

上转换发光材料的 制备、发光机制与性能研究

程学瑞 著



非外借

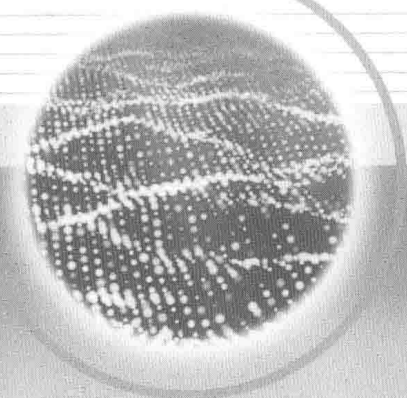


WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

上转换发光材料的 制备、发光机制与性能研究

程学瑞 著



武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

上转换发光材料的制备、发光机制与性能研究/程学瑞著.—武汉:武汉大学出版社,2019.8

ISBN 978-7-307-21113-1

I.上… II.程… III. 上转换发光—发光材料—研究 IV.TB34

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第174800号

责任编辑:王 荣

责任校对:李孟潇

版式设计:马 佳

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮箱:cbs22@whu.edu.cn 网址:www.wdp.com.cn)

印刷:北京虎彩文化传播有限公司

开本:787×1092 1/16 印张:14.25 字数:335千字 插页:1

版次:2019年8月第1版 2019年8月第1次印刷

ISBN 978-7-307-21113-1 定价:45.00元

版权所有,不得翻印;凡购买我社的图书,如有质量问题,请与当地图书销售部门联系调换。

前 言

当今世界科技的发展日新月异，材料学科是现今高新技术中极具生命力的学科之一，它的发展促进了人类文明和社会的进步。随着传统微电子技术的发展逐渐接近半导体材料的物理极限，光电技术已经被公认且部分应用于下一代更高速的信息技术和更高效节能的能源技术中。稀土发光材料已经成为光电材料的主流，并在众多领域处于主导地位，显示出稀土发光材料无可比拟的优势，吸引着一批探索者在科学的道路上不停跋涉。我国是稀土大国，各类稀土元素品种齐全，稀土储量、产量、出口量均位于世界前列。但是我们也应该清醒地认识到，我国对稀土元素的加工、开发和利用并没有达到世界领先水平，差距还相当大。目前，对稀土资源进行更加深入、细致的研究，提高稀土资源的应用价值是我国在稀土领域的首要任务。

稀土发光材料家族中的上转换发光材料，可以将低频率激发光转换成高频率发射光，即吸收多个低能光子，使其达到高的激发态并最终发射出一个高能光子的现象。由于其独特的光学性能，使其在光电子、激光技术、红外探测、光信息存储、生物医学等方面有着巨大的应用前景，成为材料学及相关领域的研究热点。稀土上转换发光材料成为我国稀土研究中的一个主攻方向。我国科研工作者怀着极大的热情对稀土上转换材料进行了各方面的研究，也取得了很大的进展。在此背景下，作者撰写了《上转换发光材料的制备、发光机制与性能研究》一书。

本书分为两部分共十五章，主要是围绕发光材料、上转换发光材料的制备、发光机制与性能展开论述。第一部分(第1至第4章)是基础篇，主要介绍了发光材料概念、制备、表征和测试技术、发光材料种类；第二部分(第5至第15章)是技术与应用篇，主要围绕上转换发光材料展开论述，详细介绍了上转换发光材料的概念、制备、发光机制和性能，以及相关研究实例。本书可以作为本科生的教材，也可作为从事相关发光材料研究和工作人员的参考资料。

与其他相关书籍相比，本书具有很大的优势，具体分析如下：

第一，理论与实践相结合。

纵观现在市场上的其他相关书籍，绝大多数书籍有一个共同的特点，即理论性过强，缺乏相关材料的应用案例分析，并且形式太过古板，内容也是千篇一律。而本书在写作过程中，避免了上述书籍的缺陷。本书在介绍上转换发光材料制备、机制和性能理论的基础上，对多种不同基质的上转换发光材料实例进行分析，巧妙地将枯燥、乏味的理论知识放在具体的实践案例中，便于读者快速了解和掌握数据挖掘的技术与方法。

第二，结构清晰，内容广泛。

本书在写作过程中，以上转换发光材料为主线，首先从发光材料这一大概念入手，到

上转换发光材料这一特定种类发光材料的说明，再到相关具体实例的说明，遵循先易后难、由浅入深的原则，合理安排章节，信息量大，内容丰富完整，便于读者系统地学习。

本书内容翔实、脉络清晰、语言简练，在写作过程中，笔者努力钻研，查阅了大量的资料，也对自己多年来的研究工作进行了总结。同时本书参考和借鉴了有关专家、学者的研究成果，在此表示诚挚的感谢！本书在写作过程中得到了郑州轻工业大学物理学院领导的支持和鼓励，感谢任宇芬老师、张焕君老师以及彭科、代飞龙、马闪闪等同学的帮助。但是，由于本人学术水平有限，书中疏漏之处在所难免，敬请读者朋友批评指正。最后，笔者怀着一颗感恩之心，对给予本书帮助的亲朋好友致以最诚挚的感谢！

