

文章编号: 1001-3806(2009)06-0648-03

## 稀土铈四元配合物的光学性能研究

王睿<sup>1</sup>, 葛文萍<sup>2\*</sup>, 尹海水<sup>1</sup>, 黎永<sup>1</sup>, 申向伟<sup>1</sup>, 张岩文<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:** 为了得到发光性能更好的稀土荧光配合物, 合成了以 BA、1,10-phen 为第 1 和第 2 配体系列铈、铽双核稀土有机配合物  $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{BA})_3\text{phen}$ , 并测试了不同浓度下各个配合物的紫外吸收光谱和荧光光谱, 同时对双核稀土配合物的能量转移过程进行了讨论。结果表明, 在合成的系列配合物中, 配体苯甲酰丙酮和 1,10-phen 是  $\text{Eu}^{3+}$  的优良配体, 第 2 种稀土离子  $\text{Tb}^{3+}$  的掺入对稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$  的发光有明显的敏化效应。目标配合物是一种发光性能良好的稀土配合物。

**关键词:** 光纤光学; 稀土配合物; 聚合; 苯甲酰丙酮

**中图分类号:** O614.33 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2009.06.025

## Research on optical characteristic of europium and terbium quaternary complex

WANG Rui<sup>1</sup>, GE Wen-ping<sup>2</sup>, YIN Hai-shui<sup>1</sup>, LI Yong<sup>1</sup>, SHEN Xiang-wei<sup>1</sup>, ZHANG Yan-wen<sup>1</sup>

(1. School of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumuqi 830046, China; 2. School of Information Science and Engineering, Xinjiang University, Urumuqi 830046, China)

**Abstract:** In order to get better luminescence performance, binuclear rare earth complex of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped with  $\text{Tb}^{3+}$  with benzoylacetone (BA) (as the first ligand) and 1,10-phenanthroline (1,10-phen) (as the second ligand) were synthesized. The properties of the complex  $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{BA})_3\text{phen}$  in different concentration were characterized by UV absorption spectra and fluorescent spectra, and also the energy transfer mechanism in the complexes was discussed. The result demonstrated that BA and 1,10-phen were appropriate ligands for the  $\text{Eu}^{3+}$ , and  $\text{Tb}^{3+}$  had a strong sensitization effect on the fluorescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$ . The synthesized complex has excellent luminescent properties.

**Key words:** fiber optics; rare-earth complex; polymerization; benzoylacetone

### 引言

现代社会中,随着信息需求量的与日俱增,家庭和办公室的局域网络对信息传输介质带宽的要求越来越高,目前主要用于传输信息的光纤是石英光纤,由于它具有低损耗、高带宽等优点,是长距离信息传输的理想介质,但是随着光纤用户的推广,其芯径细(8 $\mu\text{m}$  ~ 62.5 $\mu\text{m}$ ),在光纤耦合、互接中需要高精密度对准,几微米的连接偏差就会引起很大的耦合损耗,连接器件成本和安装费用大大增加,使得光纤入户费用随之提高。而聚合物光纤由于其芯径大、耐挠曲性能优良、光耦合不需微调以及接续容易,因此在局域网、数据链路及多节点总线网中将会作为主要的传输介质得到广泛应用。对于聚合物光纤,最大的不足就是光传输的衰减大,为弥补此不足,可在聚合物光纤中引入可以产生荧光的稀土配合物,就有可能制备出具有信号放大作

