



# 稀土离子特性与稀土功能材料研究进展

胡家乐 薛冬峰\*

(中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室 长春 130022)

**摘要** 稀土元素是一个包含了由钪、钇与镧系共 17 种元素的系列统称, 它们既具有本质上的物理化学相似性, 也具有各自独特和多样的电子结构。从化学水平上讲, 稀土离子的特性决定了稀土永磁、磁致冷、超导、热释电、光学制冷、非线性光学、催化等高新技术应用的本质; 从材料水平上讲, 稀土功能材料是实现这些技术应用的基础。从科技发展要求来讲, 稀土功能材料的研发是实现稀土资源高质量发展的最重要途径。本文从稀土离子特性出发, 利用轨道杂化模型构建稀土离子与稀土功能材料之间的基本关系, 总结了近年来不同应用领域中稀土离子在稀土功能材料的组成设计与性能优化方面的研究进展。

**关键词** 稀土; 稀土离子特性; 轨道杂化模型; 稀土功能材料

中图分类号: O611.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2020)03-0245-11

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2020.03.190350

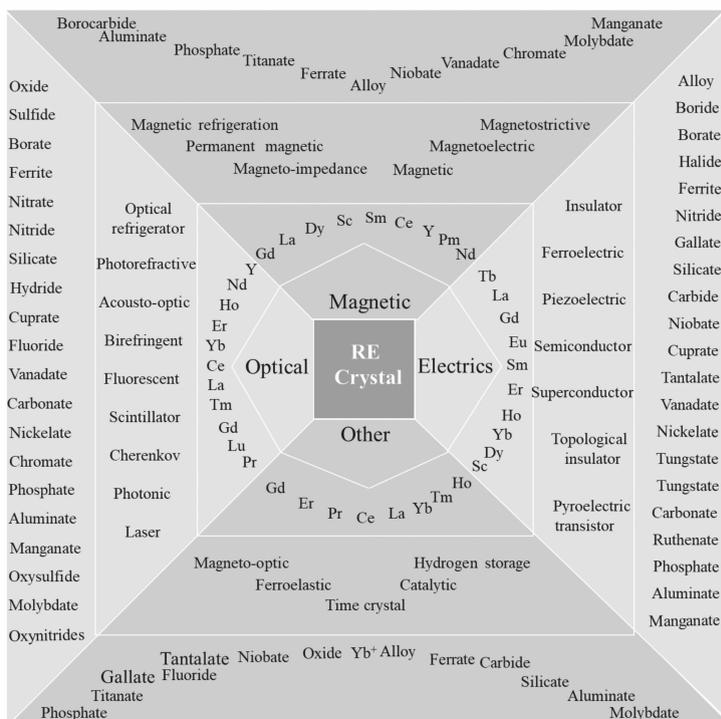
稀土(Rare Earth, RE)是由第 III 组(Sc, Y)和镧系元素(La-Lu)形成的 17 种金属元素的族。稀土元素通常分为两组, 分别称为钪组(轻稀土)和钇组(重稀土)。稀土元素表现出非常相似的性质, 即在环境条件下普遍具有 +3 价氧化态且具有较大的正电性和动力学稳定性, 根据 Pearson 的硬酸和软酸碱理论, 镧系(Ln)离子是硬 Lewis 酸<sup>[1]</sup>。RE 具有独特 4f 价电子结构, 使 RE 具有优异的光、电、磁与催化等性能<sup>[2]</sup>。了解稀土离子特性, 例如 Ln 元素电子跃迁、自旋耦合与轨道杂化等, 可以合理设计各种化学反应用来合成或制备目标化合物, 从而寻找新型功能材料<sup>[3]</sup>。

Ln 元素的轨道杂化模式阐明了它们在所有反应体系中的化学键性质。宽配位数(CN)选择范围在 2~16 之间, 这是 Ln 元素成为新材料宝库的原因<sup>[4]</sup>。将稀土元素引入晶体结构中作为其中的一格点称为稀土晶体, 其尺寸超出结构的完善性和组成上的区别, RE 离子可用于改善基质化合物的物理与结构性能, 甚至发现新颖的材料性质<sup>[5]</sup>。与未掺杂的化合物相比, 稀土化合物具有独特的性质, 其关键属性包括新的发射特性、增强稳定性、降低缺陷态密度或钝化晶界等。因此, 稀土元素是能源转换、催化、磁、光子学、超导、量子工程等新兴科学技术的关键成分。稀土功能材料作为关键战略材料之一是实现战略新兴产业创新驱动发展战略的重要物质基础, 可分为稀土光学、磁学、电学与其它新型材料, 如 Scheme 1 所示, 以稀土元素为核心, 由稀土氧化物、合金与各种盐类化合物组成, 一共有 30 种功能晶体材料, 在激光制冷、磁制冷、拓扑绝缘体与强光照明等新型领域中起重要作用。

## 1 稀土离子特性

### 1.1 稀土离子成键特性

稀土元素与其他元素通过化学反应生成化合物, 从而产生新的组成元素的化学键, 了解稀土元素的化学键性质是寻找新型稀土功能材料的关键, 化学键合能力取决于不同的配位环境, 即  $4f^0-145d^0-16s^2$  价电子<sup>[4]</sup>。为了揭示镧系元素(Ln)独特的化学成键特性, 首先应阐明 4f 价电子和 4f 轨道在化学成键中



Scheme 1 Rare earth functional materials can be divided into rare earth optics, magnetism, electricity and other new materials. There are a total of 30 kinds of crystal materials, which play an important role in new neighborhoods such as laser refrigeration, magnetic refrigeration, topological insulators and strong lighting

的作用。在镧系中,4f壳层随着原子序数的增加而径向收缩,4f轨道的空间范围较小,限制了与配体轨道的重叠,Ln的4f轨道是否参与与其配体的任何成键,或者在多大程度上参与成键,一直是理论和实验研究的主题<sup>[6]</sup>。通过对原子电子畴的定量分析<sup>[7]</sup>,发现4f电子的化学键特征是一种杂化,并将它们分为 $sp$ 、 $spd$ 与 $spdf$ 这3种杂化类型的化学键,确定配位数分别在2~4、5~9与10~16,得到了当稀土离子的配位数大于9时,才能确定4f电子是否可以参与化学结合。

## 1.2 稀土离子的电负性标度

电负性( $E_n$ )是元素的原子在化合物中吸引电子能力的标度,在Pauling标度中, $E_n$ 通常被视为原子的常数因子,但这取决于离子的价态、配位数和结构特征<sup>[8]</sup>。根据电离能和离子半径定义的有效离子势,定量计算了稀土元素在不同价态和最常见配位数下的电负性<sup>[9]</sup>。结果表明,电负性的相对值可以反映配体场的稳定,p轨道的首次填充与镧系的收缩。 $E_n$ 也是化学键和材料设计的重要理论基础,根据稀土晶体中原子的静电势分别建立了两组 $E_n$ 标度<sup>[10]</sup>,在详细考虑原子的实际化学环境后, $E_n$ 标度被用于预测晶体的化学和物理性质,进一步设计新型稀土功能材料。

