

# Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 胶体球的制备与荧光光谱特性\*

黄昌清<sup>1,2</sup> 孙 婷<sup>1,2</sup> 赵保平<sup>1,2</sup> 田维坚<sup>1</sup> 王耀祥<sup>1</sup>

(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 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘 要** 制得了稀土配合物 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂的 SiO<sub>2</sub> 胶体球, 并用透射电子显微镜(TEM)和荧光分光光度计对其形貌和荧光光谱特性进行了详细地研究. TEM 形貌分析表明, 掺杂 SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒具有球状的外形和光滑的表面, 平均直径约为 300 nm. 荧光光谱分析表明, 该稀土配合物掺杂胶体颗粒具有 Eu<sup>3+</sup> 离子典型的荧光光谱特性, 荧光寿命约为 290 μs. 进一步分析实验数据, 发现在 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂浓度为质量分数 0.5~1.5 的范围内, 荧光强度随着掺杂浓度的增加而增加, 而荧光寿命几乎不随掺杂浓度而变化.

**关键词** SiO<sub>2</sub> 胶体球; 稀土配合物; Eu(TTFA)<sub>3</sub>; 碱催化法; 单分散性

**中图分类号** O43; O61 **文献标识码** A

## 0 引言

尺寸可控的稀土离子掺杂二氧化硅胶体球在生物学、材料科学和光学器件等领域具有广阔的应用前景, 如可用于生物示踪剂, 有源光子晶体, 微激光器, 荧光标记和微传感器等<sup>[1~3]</sup>. 然而, 到目前为止, 只有两种方法可以用来在二氧化硅胶体球中掺杂稀土离子, 即离子注入<sup>[4]</sup>和湿化学方法<sup>[5]</sup>. 离子注入可以很容易地制得稀土离子掺杂的、单分散性的球形二氧化硅颗粒, 但这种方法一次只能制备很少量的掺杂颗粒, 不适合规模化的生产. 湿化学方法中的酸催化法尽管可以直接进行稀土离子掺杂, 但制得的颗粒尺寸大(微米量级), 单分散性差<sup>[5]</sup>. 虽然碱催化法(Stöber 方法)可以制备颗粒尺寸小、单分散性好的纳米或亚微米级的二氧化硅胶体球<sup>[6]</sup>, 但当用稀土氯化物直接进行稀土离子掺杂时, 由于碱性环境中稀土离子容易形成稀土氢氧化物而沉淀出来, 使得无法直接用这种方法进行稀土离子掺杂<sup>[7]</sup>. 本文用改进的碱催化法制得了稀土配合物掺杂的、单分散性好的二氧化硅胶体球, 并对其形貌和荧光光谱特性以及掺杂浓度对荧光光谱特性的影响等方面进行了详细地研究.

## 1 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 胶体球的制备

### 1.1 反应试剂

正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS), Fluka 公司, 纯度 ≥ 99.0%; 噻吩甲酰三氟丙酮(2-

thenyltrifluoroacetone, TTFA), AVOCADO 公司, 纯度 ≥ 99.0%; 氯化铕(EuCl<sub>3</sub>), Alfa Aesar 公司, 纯度 ≥ 99.99%; 无水乙醇, 优级纯, 纯度 ≥ 99.5%; 氨水, 分析纯, NH<sub>3</sub> 含量 28%; 去离子水, 自制.

### 1.2 仪器

F900 荧光分光光度计(Edinburgh Analytical Instruments, British); H800 透射电子显微镜(Hitachi, Japan); JJ-1 型定时电动搅拌器(中国, 江苏); 80-2 型离心机(中国, 上海).