用的聚合物光纤放大器<sup>[1-3]</sup>。

自 20 世纪 60 年代以来,稀土光致发光配合物一直是人们研究的重点,它的荧光单色性好、发光强度高,在光通讯、光信息处理、平面显示以及医疗设备等领域发挥着越来越重要的作用<sup>[4-6]</sup>。目前,铈的稀土配合物一般都是以  $\beta$ -二酮类化合物作为配体,因这类配合物存在着具有高吸收系数的  $\beta$ -二酮配体到发光中心离子的高效能量传递,研究发现,稀土- $\beta$ -二酮等配合物的有机配体吸收紫外光后,通过分子内传能方式,可将吸收的能量传递给稀土离子的发射能级,从而大大地提高稀土离子的发光效率。尤其在协同配体的存在下,可以大大提高发光效率,另外,因它们的化学性质稳定,并能以固液两种形式存在而有着广阔的应用前景。常见的有  $\alpha$ -噻吩甲酰三氟丙酮( $\alpha$ -thenoyltrifluoroacetone, TTFA)、二苯甲酰甲烷(dibenzoylmethane, DBM)等,其中以 TTFA 的铈的配合物具有较高的荧光强度,但其价格都比较贵,且光稳定性差。苯甲酰丙酮(benzoylacetone, BA)是一种常用的  $\beta$ -二酮类配体,它具有如下优点:易于合成,价格较低,激发光谱波长范围宽,有利于宽带激发;配合物的稳定性较好,有望成为一种铈的优良配体<sup>[7-8]</sup>。

作者简介:王睿(1983-),男,硕士研究生,主要从事聚合物光纤的研究工作。

\* 通讯联系人。E-mail: wenpingge@xju.edu.cn

收稿日期:2008-08-04;收到修改稿日期:2008-10-17

在铈的稀土配合物中适当引入第2种稀土离子可有效地增强铈的发光,尤其在中心离子和不同配体间,以及改变中心离子配比对稀土配合物的荧光强度方面影响更大<sup>[5]</sup>。为了增强稀土离子的发光可引入第2种金属离子<sup>[9-11]</sup>。

作者研究了由铈( $\text{Eu}^{3+}$ )和铈( $\text{Tb}^{3+}$ )与配体苯甲酰丙酮(BA),邻菲罗啉(1,10-phenanthroline,1,10-phen)合成的双稀土系列配合物 $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{BA})_3\text{phen}$ 的荧光性质,并对掺杂体系的能量传递进行了讨论。

## 1 实验

### 1.1 试剂

0.05mol/L的 $\text{EuCl}_3$ , $\text{TbCl}_3$ (由 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 分别与盐酸反应制备)乙醇溶液,用无水乙醇溶解0.05mol的BA和1,10-phen,转移到容量瓶中定容得到0.05mol/L的BA和1,10-phen乙醇溶液,其它试剂均为分析纯。

### 1.2 配合物的合成

稀土离子 $\text{Re}^{3+}$ ( $\text{EuCl}_3$ , $\text{TbCl}_3$ )与配体的摩尔比为: $r(\text{Re}^{3+}):r(\text{BA}):r(1,10\text{-phen})=1:3:1$ 取样。铈的摩尔分数分别为1.00,0.75,0.50,0.25,0.00。根据理论计算量分别取 $\text{EuCl}_3$ , $\text{TbCl}_3$ 乙醇溶液,按体积混合均匀,在搅拌下加入10mL的1,10-phen乙醇溶液,

加热搅拌并滴加30mL的BA乙醇溶液。用三乙胺调pH值,产生白色沉淀。待其熟化后抽滤,用乙醇洗涤后放在65℃烘箱中烘干,最后得到白色固体稀土配合物 $\text{EuTb}(\text{BA})_3\text{phen}$ 。

### 1.3 主要测试仪器

日本岛津UV2450紫外可见分光光度计;日本日立F-4500荧光分光光度计。

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外吸收光谱分析

以氯仿为参比溶液和溶剂,测定了配体BA和1,10-phen以及它们与 $\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Tb}^{3+}$ 的系列配合物(浓度约为 $10^{-5}$ mol/L)的吸收光谱,如图1所示。

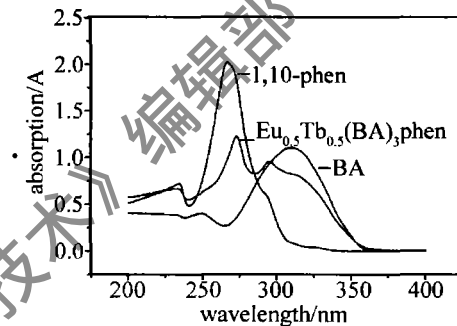


Fig. 1 UV absorption spectrum of rare earth complex and ligands

Table 1 The position in UV absorption spectra of ligand and corresponding complex

