

新型磷酸盐晶体材料的 合成与发光性能研究

赵丹 著



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

新型磷酸盐晶体材料的 合成与发光性能研究

赵丹 著

常州大学图书馆
藏书章



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

新型磷酸盐晶体材料的合成与发光性能研究/赵丹著. —
西安:西安交通大学出版社,2017.12
ISBN 978-7-5693-0293-6

I. ①新… II. ①赵… III. ①磷酸盐-晶体-功能
材料-研究 IV. ①TQ126.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 300428 号

书 名 新型磷酸盐晶体材料的合成与发光性能研究
著 者 赵 丹
责任编辑 郭鹏飞

出版发行 西安交通大学出版社
(西安市兴庆南路 10 号 邮政编码 710049)
网 址 <http://www.xjtupress.com>
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)
(029)82668315(总编办)
传 真 (029)82668280
印 刷 虎彩印艺股份有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 13.5 字数 327 千字
版次印次 2017 年 12 月第 1 版 2017 年 12 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5693-0293-6
定 价 68.00 元

读者购书、书店添货、如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。
订购热线:(029)82665248 (029)82665249
投稿热线:(029)82665127
读者信箱:lg_book@163.com

版权所有 侵权必究

前言

当今社会科技发展日新月异,新功能器件层出不穷,所有的一切都以材料为基础,研制、合成新型结构和新型功能的材料已成为各国科技工作者的一项重要任务。稀土元素在新材料的开发中肩负着重要的使命,其位于内层的 $4f$ 电子在不同能级之间的跃迁,可产生大量的吸收和荧光光谱信息,被称为 21 世纪的战略元素。各种稀土元素作为激活离子,掺入到各种基质中可得到多种性能优异的稀土发光材料,在光学照明、二次电池、磁记录等高科技领域具有广泛的应用。

稀土发光材料按应用情况可分为三种:(1)照明用稀土发光材料:从最先发现的并使用稀土氯化物灯用三基色荧光粉,到现在研究最为热门的白光 LED 用荧光粉;(2)显示用稀土发光材料:投影管用、场发射显示用(FED)、阴极射线管用(CRT)、等离子显示(PDP)用稀土发光材料等;(3)特种稀土发光材料,主要包括稀土长余辉荧光粉、X 射线增感屏用荧光粉,上转换荧光粉等。目前,最主要应用是由电致发光所激发的光源照明方面,它被誉为白光 LED 照明中“第四代照明光源”。想要得到白光 LED 有三种方式可供选择,一种是直接用蓝光芯片与黄色荧光粉 YGA:Ce^{3+} 相结合。这种方式较为简单,但有明显不足,首先芯片与发光材料的衰减率不同,色差与色彩不稳定,其次 YGA:Ce^{3+} 体系由于缺少红光,其显色指数较低,从而影响白光的整体亮度。第二种是选用紫外芯片直接激发三基色发光材料。第三种采用紫外芯片激发单基质。目前来说只有第一种方式较为主流,在市场上占有率较高。

另一方面,磷酸盐体系晶体结构多样,性能卓越,在功能材料领域具有广阔的发展潜力,将稀土元素引入到磷酸盐体系中,二者完美结合,能够设计和合成出结构新颖,具有特定光学性能的磷酸盐晶体材料。作为新型荧光基质材料,磷酸盐晶体材料一直以来都是无机晶体材料领域的研究热点。本书简要回顾

了磷酸盐发光材料的发展历程,阐述了基本制备方法、性能特点,然后分章节阐述了本人近年来研究的一些成果,可供读者阅读与参考。由于作者水平有限,不足之处请读者海涵。

本书作者赵丹为河南理工大学化学化工学院专业教师。本书的出版得到了国家自然科学基金(21201056),河南省教育厅重点研究项目(17A150013),河南省科技厅科技攻关项目(172102310678)的支持,在此表示衷心的感谢。

