

稀土发光材料的光学性能特点

物质发光现象大致分为两类：一类是物质受热，产生热辐射而发光，另一类是物体受激发吸收能量而跃迁至激发态（非稳定态）在返回到基态的过程中，以光的形式放出能量。

以稀土化合物为基质和以稀土元素为激活剂的发光材料多属于后一类，即稀土荧光粉。稀土元素的原子具有未充满的受到外层屏蔽的 $4f5d$ 电子组态，因此具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。

稀土化合物的发光是基于稀土离子的 $4f$ 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 30000 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。因此稀土是一个巨大的发光材料宝库。

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，产生吸收光谱谱线很窄，因此色彩鲜艳，光吸收能力强，转换效率高，可发射从紫外、可见直到红外各种波长的光，荧光寿命从纳秒跨越到毫秒达 6 个数量级。此外，物理和化学性质稳定，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。

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，除钇、镱外，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。

（一）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，外界晶体场对其影响较小，因此它们在晶体场中的能级类似于自由离子，呈现分立能级，因而发射光谱呈线状，在极低的温度下，完整晶体的谱线宽为 0.5 cm^{-1} 。

在一般情况下，自由稀土离子的跃迁遵守宇称选律(轨道选律或拉波特定则)，即：

相同角量子数（即 $\Delta l = 0$ ）之间的电子跃迁是禁阻的， $\Delta l = \pm 1$ 之间的电子跃迁是允许的，如 $d \leftrightarrow d$ ， $p \leftrightarrow p$ ， $f \leftrightarrow f$ 跃迁是禁阻的，而 $s \leftrightarrow p$ ， $p \leftrightarrow d$ ， $d \leftrightarrow f$ 跃迁是允许的，这一规则常被称为拉波特 (Laporte) 定则。从对称性角度来说，原子轨道的角度部分有中心对称 (g) 和反对称 (u) 之分，而角量子数为零和偶数的轨道 (s, d) 具有 g 对称性，角量子数为奇数 (p, f) 的轨道具有 u 对称性。

根据拉波特定则，如果分子或离子具有对称中心，那么 $g \leftrightarrow g$ 和 $u \leftrightarrow u$ 跃迁是对称禁阻的跃迁，而 $g \leftrightarrow u$ 跃迁是对称允许的跃迁。例如正八面体 (O_h) 配合物有对称中心， $d \leftrightarrow d$ ， $p \leftrightarrow p$ 跃迁是对称性禁阻的，而 $d \leftrightarrow p$ 跃迁是对称性允许的。

(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戒的。

(2) 磁偶极与电四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。

f-f 电偶极矩跃迁是被宇称选律严格禁戒的，属于禁戒跃迁，但由于稀土离子受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。

例如： Y_2O_3 属立方晶系，晶胞参数 $a=1.063\text{nm}$ ，存在两种对称性不同的格位（非反演对称中心格位 C_2 和反演对称中心格位 S_6 ），如图 1 所示，在该基质中加入少量杂质 Eu^{3+} ，取代 Y^{3+} 分别占据这两种格位。

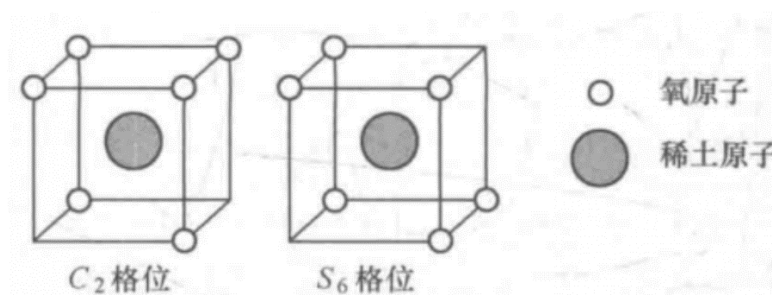


图 1 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 红粉中 Eu^{3+} 可能的格位

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 中一般 75% 的 Eu^{3+} 占据无对称中心的 C_2 格位，由于在 4f 组态中混入了相反宇称的组态，使晶体中的宇称选择规则放宽，故发生以 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 允许电偶极跃迁。这种跃迁 ($\Delta J=0, \pm 2$) 属超灵敏跃迁，故发射很强的峰值在 611 nm 的红光（图 2）。掺入 Eu^{3+} 使原来不发光或发光很微弱的 Y_2O_3 材料产生发光，这种作用叫做激活，所加入的杂质 Eu^{3+} 称为激活剂。

