

稀土基发光材料的研究进展

胡健威¹, 汤艳峰^{1,2*}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²南通智能与新能源材料重点实验室, 江苏 南通

Email: hujianwei98@126.com, *tangyf@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年8月5日; 录用日期: 2021年8月19日; 发布日期: 2021年8月30日

摘 要

稀土基荧光材料是由稀土离子和配体组成。单个稀土原子或多个稀土原子掺杂而成的稀土荧光基材料, 在荧光色彩方面有让人瞩目的差异, 单个配体或多个配体的稀土基荧光材料在结构、荧光性能等方面也有着不小的差别。这使得不少学者在该领域进行探索。本文首先介绍了稀土基荧光材料的发光机理, 合成方法与影响因素。在有了初步了解之后, 将稀土基荧光材料分为电荷转移发光、配体发光和稀土离子发光三大类, 对其性能和机理进行综述。最后列举稀土基发光材料目前热门的应用, 为稀土基荧光材料的研究做一定的参考。

关键词

稀土, 荧光材料, 结构, 应用

Research Progress of Lanthanide-Based Luminescent Materials

Jianwei Hu¹, Yanfeng Tang^{1,2*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Nantong Key Laboratory of Intelligent and New Energy Materials and Devices, Nantong Jiangsu

Email: hujianwei98@126.com, *tangyf@ntu.edu.cn

Received: Aug. 5th, 2021; accepted: Aug. 19th, 2021; published: Aug. 30th, 2021

Abstract

Lanthanide-based fluorescent materials are composed of lanthanide ions and ligands. There are remarkable differences in the fluorescent colors of lanthanide fluorescent materials doped by a

*通讯作者。

文章引用: 胡健威, 汤艳峰. 稀土基发光材料的研究进展[J]. 物理化学进展, 2021, 10(3): 104-121.

DOI: [10.12677/japc.2021.103011](https://doi.org/10.12677/japc.2021.103011)

single or multiple lanthanide atoms. There are also significant differences in the structures and fluorescent performances doped by a single or multiple ligands. Therefore, this has driven many scholars to explore the field. In this paper, the luminescent mechanism, synthesis method and influencing factors of lanthanide-based fluorescent materials are introduced. After preliminary understanding, lanthanide-based fluorescent materials are divided into three categories: charge transfer luminescence, ligand luminescence and lanthanide ion luminescence, and their properties and mechanisms are reviewed. Finally, the popular applications of lanthanide-based luminescent materials are listed, which can lay the foundation of the research for lanthanide-based luminescent materials.

Keywords

Lanthanide, Fluorescent Material, Structure, Application

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

稀土荧光基材料作为当前化学材料研究最前沿的领域之一, 由于拥有很多优越的性能已经引起全球化学家和材料物理学家的极大兴趣和关注。其迅猛发展的动力主要来自于这类稀土荧光化合物在磁、光、催化等材料领域表现出巨大的发展价值和的应用价值[1]-[9]。由于稀土离子有特定的 4f 电子结构使得稀土配合物一般都有很窄的荧光发射峰, 可以作为化学传感器和应用于各种领域的荧光探针[10]-[15]。

稀土掺杂玻璃作为功能材料主要应用于可见光和红外激光器, 彩色显示器, 通信放大器和波长转换器等领域[13] [15]。另外, 稀土永磁体材料因其综合性能比传统的磁钢, 铁氧体, 铝镍钴优越而备受关注, 其中不同配体, 配位场, 温度, 稀土元素等对磁体材料影响的研究, 极大促进了稀土永磁材料的发展[2]-[12]。下转移荧光材料可以利用紫外 - 近紫外(UVU-NIR)光谱转换来突破硅太阳能电池的 Shockley-Queisser 光电转换的阈值, 从而提高硅太阳能电池对的吸收率, 这种材料极大地促进了太阳能行业的发展。本文通过介绍稀土基荧光材料的发光机理, 合成方法与影响因素, 然后将稀土基荧光材料分为电荷转移发光、配体发光和稀土离子发光三大类, 对其性能和机理进行综述。最后列举稀土基发光材料目前热门的应用, 为稀土基荧光材料的研究做一定的参考。

1.1. 发光机理

稀土荧光基材料中的稀土离子由于 4f 未填满, 7 个 4f 轨道上的电子可以任意排列。稀土离子的跃迁受到宇称选择定则的制约, 稀土离子会以 f-f 跃迁, f-d 跃迁以及电荷迁移态跃迁方式进行跃迁, 而可以跃迁的通道存在于可见光和红外光区内有上万个电磁波的能量通道。

在吸收能量完成自发辐射跃迁之后, 稀土基荧光材料中的稀土离子还会通过辐射与非辐射共振、交叉弛豫(上转换能量转移的一种)和多声子能量转移这四种主要的能量传递方式, 把能量传递给其他离子。

稀土离子在吸收和发光的过程有以下几种能量转移方式, 第一种下转移发光被称作斯托克发光, 是稀土基荧光材料中稀土离子吸收一个短波光光子后交换出一个长波光光子。第二种下转换发光被称为量子剪裁, 是稀土离子吸收一个短波光光子后交换出两个长波光光子。第三种上转换发光与下转换发光相反, 所以被称为反斯托克发光过程, 是稀土离子吸收两个或以上长波光光子后交换出一个短波光光子。

1.2. 合成方法

1.2.1. 掺杂法

掺杂通常是在目标物质中加入少量改性物质, 从而获得比原来更优越的性能。稀土及荧光材料的掺杂法是指先把所需配体与稀土离子混杂在一起, 接着通过高温熔融、超声搅拌等直接将配体与稀土离子掺杂, 从而制备高分子或者稀土无机复合材料。Zhang Jing 等以 LDPE-Na₂SO₄ 与 Sm³⁺ 离子进行混合, 再用高温熔融制备出 LDPE-Na₂SO₄:Sm³⁺ 稀土基荧光材料[16], 该新型功能复合稀土基荧光材料在不仅没有改变原材料结构, 而且增强了荧光粉的荧光强度和稳定性。该新型功能复合材料可以广泛的应用于光功能农膜方面。掺杂法的优点在于可以控制荧光粉的尺寸和形态并且能让荧光粉与材料的合成分步进行。在实际使用这种方法时, 常常采用高聚物基质或者荧光粉的表面改性等方法, 以此来避免荧光粉形成团簇并且使荧光粉更加分散。另外, 为了缓解了稀土荧光粉与高聚物容易分离的缺点, 常常添加有机化合物来增强材料的透明度与机械性能。除了上面的简单掺杂法, 替代掺杂法和表面电荷转移法掺杂法也在改变半导体的电荷密度与电导率领域有重要作用。

1.2.2. 原位聚合法

原位聚合法是指先将聚合物小分子与荧光粉填料均匀分散, 再引发单体制备产品的方法, 从而达到制备稀土荧光材料的目的。这种制备方法因为在化学过程可以使表面改性后的无机荧光粉分散均匀, 反应条件温和, 不容易降解而被广泛的使用。Li Xie 等制备了 NaYF₄:Er 荧光粉的稀土基荧光复合材料, 该产品由聚丙烯酸(PAA)用原位聚合法包裹而成且荧光性能优越[17]。王莉等制备出 Y₂SiO₅:Ce³⁺/PMMA 稀土基荧光复合材料[18], 该稀土基荧光材料由含有 Ce³⁺ 的稀土配合物和聚甲基丙烯酸酯采用原位聚合法复合制得。当该产品中 Ce³⁺ 的含量在 0.1 mol% 时, 蓝色荧光粉与 PMMA 材料复合后有极高的荧光透光率, 因此该蓝色荧光性能优越的稀土基荧光材料可以大量的用于固体器件的研究与应用。

1.2.3. 溶胶凝胶法

为了制备出网状结构的分子结构, 溶胶凝胶法要在一定条件下把金属盐等前驱物混合均匀, 接着将混合物水解缩合, 形成透明稳定的结构, 最后再经过干燥、烧结、挥发等措施制备出最后的成品, 这一方法被称为溶胶凝胶法。为了避免凝胶干燥时逸出过多的气体和有机物, 要注意选择具有较好溶解性的溶剂来避免凝胶的微孔塌陷。溶胶凝胶法的使用有机组分与无机溶胶共混、无机组分与有机组分同时聚合两种状况, 前一种有机部分不发生化学反应, 后一种有机分子的结构、温度等因素会影响无机与有机形成的两种网络。Fu Lianshe 等以丙烯酸类聚合物作为杂化基质, 再加入 SiO₂ 与稀土离子 Tb³⁺, 最后通过溶胶凝胶法制备出目标产物[19]。经过实验比较, 该材料的光学透明性和荧光强度都明显的增强。

1.2.4. 插层法

为了能使荧光配体能均匀的分散于高分子基质, 从而得到稀土基荧光材料, 作为层状无机物, 制备产物需要让高分子进入无机物的夹层里, 这种方法被称为插层法。插层法的优点是两相混合均匀、工业使用频繁、简便。该法的缺点是能同时溶解荧光粉与高聚物的有机溶剂种类较少, 配合剂分散不均匀, 某些反应剂容易受反应温度影响。Mo Zunli 等采用该方法制备出为配合物的稀土荧光复合材料, 该复合材料中稀土离子 Eu³⁺ 插层 β-二酮, 该材料具有优良的荧光强度和稳定结构[20]。

1.2.5. 固相法

作为稀土基荧光材料, 晶体结构的优劣影响着稀土材料的性能, 这也就表明由固相法制备稀土基荧光材料的颗粒与接触面积直接决定产物反应的速度与品质的优劣。虽然固相法被大量应用于制备粉体, 有着产量大、成本低、工艺简单等让工业界追崇的优点, 但能耗大、产品品质不高等缺点也成为此方法

