

凝胶玻璃中原位合成铈-铽-钆-六氟乙酰丙酮三元配合物的发光性能研究

胡全², 盛夏¹, 刘斯倩¹, 张雁¹, 钱国栋^{1*}

1. 浙江大学材料科学与工程系, 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027
2. 杭州师范大学基础医学部, 浙江 杭州 310018

摘要 稀土配合物掺杂无机玻璃的发光性质在光学器件和生物学等领域有着重要应用, 引起人们广泛关注。采用原位合成技术, 在凝胶玻璃中合成并光学均匀掺杂了铈-铽-钆-六氟乙酰丙酮(HFA)三元配合物 $\text{Eu}_{1/2-x}\text{Tb}_{1/2-x}\text{Gd}_x(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ ($x=0$ 或 $1/18$; TPPO: 三苯基氧化磷); 研究了含配合物凝胶玻璃的发光性能及铽、钆离子掺杂对铈离子发光性能的影响。凝胶玻璃显示铈和铽离子的特征发光, 并观察到了基于声子支助的钆(周围配体)到铽、铈和铽到铈的能量转移, 铈和铽离子的发光强度随测试温度改变而改变, 该性质在温度探测器、生物探针、光纤传感器的热敏探针等多种领域具有重要的应用。

关键词 稀土有机配合物; 原位合成; 光致发光; 声子支助能量转移

中图分类号: O657.3; O621.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)08-1480-04

引言

利用有机配体比稀土离子吸光系数高几个量级的特性, 通过有机配体吸收紫外光后分子内传能的方式, 将能量传给稀土离子的发射能级, 可以大大地提高稀土离子的发光效率^[1,2]。已有研究表明, 适宜的第二配体的“协同作用”和非荧光惰性稀土离子的“浓聚效应”都能大幅度提高配合物中心稀土离子的发光强度^[3-6]。由于稀土有机配合物本身的热、光、化学稳定性不是很好, 将其掺杂到无机凝胶玻璃基质中, 以制备性能稳定的发光材料是近年来的研究热点^[7-12]。我们的研究发现, 含 Tb/Eu 配合物的凝胶玻璃, 其发光颜色表现出随测试温度而变的温敏现象^[13]。本文在凝胶玻璃中原位合成了铈-铽-钆-六氟乙酰丙酮(HFA)三元配合物, 研究了含配合物凝胶玻璃的发光性能, 特别是铽、钆离子掺杂对铈离子特征发光的影响。

1 样品制备和测试

1.1 含稀土配合物凝胶玻璃的制备

为提高无机凝胶玻璃基质与稀土有机配合物的化学相容性, 研究中以乙烯基四乙氧基硅烷(VTES)为先驱体, 将

VTES及化学计量比为1:3:2的六氟乙酰丙酮(HFA), 三苯基氧化磷(TPPO), LnCl_3 (Ln 为 Eu, Tb, Gd, 且 $\text{Eu}:\text{Tb}:\text{Gd}=1:1:0.25$ 或 $1:1:0$)水溶液及盐酸在磁力搅拌下缓慢滴加进无水乙醇中, 混合液中 $\text{VTES}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比控制在1:3:3, pH值保持在2.5左右。混合液经水解-缩聚反应一定时间后, 滴入适量碱催化剂, 继续磁力搅拌一段时间后, 将反应溶液倒入烧杯中密封, 移入40℃的烘箱中, 经过成胶和陈化、干燥等过程, 即得到含稀土配合物 $\text{Eu}_{1/2-x}\text{Tb}_{1/2-x}\text{Gd}_x(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ 的乙烯基改性凝胶玻璃^[13]。

1.2 荧光光谱测试

以调Q的Nd:YAG激光的三倍频355 nm的激光(3~5 ns)作为激发光源, 经聚焦镜聚焦到样品上, 产生的荧光经另一聚焦镜收光后经光纤将信号送入单色仪, 通过NCL多道分析仪控制和扫描单色仪SP750, 以PMT(光电倍增管)记录各个波长的荧光强度值, 得到稳态荧光谱(PL)。样品室连接一套JANIS CCS-350液氮循环制冷系统(10~300 K), 可使样品测试温度在10~300 K范围内准确设定, 获得不同温度的稳态荧光谱。

延迟发生器DG535产生一定时序的脉冲信号触发Nd:YAG激光输出, 经聚焦后激发样品, 其荧光经聚焦后由光纤送入单色仪, 经PMT检测并送入BOXCAR积分放大输

收稿日期: 2006-08-02, 修订日期: 2006-11-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(50532030, 50625206)资助