程学瑞

2019年5月

目 录

第 1 章 发光材料概述	1
1.1 发光材料	1
1.2 发光机理	1
1.3 能量传输	2
1.4 发光猝灭	4
1.5 稀土发光离子介绍	5
第 2 章 发光材料种类	8
2.1 光致发光材料	8
2.2 电致发光材料	9
2.3 阴极射线发光材料	10
2.4 辐照发光材料	11
2.5 半导体发光材料	12
2.6 新型发光材料	13
第 3 章 发光材料的制备技术	16
3.1 高温固相法	16
3.2 溶胶-凝胶法	16
3.3 化学共沉淀法	17
3.4 水热合成法	18
3.5 燃烧合成法	19
3.6 微波合成法	20
第 4 章 发光材料测试技术	21
4.1 X 射线衍射	21
4.2 拉曼光谱	22
4.3 荧光光谱	23
4.4 红外光谱	23
4.5 扫描电镜	24

第 5 章 上转换发光材料	25
5.1 上转换发光材料概述	25
5.2 上转换发光原理	25
5.3 上转换发光材料的基质类型	28
5.4 上转换发光材料应用	29
第 6 章 氧化物基上转换发光材料	32
6.1 氧化物基质简介	32
6.2 $\text{ZrO}_2\text{:Eu/Yb}$ 的制备	33
6.3 $\text{ZrO}_2\text{:Eu/Yb}$ 上转换性能研究	33
第 7 章 氟化物基上转换发光材料	39
7.1 氟化物基质介绍	39
7.2 $\text{LaF}_3\text{:Er/Yb}$ 的制备	39
7.3 $\text{LaF}_3\text{:Er/Yb}$ 的结构表征	43
7.4 $\text{LaF}_3\text{:Er/Yb}$ 的上转换性能	46
7.5 LaOF:Er/Yb 的上转换性能	50
第 8 章 钨酸盐基上转换发光	59
8.1 钨酸盐基质介绍	59
8.2 $\text{SrLu}_2\text{O}_4\text{:Er/Yb}$ 的制备	60
8.3 $\text{SrLu}_2\text{O}_4\text{:Er/Yb}$ 的上转换性能	63
8.4 $\text{SrLu}_2\text{O}_4\text{:Tm/Yb}$ 的上转换性能	73
8.5 $\text{SrLu}_2\text{O}_4\text{:Er/Tm/Yb}$ 的上转换性能	79
8.6 结论	84
第 9 章 锆酸盐基上转换材料	86
9.1 锆酸盐基质介绍	86
9.2 $\text{SrZrO}_3\text{:Er/Yb}$ 的制备	88
9.3 $\text{SrZrO}_3\text{:Er/Yb}$ 的结构表征	90
9.4 $\text{SrZrO}_3\text{:Er/Yb}$ 的上转换性能	92
9.5 $\text{SrZrO}_3\text{:Er/Yb}$ 的上转换发光机制	98
第 10 章 磷酸盐基上转换材料	103
10.1 磷酸盐基质介绍	103
10.2 $\text{LuPO}_4\text{:Er/Yb}$ 的制备	104
10.3 $\text{LuPO}_4\text{:Er/Yb}$ 的结构表征	105