不能应用于高精度制备材料的阻碍。邵黎明等用 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共同掺杂, 并且在高温的条件下采用固相合成法制备了的 GdOCl 荧光材料[21]。冯晓琴等制备新型磷酸镁基质荧光粉 $\text{Li}_y\text{Mg}_{2-x-y}\text{P}_2\text{O}_7\text{Tb}^{3+}$ 也是采用这种方法, 研究了 Tb^{3+} 、 Li^+ 掺杂量对其物相及发光强度的影响[22]。结果表明: Tb^{3+} 的掺入对其产品物相有一定影响, Li^+ 的掺杂对产品物相影响较小。 Tb^{3+} 和 Li^+ 的最佳掺杂摩尔分数均为 12%, Li^+ 的掺入对其激发峰及发射峰位置基本没有影响, 该材料是良好的近紫外激发绿色发光材料。

1.2.6. 水热合成法

为了使物料在特定的温度和压强下反应, 一般采用水热合成法来制备稀土基荧光材料, 这种方法不仅能使物料反应活性提升还能使物料在水溶液中产生化学反应, 从而加快反应中原料的转化速度。除了反应快等优点, 水热合成法还有所得产物成本低、反应转化率高, 纯度高等优点, 所以水热合成法引起了国内外的重视。

赵军伟等制备 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} 纳米粒子材料[23], 该纳米材料含有两种稀土离子且聚合物中结晶区的面积增加, 熔点增加, 表面配体的浓度降低了。Yao Zhu 等利用水热合成法以柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{-Na}_3\text{Cit}$) 为螯合剂, 制备了 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$, Tb^{3+} 双稀土离子荧光材料[24]。产品为长条状颗粒, 长径约为 1.5 nm, 短径约为 700 nm。粒径均匀, 分散性好。并且随着 Sm^{3+} 浓度的增加, 荧光粉的形貌和粒径没有明显变化。

1.3. 影响因素

1.3.1. 稀土离子配位数

在光学性能的研究上, Wang Xianweng 等制备出 $\text{Sm}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{phen})_2$ 复合材料[25]。经实验表明, 该产物的紫外可见吸收光谱显示 phen 出现 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 荧光强度的提升表明稀土基荧光材料的发光性能与 Sm^{3+} 配位数成正相关。

Ueba 等制备出二酮类铈化合物[26]。其中, 铈化合物中含有四个配位的单体与丙烯酸类树脂共聚。实验证明, 随着产物链中含铈化合物质量分数增加, 复合材料的荧光强度明显大于其他两种配合物。因此, 可认为该稀土基荧光材料中配位数的提高是荧光强度增强的重要因素。

1.3.2. 稀土离子的团簇

稀土荧光高分子材料中的稀土离子聚集状态对本体材料的性能具有极大影响。陈晓波等利用共掺 $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ 氟化物微晶材料[27], 由于该稀土基荧光材料微晶内有许多晶胞, Er^{3+} 和 Yb^{3+} 会优先附着在晶胞上, 所以导致产品形成严重的团簇现象。

1.3.3. 稀土离子的浓度

当稀土离子浓度增大时, 稀土离子间的间隙就会减小, 能量的传输速度就会变快, 当传递的过程中遇到一个淬灭中心, 就会中断能量的传递, 我们称之为浓度荧光淬灭。郑创制备了 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_{3x}\text{Tm}^{3+}$, $y\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉[28], 最后结论为该荧光粉的浓度淬灭点为 $x = 0.08$, 该荧光粉中 Dy^{3+} 的浓度淬灭点为 $y = 0.1$ 。如果要使 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:0.08\text{Tm}^{3+}$, $y\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的发光颜色发生变化, 可以选择改变激发光的波长, 或者改变 Dy^{3+} 的掺杂浓度。在该产品中, 当 $y = 0.15$ 时能量传递效率为 75.14%, Tm^{3+} - Dy^{3+} 之间存在电偶极-电偶极能量传递方式。这也说明浓度不仅仅会使稀土荧光材料发生荧光淬灭, 也会改变发光颜色和能连传递的效率。

2. 稀土基发光材料

2.1. 配体发光

当有机分子吸收相应的光子时, 会发生荧光现象。配体发光在稀土基发光材料发光中时很重要的。配体发光基于高度共轭的配体, 并且必须选择能直接发出荧光的配体。许多配体发光材料选择用碱土金

属或具有 d0/d1 的过渡金属与 La(III)或 Lu(III)合成配体发光材料。

Chunhong Li 合成的 $\{[La(H_2O)_4(pydc)]_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O\}$ 在 245 nm 激发下发出的光能在约 392 nm 处观察到, 这与自由配体的发光类似(图 1(b)) [29]。荧光增强和红移归因于晶格的形成, 它增加了配体的刚性和 $\pi-\pi^*$ 共轭度, 减小了配体内的 HOMO-LUMO 能隙(图 1(a))。

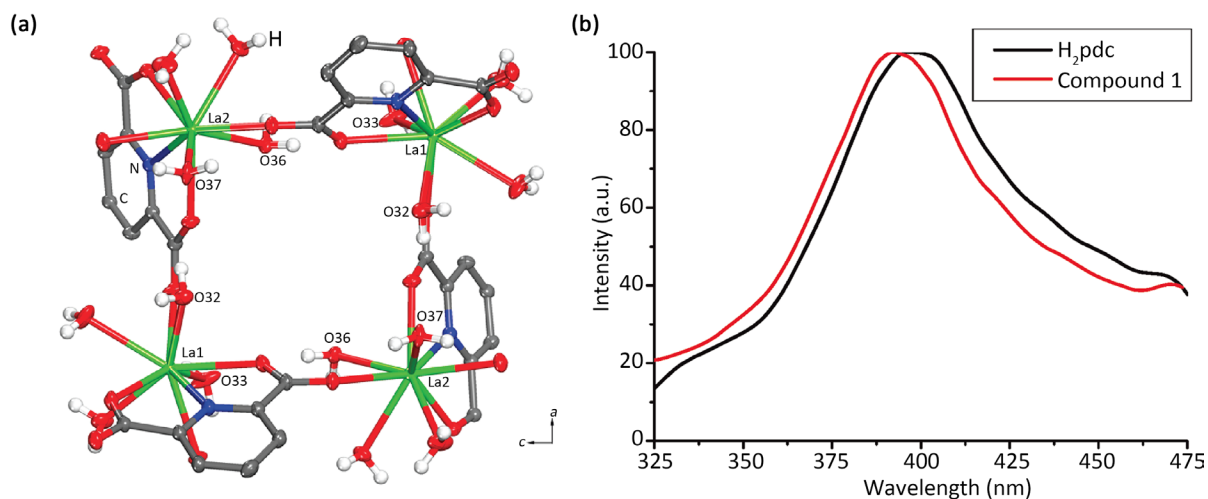


Figure 1. (a) Structure of tetranuclear ring units in complexes; (b) Solid-state emission spectra of ligand pyridine 2,5-dicarboxylic acid (H_2pydc) and compound 1 at room temperature [29]

图 1. (a) 配合物中四核环单元的结构; (b) 配体吡啶-2,5-二羧酸(H_2pydc)和化合物 1 的室温固态发射光谱[29]

谭克研究 $BPh_2(mqp)$ 跃迁时[30], 电荷主要是由含氧的苯酚环流到含氮的吡啶环上(图 2)。B 原子的能量减少, 由此可知 $BPh_2(mqp)$ 是依靠配体发光。

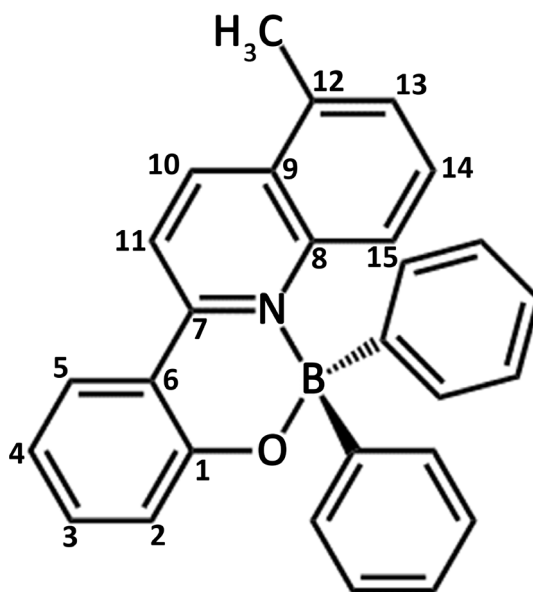


Figure 2. Calculation model of $BPh_2(mqp)Ph_2(mqp)$ [30]

图 2. $BPh_2(mqp)Ph_2(mqp)$ 的计算模型[30]

尹伟用稀土元素铈与双 Schiff 碱形成配合物[31], 配合物的荧光以配体发光为主。该稀土荧光材料因配体的协同发光效应而发出 Eu^{3+} 特征光谱且荧光量子产率为 0.21 (图 3)。

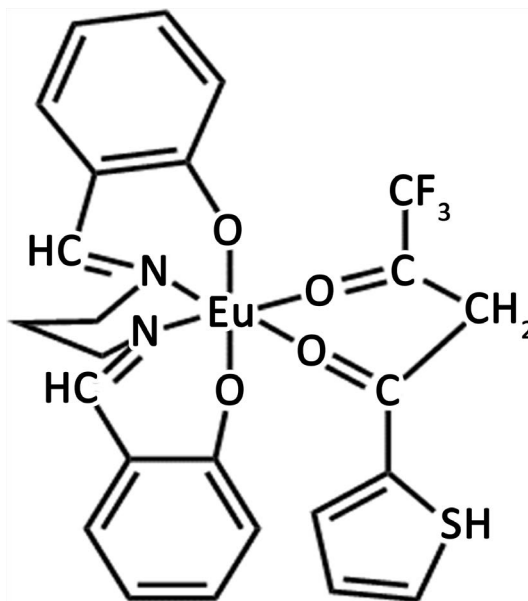


Figure 3. Coordination mode and photoluminescence process of $\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{TTA})(\text{NO}_3)_3$ [31]