### 1.3 掺杂胶体球的制备

稀土离子 Eu<sup>3+</sup> 在 614 nm 的红光波长范围附近具有很强的荧光发射<sup>[8,9]</sup>, 而 TTFA 是 Eu<sup>3+</sup> 发红色荧光的优良配体<sup>[10]</sup>. 因此, 选择稀土配合物 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 来掺杂 SiO<sub>2</sub> 胶体球. 掺杂胶体球的制备采用两步合成法. 首先, 将摩尔比为 3:1 的 HTTA 和 EuCl<sub>3</sub> 分别溶解在无水乙醇中, 待完全溶解后充分混合, 并在一定温度下反应一定时间, 将生成的沉淀物用无水乙醇多次清洗, 即可得到稀土配合物 Eu(TTFA)<sub>3</sub>, 其化学结构如图 1<sup>[11]</sup>. 其次, 把一定量的 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 溶解在无水乙醇中, 完全溶解后依次加入适量的去离子水和氨水. 混合液搅拌 1 h 后, 在连续搅拌的情况下逐滴加入 TEOS, 再继

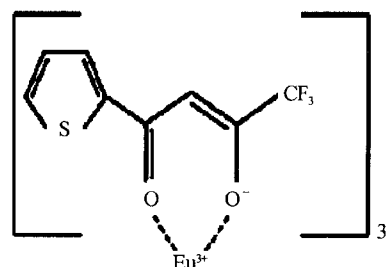


图 1 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 的化学结构  
Fig. 1 The chemical structure of Eu(TTFA)<sub>3</sub>

\* 武器装备预研基金项目资助

Tel: 029-88887507 Email: cqhuang@opt.ac.cn

收稿日期: 2005-06-07

续搅拌 1 h. 反应后得到乳白色沉淀物,用无水乙醇多次清洗并离心分离,最终得到了稀土配合物掺杂的 SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 TEM 形貌分析

图 2 给出了制得的 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 颗粒的 TEM 像. 由图可见, Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒具有球状的外形和光滑的表面. 通过对大约 100 个颗粒的分析发现: 颗粒的平均直径约为 300 nm, 尺寸多分散性为 3.5%, 可见用碱催化法掺杂稀土配合物得到的这种胶体颗粒, 其直径和尺寸单分散性比用酸催化法直接进行稀土离子掺杂要小很多<sup>[12]</sup>. 实验还发现, 与未进行稀土配合物掺杂制备得到的 SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒相比, 掺杂颗粒的尺寸会稍微有所增加, 这说明稀土配合物的加入对胶体颗粒的形核和长大有一定的影响. 通过精确控制溶剂剂量, 反应物浓度以及催化剂的量, 可以制得直径在 200~1000 nm 之间的、单分散性好的稀土配合物掺杂 SiO<sub>2</sub> 胶体球.

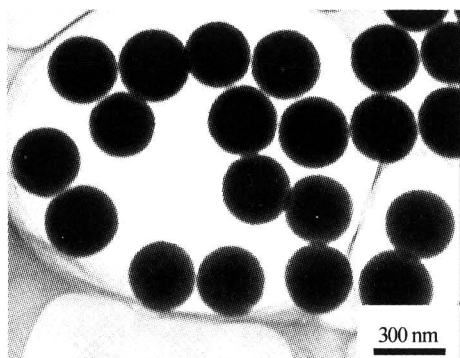


图 2 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 颗粒的 TEM 像  
Fig. 2 TEM image of Eu(TTFA)<sub>3</sub>-doped SiO<sub>2</sub> microspheres

### 2.2 荧光光谱分析

为了进行荧光光谱分析, 将一定百分比的掺杂颗粒分散在二甲基亚砜与二甲基甲酰胺的混合溶液(按比例配制成折射率近似为 1.45)中, 以减少光散射. 图 3 和图 4 分别给出了几种不同掺杂浓度(质量分数 0.5~1.5)的 SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒在室温下的激发光谱和发射光谱. 由图 3 可知, 配体 TTFA 在 320~400 nm 之间具有很强的吸收峰, 最大的峰位在 350 nm 左右. 因此采用 350 nm 波长的光进行激发, 得到稀土配合物掺杂 SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒的发射光谱如图 4. 图中最大的峰值出现在约 614 nm 处, 对应于 Eu<sup>3+</sup> 离子电偶极跃迁<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>. 在约 580 nm 和 590 nm 处的两个峰分别对应于 Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub> 和<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 的跃迁, 后者为磁偶极跃迁. 而在 652 nm 附近的峰值则是 Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub> 跃