剩下少数 Eu^{3+} 占据 S_6 格位，发生 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁（磁偶极跃迁强度通常比电偶极跃迁弱得多），发射峰位于 595nm 附近。

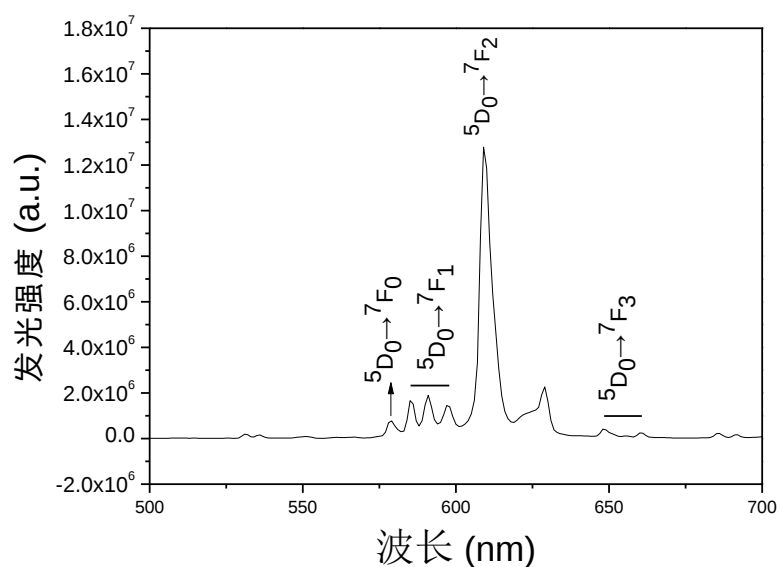


图 2 Y₂O₃:Eu 红粉的发射光谱

f-f 跃迁具有以下特征

- (1) 发射光谱呈线状。
- (2) 温度淬灭小，即使在 400 – 500 °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。

(二) 稀土离子的 f-d 跃迁

稀土离子在晶体场中除 f-f 跃迁外，二价稀土离子如 Sm²⁺，Eu²⁺，Tm²⁺，Yb²⁺等和三价稀土离子如 Ce³⁺，Pr³⁺，Tb³⁺等在近紫外区还有 4fⁿ-4fⁿ⁻¹5d 的宽带跃迁。这种跃迁是允许的，因此与禁戒 f-f 跃迁有很大的差别。

首先，这种跃迁产生的光谱与晶格的振动有密切的关系，光谱为带状，半高宽可达 1000~2000 cm⁻¹；

其次，其吸收强度比 f-f 跃迁大 4 个数量级，荧光寿命也比 f-f 跃迁短得

多，例如 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 的寿命仅为 10^{-6}s ；

另外，由于 5d 电子较 4f 电子更容易受到晶体场的影响，因此 f-d 跃迁的光谱位置受电子云扩大效应和基质的影响很明显。同一种离子在不同的基质中，f-d 跃迁吸收的强度和位置会有明显的不同。

f-d 跃迁具有以下特征：

- (1) 发射光谱为**宽带**；
- (2) **基质**对发光光谱的影响较大，可明显改变发光的颜色；
- (3) 发光光谱受温度的影响较大；
- (4) 发射强度较 f-f 跃迁**强**，荧光寿命短；
- (5) 价态常常是可以变化的。