图 3. $\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{TTA})(\text{NO}_3)_3$ 配位方式和光致发光过程[31]

孙若愚用 2-[2-(4-苯甲酸甲酯)乙烯基]-8-羟基喹啉作为配体和 $(\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 稀土硝酸盐反应合成 $(\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{L})_2)$ [32]。该稀土基荧光材料有 6 个相应的配合物, 其中 Ln 分别为 Nd、Sm、Eu、Gd、Tb 和 Dy。这个配合物的配体本身在 575 nm 处有较强的荧光发射, 但与稀土硝酸盐形成配合物后没有出现稀土离子 Ln 的特征发光, 因此该稀土荧光基材料是配体发光材料。

2.2. 电荷转移发光

2.2.1. 金属 - 配体电荷迁移

张明合成的一系列配合物 $(\text{L})\text{Re}(\text{I})(\text{CO})_3\text{Cl}$ [33], 配合物 $(\text{L})\text{Re}(\text{I})(\text{CO})_3\text{Cl}$ 中配体的 π 轨道会因金属配体电荷跃迁而从 Re 原子上得到电子, 并且还可以通过选择 L 配体是 2,2'-联吡啶或 1,10-菲洛啉来调节配合物的发光性能。

王莉采用高分子子网络凝胶法用亚甲基双丙烯酰胺合成了 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉[18]。从产物激发光谱(图 4)可知, 主体中的 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 电荷转移跃迁造成两个吸收峰。该现象表明该荧光粉是配体发光, Ce^{4+} 中的电荷转移到配体的 O^{2-} 中。

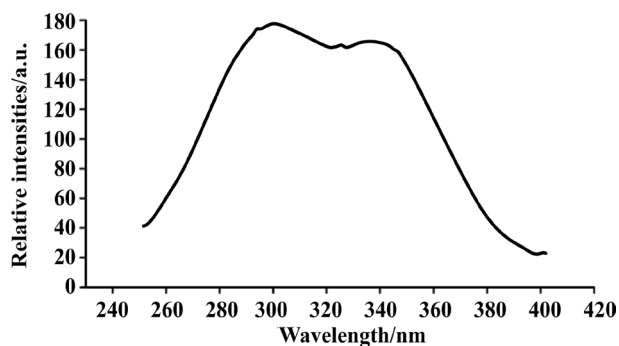


Figure 4. Excitation spectra of $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Dy}^{3+}$ [18]

图 4. $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的激发光谱[18]

2.2.2. 配体 - 金属电荷迁移

刘兴旺等用三种不同的 β -二酮(HPPP、HTPP、HFPP)和 1,10-邻菲罗啉与稀土离子形成稀土荧光基材料(图 5), 分别为 $\text{Eu}(\text{PPP})_3\text{phen}$, $\text{Eu}(\text{TPP})_3\text{phen}$, $\text{Eu}(\text{FPP})_3\text{phen}$ [34]。配体在吸收光能后发生 π - π^* 电子跃迁并且将能量传递给中心原子, 即配体 - 金属电荷迁移。

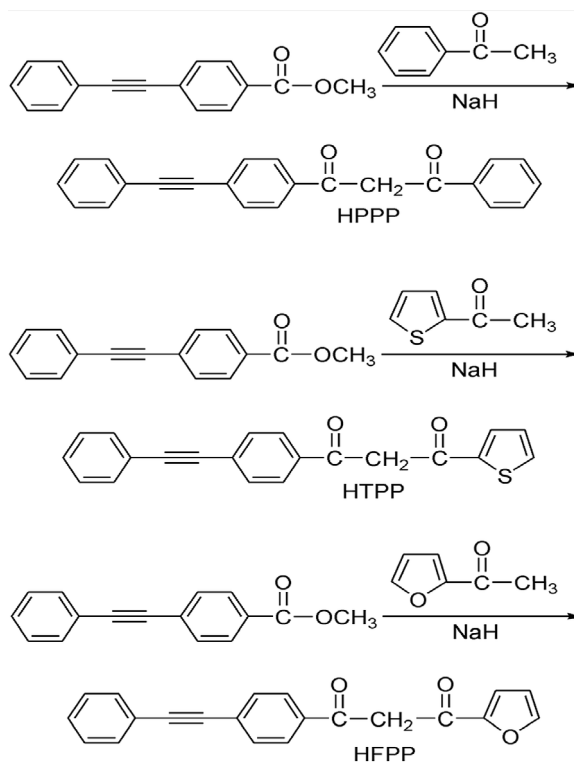


Figure 5. Synthesis route of HPPP, HTPP, HFPP [34]

图 5. HPPP, HTPP, HFPP 的合成路线[34]

Fenghan Wei 合成出 $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{NCP-TiO}_2$ 两种能固态光致发光的稀土荧光基材料(图 6) [35], 分别在 617 nm 和 612 nm 处检测到 Eu^{3+} 离子的最强发射。这两种配体能带都很宽, 配体通过 π - π^* 电子跃迁把能量传给 Eu 中心原子。

2.3. 稀土离子发光

$\text{Ln}(\text{III})$ 离子丰富的电子激发态能级导致不同的发光。集合每一个稀土离子都能产生从紫外到可见光再到近红外的 f-f 荧光发射(La(III)和 Lu(III)除外), 比如 Nd(III)和 Er(III)发出近红外荧光, Eu(III)、Pr(III)和 Sm(III)发出的红色荧光, Tm(III)和 Ce(III)发出的蓝色荧光。研究中发现, 稀土离子在 f-f 跃迁时能量损失的非常多, 在后续的研究中发现, 该现象是由宇称禁戒跃迁导致的。这个问题可以通过耦合物种来解决, 这就是众所周知的“天线效应”。

2.3.1. 近红外发射

在军事、电子消费、夜视照明、化学与生物传感以及光谱分析以及光通信等领域中, 近红外(NIR)发光器件都具有相当大的应用潜力。然而由于相关荧光的稀土离子如 Er(III)、Pr(III)和 Tm(III)等稀土离子缺少能有效敏化的配体, 加上稀土离子基态和第一激发发射态之间的能隙很小, 从而导致近红外发光材料相对于其他荧光材料的稀少。

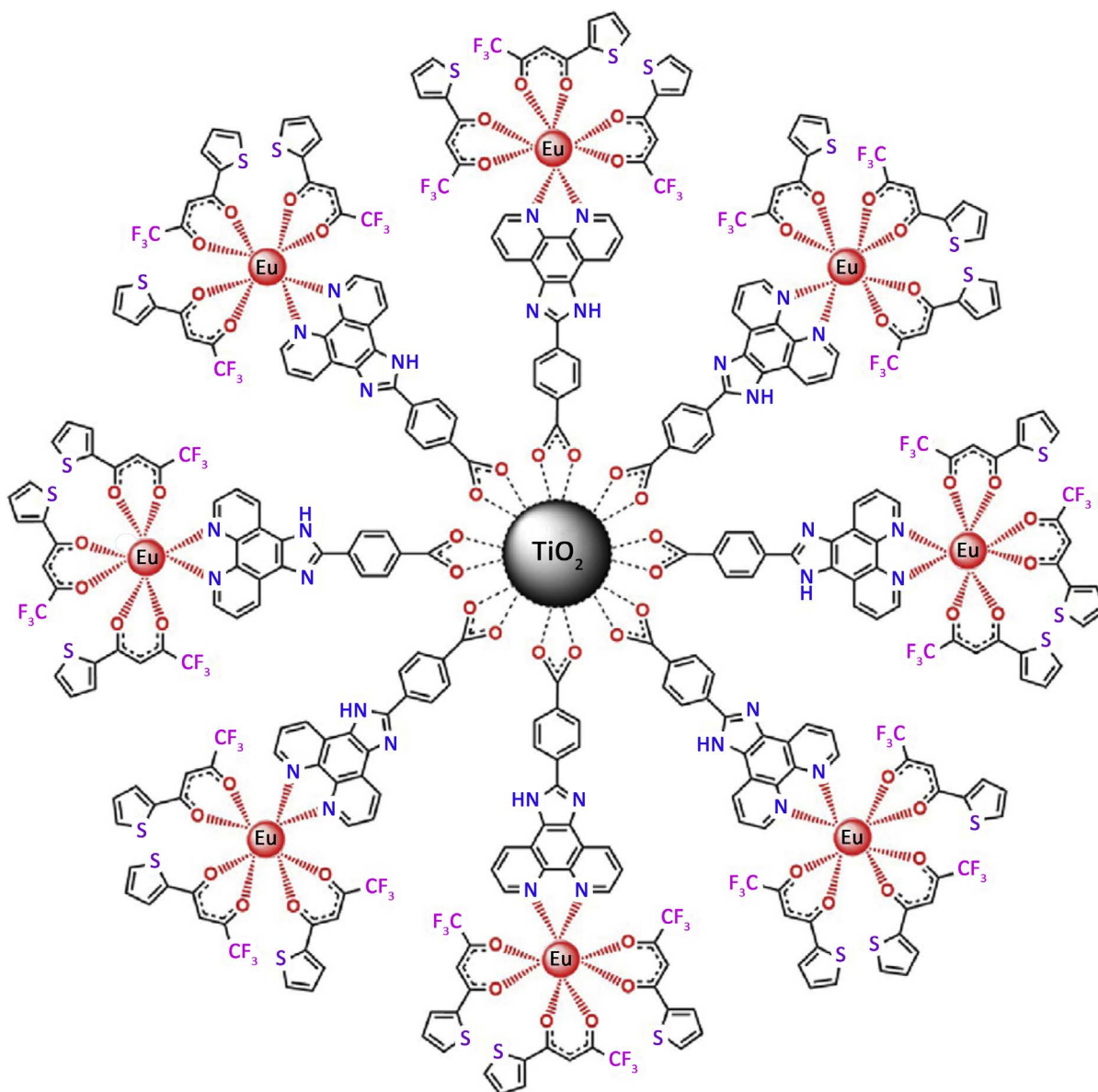


Figure 6. Synthesis process diagram of hybrid material $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{NCP-TiO}_2$ [35]

