

文章编号:1004-4213(2010)05-0802-5

# Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球的合成及特性\*

黄昌清<sup>1</sup>, 田维坚<sup>2</sup>, 冯桂兰<sup>1</sup>, 陈慧芳<sup>1</sup>

(1 中国计量学院 光电工程研究所, 杭州 310018)

(2 中国科学院西安光学精密机械研究所 信息光子学室, 西安 710119)

**摘要:**采用改进的碱催化法和种子法分别制得了稀土配合物 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂的 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球,并用透射电子显微镜和荧光分光光度计对其显微形貌和荧光光谱特性进行了详细地研究.结果表明,两种方法都可以获得单分散性的、稀土配合物掺杂 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球,且都具有 Eu<sup>3+</sup> 离子典型的荧光光谱特性. Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂入 SiO<sub>2</sub> 胶体球中后,有机配体 TTFA 在短波长处的吸收明显增强了,最大的吸收峰位也向短波长方向移动大约 20~30 nm, Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 发射跃迁仍然具有良好的窄线发光特征,同时荧光峰值的形态和位置受 SiO<sub>2</sub> 基体的影响发生轻微的变化.

**关键词:** SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球; Eu(TTFA)<sub>3</sub>; 碱催化法; 种子法; 光谱特性

**中图分类号:** O43; O61

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3788/gzxb20103905.0802

## 0 引言

荧光素掺杂的 SiO<sub>2</sub> 胶体球在材料科学和光学器件等领域具有广阔的应用前景,可用于有源光子晶体,微激光器,荧光标记和微传感器等<sup>[1-2]</sup>. 稀土离子具有发光性质不随基体材料变化、窄线发光、不容易光漂白、荧光寿命长等优点,人们通常选用稀土离子作为荧光素进行掺杂. 另外, SiO<sub>2</sub> 胶体球很容易进行表面改性处理<sup>[3]</sup>, 以适于不同应用场合对其性能的要求. 因此,制备并研究稀土掺杂的 SiO<sub>2</sub> 胶体球有着重要的意义.

尽管制备稀土掺杂的 SiO<sub>2</sub> 胶体薄膜的报道很多<sup>[4]</sup>,但到目前为止,只有两种方法可以用来制备稀土掺杂的 SiO<sub>2</sub> 胶体球:离子注入法和溶胶-凝胶法. 离子注入法可以制得稀土离子掺杂的、单分散性的 SiO<sub>2</sub> 胶体球,但该方法不适合规模化的生产<sup>[5]</sup>. 溶胶-凝胶法中的酸催化法可以直接进行稀土离子掺杂,但制得的胶体颗粒尺寸大(微米量级),单分散性差<sup>[6]</sup>;碱催化法可以制备颗粒尺寸小、单分散性好的纳米或亚微米级的 SiO<sub>2</sub> 胶体球<sup>[7]</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>[8]</sup>. 后来, Zhao 等<sup>[9]</sup>初步尝试采用改进的碱催化法制得了 Eu(DBM)<sub>3</sub>phen 掺杂的 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球,这为进一步

研究稀土掺杂 SiO<sub>2</sub> 胶体球的制备开辟了新的途径. 本文利用稀土配合物代替稀土氯化物进行掺杂,采用改进的碱催化法制得了 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂的 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球,同时首次提出采用种子法制备单分散性的、Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂的壳-核型 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球,对其显微结构和光谱特性进行研究.

## 1 实验

### 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-thenoyltrifluoroacetone, TTFA), AVOCADO 公司,纯度 ≥ 99.0%; 氯化铈(EuCl<sub>3</sub>), Alfa Aesar 公司,纯度 ≥ 99.99%; 无水乙醇,优级纯,纯度 ≥ 99.5%; 冰醋酸,分析纯; 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 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球的制备

本文选用稀土配合物 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 来掺杂 SiO<sub>2</sub> 胶体球. 首先采用文献[10]描述的方法来制备稀土配合物 Eu(TTFA)<sub>3</sub>. 然后采用两种方法制备 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球. 方法一(称为改进的碱催化法):将一定量的稀土配合物溶解在无水乙醇中,完全溶解后依次加入适量的去离子水和氨水. 待溶液完全混合均匀后,在连续搅拌的情况下