BA	1,10-phen	$\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$	$\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$	$\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BA})_3\text{phen}$
249.2nm	234.4nm	273.4nm	272.5nm	273.2nm
309.2nm	269.2nm	295.6nm	294.7nm	295.6nm

测定结果表明(见表1和图1):BA,1,10-phen在紫外区均有较强的吸收能力。BA在249nm和309.2nm各有一个吸收峰,分别对应 $\text{C}=\text{O}$ 的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收峰和 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收峰,其中位于309.2nm的吸收峰最强。1,10-phen有2个吸收峰,分别位于234.4nm和267.2nm,它们均为芳香环 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收峰,其中位于267.2nm的吸收峰最强。配合物出现3个吸收峰,分别位于234nm,273.2nm,295.2nm。说明配合物的紫外吸收主要和配体有关,所有配体在与稀土离子配位后的吸收峰均发生了位移并相互叠加,形成了稀土有机配合物的特征发射峰。这表明配体与稀土离子已配位成键,各配体可将吸收的能量传递给稀土离子,使其发出特征光,提高配合物的发光强度。

### 2.2 荧光光谱分析

测定了配合物的荧光激发光谱(见图2)和荧光发射光谱(见图3)。由图2可见,当发射波长固定在613nm时,配合物的最佳激发光谱波长位于372nm。

图3是在最佳激发波长372nm紫外光激发下稀

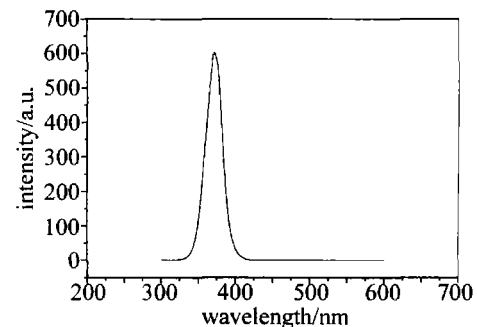


Fig. 2 Excitation spectrum of rare earth complex  $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BA})_3\text{phen}$

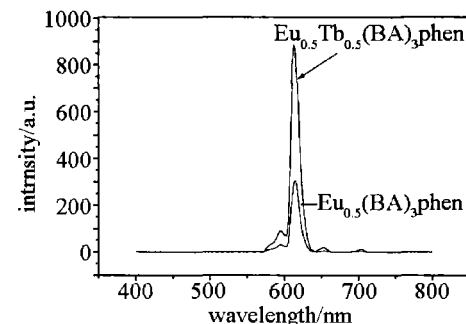


Fig. 3 Fluorescence spectra of rare earth complex

土配合物的荧光光谱。由图可见,  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  在 581nm, 594.9nm, 614nm, 652nm, 701.8nm 处产生的荧光发射峰分属  $\text{Eu}(\text{III})$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  跃迁, 其中最强峰位于 614nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) 处。说明稀土离子和有机配合物之间有明显的能量转移。

当加入第 2 稀土离子  $\text{Tb}^{3+}$  时, 形成双核稀土配合物  $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BA})_3\text{phen}$  后, 其荧光特征发射峰的位置和形状基本不变, 但荧光强度要远高于前者, 并且在 614nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) 处的荧光特征发射峰强度有了非常明显的增强。结果表明, 得到的双核稀土配合物的荧光光谱的发射峰主要属于  $\text{Eu}(\text{III})$  的特征发射峰,  $\text{Tb}^{3+}$  的加入对  $\text{Eu}^{3+}$  的发光有明显的协同作用。