图 6. 杂化材料 $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{NCP-TiO}_2$ 合成工艺示意图[35]

马腾飞用钇铝石榴石 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (简称 YAG) 作为配体制备出 $\text{Gd}_{1.5}\text{Y}_{1.5-x}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:x\text{Nd}^{3+}$ ($x = 0.001, 0.01, 0.1, 0.5$) 稀土荧光材料(图 7) [36]。该稀土荧光材料在 524 nm 的光源激发下能观测到很强的近红外光发射。随着稀土荧光材料中 Nd^{3+} 浓度的增加, 发光强度也增加, 并且当 $x = 0.1$ 时, 即样品成分为 $\text{Gd}_{1.5}\text{Y}_{1.4}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:0.1\text{Nd}^{3+}$ 时发光性质最好。

马腾飞用高温固相法制备 $\text{Y}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{NbO}_4$ 近红外发光材料[36], 该材料的配体 LnNbO_4 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$ 或者 La) 铌酸盐是一种优秀的发光基质材料。 Yb^{3+} 从激发态 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 到基态 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 的跃迁发射所形成的发射峰是 900 nm 到 1100 nm 之间。

张庆瑞制备了混合配合物 $\text{Er}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{TPB})_3\text{Bath}$ ($x = 0.218, 0.799, 0.896, 0.987$) 以及其他两种配合物 [37]。其所制备的三种稀土荧光基材料都能发射稀土离子特征的近红外光并且通过调节 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 的浓度比可以提高 Er^{3+} 离子在 1530 nm 处的发光。

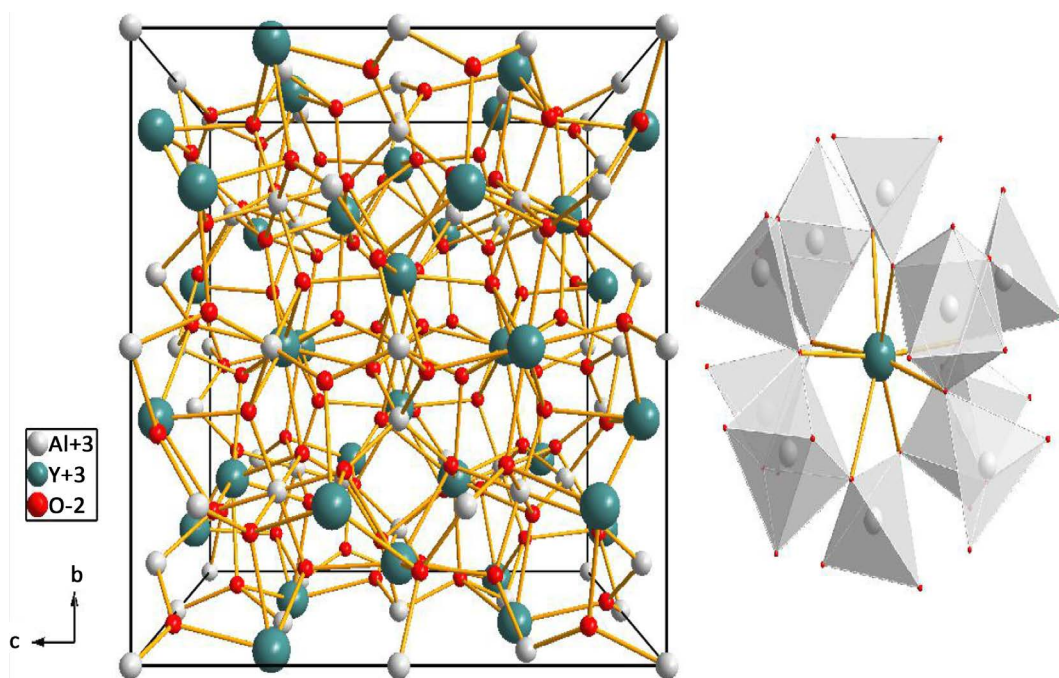


Figure 7. Crystal structure of YAG [36]

图 7. YAG 晶体结构[36]

2.3.2. 可见光发射

可见光发射稀土荧光基材料主要涉及 Dy(III)和 Eu(III)等稀土离子。孙裕容通过高温固相法制备 $Y_{0.79}Ce_{0.10}Dy_{0.11}Ga_3(BO_3)_4$ 稀土荧光基材料(图 8) [38], 该材料是由 Ce^{3+} 、 Dy^{3+} 共掺杂 $YGa_3(BO_3)_4$ 制备的。其中 Dy^{3+} 因被 Ce^{3+} 敏化, 发光强度大幅增强。 $Y_{0.79}Ce_{0.10}Dy_{0.11}Ga_3(BO_3)_4$ 在 273 nm 激发下, 发射光谱的色坐标为(0.3268, 0.3438), 色温为 5749 K, 接近标准白光色坐标。

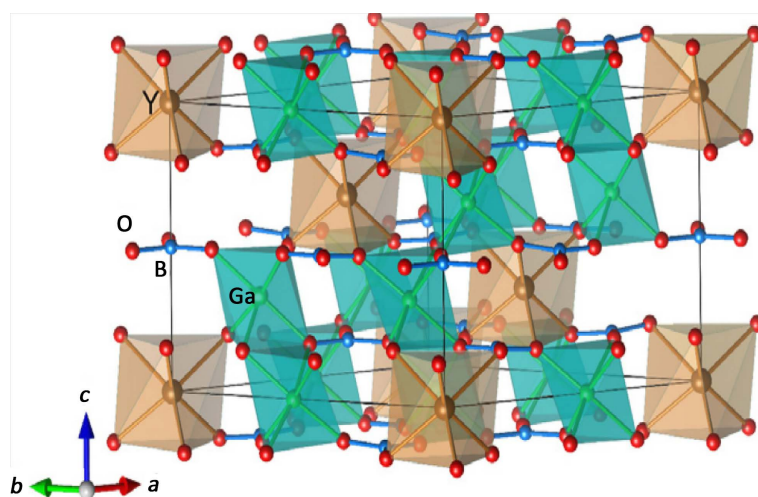


Figure 8. Structure diagram of $YGa_3(BO_3)_4$ where YO_6 and GaO_6 are represented by orange and green polyhedra respectively [38]

图 8. $YGa_3(BO_3)_4$ 的结构示意图, 其中 YO_6 和 GaO_6 分别以橘色、绿色多面体表示[38]

于笑寒等用 1,10-菲罗啉(phen)和对苯二甲酸(1,4- H_2bdc)作为配体, 用稀土铽 Tb(III)作为中心原子,

制备出 $[\text{Tb}(1,4\text{-bdc})_{1.5}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$ [39]。在该荧光材料中心原子 Tb(III)八个配位中, phen 有两个氮原子配位, BDC 有六个氧原子配位, 水分子有一个氧原子配位。在 325 nm 紫外光的激发下, 该荧光材料发射 Tb(III)的绿色特征荧光。

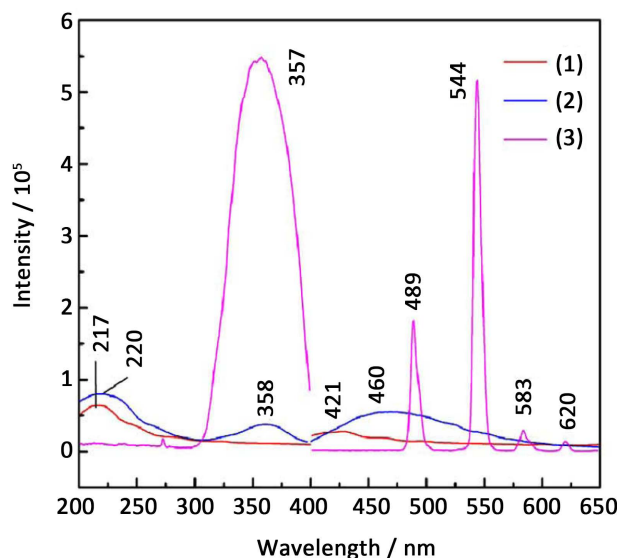


Figure 9. Fluorescence excitation and emission spectra of ligand and coordination compound $\text{Tb}(\text{p-BBA})_3\text{MAA}$ (1) MAA; (2) p-BBA; (3) $\text{Tb}(\text{p-BBA})_3\text{MAA}$ [40]

图 9. 配体和配合物 $\text{Tb}(\text{p-BBA})_3\text{MAA}$ 的荧光激发和发射光谱(1) MAA; (2) p-BBA; (3) $\text{Tb}(\text{p-BBA})_3\text{MAA}$ [40]

孙乃群等用 4-苯甲酰苯甲酸(p-BBA)和甲基丙烯酸(MAA)为配体合成了新型 Tb(III)三元配合物 $\text{Tb}(\text{p-BBA})_3\text{MAA}$ [40]。该 $\text{Tb}(\text{p-BBA})_3\text{MAA}$ 稀土基荧光配合物在 365 nm 紫外光激发下, 在 544 nm 处(Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁)表现出良好的绿色荧光发光(图 9), 并且该稀土基荧光材料优越的热稳定性以及较高的荧光寿命, 所以作为近紫外白色发光二极管的绿色荧光材料。

