

Eu³⁺ 配合物掺杂聚合物的制备与光谱性能研究*

孙 婷¹ 王耀祥¹ 黄昌清¹ 田维坚¹ 章兴龙¹ 刘广文²
赵保平¹ 黄 琨¹ 于惠霞¹

(1 中国科学院西安光学精密机械研究所信息光子学室, 西安 710068)

(2 中国航空工业第一集团公司第 618 研究所惯导部, 西安 710065)

摘 要 以噻吩甲酰三氟丙酮(2-thenoyltrifluoroacetone, TTFA), 六氟乙酰丙酮(hexafluoroacetylacetone, HFA)和甲基联苯甲酰(dibenzoylmethide, DBM) 分别为配体合成了 Eu³⁺ 的三种 β-二酮类配合物 Eu(TTFA)₃、Eu(HFA)₃ 和 Eu(DBM)₃, 以及掺杂这三种配合物的聚合物(聚甲基丙烯酸甲酯, PMMA), 并用分光光度计对它们的荧光光谱特性进行了分析研究. 结果表明, 三种配合物中 Eu(TTFA)₃ 荧光强度最强, 并分析了其原因, 发现能级匹配、配体取代基、配体结构对称性等均对配合物发光效率有重要的影响. 通过对比, 证明了 TTFA 是 Eu³⁺ 发红色荧光的优良配体. 进一步研究还发现, Eu(TTFA)₃ 掺杂 PMMA 中稀土离子的荧光强度和荧光寿命均随掺杂浓度(质量分数为 0.08~0.5)的增加而增大.

关键词 稀土配合物; Eu(TTFA)₃; 荧光强度; 荧光寿命; PMMA; 光谱特性

中图分类号 O43; O63

文献标识码 A

0 引言

在现代光纤通信系统中, 光信号在传输过程中不可避免地会产生各种各样的损耗. 因此, 当光纤通信线路较长时, 需要将衰减的光信号进行放大, 才能使光信号在光纤中继续传输. 传统上是通过光-电-光转换, 实现光信号的放大, 这种装置, 不仅系统复杂, 而且价格高, 不稳定. 直到 20 世纪 80 年代末期, 出现了光纤放大器, 它可以对光信号进行直接放大, 克服了光-电-光转换的缺点, 实现全光放大. 最早发展起来的放大器是以稀土离子(Er³⁺)掺杂玻璃作为增益介质的, 它具有高增益、低噪音和可同时放大多路波长信号等优点, 在长距离光纤通信中得到了广泛的应用. 但是, 在这些光纤放大器中, 稀土离子的掺杂浓度比较低, 使得需要有足够的光纤长度才能获得足够的增益^[1,2]. 然而, 对于未来用于光纤到户 (FTTH, Fiber-to-the-Home) 的复杂高密度线路系统, 这样的 EDFA 是不实用的. 因此, 研究人员开始把目光转向可以高浓度(最大可以达到质量分数 10)掺杂的聚合物光纤放大器上, 从而可以在较短的光纤中获得较高的增益. 另外, 由于聚合物光纤的芯径比较大, 可以大大降低耦合损耗. 这些优点使得聚合物光纤放大器在未来光纤到户中具有广阔的应用前景. 随着聚合物光纤及其在接入网中的应用不断发展, 稀土配合物掺杂的聚合物光

纤放大器正在成为人们关注的焦点. 国外日本的 Takeyuki Kobayshi 等在镧系配合物掺杂的聚合物光纤方面作了很多研究^[3,4]. 由于 β-二酮类配合物能有效的将激发态能量通过无辐射跃迁转移给稀土离子的发射态, 从而敏化稀土离子的发光, 可以极大的提高稀土离子的发光效率. 因此目前荧光掺杂剂的研究热点集中在以 β-二酮为配体的配合物^[5]. 本文主要研究以 β-二酮类 TTFA, HFA 和 DBM 为配体的 Eu³⁺ 配合物掺杂聚合物 PMMA 的制备及光谱特性.

1 Eu³⁺ 配合物掺杂 PMMA 的制备

1.1 实验原料

TTFA, Avocado 公司, 纯度 ≥ 99.0%; HFA, Avocado 公司, 纯度 ≥ 99.0%; DBM, Avocado 公司, 纯度 ≥ 99.0%; 氯化铕(EuCl₃), Alfa Aesar 公司, 纯度 99.99%; 无水乙醇, 优级纯, 纯度 ≥ 99.5%; 正丁基硫醇, Fluka 公司, 纯度 ≥ 97%, 精馏提纯. 甲基丙烯酸甲酯 MMA, 纯度 ≥ 98%, 二次蒸馏提纯; 过氧化二苯甲酰(BPO), 纯度 ≥ 98%, 反复重结晶.

