

文章编号: 1001-3806(2008)06-0579-03

# 掺 $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ 的 TTF A 配合物敏化发光效应的实验研究

许思友<sup>1</sup>, 葛文萍<sup>2</sup>, 王 磊<sup>1</sup>, 何 蕾<sup>1</sup>

(1. 新疆大学 物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046; 2. 新疆大学 信息科学与工程学院, 乌鲁木齐 830046)

**摘要:** 为了研究稀土离子的  $\alpha$ -噻吩甲酰三氟丙酮 ( $\alpha$ -thienyltrifluoroacetone, TTF A) 配合物中敏化发光效应, 对自行制备出的稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  单掺 TTF A 配合物  $\text{Eu}(\text{TTF A})_3$ ,  $\text{Tb}(\text{TTF A})_3$ ,  $\text{Sm}(\text{TTF A})_3$  及 3 种稀土离子两两共掺的配合物的荧光光谱进行了分析, 得出了稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  与配体 TTF A 的敏化特性以及稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  之间的敏化特性。  $\text{Eu}(\text{TTF A})_3$ ,  $\text{Tb}(\text{TTF A})_3$ ,  $\text{Sm}(\text{TTF A})_3$  及 3 种稀土离子共掺的配合物中, 稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  与配体 TTF A 及  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  之间有明显的敏化效应。结果表明, 将其用于聚合物光纤放大器具有良好的发展前景。

**关键词:** 光纤光学; 敏化效应; 聚合光纤; 稀土离子

**中图分类号:** TN253.0433.2 **文献标识码:** A

## Experimental research of the sensitization effect of $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ and TTF A polymers

XU Si-you<sup>1</sup>, GE Wen-ping<sup>2</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>, HE Lei<sup>1</sup>

(1. College of Physics Science & Technology Xinjiang University, Urumqi 830046 China; 2. College of Information Science and Engineering Xinjiang University, Urumqi 830046 China)

**Abstract** In order to study the sensitization effect of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\alpha$ -thienyltrifluoroacetone (TTF A) polymers rare earth complex-doped polymers and rare earth ions complex-co doped polymers was made from the rare earth ions  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and TTF A. The fluorescence properties of these chelate complexes in ethanol were investigated. Sensitization effect properties of rare earth complex-doped polymers and rare earth ions complex-co doped polymers were found. The study results can be used in polymer optical fiber amplifiers with good development.

**Key words** fiber optics; sensitization effect; polymer optical fiber; rare earth ions

## 引 言

稀土配合物中敏化发光的研究始于 20 世纪。1942 年, WESSMAN 发现稀土离子的特征线状荧光光谱, 并且证明稀土离子发光的主要能量来源于分子内的能量转移<sup>[1]</sup>。由于稀土配合物的荧光具有较好的稳定性及单色性, 被广泛地应用于光纤放大器中, 稀土聚合物光纤放大器成为新一代光纤通信系统中必不可少的关键器件。中国科技大学在国际上首次制成钕 (Nd) 聚合物光纤, 并获得放大的自发辐射, 为研制比染料光纤稳定性好的聚合物光纤放大器奠定了基础<sup>[2]</sup>。日本 Keil 大学 KOAYASH 等研究发现稀土络

合物掺杂渐变型聚合物光纤 (graded index polymer optical fiber GIPOF) 可以用于短距离通讯中的光纤放大器的制备<sup>[3-4]</sup>。在新一代光纤通信发展的推动下稀土配合物光致发光的研究将不断深入<sup>[5-6]</sup>。

作者旨在研究不同稀土离子配合物的敏化发光效应以期有效地应用到聚合物光纤放大器中, 利用多掺敏化效应提高光纤放大器放大效率有两种掺杂方式: 一是分别制备不同稀土配合物简单掺杂在一起与光纤基体材料聚合形成预制棒; 二是制备多掺的稀土配合物与光纤基体材料聚合。理论上讲第 2 种方法能更有效地利用稀土的敏化发光从而提高聚合物光纤放大器的放大效率。作者合成了不同稀土离子共同掺配合物并研究其敏化发光效应。

## 1 敏化发光效应

超敏跃迁是敏化发光的根源, 稀土离子的发光类型和发光性能都主要取决于稀土离子的 4f 电子结构及其跃迁。4f 电子由于受到  $5s^2 5p^6$  的屏蔽, 它们的能

基金项目: 中国科学院“西部之光”人才培养计划基金资助项目 (170006)