## 1.3 稀土离子的发光特性

稀土离子具有丰富的能级及其4f电子的跃迁,其中,除 $La^{3+}$ 、 $Lu^{3+}$ 之外的其余镧系离子的4f电子可以任意分布在7个4f轨道之间,从而产生各种光谱项和能级,对于未填充f电子壳的原子或离子,可以观察到多达30000条光谱线。因此,可以发射紫外到红外各种波长的电磁辐射,并作为材料的发光中心使稀土光学晶体材料具有优异的发光性能。稀土离子与配体能级结构之间的能量传递效率的改变,可以对配合物的发光性能产生调控<sup>[11]</sup>。上转换材料的发光源于镧系离子的4f轨道构型内的电子跃迁,掺杂离子大小的差异会影响基质中的配位环境,导致形成不对称的晶体场,促进具有高电子构型的镧系离子的4f能级混合,从而提高上转换发光率<sup>[12]</sup>。与传统典型的发光过程(只涉及一个基态和一个激发态)不同,上转换过程需要许多中间态来累积低频的激发光子的能量。其中主要有3种发光机制:激发态吸收、能量转换过程<sup>[13]</sup>、光子雪崩<sup>[14]</sup>,这些过程均是通过掺杂在晶体颗粒中具有大量的亚稳能级的稀土激活离子能级连续吸收一个或多个光子来实现的。在稀土闪烁材料中,稀土离子充当闪烁体中心,

稀土元素含量影响荧光寿命和发光强度<sup>[15]</sup>。

在稀土荧光材料中,稀土离子浓度增加,荧光强度逐渐增强,但随稀土离子发光中心数量增多且相距较近,增加离子自身之间无辐射跃迁的几率,使发光强度降低,发生浓度猝灭<sup>[16]</sup>。为研究出大功率、高强度照明材料,重要问题是升高温度对荧光粉发光强度的影响。例如,在  $\text{Na}_{3-2x}\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:x\text{Eu}^{2+}$  蓝光荧光粉中出现的零热猝灭现象<sup>[17]</sup>,可以从热激活缺陷能级的电子空穴对到  $\text{Eu}^{2+} 5d$  带的多态修饰和可能的能量转移的角度解释这一现象,因此荧光粉能够在温度升高的情况下维持发光强度。寻找新型荧光料基质的开发及优化策略,不仅可以从稀土离子水平来设计,也可以基于矿物结构模型即石榴石、磷灰石和黄长石等结构来设计稀土荧光材料<sup>[18]</sup>。

综上所述,稀土发光材料主要取决于稀土离子的电子跃迁,如图1所示,左侧显示带间跃迁对应于电子从价带的顶部激发到激子态的过程。这些跃迁提供了有关基本吸收阈值和迁移率边缘或导带底部位置的信息。左二显示当两个镧系元素同时存在时,镧系元素之间的电子转移是可能的。一种镧系元素充当供体,另一种充当受体,并且这两种镧系元素在过渡期间均会改变化价价。电子从镧系元素转移到宿主带,反之亦然,引起镧系元素的价态变化。左三显示当镧系元素的基态在转移之前处于禁带中时,该镧系元素可以充当导带的电子给体或价带的空穴受体。类似地,当转移后基态在间隙内时,镧系元素可充当电子受体或空穴供体。最右侧显示可以区分两种类型的镧系元素内电子跃迁:内部构型  $4f^n-4f^{n-1}5d$  过渡<sup>[19]</sup>。

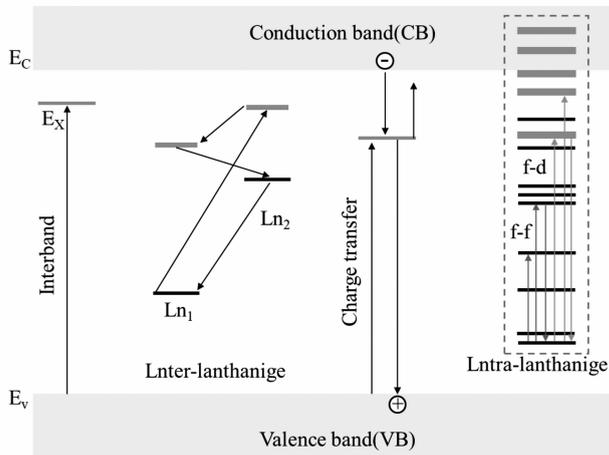


图1 镧系元素活化的化合物中4种不同类型的电子跃迁。Ex表示从价带的顶部穿过带隙激发电子以形成激子所需的能量。Ec和Ev分别是导带最小值和价带最大值的能量<sup>[20]</sup>

Fig. 1 Four different types of electronic transitions in lanthanide-activated compounds. Ex means the energy needed to excite electrons from the top of the valence band through the band gap to form excitons. Ec and Ev are the energy of the minimum conduction band and the maximum valence band, respectively<sup>[20]</sup>

#### 1.4 稀土离子的磁学特性

磁性是物质在非均匀磁场中受到静磁力作用的一种客观物理现象。原则上,所有的物质都具有与其所处热力学条件相对应的某种磁性特征。按照物质在外加磁场中所表现出来的磁性行为的不同,可以将其磁性划分为铁磁性、亚铁磁性、反铁磁性、顺磁性和抗磁性等多种。由于稀土元素的原子序数比较大,Gd、Dy、Tb和Ho等非晶态合金具有丰富的磁结构和良好的热稳定性。在稀土磁体中,单离子物理在两离子交换相互作用中起主导作用,表现出相当清晰的能级层次,库仑相互作用支配自旋轨道耦合,自旋轨道耦合支配晶体环境的影响。自由离子的基态是由库仑能量和自旋轨道能量的极小化得到的<sup>[21]</sup>。

稀土元素处于4f区,未成对电子数多,如 $4f^7\text{Gd}$ 元素有7个未成对电子。因此,稀土的磁性取决于4f轨道的性质,这些轨道与环境的相互作用很弱,电子的磁性是由自旋和轨道成分决定的。自旋是各向同性的,而轨道组分反映了系统的对称性,可以是各向异性的。对于f电子,轨道矩很大程度上是非猝

灭的,因此磁性质是高度各向异性的。例如,镝(如 Dy),它与铁和铽的合金在室温下具有最高的磁致伸缩<sup>[22]</sup>。有些稀土化合物(如掺铈磷酸盐)有很高的磁光旋转能力<sup>[23]</sup>。稀土化合物有优越磁学性质,但其居里温度较低,Fe、Co 和 Ni 比稀土高,Gd 是唯一室温下具铁磁性的稀土金属,<sup>58</sup>Ce-<sup>62</sup>Sm 为反铁磁性体;<sup>63</sup>Eu-<sup>69</sup>Tm 为铁磁体<sup>[24]</sup>。