王莹等用 N-苯基邻氨基苯甲酸和邻菲罗啉合成出稀土基荧光材料 $\text{Sm}(\text{N-PA})_3\text{phen}$ [41]。从该稀土基荧光材料的荧光激发光谱和发射光谱可知, 在 381 nm 的激发下(图 10(a))该产物有三个峰(图 10(b)), 其中 Sm^{3+} 离子的发射峰可以观察到红色的特征荧光发光。同时该产品结构稳定、发光性能优越, 有较大的市场应用前景。

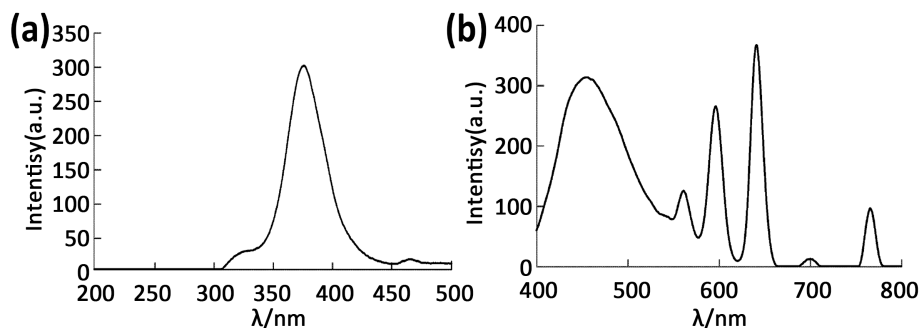


Figure 10. (a) Fluorescence excitation spectrum of $\text{Sm}(\text{N-PA})_3\text{phen}$; (b) Fluorescence emission spectrum of $\text{Sm}(\text{N-PA})_3\text{phen}$ [41]

图 10. (a) 配合物 $\text{Sm}(\text{N-PA})_3\text{phen}$ 的荧光激发光谱; (b) 配合物 $\text{Sm}(\text{N-PA})_3\text{phen}$ 的荧光发射光谱[41]

王琿用采用改进的 Bridgman 法, 在 $70^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度下合成了高质量的 Eu^{3+} 离子掺杂立方 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ 单晶[42]。该稀土基荧光材料在 394 nm 近紫外光的激发下, 掺杂 Eu^{3+} 浓度为 $4\text{ mol}\%$ 的 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ 能发出强红光荧光。这也表明在近紫外光的激发下, 该 Eu^{3+} 掺杂浓度的稀土基荧光材料能作为潜在的红色荧光粉。

3. 稀土基发光材料的应用

3.1. 可调发光材料

不同稀土离子的相似配位行为表明, 掺杂不同的稀土离子可以有效地产生可调谐发光。为提供了一种方便的途径, 实现可调谐、高纯发光通常结合发射态稀土离子的不同颜色。

Hyun-A Park 以 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 为黄色荧光粉, 采用稀土掺杂的 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 玻璃, 制备了玻璃(PiGs)中的荧光粉(图 11) [1]。 Eu^{3+} 和 Pr^{3+} 被用来掺杂玻璃, 改变他们的浓度, 以便白色发光二极管(WLEDs)能提供红光发射(图 12)。

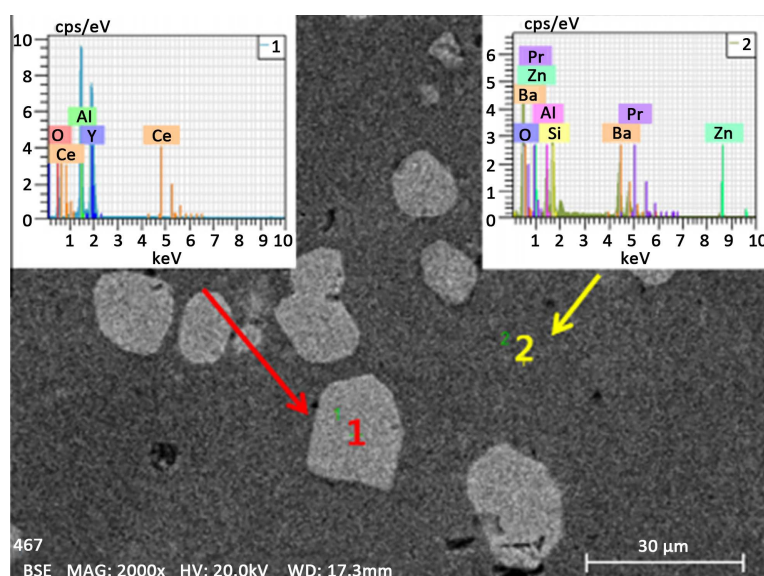


Figure 11. SEM image and composition analysis results of each phase in Pr-doped SBR glass PiG [1]

图 11. 镨(Pr)掺杂丁苯橡胶(SBR)玻璃 PiG 内各相的 SEM 图像及成分分析结果[1]

孙裕容通过高温固相法制备了 Ce^{3+} 单掺以及 Ce^{3+} 、 Dy^{3+} 共掺杂 $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ 系列荧光粉[38]。 $\text{Y}_{0.90-z}\text{Ce}_{0.10}\text{Dy}_z\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ ($0.01 \leq z \leq 0.11$) 稀土荧光材料在 273 nm 激发下, 单掺 0.10 Ce^{3+} 的样品发出蓝紫色荧光。在 273 nm 激发下, 单掺 0.07 Dy^{3+} 的样品发出黄色荧光(图 13)。因此该材料随着稀土离子掺杂浓度的增加, 样品发光由蓝紫色区域逐渐变为黄光区。

3.2. 化学传感器

在过去的十年里, 发光镧系化合物由于其独特的光学性质在许多感官应用中得到了爆炸性的探索。

Cong Quan 用 1,3,5-三硼酸苯(BTA)和 2-溴-1,10-菲咯啉(BPT)为原料, 用 Suzuki 反应(铃木反应)制备出小分子化学传感器 TPB 以及相应的大分子荧光传感器 PTPB [43]。这两个传感器能应用于 pH 范围较大的场景并且大分子荧光传感器 PTPB 对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的最低检测限分别达到 $0.424\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1.27\text{ }\mu\text{m}$ 。

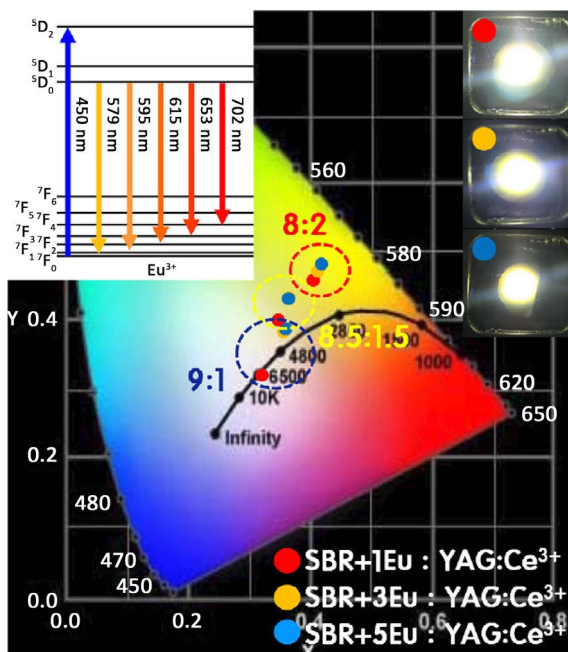


Figure 12. Eu_2O_3 doped SBR glass can achieve the color coordination of the emission spectrum of PiG LED under different glass ratios and Eu_2O_3 content. An image of WLEDs with a GTP ratio of 9:1 is shown [1]

图 12. 用掺 Eu_2O_3 的 SBR 玻璃在不同玻璃比和 Eu_2O_3 含量下实现 PiG 型 LED 的发射光谱颜色协调, 还展示了 GTP 比为 9:1 的 WLEDs 的图像[1]

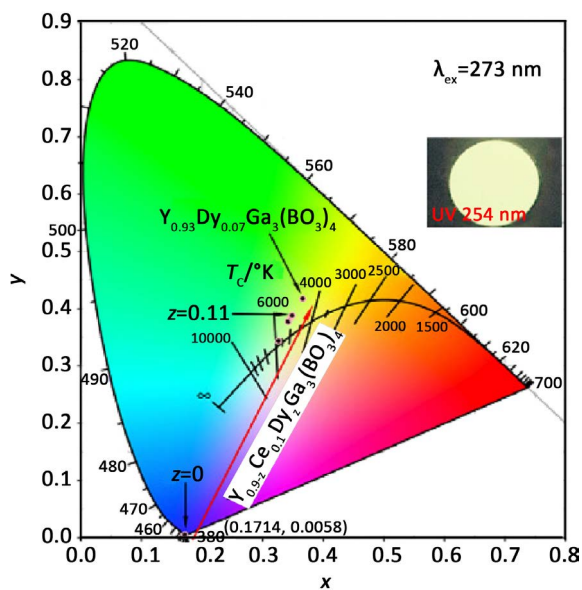


Figure 13. The color coordinates of the emission spectra of $\text{Y}_{0.90-z}\text{Ce}_{0.10}\text{Dy}_2\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ ($0.01 \leq z \leq 0.11$) excited at 273 nm, as illustrated in the picture of $\text{Y}_{0.89}\text{Ce}_{0.1}\text{Dy}_{0.01}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ sample taken at 254 nm UV lamp [38]

图 13. $\text{Y}_{0.90-z}\text{Ce}_{0.10}\text{Dy}_2\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ ($0.01 \leq z \leq 0.11$)在 273 nm 波长激发下的发射光谱色坐标, 插图为 $\text{Y}_{0.89}\text{Ce}_{0.1}\text{Dy}_{0.01}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ 样品在 254 nm 紫外灯下拍摄所得照片[38]

