

稀土在光学材料中的应用

孔涛

中国地质大学材料科学与化学工程学院 (武汉 430074)

【摘要】本文对不同稀土离子的发光特性、发光机理进行了综述，对稀土发光材料的应用进行了总结，希望在发光材料的应用方面有所新进展。

【关键词】稀土离子；发光材料；发光机理

1 前言

发光是物体把吸收的能量转化为光辐射的过程。当物质受到诸如光照、外加电场或者电子束轰击等激发后，吸收外界能量，处于激发状态，它在跃迁回到基态的过程中，吸收的能量会通过光或热的形式释放出来。如果这部分能量是以光的电磁波形式辐射出来，即为发光。在发光材料中，稀土元素起很大作用，稀土的作用远远超过其他元素。所谓的稀土元素，是指镧系元素加上同属IIIB族的钪(Sc)和钇(Y)，共17种元素^[1-3]。这些元素具有外层电子结构相同，内层4f电子能级相近、电价高、半径大、极化力强、化学性质活泼及能水解等性

质，故其应用十分广泛。自1964年 $Y_2O_3:Eu$ 被用于制造荧光粉以来，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，并不断地有新的稀土荧光粉出现^[4-7]。上世纪90年代开始，紧跟国际发展前沿，我国开展稀土发光材料的研究工作，运用固体物理、稀土化学、结构化学等基本理论，研究发光材料组成、微观结构、制备技术与光学性能的关系，着重开展新型长余辉发光材料 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 、 $CaAl_2O_4:Eu^{2+}, Nd^{3+}$ 、新型红光长余辉发光材料、稀土上转换发光材

料的研究，在研究稀土离子的能级跃迁、能量传递、陷阱能级、价态变化等，及探索新型发光材料、材料制备新工艺以及在光电子技术中的应用方面取得了重要研究进展。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^[8-11]。

2 稀土离子的发光特性

稀土发光材料具有发光谱带窄，色纯度高，色彩鲜艳，吸收激发能量的能力强，转换效率高，发射光谱范围宽(从紫外到红外)，荧光寿命从纳秒跨越到毫秒6个数量级，磷光最长达十多个小

时,材料的物理化学性能稳定,能承受大功率的电子束、高能射线和强紫外光的作用等优点。今天,稀土发光材料已广泛应用于显示显像,新光源,X射线增感屏,核物理探测等领域,并向其它高技术领域扩展^[12]。

2.1 镧系元素的光谱项

基态原子的电子层构型是由主量子数n和角量子数l所决定。对于不同的镧系元素,当4f电子依次填入不同磁量子数的轨道时,除了要了解它们的电子层构型外,还需要了解它们的基态光谱项(^{2s+1}LJ)。光谱项是通过角量子数l和磁量子数m以及它们之间的不同组合来表示与电子排布相联系的能级关系的一种符号。当电子依次填入4f亚层的不同m值的轨道时,组成了镧系基态原子或离子的总轨道量子数L、总自旋量子数S和总角动量量子数J以及基态光谱项 ^{2s+1}LJ 。

Tb³⁺有8个4f电子,2个自旋相反,6个为自旋平行的未成对电子,将所有的电子的磁量子数相加,得L= m=2

Nd³⁺有3个未成对电子,L= m=3+2+1=6; S = m_s=3 × 1/2=3/2。2S+1=4, J=L-S=6-3/2=9/2。所以Nd³⁺的基态光谱项可写为 $^4I_{9/2}$, Nd³⁺共4个光谱项,按能级由低到高依次为 $^4I_{9/2}$ 、 $^4I_{11/2}$ 、 $^4I_{13/2}$ 和 $^4I_{15/2}$ 。

三价镧系离子的光谱项的特点可总结如下:以Gd³⁺为中心,Gd³⁺以前的fn(n=0~6)和Gd³⁺以后的f¹⁴⁻ⁿ是一对共轭元素,它们具有类似的光谱项。以Gd³⁺为中心其两侧离子4f轨道上的未成对电子数相等,因而能级结构相似,Gd³⁺两侧离子的L和S的取值相等,基态光谱项呈对称分布。三价镧系离子的总自旋量子数S随原子序数的增加在Gd³⁺处发生转折变化;总轨道量子数L和角动量量子数J随原子序数的增加呈现双峰的周期变化。

由于稀土离子光谱项独特的性质,因而在晶体或水溶液中,不同的稀土离子呈现出不同的颜色。许多稀土化合物已被广泛应用于玻璃陶瓷着色、发光材料及激光材料等领域^[13]。