10.4	$\text{LuPO}_4:\text{Er/Yb}$ 的上转换性能	108
第 11 章	钨酸盐基上转换发光材料	113
11.1	钨酸盐基质介绍	113
11.2	$\text{CaWO}_4:\text{Er/Yb}$ 的制备	114
11.3	$\text{CaWO}_4:\text{Er/Yb}$ 的上转换性能	114
11.4	$\text{CaWO}_4:\text{Er/Yb}$ 的温度传感性能	119
11.5	$\text{CaWO}_4:\text{Dy}$ 的荧光性能	120
11.6	$\text{CaWO}_4:\text{Eu}$ 的高压研究	124
第 12 章	铌酸盐基上转换发光材料	130
12.1	铌酸盐基质介绍	130
12.2	$\text{BiNbO}_4:\text{Er/Yb}$ 的制备	131
12.3	$\text{BiNbO}_4:\text{Er/Yb}$ 的上转换性能	134
12.4	$\text{BiNbO}_4:\text{Ho/Yb}$ 的上转换性能	140
12.5	$\text{BiNbO}_4:\text{Tm/Yb}$ 的上转换性能	144
12.6	$\text{LaNbO}_4:\text{Er/Yb}$ 的上转换性能	147
12.7	$\text{LaNbO}_4:\text{Tm/Yb}$ 的上转换性能	157
12.8	$\text{LaNbO}_4:\text{Er/Tm/Yb}$ 的上转换性能	169
第 13 章	钒酸盐基上转换发光材料	174
13.1	钒酸盐基质介绍	174
13.2	$\text{LuVO}_4:\text{Yb/Er}$ 的制备	176
13.3	$\text{LuVO}_4:\text{Yb/Er}$ 的结构表征	177
13.4	$\text{LuVO}_4:\text{Yb/Er}$ 的上转换性能	178
13.5	$\text{LuVO}_4:\text{Yb/Er}$ 的温度传感性能	182
13.6	$\text{LuVO}_4:\text{Ho/Yb}$ 的上转换性能	184
13.7	$\text{LaVO}_4:\text{Eu}$ 的荧光性能	185
第 14 章	$\text{YVO}_4:\text{Yb}$ 下转换发光材料	192
14.1	下转换发光材料概述	192
14.2	$\text{YVO}_4:\text{Yb}$ 的制备	193
14.3	$\text{YVO}_4:\text{Yb}$ 的下转换性能	195
14.4	$\text{YVO}_4:\text{Yb}$ 的下转换发光机制	196
第 15 章	$\text{Ca}_x\text{MgSi}_2\text{O}_{5+x}:\text{Dy}$ 的制备及荧光性能研究	200
15.1	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 基质介绍	200

15.2	$\text{Ca}_x\text{MgSi}_2\text{O}_{5+x}:\text{Dy}$ 的制备	200
15.3	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Dy}$ 的荧光性能	202
15.4	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Dy}$ 的余辉性能	205
15.5	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Dy}$ 的余辉机理	207
参考文献.....		210

第 1 章 发光材料概述

1.1 发 光 材 料

发光其实是物质通过从外界吸收一定的能量，然后将吸收的能量通过发光形式释放出去的过程。当物体受到如外加电场、外来光源照射、外界温度过高、电子束轰击等方式的激发后，物质便会从外界吸收能量，从而处于一种激发的状态，根据能量最低原理，处于高能态的材料又会通过某种方法使本身处于能量较低相对较稳定的状态，它从激发态跃迁到基态的过程中，从外界吸收的能量便会释放出来，释放的途径有两种，即光和热，如果以电磁波的形式释放出这部分能量，即为发光。

发光材料是可以通过某种方式或者某种途径吸收一定的能量，并且将吸收到的能量转化成光辐射的一种材料。从远古时期人们使用篝火取暖、照明以及保卫部落不受野兽袭击，到古代人们利用火药添加其他元素制作成烟花发出各种光，以及通过蜡烛、煤油等进行照明，到 19 世纪爱迪生发明了灯泡。直到现在，随着科技的发展，发光的方式在不断地变化，可用来发光的材料也在日益变化着。

1.2 发 光 机 理

光是以一种电磁波形式存在的物质。在电、热、化学和光能的作用下，某种物体吸收能量，就会由基态激发到激发态，如果在这过程中该物体没有发生化学变化，以辐射跃迁或无辐射跃迁的方式回到基态。在此过程中，如果物质的能量以发光的方式释放出来，并且具有持续性，称为发光过程。例如，当电子束、外加电场、射线等作用于某种物质之上时，就会使其处于一种特殊的激发状态，处于激发状态的物质会以光的方式将能量释放。这些释放的能量是处于紫外、近红外以及可见光等区域的电磁辐射，因而将这能量释放的过程称为发光。

发光材料发光过程的发光机理可以具体划分为 3 个主要的过程，如图 1-1 所示。首先是基质材料吸收激发能量；其次是激活剂接受基质材料吸收的激发能量，从而通过激活剂的作用产生激发；最后是被激发之后的激活剂离子最终返回到基态能级上，伴随着光子的发射，即辐射发光。对于发光材料而言，要顺利实现发光，激活剂和基质材料在其中起到关键作用。经过近百年的研究，发光基质材料已经发展到硫化物、铝酸盐、硅酸盐、复合氧化物，以及有机发光材料等多种基质材料体系，并且大量发光材料已实现工业化生产。