(三) 稀土离子的电荷迁移带

电子从配体 (O、X) 的充满分子轨道迁移到稀土离子内部部分填充的 4f 轨道，从而在光谱上产生较宽的电荷迁移带。四价稀土离子如 Ce^{4+} ， Pr^{4+} ， Tb^{4+} ， Dy^{4+} 和三价稀土离子如 Sm^{3+} ， Eu^{3+} ， Yb^{3+} 等在近紫外区具有电荷迁移带，其半高宽可达 $3000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ，是**允许跃迁**。一般来说，电荷迁移带随氧化态增加而向低能方向移动。

由于在稀土离子的激发光谱中，其 **f-f 跃迁都属于禁戒跃迁** 的窄带，**强度较弱，不利于激发光能的利用**。而稀土离子的电荷迁移带吸收为宽带，吸收强，如果能**充分利用电荷迁移带吸收能量，并将能量转移到稀土离子的 4f 能级上**，可以使**激发光能的利用率提高**。

例如：由 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 荧光粉的**激发光谱图** (图 4) 所示， $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的吸收主要发生在 300nm 以下的短波紫外光区，最大激发波长 λ_{ex} 在 240nm 附近，属于 **O^{2-}**

$2p \rightarrow Eu^{3+}$ 电荷迁移态激发，电荷迁移带的吸收位置与低压汞灯的最强发射峰 (253.7nm) 匹配得好。所以 $Y_2O_3:Eu$ 能有效地吸收汞的辐射，在低压汞灯中具有高的转化效率，产生高效发光。因此，它在三基色灯用发光材料中获得广泛的应用。

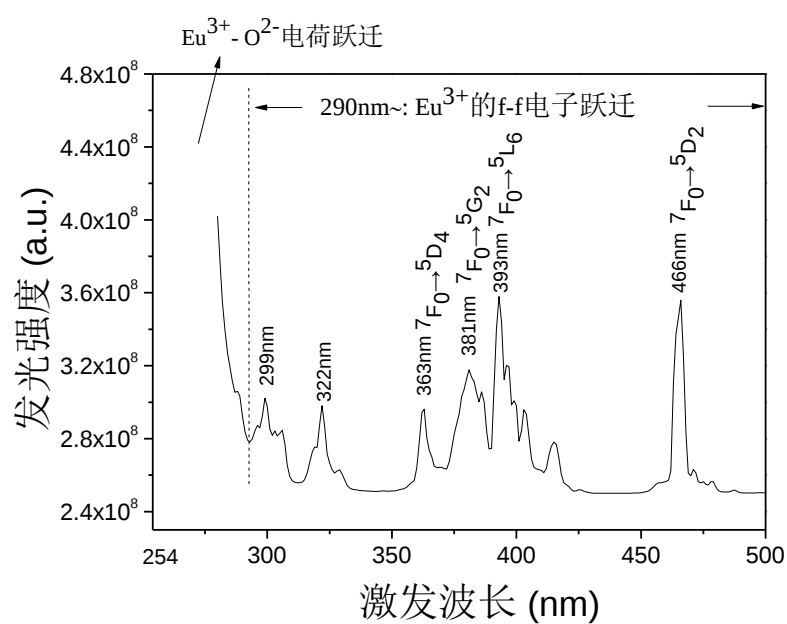
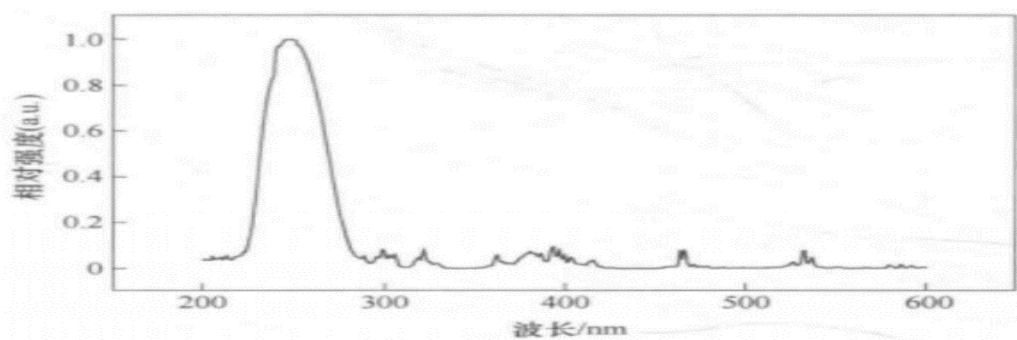


