

稀土固体化合物的合成及其光、磁、电学性质与理论

苏 锵

(长春应用化学研究所)

1794 年 J. Gadolin 首次从矿石中发现了稀土,但由于稀土元素的化学性质非常近似,一些元素的含量又非常稀少,因此,如何将它们分离开就成了当时无机化学的难题之一。经历了 153 年漫长的岁月,直至 1947 年从铀的裂变产物中分离出 P_m ,才发现了包括镧系元素与钪和钇的全部 17 个稀土元素。

本世纪 40 年代,受美国研制原子弹的推动,为从铀的裂变产物中分离放射性稀土元素,成功地使用了离子交换法,并用于稀土矿物的分离,从而有可能获得数量较大、纯度较高的全部单一稀土。这在稀土的发展史上是一较大的突破,解决了合成各类固体化合物所需的纯稀土的供应问题,从此可以比较大量地开展稀土化合物和金属的制备及其光、磁、电等物理性质的研究。美、苏、法等国在 40 年代末和 50 年代初开始,不失时机地在这方面开展了大量而系统的工作,迄今已合成出大量稀土固体化合物(多晶、单晶、陶瓷、玻璃、非晶态、薄膜、金属间化合物与合金等),并广泛研究其组成、结构、价态、相图和光、磁、电等基本性质,在此基础上,把所得结果应用到实际中。

一、稀土的光、磁和电学特性与其 4f 电子的关系

在周期表中,从镧至镱的镧系元素具有特异的电子组态。随着原子序从 57 至 71 的增大,在内层的 4f 轨道中逐一填充电子。这些 4f 电子被外层完全充满的 $5s^2$ 和 $5p^6$ 电子所屏蔽。4f 电子的运动使稀土具有不同于周期表中其它元素的光、磁和电学性能,这表现在:

(1) 4f 电子在不同能级之间发生的跃迁(f-f 跃迁和 f-d 跃迁),使稀土的发光和光吸收别具一格,在发光与激光材料中获得多方面应用。

(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 族过渡元素在 d 层的未成对电子数(最多只有 5 个)。这些 4f 电子的自旋运动和轨道运动以及较强的自旋—轨道耦合作用和它们与周围环境的间接交换作用,使稀土的磁性不同于铁、钴、镍等 d 族过渡元素,在磁性材料中获得多方面应用。

(3) 研究各种稀土化合物的电学性质及其与 4f 电子的关系,可促进稀土在热电、光电、固体电解质、半导体和传感材料等方面的应用。

二、稀土光学性质的研究

稀土的发光特性很早就被利用。1891年奥地利的 Carl Auer von Welsbach 发现利用掺有少量硝酸铈的硝酸钍制成的汽灯纱罩,在灼烧时可发出耀眼的亮光,从而广泛用于当时的照明中。早在使用电灯照明之前,稀土就曾给人类带来了光明。第二次世界大战期间,为抵御飞机的空袭,以混合稀土氟化物为原料,制成了弧光炭电极的探照灯。稀土发出的光芒曾划破了黑暗的长空,在民用上则作为放映电影的光源。有一些稀土的吸收光谱很早就以其三价离子具有的鲜艳颜色而被人们注意,如把铈、镨、钕等作为玻璃的着色剂。1912年就利用 Ce^{3+} 可吸收太阳的紫外光,制成克罗克斯 (Crookes) 眼镜。为制作鲜黄色的陶瓷,使用了镨黄。

但是,当时对稀土为何具有这些奇异的发光和光谱特性还是不清楚的。虽然在1931年 S. Freed 就证实了镧系三价离子中的光谱跃迁是 $4f$ 组态之间的跃迁,但按宇称选择规则,这种 $4f-4f$ 跃迁应是禁戒的。直至1937年, Van Vleck 仍认为镧系的光谱是一个“迷惑不解的谜”。但自40年代以后,由于纯稀土试料在低温条件下较易获得,荧光和吸收光谱仪器被改进,特别是自从60年代开始,由于稀土激光和发光材料的应用,先进的选择性激发和时间分辨光谱仪的使用,以及新的理论模型和计算技术的发展,促进了对稀土的光谱、能级、辐射跃迁和无辐射跃迁、能量传递和晶场理论等方面的研究,从而对稀土的光学性质有了进一步的认识。