作者简介: 胡全, 1968年生, 杭州师范学院基础医学部教师

*通讯联系人

e-mail: gdqian@zju.edu.cn

出,最后送入计算机处理。调节 DG535 使 BOXCAR 在不同延迟时间采样,即可得到时间分辨光谱。

2 结果与讨论

图 1 为含 $\text{Eu}_{4/9}\text{Tb}_{4/9}\text{Gd}_{1/9}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ 配合物的凝胶玻璃在不同测试温度的荧光光谱和中心 Eu^{3+} 的荧光衰减曲线(监控波长 614 nm, 对应 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁)。由于激发源为 Nd:YAG 激光器的三倍频的 355 nm 激光,而 Gd^{3+} 的最低激发态 6P 能级位于该激发源的高能侧^[14],因而 Gd^{3+} 无法被激发,也就观察不到基于 $\text{Gd}^{3+} f-f$ 跃迁的发光。由图 1(a)可见,样品给出了分别来自 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的 4 个主要特征窄带发射,490 和 542 nm 发射分别对应 Tb^{3+} 的 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ 和 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 跃迁,591 和 614 nm 发射则对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁,且随测试温度升高, Eu^{3+} 的相对发光强度增加,而 Tb^{3+} 的相对发光强度下降。不同温度下样品的发光颜色也证实了上述结果,样品的发光颜色是各发光谱带的混合色,测试发现,样品在 10 K 时显示淡黄色发光,而室温则显示橙色。上述结果表明,配合物中存在 Tb^{3+} 向 Eu^{3+} 的能量转移,而且这种能量转移是与温度相关的,温度升高有利能量转移的进行。我们知道, Tb^{3+} 的 5D_4 能级略高于 Eu^{3+} 的 5D_1 和 5D_0 能级,当能量从 Tb^{3+} 的 5D_4 能级向 Eu^{3+} 的 5D_1 和 5D_0 能级传递时,需要通过声子支助的方式将多余的能量耗散。如果两传能能级间的能量差远大于声子能量(超过 2~3 个声子能量),则声子支助能量转

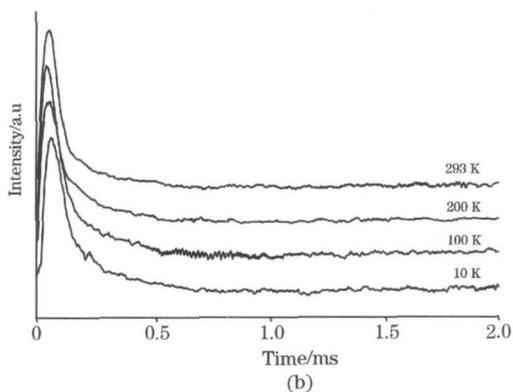
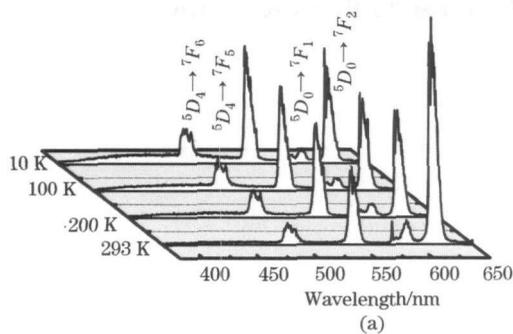


Fig 1 Photoluminescence spectra (a) and decay curves monitored at 614 nm (b) of Eu^{3+} in $\text{Eu}_{4/9}\text{Tb}_{4/9}\text{Gd}_{1/9}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ complex doped in gel glass measured at various temperatures

移就可能无法实现。温度升高,声子能量增加,有利于声子支助能量转移过程的进行,因此 Eu^{3+} 的相对发光强度增加,这正是 Förster 能量转移机制的特征。

此外,比较含 $\text{Eu}_{1/2}\text{Tb}_{1/2}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ 配合物的凝胶玻璃在不同测试温度的荧光光谱^[15],以及 10 和 293 K 下测试的时间分辨荧光光谱(见图 2),可以发现 Gd^{3+} 存在时, Tb^{3+} 的室温荧光明显增加,说明在配合物中还存在从 Gd^{3+} 周围配体到 Tb^{3+} 离子的能量转移。同时,还预示着 Gd^{3+} 的出现,可以增强 Eu^{3+} 的室温发光,即存在着 Gd^{3+} (周围配体) Eu^{3+} 或 Gd^{3+} (周围配体) Tb^{3+} Eu^{3+} 能量传递。

