

文章编号: 1000-7032(2009)01-0097-04

掺杂金属离子对(Eu, Tb)稀土配合物发光性质的影响

王 鹏, 魏长平*, 任晓明

(长春理工大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要: 合成了以柠檬酸为第一配体、1,10-菲咯啉为第二配体的单核稀土(Eu, Tb)配合物和 Tb/Y、Eu/Y 按不同比例混合的掺杂稀土配合物。采用红外光谱、紫外光谱、激发和发射光谱等对合成的配合物结构和荧光性能进行了表征。红外光谱表明稀土离子与第一、第二配体进行了配位,配合物的紫外吸收主要是配体的吸收,保持了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁的特征。激发和发射光谱表明,不发光稀土离子 Y^{3+} 的掺入能显著增强发光稀土离子的光发射强度。

关键词: 稀土配合物; 掺杂; 柠檬酸; 苯甲酸; 1,10-菲咯啉

中图分类号: O482.31; O614.3

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

在纯稀土配合物中,稀土用量大、生产成本高^[1],向配合物中掺杂低成本的不发光稀土离子,不仅可以降低发光材料成本,而且还可以增强发光稀土离子的特征发光强度,因而成为当今发光材料研究的热点之一^[2,3]。我们所进行的异核稀土配合物研究,对于寻找发光性能好、成本低、具有实用价值的发光配合物具有重要意义。

用于 OEL 器件的发光材料主要有金属螯合物、有机小分子染料和有机聚合物^[4],它们的普遍特点是利用共轭结构 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生发射,光谱谱带宽(100~200 nm),色纯度不好,难于满足实际显示的要求^[5]。而属于金属螯合物范畴的稀土配合物,其发射光谱谱带尖锐,半峰全宽窄(不超过 10 nm),色纯度高,是其它发光材料所无法比拟的,有可能作为 OEL 器件的发光层材料,用以制作高色纯度的彩色显示器。

2 实 验

样品参照文献[6]采用均相沉淀法制备。将 Eu_2O_3 、 Tb_4O_7 与 6 mol/L 盐酸反应,制得 $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) 固体。其中 Tb^{3+} 制备时需用浓盐酸和双氧水处理。按文献[7]方法在水

溶液中合成配合物。在合成掺杂配合物时,各稀土氯化物的摩尔数按计算量准确称量相关 $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体,将其混合后溶于二次蒸馏水中,合成步骤与文献方法相同。

采用 Shimadzu UV-2550 型紫外光谱仪测定配合物的紫外吸收光谱;Shimadzu FTIR-8400 型红外光谱仪以 KBr 压片法测定配合物的红外光谱,测定范围是 400~4 000 cm^{-1} ;Elementar Vario EL 元素分析仪测定配合物中 C、H、N 元素的含量;Hitachi F-4500 型荧光分光光度计测定配合物在室温下的固态荧光光谱(氙灯作激发光源,扫描速度 240 nm/min)。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱

图 1(a), (b) 为稀土配合物的红外光谱图。稀土配合物在 3 100~3 500 cm^{-1} 出现一宽吸收峰,为水分子振动吸收峰,表明化合物中有结晶水。各配合物的谱图相似,说明各配合物的组成和结构相似。从红外光谱可以明显地看出,柠檬酸 C=O 键的对称伸缩振动(1 729 cm^{-1})、C—O 键的对称伸缩振动(1 217 cm^{-1}) 和 O—H 形成氢键的羟基面外弯曲振动(945 cm^{-1}) 在形成配合物后消失,出现了一 COO— 的反对称 ν_{as} 和对称 ν_{s}

收稿日期: 2008-09-30; 修订日期: 2008-11-24

基金项目: 中国科协“海外智力为国服务行动计划”基金资助项目(200645-0605)

作者简介: 王鹏(1982-), 男, 山西晋中人, 主要从事有机电致发光材料的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: changpingwei@yahoo.com.cn

伸缩振动吸收峰。在 Eu-柠檬酸中 $\nu_{as} = 1\ 578\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_s = 1\ 420\ \text{cm}^{-1}$ ，在 Eu-柠檬酸-1,10-菲咯啉中 $\nu_{as} = 1\ 578\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_s = 1\ 415\ \text{cm}^{-1}$ ，在 Tb-柠檬酸中 $\nu_{as} = 1\ 578\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_s = 1\ 414\ \text{cm}^{-1}$ ，在 Tb-柠檬酸-1,10-菲咯啉中 $\nu_{as} = 1\ 578\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_s = 1\ 412\ \text{cm}^{-1}$ ，这表明羧酸脱掉质子以酸根形式参与配位。

$1\ 416\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_{as\ \text{COO}^-} = 1\ 579\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\delta_{\text{C-H}} = 727\ \text{cm}^{-1}$ ($n(\text{Tb}) : n(\text{Y}) = 1 : 1$)-柠檬酸-1,10-菲咯啉； $\nu_{s\ \text{COO}^-} = 1\ 419\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_{as\ \text{COO}^-} = 1\ 579\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\delta_{\text{C-H}} = 725\ \text{cm}^{-1}$ ($n(\text{Eu}) : n(\text{Y}) = 1 : 1$)-柠檬酸-1,10-菲咯啉)。

