

# 稀土荧光材料的研究进展\*

王林同, 孟庆国, 胡顺伟  
(潍坊学院, 山东 潍坊 261061)

**摘 要:**综述了稀土荧光材料的合成方法、条件影响、光谱性质及其应用,并指出了其研究方向。

**关键词:**稀土; 无机固体材料; 光谱性质; 掺杂

**中图分类号:** TQ533.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1671-4288(2008)06-0111-03

稀土元素由于具有特殊的电子结构,他们在光学方面有着特殊的性质,成为发展高新技术产业的关键元素,在信息、生物、新材料、新能源、空间和海洋六大新科技群中有着重要的作用<sup>[1]</sup>。稀土掺杂到无机固体材料增强了原有的发光性能,铈、铽、铕等是应用比较广泛和成熟的荧光材料,根据不同的稀土离子进行分类,它们的性质不同主要是由于合成方法和掺杂的无机材料不同。稀土荧光材料目前已经应用在彩电显象管、节能灯、农用转光膜、军用显示器等,具有很好的经济、社会价值。

## 1 稀土荧光材料的合成方法

常见稀土荧光材料的合成方法有高温固相法、燃烧法、水热合成法、溶胶-凝胶法等传统方法,还有与传统方法相对应的现代合成方法,如高温熔制法、反向水乳法、室温固相合成法以及与传统方法相结合的机械力固相合成法<sup>[2]</sup>。

## 2 稀土荧光材料的光谱性质

稀土元素具有内层4f电子能级相近的电子构型,以及未充满的4f、5d电子组态,可有f-f跃迁和d-f跃迁二种类型,因此稀土离子可作为跃迁十分丰富的发光中心。

### 2.1 掺杂Eu<sup>2+</sup>的荧光材料的光谱性质

柳成等<sup>[3]</sup>合成了掺杂Eu<sup>2+</sup>的铝酸盐,并测试了几个发光样品的发射光谱。从掺杂Eu<sup>2+</sup> SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的激发发射光谱得知Eu<sup>2+</sup>的最大激发波长为360 nm左右,发射波长在520 nm。不同的发光强度是由于铝酸盐中铝铈的摩尔比引起的。不同的铝酸铈结构材料有不同的发光强度、发射波长,通过调控铝铈的比例调控铝酸的结构来调控材料的发光性能。

郭崇峰等<sup>[4]</sup>合成了掺杂Eu<sup>2+</sup>的Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CaS体

系,CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>是CaS与Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>按1:1比例混合(即Ga/Ca=2)在一定温度下形成的,随着Ga/Ca值的变化,荧光粉的光学性质都发生了变化。从Gd的含量不同时体系的发光图谱可以看出Eu<sup>2+</sup>的发射波长在550 nm左右,且随着Ga/Ca的变化Eu<sup>2+</sup>的发射波长不断的改变。可见,掺Eu<sup>2+</sup>硫化物的荧光性质随基质和激活剂的浓度变化而变化。

### 2.2 掺杂Eu<sup>3+</sup>的荧光材料的光谱性质

石士考等<sup>[5]</sup>合成了Eu<sup>3+</sup>掺杂的Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>荧光材料并分析了其光谱性质。当Eu<sup>3+</sup>掺杂浓度为0.01、0.02、0.08和0.10时,其发射波长分别在466 nm、488 nm、585 nm和620 nm。Eu<sup>3+</sup>掺杂浓度达到或超过0.08时宽带谱和附着在宽带谱上的线谱发射,与位于616 nm对应于Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁发射相比,已显得极弱。

当Eu<sup>3+</sup>掺杂浓度为0.05时,不同烧结温度下的样品发射谱的形状相同。但随着烧结温度从950℃升至1050℃,发射谱的强度均明显提高,这主要是由于在较高的温度下,形成了更纯的Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>晶相,从而影响材料的发光性质。

Riwotzki等<sup>[6]</sup>合成了掺Eu<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>的钒酸盐,并研究了其光谱性质。Eu<sup>3+</sup>的吸收峰在375 nm处。稀土Eu<sup>3+</sup>掺杂荧光粉的发射光谱(λ<sub>ex</sub>=375 nm),没有出现任何Eu<sup>3+</sup>的特征荧光光谱,这可能是由于Eu<sup>3+</sup>位于晶体的反演对称中心所受到的影响,Eu<sup>3+</sup>被包围在中间,当采用λ<sub>ex</sub>=375 nm激发时,可能Eu<sup>3+</sup>的特征荧光光谱隐藏的缘故。