作 者

2017年9月于河南理工大学

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 磷酸盐晶体材料	(1)
1.2 稀土发光材料	(4)
1.3 发光材料的发光机理	(7)
1.4 稀土发光材料的合成方法	(9)
1.5 发光材料的性能表征	(13)
1.6 密度泛函理论在固体计算中的应用及 CASTEP 程序简介	(17)
第 2 章 稀土发光材料多磷酸铈 $\text{Ho}(\text{PO}_3)_3$	(22)
2.1 前言	(22)
2.2 实验主要试剂和仪器设备	(22)
2.3 实验制备过程	(23)
2.4 结构分析与性能表征	(26)
2.5 本章小结	(30)
第 3 章 一种新型的荧光基质材料 $\text{K}_8\text{Nb}_7\text{P}_7\text{O}_{39}$	(31)
3.1 前言	(31)
3.2 实验主要试剂和仪器设备	(31)
3.3 实验制备过程	(32)
3.4 结构分析	(39)
3.5 性能研究	(47)
3.6 本章小结	(51)
第 4 章 荧光基质材料 $\text{Na}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ 的结构和性能	(52)
4.1 前言	(52)
4.2 实验主要试剂和仪器设备	(52)
4.3 实验制备过程	(53)
4.4 结构分析	(59)

4.5 性能研究..... (65)

4.6 本章小结..... (71)

第 5 章 新型稀土发光材料 $\text{Na}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$ 的有公度调制结构和光谱性能 (72)

5.1 前言..... (72)

5.2 实验主要试剂和仪器设备..... (72)

5.3 实验制备过程..... (73)

5.4 结构分析..... (85)

5.5 性能研究..... (89)

5.6 本章小结..... (91)

第 6 章 化合物 $\text{K}_2\text{Ba}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 的晶体结构和光谱性质 (92)

6.1 前言..... (92)

6.2 实验主要试剂和仪器设备..... (92)

6.3 实验制备过程..... (93)

6.4 结构分析与性能表征..... (97)

6.5 本章小结..... (99)

第 7 章 两个发光基质材料 KMBP_2O_8 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) 的合成及表征 (100)

7.1 前言 (100)

7.2 实验主要试剂和仪器设备 (100)

7.3 实验制备过程 (101)

7.4 化合物 KMBP_2O_8 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) 的结构分析 (105)

7.5 本章小结 (110)

第 8 章 斜钾铁矾型磷酸盐 $\text{AM}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{M}=\text{Ti}; \text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{M}=\text{Sn}$) 的合成及表征
..... (111)

8.1 前言 (111)

8.2 实验主要试剂和仪器设备 (111)

8.3 单晶制备过程 (112)

8.4 单晶结构分析 (112)

8.5 粉末制备过程 (114)

8.6 结构与性质讨论 (115)

8.7 本章小结 (123)

第 9 章 稀土磷酸盐 $\text{LiM}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Dy}$) 的结构和光谱性能	(124)
9.1 前言	(124)
9.2 实验主要试剂和仪器设备	(124)
9.3 实验制备过程	(125)
9.4 结构分析	(128)
9.5 本章小结	(132)
第 10 章 无水钾镁矾结构磷酸盐 $\text{K}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ 的合成及表征	(133)
10.1 前言	(133)
10.2 实验主要试剂和仪器设备	(133)
10.3 实验过程	(134)
10.4 结构与性质讨论	(136)
10.5 本章小结	(141)
第 11 章 两种 NASICON 结构磷酸盐的合成及表征	(142)
11.1 前言	(142)
11.2 实验主要试剂和仪器设备	(142)
11.3 实验部分	(143)
11.4 结果与讨论	(146)
11.5 本章小结	(152)
第 12 章 两种典型 NASICON 结构磷酸盐 $\text{ASn}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)	(153)
12.1 前言	(153)
12.2 实验主要试剂和仪器设备	(153)
12.3 实验部分	(154)
12.4 晶体结构	(157)
12.5 本章小结	(159)
第 13 章 稀土磷酸盐 CsDyP_2O_7 的结构和光谱性能	(160)
13.1 前言	(160)
13.2 实验主要试剂和仪器设备	(160)
13.3 实验制备过程	(161)
13.4 结构分析	(164)
13.5 本章小结	(169)

第 14 章 稀土磷酸盐 $K_3Dy(PO_4)_2$ 的结构和光谱性能 (170)

14.1 前言 (170)

14.2 实验主要试剂和仪器设备 (170)

14.3 实验制备过程 (171)

14.4 结构分析 (174)

14.5 本章小结 (178)