离子的颜色呈现明显的对称性,没有4f电子的La³⁺离子和4f层全满的Lu³⁺离子以及4f层半充满的Gd³⁺离子为无色,其他稀土离子的颜色以Gd³⁺离子为对称轴,其颜色具体如图1所示。

稀土离子对光的吸收是由于内层4f层电子在不同能级之间的跃迁,其产生吸收光谱谱线很窄,特异性强,因此呈现出的颜色鲜艳纯正^[14]。

3 稀土离子的发光原理

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。因为稀土元素原子的电子构型中一般存在4f轨道,当4f电子从高的能级以辐射驰聘的方式跃迁至低能级时就发出不同波长的光。稀土元素原子具有丰富的电子能级,为多种能级跃迁创造了条件,从而获得多种发光性能^[15]。

3.1 稀土离子4f电子特性

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Hb	Er	Tm	Yb	Lu
无	无	苹果绿	紫红	粉红	黄	浅红	无	浅红	黄	浅黄	玫瑰红	浅绿	无	无

图1 颜色对照表

× 3+2+1-0-1-2-3=3, L=3, 对应于英文字母F; 将所有电子的自旋量子数相加,得S = m_s=(+1/2-1/2)+6 × 1/2=3。2S+1=7;J=L+S=3+3=6。所以Tb³⁺的基态光谱项可写成 7F_6 。Tb³⁺共有7个光谱项,按能级由低到高,它们依次为 7F_6 、 7F_5 、 7F_4 、 7F_3 、 7F_2 、 7F_1 和 7F_0 。

2.2 不同稀土离子的颜色

稀土离子具有丰富的发射光谱。其中除La³⁺、Lu³⁺之外,其余镧系离子的4f电子可在7个4f轨道之间任意分布,从而产生各种光谱项和能级,对未充满f电子层的原子或离子可观察到的谱线多达三万条。因此,可以发射紫外到红外各种波长的电磁辐射。三价镧系稀土

由于稀土元素具有外层电子结构相同,而内层4f电子能级相近的电子层构型,含稀土的化合物表现出许多独特的化学性质和物理性质,在光、电、磁领域得到广泛的应用。除Sc和Y外,稀土元素的电子组态中均包含4f壳层,由于其电子构型的特殊性,使得其电子的跃迁主要产生在4f能级间或4f-sd能级

间。我们先看看稀土离子4f电子的特性：

(1) 4f电子在不同能级之间的跃迁(ff跃迁和fd跃迁)，使稀土的发光和光吸收别具一格，在发光与激光等光学材料中获得多方面的应用。在具有未充满的4f电子的13个三价稀土离子(从Ce³⁺到Yb³⁺)的4fⁿ组态中(n=1-13)，共有1639个能级，不同能级之间有可能发生的跃迁数目高达19217个。因此，稀土是一个巨大的发光材料的宝库。但目前只有48个跃迁用于激光材料，为数很少的跃迁用于发光材料。可见，稀土作为光学材料的潜力是很大的。

(2) 稀土元素在4f组态中的未成对电子数可高达7个，多于d过渡元素在d层的未成对电子数(最多只有5个)。这些4f电子的自旋运动、轨道运动和较强的自旋—轨道耦合作用以及它们与环境的间接交换作用，使其磁性不同于铁、钴、镍等d族过渡元素，具有很大的顺磁磁化率、饱和磁化强度、磁各向异性、磁致伸缩、磁光旋转和磁卡效应，因而稀土元素在永磁材料、磁致伸缩材料、磁光材料、磁致冷材料等各方面获得了广泛的应用。

(3) 在稀土元素与d过渡金属离子形成的层状结构骨架中，稀土元素常可稳定载流子运输的结构。而且，当三价稀土离子被不等价的离子(如二价的稀土离子)取代时，可导致与其共存于同一化合物中的一些d过渡金属离子的价态、自旋状态和电子的离域程度发生变化，从而引起导电性能的变化^[16]。

3.2 稀土配合物发光机理

稀土元素的原子因4f层电子受5s²5p⁶电子的屏蔽，它们的能级受外界的影响较小，但由于自旋耦合常数较大，能引起J能级分裂；不同稀土离子中4f电子的最低激发态能级和基态能级之间的能量差不同，致使它们在发光性