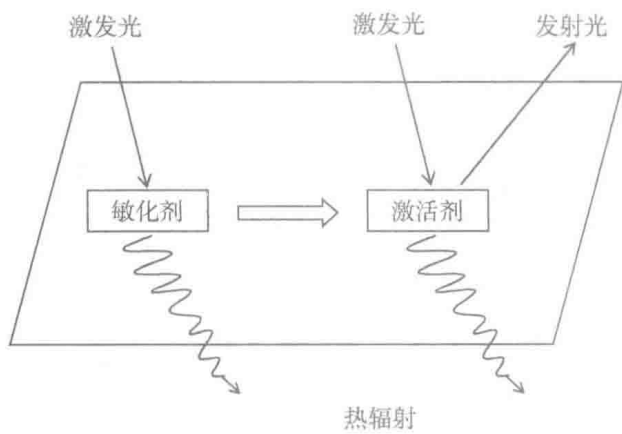


图 1-1 发光材料的光致发光原理

1.2.1 基质材料

基质材料通常结晶质量较好，具有一定的晶体结构和周期排列，内部原子存在较强的相互作用，具有固定的能级和能带结构。一般情况下，大多数基质是不发光的，如碱金属、碱土金属的卤化物、碱土金属的铝酸盐、磷酸盐、碱金属与稀土形成的复合氟化物以及稀土硼酸盐等。当受到紫外光照射时，基质吸收能量，形成空穴和电子，空穴可以沿晶格运动，并被束缚在各个发光中心上，也就是将这些电子固定在陷阱能级中，并将光能传递给激活剂。

1.2.2 激活剂

激活剂在发光材料起中到关键作用，目前发光材料多采用稀土原子作为激活剂。通常在合成样品过程中，将稀土原子作为掺杂原子引入基质晶格中，占据基质格点或者成为间隙原子。在稀土元素中， Eu^{3+} 离子常作为发红光的激活剂掺杂到各种基质中。

紫外光除了能被基质材料吸收外，也可以被发光材料中激活剂直接吸收，其吸收过程通常伴有激活剂的电子向较高能级跃迁，或电子与激活剂完全脱离形成离化态，形成空穴。电子与空穴复合过程就会释放能量，同时辐射出光子，形成辐射发光。

1.3 能量传输

发光材料中能量的传输和发光猝灭，是两个非常重要的研究内容。人们很早就发现了发光过程中的能量传递现象，例如，分立发光中心发光的衰减规律应是单分子过程，实际上掺杂稀土离子的发光材料发光强度的时间衰减曲线往往偏离单指数曲线，这是由于体系中的能量传输造成的。如前文所述，常常把发光过程分成 3 个阶段：激发、能量传输和复合发光。能量传输是发光研究中的一个重要内容，也是影响发光的一个关键因素。能量传输又分为两种方式：传递和输运。“能量传递”是指某一处于激发态的中心，把激发能的

全部或一部分转给另一个中心的过程。而“能量输运”则是指借助电子、空穴、激子等的运动，把激发能从发光材料的一部分带到另一部分的过程。在非电导性的材料，尤其是稀土或过渡金属元素激活的材料以及有机晶体中，共振能量传递是极为重要的能量传递方式。以这种方式传递能量的距离可以从一个原子的线度一直到 10nm 左右，而不借助其他近邻原子。因为本书所研究发光材料的激活剂是稀土元素，所以共振能量传递也是讨论的主要能量传输方式，在此花一些篇幅对共振能量传递的相关理论作简要介绍。

关于共振能量传递，人们提出了各种理论模型和计算方法，其中 Dexter 理论得到了广泛的应用和发展。两个中心之间如果有近场力的相互作用，一个处于激发态的中心有可能把能量传给另一个中心，使后者从基态变为激发态，自身变为基态，这个过程称为共振能量传递。前者称为能量施主，后者对应地称为能量受主，这两个中心能量的变化值应该相等。所以施主的发射光谱和受主的激发光谱存在交叠，是共振传递发生的先决条件。当施主与受主能级不完全匹配时，可以通过声子协助实现等能的共振传递，但传递速率会小一些。施主和受主之间的相互作用可以是电偶极子、电四极子和磁偶极子之间的相互作用，当中心间相距更近时，量子力学的交换作用会显得比较重要，虽然不及前面的几种作用强，但超过了电偶极子作用和磁偶极子作用。

Dexter 首先把这种传递机构用于发光材料中心之间的能量传递过程，并推导出中心之间共振传递能量的概率计算公式。假定有两个中心 S 和 A ，初态为 $S^* + A$ ，即 S 中心处于激发态， A 中心处于基态；末态为 $S + A^*$ ，即 S 中心回到基态， A 中心被激发到激发态，把 S 和 A 看成偶极子，则从初态到末态的跃迁概率，也就是发生 S - A 共振传递能量的概率 P_{SA} 为：

$$P_{SA} = \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \times \frac{1}{\tau_S^*} \quad (1-1)$$

式中， R 为 S 中心和 A 中心的距离； τ_S^* 为测量所得的 S^* 态寿命；而 R_0 定义为：

$$R_0^6 = \frac{3}{64\pi^2} \times \frac{h^4 c^4}{K^2} \sigma_A \eta_S \int_0^\infty \frac{\varepsilon_S(E) a_A(E)}{E^4} dE \quad (1-2)$$

式中， h 、 c 分别为普朗克常数和光速； K 为材料的介电常数； σ_A 为 A 中心的总吸收截面； η_S 为 S 中心的发射效率； $\varepsilon_S(E)$ 和 $a_A(E)$ 分别为 S 中心的发射光谱和 A 中心的吸收(激发)光谱。