肖云清采用水热法合成 $\text{Eu}_2(\text{Fuma})_2(\text{Oxa}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (EuFOLa)这种多孔的稀土有机材料[44]。该材料用的配体为 IUPAC 和乙二酸。金属离子 Eu 作为中心原子对 EuFOLa 的荧光淬灭主要与金属离子 Eu 进入 EuFOLa 框架物量的多少以及金属离子本身的波长吸收有关。经实验, 该荧光探测材料可以用来探测 Cu^{3+} 和 Fe^{3+} 。

Huimin Song 制备出一种新的铕配合物 $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{L}_1$ 稀土基荧光材料(图 14) [45], 该材料是由 1,10-菲咯啉衍生物与 tta(2-噻吩基三氟丙酮)制备而成。在探测不同甲醇溶液中的金属离子对该化学传感器的影响中可以发现, Al^{3+} 的发射峰出现明显的蓝移, 荧光颜色从红色变为亮蓝色, Zn^{2+} 的发射峰出现明显的红移, 荧光颜色从红色变为象牙色, 这种现象表明, 该稀土基荧光材料能灵敏的探测出甲醇溶液中的 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 。

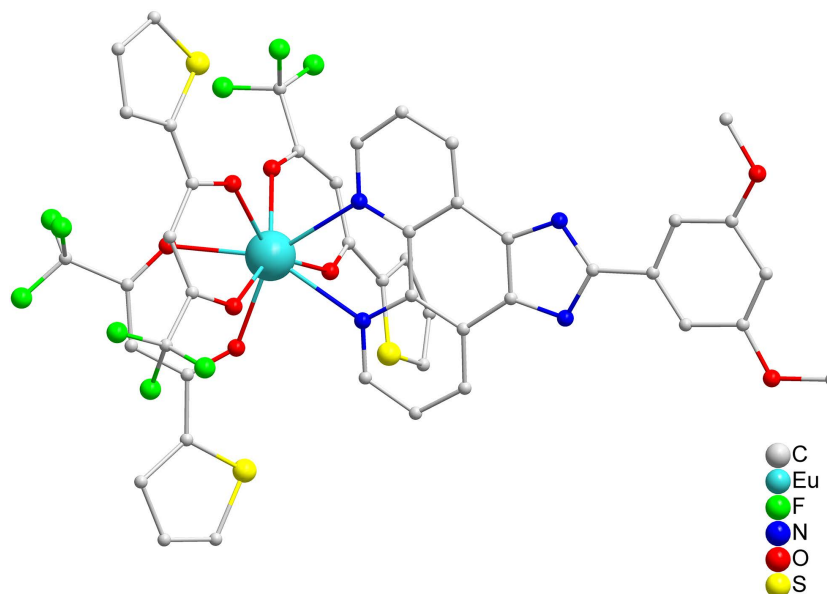


Figure 14. Crystal structure of coordination compound [45]
图 14. 配合物的晶体结构[45]

Fenghan Wei 制备了一种新型的铕中心杂化材料 $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{NCP-TiO}_2$ [35], 该材料拥有较好的稳定性而且比原来的配体拥有更加优越的发光强度。该材料还能探测硝基苯分子和金属 Cu^{2+} , 这在化学传感器上的发展前景是有潜力的。

Xiaofeng Wu 等采用溶胶-恒温法合成了 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米颗粒[46]。该颗粒为 23 nm 的球形六方晶相, 是追踪有机染料理想候选。经上转换光谱所知, $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 稀土基荧光材料在 980 nm 的激发下能发出清晰的绿色荧光, 这与 RhB 受体的吸收之间的重复可以产生有效的荧光共振能量转移 (FRET), 验证该材料能有效的追踪 RhB 有机染料。另外, 在讨论黄绿光发射强度比与 RhB 浓度和激发功率密度关系的时候发现, 激发功率密度和 RhB 浓度对 IRYGE(根据荧光光谱计算的黄、绿发射强度积分比)有调节作用, 有助于体内残留染料的跟踪和检测。这一化学传感器有效的解决了因 RhB 被滥用而导致的环境问题, 使人们对 RhB 的检测手段更多了。

Ai-Zhen Xu 用金纳米粒子(AuNPs)和焦磷酸盐(PPi)在 $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ 的表面进行配位竞争(图 15) [47]。由于由于荧光共振能量转移(FRET), 在 AuNPs 的存在下 $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ 的绿色荧光降低, 但由于 PPi 对 $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ 的亲合力较强, 添加 PPi 后可以恢复绿色荧光。在碱性磷酸酶(ALP)存在下, PPi 被水解形成对 $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ 亲合力较弱的磷酸盐。因此, AuNPs 将在 $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ 上重组, 荧光降低。因此可以认定该方法能有效地测定碱性磷酸酶(ALP), 并且由于该方法不需要在 $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ 的表面进行修饰就有很高的灵敏度与选择性, 所以在疾病诊断相关领域有极大的发展前景。

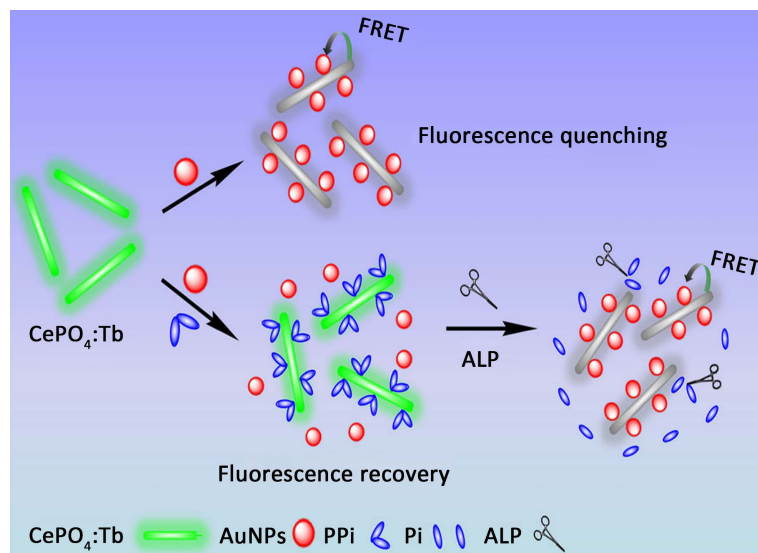


Figure 15. Schematic diagram of alkaline phosphatase activity detected by $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ and AuNPs fluorescence resonance energy transfer method [47]

图 15. $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ 与 AuNPs 荧光共振能量转移法检测碱性磷酸酶活性的原理图[47]

3.3. 荧光防伪材料

防伪油墨实在油墨树脂里加稀土荧光粉, 然后经过特殊加工的一种功能性的油墨。该油墨为了达到防伪的目的, 在特殊光线照射下会呈现特定的颜色。荧光防伪材料不仅仅只有防伪油墨一个分支, 荧光防伪纤维也是一个重要的领域, 该材料主要应用于制造荧光防伪纸, 由于荧光防伪纸能在紫外光下显现出用于防伪的图文, 所以也更加安全可靠。

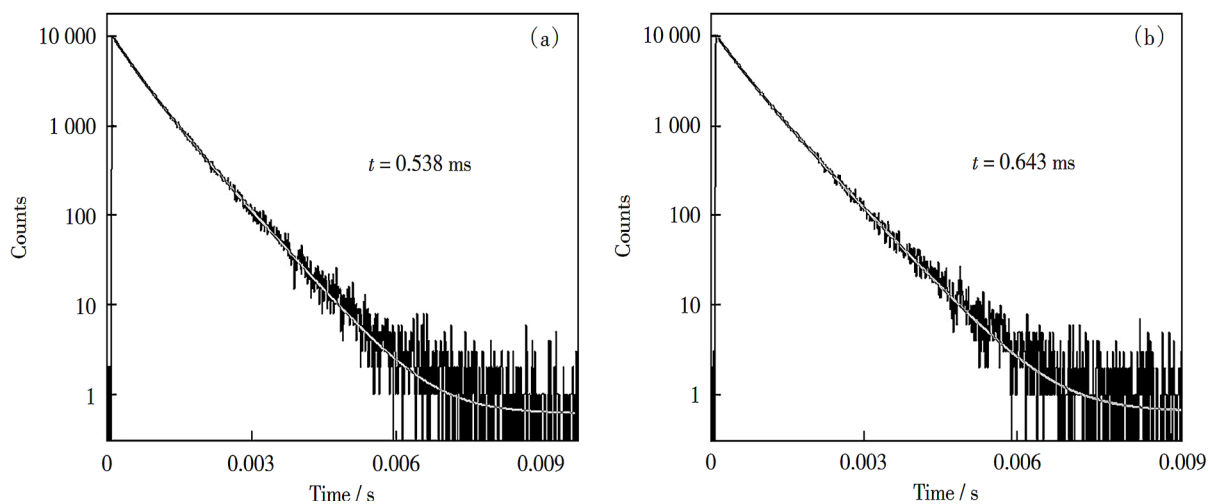


Figure 16. (a) $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{phen})\text{MAA}$; (b) Fluorescence attenuation curve of $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{phen})\text{MAA}/\text{PVA}$ composite fiber with 8% mass fraction of $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{phen})\text{MAA}$ [48]

图 16. (a) $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{phen})\text{MAA}$; (b) $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{phen})\text{MAA}$ 质量分数为 8% 的 $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{phen})\text{MAA}/\text{PVA}$ 复合纤维的荧光衰减曲线[48]

张爱琴采用自制的铕配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{phen})\text{MAA}$ (图 16(a)) [48], 分散在聚乙烯醇 PVA 中, 最后用静电纺丝技术的到最后的产物 $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{phen})\text{MAA}/\text{PVA}$ (图 16(b))。该材料在 365 nm 波长激发下发出红