杨念华等<sup>[7]</sup>合成了掺杂Eu<sup>3+</sup>的磷酸盐(Gd,Y,Eu)PO<sub>4</sub>纳米荧光粉。在测定样品的荧光性质时,用613 nm的发射光对样品进行扫描,并测出其吸收

\* 收稿日期:2007-12-09

作者简介:王林同(1964-),男,山东昌邑市人,潍坊学院化学化工系教授。

光谱。然后用最佳激发波长 396 nm 的光对样品进行激发,得出样品的发射光谱。在 261 nm 处出现较强的吸收带,可归结为  $(\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-})$  的电荷转移态 (CT) 的吸收<sup>[8]</sup>, 297 nm 附近的吸收态可归结为  $\text{PO}_4^{3-}$  的  $\pi - \pi^*$  跃迁。而位于 363 nm, 384 nm, 396 nm, 413 nm 和 466 nm 尖峰处分别对应于  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{L}_7 \leftarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_3 \leftarrow ^7\text{F}_0$  和  $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$  吸收跃迁。在 396 nm 紫外光激发下,纳米荧光粉表现出较强的  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射。位于 581 nm 处的峰归结于  $\text{Eu}^{3+}$  的跃迁, 589 nm, 591 nm 发射峰归结于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  磁偶极跃迁, 由于受配位环境的影响而发生分裂, 发出橙色荧光, 613 nm 处属于  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  电偶极跃迁, 它的发射强度随  $\text{Eu}^{3+}$  离子配位环境不同而发生明显的变化。

王灵利等<sup>[9]</sup>采用高温固相法合成了样品  $\text{CaY}(\text{BO}_3)_3 \cdot \text{O} : \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3 : \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4 : \text{Eu}^{3+}$  和  $\text{YMgB}_5\text{O}_{10} : \text{Eu}^{3+}$ 。采用真空紫外对样品进行激发, 激发光谱表明, 材料的发光强度随着掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  离子的浓度的增加, 发光强度亦增加, 然而当浓度达到一定值后 (10%), 由浓度淬灭效应, 发光强度随之减弱。

### 2.3 掺杂 $\text{Tb}^{3+}$ 的荧光材料的光谱性质

宋国利等<sup>[10]</sup>利用溶胶—凝胶法合成了掺  $\text{Tb}^{3+}$  的纳米晶, 并测定了其光学性质。结果表明, 对于不同  $\text{Tb}$  掺杂量的样品, 在 368 nm 激发光下, 每种样品的发射光的波长基本相同, 只是发射光的强度有所不同。

杨定明等<sup>[11]</sup>采用室温固相法合成了亚微米级的  $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb})\text{PO}_4$  绿色荧光粉, 并测定了其光学性质。主要发射峰为 490 nm, 548 nm, 589 nm, 626 nm, 它们分别归属于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_J \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 3, 4, 5, 6$ )。在发射光谱中无  $\text{Ce}^{3+}$  的特征发射峰, 说明  $\text{Ce}^{3+}$  把吸收的能量全部传递给  $\text{Tb}^{3+}$ , 从而有效地敏化  $\text{Tb}^{3+}$  发光。

### 2.4 掺杂其它稀土的荧光材料的光谱性质

李炳伟等<sup>[12]</sup>采用高温固相法合成了  $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}$ , 并讨论了共掺杂  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$  对  $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}$  发光的影响。当  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  的共掺杂量至 0.2% (摩尔分数) 时, 样品的发射光谱强度达到最大。继续增加共掺杂稀土浓度样品的发光强度反而随着下降,

可能如  $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}$  中  $\text{Pr}$  的浓度淬灭一致, 大于 0.2% (摩尔分数) 时,  $\text{Eu}$ 、 $\text{Sm}$  同样开始产生浓度淬灭。可见共掺杂的稀土离子可以有效的促进激活剂  $\text{Pr}^{3+}$  的发光。而且, 随着共掺杂元素量的增加, 材料的荧光强度呈现出一定的变化规律。

总之, 通过对大量无机荧光材料的研究发现, 材料中掺杂的稀土元素的不同、掺杂浓度的不同都对无机稀土荧光材料的光谱性质产生重要的影响。

### 3 稀土荧光材料的应用

稀土荧光材料作为发光材料的一种, 在发光、储氢材料、生物医学方面都有重要的作用, 因此, 也越来越受到人们的关注。

稀土发光膜能高效吸收阳光中的紫外光, 转换成对农作物生长有利的红橙光, 在农膜中掺杂后可增强农作物的光合作用, 增加单产, 因此研究稀土荧光粉在分子中的发光特性有重要的意义<sup>[13]</sup>。PDP 作为相对成熟的一种荧光材料, 目前已经广泛应用于彩电的生产, 但仍是各国研究的热点。