作者简介: 许思友 (1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事塑料光纤研究工作。

\* 通讯联系人。E-mail: wenpingge@xjtu.edu.cn

收稿日期: 2007-10-24 收到修改稿日期: 2008-04-03

级受外界的影响较小,但不同稀土离子的发光性质有一定的差别。具有  $f^{13}$  电子的稀土离子,受激发时易产生荧光,而且  $f-f$  跃迁能量适中,有机配体的三重态能级容易与它们的最低激发态能级相匹配。根据 FORSTER 和 DEXTER 的理论,通过电偶极相互作用的能量传递效率为:  $P = (l_0 / r_{SA})^6 t_s^{-1}$ , 其中,  $r_{SA}$  为敏化离子和发光离子间的距离,  $t_s$  为体系的荧光寿命,  $l_0$  为敏化离子向发光离子传递能量的临界距离。当  $r_{SA} < l_0$  时,敏化离子可以向发光离子进行有效的能量传递<sup>[7-11]</sup>。

## 2 实验部分

对自行制备出的稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  的配合物  $\text{Eu}(\text{TTEFA})_3$ ,  $\text{Tb}(\text{TTEFA})_3$ ,  $\text{Sm}(\text{TTEFA})_3$  等进行了荧光光谱的分析,并且对自行制备出的稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  共掺配合物进行了荧光光谱的分析。试剂有  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-TTEFA}$ , 乙醇,其中乙醇为国产,其它材料均为美国 ALFR 公司进口。主要仪器有台式电热鼓风干燥箱,天津产 WGY-10 型荧光分光光度计。

(1) 分别用  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$  和 TTEFA 进行掺杂,其后溶于酒精溶液中,在室温下搅拌 30min 在  $50^\circ\text{C}$  的恒温箱中螯合 24h 得到  $\text{Eu}(\text{TTEFA})_3$ ,  $\text{Sm}(\text{TTEFA})_3$  和  $\text{Tb}(\text{TTEFA})_3$ , 然后在  $50^\circ\text{C}$  的干燥箱中用酒精洗涤数次后,进行吸收光谱检测及荧光光谱的检测;(2) 将  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$  两两混合与 TTEFA 进行掺杂(掺杂摩尔比均为 1:1), 同上方方法得到稀土离子共掺配合物进行光谱检测。

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸收光谱

通过吸收光谱检测,发现所有配合物的吸收光谱

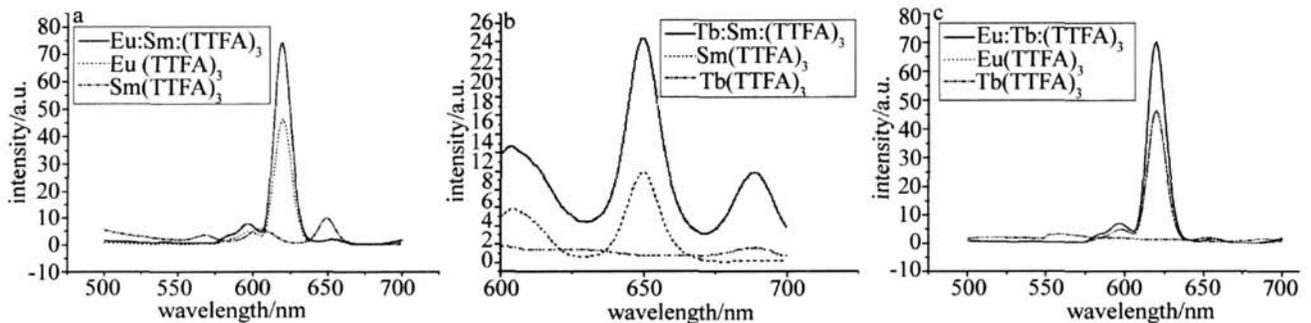


Fig 3 a— fluorescence spectrum of  $\text{Eu}(\text{TTEFA})_3$ ,  $\text{Sm}(\text{TTEFA})_3$  and  $\text{Eu:Sm:}(\text{TTEFA})_3$  b— fluorescence spectrum of  $\text{Tb}(\text{TTEFA})_3$ ,  $\text{Sm}(\text{TTEFA})_3$  and  $\text{Tb:Sm:}(\text{TTEFA})_3$  c— fluorescence spectrum of  $\text{Eu}(\text{TTEFA})_3$ ,  $\text{Tb}(\text{TTEFA})_3$  and  $\text{Eu:Tb:}(\text{TTEFA})_3$

从图 3a 中可以看出,  $\text{Eu:Sm:}(\text{TTEFA})_3$  共掺样品中  $\text{Eu}^{3+}$  的荧光很明显,而  $\text{Sm}^{3+}$  的荧光几乎完全消失。