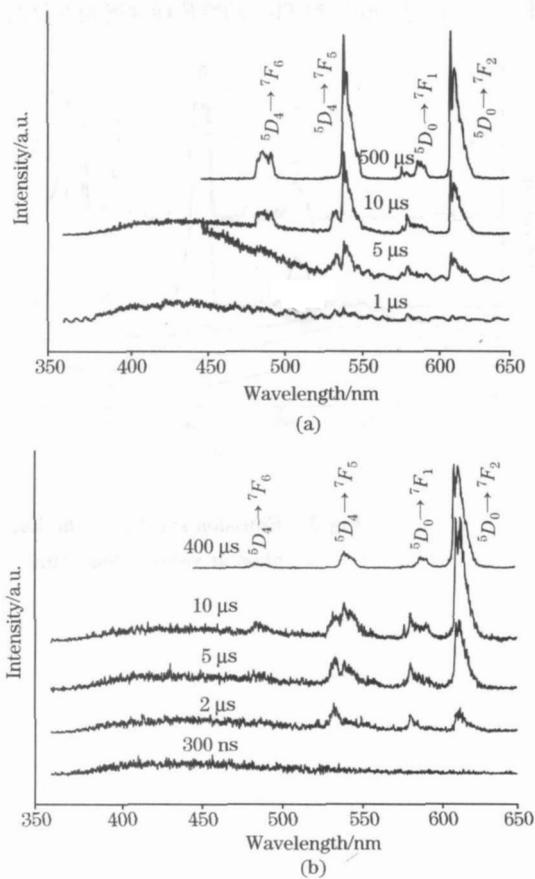


Fig 2 Emission spectra of the $\text{Eu}_{1/2}\text{Tb}_{1/2}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ complex doped in gel glass at various delay times measured at 10 K (a) and 293 K (b), respectively

图 1(b)的衰减曲线按指数拟合后,得到中心 Eu^{3+} 在 10, 100, 200 和 293 K 的荧光寿命分别为 147.41, 142.53, 120.46 和 116.32 μs ,即随测试温度增加,荧光寿命减小。这是由于温度升高,有机配体和凝胶玻璃中残余基团(如 Si-OH 等)的转动、振动等非辐射概率增加而引起的。

图 3 为含 $\text{Eu}_{4/9}\text{Tb}_{4/9}\text{Gd}_{1/9}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ 配合物的凝胶玻璃分别在 10 和 293 K 下测试的时间分辨荧光光谱。由图可见,荧光信号采集延迟时间短于 10 μs 时,400~550 nm 波段范围显示一明显的馒头峰,该宽带荧光峰是由有机配体产生的^[14]。随着延迟时间增加,有机配体的宽带荧光峰消失,而 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的特征窄带荧光峰出现,且先增强后降

低,符合图 1(b)的规律。同时, Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的特征峰强度相对值随延迟时间增加而增加。上述结果表明,在配合物中,首先是有机配体吸收能量受激,并发射荧光,随后将能量传递给中心稀土离子,给出稀土离子的特征发射,同时存在 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 能量传递。因为 Gd^{3+} 的第一激发能级高于有机配体的激发单线态能级,故不存在有机配体向 Gd^{3+} 的传能,也就观察不到 Gd^{3+} 的荧光^[15]。 Gd^{3+} 周围有机配体的能量将直接传递给相邻的 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} ,并增强后者的发光。

比较样品在 10 与 293 K 的时间分辨荧光光谱(图 2 和图 3),发现 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的特征峰强度相对值的变化规律并不相同。293 K 时, Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的特征峰强度相对值的变化

要比 10 K 时的显著,这是由于提高温度更有利于基于声子支助的 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 能量传递,进一步确认了图 1(a)的结果。

3 结 论

在乙烯基改性凝胶玻璃基质中原位合成了铈-铽-钆-六氟乙酰丙酮三元配合物 $\text{Eu}_{1/2-x}\text{Tb}_{1/2-x}\text{Gd}_{2x}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$,研究了 Tb^{3+} , Gd^{3+} 掺杂对 Eu^{3+} 发光性能的影响。凝胶玻璃显示 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的特征发光,并存在基于声子支助的 Gd^{3+} (周围配体) $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 或 Gd^{3+} (周围配体) $\rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递。