1.2 实验仪器

ZK-35ASB 型真空干燥箱(中国, 北京科伟永鑫实验仪器设备厂); F-4500 荧光分光光度计(JASCO 日本分光株式会社); F900 荧光分光光度计(Edinburgh Analytical Instruments, British).

1.3 配合物的合成

将摩尔比为 3:1 的配体(TTFA、HFA 和 DBM) 和 EuCl₃ 分别配成乙醇溶液, 搅拌至完全溶解后混

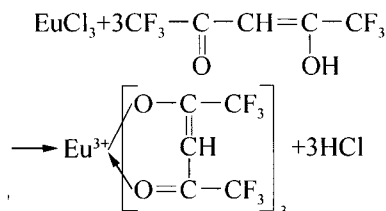
* 陕西省自然科学基金(2002F35)资助

Tel: 029-88887501 Email: sunting@opt.ac.cn

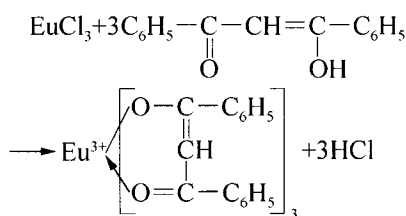
收稿日期: 2005-07-18

合,在一定温度下反应数小时,将析出物用无水乙醇多次清洗并干燥后,得到配合物 $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ 、 $\text{Eu}(\text{HFA})_3$ 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ 的粉末. 具体操作流程可以参考钐配合物的制备^[6]. 将粉末配成浓度为 10^{-4} mol/L 的苯溶液用于光谱测试. 三种反应过程为:

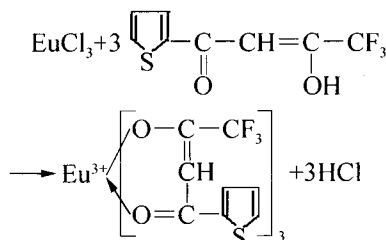
1) 氯化铕与 HFA 反应



2) 氯化铕与 DBM 反应



3) 氯化铕与 TTFA 反应



由上述反应可知, Cl^{3+} 在反应中以 HCl 方式挥发.

1.4 配合物掺杂聚合物的制备

将一定量的配合物和 BPO、MMA、正定基硫醇依次装入试管,搅拌至透明,然后用带有小孔的橡胶塞子塞住试管口. 将试管放入真空干燥箱,抽至一定的真空度. 在 60°C 、 70°C 和 80°C 各保温数小时至聚合物有一定硬度,升温至 100°C 固化 $2\sim 3$ h,最终得到了已经固化的聚合物. 取其一段加工成 1 mm 厚的薄片,将两端面抛光,用于光谱性能测试.

2 光谱性能测试与分析

根据配合物的激发光谱^[7],对于三种配合物 $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ 、 $\text{Eu}(\text{HFA})_3$ 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3$,选取的激发光波长分别为 366 nm、 330 nm 和 388 nm.

图 1 给出了三种配合物在苯溶液中的荧光光谱. 由图 1 可知,在同浓度的苯溶液中,对于三种配合物, $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ 的荧光是最强的, $\text{Eu}(\text{HFA})_3$ 次之, $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ 最弱. 配合物在 579 nm、 592 nm 和 614 nm 处的荧光发射峰分别对应于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁. 其中 614 nm 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁属于受迫的电偶级跃迁,其发射

强度最高,可以观察到明显的红色荧光. 592 nm 处 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的跃迁为允许的磁偶级跃迁,其发射强度次之,而 579 nm 发射强度最弱.

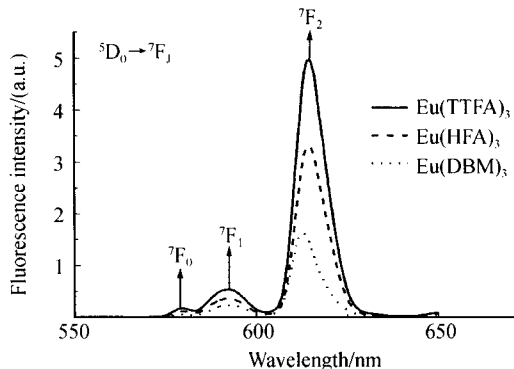


图 1 配合物在苯溶液中的荧光光谱

Fig. 1 Fluorescence spectra of the complexes in benzene solution

图 2 给出了三种配合物同浓度掺杂 PMMA 的荧光光谱(掺杂浓度均为质量分数 0.08). 由图 2 可知,在同浓度掺杂的 PMMA 中, $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ 的荧光是最强的, $\text{Eu}(\text{HFA})_3$ 次之, $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ 最弱. 这种强度顺序和苯溶液中相同,这说明配体对稀土离子的荧光强度具有决定性的影响,而周围环境对稀土离子的荧光强度的影响相对较小.