参考文献 (179)

第 1 章 绪 论

1.1 磷酸盐晶体材料

1.1.1 概述

材料是人类赖以生活和生产的物质基础,自古以来,人类总是不断地寻找与探索新材料,以促进社会生产力的发展和人类物质文明的改善。当今社会科技发展日新月异,材料的发展已成为科学技术发展的重要标志。当前,世界正面临着一场新技术革命,无论哪个国家,都要碰到能源、材料和信息的问题。材料是决定科学技术发展的关键之一,材料的种类和性能的优劣直接影响到科学技术发展的深度和广度,因此,研制和合成新型结构和新型功能的晶体材料已成为各国科技工作者的一项重要任务。另一方面,材料之所以能够日新月异地发展,并形成一门新兴学科——材料科学,这在很大程度上得力于晶体在微观尺度上的结构理论所提供的知识与观点,晶体学已成为固体科学的基础,任何一种材料,都有其组成、结构、性能及其相互关系,都有其形成的规律,对于任何一种材料都可以采用近代晶体学的观点与方法来加以分析和处理。

晶体材料中的一大类是无机晶体,它具有优异的物理性能,它能实现电、磁、光、声和力等的相互作用和转换,是现代科学技术发展中不可缺少的重要材料。例如:20 世纪 50 年代的半导体锗(Ge)和硅(Si)单晶的出现和应用,曾引起了微电子技术的一场革命;60 年代红宝石($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$)、掺钕钇铝石榴石(Nd:YAG)等固体激光器的制作成功,大大地促进了激光技术的发展。时至今日,无机晶体材料依然是材料科学发展的重要前沿领域,它与空间、电子、激光、红外、新能源开发等新技术发展密切相关。而现代科学技术的发展,特别是光电信息技术的发展,对晶体材料的品种以及性能提出了更高的要求,天然晶体无论是在品种、质量和数量等方面都远远不能满足这一需求,这就极大地促进了人工晶体材料发展,一大批品种丰富,性能优异的无机晶体材料被开发出来,其中包括半导体晶体、压电晶体、激光晶体、非线性光学晶体、绝缘晶体、超硬晶体、磁性晶体等等。目前,随着激光技术的发展,人工合成的无机光学晶体材料越来越被人们所重视,成为人们广泛研究的领域。

无机磷酸盐晶体材料具有广泛研究和实用价值,在现有的无机晶体材料中占了较大的比例,在光学材料方面,早在 20 世纪 60 年代,KDP(KH_2PO_4)晶体作为典型的非线性材料,被广泛应用于各种激光倍频器上。它具有较高的非线性光学系数、较大的激光损伤阈值以及从近

红外到紫外波段有较强透过率等优点。而 70 年代以后人们用新方法生长出来的 KTP (KTiOPO_4) 晶体更是一种良好的非线性晶体材料。此外,磷酸盐晶体还是一种重要的介孔材料。Flanigen 及其合作者在 80 年代首先合成了一类新型微孔材料: $\text{AlPO}_4 - n$ (n 指结构类型),它具有超过 40 个不同的空间结构类型。从此以后,磷酸盐类介孔材料的合成引起了科学家们的巨大兴趣,这些介孔材料的开放型结构使其成为潜在的催化剂、分子筛或离子交换剂。在生物材料方面,磷酸盐材料亦扮演着重要的角色。例如,化合物 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 是人体内牙齿、骨骼等坚硬组织的主要组成部分,了解它的晶体生长过程对于研究生物体的骨化、结石以及动脉硬化等具有重要的意义;其结构化学的深入了解对于我们人工设计合成一些生物材料也是至关重要的。除上述的一些领域外,磷酸盐晶体在包括催化化学、磁性材料等诸多其他领域亦有着重要的应用。在磷酸盐化合物中,很多具有开放性结构,成为催化剂、分子筛及离子交换剂的候选者,有些具有离子交换性质的同时具有开放型骨架结构,成为快离子导体。