$\text{LnFeO}_3$  型稀土正铁氧体(Ln = Gd, Dy, Sm)表现出 3 种类型的 G 型反铁磁自旋结构,如图 2 所示。在 Fe-Fe、Ln-Fe 和 Ln-Ln 交换相互作用中,Fe-Fe 有序最强,导致 Fe 亚晶格在 650 ~ 700 K 处的反铁磁倾斜有序<sup>[25]</sup>。相对较弱的 Ln-Fe 相互作用导致 Ln 亚晶格在弱铁磁矩交换场中极化。Ln 和 Fe 磁矩的各向异性性质引起随温度的两个磁性相变:自旋重取向与温度诱导的磁化反转低于补偿点,其中稀土磁矩和 Fe 亚晶格的弱铁磁矩是反铁磁耦合的。在低温(< 10 K)下,Ln-Ln 相互作用导致稀土离子的反铁磁有序。具有非磁性 Ln 离子的正交铁氧体在所有温度下仅显示图 2 左侧自旋结构。实际上,在  $\text{GdFeO}_3$  化合物的 Néel 温度为 241 K 的情况下发生了自发极化<sup>[26]</sup>,而在  $\text{DyFeO}_3$  中,在磁场存在的条件下, $\text{Dy}^{3+}$  离子的反铁磁性处发现了铁电性<sup>[27]</sup>。

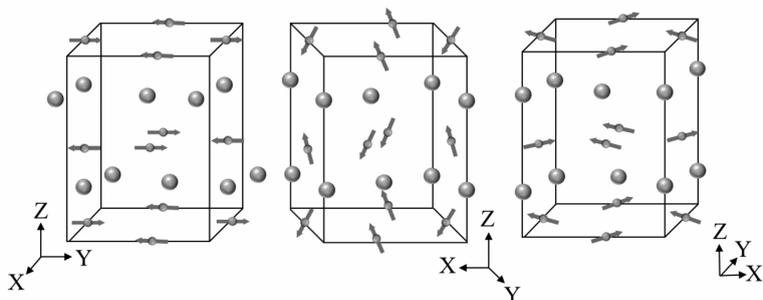


图 2  $\text{LnFeO}_3$  型稀土正铁氧体(Ln = Gd, Dy, Sm)在 Fe 位上表现出 3 种类型的 G 型反铁磁自旋结构,Fe 和 Ln 分别由带自旋和不带自旋的球体表示<sup>[28]</sup>

Fig. 2  $\text{LnFeO}_3$ -type rare earth ferrites (Ln = Gd, Dy, Sm) exhibit three types of G-type antiferromagnetic spin structures on the Fe site. Fe and Ln are represented by spheres with and without spins respectively<sup>[28]</sup>

## 1.5 稀土离子的电学特性

稀土元素具有特殊的  $4f/5d$  电子结构,其配位数的可变性决定了它们具有某种“后备化学键”或“剩余原子价”的作用,稀土离子掺杂能够改善稀土电学材料的晶体结构、提高电导率、减小离子扩散阻力等<sup>[29]</sup>。例如在拓扑绝缘体中,Sm 掺杂改变了  $\text{Sm}_{0.1}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_3$  的晶体结构和电子结构<sup>[30]</sup>,从而改善其磁输运特性。由于稀土  $4f$  电子被屏蔽并且允许存在轨道矩,稀土元素的掺杂可能产生固有的铁磁性,磁矩可以导致在拓扑绝缘体中形成带隙,其中间隙的大小与磁矩成比例,因此有希望寻找具有宽禁带的铁磁拓扑绝缘体。通过掺杂策略引入的纳米级结构异质性进一步增强了  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) 压电效应<sup>[31]</sup>,稀土元素的掺杂可以引入有效的随机场(键)和(或)改变 B 位阳离子的有序度,增强 PMN-PT 局部结构异质性,进一步增强了其介电性能和压电性能。铁电体的材料具有宏观的、可切换的极化,可由外部电场控制,铁电极化如图 3 所示。

即使在相同结构的功能材料中,不同组分的化合物其机制是由不同原因所引起的。例如稀土双钙钛矿  $\text{Sr}_2\text{ErNbO}_6$  的介电特性具有明显的频率色散,在 100 Hz 下,随着温度升高,电导率增加,分析表明,导电机制是由于离子跃迁引起的<sup>[33]</sup>。而在  $\text{Sr}_2\text{CeSbO}_6$  化合物中导电机制是由于电子跃迁<sup>[34]</sup>。

## 1.6 新型功能材料中稀土离子特性

稀土元素具有丰富的能级和  $4f$  电子跃迁特性,易产生多电子组态,有着特殊的光学性质,能够在晶体结构、能带结构、光吸收性能、表面吸附性能等方面对光催化剂基质材料进行改性,同时还可以构造出诸多新型光催化剂体系,并且其氧化物( $\text{CeO}_2$ )也具有光催化作用(图 4d)<sup>[35]</sup>。稀土元素作为一组既相似又相区别的元素,为研究元素电子结构、价态、离子半径等因素对光催化剂性质、性能的影响机理提供素材。稀土元素不仅可以在有机体系中改善催化性能,如 La 改性 Y 型分子筛能增强催化活性<sup>[36]</sup>,也可

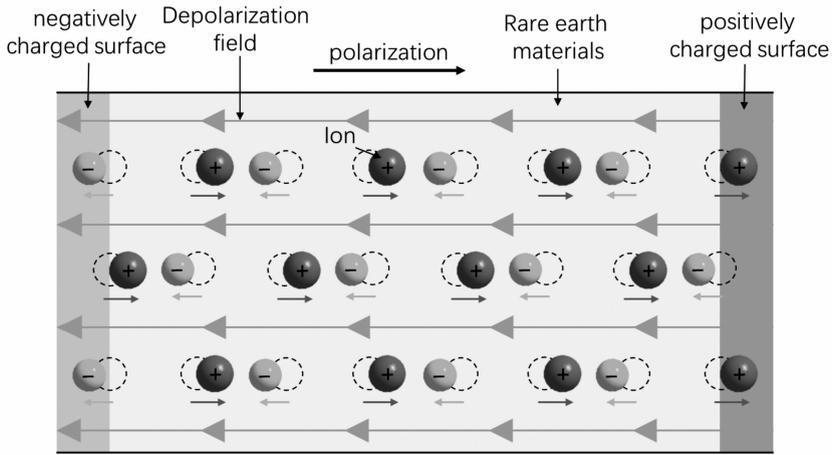


图 3 铁电极化,起源于材料晶体结构中原子的不对称分布—带正电荷的离子和带负电的离子从对称分布向相反方向轻微移动,由于未配对离子的存在,铁电体表面带负电或带正电<sup>[32]</sup>

Fig.3 Ferroelectric polarization originates from the asymmetric distribution of atoms in the crystal structure of the material—positively charged and negatively charged ions move slightly from symmetrical distribution to the opposite direction, due to the presence of unpaired ions, the ferroelectric surface is negatively or positively charged<sup>[32]</sup>

以在无机化合物中增强催化特性,例如在 $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 化合物中<sup>[37]</sup>,化合物的价壳由 6s 和 1 个 5d 电子建立,价壳中的附加 d 电子导致 6s 价轨道的极化,因此,La 可以促进氧的化学吸附并通过表面到分子的电荷转移使氧分子不稳定,表明了由于相邻 La 位置上表面物种的电子构型增强,这种表面具有催化活性。