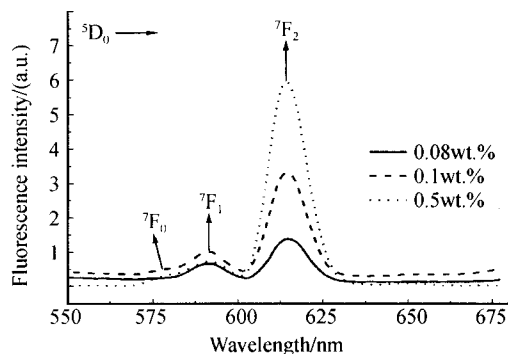


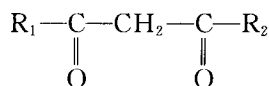
图 2 配合物掺杂 PMMA 的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of complexes-doped PMMA

由图 1 和图 2 还可以看出,尽管三种配合物的配体不同,激发光的波长也不同,但是它们的荧光峰位置基本一致. 一方面表明配体只影响荧光峰的强度而不会改变荧光峰的位置. 这是因为稀土离子的 $4f^n$ 内层电子受外层 $5s^2 5p^6$ 电子的屏蔽,其跃迁不容易受周围局部环境的影响. 另一方面,激发光被配体吸收,然后能量转移给稀土离子,因而激发光波长不会影响稀土离子的跃迁发射峰的位置.

研究发现,对于稀土配合物,配体对稀土离子的发光效率有着重要的影响. 这与配体和稀土离子的能级匹配和配体的结构有关. 首先,从配体三重态能级与稀土离子激光上能级之间的能级匹配^[8]角度来分析,二者能级的匹配程度决定能量传递的有效性. 当配体的三重态能级远远高于稀土离子的激发

态能级,由于光谱重叠小,不能发生有效的能量传递;相反,当两能级的差值太小,致使配体三重态的热去活化率大于向稀土离子能量转移的效率,也不能发生有效的能量传递.在三种配体 TTFA、HFA 和 DBM 中,TTFA 与 Eu³⁺ 的能级间距比较适宜,使得能量从配体 TTFA 到中心离子(Eu³⁺)的传递效率较高.其次,在 β 二酮配体



中,取代基 R₁,R₂ 的电子给予性也对稀土离子的发光效率会有影响.若 R₁ 为 -CF₃,由于 F 的电负性高,-CF₃ 为强吸电子基团,改变了整个分子的电子云分布,造成烯醇式-OH 基上电子云密度减小,氢离子易于离解,促使分子的互变异构由酮式向烯醇式转变,在形成 Re(III) 配合物(Re,rare earth)时,可导致另一侧的 Re-O 键成为离子键,提高了 Re³⁺ 离子的发光效率.若固定 R₁ 为 -CF₃,取代基 R₂ 为 $\langle \text{S} \rangle$ 时,配合物的发光效率最高.从 Eu(TTFA)₃ 的结构式可以看出其中两个取代基 R₁,R₂ 分别为 -CF₃ 和 $\langle \text{S} \rangle$ ^[9],而配合物 Eu(HFA)₃ 中两个取代基均为 -CF₃,Eu(DBM)₃ 中的取代基均为 $\langle \text{O} \rangle$,因此配合物 Eu(TTFA)₃ 的发光效率较高.另外, β 二酮类配体的对称性对跃迁发光也有影响,配体的不对称性越强,f-f 跃迁越容易实现.从配体结构可知,TTFA 是不对称配体,使得 f-f 跃迁比较容易,而 HFA 和 DBM 为对称配体,不利于 f-f 跃迁.这也进一步证明了 Eu(TTFA)₃ 具有较高的荧光效率.配体中 C-H 键的含量也会对发光效率有影响,Eu(DBM)₃ 中高能 C-H 键的含量远高于 Eu(TTFA)₃ 和 Eu(HFA)₃ 中的含量,易引起荧光猝灭.这一点是 Eu(DBM)₃ 荧光最弱的主要原因.