从理论上来说, 只要有机配体的三重态能级比稀土离子的激发态能级高就可以实现能量传递产生荧光, 然而实验证明, 若配体的三重态能级远远高于稀土离子的激发态能级, 由于其光谱重叠小, 也不能发生能量的有效共振传递; 相反, 若配体的三重态能级与稀土离子的激发态能级的差值太小, 致使配体三重态的热去活化率大于向稀土离子能量传递效率, 也不能发生有效的能量传递。所以, 产生此现象的物理机制是因为  $\text{Eu}^{3+}$  属于三能级系统, 需要较大的抽运功率才能实现粒子数反转, 而且由于  $\text{Eu}^{3+}$  的最低激发态能级与配体三重态能量相差过大, 从而降低了抽运效率。而  $\text{Tb}^{3+}$  的最低激发态能级位于  $\text{Eu}^{3+}$  和配体能级之间, 吸收截面较大, 并且  $\text{Tb}^{3+}$  发射释放的能量和  $\text{Eu}^{3+}$  吸收所需要的能量大致相等, 从而实现从  $\text{Tb}^{3+}$  到  $\text{Eu}^{3+}$  的共振能量传递, 为  $\text{Eu}^{3+}$  提供了一种有效的间接抽运方式, 提高了  $\text{Eu}^{3+}$  的发光强度。

从表 2 中也可以看出, 在相同条件下,  $\text{Tb}^{3+}$  的加入

Table 2 The effect of the dose of rare earth ions  $\text{Tb}^{3+}$  on fluorescence intensity (the mole ratio of BA and 1,10-phen is 3:1)

$r(\text{Eu}^{3+}):r(\text{Tb}^{3+})$	excited wavelength/nm	peak value wavelength/nm	peak value of intensity/a. u.
4:0	372	614	302.4
3:1	372	614	587.0
1:1	372	614	821.8
1:3	372	614	362.6
0:4	372	648	216.1

增大了  $\text{Eu}^{3+}$  的荧光强度, 并且随着  $\text{Tb}^{3+}$  加入量增大, 荧光强度随之增大。当双方摩尔比为 1:1 时, 荧光强度最大, 随着  $\text{Tb}^{3+}$  加入量的再增加,  $\text{Eu}^{3+}$  荧光强度反而下降。这是因为  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  的最低激发态能量分别为  $17277\text{cm}^{-1}$ ,  $20500\text{cm}^{-1}$ , 均低于配体 BA 的三重态能量 ( $27400\text{cm}^{-1}$ ) 和 1,10-phen 的三重态能量 ( $22123\text{cm}^{-1}$ )。除了配体向  $\text{Eu}^{3+}$  间的能量转移外, 由

于  $\text{Tb}^{3+}$  的最低激发态能量较  $\text{Eu}^{3+}$  高, 还可能通过桥联结构产生了  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  离子间的能量转移, 从而使  $\text{Eu}^{3+}$  获得更多的能量, 使得荧光强度增强, 即产生了共发光效应。该稀土配合物的能量传递机制是:  $\text{BA}, 1,10\text{-phen} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 。其能量传递过程图 4 所示。

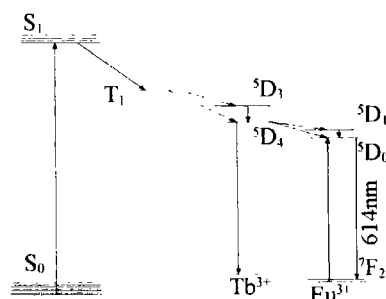


Fig. 4 Energy transfer process of rare earth complex  $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{BA})_3\text{phen}$

配体吸收辐射, 从单重态的基态  $\text{S}_0$  跃迁到激发态  $\text{S}_1$ , 以非辐射的方式传递给三重态的激发态  $\text{T}_1$ , 然后以分子间能量转移的方式传递给  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4$  态, 后通过稀土离子间共振将能量传递给  $\text{Eu}^{3+}$ , 使其从基态跃迁到激发态  $^5\text{D}_0$ , 最后处于激发态的离子以辐射方式跃迁至低能态, 从而发出荧光。