钙钛矿结构不仅具有催化性能<sup>[38]</sup>,而且可以作为电解质。 $\text{SmNiO}_3$  (SNO)属于钙钛矿结构的稀土镍酸盐( $\text{RNiO}_3$ ),具有相连的角共享的  $\text{BO}_6$ 八面体(图 4a)<sup>[39]</sup>。在钙钛矿氧化物中,质子可以通过与氧结合形成离子缺陷,并通过格罗特斯机制(Grotthus Mechanism)扩散,这涉及质子缺陷的快速旋转扩散以及将速率限制的质子转移到邻近的氧离子。质子旋转和质子转移的过渡态分别需要局部晶格畸变,例如 B—O 键的伸长和弯曲<sup>[40]</sup>。立方钙钛矿质子结合和扩散过程的示意图如图 4b 所示,包括以下过程:质子结合,旋转扩散,转移到相邻的氧,弯曲和 B—O 键的伸长<sup>[41]</sup>。

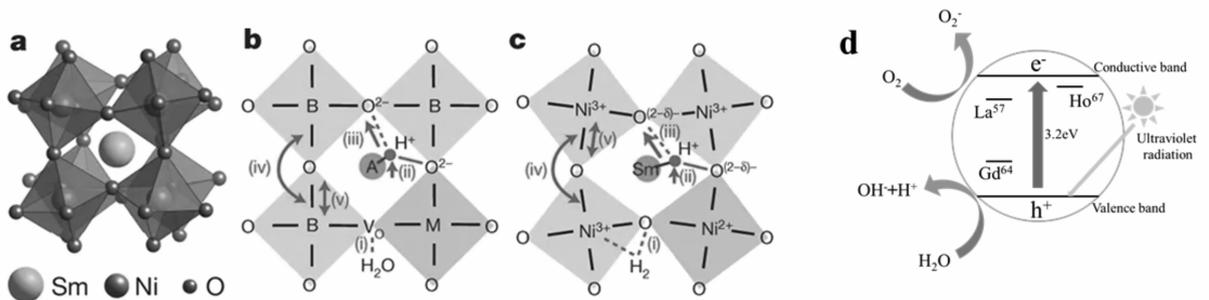


图 4 (a) SNO 晶体的畸变钙钛矿结构。常规固体电解质(A,B 和 M 是金属阳离子,O 是氧负离子)(b)和提议的新电解质(c)中的质子掺入和传导机制<sup>[41]</sup>。(d)稀土离子在光催化中的作用

Fig.4 (a) Distorted perovskite structure of SNO crystal. (b) Conventional solid electrolytes (A,B and M are metal cations, and O is the proton incorporation and conduction mechanism in the oxygen anion) and (c) the proposed new electrolyte<sup>[41]</sup>. (d) The role of rare earth ions in photocatalysis

## 2 稀土功能材料

### 2.1 应用

稀土 4f 轨道的屏蔽性质导致明确定义的能级,该能级受到环境的微弱干扰,并伴随着较大的自旋轨道耦合,这使得 RE 可以应用于光学和磁性应用。如图 5 所示,光学、磁学与电学等性质已在某些研究

领域得到开发。

掺镧离子的纳米和微晶由于其独特的光学和化学性质,在现代照明和生物医学成像<sup>[42]</sup>领域发挥着重要作用。固态冷却技术是一种环保、节能、可扩展的技术,可以解决当前制冷方法中的大部分问题。它依赖于将外部激光、磁场、电场或机械场的循环应用于稀土材料的化合物上。由于场诱导的相变,这些化合物经历了温度的变化。例如由于  $\text{Yb}^{3+}$  的  $E_4 \rightarrow E_5$  晶场跃迁,在掺有摩尔分数 10%  $\text{Yb}^{3+}$  的高纯  $\text{YLiF}_4$  晶体通过 1020 nm 处激光激发被冷却到 91 K,并且做出全固态光学制冷器<sup>[43]</sup>。磁热效应是指材料在磁场作用下产生的热变化,由于磁热材料的磁化/退磁是可逆的,可以在热力学循环中建立高效的冷却装置<sup>[44]</sup>。在低温磁制冷方面,稀土类金属有机骨架材料具有潜在的应用价值<sup>[45]</sup>。

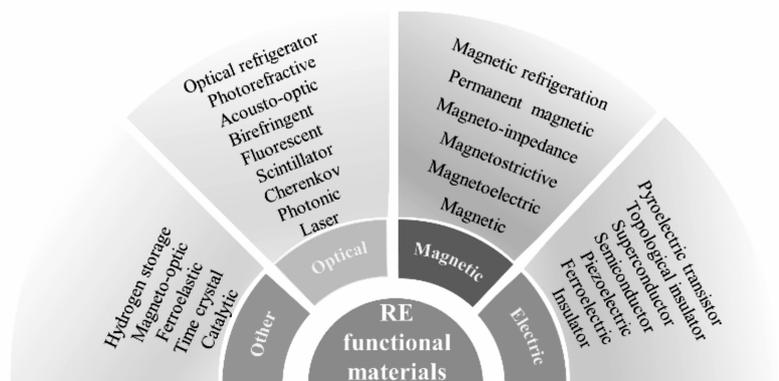


图 5 稀土功能材料分类

Fig. 5 Classification of rare earth functional materials

稀土基永磁材料是稀土元素的另一个重要应用,迄今为止,已经探索了许多材料体系,例如  $\text{NdFeB/Fe}(\text{Co})$ 、 $\text{SmCo/Fe}(\text{Co})$  等,具有多种制备方法,包括热变形<sup>[46]</sup>、塑性变形<sup>[47]</sup>、自组装<sup>[48]</sup>和自下向上<sup>[49]</sup>等方法。目前,永磁体是以  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  为基础的,这是一个复杂的金属体系<sup>[50]</sup>。它以  $P4_2/mmm$  四方晶体结构结晶,其中 Nd 原子占据  $4f$  和  $4g$  位,Fe 占据 6 个不同的原子位 ( $16k_1, 16k_2, 8j_1, 8j_2, 4e, 4e$ ),而 B 只占据  $4g$  位<sup>[51]</sup>。永磁是许多设备的关键部件,从电动机到微型扬声器,磁盘驱动器,汽车的牵引电机,到风力发电机。

以 100% 的效率传输电能的材料称为超导体。它们具有广泛的应用,例如医院的磁共振成像。但是,这些应用受到阻碍,主要是因为仅在远低于室温的温度下才存在超导状态。Drozдов 等<sup>[52]</sup>报道当压缩到大于大气压的  $1 \times 10^6$  倍的压力时,富含 H 的氢化镧 ( $\text{LaH}$ ) 化合物会在 250 K 时超导。可以预计在不久的将来可能实现室温超导。