1.1.2 磷酸盐的结构

磷酸盐体系化合物的基本结构单元是 PO_4 基团。一般来说,一个磷原子与四个氧原子以共价键配位,形成 PO_4 四面体。很多磷酸盐化合物的基本结构单元都是由孤立的 PO_4 四面体,阳离子分布在 PO_4 四面体之间,形成了三维骨架结构。另一方面, PO_4 四面体之间通过氧原子的桥连作用,以共用顶点的方式将不同数目的 PO_4 基团彼此相连,可形成种类繁多的多聚基团。大致可分为两类:链状磷酸盐和环状磷酸盐,下面分别介绍。

(1) 链状磷酸盐。在这类化合物中,磷氧骨架或以孤立的 PO_4 四面体形式存在;或以多个 PO_4 相互连接而形成的阴离子基团的形式独立存在,常见的阴离子基团有 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ (如图 1.1 所示),这些磷氧基团在磷酸盐中通过阳离子基团而相互连接。在某些磷酸

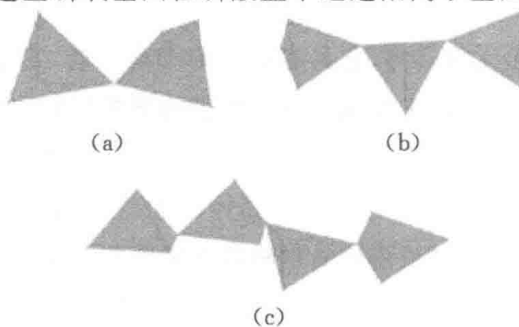


图 1.1

(a) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 示意图。含有此基团的常见化合物包括: $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$), $\text{M}^{\text{I}} \text{M}^{\text{III}} \text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 等;

(b) $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 示意图。含有此基团的常见化合物包括: $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KSmHP}_3\text{O}_{10}$, $\text{Zn}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2(\text{H}_2\text{O})_{17}$ 等;

(c) $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ 示意图。含有此基团的常见化合物包括: $\text{CaNb}_2(\text{P}_4\text{O}_{13})(\text{P}_2\text{O}_7)\text{O}$, $\text{K}_2(\text{VO})_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{M}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$), $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 等等

盐晶体中,磷氧骨架为无限延伸的一维长链,如化合物 $\text{KGd}(\text{PO}_3)_4$ 等。

(2)环状磷酸盐。三个或三个以上的 PO_4 四面体通过共顶点的方式首尾相连,可以形成环状的阴离子基团,常见的如 $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$, $\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}$, $\text{P}_8\text{O}_{24}^{8-}$ 这四种环状结构,如图 1.2 所示。

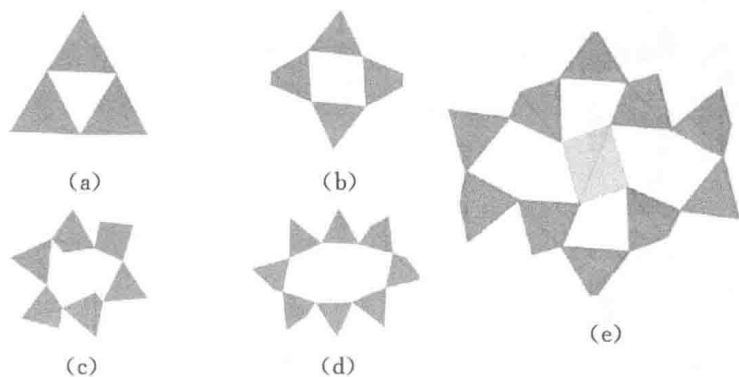


图 1.2

- (a) $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ 环示意图,含有此基团的常见化合物包括: $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})$ 等;
- (b) $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 环示意图,含有此基团的常见化合物包括: $\text{ZnNi}(\text{P}_4\text{O}_{12})$, $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 等;
- (c) $\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}$ 环示意图,含有此基团的常见化合物包括: $\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Li}_3\text{Na}_3(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{12}$, $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ 等;
- (d) $\text{P}_8\text{O}_{24}^{8-}$ 环示意图,含有此基团的常见化合物包括: $\text{Na}_8\text{P}_8\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_6$, $(\text{NH}_4)_8(\text{P}_8\text{O}_{24})(\text{H}_2\text{O})_3$ 等;
- (e) $\text{P}_{10}\text{O}_{30}^{10-}$ 环示意图,含有此基团的常见化合物包括: $\text{Ba}_2\text{Zn}_3\text{P}_{10}\text{O}_{30}$ 等