氢气是一种取之不尽的环境友好的能源材料, 但是对其储存与释放仍然是一个棘手的问题。稀土化合物是优良的储氢材料, 用于储氢的主要是  $\text{CeO}_2$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$ 。

据文献报道,  $\text{ZnO}-\text{CeO}$  固体纳米粉末对细菌的杀菌效果, 研究发现杀菌效果随着纳米粉颗粒的减小和  $\text{CeO}_2$  浓度的增加而增加。董相廷等<sup>[14]</sup>发现  $\text{CeO}_2$  纳米晶是细胞色素 C 电化学反应的良好促进剂且促进作用很稳定。

### 4 稀土荧光材料的研究方向

稀土荧光材料作为广泛应用的发光材料, 主要从三个方面展开研究。

(1) 从掺杂的基质入手, 寻求更稳定、功能更强的掺杂材料。稀土荧光材料越来越向稀土掺杂纳米氧化物方向迈进。

(2) 从合成方法入手, 寻求更洁净、高效的合成方法。目前, 室温固相法、反向水乳法、机械力固相法等, 实现了绿色合成。

(3) 从发光机理入手, 稀土荧光材料正从单纯的依靠一种激活剂的激发来进行发光, 转型到依靠掺杂基质或共掺杂其他稀土对激活剂传递能量来调节激活剂的激发或发射<sup>[15]</sup>。

#### 参考文献:

- [1] 江祖成, 蔡汝秀, 张华山. 稀土元素分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [2] 杨定明, 朱达川, 涂铭旌. 机械力固相化学反应法合成稀土磷酸盐绿色荧光粉[J]. 四川大学学报, 2005, 37(3): 61-64.

- [3]柳成,王银海,胡义华,等. 不同结构稀土掺杂铝酸锶的合成与发光性能研究[J]. 功能材料,2007,12(38):1952—1955.
- [4]郭崇峰,张剑辉,黄德修,等.  $\text{Eu}^{2+}$  激活的  $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{CaS}$  体系的发光性能研究[J]. 功能材料,2006,37(4):538—541.
- [5]石士考,王继业,栗俊敏,等.  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  荧光材料的燃烧法合成及其性能研究[J]. 中国稀土学报,2004,22(6):860—863.
- [6]Riwotzki K, Haase M. Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles;  $\text{YVO}_4:\text{Ln}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}$ ) [J]. J Phys Chem B, 1998; 102(50):10129—10135.
- [7]杨念华,周立群,周丽荣,等. 纳米稀土磷酸盐红色荧光粉的合成及性能[J]. 化学研究,2006,4(17):14—17.
- [8]任慧娟,洪广言,宋心远,等. 均苯三甲酸铈发光配合物的合成与表征[J]. 功能材料,2004,35(2):228—230.
- [9]王灵利,王育华. 真空紫外光激发下铈掺杂的硼酸盐发光特性与结构的关系[J]. 中国稀土学报,2004,22(6):863—866.
- [10]宋国利. 稀土  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂纳米  $\text{ZnO}$  的发光性质[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(12):2409—2412.
- [11]杨定明,朱达川,戴亚堂,等. 室温固相反应前驱体法合成稀土磷酸盐绿色荧光粉[J]. 稀有金属材料与工程,2005,34(3):436—438.
- [12]李炳伟,周新木. 共掺杂  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$  对  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$  发光的影响[J]. 功能材料,2007,(1):75—77.
- [13]孟庆国,王林同,孙晓日. 掺  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$  的 PE 膜的发光性能研究[J]. 潍坊学院学报,2003,3(2):24—25.
- [14]董相延,王丽萍. 纳米  $\text{CeO}_2$ /聚苯乙烯杂化材料的制备及表征[J]. 物理化学学报,2001,17(8):739—742.
- [15]俞娇仙,刘素文,修志亮,等. 稀土离子掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米晶光催化性能研究[J]. 山东轻工业学院学报,2007,21(4):44—46.

## Research Progress on Rare Earth Fluorescent Materials

WANG Lin-tong, MENG Qing-guo, HU Shun-wei  
(Weifang University, Weifang 261061, China)

**Abstract:** The rare earth fluorescent materials synthesis methods, conditions affecting, spectral properties and its application were reviewed, and its development prospects were specified.

**Keywords:** rare earth, inorganic solid materials, natures of spectrum, doping

(责任编辑:梁足培)