### 3 小结

合成了一种新的以 BA 为第 1 配体, phen 为第 2 配体的系列铈、铽双核稀土有机配合物  $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{BA})_3\text{phen}$ , 通过紫外测试表明, 配体和配合物在 200nm ~ 400nm 范围内均有强烈的紫外吸收, 配合物的吸收主要来自于配体的吸收。通过荧光光谱测试结果表明,  $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BA})_3\text{phen}$  的荧光强度较  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  的荧光强度有明显的增强, 说明  $\text{Tb}^{3+}$  对  $\text{Eu}^{3+}$  的发光有明显的敏化作用。且当铈铽摩尔比为 1:1 时, 配合物的荧光强度最大,  $\text{Tb}^{3+}$  对  $\text{Eu}^{3+}$  的敏化作用最强。结果表明, BA 是  $\text{Eu}^{3+}$  的优良配体, 目标稀土配合物  $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{BA})_3\text{phen}$  是一种发光性能良好的稀土配合物。

### 参 考 文 献

- [1] WANG L, GE W P, XU S Y, et al. Spectra characteristic of rare earth-doped polymer optical fiber [J]. Laser Journal, 2008, 29(4): 46-49 (in Chinese).
- [2] XU S Y, GE W P, HE L, et al. The technology of polymer optical fiber device in short distance communication [J]. Optical Communication Technology, 2007, 31(11): 48-52 (in Chinese).
- [3] LIANG H, ZHANG Q Q, ZHENG Zh L, et al. optical amplification of  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  doped polymer optical fiber [J]. Opt Lett, 2004, 29(5): 477-479.
- [4] KIDO J, HAYASE H, HONGAWA K, et al. Bright red lightemitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter [J]. A P L, 1994, 65(17): 21-24.

(下转第 653 页)

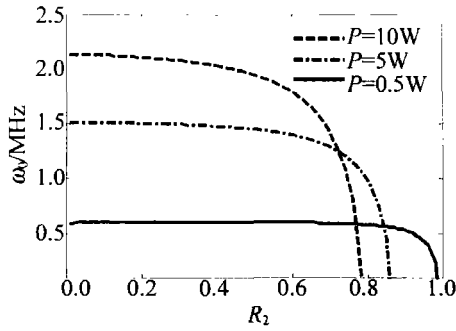


Fig. 3 Inherent oscillation frequency  $\omega$  vs. output coupling reflectivity  $R_2$  and different pump powers

腔内光子寿命较长,使自脉动增强。随抽运功率的升高, $\omega$  随  $R_2$  的增加减小的越快。所以,采用双镜腔结构的激光器,必须综合考虑各种因素的影响,适当地选择输出腔镜可以获得所需的激光。

### 3 结 论

从能级速率方程出发,用小信号近似方法推导出光子数密度扰动时变关系式,数值模拟了光子数密度和反转粒子数随时间及抽运功率的变化、阻尼系数与后腔镜反射率及掺杂粒子浓度的关系和固有振荡频率随后腔镜反射率的变化。随抽运功率的增加,振荡频率增加,自脉冲减弱。实验中如果采用高掺杂浓度的光纤,降低输出端的反馈和粒子的浓度有利于抑制自脉冲行为。

#### 参 考 文 献

- [1] GLAS P, NAUMANN I, CHER A, *et al.* Self pulsing versus self locking in a CW-pumped neodymium-doped double clad fiber laser [J]. *Opt Commun*, 1999, 161(3): 345-358.
- [2] CHERNIKOV S V, ZHU Y, TAYLOR J R. Super continuum self-Q-switched ytterbium fiber laser [J]. *Opt Lett*, 1997, 22(5): 298-300.