迁的结果. 图 4 表明, 这种 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂的 SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒具有 Eu<sup>3+</sup> 离子典型的荧光光谱特性. 图 3 和图 4 还表明, 在 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂浓度为质量分数 0.5~1.5 的范围内, 配体的吸收和稀土离子 Eu<sup>3+</sup> 的荧光强度都随掺杂浓度的增加而显著增加, 说明在研究的浓度范围内, 稀土离子 Eu<sup>3+</sup> 没有明显的浓度淬灭发生.

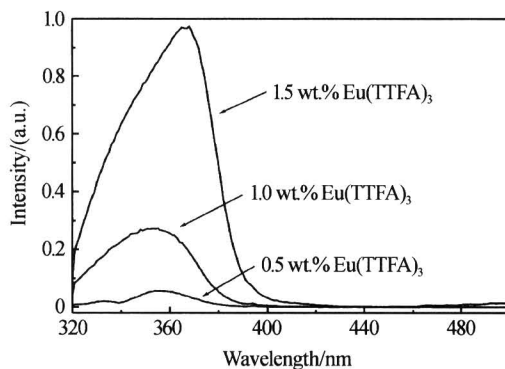


图 3 不同掺杂浓度 SiO<sub>2</sub> 颗粒的激发光谱  
Fig. 3 Excitation spectra of SiO<sub>2</sub> microspheres with different doping concentrations

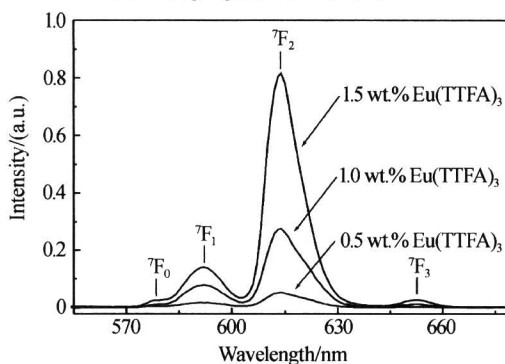


图 4 不同掺杂浓度 SiO<sub>2</sub> 颗粒的发射光谱  
Fig. 4 Emission spectra of SiO<sub>2</sub> microspheres with different doping concentrations

图 5 给出了几种不同掺杂浓度的稀土配合物掺杂 SiO<sub>2</sub> 颗粒在室温下的荧光衰减曲线. 通过指数函数拟合发现, 需要采用双指数函数进行拟合, 才能使得拟合曲线与实验数据很好地匹配. 说明在这种稀土配合物掺杂 SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒中, 稀土离子至少具有两种发光中心, 并至少具有两个荧光寿命值, 详细的结果如表 1. 由表 1 可知, 掺杂浓度的提高使得每个发光中心的寿命也随之增加, 但表观寿命并没有明显的变化, 其值约为 290 μs. 这个数值比用酸催化法在 SiO<sub>2</sub> 胶体球中直接进行稀土离子掺杂的荧光寿命高了近一倍<sup>[12]</sup>. 一方面, 这是由于 Eu<sup>3+</sup> 的荧光寿命强烈依赖于它的周围环境和配体的振动. 在 SiO<sub>2</sub> 胶体球中, 相对严格的位置配置结构限制了配体的振动, 使得由于配体振动引起的非辐射跃迁速率降低<sup>[13]</sup>. 另一方面, 稀土离子的荧光寿命也受周围媒质折射率的影响, 稀土离子在小尺寸颗粒中的

荧光寿命比在块体中的荧光寿命要长<sup>[14]</sup>. 酸催化法制备的颗粒尺寸在微米量级(2.2  $\mu\text{m}$ )<sup>[12]</sup>, 因此这种影响相对很小. 而本研究中, 制备的颗粒直径只有 300 nm, 颗粒尺寸的影响将大大增强. 上述的两种因素使得本实验中制备的掺杂胶体颗粒的荧光寿命大大提高.