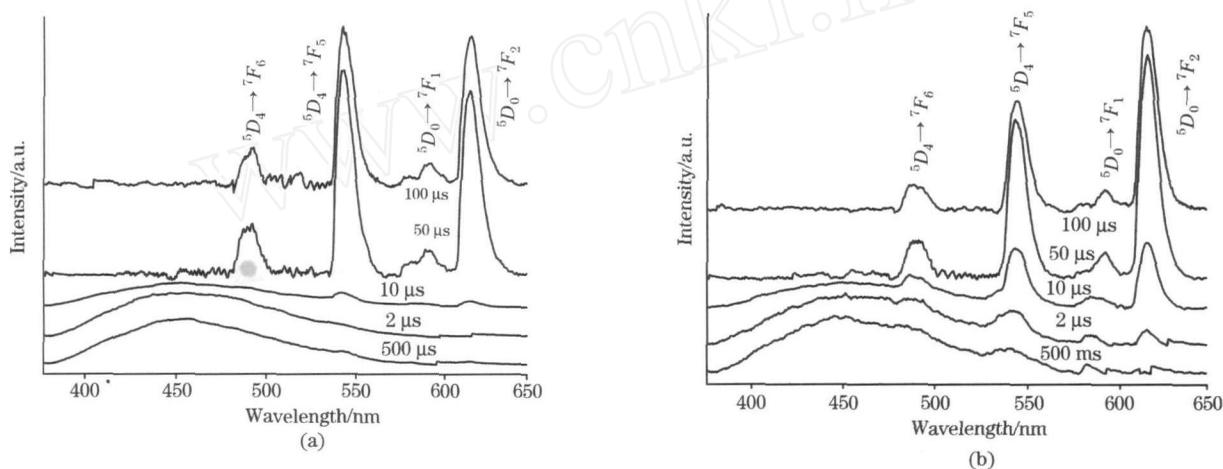


Fig 3 Emission spectra of the $\text{Eu}_{4/9}\text{Tb}_{4/9}\text{Gd}_{1/9}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ complex doped in gel glass at various delay times measured at 10 K (a) and 293 K (b), respectively

参 考 文 献

- [1] Weissman S I. J. Chem. Phys. , 1942 , 10 : 214.
- [2] Qian GD, Yang Z, Wang M Q. J. Lumin. , 2002 , 96 : 211.
- [3] Qian GD, Wang M Q. J. Am. Ceram. Soc. , 2000 , 83(4) : 703.
- [4] Ishizaka T, Nozaki R, Kurokawa Y. J. Phys. Chem. Solids, 2002 , 63 : 613.
- [5] WU Hui-xia, XU Li-xia, XIN Chi-yang, et al(吴惠霞, 徐丽霞, 忻驰洋, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005 , 25(1) : 69.
- [6] WANG Huai-shan, QIAN Guo-dong, WANG Min-quan, et al(王怀善, 钱国栋, 王民权, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005 , 25(3) : 387.
- [7] Fu L S, Meng Q G, Zhang H J. J. Phys. Chem. Solids, 2000 , 61 : 1877.
- [8] Jin T, Inoue S, Tsutsumi S, et al. J. Non-Cryst. Solid, 1998 , 223 : 123.
- [9] Kumar G A, Unnikrishnan N V. J. Photochem. Photobin. A: Chem. , 2001 , 144 : 107.
- [10] Ji XL, Li B, Jiang S, et al. J. Non-Cryst. Solids, 2000 , 275 : 52.
- [11] Farias R F, Alves S, Belian M F, et al. Opt. Mater. , 2002 , 18 : 431.
- [12] Dieke G H. In Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions, Crosswhite H M and Crosswhite H, Eds. New York: John Wiley & Sons, NY, 1968. 142.
- [13] Liu Y, Qian GD, Wang Z Y, et al. Appl. Phys. Lett. , 2005 , 86 : 071907.
- [14] Matsuda Y, Makishima S, Shionoya S. Bull. Chem. Soc. Jap. , 1969 , 42 : 356.
- [15] Qian GD, Wang M Q, Yang Z. J. Phys. Chem. Solids, 2002 , 63 : 1829.

Photoluminescence Properties of Europium-Terbium-Gadolinium-Hexafluoroacetylacetonate Ternary Complexes Synthesized *in situ* in Gel Glass

HU Quan², SHENG Xia¹, LIU Si-qian¹, ZHANG Yan¹, QIAN Guo-dong^{1*}

1. Department of Materials Science and Engineering, State Key Lab of Silica Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

2. Basic Medicine Division, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310018, China

Abstract The luminescence property of the inorganic glass doped with rare earth complex has aroused a wide range of attention for a variety of technological applications such as optical devices, biomedicine, etc. In the present work, the ternary complexes of europium-terbium-gadolinium with hexafluoroacetylacetonate (HFA) and triphenylphosphine oxide (TPPO), $\text{Eu}_{1/2-x}\text{Tb}_{1/2-x}\text{Gd}_x(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ ($x=0$ or $1/18$), were synthesized *in situ* in gel glasses to obtain transparent materials. The photoluminescence (PL) spectra were measured and the characteristic transitions of Eu^{3+} and Tb^{3+} observed. Due to the phonon assisted energy transfer between Gd^{3+} (bonding ligands), Tb^{3+} and Eu^{3+} , the intensity ratios of europium luminescence band to terbium band vary remarkably with the measurement temperatures. In addition, the Förster mechanism has proven responsible for the energy transfer between Eu^{3+} and Tb^{3+} . The complex-doped gel glass whose luminescence color changes with temperatures is promising for being used as temperature detector, biological probe and thermal-sensitive probe of optical fiber sensor.

Keywords Rare earth organic complex; Synthesis *in situ*; Photoluminescence; Phonon assisted energy transfer

(Received Aug. 2, 2006; accepted Nov. 3, 2006)

*Corresponding author