3.2 紫外光谱

配合物的紫外光谱几乎相同，在此给出 ($n(\text{Eu}) : n(\text{Y}) = 1 : 1$)-柠檬酸-1,10-菲咯啉的紫外吸收光谱(图 2)。配体柠檬酸在紫外光区产生强吸收谱带，形成稀土配合物后，其吸收带形状接近，最大吸收峰红移，在形成三元配合物时，phen 的两个最大吸收峰也产生了位移，说明两种配位体均参与了成键，由于配合物与配体谱图相似，这表明配体对中心离子影响较大，配体与中心离子键合较强。与自由配体相比，所有配合物的吸收峰位基本不变，说明配合物的吸收主要来自配体 phen 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁，配合物的生成对配体 phen 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁影响不大。

图 1 (a) Eu 配合物的红外光谱；(b) Tb 配合物的红外光谱

Fig. 1 (a) FT-IR spectra of Eu complexes; (b) FT-IR spectra of Tb complexes

在稀土配合物中，1,10-菲咯啉的红外光谱峰也发生了显著变化， $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ($1\ 616\ \text{cm}^{-1}$) 和 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ($1\ 585\ \text{cm}^{-1}$) 分别移至 $1\ 578$ 、 $1\ 415\ \text{cm}^{-1}$ (Eu-柠檬酸-1,10-菲咯啉)， $1\ 578$ 、 $1\ 412\ \text{cm}^{-1}$ (Tb-柠檬酸-1,10-菲咯啉)；同时苯环上的氢原子的面外弯曲振动频率 $\delta_{\text{C-H}}$ 由 $735\ \text{cm}^{-1}$ 移向低频区 $724\ \text{cm}^{-1}$ (Eu-柠檬酸-1,10-菲咯啉) 和 $729\ \text{cm}^{-1}$ (Tb-柠檬酸-1,10-菲咯啉)，这表明 1,10-菲咯啉分子中具有孤电子对的两个 N 原子参与了配位^[9]。

掺钇配合物的红外光谱与三元稀土配合物相似，也出现了 COO^- 的反对称 ν_{as} 和对称 ν_s 伸缩振动吸收峰，1,10-菲咯啉的苯环振动频率 $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$ 比自由配体分子明显变弱，同时苯环上的氢原子的面外弯曲振动频率 $\delta_{\text{C-H}}$ 也移向低频区。异核配合物的主要红外谱带分别是： $\nu_{s\ \text{COO}^-} =$

图 2 掺 Y 的 Eu 配合物紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption spectrum of (Eu: Y = 1: 1)-(cit)-1,10-phen

3.3 激发与发射光谱

由图 3(a)、(b)可以看出，Tb 与 Y 不同比例的异核配合物的发光光谱形状类似，但它们的发光强度却不相同。在图 3(b)中，当掺杂离子 Y^{3+} 的含量发生变化时，各发射峰的相对强度均发生了较明显的变化，这是由于在配合物中 Y^{3+} 无 f 电子，激发能较高 ($> 50\ 000\ \text{cm}^{-1}$)，配体三重态能量难以传递给 Y^{3+} ，而集中传递给 Tb^{3+} ，从而使其获得更多的激发能，发光强度增大，表现出 Tb 的特征峰，说明相同位置的波峰处于同一激发态。当 $n(\text{Tb}^{3+}) : n(\text{Y}^{3+}) = 7 : 3$ 时，Tb 的发光强度最大。随着 Y 含量继续增加，可能由于敏化作用减弱，Y 离子增加反而猝灭 Tb 的发光，Tb 的发光强度下降^[8]。

图3 掺钇的铽配合物的激发光谱(a)和发射光谱(b),以及掺钇的镱配合物的激发光谱(c)和发射光谱(d)
Fig.3 Excitation (a) and emission (b) spectra of Tb/Y complexes, and excitation (c) and emission (d) spectra of Eu/Y complexes

从图3(c)可以看出,异核配合物在200~400 nm内有一个较宽的激发峰,这是由于配体1,10-菲咯啉 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的,最大的激发波长在300 nm。从图3(d)中可以看出,Eu,Y异核配合物发射出了Eu的特征发射,分别是 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (578 nm)、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (591 nm)、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 nm)、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (649 nm)和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (695 nm)跃迁,其中 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 nm)的跃迁是最强发射,Eu与Y不同比例的异核配合物的发光光谱形状相近,但发光强度却不同。 Y^{3+} 本身不发光,但在Eu(III)的有机配合物中掺杂恰当物质质量的比的Y(III),可使Eu(III)有机配合物的发光强度增强。这是由于掺杂配合物中,Y(III)为 f^0 构型,激发能较高,配体三重态能量难以传递给Y(III),从而使Eu(III)获得更多的激发能,使发光强度增大,即产生了共发光效应。当 $n(Eu^{3+}):n(Y^{3+})=1:1$ 时,Eu的发光强度最强。随着Y含量的继续增加,Eu的发光强度反而下降,可能由于敏化作用