(3)复合硼磷酸盐。磷氧基团还可以和硼氧基团相互连接,形成多种多样的硼磷酸盐结构。在硼磷酸盐中,磷氧通常呈 PO_4 四面体配位,而硼氧则有两种配位方式,一种为 BO_4 四面体配位。另一种为 BO_3 平面三角形配位。这种独特的结构特征类似于铝硅酸盐,Kniep Rüdiger 等人对这一系列的化合物做了系统的研究和综述。根据 Kniep Rüdiger 等人的总结,硼磷酸盐可以根据其基本结构单元中 B : P 的比例来分类,如表 1.1 所示。

表 1.1 描述硼磷酸盐的符号及示例

符号	描述对象
$\square$	tetrahedron($\text{B}\Phi_4, \text{P}\Phi_4, \text{M}\Phi_4$)
$\triangle$	trigonal planar($\text{B}\Phi_3$)
$\langle \cdots \rangle$	ring motif
$[\cdots]$	branching polyhedron/anion
$ $	separator for branches
$- , = , \equiv , \cdots$	structursl motifs share
	1,2,3, $\cdots$ common polyhedra

续表 1.1

示例	描述为 A : B
	$\triangle : \square \triangle$ (dimer)
	$3\square : 3\square$ (uB trimer)
	$4\square : [\square]\square \square \square $ (oB tetramer)
	$6\square : <6\square>$ (uB ring)
	$6\square : [<3\square>]=<3\square> \square \square $ (olB ring)

根据这种划分方法,可以把多种多样的硼磷酸盐全面系统地分类,例如:B:P=1:1的化合物 MBPO_5 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$),它们的基本结构基元是 $4 : <3>$,基本结构如图 1.3 所示。

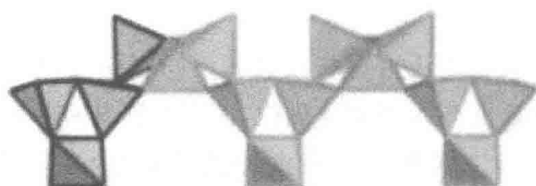


图 1.3 化合物 MBPO_5 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)的基本结构基元

其他报道的硼还有如 $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{16})[\text{Zn}_3\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$, $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$, $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BP}_2\text{O}_8) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Na}, \text{K}$; $\text{M}^{\text{II}}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$), $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\text{BP}_2\text{O}_8)$, $\text{A}(\text{ZnBP}_2\text{O}_8)$ ($\text{A}=\text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), $\text{Na}_3\text{B}_6\text{PO}_{13}$, $\text{Na}_3\text{BP}_2\text{O}_8$, $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$, $\text{Na}_2[\text{VB}_3\text{P}_2\text{O}_{12}(\text{OH})] \cdot 2.92\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}[\text{BPO}_4(\text{OH})_2](\text{M}(\text{II})=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co})$, $\text{Na}_2[\text{M}^{\text{II}}\text{B}_3\text{P}_2\text{O}_{11}(\text{OH})] \cdot 0.67(\text{H}_2\text{O})(\text{M}^{\text{II}}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn})$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_2)$, $\text{NH}_4[\text{BPO}_4\text{F}]$, $\text{KAl}(\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH}))$, $\text{NaInBP}_2\text{O}_8(\text{OH})$, $\text{Na}_8[\text{Cr}_4\text{B}_{12}\text{P}_8\text{O}_{44}(\text{OH})_4][\text{P}_2\text{O}_7] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BP}_2\text{O}_8 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 等等。

1.2 稀土发光材料

从古至今,人类发展足迹中对光明的探索从未间断,从最初的篝火到现在千家万户的灯火

通明,光明的探索突飞猛进,创新科技的思维带来了照明用具进一步的更新换代,也让发光材料更加充分地发挥其价值。发光材料分为很多种,稀土元素因具有独特优异的光谱特性,被越来越多地应用。某一物质受到外来不同形式的能量(光的照射、外加电场、电子束轰击等)激发后,这种物质便会吸收能量,通过储存、传递、转换过程,最终返回平衡状态,其中一部分能量会以可见光或其他的电磁形式发射出来,这个过程中物质就会发光。发光是非平衡辐射的一种特殊现象,其本质是能量守恒中能量之间的互换,辐射出来的能量是物质内部电子之间的能级跃迁,所谓的稀土发光材料就是化合物组成成分中含有稀土元素,稀土元素已被众多发达国家列为战略性物质。我国是稀土大国,稀土资源含量极其丰富,这也为稀土方面的相关研究提供很好的平台。

