X 射线和高能粒子能量的吸收包括三个过程：带电粒子的减速；高能光子的吸收；电子-正电子对的形成。

(5) 化学发光

由化学反应过程中释放出的能量激发发光物质所产生的发光现象，称为化学发光。

(6) 生物发光

在生物体内，由于生命过程的变化，其相应的生化反应释放的能量激发发光物质所产生的发光被称作生物发光。

(7) 摩擦发光

摩擦发光是由于机械应力激发发光物质所引起的发光现象。

1.1.3 稀土发光材料的发展现状及其应用

1.1.3.1 稀土发光材料的发展概述

在实用的发光材料中，稀土离子掺杂的无机发光材料的应用是最广泛的。无机发光材料通常包括稀土离子和过渡金属离子掺杂的各种金属氧化物、金属硫化物、复合氧化物和无机盐等。随着现代科学技术的迅猛发展，发光材料已从简单的电致照明材料，发展成为可由阴极射线、X 射线、光、声、化学反应能、生化反应能和机械能等激发，被应用于超薄电视、微型监视器、高负荷荧光灯、等离子体显示、液晶显示、精密分析仪和探头等高科技领域的主导材料而渗透到人类生活的每个角落。稀土是一个巨大的发光材料宝库，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。稀土发光材料曾在发光学和发光材料的发展中起着重要的作用。近年来稀土发光材料正逐渐取代非稀土发光材料被广泛地应用在显示、照明、信息存储放大以及医学诊断等各个领域，在国民经济和人们日常生活中起着不可取代的作用。稀土发光材料的研究也成为发光材料研究的重

点和前沿,国内外的竞争非常激烈。而我国是稀土资源大国,在世界上已探明的稀土储量为 6200 万吨(以稀土氧化物计),其中中国稀土资源工业储量为 4800 万吨,占世界已探明资源的 80%^[5]。然而在过去的几十年里,我国长期处于廉价出口国的地位。因此,对于我国的化学工作者来说,充分利用和开发这种资源更显得尤为重要。

1.1.3.2 稀土发光材料的主要用途

稀土发光材料的优点是转换率高,可发射从紫外、可见直到红外各种波长的光,且物理化学性质稳定。同时稀土离子对光的吸收发生在内层 4f 电子的不同能级之间的跃迁,产生的吸收光谱谱线很窄,因此呈现出的颜色鲜艳纯正。自 1964 年 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 被用作荧光粉以来,稀土发光材料得到了迅猛的发展,大多数稀土元素或多或少地被用于荧光材料的合成,稀土发光材料已成为显示、照明、光电器件等领域中的支撑材料,并不断有新的稀土荧光粉出现。

目前,稀土发光材料主要用于彩电显像管、计算机显示器、照明、医疗设备等方面。稀土发光材料用量最大的是彩电显像管、计算机显示器、稀土三基色荧光灯、PDP 显示屏。下面就稀土发光材料的应用作简单介绍。

(1) 灯用发光材料

20 世纪 70 年代初, M. Koedam 等和 W. A. Thornton 先后用电子计算机对灯的光效和显色指数进行了最优化的探索,理论上导出低压汞灯中的四条可见区汞谱线加上 450 nm, 550 nm, 610 nm 各有一条窄线,可使灯的显色指数和光效同时提高。1974 年荷兰的 Verstegen 研制成了稀土绿粉 $(\text{Ce,Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (543 nm)、蓝粉 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ (451 nm) 和红粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (611 nm),从而使稀土三基色荧光灯的应用得以实现。由上述三种材料按一定比例混合,可以制成色温从 2300 K 到 8000 K 的各种荧光灯,显色指数大于 80,光效大于 80 lm/W。20 世纪 90 年代蓝光 LED 在技术上及产业化方面极大地推动和实现了白光二极管的发展,成为光电子、照明工程领域的又一重大成就。其中以发蓝光的 InGaN 芯片涂以发黄光的 Ce^{3+} 掺杂的 $(\text{Y,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ 的白光 LED 组合是当前发展的主流。目前,其光效已经大大超过白炽灯,期望将来能达到和超过荧光灯,有望成为第四代新照明光源,实现节能和绿色照明。可以断言,随着技术的发展,稀土发光材料在未来的照明领域将发挥越来越重要的角色。