都是一致的。其原因是配合物的吸收光谱主要取决于配体的吸收特性。TTEFA 对于波长在 400nm 的光吸收有效率最高,所以激发波长应为 400nm,见图 1。

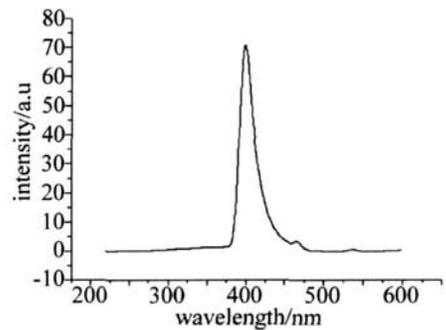


Fig 1 Absorption spectrum of TTEFA

### 3.2 $\text{Eu}(\text{TTEFA})_3$ , $\text{Sm}(\text{TTEFA})_3$ 和 $\text{Tb}(\text{TTEFA})_3$ 荧光特性

以波长为 400nm 为激发光分别得到  $\text{Eu}(\text{TTEFA})_3$ ,  $\text{Sm}(\text{TTEFA})_3$  和  $\text{Tb}(\text{TTEFA})_3$  的荧光光谱。从图 2 可以看出  $\text{Eu}$  离子的荧光强度最强,因此  $\text{Eu}$  离子与 TTEFA 的敏化效应最强。配体 TTEFA 的三重激发态能量和  $\text{Eu}$  离子的激发态能量匹配较好,能够实现配体向中心离子的能量有效转移。

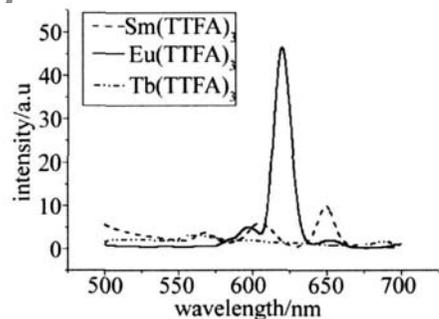


Fig 2 Fluorescence spectrum of  $\text{Eu}(\text{TTEFA})_3$ ,  $\text{Sm}(\text{TTEFA})_3$  and  $\text{Tb}(\text{TTEFA})_3$

### 3.3 稀土离子共掺敏化发光效应

以波长为 400nm 为激发光分别得到共掺配合物荧光光谱,见图 3。

$\text{Eu:Sm:}(\text{TTEFA})_3$  共掺样品的荧光强度比  $\text{Eu}(\text{TTEFA})_3$  的样品的荧光强度高很多,这种情况说明  $\text{Eu}^{3+}$  与

$\text{Sm}^{3+}$  之间存在明显的能量传递  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 。能量传递机制的可能传递过程如图 4 所示, 其中的箭头线表

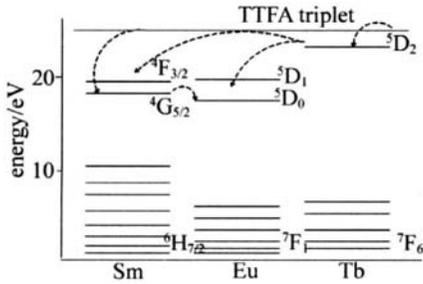


Fig 4 Energy band schematic diagram

示能量的转移。从能级结构可以看出, TTFA 吸收能量并将能量传递给  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{3/2}$  和  $^4\text{G}_{5/2}$ 。由于  $\text{Sm}^{3+}$  从第 1 激发态  $^4\text{G}_{5/2}$  到基态  $^6\text{H}_{7/2}$  跃迁发射所释放的能量与  $\text{Eu}^{3+}$  的基态  $^7\text{F}_1$  到第 1 激发态  $^5\text{D}_0$  跃迁所吸收的能量相差很小, 所以使得  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0$  激发态产生了离子数反转, 从而使  $\text{Eu}^{3+}$  的特征荧光得到增强, 其中  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  荧光增强最为突出。说明  $\text{Sm}^{3+}$  对  $\text{Eu}^{3+}$  的发光有明显的敏化效应。

从图 3b 中可以看出,  $\text{Tb}:\text{Sm}:(\text{TTFA})_3$  共掺样品中  $\text{Sm}^{3+}$  的荧光很明显, 而  $\text{Tb}^{3+}$  的荧光几乎完全消失。 $\text{Tb}:\text{Sm}:(\text{TTFA})_3$  共掺样品的荧光强度比  $\text{Sm}:(\text{TTFA})_3$  的样品的荧光强度高, 这种情况说明  $\text{Tb}^{3+}$  与  $\text{Sm}^{3+}$  之间存在明显的能量传递  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 。能量从 TTFA 的三重态转到  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_2$  能级再转到  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{3/2}$  和  $^4\text{G}_{5/2}$ , 使得  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{3/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2}$  激发态离子数反转增强, 所以  $\text{Sm}:(\text{TTFA})_3$  的样品的荧光强度增强 (见图 4)。说明  $\text{Tb}^{3+}$  对  $\text{Sm}^{3+}$  的发光有明显的敏化效应。