质上有一定的差别。稀土离子根据其发光性能的差别可分为3类：(1)不能显示荧光的离子，有Sc³⁺、Y³⁺和La³⁺(4f⁰)、Lu³⁺(4f¹⁴)，以及荧光极弱的离子，如Gd³⁺(4f⁷)。不过这些离子容易形成L*—L发光的配合物。而且它们常常能导致Sm³⁺、Eu³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺等配合物f*—f跃迁荧光强度大大增强，即发生所谓共发光效应(columinescence)。在无机体系中上述离子一般用在发光材料的构成基质阳离子。(2)能发出强荧光的离子，有Sm³⁺(4f⁵)、Eu³⁺(4f⁶)、Tb³⁺(4f⁸)、Dy³⁺(4f⁹)等。它们的最低激发态和基态间的f—f跃迁能量频率落在可见区，f—f电子跃迁能量适中，比较容易找到适合的配体，使配体的三重态能级与它们的f—f电子跃迁能量匹配。因此，一般可观察到较强的发光现象。尤其是Eu³⁺和Tb³⁺，得到最为广泛的研究。由此可见，稀土离子的发光性能是稀土离子电子结构的内因所决定的。(3)具有低荧光效率的离子，有Pr³⁺、Nd³⁺、Ho³⁺、Er³⁺、Tm³⁺、Yb³⁺等^[17]。

配合物分子内的有机配体吸收激发光能量，导致配体分子从基态(S₀)激发到配体激发态(S_n)中的一个振动能级，分子很快通过一些非辐射去激过程失去过剩的振动能，并衰减到配体的最低激发态的能级(S₁)上，然后有两种可选择的路径，分子要么通过(S₁—S₀)的辐射跃迁发出配体荧光(FL)，要么经过系间穿越(ISC)将能量传递至受激三重态(T₁或T₂)；接着三重态可以辐射失去能量回到基态而产生配体磷光(PL)，也可以非辐射的传递能量到稀土离子的某一激发态(又称振动能级)；最后稀土离子可以非辐射的失去能量而降至低能态或辐射回到基态而发射稀土离子的特征荧光^[18]。

4 增强稀土离子发光的方法与机理

通过对稀土配合物光物理和光化学性质的大量研究，人们提出增强稀土配合物发光的途径：(1)发光效率与配合物结构的关系相当密切，当配合物体系共轭平面的刚性结构程度越大，配合物中稀土发光效率也就越高，因为此结构稳定性大，大大降低发光的能量损失。(2)配体取代基对中心离子的发光效率有明显的影响。改变中心离子的对称性和周围分子场的强度，并改变中心离子4f电子与环境的相互作用，从而影响非辐射过程。如：可用较大的有机基团如芳香基团取代较小的取代基团，或改变取代基团的电子给与特性等^[19]。(3)稀土发光效率取决于配体最低激发态三重态能级(T₁)位置与稀土离子振动能级的匹配情况。(4)协同试剂是影响稀土离子发光效率的另一个重要因素，三元配合物发光性能优良。(5)惰性结构的稀土离子La³⁺、Gd³⁺、Lu³⁺和Y³⁺影响—二酮等配体的发光性能，延长配体的荧光寿命，引起所谓的“共发光效应”。(6)将稀土配合物引入具有光、热及化学稳定性的惰性基质中，以改善稀土配合物的发光性能^[20]。

5 稀土光学材料简介及其应用

稀土因其特殊的电子层结构而具有一般元素所无法比拟的光谱性质，稀土发光几乎覆盖了整个固体发光的全部领域，只要谈到发光，就离不开稀土。随着稀土分离、提纯技术的不断进步以及相关技术的促进，稀土发光材料的研究和应用得到了显著的发展。发光是稀土化合物光、电、磁三大功能中最突出的功能，受到人们极大的关注。目前，稀土发光材料广泛应用于照明、显示、显像、医学放射学图像、辐射场的探测和记录等领域，形成了很大的工业生产和

消费市场规模,并正向其它新兴技术领域扩展^[21]。

根据激发源的不同,稀土发光材料可分为光致发光(以紫外光或可见光激发)、阴极射线发光(以电子束激发)、X射线发光(以X射线激发)以及电致发光(以电场激发)材料等^[22]。