稀土功能材料不仅可以应用于器件的开发,也可以促进理论方面的研究,例如物理学家基于打破时间平移对称性的概念提出了时间晶体的概念,开辟一个全新的研究领域,使用一对拉曼激光束照射整个  $^{171}\text{Yb}^+$  离子链,以驱动量子位旋转,给出了离散时间平移对称破缺离散时间晶体的实验观测结果并测量了链中相互作用的自旋的持续振荡和同步,表明离散时间晶体是刚性的,或对驱动器中的扰动具有鲁棒性 (Robust)<sup>[53]</sup>。

## 2.2 组成

如图 6 所示,稀土功能材料可以分为光学、磁学、电学、催化与储能等,相对应由氧化物、氢化物、含氧酸盐、合金等组成。稀土功能晶体材料也可以按其组成成分分为一元、二元、三元与多元稀土功能晶体材料。一元材料即由单一稀土元素构成,例如多结晶度对 Ho 在 50 K 的基态自旋构型有很强的影响,可能的原因是由于材料能量尺度的相关变化所致<sup>[54]</sup>。二元稀土材料由两种元素构成,包含二元稀土合金<sup>[55]</sup>、稀土-过渡金属化合物及其它二元稀土化合物,广泛用作超导、催化材料等。例如在寻找室温超导材料研究中,富含氢和碳的材料可以提供声子谱中所需的高频以及强大的电子-声子相互作用,其中氢化物家族具有笼形结构,稀土离子位于  $\text{H}_{24}$  笼的中心,并充当电子供体,促进电子配对,而氢原子在笼内彼此形成弱的共价键。这些超氢化物可被视为金属氢的进一步实现,因此具有较高的临界温度 ( $T_c$ ) 值,

目前报道临界温度为 250 K 的  $\text{LaH}_{10}$  的超导电性<sup>[52]</sup>。将 3 价稀土离子插入  $\text{CeO}_2$  中,掺杂物的发射可以通过直接激发或通过宿主的敏化吸收来激发<sup>[56]</sup>。然而,由于氧空位的存在,最好的敏化剂不是  $\text{CeO}_2$ ,而是分散在  $\text{Ce}^{3+}$  离子上的  $f-d$  跃迁。考虑到  $\text{Ce}^{3+}$  离子的间接激发过程,这些 3 价稀土离子中至少有一部分迁移到  $\text{CeO}_2$  或接近  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  的  $4f^2 F_{7/2}$  激发态弛豫有利于下转换过程。

三元材料,即由包括稀土元素在内的 3 种元素组成的稀土功能材料,包含稀土过渡金属化合物、复合稀土卤化物、三元稀土含氧酸盐等。例如,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有优良的热导率 ( $k \sim 30 \sim 35 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K}^{-1})$ )、抗热震性能 ( $R_s \sim 19500 \text{ W}/\text{m}$ ) 与高断裂韧性 ( $3.5 \text{ MPa}/\text{m}^{1/2}$ ),因此以氧化铝为稀土基质,添加稀土元素到获得增益的浓度,可以在其它波长上进行有效发射,从而形成一种具有热、机械和光学特性的激光增益介质,从而为科学、医疗、工业和移动应用带来更强的激光<sup>[57]</sup>。具有焦绿石结构的材料 ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ) 作为典型几何挫折的理想基质,无论经典的自旋冰和还是量子的自旋液体行为,均是磁学领域广泛研究的课题。对  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  的磁行为的解释为起源于组成 A 亚晶格的  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) 离子<sup>[58]</sup>,在理想的  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  化学计量比样品中,由于  $3d^0 \text{ Ti}^{4+}$  没有价电子,该  $\text{Yb}^{3+}$  亚晶格的磁行为与源自互穿 B 亚晶格的任何干扰磁相互作用隔离开来。

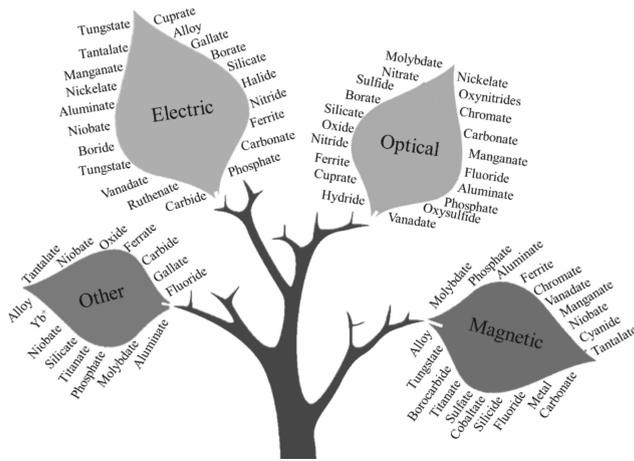


图 6 稀土功能材料由氧化物、氮化物、含氧酸盐等组成

Fig. 6 Rare earth functional materials are composed of oxides, nitrides, oxygen-containing salts, etc

多元稀土材料即 4 种及 4 种以上元素组成的稀土功能材料,是一个很复杂的体系,因此在寻找新型稀土功能材料的过程中,要根据稀土离子的特性,以相图为基础,寻找适合的制备方法从而合成性能优越的稀土化合物。例如,  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6$  材料利用了 Ti-O 的电荷转移带的高激发效率以及第二稀土离子的掺杂,其发射光谱中存在一个弱磁偶极跃迁 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , 590 nm) 峰和一个强电偶极跃迁 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , 616 nm) 峰,在质量分数 15% Eu 掺杂时,红色 (616 nm) 与橙色 (590 nm) 的比值最大<sup>[59]</sup>。结晶碱和稀土聚磷酸盐  $\text{RbLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Ln}^{3+}$  具有广泛的透明并在紫外区具有高密度以及稀土离子在基质中快速发射的特征,可以用作闪烁体的候选材料,并且由于活性  $\text{Ln}^{3+}$  离子在高浓度时发光的低浓度猝灭,它们也被广泛研究用于其它光学应用<sup>[60]</sup>。在氧化锆氧化物体系中,随着稀土离子半径的增加,总电导率下降,  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  材料的电导率随钇浓度的增加而增大<sup>[61]</sup>。在磷酸盐体系中,随着稀土原子序数的增加,  $\text{RE}^{3+}$  的配位数有下降的趋势,原子间的 RE-O 距离再现了镧系元素的收缩。因此,当前的稀土环境取决于离子大小;稀土在具有 7 配位  $\text{RE}^{3+}$  环境的玻璃中聚集,其中组成接近偏磷酸盐极限<sup>[62]</sup>。

### 2.3 稀土离子与功能特性关系

稀土元素是介于碱金属和过渡金属之间的活性金属。稀土元素被允许从它们的  $s$ 、 $d$  和  $f$  子壳层中失去不同数量的电子。对于 RE 元素,外部电子畴可以表示为  $4f^0 \sim 14 5d^0 \sim 16 s^2$ 。由于价电子,这些位于原子核之外的外电子,可以在原子一起反应时被转移。一般来说,外层电子是唯一参与成键的电子。通常,成键原子轨道具有几种可能的轨道类型,即  $sp$  杂化、 $sp$  杂化和  $spdf$  杂化<sup>[7]</sup>。稀土元素与配体之间的