从图 3c 中可以看出,  $\text{Eu}:\text{Tb}:(\text{TTFA})_3$  共掺样品中  $\text{Eu}^{3+}$  的荧光很明显, 而  $\text{Tb}^{3+}$  的荧光几乎完全消失。其原因是能量从 TTFA 的三重态转到  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_2$  能级再转到  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_0$  激发态, 使得  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_0$  激发态离子数反转增强, 使得  $\text{Eu}:\text{Tb}:(\text{TTFA})_3$  共掺样品的荧光强度增强 (见图 4)。说明存在明显的能量传递  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  对  $\text{Eu}^{3+}$  的发光有敏化效应。

## 4 结 论

实验中采用将两种稀土离子混合再与配体螯合的方法制备出稀土离子配合物。得到结论: (1) 稀土配合物的吸收光谱主要取决于配体的吸收特性, TTFA

对于波长在 400nm 的光吸收有效率最高; (2) 稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  与 TTFA 螯合时  $\text{Eu}^{3+}$  离子与 TTFA 的敏化效应最强, 且配体 TTFA 的三重激发态能量和  $\text{Eu}^{3+}$  离子的激发态能量匹配较好; (3)  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$  两两混合与 TTFA 进行掺杂时,  $\text{Sm}^{3+}$  对  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  对  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  对  $\text{Eu}^{3+}$  的发光都有明显的敏化效应, 其中  $\text{Sm}^{3+}$  对  $\text{Eu}^{3+}$  的发光有明显的敏化效应较强; (4) 由于 TTFA 配体的吸收截面大, 且稀土离子的发射峰锐, 所以, 将其应用于聚合物光纤放大器具有良好的发展前途。本实验进一步的工作是研究不同稀土离子浓度对敏化发光效应的影响。

## 参 考 文 献

- [1] JIU H F, DING J J, SUN Y Y, *et al*. Fluorescence enhancement of europium complex doped with terbium complex in a poly(methyl methacrylate) matrix [J]. Journal of Non-Crystalline Solids 2006 352(3): 197-202.
- [2] PENG G D, CHU P L, XIANG Z, *et al*. Broadband tunable optical amplification in thodamine B-doped step-index polymer optical fiber [J]. Opt Commun 1996, 129: 353-357.
- [3] KURIKI K, KOBAYASHI T, MAIN, *et al*. Fabrication and properties of polymer optical fibers containing Nd-chelate [J]. IEEE Photonics Technology Letters 2000 12(8): 989-991.
- [4] LIN S, FEUERSTEIN R, J MICKELSON A R. A study of neodymium-chelate-doped optical polymer waveguides [J]. Appl Phys 1996, 79(6): 2868-2874.
- [5] ZHAO Y, XIE D T, WU J G, *et al*. Spectroscopic characterization of a new terbium complex with red fluorescence [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis 1998, 18(2): 173-176 (in Chinese).
- [6] XU S Y, GE W P, HE L, *et al*. The technology of polymer optical fiber passive device in short distance [J]. Optical Communication Technology 2007, 35(11): 49-52 (in Chinese).
- [7] EDWARD J S, MARVIN J W, GIVEN C. Energy transfer and fluorescence quenching in Eu- and Nd-doped silicate glasses [J]. J A P, 1970 41(1): 364-369.
- [8] ZHAO F Y, ZHOU J G, ZHAO B L, *et al*. Luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{SO}_5$  system [J]. Chinese Journal of Luminescence 2002 23(6): 607-610 (in Chinese).
- [9] SUN T, WANG Y X, TIAN W J, *et al*. Synthesis and spectra properties of rare earth ( $\text{Sm}^{3+}$ ) organic complexes [J]. Acta Photonica Sinica 2005 34(11): 1654-1657 (in Chinese).
- [10] GE W P, TURSUN D, WANG Y X, *et al*. Experimental research of spectrum characteristic of three kinds of polymer optical fiber under  $\gamma$ -ray irradiation [J]. Laser Technology, 2007, 31(5): 534-536 (in Chinese).
- [11] CHEN J X, SU I Zh, CHEN F Sh, *et al*. Thermal effect of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped double clad fiber laser [J]. Laser Technology, 2006 30(3): 268-270 (in Chinese).