根据上面的结果,研究了 Eu(TTFA)₃ 掺杂 PMMA 中,稀土配合物的掺杂浓度对荧光强度和荧光寿命的影响.图 3 给出了几种 Eu(TTFA)₃ 不同

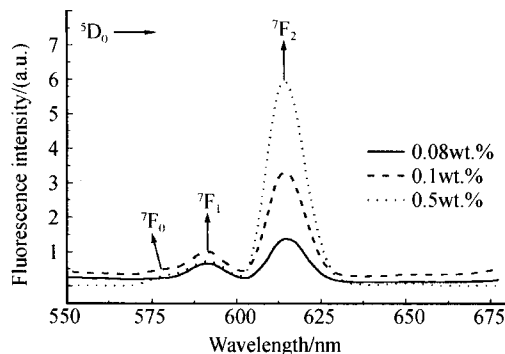


图 3 不同 Eu(TTFA)₃ 掺杂浓度 PMMA 的荧光光谱
Fig. 3 Fluorescence spectra of Eu(TTFA)₃-doped PMMA with different doping concentrations

浓度(质量分数为 0.08~0.5)掺杂 PMMA 的室温荧光光谱.由图 3 可知,在此掺杂范围内,荧光强度都随掺杂浓度的增加而显著增强.

图 4 给出了不同浓度 Eu(TTFA)₃ 掺杂 PMMA 的室温荧光衰减曲线.通过对衰减曲线用指数函数拟合发现,需要采用双指数或三指数函数进行拟合,才能使得拟合曲线与实验数据很好的匹配^[10].说明在这种 Eu(TTFA)₃ 掺杂 PMMA 中,稀土离子 Eu³⁺ 至少具有两种或三种发光中心,具有两个或三个荧光寿命值.这是因为发光中心离子对所处的环境非常敏感,不同环境会引起不同的能级分裂,导致电子在不同子能级之间的跃迁,使得稀土离子具有不同的发光中心,每个发光中心对应于不同的荧光寿命值.具体寿命值列于表 1 中.由表 1 可知,在此掺杂范围内,荧光寿命随掺杂浓度的增加而增大.

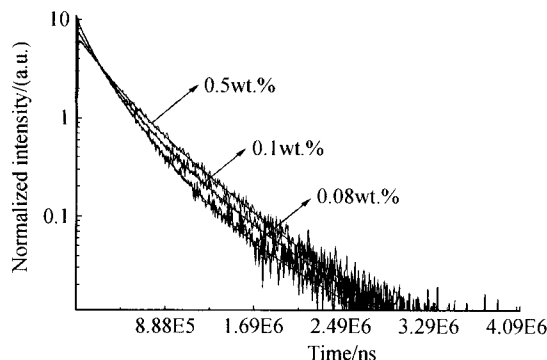


图 4 不同掺杂浓度聚合物的荧光衰减曲线
Fig. 4 Decay curves of PMMA with different doping concentrations

表 1 不同浓度 Eu(TTFA)₃ 掺杂 PMMA 的荧光特性

wt. %	τ_1 (Rel%)	τ_2 (Rel%)	τ_3 (Rel%)	$\tau_{\text{obs}}/\mu\text{s}$
0.08	99.56(14.68)	249.62(70.53)	669.95(14.79)	289.7
0.1	129.41(10.8)	266.49(61.77)	677.06(27.42)	345.1
0.5	239.0(46.81)	515.04(53.19)	—	385.85

表中 τ_1 和 τ_2 分别表示两个发光中心的荧光寿命,Rel% 表示每个发光中心对衰减曲线的贡献百分数. $\tau_{\text{obs}} = \sum \tau_i \times \text{Rel}\%$,称为表观寿命.(荧光寿命单位: μs)

3 结论

本文合成了稀土离子(Eu³⁺)的三种 β 二酮类配合物 Eu(TTFA)₃、Eu(HFA)₃ 和 Eu(DBM)₃,以及掺杂这三种配合物的聚合物 PMMA,荧光光谱分析表明,三种配合物中 Eu(TTFA)₃ 荧光强度最强.进一步从能级匹配、配体取代基、配体结构对称性的角度分析了配体对稀土离子发光效率的影响,证明了 TTFA 是 Eu³⁺ 发红色荧光的优良配体.最后在 Eu(TTFA)₃ 掺杂 PMMA 中分析了浓度对荧光强度和荧光寿命的影响,结果表明在我们所掺杂的浓度范围内(质量分数为 0.08~0.5),荧光强度和荧光寿命均随掺杂浓度的增加而增大.