化学键决定了材料的局部对称性和晶体结构。

价态的变化是引发、调节和转换功能特性的重要因素,由于稀土外价电子和价态轨道比其它元素多,因此存在着不同的化学键模式和配位构型,以 Ln 阳离子为中心设计一个合理的协调环境成为制造新型 Ln 基先进材料的关键策略<sup>[4]</sup>。因此,掌握轨道杂化模型、探索稀土离子配位数、配位结构和外层轨道杂化方式机制,将为发现新型的稀土功能材料和改善材料的功能特性提供必要的依据。如图 7 所示,稀土离子在新型功能材料中的作用。

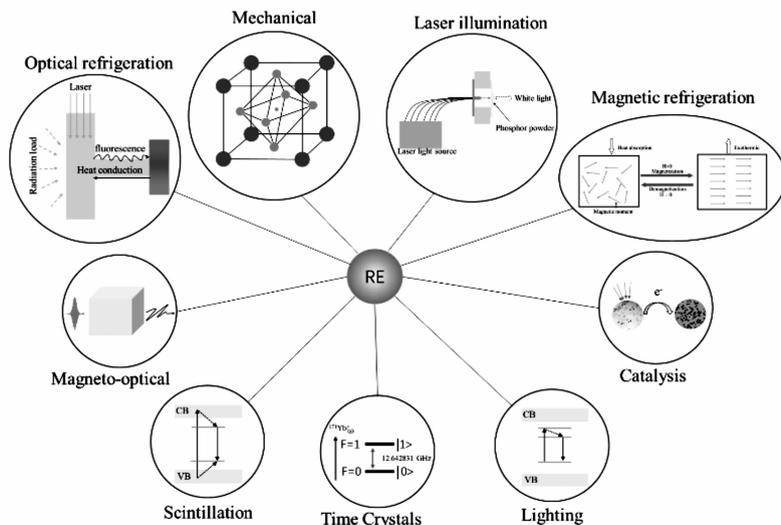


图 7 稀土离子的作用

Fig. 7 The role of rare earth ions

### 3 结论与展望

本文从稀土离子特征出发,系统总结了近年稀土离子在稀土功能材料的组成和应用相关方面的研究进展,稀土离子具有稳定的物理化学性质、独特的光学、磁学、电学等特性,使稀土功能材料成为超导、强光照明、光学制冷、磁制冷等高新技术领域的重要基础性战略材料之一。因此,探索新型稀土功能材料,除了依赖基质材料寻找与合成之外,还必须深入开展对稀土离子与材料的结构、物理性能之间的机制以及稀土离子本质的研究。探索稀土元素与配体之间的化学键,优化稀土材料的局域结构,从而提高稀土功能材料性能。寻找新型稀土功能材料需要物理学、化学、材料科学、晶体学等领域内工作的专家协力合作,才能保证稀土晶体学的全面而持久的发展,推动相关领域基础研究并取得世界领先水平的原创性成果。

### 参 考 文 献

- [1] Ecija D, Urgel J I, Seitsonen A P, *et al.* Lanthanide-Directed Assembly of Interfacial Coordination Architectures-From Complex Networks to Functional Nanosystems[J]. *Acc Chem Res*, 2018, **51**(2):365-375.
- [2] HU Xiaoshuang, WANG Yanmei, WANG Yan, *et al.* Syntheses, Structures and Near Infrared Luminescence of a Series of Ln(III) Coordination Polymers[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2017, **34**(4):486-488(in Chinese).  
胡晓双,王艳梅,王岩,等. 系列 Ln(III) 配聚物的合成、结构及近红外发光性能[J]. *应用化学*, 2017, **34**(4):486-488.
- [3] Xue D, Sun C T. *4f* Chemistry Towards Rare Earth Materials Science and Engineering[J]. *Sci China-Technol Sci*, 2017, **60**(11):1767-1768.
- [4] Sun C T, Li K, Xue D. Searching for Novel Materials *via 4f* Chemistry[J]. *J Rare Earths*, 2019, **37**(1):1-10.
- [5] XU Lanlan, SUN Congting, XUE Dongfeng. Recent Advances in Rare Earth Crystals[J]. *J Rare Earths*, 2018, **36**(1):1-17(in Chinese).  
徐兰兰,孙丛婷,薛冬峰. 稀土晶体研究进展[J]. *中国稀土学报*, 2018, **36**(1):1-17.
- [6] Duignan T J, Autschbach J. Impact of the Kohn-Sham Delocalization Error on the *4f* Shell Localization and Population in