(2) 阴极射线发光材料

彩电显像管和计算机显示器使用的稀土发光材料属阴极射线发光材料。CRT

(阴极射线管) 荧光粉是稀土在发光材料中最早的应用。彩电的普及和 PC 的蓬勃发展使这一经典的新材料高速增长, 目前仍有 7% 的年增长率, 但也面临着平板显示的挑战。彩电和彩显用荧光粉的工艺基本形成于 20 世纪 70 年代, 美国 RCA 是这一技术的鼻祖, 但日本的 Nichia、Kasei 等公司为这一领域持续注入了新的技术内容, 使荧光屏的亮度、对比度、清晰度、日光可读性、寿命等指标有了极大的提高。当前使用的彩色电视红色荧光粉有 Eu^{3+} 离子激活的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 等。用稀土做成的红色荧光粉色彩鲜艳而稳定, 其发光性能大大超过了不含稀土的红粉, 因此, 全世界对纯氧化铕和纯氧化钇的需求量剧增。计算机显示器要求发光材料提供高亮度、高对比度和清晰度, 其红粉也采用 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$, 但 Eu^{3+} 含量要高一些, 绿粉为 Tb^{3+} 激活的稀土硫氧化物 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb,Dy}$ 及 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb,Dy}$ 高效绿色荧光体, 粒度为 $4\sim 6\ \mu\text{m}$ 。有报道称蓝粉也将由稀土发光材料取代铕、铽硫化物荧光粉^[4]。大屏幕投影电视的红粉也为 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$, 绿粉为 Tb^{3+} 激活的稀土发光材料, 投影电视用荧光粉每年可消费数吨稀土氧化物。

(3) X 射线发光

医用 X 射线照相时, 为将 X 射线图像转换为可视图像, 需使用增感屏。以稀土荧光粉为主的新的 X 射线增感屏作为 X 射线发光材料已日益受到人们的重视并得到不断的发展。近十年来, 发现了几种稀土荧光粉, 它们不仅与 CaWO_4 具有同样的照相效果, 而且在 X 射线激发下效率相当高。由此可以使患者所受的 X 射线辐射减少 75%, 图像质量改善, X 射线管的寿命延长, 并且减少了 X 射线诊断的电能耗, 提高了拍片的成功率。X 射线增感屏也有很多种, 其中高灵敏度 X 射线增感屏使用 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 荧光粉。与其它荧光粉相比, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 可通过 X 射线激发出高效率的白光或绿光。

(4) 电致发光材料

电致发光是将电能直接转化为光能, 它的特点是工作电压低、能量转换效率高、体积小、重量轻、工作范围宽、响应速度快, 可做成全固体化的器件。稀土掺杂的 ZnS 、 CaS 和 SrS 薄膜电致发光器件在平板显示中崭露头角。为实现彩色电致发光平板显示, 目前大力研究开发掺杂稀土的电致发光的薄膜材料。

(5) 长余辉荧光材料

长余辉荧光粉 (俗称夜光粉) 是一种能接收自然光 (日光) 及各种光源 (日光灯、白炽灯等) 的能量, 并将光能储存起来, 然后在一个相当长的时间内释放出可见光的新型蓄光材料, 通常在黑暗中能持续发光 $8\sim 10\ \text{h}$, 故称为长余辉荧光

材料。稀土长余辉材料具有发光亮度高,余辉时间长、耐辐照、寿命长、长期暴露日光下也不失效等优点,也是一种无放射性危害的长余辉荧光材料。自20世纪80年代提出以来引起人们的广泛关注,已在广告、道路标志、室内指标、夜光表、船只、灯塔等方面得到广泛应用。近年来,长余辉荧光材料发展很快,除了新的荧光材料不断出现外,由于荧光材料理论和制造技术的发展,许多传统的荧光材料又被赋予了新的应用特性。同时,应用市场的不断扩大,也促使这一领域的研究十分活跃。

此外,稀土发光材料还有许多其它用途。例如红外上转换发光材料,由于近年来便携式红外激光器(激光笔)的迅速发展,人们可以用红外上转换发光材料制备防伪标识,由于红外上转换材料配置的油墨是无色的,而激发的红外光源也是人眼看不见的,因此它较现在使用的紫外激发光标识材料隐蔽性好,是一项技术含量极高的防伪技术。再如量子剪裁材料,随着对绿色照明的要求,人们迫切要求开发无汞荧光灯,对于水银荧光灯,汞蒸汽的激发主要在254 nm,如果取可见光平均波长在500 nm,荧光粉量子效率为100%,则能量转换效率为51%,无汞荧光灯以惰性气体放电为激发光源(Xe, 172 nm),其能量转换效率为34%,因而要使无汞荧光灯具有竞争力,必须使用量子效率高于100%的量子剪裁发光材料以提高其能量转换效率。