对上两式的讨论如下：

(1) 对于两个中心 S 和 A 来说，共振传递概率 P_{SA} 和这两个中心的距离 R 的六次方成反比，即 $P_{SA} \propto 1/R^6$ ，也就是说 S 和 A 距离越近传递概率越大。

(2) P_{SA} 与 S^* 态的寿命成反比，即 S^* 寿命越长，越不容易把能量传递给 A 中心。

(3) P_{SA} 与 S 中心的发射效率 η_S 以及 A 中心的总吸收截面的乘积成正比，即 S 中心的发射效率越高， A 中心的吸收截面越大，则把能量从 S 传到 A 的可能性越大。

(4) 式(1-2)中

$$\int_0^\infty \frac{\varepsilon_S(E) a_A(E)}{E^4} dE$$

说明：相应于某一个 E 值，既要 S 中心有发射，又要 A 中心有吸收，传递概率才不为零，即要求 S 中心的发射谱和 A 中心的吸收谱(或激发谱)有重叠，重叠越大，传递概率越大。

(5) R_0 可以理解成 S 和 A 之间发生能量传递的临界距离。若 $R=R_0$ ，则 $P_{SA}=1/\tau_{S^*}$ ，在 S 中心于激发态停留的时间中正好发生传递过程。若 $R>R_0$ ，则 $P_{SA}<1/\tau_{S^*}$ ，即发生共振传递的时间比 S^* 态的寿命还长，这说明不容易发生传递。若 $R<R_0$ ，则说明传递所需的时间比 S^* 态的寿命要短，即很容易发生传递。

1.4 发光猝灭

处于激发态的物质是不稳定的，随时都有可能回到基态。在退激发的过程中，可能有 3 种情况发生：发射出光子(辐射跃迁)；不发射光子，而是将自身的能量传给别的离子(能量传递)；将激发能散发为热(晶格振动)或传递给猝灭中心，称为无辐射跃迁或猝灭。激发态离子究竟采取哪一种方式回到基态，取决于两个能级之间的能量差、体系的声子能量以及离子周围的情况，如邻近离子的种类、位置等。显而易见，在发光材料中，发光和猝灭是相互对立、相互竞争的两种过程。系统的发光在很多情况下都会发生猝灭，材料中的缺陷、杂质，环境温度以及激活剂离子的浓度等，都有可能成为材料发光的猝灭因素。这里简单介绍两个相关的概念，即温度猝灭和浓度猝灭。

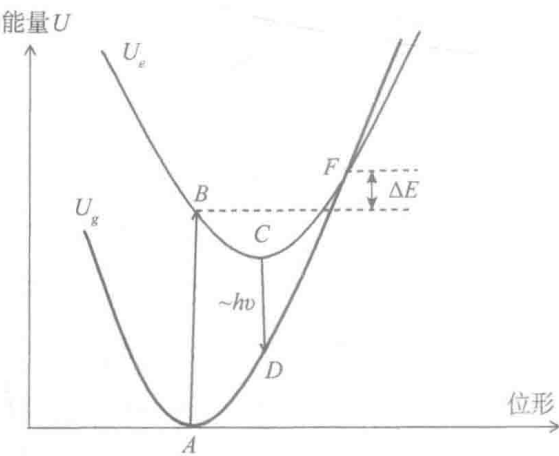
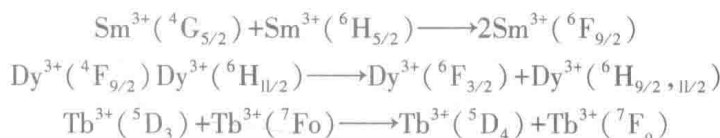


图 1-2 位形坐标模型

温度猝灭是指在温度升高到一定程度以后，材料的发光强度就会下降。对此，位形坐标模型给出了很好的解释，如图 1-2 所示， U_g 和 U_e 分别标记基态和激发态的位形曲线，两条位形曲线相交于 F 点。当发光中心受到辐射激发时，在弗兰克-康顿原理的限制下，它将由曲线 U_g 垂直跃迁到曲线 U_e 上的 B 点，优先通过非辐射弛豫下降到曲线 U_e 的最低点 C 附近，然后再经过辐射跃迁返回基态曲线 U_g 的 D 点。由图 1-2 可见，光致发光的发光光谱一般比吸收光能量更低(长波长)，这种现象称为斯托克斯(Stokes)效应。被光激发后物质的电子在从激发态回到基态发光之前，会与周围的原子发生作用，使其激发能的一部