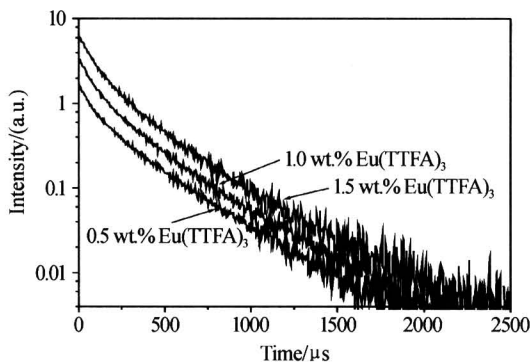


图5 不同掺杂浓度  $\text{SiO}_2$  颗粒的衰减曲线

Fig. 5 Decay curves of  $\text{SiO}_2$  microspheres with different doping concentrations

表1 不同掺杂浓度  $\text{SiO}_2$  颗粒的荧光寿命

掺杂浓度(质量分数)	$\tau_1$ (Rel%)	$\tau_2$ (Rel%)	$\tau_{\text{obs}}$
0.5% $\text{Eu}(\text{TTFa})_3$	166.1(35.45)	370.5(64.55)	298.0
1.0% $\text{Eu}(\text{TTFa})_3$	178.7(44.65)	383.5(55.35)	292.1
1.5% $\text{Eu}(\text{TTFa})_3$	189.0(53.88)	401.9(46.12)	287.2

表中  $\tau_1$  和  $\tau_2$  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:  $\mu\text{s}$ )

### 3 结论

采用改进的 Stöber 方法成功地制备了稀土配合物  $\text{Eu}(\text{TTFa})_3$  掺杂的  $\text{SiO}_2$  胶体球, 其平均直径约为 300 nm, 具有光滑的表面. 被掺杂后的胶体球具有  $\text{Eu}^{3+}$  离子典型的荧光光谱特性, 荧光寿命约为 290  $\mu\text{s}$ . 在  $\text{Eu}(\text{TTFa})_3$  掺杂浓度为质量分数 0.5 ~ 1.5 的范围内, 荧光强度随着掺杂浓度的增加而增加, 而荧光寿命几乎不随掺杂浓度而变化. 这种稀土配合物掺杂的  $\text{SiO}_2$  胶体球在光子晶体, 微激光器和微传感器等领域都有潜在的应用前景.

致谢: 作者真诚感谢实验过程中章兴龙师傅和王佑权师傅给予的无私帮助.

#### 参考文献

- Gaponenko S V, Bogomolov V N, Petrov E P, *et al.* Spontaneous emission of dye molecules, semiconductor nanocrystals, and rare-earth ions in opal-based photonic crystals. *J Lightwave Technol*, 1999, **17**(11): 2128 ~ 2137
- Rogach A, Susha A, Caruso F, *et al.* Nano- and microengineering: 3-D colloidal photonic crystals prepared from sub- $\mu\text{m}$ -sized polystyrene latex spheres pre-coated with luminescent polyelectrolyte/nanocrystal