\*浙江省自然科学基金(Y407370)、浙江省重大科技专项和优先主题项目(2008C11014)资助

Tel: 0571-86875692

Email: hchangq@tom.com

收稿日期: 2010-01-17

修回日期: 2010-02-10

一次性全部加入所有的 TEOS,再继续搅拌一定时间.反应后得到的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> 杂化胶体颗粒,其工艺过程流程图如图 1.方法二(称为种子法):首先采用 Stöber 法制备纯 SiO<sub>2</sub> 胶体球<sup>[7]</sup>,将这些单分散性的纯 SiO<sub>2</sub> 胶体球作为“种子”.然后选用酸催化法掺杂稀土配合物:将冰醋酸和去离子水加入离心管中,加入一定量的种子 SiO<sub>2</sub> 胶体球,超声分散后加入一定量的 Eu(TTFA)<sub>3</sub>,待搅拌均匀后再加入适量的 TEOS.反应一定的时间后得到稀土配合物掺杂的壳-核型 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球,其工艺过程流程图如图 2.

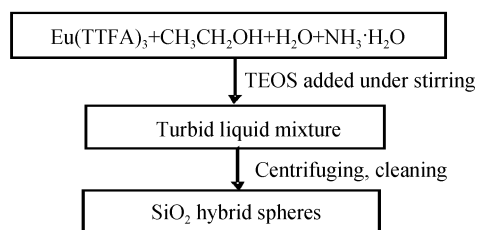


图 1 改进的碱催化法制备 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球工艺流程图  
Fig. 1 Schematic illustration of SiO<sub>2</sub> hybrid spheres prepared by the modified base-catalyzed method

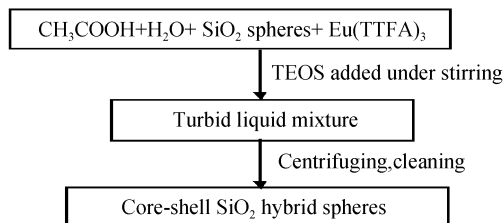


图 2 种子法制备壳-核型 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球工艺流程图  
Fig. 2 Schematic illustration of core-shell SiO<sub>2</sub> hybrid spheres prepared by seed growth

## 2 结果与讨论

### 2.1 TEM 形貌分析

图 3 给出了采用改进的碱催化法制得的 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体颗粒的 TEM 图.由图可见, Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒具有球

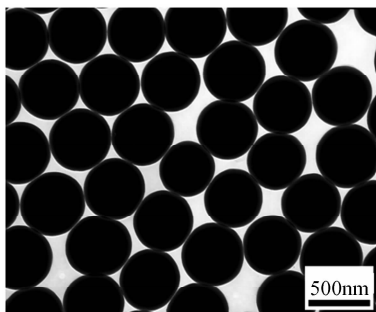
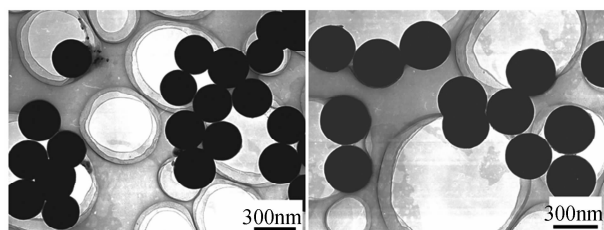


图 3 改进的碱催化法制备 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球的 TEM 图  
Fig. 3 TEM image of Eu(TTFA)<sub>3</sub>-doped SiO<sub>2</sub> hybrid spheres synthesized by the modified base-catalyzed method

状的外形和光滑的表面,进一步分析表明,颗粒的平均直径约为 535 nm,尺寸多分散性为 4.9%.

研究发现,当掺杂浓度增加时, SiO<sub>2</sub> 杂化胶体颗粒的单分散性明显恶化,也不容易获得具有光滑表面的胶体球.为此,尝试采用新的工艺和方法来改善制备胶体颗粒的微观形貌<sup>[11]</sup>.本文采用种子法制备 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂的、单分散性的壳-核型 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球.图 4(a)为掺杂前种子 SiO<sub>2</sub> 胶体球的 TEM 图,其平均直径为 310 nm,单分散性为 4.2%.图 4(b)为种子法掺杂 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 后 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球的 TEM 图,统计分析表明其平均直径为 340 nm,单分散性为 3.9%.



(a) Seed spheres (b) Eu(TTFA)<sub>3</sub>-doped core-shell SiO<sub>2</sub> spheres

图 4 种子 SiO<sub>2</sub> 胶体球和种子法制备 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of seed spheres and Eu(TTFA)<sub>3</sub>-doped core-shell SiO<sub>2</sub> spheres by seed growth

对比图 4(a)和图 4(b)可以看出,种子掺杂后的 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球仍然具有光滑的表面和球状的外形,颗粒的单分散性没有发生明显的变化,也没有生成新的胶体球.研究发现,只要控制好反应物的配比,种子法的酸催化法阶段就不会产生新的胶体颗粒,从而得到单分散性的、具有光滑表面的壳-核型 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球.