1.2.1 稀土元素的发光特性

稀土元素是指镧系和过渡金属元素中钪(Sc)和钇(Y)两种元素,总共加起来有17种元素,镧系元素包括镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镱(Dy)、铥(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)。在稀土元素研究中,+3价稀土离子(Ln^{3+})被研究的最多也最充分,另外还有极少数+2或+4价等稳定价态,例如Ce、Sm、Eu、Tb等元素,也有相关的文献报道。稀土离子中大部分均含未填满的4f电子轨道,其内部轨道一般的构型是 $(\text{Xe})(4f)^n(5s)^2(5p)^6$ 、 $(\text{Xe})(4f)^n(5d)^m(4f)^{n-m}(5s)^2(5p)^6$,其中,4f轨道电子能被外层 $5s^25p^6$ 壳层所屏蔽,其状态相对稳定,能级差非常小,能发射出锋利尖锐且纯度极高的线状光谱,其能级间自发跃迁概率极低,使得光衰减时间达到长寿命状态,如图1.4所示。稀土离子吸收和发射光谱包含三种形式的跃迁: $f \rightarrow d$ 跃迁, $f \rightarrow d$ 跃迁,电荷跃迁。这些不同的能级跃迁数目总数量有192177个,因此掺杂稀土离子的化合物能形成种类繁多的发光材料。此外,稀土离子还具备高的吸收能量、性能稳定等优点,即使受到超强电子束、高辐射、强紫外光激发依然能保持很高的发光效率。

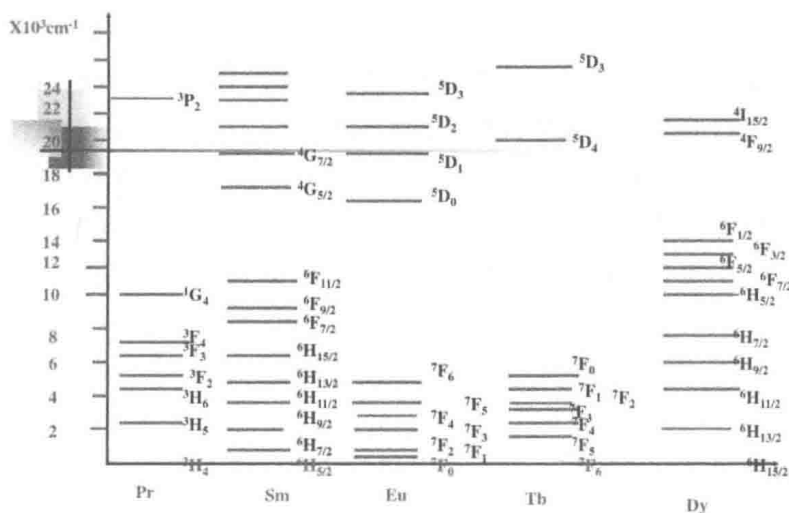


图 1.4 稀土离子的能级

稀土离子中 $f \rightarrow f$ 跃迁的发光特性主要受浓度、温度以及电子层的结构影响,主要跃迁方式分为两种:一种是禁戒跃迁,即为稀土离子的 $4f^n$ 组态内的跃迁,发射的光谱形状呈狭窄线状,色度高。一种是允许跃迁,一般处于紫外和真空紫外区,所需能量较高,是稀土离子的 $4f^n$ 组态到 $4f^{n-1}5d$ 组态的跃迁,所发射光谱呈宽带状,强度高,但荧光寿命较短。在稀土离子化合价研究领域,主要研究包括正常价态(+3)和非正常价态(+4 和 +2),目前研究最为充分的是+3 价稀土离子,其外层电子构型为 $4f^n 5s^2 5p^6$,大多数 Ln^{3+} 的吸收与发射是禁戒跃迁,当然也包括特殊的 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 等部分允许跃迁。