分以热等其他形式发生无辐射跃迁，其余部分能量以辐射跃迁形式释放，因此激发光和发射光之间产生能量差。这种激发光与发光之间的能量差称为斯托克斯位移。如果温度足够高，则在最初的激发态 B 点处不是失去振动能，而是得到更多的振动能 ΔE ，达到曲线 U_e 上的 F 点，使得系统有可能沿 FDA 曲线非辐射弛豫返回到基态的 A 点附近，激发能完全以热能的形式消散到晶格中，就是说系统将释放大量的振动能，而不是发出辐射返回基态。当温度越高时，发生无辐射跃迁的概率就越大。

产生浓度猝灭的原因可以归结为发光中心自身之间的能量传递等机制。当发光中心的浓度比较低时，各个发光中心之间的距离比较远，相互作用较弱。随着发光中心浓度的提高，它们之间的距离变短，相互间的能量传递过程占据主要作用。发光中心浓度越高，发生能量传递的概率越大，在能量传递过程中遇到猝灭中心的概率也就越大，能量在猝灭中心通过无辐射弛豫被释放，从而引起发光强度的下降。一般说来，发光的斯托克斯位移越大，其发生猝灭的临界浓度就越高，如 CaWO_4 无猝灭，归因于吸收与发射间较大的斯托克斯位移，使得发光中心之间能量传递很少。另一个产生浓度猝灭的原因解释为交叉弛豫。稀土离子间通过相互作用产生无辐射损耗，从而产生浓度猝灭。例如， Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Tb^{3+} 存在交叉弛豫：



存在交叉弛豫的稀土离子，其临界浓度较低(小于 2mol%)。

1.5 稀土发光离子介绍

稀土元素是指镧系元素加上同属 III B 族的 Sc 和 Y，共 17 个元素，它们的物理性质相似，通常是以氧化物的状态存在于自然界中。除 Y、La 外，其他元素均有 4f 电子，因而存在 f 组态内电子跃迁产生的特征吸收、发射以及荧光光谱。这些光谱信息与化合物的组成结构和氧化态密切相关。稀土元素是巨大的发光材料宝库，在人类研发的各种发光材料中，稀土元素发挥着非常重要的作用，因此此处着重介绍一下稀土离子。

当稀土元素原子失去外层电子变成 Ln^{3+} 时， $5s^25p^6$ 层电子处于 4f 电子外面。 Ln^{3+} 离子中外层电子结构变为 $4s^24p^64d^{10}4f^{0-14}5s^25p^6$ ，随着 Ln^{3+} 离子中 4f 层电子排布方式的改变，电子微观运动的轨道角动量和自旋角动量随之改变，电子微观运动的总角动量也随之改变，导致 4f 层电子之间的总体作用力有所差异，这样整个微观电子体系的总能量也随之变化。由于 4f 轨道对配体场的敏感性，镧系元素的光谱是线形的，并且每种离子都有其独特的光谱性质(图 1-3)。

正三价稀土离子(RE^{3+})主要包括 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} ， RE^{3+} 的吸收光谱和发射光谱主要来自 RE^{3+} 的 4f 层电子的 4f-4f 跃迁。根据光谱选律， RE^{3+} 这种 $L=0$ 的电偶极跃迁属于宇称旋律严格禁戒的电偶极跃迁，只能作为强度很弱的磁偶极跃迁或电子振动电偶极跃迁发生。但是，由于晶体场奇次项可以将相反宇称态混合到 4f 组态能级中，或者使对称性偏离反演中心，使原本禁阻的 f-f 跃