### 2.2 荧光光谱分析

本文分别测定了稀土配合物 Eu(TTFA)<sub>3</sub>、改进的碱催化法制备的 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球和种子法制备的壳-核型 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球的激发光谱和荧光光谱,其结果见图 5、图 6 和图 7.激发光谱和荧光光谱的测定是将待测定的稀土配合物或者 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球按一定的浓度分别溶解在 DMF 与 DMSO(按 1:1 的比例,以减少光散射)的混合溶液中进行测试的,采用氙灯为激发源.

图 5 给出了纯 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 在室温下的激发光谱和荧光光谱. Eu(TTFA)<sub>3</sub> 激发光谱是通过监测 Eu<sup>3+</sup> 离子 617 nm 发光得到的.由图可知,稀土配合物 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 在 350~400 nm 之间具有很强的吸收峰,最大吸收峰位在 380 nm 左右,这是由有机配体 TTFA 从基态向激发态跃迁引起的.采用 380 nm 波长的光进行激发,得到样品的荧光光谱. Eu

(TTFA)<sub>3</sub> 荧光光谱的最大发射峰值位于 617 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>. 本实验中, 其劈裂为两条线. Eu<sup>3+</sup> 离子对应于<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 跃迁的半高全宽为 12 nm. 位于 580 nm 和 593 nm 处的两个发射峰值分别对应于 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> 的发射跃迁, 后者为磁偶极跃迁. 而 651 nm 和 700 nm 处的发射峰值则是 Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub> 和<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> 跃迁的结果.

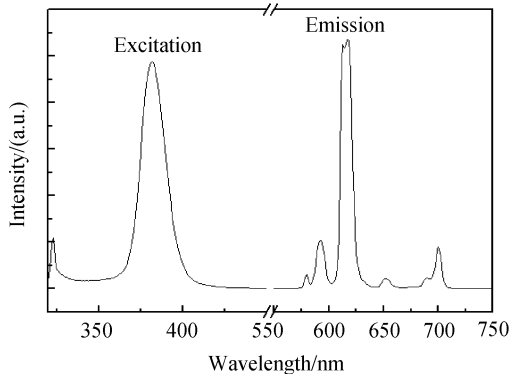


图 5 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 的激发光谱和荧光光谱  
Fig. 5 Excitation and PL spectra of Eu(TTFA)<sub>3</sub>

采用改进的碱催化法制备 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球的激发光谱和荧光光谱如图 6. 由图 6 可知, SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球的荧光光谱是采用 350 nm 波长的光激发获得的, 其最大荧光发射峰值位于 616 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>. 此外, 还存在一个峰值波长为 592 nm 的荧光发射峰, 对应于 Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 的磁偶极跃迁. SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球在 320~400 nm 之间具有很强的吸收峰, 最大吸收峰位在 360 nm 左右, 这是稀土配合物中的有机配体 TTFA 的吸收引起的. 图 6 表明, Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球具有 Eu<sup>3+</sup> 离子的特征荧光.

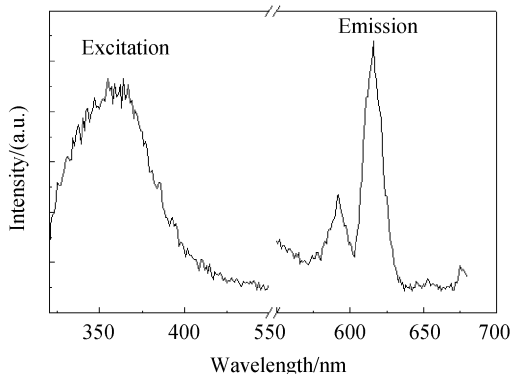


图 6 改进的碱催化法制备 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球的激发光谱和荧光光谱  
Fig. 6 Excitation and PL spectra of Eu(TTFA)<sub>3</sub>-doped SiO<sub>2</sub> hybrid spheres synthesized by the modified base-catalyzed method

图 7 给出了种子法制得的稀土配合物 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂的壳-核型 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球的激

发光谱和荧光光谱. 图 7 中最大的荧光发射峰值位于 615 nm, 对应于 Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 的跃迁. 对应于 Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub> 跃迁的 580 nm 发射峰几乎与<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 跃迁的 590 nm 发射峰重叠. 651 nm 微弱的发射峰值是 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. 壳-核型 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球同样在 320~400 nm 之间具有很强的吸收峰, 但最大吸收峰位在 351 nm 左右, 因此采用 350 nm 波长的光进行激发, 得到样品的荧光光谱. 由图可知, 采用种子法制得的 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂的 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球也具有 Eu<sup>3+</sup> 离子的特征荧光.