- [3] ZYSKIND J L, MIZRAHI V, DIGIOVANNI D J, *et al.* Short single frequency erbium-doped fiber laser [J]. *Electron Lett*, 1992, 28(15): 1385-1387.
- [4] le BOUDEC P, le FLOHIC M, FRANCOIS P L, *et al.* Self-pulsing in Er<sup>3+</sup>-doped fiber laser [J]. *Optical and Quantum Electronics*, 1993, 25(5): 359-367.
- [5] MARCUSE D. Pulsing behavior of a three-level laser with saturable absorber [J]. *IEEE J Q E*, 1993, 29(8): 2390-2396.
- [6] HIDEUR A, CHARTIER T, OZKUL C, *et al.* Dynamics and stabilization of a high power side-pumped Yb-doped double-clad fiber laser [J]. *Opt Commun*, 2000, 186(4): 311-317.
- [7] ORTAC B, HIDEUR A, CHARTIER T, *et al.* Influence of cavity losses on stimulated Brillouin scattering in a self-pulsing side-pumped ytterbium-doped double-clad fiber laser [J]. *Opt Commun*, 2003, 215(4/6): 389-395.
- [8] SALHI M, HIDEUR A, CHARTIER T, *et al.* Evidence of Brillouin scattering in an ytterbium-doped double-clad fiber laser [J]. *Opt Lett*, 2002, 27(15): 1294-1296.
- [9] le BOUDEC P, FRANCOIS P L, DELEVAQUE E, *et al.* Influence of ions pairs on the dynamical behavior of Er<sup>3+</sup>-doped fiber laser [J]. *Opt & Quant Electron*, 1993, 25(8): 501-507.
- [10] SANCHEZ F, le BOUDEC P, STEPHAN G, *et al.* Effects of ions pairs on the dynamics of erbium-doped fiber lasers [J]. *Phys Rev*, 1993, A48(3): 2220-2229.
- [11] RANGEL-ROJO R, MOHEBI M. Study of the onset of self-pulsing behavior in an Er-doped fiber laser [J]. *Opt Commun*, 1997, 137(1): 98-102.
- [12] JACKSON S D. Direct evidence for laser reabsorption as initial cause for self-pulsing in three-level fiber lasers [J]. *Electron Lett*, 2002, 38(25): 1640-1642.
- [13] ZHOU B K, GAO Y Zh, CHEN T R, *et al.* *Laser theory* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000: 178-179 (in Chinese).
- [14] DUAN Zh Ch, CHEN J G, ZHANG P. Solution to rate equations of a double-clad fiber laser [J]. *Laser Technology*, 2007, 31(3): 274-276 (in Chinese).
- [15] WANG F, PAN W, LUO B, *et al.* Performance analysis of multi-wavelength Yb-doped double-clad fiber lasers [J]. *Laser Technology*, 2005, 29(5): 497-500 (in Chinese).

(上接第 650 页)

- [5] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *A P L*, 1987, 51(12): 913-915.
- [6] BURROUGHS J H, BRADLEY D D C, BROWN A R, *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers [J]. *Nature*, 1990, 347(6293): 539-541.
- [7] LI J Y, MA J F, YU Q, *et al.* Synthesis and fluorescent property of the Eu(III) complex with the benzoyl acetone and 1,10-phenanthroline [J]. *Chemical Reagents*, 2006, 28(5): 264-266 (in Chinese).
- [8] PAN Y F, HU F Z, ZHENG A N, *et al.* New progress of the luminescent materials of rare earth polymer [J]. *Journal of Functional Poly-*

*mers*, 2003, 16(4): 570-574 (in Chinese).

- [9] DU Ch X, WANG Zh Q, XIN Q, *et al.* Synthesis, photo-and electroluminescent properties of novel ternary europium(III) complexes [J]. *Acta China Sinica*, 2004, 62(22): 2265-2269 (in Chinese).
- [10] BAO J R, ZHU X W, WANG Zh L, *et al.* Synthesis, characterization and fluorescence of Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> complexes with 2-thiophenecarboxylic acid and 1,10-phenanthroline [J]. *Chinese Rare Earths*, 2007, 28(3): 38-41 (in Chinese).
- [11] XU S Y, GE W P, WANG L. Experimental research on rare ions polymers sensitization [J]. *Laser Technology*, 2008, 32(6): 579-581 (in Chinese).