5.1 光致发光材料应用

典型的热阴极荧光灯是在玻璃管内壁涂有荧光粉,在紫外线激发下发出可见光。当灯通电时,封装在灯两端的钨丝电极之间放电。主要是通过荧光粉将短波辐射转变成可见光而发光。稀土三基色荧光灯,它含有钇、铕和铽稀土荧光粉,能发出更亮的光,比标准荧光灯更接近太阳光谱。同时这种光可以节省50%的能耗,三基色荧光粉是由将三种发射窄带红(611nm)、绿(545nm)和蓝(450nm)色光谱的三种荧光粉混合而成的。灯管先涂一薄层卤磷酸盐荧光粉,然后再涂一薄层三基色荧光粉。每支三基色荧光灯管平均含415g荧光粉,其中包括60%Eu³⁺掺杂的氧化钇(红粉)、30%Tb³⁺激活的铈镁铝酸盐(绿粉)和10%Eu²⁺激活的钡镁铝盐(蓝粉)。

5.2 阴极射线发光材料应用

用于电视机、示波器、雷达和计算机等各类荧光屏和显示器。随着人类生活水平的不断提高,彩电已开始向大屏幕和高清晰度方向发展。稀土荧光粉在这些方面显示出十分优越的性能,从而为人类实现彩电的大屏幕化和高清晰度提供了理想的发光材料。稀土红色荧光

粉(Y₂O₃·Eu和Y₂O₂S·Eu)用于彩色电视机荧光屏,使彩电的亮度达到了更高水平。蓝色和绿色荧光粉仍使用非稀土的荧光粉,但La₂O₂S·Tb绿色荧光粉发光特性较好,有开发前景。计算机不象电视机那样重视颜色的再现性。而优先考虑亮度,因而采用橙色更强的红色,Y₂O₂S中Eu的含量通常为5%~7%。而彩色电视机红粉中Eu的含量约为计算机的115倍。此外,稀土飞点扫描荧光粉Y₂SiO₅·Ce³⁺已广泛用于彩色飞点扫描管、电子显示管、扫描电镜观察镜。

作为阴极射线管的一种,可用于101.6cm(40英寸)大屏幕电视机。投射式阴极射线管要求画面的高辉度,并在高负荷条件下使用。因此要求荧光屏具有高辉度、高电流密度的励磁条件,且在高温下可明亮地发光,最能符合这些条件的是稀土荧光粉,红粉为Y₂O₃·Eu,绿粉以Tb为激活剂。荧光粉的原料为Y、La、Eu、Tb的氧化物和氯化物。高清晰度大屏幕彩色投影电视有很强的逼真感,不仅对提高生活质量具有积极意义,而且对军事指挥系统亦有意义。投影管中的荧光粉要承受更大的电流密度及阴极电压,还要避免温度淬灭效应。目前只有稀土荧光粉能满足这种苛刻要求。

一般节能灯用三基色发光材料的红粉量子效率为90%,而等离子显示(PDP)的稀土发光材料的红粉量子效率必须达到100%以上,才能达到实际应用。实践证明,一些稀土硼酸盐和氟化

物具有高的发光效率和稳定性,因此可以选择以硼酸盐和氟化物作为基质的稀土发光材料。

5.3 电致发光材料应用

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,一种等离子显示板(Plasma Display Panel,PDP)已经开发成功,制成了壁挂式的彩色电视机。PDP发光原理是在两块基玻璃基板之间的惰性气体在电压作用下发生气体放电而产生紫外线,进而激发三基色荧光粉而产生光。由于PDP响应速度快,视角大,亮度高而制成大屏幕。日本富士通开发的PDP大屏幕(42英寸大屏幕,厚15cm)彩色已推向市场。等离子显示屏中大都采用稀土荧光粉。因此,在等离子显示屏取代了今天的电视后,对稀土荧光粉的需求将大大增加,其用量将是同尺寸阴极射线管的115倍。目前阴极射线管中只有红粉采用稀土荧光粉,而等离子显示屏中三色均有使用稀土的可能。待等离子显示屏普及后,屏幕尺寸也将增大,这无疑会提高稀土的总消费量。今后的问题在于等离子显示屏的市场规模及批量生产^[23-26]。

6 总结

稀土发光材料在信息产业新光源、稀土激光材料、稀土闪烁体、电致发光薄膜、磁光材料及稀土纳米发光材料等领域有着广阔的发展前景,通过科学工作者的不懈努力,稀土发光材料的应用将会扩展到各行各业,前景一片光明。

参考文献

- [1] 苏锦. 稀土化学[M]. 郑州:河南科技出版社,1993.
- [2] 陈占恒. 稀土新材料及其在高技术领域中的应用[J]. 稀土,2000,21(1):53-57.
- [3] 燕来,赵永亮,安晓萍. 稀土配合物发光材料的研究及应用[J]. 内蒙古石油化工,2002,28:5-8.
- [4] 刘行仁. 无机稀土发光材料的应用和市场[J]. 稀土,1992,6:53-59.
- [5] 梁春军,李文连,洪自若等. 发光学报.1998,19(1):851