色荧光, 并且在初始分解温度和寿命上高于配体。该材料的复合纤维可以应用于钞票, 证券的防伪功能上。

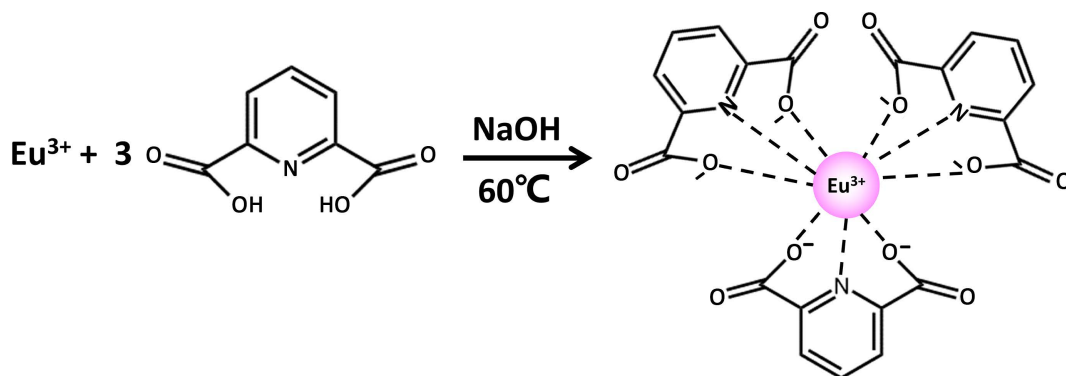


Figure 17. Synthesis method of Eu-coordination compound [49]

图 17. 稀土铕配合物合成方法[49]

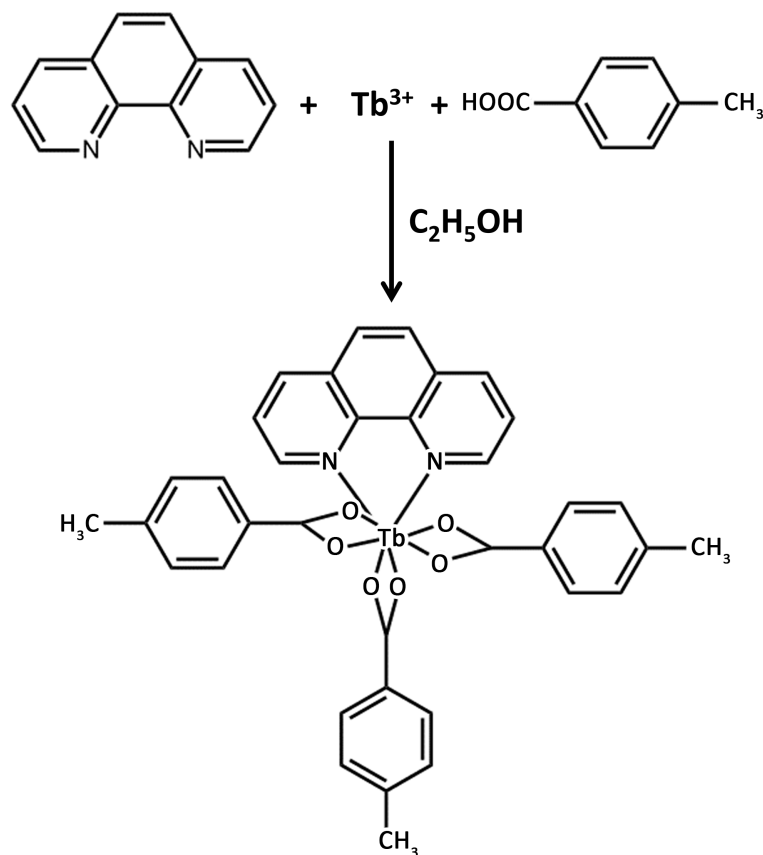


Figure 18. Synthesis method of Tb-coordination compound [50]

图 18. 稀土铽配合物合成路线[50]

郭凌华用 2,6-吡啶二甲酸作为配体, 稀土 Eu^{3+} 作为中心离子制备出新型稀土基荧光防伪材料(图 17) [49]。该材料能在 365 nm 波长激发下, 发射出 Eu^{3+} 的特征荧光红光, 并且将该材料以 3%~4% 的量掺入普通油墨, 就可以起到很好的荧光防伪效果。

Zongren Li 用溶胶-凝胶法将纯有机配合物与无机基质(SiO_2)结合制备苯甲酸稀土配合物(图 18) [50]。再采用熔融纺丝法制备有机-无机杂化聚丙烯(PP)荧光纤维。该稀土基荧光材料经过溶胶-凝胶包

裹后, 热稳定性得到改善并且荧光性能优越, 可以作为荧光防伪材料。

4. 结果与展望

综上所述, 影响稀土基发光材料的性能的因素很多, 包括配体、结构和金属中心。利用辅助配体是获得新的结构和性质的合成策略。在发光强度方面, 结构对其发光性能有很大的影响。除 La(III)和 Lu(III)外, 其他镧系化合物的发光范围可从近红外(NIR)到可见光。此外, 结合不同的镧系离子不仅可以提高发光强度, 而且可以改变发光颜色。

稀土基荧光材料的种类有很多, 在有机稀土配合物当中有高分子稀土配合物也有小分子有机配合物。稀土基发光材料的合成方法也有很多种, 很多方法都是传统工业的重要方法, 也有新的合成方法注重于解决稀土基发光材料所遇到的新需求。从稀土基荧光材料中不同部分的发光可以看出, 该材料内部的能量转移方式是非常丰富的, 这也有利于研究的多样性。稀土基发光材料的应用正在慢慢的扩大, 从可控的发光材料到化学传感器, 再到贴近日常的防伪技术, 稀土基荧光材料正吸引越来越多的学者研究。

本文以稀土基发光材料为例, 对其一些发光行为进行了总结和解释, 并对其发光机理进行了深入的研究。在发光特性的基础上, 研究人员探索了一些应用, 如化学传感器和各种发光器件。其中大部分已在实验室规模实现。从理论研究到实际应用, 还有很长的路要走。

基金项目

江苏省高校自然科学基金(NO. 19KJB430030)和南通市科技项目(NO. JC2020130, JC2020133, JC2020134)资助。

参考文献

- [1] Park, H., Lee, Y.K., Im, W.B., *et al.* (2015) Phosphor in Glass with Eu³⁺ and Pr³⁺-Doped Silicate Glasses for LED Color Conversion. *Optical Materials*, **41**, 67-70. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.08.017>
- [2] Lin, S., Wu, J., Wang, C., *et al.* (2015) Modulating Relaxation Dynamics of Dy₂ Compounds through Carboxylate Coordination Modes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **33**, 5488-5494. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500956>
- [3] Wang, W.M., Zhang, H.X., Wang, S.Y., *et al.* (2015) Ligand Field Affected Single-Molecule Magnet Behavior of Lanthanide(III) Dinuclear Complexes with an 8-Hydroxyquinoline Schiff Base Derivative as Bridging Ligand. *Inorganic Chemistry*, **54**, 10610-10622. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01404>
- [4] Zeng, D., Ren, M., Bao, S., *et al.* (2015) pH-Controlled Polymorphism in a Layered Dysprosium Phosphonate and Its Impact on the Magnetization Relaxation. *Chemical Communications*, **51**, 2649-2652. <https://doi.org/10.1039/C4CC09341K>
- [5] Chen, Z., Fang, M., Kang, X., *et al.* (2016) Assembly of Single Molecular Magnets from Dinuclear to 2D Dy-Compounds with Significant Change of Relaxation Energy Barriers. *Dalton Transactions*, **45**, 85-88. <https://doi.org/10.1039/C5DT02444G>
- [6] Peng, Y., Mereacre, V., Baniodeh, A., *et al.* (2016) Effect of Ligand Field Tuning on the SMM Behavior for Three Related Alkoxide-Bridged Dysprosium Dimers. *Inorganic Chemistry*, **55**, 68-74. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01793>
- [7] Yutronkie, N.J., Kuhne, I.A., Korobkov, I., *et al.* (2016) Connecting Mononuclear Dysprosium Single-Molecule Magnets to Form Dinuclear Complexes via *in Situ* Ligand Oxidation. *Chemical Communications*, **52**, 677-680. <https://doi.org/10.1039/C5CC07629C>
- [8] Chen, W., Chen, Y., Liu, J., *et al.* (2017) A Piezochromic Dysprosium(III) Single-Molecule Magnet Based on an Aggregation-Induced-Emission-Active Tetraphenylethene Derivative Ligand. *Inorganic Chemistry*, **56**, 8730-8734. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01059>
- [9] Demir, S., Gonzalez, M.I., Darago, L.E., *et al.* (2017) Giant Coercivity and High Magnetic Blocking Temperatures for N23-Radical-Bridged Dylanthanide Complexes upon Ligand Dissociation. *Nature Communications*, **8**, 2144-2152. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01553-w>