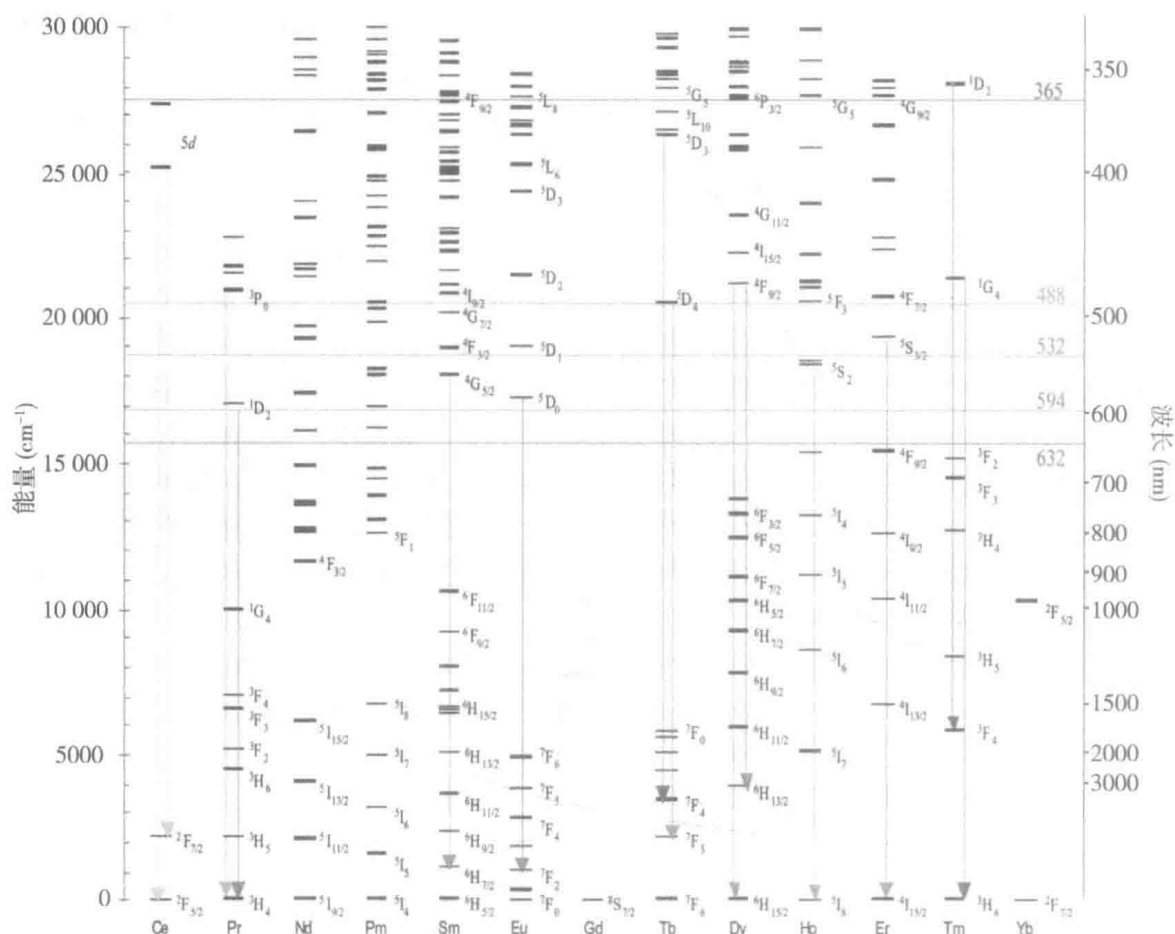


图 1-3 镧系元素电子的激发态能级图

迁变为允许的,从而在发光材料中能够观察到这种跃迁。以稀土 Eu^{3+} 为例,若 Eu^{3+} 处于没有反演对称中心和偏离反演对称性的格位之中时,则 Eu^{3+} 所处的晶体场奇次项可以将相反宇称态混合到 $4f^n$ 组态能级中,这些晶体场奇次项将少量的相反宇称的波函数发生混合(如 $5d$ 混入 $4f$ 波函数中),使晶体中的宇称禁戒旋律放宽。 Eu^{3+} 通过这种方式,使 $4f^n$ 组态内部的电子跃迁获得一定的强度,产生跃迁。如在 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发光材料中, Eu^{3+} 处于对称性很低的晶系之中,所处的单斜晶系的 Cs 和 C_2 点群的格位时, ${}^7\text{F}_1$ 和 ${}^7\text{F}_2$ 能级完全解除简并,分别劈裂成 3 个状态和 5 个状态,在光谱结构中主要是 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的跃迁发射,发射波长为 620nm 的红光。

RE^{3+} 在4f之间的跃迁概率很小,激发态寿命较长,有些激发态的平均寿命长达 $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{s}$,而一般原子或离子的激发态的平均寿命只有 $10^{-10} \sim 10^{-8} \text{s}$,这种长激发态称为亚稳态。由于正三价态稀土离子的外层 $5s^2 5p^6$ 电子形成了满壳层,4f层电子处于内层,f-f跃迁几乎不受外部场的影响,所以 RE^{3+} 的f-f跃迁发射呈现锐线状光谱,其发射波长是 RE^{3+} 稀土离子自身的特有行为所决定的,而受周围环境影响较小。 RE^{3+} 除了f-f跃迁外,正三价稀土离子中 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 等还有d-f跃迁,其 $L=1$,根据光谱选律,这种跃迁

是允许的 d-f 跃迁的特点，与 f-f 跃迁几乎完全相反，其光谱呈现宽带，强度较高，荧光寿命短。由于 5d 处于外层，d-f 跃迁受晶体场影响较大。稀土元素镧系中间元素的正三价态离子(如 Eu^{3+})的发射光谱主要是锐线谱，而两端元素离子(如 Ce^{3+} 、 Yb^{3+})则呈现宽谱带或宽谱带加上线谱。线状光谱是 4f 亚层中各能级之间的电子跃迁，而连续光谱则是由 4f 中各能级与外层各能级之间的电子跃迁产生的。在光谱的远紫外区所有稀土元素都是连续的吸收带，这相应于外层电子的跃迁。总之，正三价稀土离子 RE^{3+} 主要有以下几个发光特点：