1.1.3.3 稀土发光材料的优点^[4]

稀土元素独特的电子结构决定了它具有特殊的发光特性,稀土化合物广泛地应用于发光材料,在于它具有如下优点:

① 与一般元素相比,稀土元素4f电子层构型的特点,使其化合物具有多种荧光特性。除 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 无4f亚层, La^{3+} 和 Lu^{3+} 的4f亚层为全空或全满外,其余稀土元素的4f电子可在7个4f轨道之间任意分布,从而产生丰富的能级,可吸收或发射从紫外光、可见光到近红外区各种波长的电磁辐射,使稀土发光材料呈现丰富多变的荧光特性。

② 稀土元素由于4f电子处于内层轨道,受外层s和p轨道的有效屏蔽,很难受到外部环境的干扰,4f能级差极小,f-f跃迁呈现尖锐的线状光谱,发光的色纯度高。

③ 荧光寿命处于从纳秒到毫秒级的范围,长寿命激发态是其重要特征之一,一般原子或离子的激发态平均寿命为 $10^{-10} \sim 10^{-8} \text{ s}$,而稀土元素电子能级中有些激发态平均寿命长达 $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ s}$,这主要是由于4f电子能级之间的自发跃迁概率小造成的。

④ 物理化学性质稳定，可承受大功率的电子束、高能辐射和强紫外光的作用。

1.1.3.4 稀土发光材料的发光原理及特性

稀土元素主要包括元素周期表中从镧到镥 15 个镧系元素和钪共 16 个元素，它们性质相似，通常以氧化物的形式存在于自然界中。稀土元素的三价态是稀土离子的特征氧化态，除钪、镧外，均有 4f 电子，4f 亚层的 7 个可填充电子轨道以及 4f 组态内电子跃迁产生的特征吸收和荧光光谱。这些光谱信息与化合物的组成、结构、氧化态密切相关，因此可以根据光谱信息研究化合物组成、结构、氧化态、共价性等；另一方面，又可以根据这些信息对光学性质进行设计。

(1) 稀土离子的 f-f 电子跃迁

稀土离子具有未充满的 4f 电子壳层，因此具有丰富的能级，其电子构型为 $4f^n 5s^2 5p^6$ ($0 \leq n \leq 14$)，三价离子为 $4f^n$ 。稀土离子的吸收和发射现象来自于未填满的 4f 壳层间的电子跃迁。由于 4f 壳层的电子被其外部的 $5s^2 5p^6$ 电子所屏蔽，因此外界晶体场对其影响甚微，与此相对应，它们在晶体场中的能级类似于自由离子，呈现分立能级。

在一般情况下，自由稀土离子的跃迁遵守宇称选择定则^[6]，即：

① 电偶极跃迁只能发生在不同宇称的能态之间，对于 f-f 跃迁，由于其电子所在能级的宇称相同，所以其电偶极跃迁是禁阻的。

② 磁偶极与电偶极跃迁发生在相同宇称之间，即对 f-f 跃迁来说，这两种跃迁是允许的，但由于其强度较电偶极差好几个数量级，制约了它的应用。

对于 4f 层内的 f-f 电子跃迁，其吸收和发射都呈现锐的线谱，在极低的温度下，完整晶体的谱线宽为 0.5 cm^{-1} 。f-f 跃迁是被宇称选律严格禁阻的，属于禁阻跃迁，但由于稀土离子邻近环境及格位对称性等因素的影响，使 f-f 跃迁成为可能。例如当稀土离子处于偏离反演对称中心的格位时，晶体场势能展开式中出现奇次项。这些奇次晶场项将少量的相反宇称的波函数 5d 或 5p 混入到 4f 波函数中，使晶体中的宇称禁戒选律放宽，f-f 跃迁成为可能。

f-f 跃迁具有以下特征：

- ① 发射光谱呈线状，且受温度的影响小；
- ② 温度猝灭小，即使在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 仍然发光；
- ③ 基质对发光颜色的改变不大；
- ④ 谱线丰富，15 个元素可以发射从紫外到红外各种波长的光，可见区颜色比较鲜艳和丰富。