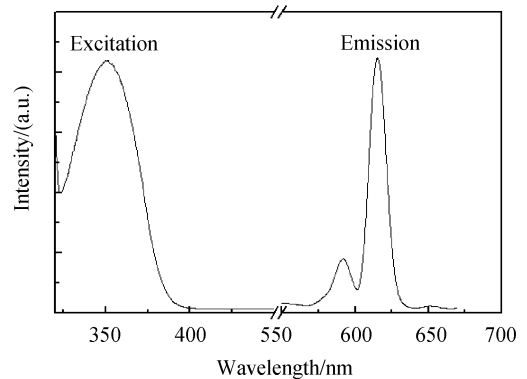


图 7 种子法制备壳-核型 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球的激发光谱和荧光光谱  
Fig. 7 Excitation and PL spectra of Eu(TTFA)<sub>3</sub>-doped core-shell SiO<sub>2</sub> hybrid spheres synthesized by seed growth

进一步实验发现, 采用改进的碱催化法一次性加入 TEOS 时, 如果 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂浓度高于 1.0 wt. %, SiO<sub>2</sub> 杂化胶体颗粒的单分散性明显恶化, 也不容易获得具有光滑表面的胶体球. 而采用种子法则可以在提高掺杂浓度时, 不明显影响 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体颗粒的球状外形和良好的单分散性. 研究发现, 采用改进的碱催化法制备 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球时, SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒成核所需要的孕育期缩短. 这说明稀土配合物的存在影响 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体颗粒的形核过程. 而种子法选用单分散性的 SiO<sub>2</sub> 胶体球来制备 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球, 不存在形核过程. 这可能是造成两种制备方法显微形貌差别的主要原因. 事实上, 我们还采用种子法制得了 Eu<sup>3+</sup> 离子掺杂的壳-核型 SiO<sub>2</sub> 胶体球(采用 EuCl<sub>3</sub> 代替 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 进行掺杂), 也具有非常良好的单分散性.

对比图 5、图 6 和图 7 的激发光谱可以发现, 纯稀土配合物 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 吸收峰在 350~400 nm 之间, 最大吸收峰位在 380 nm 左右; 改进的碱催化法制备的 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球吸收峰在 320~400 nm 之间, 最大吸收峰位在 360 nm 左右; 种子法制备的壳-核型 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球吸收峰在 320~400 nm 之间,

最大吸收峰位在 351 nm 左右. 这表明掺杂入 SiO<sub>2</sub> 胶体球后, 稀土配合物在短波长处的吸收明显增加了, 最大的吸收峰位也向短波长方向移动了大约 20~30 nm. 这说明, 二氧化硅基体对于稀土配合物中有机配体的吸收有一定的影响, 导致 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球的激发光谱有所宽化, 且最大吸收峰位向短波长方向移动.

图 5、图 6 和图 7 的荧光光谱对比可知, 与纯稀土配合物 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 相比, 掺杂入 SiO<sub>2</sub> 基体材料中的 Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 发射跃迁仍然具有良好的窄线发光特征, 同时由于受 SiO<sub>2</sub> 基体的影响, 其荧光峰值位置发生轻微的变化. 另外, 对应<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 发射跃迁最大峰位处的谱线劈裂现象消失了, 这是因为, Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 的跃迁为超灵敏跃迁, 其荧光强度和谱线的劈裂数目与 Eu<sup>3+</sup> 离子的周围环境和局域对称性有很强的依赖关系. 在胶体杂化球中, SiO<sub>2</sub> 基体形成的局域环境对 Eu<sup>3+</sup> 离子所处的微观环境产生了影响, 使得<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 的跃迁劈裂变得不明显.

### 3 结论

本文采用两种方法分别制得了 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂的 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球, 并对其显微结构和光谱特性进行了研究. 结果表明: 1) 改进的碱催化法和种子法都制得了具有良好单分散性和球状外形的、Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂的 SiO<sub>2</sub> 杂化胶体球, 且具有典型的 Eu<sup>3+</sup> 离子的特征荧光; 2) 掺杂入 SiO<sub>2</sub> 胶体球中后, 稀土配合物在短波长处的吸收明显增强了, 最大的吸收峰位也向短波长方向移动大约 20~30 nm; 3) 与纯稀土配合物 Eu(TTFA)<sub>3</sub> 相比, 掺杂入 SiO<sub>2</sub> 基体材料中的 Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 发射跃迁仍然具有良好的窄线发光特征, 同时由于受 SiO<sub>2</sub> 基体的影响, 其荧光峰值的形态和位置发生轻微的变化.