- Lanthanide Complexes[J]. *J Chem Theory Comput*,2016,**12**(7):3109-3121.
- [7] Xue D F, Sun C T, Chen X Y. Hybridized Valence Electrons of  $4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$ ; The Chemical Bonding Nature of Rare Earth Elements[J]. *J Rare Earths*,2017,**35**(8):837-843.
- [8] Liang X, Xue D. Electronegativity Principles in Metal Oxides Based Supercapacitors[J]. *Nanotechnology*,2020,**31**(7):074001.
- [9] Li K, Xue D. Estimation of Electronegativity Values of Elements in Different Valence States[J]. *J Phys Chem A*,2006,**110**(39):11332-11337.
- [10] Li K, Ding Z, Xue D. Electronegativity-Related Bulk Moduli of Crystal Materials[J]. *Phys Status Solid B*,2011,**248**(5):1227-1236.
- [11] WANG Zheng, YIN Shaoyun, PAN Mei, *et al.* Assembly and Luminescence of Mononuclear Ln to Heteronuclear Ln-M Supramolecular Complexes[J]. *Chinese J Appl Chem*,2017,**34**(9):1017-1023 (in Chinese).  
王政,尹少云,潘梅,等. 单核 Ln 到异核 Ln-M 超分子配合物的组装与发光性能[J]. *应用化学*,2017,**34**(9):1017-1023.
- [12] Lyu L, Cheong H, Ai X, *et al.* Near-Infrared Light-Mediated Rare-Earth Nanocrystals; Recent Advances in Improving Photon Conversion and Alleviating the Thermal Effect[J]. *NPG Asia Mater*,2018,**10**(8):685-702.
- [13] Chen X, Jin L, Kong W, *et al.* Confining Energy Migration in Upconversion Nanoparticles Towards Deep Ultraviolet Lasing[J]. *Nat Commun*,2016,**7**:10304.
- [14] Liu Y J, Lu Y Q, Yang X S, *et al.* Amplified Stimulated Emission in Upconversion Nanoparticles for Super-Resolution Nanoscopy[J]. *Nature*,2017,**543**(7644):229-233.
- [15] DENG Yuefeng, SONG Yanhua, CHEN Ji, *et al.* Influence of Impurity in  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  on Spectral Properties of  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  Polycrystalline Powders[J]. *Chinese J Appl Chem*,2018,**35**(4):457-461 (in Chinese).  
邓岳峰,宋艳华,陈继,等. 氧化镨中杂质对铈掺杂硅酸镨多晶粉体光谱性质影响[J]. *应用化学*,2018,**35**(4):457-461
- [16] HAO Bin, ZHAO Wenwu, YU Jianyuan, *et al.* Preparation and Luminescence Property of  $\text{Ba}_{5-3x/2}\text{B}_4\text{O}_{11}:x\text{Eu}^{3+}$  Phosphor [J]. *Chinese J Appl Chem*,2019,**36**(5):548-553 (in Chinese).  
郝斌,赵文武,郁建元,等. 荧光粉  $\text{Ba}_{5-3x/2}\text{B}_4\text{O}_{11}:x\text{Eu}^{3+}$  的制备及发光性能[J]. *应用化学*,2019,**36**(5):67-72.
- [17] Kim Y H, Arunkumar P, Kim B Y, *et al.* A Zero-Thermal-Quenching Phosphor[J]. *Nat Mater*,2017,**16**(5):543-550.
- [18] LI Fei, XIA Zhiguo. Rare Earth Doped Phosphors and Inorganic Quantum Dots for Solid State Lighting: Opportunity and Challenge[J]. *Chinese J Appl Chem*,2018,**35**(8):859-870 (in Chinese).  
李飞,夏志国. 固态照明用稀土荧光粉和无机量子点:机遇与挑战[J]. *应用化学*,2018,**35**(8):859-870.
- [19] Qin X, Liu X, Huang W, *et al.* Lanthanide-Activated Phosphors Based on  $4f-5d$  Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects[J]. *Chem Rev*,2017,**117**(5):4488-4527.
- [20] Dorenbos P. Electronic Structure Engineering of Lanthanide Activated Materials[J]. *J Mater Chem*,2012,**22**(42):22344.
- [21] Rau J G, Gingras M J P. Frustrated Quantum Rare-Earth Pyrochlores[J]. *Annu Rev Condens Matter Phys*,2019,**10**(1):357-386.
- [22] Gatteschi D. Anisotropic Dysprosium[J]. *Nat Chem*,2011,**3**(10):830.
- [23] Starobor A, Palashov O, Babkina A, *et al.* Magneto-optical Properties of Cerium-Doped Phosphate Glass[J]. *J Non-Cryst Solids*,2019,**524**:119644.
- [24] Woo S, Song K M, Zhang X, *et al.* Current-driven Dynamics and Inhibition of the Skyrmion Hall Effect of Ferrimagnetic Skyrmions in GdFeCo Films[J]. *Nat Commun*,2018,**9**:959.
- [25] White R L. Review of Recent Work on the Magnetic and Spectroscopic Properties of the Rare-Earth Orthoferrites[J]. *J Appl Phys*,1969,**40**(3):1061-1069.
- [26] Boudad L, Taibi M, Belayachi W, *et al.* Investigation of Structural and Magnetic Properties of  $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  Perovskite Prepared by Solid-State Route[J]. *J Supercond Nov Magn*,2019. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-05355-7>.
- [27] Tokunaga Y, Furukawa N, Sakai H, *et al.* Composite Domain Walls in a Multiferroic Perovskite Ferrite[J]. *Nat Mater*,2009,**8**(7):558-562.
- [28] Saha R, Sundaresan A, Rao C N R. Novel Features of Multiferroic and Magnetoelectric Ferrites and Chromites Exhibiting Magnetically Driven Ferroelectricity[J]. *Mater Horiz*,2014,**1**(1):20-31.
- [29] CHEN Kunfeng, LI Gong, LIANG Xitong, *et al.* Rare Earth Element Ion Modified Electrochemical Energy Storage Electrode Materials-A Short Review[J]. *J Chinese Ceram Soc*,2016,**44**(8):1241-1247 (in Chinese).  
陈昆峰,李宫,梁晰童,等. 稀土改性电化学储能电极材料的研究进展[J]. *硅酸盐学报*,2016,**44**(8):1241-1247.
- [30] Yue Z, Zhao W, Cortie D, *et al.* Modulation of Crystal and Electronic Structures in Topological Insulators by Rare-Earth Doping[J]. *ACS Appl Electron Mater*,2019,**1**(9):1929-1936.
- [31] Li F, Lin D, Chen Z, *et al.* Ultrahigh Piezoelectricity in Ferroelectric Ceramics by Design[J]. *Nat Mater*,2018,**17**(4):349-354.