1960年出现了激光。1960—1961年间, Sm^{2+} 在氟化钙晶体, Na^{3+} 在玻璃中分别实现了激光输出,这对稀土光学性质的研究是一个很大推动。1964年研究出激光性能优异的掺铈的钇铝石榴石激光晶体,目前在国际上被广泛使用。为扩大稀土在激光技术方面的应用,在开拓新的激光波段和寻找新的材料方面取得了很大进展。到目前已有11个三价稀土离子 (Ce , Pr , Nd , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb) 和3个二价稀土离子 (Sm , Dy , Tm) 实现了激光输出。介质可以是固体(晶体和非晶态玻璃)、液体(有机螯合物和无机非质子溶剂)和气体(金属和分子蒸汽)。利用了48个 $4f-4f$ 跃迁通道和3个 $5d-4f$ 跃迁通道。激光的光谱覆盖范围可从紫外的0.17微米至红外的5.15微米。目前已知有320种激光晶体,其中掺稀土的有290种,占90%以上。稀土成了寻找和发展固体激光器的主要对象。制成的激光器尺寸可小至集成光学用的薄膜或细纤维(使用高稀土浓度的激光材料),大至研究热核聚变和等离子物理用的大直径,高功率的钨玻璃棒或盘。目前除已广泛使用的波长为1.06微米的掺铈的激光材料以外,为了应用稀土的新波段,美、苏正开拓对人眼无害的,可通过大气窗口的或在光纤中传输时损耗小的掺钕或掺铒的红外波段(如1.5微米);开拓具有宽谱带、可调谐的掺铈的激光材料;开拓可在水下透过的掺铈或镨等的蓝绿色波段(0.48微米)等。

60年代中期,在阴极射线发光方面,利用 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁可以发射窄线的高亮度而鲜艳的红色荧光,制成彩色电视的荧光粉,使 Eu^{3+} 获得了大量应用。利用 Ce^{3+} 具有荧光寿命很短的 $d-f$ 允许跃迁(毫微秒级),制成飞点扫描管的荧光粉。在光致发光方面,利用掺铈的钒酸钇补充了汞灯中红色成分的不足而改善了灯的光色。到70年代,又研制出全部使用稀土的节电的三基色荧光灯,即利用 Eu^{3+} 发射的红光,提高了荧光灯的光效与显色性,从而使稀土又重新为人类的照明服务。此外,在特种光源上,镨灯可用于拍摄电影;利用含 Eu^{2+} 的荧光粉制成重氮复印灯或光疗机等。在X射线发光方面,70年代利用 Eu^{2+} 的 $d-f$ 跃迁可以发射宽带的蓝

色荧光或 Tb^{3+} 发射的蓝、绿光、与 X 射线照相胶片配合,制成了 X 射线增感屏,现已广泛用于医疗中,可减少人体受到的 X 射线辐射剂量,又可获得清晰的 X 射线透视图片。此外,近年来正研究将稀土的硫化锌薄膜的场致发光用于显示,以及利用稀土太阳能荧光浓集器提高太阳能电池的光电转换效率。

40 年代以后,有关稀土的理论研究取得很大进展:(1) 在镧系光谱的研究方面,1942 年 Racah 发展了处理较复杂的原子光谱理论的技术,简化了对镧系光谱的计算,引入 Racah 参数用以描述由于 4f 电子之间的互斥而引起的光谱劈裂。50 年代, Elliot 和 Steven 等人把 1929 年 H. A. Bethe 开创的晶场理论用于研究稀土,提出了等价算符法,用点电荷模型计算稀土的晶场参数。同时, G. H. Dieke 在美国的 Johns-Hopkins 大学建立了高分辨率的光栅光谱仪,从事镧系光谱的工作,作出了比较详细的三价镧系离子的能级图。直到目前,人们还常利用这些能级图解释镧系离子的吸收和荧光光谱。1962 年, B. R. Judd 和 G. S. Ofelt 报道稀土离子在其周围电场的作用下,它的 $4f^n$ 组态与相反宇称的 d 和 g 组态混合而使原属禁戒的 f-f 跃迁变为允许,从而发生感应的电偶极跃迁。据此他们提出了研究稀土光谱强度的 Judd-Ofelt 理论,由此求得的强度参数可计算辐射跃迁几率,辐射寿命和荧光分支比等一些光谱参数,成为目前广泛用于估价稀土激光和发光材料的一个重要的理论工具。1964 年 Judd 又观察到有一些稀土离子的谱带强度对环境的改变比较敏感,称为“超灵敏跃迁”,并总结出这些跃迁的选择规则。目前虽然提出了各种机理加以解释,但其来源迄今仍未解决。镧系的 4f 电子是否参与成键,是长期以来众所关心的问题。60 年代以来对稀土光谱谱带位移的研究结果表明,稀土的化学键虽以离子键为主,但在一些化合物中仍有一定的共价性。由于谱带的劈裂与稀土中心离子周围环境的对称性有关,在晶场理论、群论和选择规则的指导下,目前对 Eu^{3+} 等稀土离子在不同点群对称性下的能级数目和谱带的劈裂数目都可计算出来,已有可能利用谱带的劈裂数目探讨稀土离子周围环境的对称性。在此基础上,近年提出了利用稀土离子作为荧光结构探针,研究蛋白、血清等生物大分子的结构,并可利用选择性激发光谱,研究稀土离子形成的各种发光中心的结构(离子对中心,缔合中心和分子中心等)。