参考文献

- Lydia L N, Tao L, Bor-Chyuan Hwang, *et al.* Erbium-doped tellurite glasses for 1.5 μm broadband amplification. *Proc of SPIE*, 1999, **3622**:58~65
- Wong S F, Pun E Y B, Chung P S. Er^{3+} - Yb^{3+} codoped phosphate glass waveguide amplifier using Ag^+ - Li^+ ion exchange. *IEEE Photon Technol Lett*, 2002, **14**(1):80~82
- Ken K, Yasuhiro K, Yoshi O. Plastic optical fiber lasers and amplifiers containing lanthanide complexes. *Chem Rev*, 2002, **102**:2347~2356
- Ken K, Takeyuki K, Nana I, *et al.* Fabrication and properties of polymer optical fibers containing Nd-chelate. *IEEE Photon Technol Lett*, 2000, **12**(8):989~991
- Ding J J, Jiu H F, Bao J, *et al.* The study of luminescence of rare-earth organic complexes sensitized Eu^{3+} complex in PMMA matrix using combinatorial method. *Mat Res Soc Symp Proc*, 2004, **804**:971~975
- 孙婷, 王耀祥, 田维坚, 等. 稀土离子(Sm^{3+})有机配合物的合成及光谱性能的研究. *光子学报*, 2005, **34**(11):1654~1657
- Sun T, Wang Y X, Tian W J, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(11):1654~1657
- 孙婷. 稀土离子掺杂聚合物光谱性能的研究. 硕士学位论文, 中国科学院西安光学精密机械研究所, 2005
- Sun T. Study on spectral properties of rare earth ions doped PMMA. Dissertation submitted for the Master degree, Xi'an Institute of Optics & Precision Mechanics of the Chinese Academy of Sciences, China, 2005
- 李建宇. 稀土发光材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2003. 157~162
- Li J Y. Rare-earth luminescent Material and Application. Beijing: Chemistry Industry Press, 2003. 157~162
- Takeyuki K, Ken K, Susumu N, *et al.* Rare earth-doped polymer optical fibers for optical amplification. *Proc of SPIE*, 2000, **3942**:158~165
- 黄昌清, 孙婷, 赵保平, 等. $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ 掺杂 SiO_2 胶体球的制备与荧光光谱特性. *光子学报*(待发表)
- Huang C Q, Sun T, Zhao B P, *et al.* *Acta Photonica Sinica* (to published))

Fabrication and Fluorescence Properties of $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ -doped PMMA

Sun Ting¹, Wang Yaoxiang¹, Huang Changqing¹, Tian Weijian¹, Zhang Xinglong¹, Liu Guangwen²,
Zhao Baoping¹, Huang Kun¹, Yu Huixia¹

¹ Laboratory of Information & Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Xi'an 710068

² Inertial Navigation Research, Flight automatic control research institute, Xi'an 710065

Received date: 2005-07-18

Abstract Eu^{3+} chelates with thenoyltrifluoroacetylacetone(TTFA), Hexafluoroacetylacetone(HFA) and dibenzoyl-methide (DBM) as the ligands and PMMA doped with these chelates were synthesized, respectively. Fluorescence properties of the chelates $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$, $\text{Eu}(\text{HFA})_3$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ in benzene solution and in PMMA matrix were investigated. It was found that the fluorescence intensity of $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ was the topmost. The effect factors on the fluorescence intensity of complexes were analyzed. It was testified that TTFA was a good ligand of Eu^{3+} for red fluorescence emission. Finally, the dependence of $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ doping concentrations (0.08 wt. % ~ 0.5 wt. %) on the fluorescence intensity and the fluorescence lifetimes were investigated. The results showed that the fluorescence intensity and the lifetimes increased within the doping concentrations investigated. The fluorescence lifetimes were between 280~400 μs . Such fluorescing PMMA might have extensive prospect of applications in optical devices, such as polymer optical fibers, lasers, amplifiers and waveguides.

Keywords Rare earth complex; $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$; Fluorescence intensity; Fluorescence lifetime; PMMA; Spectra properties



Sun Ting was born in 1978, in Shanxi Province, China. She received the B. S. Degree in 2002 from Changchun University of Science and Technology. Now she is pursuing her M. S. in Information photonics laboratory of Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics (Xi'an, China) of the CAS. Her research work focus on the functional materials and compound materials.