1.2.2 影响发光材料的发光因素

稀土发光材料的发光效果受制于多种因素的影响,例如材料的稳定性、颗粒大小、是否易溶于水、温度范围、激活剂的掺杂浓度等。

(1)紫外光照射稳定性:当某种发光材料在紫外光或近紫外光不断地激发下,材料表面会出现分解现象,材料分解后变黑出现老化从而影响材料的发光效果。如果想要测试样品的稳定性,可以通过在低压汞灯的照射下,横坐标作为时间,纵坐标作为发光亮度,得出的关系曲线,去分析其样品稳定时间范围。

(2)颗粒特性:发光材料颗粒的粒度是影响其应用性能的一项重要参数。一般评价比较优良的样品颗粒,应选择颗粒尺寸大小适中,发光亮度优的粉末。因为粒度越大,亮度虽优,但使用性越差;而粒度越小,发光虽低,但单位面积的颗粒使用更佳,使用更充分更能节省成本,降低能耗。一般认为,采用高温固相合成的发光材料要比使用其他方法所制备的材料发光性能较好。

(3)耐水性:材料发光性能的好坏与其在含水环境状态也息息相关,如果样品在水分子的作用下极易产生水解,会大大影响其发光效果。

(4)温度特性:温度特性包括静态与动态温度特性。静态温度特性受加工温度影响较大,不同的温度会使材料的亮度发生改变;动态温度特性是指不同环境引发发光亮度不同。通常制备样品时应需考虑不同的工序对发光性能的影响。同时,要通过不同的实验比对选择合适的温度参数防止由于过高的温度使材料发生温度猝灭。

(5)激活剂的掺杂浓度:稀土离子是最常用的激活剂。激活剂的掺杂量是影响材料发光性能的重要参数,激活剂的浓度过大与过小都会引起不同的发光亮度,甚至会由于激活剂量掺杂过高发生浓度猝灭而不发光,因此,激活剂的掺杂量一般都有一个最适值,从而使发光效果达到最佳状态。

1.2.3 稀土发光材料的生产工艺

发光材料制备的特殊要求包括:

(1)所制备的发光材料的物理和化学性能必须稳定,不风化、不潮解、在封装时不与设备发生作用。

(2)发光材料的发光具有良好的温度猝灭特性,且在紫外光子的长期轰击下,依然能保持

优良的稳定性。

(3)在涂覆工艺时,为了发挥发光材料的最佳使用效率、发光环境等,应在研磨工艺时尽量使发光材料的粒度分布小于 $8\text{ }\mu\text{m}$ 。

制备发光材料的工艺流程分为以下几个步骤:首先净化原料,制备半成品,然后设计发光材料的配料,再试水热或烧结配料,产物的处理,最后使用专门试剂加工发光材料粉末的表面。稀土发光材料的制备工序是一道很细致谨慎的工作,在工业成品生产的工程中对外来的化合物和元素都有一定的很严格标准范围,比如在制备白光 LED 材料过程中,荧光粉性能的优良直接影响物质的发光效果。这也就是说,在合成过程中的每一个阶段都要做好清洁工作,包括原料制备过程所使用的坩埚、烧杯、反应釜等仪器设备,而原料的纯度、水质的标准要求直接或间接会影响材料的纯度,还要排除空气中的灰尘,这些方案都是为了保证所生产出的成品使用率。

1.2.4 稀土发光材料的应用

稀土元素在新材料的开发中肩负着重要的使命,应用最广泛的主要是在光学材料、发光材料、电池材料、磁性材料等高科技领域。

稀土发光材料按应用分为三种:

(1)照明用稀土发光材料,从最先发现的并使用稀土氯化物到灯用三基色荧光粉,再到现在研究最为热门的白光 LED 用荧光粉。

(2)显示用稀土发光材料,投影管用、场发射显示用(FED)、阴极射线管用(CRT)、等离子显示(PDP)用稀土发光材料等。

(3)特种稀土发光材料,主要包括稀土长余辉荧光粉、X 射线增感屏用荧光粉,上转换荧光粉等。

白光 LED 被誉为“第四代照明光源”,想要得到白光,有三种方式可供选择。一种是直接用蓝光芯片与黄色荧光粉 $\text{YGA}:\text{Ce}^{3+}$ 相结合。这种方式较为简单,但有明显不足,首先芯片与发光材料的衰减率不同,色差与色彩不稳定,其次 $\text{YGA}:\text{Ce}^{3+}$ 体系由于缺少红光,其显色指数较低,从而影响白光的整体亮度。第二种是选用紫外芯片直接激发三基色发光材料。第三种采用紫外芯片激发单基质,这种方式显色指数稳定,色彩还原性好,也避免多基质的重吸收现象,但也存在转换效率低的问题。目前来说只有第一种方式较为主流,在市场上占有率较高。