- [32] Birol T. Stable and Switchable Electric Polarization in Two Dimensions[J]. *Nature*, 2018, **560**:174-175.
- [33] Mukherjee R, Chanda S, Bharti C, *et al.* Micro-structure, Optical Properties and AC Conductivity of Rare Earth Double Perovskite Oxides:  $\text{Sr}_2\text{ErNbO}_6$ [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2013, **422**:78-82.
- [34] Bharti C, Sinha T P. Dielectric Properties of Rare Earth Double Perovskite Oxide  $\text{Sr}_2\text{CeSbO}_6$ [J]. *Solid State Sci*, 2010, **12**(4):498-502.
- [35] Boskovic C. Rare Earth Polyoxometalates[J]. *Acc Chem Res*, 2017, **50**(9):2205-2214.
- [36] LUO Caiwu, ZHAO Yong, JIANG Fuliang, *et al.* Synthesis of Pyridine and 3-Picoline from Acrolein Diethyl Acetal and Ammonia over La- and KF-modified Y Type Zeolite Catalysts[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2018, **35**(5):559-563 (in Chinese).  
罗才武, 赵勇, 蒋复量, 等. La 和 KF 改性 Y 型分子筛催化丙烯醛二乙缩醛/氨合成吡啶和 3-甲基吡啶[J]. *应用化学*, 2018, **35**(5):559-563.
- [37] Akbay T, Staykov A, Druce J, *et al.* The Interaction of Molecular Oxygen on LaO Terminated Surfaces of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ [J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(34):13113-13124.
- [38] LU Lingwei, SUN Xiaoqin, WANG Yawei, *et al.* Research Progress in Titanium Based Perovskite as Photocatalytic Materials [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2017, **34**(11):1221-1239 (in Chinese).  
陆玲玮, 孙小琴, 汪亚威, 等. 钛基钙钛矿型光催化材料的研究进展[J]. *应用化学*, 2017, **34**(11):1221-1239.
- [39] Catalano S, Gibert M, Fowlie J, *et al.* Rare-Earth Nickelates  $\text{RNiO}_3$ : Thin Films and Heterostructures[J]. *Rep Prog Phys*, 2018, **81**(4):046501.
- [40] Kim H S, Bae H B, Jung W, *et al.* Manipulation of Nanoscale Intergranular Phases for High Proton Conduction and Decomposition Tolerance in  $\text{BaCeO}_3$  Polycrystals[J]. *Nano Lett*, 2018, **18**(2):1110-1117.
- [41] Zhou Y, Guan X F, Zhou H, *et al.* Strongly Correlated Perovskite Fuel Cells[J]. *Nature*, 2016, **534**(7606):231-234.
- [42] SU Zhe, QIN Wenjing, BAI Lei, *et al.* Research Progress on Bioimaging with the Second Near-infrared Fluorescence Probes[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2019, **36**(2):123-136 (in Chinese).  
苏哲, 秦文璟, 白磊, 等. 近红外二区荧光探针在生物成像领域的研究进展[J]. *应用化学*, 2019, **36**(2):123-136.
- [43] Hehlen M P, Meng J, Albrecht A R, *et al.* First Demonstration of an All-Solid-State Optical Cryocooler[J]. *Light Sci Appl*, 2018, **7**:15.
- [44] Gottschall T, Gracia-Condal A, Fries M, *et al.* A Multicaloric Cooling Cycle that Exploits Thermal Hysteresis[J]. *Nat Mater*, 2018, **17**(10):929-934.
- [45] ZHENG Xiuying, KONG Xiangjian, LONG Lasheng, *et al.* Synthesis, Structure, Magnetic Properties of Lanthanide Cluster-Based Metal-Organic Frameworks[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2017, **34**(9):1086-1092 (in Chinese).  
郑秀英, 孔祥建, 龙腊生, 等. 稀土簇基金属有机框架的合成、结构及磁学性质[J]. *应用化学*, 2017, **34**(9):1086-1092.
- [46] Feng Y Y, Lou L, Li M, *et al.* Large-Size Anisotropic Bulk  $\text{SmCo}/\text{Fe}(\text{Co})$  Nanocomposite Magnets Prepared by Hot Rolling at Extreme Conditions[J]. *J Alloy Compd*, 2018, **744**:104-109.
- [47] Wang F, Shen W, Fan J, *et al.* Strong Texture in Nanograin Bulk Nd-Fe-B Magnets *via* Slow Plastic Deformation at Low Temperatures[J]. *Nanoscale*, 2019, **11**(13):6062-6071.
- [48] Li H, Li X, Guo D, *et al.* Three-Dimensional Self-Assembly of Core/Shell-Like Nanostructures for High-Performance Nanocomposite Permanent Magnets[J]. *Nano Lett*, 2016, **16**(9):5631-5638.
- [49] Kirkeminde A, Ren S. Interdiffusion Induced Exchange Coupling of  $\text{Li}_0\text{-FePd}/\alpha\text{-Fe}$  Magnetic Nanocomposites[J]. *Nano Lett*, 2014, **14**(8):4493-4498.
- [50] Pathak A K, Khan M, Gschneidner Jr K A, *et al.* Cerium: An Unlikely Replacement of Dysprosium in High Performance Nd-Fe-B Permanent Magnets[J]. *Adv Mater*, 2015, **27**(16):2663-2667.
- [51] Yoshioka T, Tsuchiura H. Site-Specific Magnetic Anisotropies in  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Systems[J]. *Appl Phys Lett*, 2018, **112**(16):162405.
- [52] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S, *et al.* Superconductivity at 250 K in Lanthanum Hydride under High Pressures[J]. *Nature*, 2019, **569**(7757):528-531.
- [53] Zhang J, Hess P W, Kyprianidis A, *et al.* Observation of a Discrete Time Crystal[J]. *Nature*, 2017, **543**(7644):217-220.
- [54] Szary P, Kaiser D, Bick J P, *et al.* Magnetic Field-Dependent Spin Structures of Nanocrystalline Holmium[J]. *J Appl Crystallogr*, 2016, **49**(Pt 2):533-538.
- [55] NIU Xiaodong, SUN Wei, QIU Xin, *et al.* Advances and Future Developments in Preparation of Mg-RE Alloys by Molten Salt Electrochemical Process[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2018, **35**(4):381-393 (in Chinese).  
牛晓东, 孙伟, 邱鑫, 等. 熔盐电解法制备镁稀土合金的现状 & 展望[J]. *应用化学*, 2018, **35**(4):381-393.
- [56] Balestrieri M, Colis S, Gallart M, *et al.* Photoluminescence Properties of Rare Earth (Nd, Yb, Sm, Pr)-doped  $\text{CeO}_2$  Pellets Prepared by Solid-State Reaction[J]. *J Mater Chem C*, 2015, **3**(27):7014-7021.
- [57] Penilla E H, Devia-Cruz L F, Duarte M A, *et al.* Gain in Polycrystalline Nd-doped Alumina: Leveraging Length Scales to

- Create a New Class of High-Energy, Short Pulse, Tunable Laser Materials[J]. *Light Sci Appl*,2018,7(1):33.
- [58] Arpino K E,Trump B A,Scheie A O,*et al.* Impact of Stoichiometry of  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  on Its Physical Properties[J]. *Phys Rev B*,2017,95(9):094407.
- [59] Chen X Y,Xu J,Xu Y S,*et al.* Rare Earth Double Perovskites:A Fertile Soil in the Field of PerovskiteOxides[J]. *Inorg Chem Front*,2019,6(9):2226-2238.
- [60] Stefanski M,Grzeszkiewicz K,Ptak M,*et al.* Structural and Optical Characterization of  $\text{RbLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , or  $\text{Yb}^{3+}$ ) [J]. *J Chem Phys*,2019,150(9):094706.
- [61] Kochetova N,Animitsa I,Medvedev D,*et al.* Recent Activity in the Development of Proton-Conducting Oxides for High-Temperature Applications[J]. *RSC Adv*,2016,6(77):73222-73268.
- [62] Cramer A J,Cole J M,FitzGerald V,*et al.* Effects of Rare-Earth Co-doping on the Local Structure of Rare-Earth Phosphate Glasses Using High and Low Energy X-ray Diffraction[J]. *Phys Chem Chem Phys*,2013,15(22):8529-8543.

## Research Progress on the Characteristics of Rare Earth Ions and Rare Earth Functional Materials

HU Jiale, XUE Dongfeng\*

(State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

**Abstract** Rare earth elements are a series of 17 elements including scandium, yttrium and lanthanide. They not only have physical and chemical similarities in nature, but also have their own unique and diverse electronic structures. From the chemical level, the characteristics of rare earth ions determine the nature of high-tech applications, such as rare earth permanent magnet, magnetic cooling, superconductivity, pyroelectricity, optical refrigeration, nonlinear optics, catalysis, *etc.* Rare earth functional materials are the basis for the application of these technologies. In terms of the requirements of scientific and technological development, the research and development of rare earth functional materials is the most important way to achieve high-quality development of rare earth resources. In this paper, based on the characteristics of rare earth ions, the orbital hybrid model is used to construct the basic relationship between rare earth ions and rare earth functional materials. The research progress of rare earth ions in composition design and performance optimization of rare earth functional materials in different application fields in recent years is summarized.

**Keywords** rare earth; rare earth ion characteristics; hybrid orbital model; rare earth functional materials

Received 2019-12-23; Revised 2020-01-28; Accepted 2020-02-02

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51832007, No. 21601176), and the External Cooperation Program of BIC, Chinese Academy of Sciences (No. 121522KYS820150009)

Corresponding author: XUE Dongfeng, professor; Tel/Fax: 0431-85262207; E-mail: dongfeng@ciac.ac.cn; Research interests: crystal growth, electrochemical energy storage