shells. *Adv Mater*, 2000, **12**(5): 333 ~ 337

- Sandoghdar V, Treussart F, Hare J, *et al.* Very low threshold whispering-gallery-mode microsphere laser. *Phys Rev A*, 1996, **54**(3): R1777 ~ R1780
- Slooff L H, de Dood M J A, van Blaaderen A, *et al.* Erbium-implanted silica colloids with 80% luminescence quantum efficiency. *Appl Phys Lett*, 2000, **76**(25): 3682 ~ 3684
- Moran C E, Hale G D, Halas N J. Synthesis and characterization of lanthanide-doped silica microspheres. *Langmuir*, 2001, **17**(26): 8376 ~ 8379
- Stöber W, Fink A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci*, 1968, **26**(1): 62 ~ 69
- Slooff L H. Rare-earth doped polymer waveguides and light emitting diodes. Ph. D. Thesis, FOM Institute for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam, The Netherlands, 2000
- 侯瑶, 杨一心, 王艳, 等. 硝酸咪唑啉的 OPO 激光激发光谱. *光子学报*, 2004, **33**(1): 126 ~ 128  
Hou Y, Yang Y X, Wang Y, *et al.* The OPO laser spectra of europium nitrate with imidazole. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(1): 126 ~ 128
- 陈慰宗, 杨一心, 宋应谦, 等. 稀土配合物的荧光特性实验研究. *光子学报*, 2000, **29**(9): 857 ~ 860  
Chen W Z, Yang Y X, Song Y Q, *et al.* A fluorescence spectra experimental studies of rare-earth complex. *Acta Photonica Sinica*, 2000, **29**(9): 857 ~ 860
- 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
- 孙婷, 王耀祥, 田维坚, 等. 稀土离子( $\text{Sm}^{3+}$ )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
- de Dood M J A, Berkhout B, van Kats C M, *et al.* Acid-based synthesis of monodisperse rare-earth-doped colloidal  $\text{SiO}_2$  spheres. *Chem Mater*, 2002, **14**(7): 2849 ~ 2853
- Li H R, Zhang H J, Lin J, *et al.* Preparation and luminescence properties of ormosil material doped with  $\text{Eu}(\text{TTFa})_3$  phen complex. *J Non-Cryst Solids*, 2000, **278**(3): 218 ~ 222
- Meltzer R S, Feofilov S P, Tissue B, *et al.* Dependence of fluorescence lifetimes of  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$  nanoparticles on the surrounding medium. *Phys Rev B*, 1999, **60**(20): R14012 ~ R14015

## Synthesis and Fluorescence Properties of $\text{Eu}(\text{TTFa})_3$ -doped Colloidal $\text{SiO}_2$ Microspheres

Huang Changqing<sup>1,2</sup>, Sun Ting<sup>1,2</sup>, Zhao Baoping<sup>1,2</sup>, Tian Weijian<sup>1</sup>, Wang Yaoxiang<sup>1</sup>

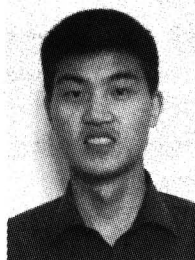
<sup>1</sup> *Laboratory of Information & Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Xi'an 710068*

<sup>2</sup> *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039*

Received date: 2005-06-07

**Abstract** Monodisperse,  $\text{Eu}(\text{TTFa})_3$ -doped colloidal  $\text{SiO}_2$  microspheres with different doping concentrations were synthesized by the modified Stöber method. The transmission electron microscope (TEM) and fluorescence spectrometer were employed to characterize the doping particles. It was found that the particles with the spherical morphology and the smooth surfaces had an average diameter of 300 nm and a size polydispersity of 3.5%. Visible luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  from  $\text{Eu}(\text{TTFa})_3$ -doped colloidal  $\text{SiO}_2$  microspheres was observed, with a lifetime of about 290  $\mu\text{s}$ . Furthermore, the effect of doping concentrations (0.5~1.5wt.%) on the fluorescence intensity and the lifetimes was studied. The results showed that the fluorescence intensity increased with the doping concentrations, there was no obvious luminescence quenching during the processes of being excited, and the luminescence lifetimes were almost invariable while the doping concentrations were changed. Such fluorescence microspheres might have potential in active photonic crystals, microlasers and biological applications.

**Keywords**  $\text{SiO}_2$  microspheres; Rare earth complex;  $\text{Eu}(\text{TTFa})_3$ ; The Base-catalyzed method; Monodisperse



**Huang Changqing** was born in Jiangxi Province, China, in 1980. He received the B. S. degree in Material Science and Engineering from Central South University (Changsha, China) and the M. S. degree in Material Physics and Chemistry from Institute of Metal Research (Shenyang, China) of the CAS. Now he is pursuing his Ph. D. degree in Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics (Xi'an, China) of the CAS. His research interests include inorganic functional materials and nanostructured fluorescence materials.