(2) 在能量传递的研究方面,1953 年 D. L. Dexter 提出了敏化发光的理论。到 60 年代,根据稀土的发光随时间衰减,进一步研究了能量的直接传递、快扩散迁移等过程。近年来对声子参与的能量传递引起了很大的关注,计算了多声子的弛豫速率。引入的多声子参数可用于对稀土发光和激光材料进行评价。由于稀土的发光效率与上述的能量传递过程密切相关,因此,有关的理论研究是很重要的。

(3) 在新现象的发现方面,1959 年在稀土中发现了光子的加和现象,利用 Yb^{3+} 作敏化剂, Er^{3+} 、 Ho^{3+} 或 Tm^{3+} 作激活剂,可实现反斯托的上转换过程,把吸收的红外光变为可见光。基于这一发现,已制成显示用的器件。与此相反,1974 年又在镨的化合物中发现光子的劈裂现象,吸收一个大能量的紫外光子后,可分别发射两个能量较小的可见光子,量子效率竟高达 140%,这一奇异的现象还有待进一步研究。

此外,稀土光化学的研究目前几属空白,国外只在近几年对铈的光氧化和铈的光还原做过为数不多的工作,而这对寻找稀土分离和分析的新方法和太阳能的利用将是有益的。

目前已查明在具有充满 4f 电子的 13 个(从 Ce^{3+} 到 Yb^{3+}) 三价稀土离子的 $4f^n$ 组态中,共有 1,639 个能级,能级对之间的可能跃迁数目高达 192, 177 个,由此可见,稀土是一个巨大的

发光宝库。但目前只有 48 个跃迁用于激光,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。

三、稀土磁学性质的研究

自从 50 年代末钇铁石榴石作为微波磁性材料用于雷达以后,30 多年来,稀土异军突起,成为一个发展新型磁性材料的重要领域。

由于稀土对磁性起主要贡献的 4f 电子受外层的 $5s^2 5p^6$ 电子所屏蔽,因而元素之间的直接相互作用也较少,主要是通过导电电子发生 s-f 的相互作用而引起间接的交换作用。为了描述稀土元素这种间接交换作用的特点,在 50 年代中期发展了 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida 的间接交换理论 (RKKY 理论)。自此以后,对稀土金属的磁有序、磁致伸缩和磁各向异性进行了较多的理论研究。60 年代中期测出了钇族稀土金属的能带结构,研究其态密度和费米表面。在此期间,由于高真空和高纯氩气的获得,并在美国的 Ames 实验室采用了区熔、真空熔炼和固态电解等新方法,从而可以制得高纯的稀土金属进行磁性研究。由于钇族稀土金属的单晶比铈族更易制得,故对其磁性的研究比铈族更多一些。同时,由于低温和中子散射技术的进步,对了解稀土的磁性有很大促进。研究结果表明,有些稀土具有很大的顺磁磁化率,很大的饱和磁化强度,很大的磁各向异性,很大的磁致伸缩,很大的磁光旋转和很大的磁冷却效应。因此,稀土现已成为一族很优异的磁性材料,如钇铁石榴石微波磁性材料、磁泡材料和磁光材料,稀土-铁族非晶态薄膜磁记录材料和 SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 永磁材料等。最近出现的钕铁硼又成为新一代的永磁材料,对今后的永磁市场将带来很大的冲击。据近年美国成立的国家材料咨询局内的磁性材料委员会对材料市场的估计,以百万美元 (M) 为单位计算,1982 年,世界生产了稀土永磁 80M,占永磁总市场的 11.7%;环行器,隔离器,移相器和开关等器件的石榴石陶瓷的市场为 120M;钇铁石榴石单晶的市场为 60M;1984 年磁泡存贮材料的市场为 100M,至 1987 年估计可增加至 500M;磁光介质的市场 1990 年估计可达 400M。由此可见,稀土磁性材料的前景是很好的。1984 年在美国召开的第 30 届磁学和磁性材料年会发表的报告中,与稀土有关的高达 27.7%,成为中心议题之一。由于很多新型稀土磁性材料都使用稀土金属间化合物,使稀土金属间化合物的研究成为一个蓬勃发展的领域。近年来还观察到反铁磁性与超导性并存的 RMO_6X_8 、 RRh_4B_4 ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$) 和稀土的价态起伏等新现象,为此组织了国际学术会议进行了专题讨论。

