



稀土发光材料的研究与应用展望

黄以万, 肖兵

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉, 430074)

摘要:介绍了稀土发光材料的发光机理与发光特性, 综述了我国在稀土发光材料的化学合成方法, 并指出了其优缺点, 总结了稀土发光材料的应用, 最后对其发展前景进行了展望。

关键词:稀土发光材料; 应用; 合成方法; 机理

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2008)06-0051-04

Research and Application Prospect of Rare-earth Luminescent Materials

HUANG Yi-wan, XIAO Bing

(Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The luminous mechanism and luminous features of rare-earth luminescent materials were introduced. The chemical preparation methods of rare-earth luminescent materials were reviewed. Meanwhile, the advantages and disadvantages of these methods were discussed. The application of rare-earth luminescent materials was focused on. At last, the development future of rare-earth luminescent materials was prospected.

Key words: rare-earth luminescent materials; application; synthesis method; mechanism

自20世纪60年代稀土氧化物实现高纯化后, 稀土发光材料有了重大突破, 尤其在彩电荧光粉、三基色灯用荧光粉和医用影像荧光粉方面发展迅猛。现在稀土发光几乎覆盖了整个固体发光的范畴^[1]。稀土发光材料广泛应用于照明、显示和检测三大领域, 形成了很大的工业生产和消费市场规模, 并正向着新兴领域拓展。稀土化合物的功能和应用技术是21世纪化学化工的重要研究课题, 而发光是稀土化合物光、电、磁三大功能中最突出的功能, 因此稀土发光材料的研究具有格外重要的意义^[1,2]。

1 稀土发光材料的发光机理及特性

1.1 稀土发光材料的发光机理

稀土化合物的发光是基于它们4f电子层在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, 其光谱中大约有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。稀土离子丰富的能级和4f电子的跃迁特性使稀土成为巨大的发光宝库, 从中可以发掘出更多新型的发光材料^[2]。

1.2 稀土发光材料的发光特性

稀土发光材料的发光谱带窄, 色纯度高, 色彩鲜艳; 光吸收能力强, 转换效率高; 发射波长分布区域宽; 而且荧光寿命从纳秒到毫秒, 达到6个数量级; 物理和化学性能稳定, 耐高温, 能承受大功率电子束, 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技术材料的主要研究对象^[2]。而随着现代科学研究的不断深入, 对稀

• 收稿日期: 2008-07-15; 修回日期: 2008-12-03

基金项目: 中国地质大学2008年度“创新人才”资助项目; 中国地质大学2008年大学生科研立项资助项目

作者简介: 黄以万(1986-), 男, 湖北省武汉人, 本科在读, 主要从事稀土发光材料的学习与研究。

土发光材料的研究已经开始趋向纳米化,将稀土发光材料纳米化无疑能在上述原始特性的基础上赋予它们纳米粒子的一些新的特性,如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观隧道效应等。可见,将稀土发光材料纳米化将会给这方面的科学研究注入新的活力,将更有利于发现新的发光材料和新的发光特性。

2 几种典型的稀土发光材料合成方法

由于理论研究和实际应用的需要,对材料的性能等提出了各种需求,而材料的性能与其合成的方法密切相关。以下列出几种比较典型的稀土发光材料的合成方法^[1]。

2.1 溶胶—凝胶(Sol—Gel)法

溶胶—凝胶法是将金属醇盐或无机盐经水解直接形成溶胶或经解凝形成溶胶,然后使溶质聚合凝胶化,再将凝胶干燥、焙烧去除有机成分,最后得到无机材料。溶胶—凝胶法是近年来兴起的一种化学合成方法,目前,用该方法已经合成的稀土发光材料^[4,5]有 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ 稀土荧光粉, $SiO_2/Y_2O_3:Eu^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}$ 核壳结构的稀土发光材料等。

此种方法的优点是反应温度一般为室温或稍高一点,大多数有机活性分子可以引入此体系中并保持其物理和化学性质,这样对试验设备要求大大降低。另外,反应从溶液开始,易控制各组分的配比,且达到分子水平的均匀,所以产品组成均匀、纯净且没有杂相。但是产物发光强度低于传统方法,制得的样品中心粒径较大(6 μm)且晶粒质量也不如传统的添加助熔剂的样品。反应原料价格高,且反应操作比较复杂,有时较难制得,且周期长,尽管如此溶胶—凝胶法还是以其温和的反应条件和灵活多样的操作方式在制备功能材料中显示着巨大的潜力。