- [10] Kariaka, N.S., Kolotilov, S.V., Gawryszewska, P., *et al.* (2019) Structures and Spectral and Magnetic Properties of a Series of Carbacylamidophosphate Pentanuclear Lanthanide(III) Hydroxo Complexes. *Inorganic Chemistry*, **58**, 14682-14692. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02354>
- [11] Mayans, J., Saez, Q., Fontbardia, M., *et al.* (2019) Enhancement of Magnetic Relaxation Properties with 3d Diamagnetic Cations in $[Zn^{II}Ln^{III}]$ and $[Ni^{II}Ln^{III}]$, Ln^{III} = Kramers Lanthanides. *Dalton Transactions*, **48**, 641-652. <https://doi.org/10.1039/C8DT03679A>
- [12] Xu, Y., Luo, F., Zheng, J., *et al.* (2019) Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of a Series of Heterotri-, Tetra- and Pentanuclear Ln^{III} - Co^{II} Compounds. *Polymers*, **11**, 196-212. <https://doi.org/10.3390/polym11020196>
- [13] Seshadri, M., Bell, M.J., Anjos, V., *et al.* (2019) Spectroscopic Investigations on Yb^{3+} Doped and Pr^{3+}/Yb^{3+} Codoped Tellurite Glasses for Photonic Applications. *Journal of Rare Earths*, **39**, 33-42. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.12.006>
- [14] Yu, L., Zhang, X., Wei, D., *et al.* (2019) Highly Efficient Fluorescent Material Based on Rare-Earth-Modified Polyhydroxyalkanoates. *Biomacromolecules*, **20**, 3233-3241. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01722>
- [15] Dousti, M.R., Poirier, G., De Camargo, A.S., *et al.* (2020) Tungsten Sodium Phosphate Glasses Doped with Trivalent Rare Earth Ions (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} and Er^{3+}) for Visible and Near-Infrared Applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **530**, Article ID: 119838. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.119838>
- [16] Zhang, J., Rahman, A.Z., Li, Y., *et al.* (2013) Synthesis and Luminescence Properties of Sm-Doped LDPE- Na_2SO_4 Composite Material. *Optical Materials*, **36**, 471-475. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.10.011>
- [17] Li, X., Zhou, X., Wang, X., *et al.* (2011) *In-Situ* Polymerization Approach for Preparation of Rare Earth Fluoride Phosphors Coated with PAA. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11**, 9973-9979. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.5297>
- [18] 王莉, 李洁, 王华, 等. $Sr_2CeO_4:Dy^{3+}$ 荧光粉的合成以及发光特性的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(9): 2492-2495.
- [19] Fu, L.S., Meng, Q.G., Zhang, H.J., *et al.* (2000) *In Situ* Synthesis of Terbium-Benzoin Acid Complex in Sol-Gel Derived Silica by a Two-Step Sol-Gel Method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61**, 1877-1881. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00071-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00071-8)
- [20] Mo, Z., Niu, G., Chen, H., *et al.* (2008) Synthesis and Characterization of Hyperbranched Poly(amine-ester)/Lanthanum/Montmorillonite Nanocomposites. *Materials Letters*, **62**, 1743-1746. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.075>
- [21] 邵黎明, 荆西平. 荧光材料 $GdOCl:Er^{3+}, Yb^{3+}$ 的深红-近红外发光研究[J]. 无机化学学报, 2014, 30(10): 2295-2300.
- [22] 冯晓琴, 张锋, 陈天保. $Li_yMg_{2-x-y}P_2O_7:xTb^{3+}$ 磷酸盐基质荧光粉的制备及发光性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(3), 101-104.
- [23] 赵军伟, 单含, 贾铁昆, 等. 氮气气氛中高温退火对 $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$ 纳米粒子上转换发光的影响[J]. 发光学报, 2011, 32(12): 1227-1232.
- [24] Zhu, Y., Meng, Q., Sun, W., *et al.* (2020) $NaLa(MoO_4)_2:Sm^{3+}, Tb^{3+}$ Phosphor: Optical Temperature Sensing Material with a Wide Change Range of Luminescence Color. *Journal of Luminescence*, **218**, Article ID: 116854. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116854>
- [25] Wang, X., Chen, F., Chen, L., *et al.* (2007) Crystal Structure and Fluorescence Properties of a New Ternary Binuclear Complex: $Sm_2(C_3H_3O_2)_6(phen)_2$. *Zeitschrift für Naturforschung B*, **62**, 1267-1270. <https://doi.org/10.1515/znb-2007-1006>
- [26] Ueba, Y., Banks, E., Okamoto, Y., *et al.* (1980) Investigation on the Synthesis and Characterization of Rare Earth Metal-Containing Polymers. II. Fluorescence Properties of Eu^{3+} -Polymer Complexes Containing β -Diketone Ligand. *Journal of Applied Polymer Science*, **25**, 2007-2017. <https://doi.org/10.1002/app.1980.070250917>
- [27] 陈晓波, 李美仙, N. Sawanobori, 等. 掺 Er^{3+} 氟氧化物玻璃陶瓷的直接上转换敏化发光[J]. 物理学报, 2000, 49(12): 2482-2487.
- [28] 郑创, 郑果林, 刘帅, 等. 稀土铈高分子荧光配合物的制备及性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2020(4): 24-30.
- [29] Li, C., Huang K., Chi, Y., *et al.* (2009) Lanthanide-Organic Cation Frameworks with Zeolite Gismondine Topology and Large Cavities from Intersected Channels Templated by Polyoxometalate Counterions. *Inorganic Chemistry*, **48**, 2010-2017. <https://doi.org/10.1021/ic801846h>
- [30] 谭克, 滕云雷, 阚玉和. $BPh_2(mqp)$ 的电子结构和光谱性质的含时密度泛函理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(1): 84-87.
- [31] 尹伟. 稀土铈的双 Schiff 碱络合物的发光[J]. 广东教育学院学报, 2005, 25(3): 61-66.
- [32] 孙若愚, 吕妍, 张敏芝, 等. 稀土 2-[2-(4-苯甲酸甲酯)乙烯基]-8-羟基喹啉配合物的合成、表征及荧光性质[J]. 中

- 国稀土学报, 2019, 37(6): 689-696.
- [33] 张明. 若干联吡啶类配体及金属配合物的合成、电子结构与光电性质的研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2004.
- [34] 刘兴旺, 王娜, 高赛生态, 等. β -二酮(HTPP)、邻菲罗啉分别与铈和铽三元配合物的合成、荧光性能及理论研究[J]. 有机化学, 2009, 29(10): 1676-1681.
- [35] Wei, F., Bai, C. and Hu, H.M. (2021) Novel Luminescent Europium-Centered Hybrid Material Covalently Grafted with Organically Modified Titania via 2-Substituted Imidazophenanthroline for Fluorescence Sensing. *Journal of Rare Earths*, **39**, 666-673. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.04.012>
- [36] 马腾飞. 近红外和红光稀土荧光材料的合成和发光性质的研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林建筑大学, 2016.
- [37] 张庆瑞, 邓瑞平, 刘英博, 等. $\text{Er}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{TPB})_3\text{Bath}$ ($x = 0, 0.218, 0.799, 0.896, 0.987, 1$)配合物的近红外发光性能[J]. 无机化学学报, 2017, 33(11): 2011-2016.
- [38] 孙裕容, 高燕, 尹超, 等. 高温固相法合成 Ce^{3+} 、 Dy^{3+} 掺杂的 $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ 及其荧光性质[J]. 中国稀土学报, 2020, 185(3): 157-169.
- [39] 于笑寒, 王宏胜, 韩春杰, 等. 二维配位聚合物 $[\text{Tb}(1,4\text{-bdc})_{1.5}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_n]$ 的结构与光致发光性能研究[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(6): 1055-1059.
- [40] 孙乃群, 赵希瑾, 杨亚敏, 等. 含 4-苯甲酰苯甲酸铽配合物在 NUV 基 LED 应用中的合成及发光性能[J]. 中国稀土学报英文版, 2016, 34(2): 130-136.
- [41] 王莹, 马冬云, 郭英雪, 等. $\text{Sm}(\text{N-PA})_3\text{phen}$ 配合物的合成表征及荧光性[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 2019, 40(4): 62-64.
- [42] Wang, H., Xia, H.P., Shi, X.D., *et al.* (2019) Fluorescence Properties of Eu^{3+} Doped in $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ Single Crystals. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science)*, **34**, 317-323. <https://doi.org/10.1007/s11595-019-2054-6>
- [43] Quan, C., Liu, J.Y., Sun, W., *et al.* (2020) Highly Sensitive and Selective Fluorescence Chemosensors Containing Phenanthroline Moieties for Detection of Zn^{2+} and Cd^{2+} Ions. *Chemical Papers*, **74**, 485-497. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00893-9>
- [44] 肖云清. 用于水介质中离子荧光识别与探测的稀土有机框架物[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [45] Song, H.M., Liu, G., Fan, C.B., *et al.* (2020) A Novel Fluorescent Sensor for Al^{3+} and Zn^{2+} Based on a New Europium Complex with a 1,10-Phenanthroline Ligand. *Journal of Rare Earth*, **39**, 460-468. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.02.020>
- [46] Wu, X.F., Zhang, Y.A., Zhan, S.P., *et al.* (2019) Tracing of Dye Molecules in Living Plants through $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} Fluorescent Nanoparticles. *Journal of Rare Earths*, **37**, 237-241. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.08.007>
- [47] Xu, A., Zhang, L., Zeng, H., *et al.* (2018) Fluorometric Determination of the Activity of Alkaline Phosphatase Based on the Competitive Binding of Gold Nanoparticles and Pyrophosphate to $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ Nanorods. *Mikrochimica Acta*, **185**, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2827-1>
- [48] 张爱琴, 王芷, 胥伟, 等. $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{phen})\text{MAA}/\text{PVA}$ 纳米复合纤维的制备及发光性能[J]. 太原理工大学学报, 2019, 50(6): 798-805.
- [49] 郭凌华, 龙浩, 姜慧娥, 等. 一种胶版防伪油墨稀土发光材料制备的研究及应用[J]. 包装工程, 2019, 40(13): 137-142.
- [50] Li, Z.R., Xi, P., Zhao, M., *et al.* (2010) Preparation and Characterization of Rare Earth Fluorescent Anti-Counterfeiting Fiber via Sol-Gel Method. *Journal of Rare Earths*, **28**, 211-214. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60289-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60289-X)