(1) 具有 f-f 跃迁的发光材料的发射呈线状，色纯度高；

(2) 荧光寿命长；

(3) 4f 轨道上的电子处于内层，受外界环境的影响小，材料的发光颜色受基质的变化影响也小；

(4) 光谱形状很少随温度改变，温度猝灭小，浓度猝灭小。

在一般情况下，稀土离子主要以正三价的形式存在，需要在一定还原条件下，才能被还原成正二价离子(RE^{2+})，在稀土发光材料中以 Eu^{2+} 最为常见。 RE^{2+} 有两种电子构型： $4f^{n-1}5d^1$ 和 $4f^n$ ，易发生 5d—4f 跃迁。 RE^{2+} 的 $4f^{n-1}5d^1$ 构型的特点是 5d 轨道裸露于外层，受外场的影响显著， $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ (即 d-f 跃迁) 的跃迁发射呈宽带，强度较高，荧光寿命短，发射光谱随基质组成、结构的改变而发生明显变化。 RE^{2+} 的 $4f^n$ 内层电子构型的 f 电子数目和与其相邻的下一个正三价稀土离子(RE^{3+})相同，以镨离子为例， Eu^{3+} 的电子构型是 $(\text{Xe})(4f)^6(5s)^2(5p)^6$ ，和 Sm^{2+} 的电子构型相同，而 Eu^{2+} 的电子构型是 $(\text{Xe})(4f)^7(5s)^2(5p)^6$ ，这 7 个 4f 电子自行排列成 $4f^7$ 构型，基态光谱项为 $^8S_{7/2}$ ，和 Gd^{3+} 的电子构型相同。但与正三价稀土离子 RE^{3+} 相比， RE^{2+} 的激发态能级间隔被压缩，最低激发态能量降低，谱线发生红移现象。例如， Eu^{2+} 的 f 内层激发态 $4f^7(^6P_j)$ ，其最低能级到基态的 $4f^7(^6P_{7/2}) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ (为 f-f 跃迁) 跃迁发射呈线状光谱，峰值位于 360nm 处，是相邻下一个三价稀土离子 Gd^{3+} 的相应发射能级的 1/2 左右。

第2章 发光材料种类

发光材料也称为发光体,是能够把从外界吸收的各种形式的能量转换为电磁辐射的一类功能材料。这种电磁辐射是一种非平衡辐射,在本质上不同于黑体辐射。发光材料通常发出可见光,也可以是紫外光和红外光。按照不同激发方式,发光材料可分为光致发光、电致发光、阴极射线发光、X射线发光、化学发光和摩擦发光等。

2.1 光致发光材料

光致发光是发光现象中研究最多,也是应用最广的一个领域。光致发光是指用紫外线、可见光或红外光激发发光材料而产生的发光现象。一般光致发光的过程分为3个阶段:激发能的吸收、激发能的传递和光辐射。激发光的能量吸收又可以分为两种:一种是发光中心直接吸收,其光谱特征与晶体场的作用有密切关系;另外一种为基质吸收光能,在基质中形成电子空穴对,通过电子和空穴的复合产生发光。光致发光材料又可以分为长余辉发光材料、荧光灯用荧光粉和上转换发光材料。

长余辉发光材料是光致发光材料的一种,从本质上讲,它是适宜室温下热激发的固体热释光材料。该材料在受到同光或人造光源等外界能量激发时,可将一部分能量储存起来,而当外界激发停止后,又缓慢地将所储存能量以可见光的形式释放出来,并可持续几个小时甚至几十个小时,所以称为长余辉材料。因其能够吸收并储存外界能量,然后缓慢加以释放,该蓄能和发光过程能多次反复进行,故又称为蓄光型发光材料。在能源日益短缺的今天,作为一种“绿色光源材料”,长余辉材料越来越受到人们的重视。因其在长余辉发光时消耗的是自身储存的能量,不需要外界供给能量,使得该材料在某些特定环境下具有不可替代的作用。长余辉材料的主要用途是暗环境下的弱光指示照明,它可以用于紧急出口标志,消防通道、器具的标志,以及工艺美术品等。当前的长余辉材料除了用于弱光指示照明外,还向光电信息方面(如高能粒子、射线探测、三维存储器件)发展。不同光色的长余辉材料性能不同,蓝色和黄绿色长余辉材料都已应用于实际,主要问题是如何进一步提高材料性能尤其是二次性能,如紫外线辐照稳定性、耐水性和常温范围内的发光稳定性;而红色长余辉材料性能较差,还不能和前两种材料相比。

光致发光材料中最具价值的是荧光粉材料,这类材料一般用于照明器件。如高压汞灯荧光粉、稀土三基色荧光粉、复印荧光粉等。荧光灯用荧光粉是一类将紫外光转换为可见光的光致发光材料。目前照明用荧光材料的典型代表是发光二极管用荧光材料。发光二极管(light emitting diode, LED)是固体光源,具有节能、环保、全固体化、寿命长等优点,是21世纪人类解决能源危机的重要途径之一。白光LED以其省电、体积小、发热量低、