稀土化合物的磁性与其组成、结构及价态有关。根据稀土的有效磁矩,可以研究稀土的价态;根据磁化率的加和性,可以研究稀土的化合物的组成;根据磁化强度随温度的变化,可以研究磁有序的改变及稀土周围环境的晶场效应。因此,从化学的角度研究稀土的磁性,将可发展稀土的磁化学,成为研究稀土组成、结构及价态等稀土化学的有力工具。

虽然稀土具有很多优异的磁性,但要使它们获得应用,还要进行很多基础性的研究。例如,由于居里温度很低等原因,稀土很多优异的磁性常要在很低的温度下才表现出来,从而限制了它们的应用。因此,如何提高它们的使用温度(例如,如何提高钕铁硼永磁材料和 EuO 磁光晶体的居里温度)就成了很关键的一个问题。为了克服目前钕铁硼存在居里温度较低和氧化等问题,有必要研究 R-Fe-M ($\text{M} = \text{硼, 金属或非金属}$)三元相图或多元系,并研究矫顽力如

何取决于化学键、微观结构和温度的机理,这将有助于找到永磁性能更优异的材料。

更进一步,还有可能利用稀土的磁致伸缩特性制成军用的声纳;利用磁泡制成高存贮密度的磁记录材料等。

过去,人们常把“磁”与“铁”联系起来,对“磁铁”是熟悉的;相信,“磁”与“稀土”联系起来称为“磁稀土”的一天即将到来。

四、稀土电学性质的研究

对稀土电学性质的研究比对光和磁性的研究开展得晚,因此,目前还未像稀土的光和磁性那样显露头角。但自 60 年代以来,对稀土电学性质已相继找到一些应用。例如,利用 LaCrO_3 作为高温加热元件;利用稀土氧化物制陶瓷电容,可延长电容器的寿命,或获得在工作温度下介电常数很稳定的多层陶瓷电容器,日、美已进行了大量生产。利用掺镧的钛锆酸铅透明陶瓷作为电光开关或信息显示;利用硼化镧作阴极发射材料,特别是在传感方面的应用有了一些进展。如利用氟化镧晶体作为氟离子的选择性电极。

在基础研究方面,现已积累了一些稀土化合物、金属和金属间化合物的电阻、热电功率系数、导电类型和禁带宽度等电学性质的数据。对输运机理也开展了一些研究,例如, J. B. Goodenough 曾讨论了 ABO_3 钙钛矿型的稀土钒酸盐和钛酸盐的电输运性质,利用重叠积分来判断材料是金属性导电还是半导体或绝缘体。也有人把稀土金属的电阻随温度的变化与其 4f 壳层引起的磁性联系起来加以解释。

五、稀土化合物的合成

稀土是一族亲氧的元素,因此较易生成氧化物和复合氧化物。近年来,随着研究工作的深入和需求的扩大,要求合成不含氧的化合物,如卤化物、硫化物、硼化物和金属间化合物等,从而出现了硫族玻璃、硫族半导体、全氟玻璃、复合卤化物和非晶态金属间化合物等新材料。为此,要求制备高纯的稀土氧化物和金属,甚至要求制备超细粉末。在制备方法上要求新的合成技术,如用高温高压等特殊条件制备常压下不能合成的化合物;用急冷法制备非晶态薄膜;用液相外延法或溅射法制备薄膜或要求拉制大直径、无位错的单晶作为外延薄膜的基板,并要求晶格匹配等。