减弱,Y离子猝灭Eu的发光。

4 结 论

在乙醇溶液中,合成了单一稀土和混合稀土与柠檬酸、1,10-菲咯啉配位的稀土有机配合物。采用元素分析、红外光谱和紫外光谱对合成的配合物的组成和结构进行了表征,采用激发与发射光谱对配合物的荧光性质进行了研究。红外光谱测试表明,在配合物中柠檬酸脱掉质子以酸根形式参与配位,稀土离子与1,10-菲咯啉分子中两个N原子配位。紫外光谱测试表明,三元配合物的吸收主要来自于配体phen的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。实验中,当 $n(Tb^{3+}):n(Y^{3+})=7:3$ 时,Tb的荧光强度最强;当 $n(Eu^{3+}):n(Y^{3+})=1:1$ 时,Eu的荧光强度最强。激发与发射光谱的测试表明,单核三元配合物的荧光发射强度远远高于二元配合物,不发光稀土离子Y的加入使生成的掺杂配合物的荧光发射强度相对增强。

参 考 文 献:

- [1] Sabbatini N, Guardigli M, Lehn J M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices [J].

Coordination Chemistry Reviews, 1993, **123**(1-2):201-228.

- [2] Liu Ping, Liang Dong, Tong Zhen, *et al.* Synthesis and luminescence properties of novel europium and terbium complexes with triblock copolymer ligand [J]. *Macromolecules*, 2002, **35**(5):1487-1488.
- [3] Zhang Mei, Zhao Yongliang, Zhao Yanfang, *et al.* Studies on fluorescence properties of Eu^{3+} dinuclear complexes with 2-thiopheneacetic acid and o-phenanthroline [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):827-832 (in Chinese).
- [4] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12):913-915.
- [5] Sun Lining, Fu Lianshe, Liu Fengyi, *et al.* Development of study on inorganic/organic hybrid luminescent materials doped with rare earth complex [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2005, **26**(1):152-154 (in Chinese).
- [6] Wakimoto T, Murayama R, Nagayama K, *et al.* Organic EL cells with high luminous efficiency [J]. *Appl. Surface Science*, 1997, **113/114**:698-704.
- [7] Chen Ye, Cai Weimin, Yu Yingning, *et al.* Preparation and luminescence properties of rare earth (Eu^{3+} , Tb^{3+}) complexes with citric acid and 1,10-phenanthroline [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2002, **23**(6):579-584 (in Chinese).
- [8] Cheng Baomei, Deng Zhenbo, Liang Chunjun, *et al.* Emitting characteristics of a new rare earth complex doped into poly N-vinylcarbazole [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(6):882-885 (in Chinese).
- [9] Duan Ning, Zhang Xiqing, Gao Xin, *et al.* Green electroluminescence generated from a new rare earth complex: $\text{Tb}(\text{asprin})_3\text{phen}$ [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2001, **21**(3):267-270 (in Chinese).

Influences of Co-doping Metal Ions on Luminescent Properties of (Eu, Tb) Rare Earth Complexes

WANG Peng, WEI Chang-ping, REN Xiao-ming

(College of Material Science and Engineering Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: In my paper, the rare earth (Eu, Tb) complexes were synthesized with citric acid as the first ligand and 1,10-phenanthroline (phen) as the secondary ligand, ternary rare earth complexes with a series of different ratios of Eu/Y and Tb/Y were synthesized. The complexes synthesized were characterized by IR spectra, UV spectra and emission-excitation spectra. IR spectra and elemental analysis show that composition and structure of the complexes synthesized is the same as the data in accordance with a chemical formula, the rare earth ions coordinated with the ligands, and the complexes is the target product. From the IR spectrum it can be seen, the C=O bond ($1\,729\text{ cm}^{-1}$) of citric acid symmetric stretching vibration, C—O bond ($1\,217\text{ cm}^{-1}$) symmetric stretching and O—H hydrogenous bond formation of hydroxyl plane bending vibration (945 cm^{-1}) disappeared after the formation of complexes. The absorption of the ligand (phen) resulted in the complex's absorption which holded the character of $\pi \rightarrow \pi^*$ transition with the formation of the ligand (phen) having little effect on the transition. Y^{3+} does not produce fluorescence itself, but the fluorescence intensity of the europium(III) complexes increased with yttrium(III) doped. The energy of ligand triplet state was transferred to yttrium(III) difficultly because of the high excitation energy and f^0 structure of yttrium(III), so that europium(III) can get more energy, and its fluorescence intensity increased, which is so-called the co-luminescence.

Key words: rare earth complexes; doping; citric acid; benzoic acid; 1,10-phenanthroline