- [6] 章伟光. 稀土发光材料的开发与应用[J]. 贵州化工. 2001, 26(3): 36-38.
- [7] 李建宇. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 2.
- [8] 云彩丽. 稀土发光材料的发展现状与趋势[J]. 内蒙古科技与经济. 2007, 21: 322-324.
- [9] 孙家跃, 杜海燕. 无机材料制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [10] 张希艳, 卢利平. 稀土发光材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004.
- [11] 韦早春. 稀土发光材料应用领域的最新进展[J]. 广西物理. 2003, 24(4): 43-45.
- [12] 曹铁平. 稀土发光材料的特点及应用介绍[J]. 白城师范学院学报. 2006, 20(4): 42-44.
- [13] 刘光华. 稀土材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [14] 苏文斌, 谷学新, 邹洪等. 稀土元素发光特性及其应用[J]. 化学研究, 2001, 12(4): 55-59.
- [15] 汪玉芳, 刘玲霞, 胡宏祥. 稀土发光材料的合成与发展[J]. 浙江化工. 2005, 36(9): 28-29.
- [16] 许思友. 稀土离子配合物敏化发光效应的实验研究[硕士研究生学位论文]. 新疆大学. 2008
- [17] 杨武, 陈森, 高锦章等. 镧系配合物的荧光光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(2): 227 - 229. [18] 李媛媛, 闫涛, 王冬梅等. 稀土配合物的发光机理及其应用[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2005, 19(2): 113-119.
- [19] Yan B, Zhang H, Wang S, Ni J. Luminescence properties of rare earth(Eu³⁺ and Tb³⁺) complexes with paraminobenzoic acid and 1,10-phenanthroline incorporated into a silica matrix by sol-gel method[J]. Mater Res Bull, 1998, 33(10): 1517 - 1525.
- [20] R.A. Evangelista, A. Pollak, E.F. Gudgin Templeton, Anal. Biochem[J]. 1991, 197-213.
- [21] 孙波, 赵莹, 徐端夫等. 光谱学与光谱分析[J]. 1997, 17(2): 25-29.
- [22] 许碧琼, 吴玉通. 新型发光材料[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 1995, 16(3): 333-337.
- [23] 白木, 子荫. 稀土发光材料的发光原理与应用[J]. 灯与照明. 2002, 26(6): 48-51.
- [24] 苏锵, 吴昊, 潘跃晓等. 稀土发光材料在固体白光LED照明中的应用[J]. 中国稀土报. 2005, 23(5): 513-517.
- [25] 李晓丽, 张忠义. 稀土发光材料在节能照明领域中的发展概况[J]. 稀土. 2008, 29(2): 69-71.
- [26] 臧竞存, 祁阳, 刘燕行. 固体白光照明和稀土发光材料[J]. 材料导报. 2006, 20(7): 6-9.

《化工矿物与加工》2009年征订启事

邮发代号：28-5

《化工矿物与加工》系国家科委批准国内外公开发行的国家级刊物，为全国中文核心期刊和中国期刊网全文收录期刊，且被美国CA化学文摘收录。国内统一刊号：CN32-1492/TQ；国际标准刊号：ISSN1008-7524。

主要报道我国化工原料矿产和与化工生产相关的其他非金属矿产等的开发利用、选矿深加工、采矿以及设备研制、市场等方面的科技成果、生产经验、综合评述等。内设综述、试验研究、技术经验、综合信息等栏目。

本刊发行覆盖面广，主要读者对象为化工矿、非金属矿及相关化工产业、肥料、粉体加工等生产企业、科研设计院所、设备生产厂家、管理部门、大专院校的科研人员、工程技术人员及管理人员等。

本刊为月刊，大16开本，每期定价6元，全年定价72元。国内邮发代号28-5，订户可通过当地邮局订阅，也可直接向本刊编辑部订阅。

本刊同时经营广告业务，欢迎刊登广告。

刊址：江苏省连云港市朝阳西路51号

邮编：222004

开户行：江苏省连云港市交通银行朝阳路分理处

户名：中蓝连海设计研究院

帐号：327006002010149000121

联系人：杜悦周

电话：0518-5520227

传真：0518-5525621

E-mail：hgkw@163.net