2.2 水热合成法

水热合成法是高温高压下在水(水溶液)或水蒸气等流体中进行有关化学反应(水热反应)来合成超细微粉的一种方法。目前,用该方法已制备了多种稀土发光材料^[6-7],如 $BaBeF_4:Sm^{3+}, LaP_5O_{14}:Pr^{3+}$ 。

用水热合成法制得的粉体晶粒发育完整,结晶度良好,粒径很小且分布均匀,有利于改善材料性能;其团聚程度很轻,可以得到理想化学计量组成的材料;无需煅烧和研磨,避免了晶粒团聚、长大以及

杂质和结构缺陷,减少了发光损失等。但是水热合成法毕竟属于高压合成,对反应设备的要求较高,且反应不易控制。因此,目前只能用此方法进行少量生产或进行科学研究,但是随着研究的不断深入,此方法一定会不断地得到完善。

2.3 燃烧法

燃烧合成法是将相应的金属硝酸盐(氧化剂)和尿素或碳酰肼的混合物放入一定温度环境中使之发生燃烧反应,制备氧化物或其它发光材料。目前用此法合成稀土发光材料的报告很多^[8-12],如 $RE_2O_3:Eu$ (RE: Y, Gd), $SrAl_{12}O_{19}:(Eu^{2+}, Dy^{3+})$, $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 和 $BaAl_2O_4:Eu, Nd$ 等。

该方法具有燃烧反应时间短、制得的产物纯度高、粒度小而且均匀、磨细后发光亮度下降不明显等优点。但是目前用此法制得的产品发光性能还不是很理想,但是随着试验的深入,燃烧法将是很有前途的合成法。

2.4 微波辐射法

微波辐射合成法是近十年迅速发展起来的一种新的制备方法。微波辐射法合成的产品具有相纯、粉末粒度较细、稀土掺杂浓度高、发光强度高等优点,因而广泛地应用于稀土发光材料的合成中。国内主要有张迈生、杨燕生等人^[13-15]研究较多,已经合成了 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, CaS:Eu^{2+}, SrAl_2O_4:(Eu^{2+}, Dy^{3+})$ 等发光材料。微波辐射法加热速度快、省时且能耗小;改进了合成材料的结构性能,热惯性小;同时改善了工作环境和条件。但是微波辐射法仍存在问题,如其反应机理仍不是很清楚、反应温度的控制、大规模的生产应用方式等,有待于进一步深入研究。

总之,在稀土发光材料的制备过程中,在经典的方法的基础上不断有新的方法涌现,也可以用多种方法制备稀土发光材料,这些方法促进了稀土发光材料研究的迅速发展。

3 稀土发光材料的应用

正是因为稀土发光材料具有一般发光材料无法替代的优点,所以它正广泛地应用于电光源照明、电视机显色材料、农用转换材料、X射线荧光粉、发光涂料及发光油墨等方面。其中电光源照明是其应用的最主要方面,灯用荧光粉的产量在所有荧光粉中

占据首位。

3.1 稀土发光材料在固体白光 LED 照明中的应用

享有“第四代照明光源”美誉的固体白光 LED, 以其节能、环保和长寿命的突出优点受到越来越多科研人员的关注, LED 将成为 21 世纪新一代的环保节能光源。正是因为其有着其它照明光源无可替代的优点, 包括中国、美国、日本和欧洲在内的世界各国都加大了对这一领域的研究, 都争相抢占开发这一领域的知识产权。目前, 这一领域的大部分知识产权都被日本垄断, 因此, 要拥有自己的知识产权, 我们必须开发一些新型的发光材料。

要实现白光发射的重要途径之一是利用稀土发光材料的荧光转换技术, 把 InGaN 半导体管芯发射的 460 nm 蓝光或 400 nm 近紫外光转换成白光。其中苏锵等人^[16]分别就这两种管芯报道了他们研制的发射蓝、绿、黄、红等不同颜色的稀土发光材料, 并就他们制成的白光发光二极管的色坐标、相关色温 and 显色指数等参数进行了分析。但是, 为了使新一代节能的白光 LED 固体照明光源真正达到实用化和产业化, 缓解日益紧张的能源危机, 还需要更多更有效的新型稀土发光材料。