### 参考文献

- [1] SANDOGHDAR V, TREUSSART F, HARE J, *et al.* Very low threshold whispering-gallery-mode microsphere laser[J]. *Phys Rev A*, 1996, **54**(3): R1777-R1780.
- [2] 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]. *J Lightwave Technol*, 1999, **17**(11): 2128-2137.
- [3] GELLERMANN C, STORCH W, WOLTER H. Synthesis and characterization of the organic surface modifications of monodisperse colloidal silica[J]. *J Sol-gel Sci Technol*, 1997, **8**: 173-176.
- [4] HAO Xiao-peng, FAN Xian-ping, WANG Min-quan. Luminescence behavior of Eu(TTFA)<sub>3</sub> doped sol-gel films[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **353**: 223-226.
- [5] SLOOFF L H, de DOOD M J A, van BLAADEREN A, *et al.* Erbium-implanted silica colloids with 80% luminescence quantum efficiency[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **76**(25): 3682-3684.
- [6] MORAN C E, HALE G D, HALAS N J. Synthesis and characterization of lanthanide-doped silica microspheres[J]. *Langmuir*, 2001, **17**(26): 8376-8379.
- [7] STÖBER W, FINK A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1968, **26**(1): 62-69.
- [8] SLOOFF L H. Rare-earth doped polymer waveguides and light emitting diodes[D]. Amsterdam: FOM Institute for Atomic and Molecular Physics, 2000.
- [9] ZHAO Dan, QIN Wei-ping, WU Chang-feng, *et al.* Laser selective spectroscopy of europium complex embedded in colloidal silica spheres[J]. *Chem Phys Lett*, 2004, **388**: 400-405.
- [10] SUN Ting, WANG Yao-xiang, TIAN Wei-jian, *et al.* Synthesis and Spectra properties of rare-earth (Sm<sup>3+</sup>) organic complex[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(11): 1654-1657.  
孙婷, 王耀祥, 田维坚, 等. 稀土离子(Sm<sup>3+</sup>)有机配合物的合成及光谱性能的研究[J]. 光子学报, 2005, **34**(11): 1654-1657.
- [11] HUANG Chang-qing, SUN Ting, ZHAO Bao-ping, *et al.* Synthesis and fluorescence properties of Eu(TTFA)<sub>3</sub>-doped colloidal SiO<sub>2</sub> microspheres[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(3): 377-380.  
黄昌清, 孙婷, 赵保平, 等. Eu(TTFA)<sub>3</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 胶体球的制备与荧光光谱特性[J]. 光子学报, 2006, **35**(3): 377-380.

## Synthesis and Properties of $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ -doped $\text{SiO}_2$ Hybrid Spheres

HUANG Chang-qing<sup>1</sup>, TIAN Wei-jian<sup>2</sup>, FENG Gui-lan<sup>1</sup>, CHEN Hui-fang<sup>1</sup>

(1 *Institute of Opto-Electronic Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China*)

(2 *Laboratory of Information & Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China*)

**Abstract:**  $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ -doped  $\text{SiO}_2$  hybrid spheres are synthesized by the modified Stober method and seed growth method, and characterized by the transmission electron microscope and fluorescence spectrometer. The results show that  $\text{SiO}_2$  hybrid spheres doped with  $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$  synthesized by both the two methods have smooth surface and good monodispersity and exhibit the characteristic photoluminescence of the  $\text{Eu}^{3+}$  ions. After  $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$  doped into  $\text{SiO}_2$  spheres, the absorption intensities of the ligand TTFA obviously increase in the short wavelength range and its maximum accordingly shifts about 20 or 30 nm to shorter wavelength. Under the influence of  $\text{SiO}_2$  matrix,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  transition of  $\text{Eu}^{3+}$  ions doped into  $\text{SiO}_2$  spheres still appears to be narrow and its fluorescent peaks slightly change.

**Key words:**  $\text{SiO}_2$  hybrid spheres;  $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ ; Base-catalyzed method; Seed-growth method; Fluorescence properties



**HUANG Chang-qing** was born in 1980. He received the Ph. D. degree from Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, CAS, and his research interests focus on inorganic functional materials and nanostructured fluorescence materials.