为减少合成过程中的盲目性,要求人们掌握化合物的组成、结构、价态等因素与性能的关系,并了解稀土性质的变化规律。由于稀土易形成稳定的三价离子,其离子半径随原子序的增大而有规律地发生镧系收缩,因此,为我们进行理论研究提供了一族良好的模型,使我们有可能在价态完全相同和外层电子组态类似的条件下,研究离子半径的大小对结构和性能的影响。由于稀土的 4f 电子藏在内层,被外层的 $5s^25p^6$ 所屏蔽,因此,稀土又为我们进行理论研究提供了一族良好的点电荷模型。这些有利条件,为掌握稀土性质的变化规律提供了方便。

另一方面,使用人工智能——模式识别,并与数据库结合,可对未知化合物和材料的合成进行计算机预报,从而减少了合成过程中的盲目性。这对材料设计及合成具有给定性能的稀土固体材料将有很大帮助。

稀土化合物的合成是发展新型稀土材料的基础,是增加品种,提高质量,降低成本的关键,是开展稀土理论研究的物质保证,因此,必须大力加强合成的新方法、新工艺和新设备的研究,合成出更多新的稀土化合物。

六、建 议

我国是稀土资源最丰富的国家,如何充分利用这些宝贵资源,已成为目前亟待解决的问题。

我院在 50 年代曾组织了地质、选矿、冶炼、化学分离、分析等力量对富含轻镧系的包头稀土资源的综合利用做出过贡献,发挥了我院多学科和综合性的优势,是国内最早开展稀土工作的部门,为探索我国的稀土资源,促进稀土的投产发挥了作用。

17 个稀土元素在矿物中的含量相差很悬殊、原子序数为偶数的多于原子序数为奇数的。而且每个元素的应用情况也很不一样,总的来说目前是轻镧系和钇的应用多于重镧系和铈,这给生产带来很大的不平衡,使有些稀土供不应求,有些则长期积压找不到应用,这也是造成稀土价格高的原因之一。稀土价格高使它们的市场不稳定。因此,除了要研究新的分离流程和采取必要的经济管理措施以降低成本,使一些已取得的应用成果得以巩固之外,还有必要加强稀土化合物的合成及其性质的研究,使一些尚未开发利用的稀土发挥其难以取代的特性而得到应用。特别是我国南方的离子吸附型矿中富含重镧系,如何加以利用是一个亟待解决的问题。

在目前国内可提供全部纯稀土的情况下,已有条件开展稀土化合物的合成及其光、磁、电学性质的研究,这就需以新的方式组织化学、物理、金属学、电子学、材料科学等多种学科的力量去完成理论研究、材料制备、性能测试、器件研制和在整机中应用等一系列工作。在美国的 IBM 和 RCA 等大实验室中,这些工作都综合在实验室内进行,相互联系合作很密切。在我院,这些学科和工作分别在几个研究所内进行,因此,更有必要做好组织工作。既要加强所际之间的合作,又要加强与国内高等学校、各部门和企业的研究所以及使用部门的横向联系。目前我院已在化合物的合成、金属与玻璃的制备、结构与相图、稀土化学、稀土物理(发光、激光、磁光、永磁、传感等光、磁、电学性能)和基础理论等方面都开展了工作,在人员培养,实验室建设和成果推广应用等方面也取得了一些成绩。国内对稀土材料的仿制已有了一定力量,这对当前的应用是需要的,并易得到人力和经费上的支持,成果也易得到承认,但同时也出现了一些不必要的重复。对于象我国这样一个稀土资源丰富的国家,更重要的是如何结合我国的资源和国情,开展具有我国特色的工作。

基础研究需要有一支相对稳定的队伍,研究思想和见解的形成,实验室的建设和队伍的培养都是需要时间的。因此,需要在舆论上,经费上给予从事基础研究的人员以稳定的支持。

为了及时了解国外的发展动态和稀土应用的信息,交流学术思想,必须加强国际合作与交流。我院与历届国际稀土会议很少联系,有待进一步加强。