图4 $Y_2O_3:Eu$ 红粉的激发光谱 (下图为本实验测出的激发光谱图)

如图3所示，CTB 吸附能量反馈到 Eu^{3+} 特有的 5D_J 能级，经非辐射衰减过程后，发生 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 跃迁产生强红光。

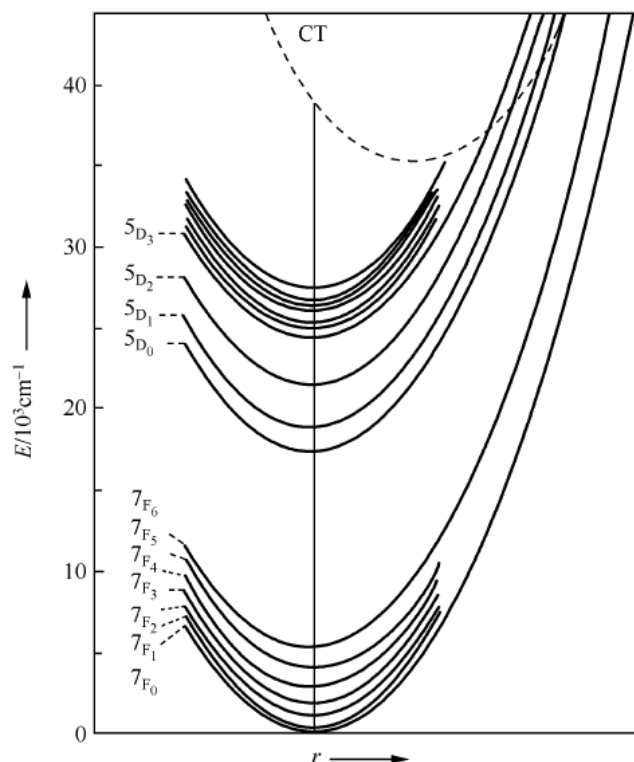


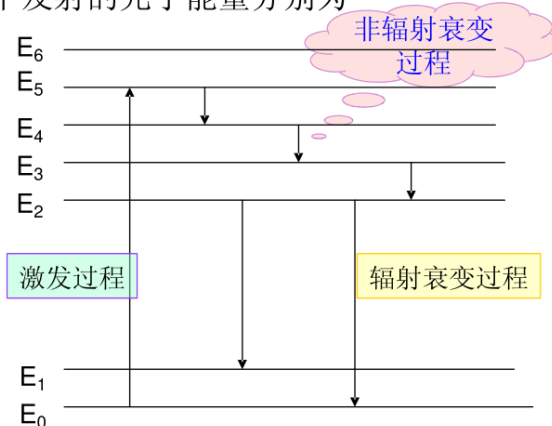
图 3 Y₂O₃ 中的 Eu³⁺ 的位形坐标图

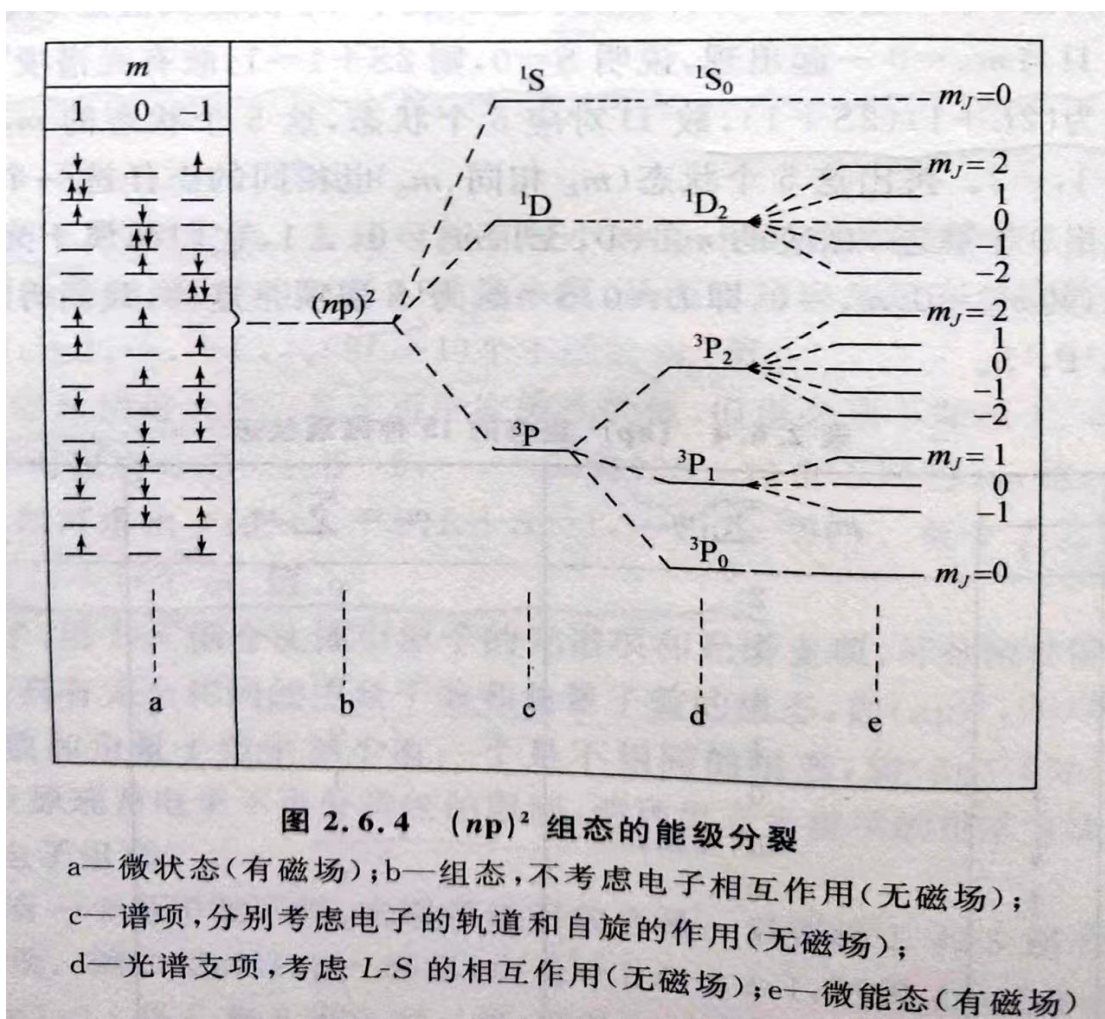
光致发光的基本原理

设一系统的能级结构如图， E_0 为基态能量， E_1 – E_6 为激发态，受到激发后，若系统从能级 E_0 跃迁到 E_5 ，由于从 E_2 – E_5 能级间相距很近，可通过非辐射性级联过程发射声子，由 E_5 能级降到 E_2 能级，从 E_2 到 E_1 或 E_0 的能级间距较大，则可能通过发射光子的辐射性跃迁来完成，这时就可观测到发光，在这种情况下发射的光子能量分别为

$$h\nu_1 = E_2 - E_1$$

$$h\nu_2 = E_2 - E_0$$





稀土离子的电荷迁移带具有以下特征:

- (1) 与稀土离子配位的配体的电负性越小, 电荷迁移带的能量越低;
- (2) 与稀土离子的配位数越大, 电荷迁移带的能量越低;
- (3) 稀土离子的氧化态越高, 电荷迁移带的能量越低;

电荷迁移态与 $f-d$ 跃迁的主要区别在于: 电荷迁移带通常没有精细结构, 而 $f-d$ 跃迁由于 d 轨道受晶体场影响常发生劈裂。