1.3 发光材料的发光机理

发光材料的发光原理与其内部的分子结构息息相关。只有具有吸收光子的结构与较强的吸收能量转换能力的材料才有可能发射荧光,因此,要想判断一种物质是否能发光,首先要分析和确定物质的晶体结构。例如有些材料能够发射荧光但它的吸收能力却很一般,而有些材料吸收能量极强,但却拥有较差的荧光效率。如果能更深入地剖析物质内部分子结构与材料

发光之间的关系,这将对提高材料荧光发光效率与分析能力有极其重要的价值。发光材料研究最为热门的当属稀土无机固体晶体材料了,它在光致发光领域特别是发光二极管(LED)研究进展中做出了非常重要的贡献,是研究最多,应用最为广泛的一个领域。

1.3.1 特征型发光材料的发光机理

特征型发光材料的内部能量状态的二级能带模型如图 1.5 所示。在发光材料的发光中心内部中, a_1 表示为激发态, a_2 表示激发态,对应的曲线表示能量与位形的坐标关系图,横线表示在绝对温度以上时的能量振动状态, E_{10} 代表未激发状态, E_{20} 代表激发状态。当材料受到辐射时,分子内部吸收能量,发生能级跃迁,即 E_{10} 到 E_2 的跃迁,然后能量沿着 a_2 曲线到达激发状态 E_{20} 的平衡位置,根据量子力学的基本原理,任何激发态都是非稳定态,物质终究会以辐射的形式返回能量更低稳定态,即基态,这个过程便是从 E_{20} 到 E_1 的辐射跃迁,能量以光的形式放出。整个跃迁过程中, $E_2 - E_{10} > E_{20} - E_1$,发生斯托克斯效应,使得最终的发射波长较于吸收波长沿着长波方向移动。

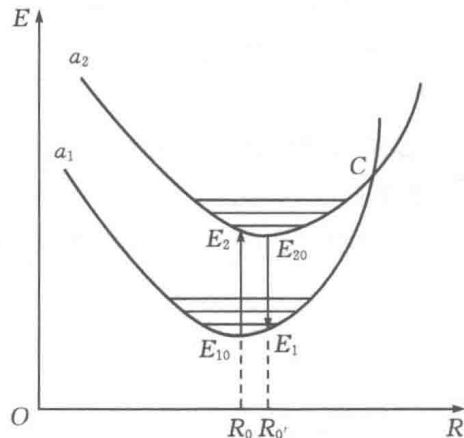


图 1.5 特征型发光材料的二维能带模型

图 1.5 中 C 点表示物质所处的温度的最高值,当温度达到一定程度时,物质内部会发生温度猝灭,也就是激发态, C 点会直接沿着曲线 a_1 回到平衡位置,此时不发光,因此温度对光谱猝灭的影响较大。而图中 $\Delta R (\Delta R = R_{0'} - R_0)$ 表示曲线 a_1 到 a_2 的位移,这个位移的变化是基于基态与激发态的化学键状态的不同, ΔR 是原子核间的振动引起的,通常来说,当激活中心受到激发时,电子的运动速度要远远快于原子核的运动速度,两者运动速度比接近无穷大比无穷小时,原子核的运动速度可以近似被忽略,我们只研究电子的跃迁状态。

1.3.2 复合型发光材料的发光机理

固体能带理论是研究复合型发光材料发光机理的主要理论基础,它基于内部的相互作用形成的能带。一般固体中存在两个能带,一个是价带,一个是导带,其中固体中充满电子的是价带,未充满电子的是导带。导带与价带中间是禁带,禁带中不存在能级跃迁,这种情况如果