3.2 稀土长余辉发光材料的应用

稀土长余辉发光材料是一种新型环保节能材料, 它能在吸收太阳光和灯光的能量之后, 将部分能量储存起来, 然后缓慢地把储存的能量以可见光的形式释放出来, 在光源撤除后仍能长时间地发出可见光。正是因为这一点, 又称之为“夜光粉”, 广泛地应用于弱光照明、应急指示、建筑装饰和工艺美术等领域, 并且其研究在不断地覆盖更多的领域。其中有一类发光制品为长余辉发光陶瓷和搪瓷, 它们不仅具有发光亮度高, 余辉时间长的发光特性, 而且还具有耐高温、耐摩擦、高强度、耐刻划、阻燃、高化学稳定性等优良特性, 是理想的节能环保长寿命光学材料, 在建筑、交通和国防等领域有重要的价值。张希艳等人^[2]对以 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 为发光材料制备发光陶瓷和搪瓷进行了深入研究, 并总结出在制备长余辉发光陶瓷和搪瓷中, 为确保有效发光亮度和发光时间, 宜于在较低的温度下短时间烧成, 而且不宜用水调浆, 如果用水调浆, 要现调现用, 避免 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉发生水解。除了在发光

陶瓷和搪瓷方面的应用外, 还在发光涂料等方面有着广泛的应用。总之, 长余辉发光材料的应用具有广阔的市场前景, 具有极大的经济效益, 值得进一步深入研究和开发。

3.3 稀土发光材料在光转换农膜方面的应用

将发光材料作为太阳光的转光剂, 加入到农用塑料薄膜中制成农膜, 可以改善光合作用的光质, 提高农作物光能利用率, 从而可以促进农作物的早熟和增产。这种技术经过近 30 年的研究, 已见成效, 并且正在飞速地发展。其中 1999 年中国科学院长春应用化学研究所刘南安等人研制的稀土络合物调光剂及其蓝光转换在国内外处于先进水平^[17]; 又如, 西安交通大学理学院现代物理研究所范文慧等人合成了一种“常光充电”型电子陷阱材料 $\text{CaS}:\text{Eu}, \text{Sm}^{[18]}$, 经测试其有望成为性能优于单机双能转光剂的新型农用光转换材料。总之, 研究开发光转化农膜, 充分利用太阳能, 发展生态农业, 对实现农业现代化具有重要的意义, 光转化农膜已成为 21 世纪功能高分子材料的研究热点之一。

3.4 稀土发光材料在医学领域的应用

许多核医学及临床化学工作者都希望研制反射性同位素以外的标记物, 于是酶标记、化学发光、生物发光标记等新标记物不断地涌现, 其中稀土离子荧光标记最为引人注目。这种时间分辨测量新技术(时间分辨荧光免疫分析)克服了一般荧光标记受环境干扰的缺点, 使非特异性信号降低到可以忽略的程度, 达到了极高的信噪比, 从而大大地超过了放射性同位素所能达到的测定灵敏度, 目前已步入应用阶段, 成为继放射免疫分析后, 标记物发展的一个新里程碑^[19]。另外, 许多稀土荧光体还可以用作 X 射线增感屏, 对于诊断人类疾病, 保障人们身体健康起重要的作用。

可见, 稀土发光材料在医学上的应用已初见成效, 随着科技的进步, 其在医学界的应用一定会越来越广泛, 一定会向着克服更多人类疾病的方向发展。

3.5 纳米稀土发光材料的应用

纳米稀土发光材料是指基质粒子尺寸在 1 ~ 100 nm 的稀土发光材料。纳米稀土发光材料具有广阔的应用前景, 如纳米量级的荧光粉颗粒能够很好地改善阴极射线管(CRT)和彩色等离子显示器(PDP)涂屏的均匀性, 有助于提高显示清晰度。而

场发射器件(FED)用的纳米级荧光粉与传统的FED荧光体相比,其所具有的小尺寸可以被低压电子完全浸透,从而使材料得以有效使用。同时由于纳米材料的比面积明显增大,发光颗粒数增加,从而可以减少稀土三基色荧光粉的用量,致使成本降低,是照明灯和显示器涂屏的首选材料^[20]。

总之,随着科研的不断深入,稀土发光材料在人们的生活和生产中的应用会越来越广泛,新型的稀土发光材料肯定会层出不穷,其奇特的性能也会不断涌现,一定会更多地为人们的生活服务。

4 稀土发光材料的研究展望

素有材料中的“调味剂”之称的稀土元素,为发光材料的发展提供了丰富的资源,其价值与应用日益受到广泛的关注。稀土发光材料的研究已成为21世纪化学与化工重大课题的一个主攻方向,稀土发光材料在人们的日常生活中作用越来越重要。同时,对稀土发光材料所存在的一些问题还要做进一步的研究。笔者就此对其做下面几个方面的展望:

(1)稀土元素特殊的发光机理为研究发光材料提供了明确的方向。因为其发光主要是由于其电子层中的f-f和f-d的跃迁产生的,因此,对稀土发光材料的这些电子层的电子排布规律做进一步的研究,必将会有许多新的发现。

(2)从稀土离子的价态出发,对其进行展望。发光材料的某些功能往往能通过稀土离子的价态改变来实现,例如,稀土三基色荧光材料中的蓝光发射是低价态离子Eu²⁺产生的^[21]。但是,稀土离子价态变化有时也可能带来不利的因素。因此,对其价态转换做深入的研究,探索出其价态转换机制,寻找出向发光材料有利功能转化的非正常价态离子的稳定条件和控制途径,这将为发现新型发光材料和改善材料的发光性能提供必要的依据。

(3)稀土元素丰富的电子能级和光谱线为发光材料的研究提供了广阔的空间。一般稀土元素具有未充满的4f亚层原子或离子光谱,约有30 000条是可见光谱线,而且还可以吸收或发射从紫外光到红外光区多种波长的电磁辐射,这必将为人们提供丰富的发光材料。

(4)稀土发光材料纳米化将为研发出更多新型发光材料提供机会。可以预期纳米稀土发光材料将在光电子学和光子学发展中发挥重要的作用^[20]。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 卢利平, 等. 稀土发光材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005. 10-15.
- [3] 刘晓璐, 刘华鼎, 石春山. 稀土发光材料的合成发法[J]. 合成化学, 2005, 13(3): 216-218.
- [4] 蒋洪川, 等. 溶胶-凝胶法合成Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺, Tb³⁺稀土荧光粉的研究[J]. 无机材料学报, 2001, 16(4): 720-722.
- [5] 王欢. 利用溶胶-凝胶法制备核壳结构的稀土发光材料及表征[D]. 东北师范大学, 2007. 31-56.
- [6] 赵春燕, 等. BaBeF₄:Sm³⁺的温和水热合成与光谱性质研究[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(7): 1023-1025.
- [7] 于亚勤, 周智红, 张思远. La_{1-x}Pr_xP₅O₁₄晶体的研究[J]. 人工晶体学报, 2002, 31(6): 529-532.
- [8] Tao Ye, Zhao Guiwen, et al. combustion synthesis and photoluminescence of nanocrystalline Y₂O₃:Eu³⁺ phosphors[J]. Materials research Bulletin, 1997, 32(5): 501-506.
- [9] 姚疆, 等. 稀土纳米复合氧化物RE₂O₃:Eu(RE=Y, Gd)的制备和特性[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(5): 426-429.
- [10] 刘胜利, 陈征, 郭舜之. 燃烧法合成SrAl₁₂O₁₉:Eu²⁺[J]. 发光学报, 2002, 23(6): 604-606.
- [11] 刘应亮, 等. BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺, RE(RE=稀土)荧光体的燃烧法合成和发光质[J]. 发光学报, 2001, 22(1): 16-19.
- [12] 丁红, 等. 燃烧法合成纳米长余辉发光材料BaAl₂O₄:Eu, Nd[J]. 暨南大学学报(自然科学版), 2002, 23(3): 70-74.
- [13] 张迈生, 李君君, 严纯华. 微波场下CaS:Eu²⁺的快速合成及荧光光谱特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(3): 304-307.
- [14] 张迈生, 臧李纳. Ce³⁺, Sb³⁺供激活的亚超细磷光体的微波快速合成和发光特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(1): 69-72.
- [15] 张秀凤, 等. 低价铈复盐微波辐射化学氧化还原合成法[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(专辑): 122-124.
- [16] 苏锵, 等. 稀土发光材料在固体白光LED照明中的应用[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(5): 513-517.
- [17] 刘南安, 姜诚德, 王庆友, 等. 蓝光转换膜的研制及其水稻育秧效果试验[J]. 塑料科技, 1999, (4): 29-31.
- [18] 叶孔敦, 光昭, 范文慧. CaS:Eu, Sm, 及其在农川转光膜上的应用原理[J]. 光子学报, 2001, 30(4): 487-490.
- [19] 李振甲, 陈洋藻, 高平主. 时间分辨荧光分析技术与应用[M]. 北京: 科技出版社, 1996. 19.
- [20] 杨应国, 胡小华, 袁曦明. 纳米稀土发光材料的研究与展望[J]. 矿产保护与利用, 2005, (5): 44-47.