

文章编号: 1000-7032(2010)04-0585-05

稀土配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ /聚丙烯复合薄膜的光学性质

叶 钊, 段佩华, 张继森, 骆永石, 吕少哲, 张立国, 任建岳

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 制备了 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 掺杂的聚丙烯(PP)薄膜复合材料。利用发光光谱技术,分别展示了 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{PP}$ 薄膜的稳态光致发光光谱,比较了这两种材料的发光寿命。与纯的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 相比,该复合材料的发光稳定性有较大的提高;观察到了折射率边界对 Eu^{3+} 自发辐射速率的影响。

关 键 词: $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$; 聚丙烯; 光致发光; 复合膜

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55. Kz

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

稀土离子的发光具有窄的发射谱带,高的色纯度,长的发光寿命和高抗光漂白等特性;但稀土离子 $f-f$ 跃迁属于禁戒跃迁,致使稀土离子在可见与紫外区域内的吸收截面很小。然而,大多数有机配体在紫外区常常有较大的吸收截面,而借助于“天线效应”^[1],能够通过分子内能量传递过程将其激发态的能量 100% 地传递给稀土离子。因此,通过稀土离子与有机配体络合形成稀土有机配合物可以克服稀土离子吸收截面很小的缺点,从而极大地提高稀土离子的特征发光强度,使之成为一类具有应用前景的光学材料^[2~4]。但是,稀土配合物稳定性比较差,生物兼容性不高,这些缺点限制了其在一些领域的进一步实际应用。人们探索了许多方法来克服稀土配合物的这些缺点,其中最值得注意的是包覆技术。包埋在 SiO_2 微球中的稀土离子配合物可以提高热稳定性,能够在紫外光激发下表现出很强的特征发光^[5,6],而且与染料、半导体纳米粒子相比较其发光寿命长,能够达到微秒量级,有利于进行示踪、成像和检测^[7,8]。目前,在稀土配合物的研究中,稀土 β -二酮类和芳香性羧酸类化合物以其优异的发光性能受到了研究者的广泛关注^[9~11],尤其是作为紫外-红光转换材料,掺杂该类配合物的聚

氯乙烯膜、聚丙烯膜及醋酸纤维素膜^[12~15]已经在增强农作物的光合作用,增加单产方面发挥了重要的作用。

利用 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 分子在一定的温度下能够均匀地溶解在 PP 材料中的特点,我们制备了 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{PP}$ 薄膜复合材料。该薄膜材料无色透明、表面光滑,其中的稀土离子在紫外光的照射下发出了很强的 Eu^{3+} 特征发光。与纯的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 相比, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{PP}$ 的发光稳定性有较大的提高。这种复合薄膜材料可以通过成熟的工业方法制备,有望在信息显示或发光防伪标识等领域得到实际应用。

2 实 验

2.1 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的制备

反应试剂: 三氧化二铕(Eu_2O_3 , 3.5N)、二苯甲酰基甲烷(DBM, 分析纯)、1,10-邻菲罗啉(phen, 分析纯)、盐酸(36%~38%, 分析纯)、无水乙醇(分析纯)、NaOH(分析纯)、去离子水。

反应过程: 按反应配比分别称取 Eu_2O_3 、DBM 和 phen 三种反应物。将 Eu_2O_3 粉末制成透明澄清的 EuCl_3 乙醇溶液。将 DBM 和 phen 分别溶解在乙醇溶液中形成澄清溶液。在 EuCl_3 乙醇溶液中加入 DBM 乙醇溶液和 1,10-邻菲罗啉乙醇溶液,在搅拌的同时用饱和 NaOH 乙醇溶液调节混

收稿日期: 2010-01-10; 修订日期: 2010-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(10774142, 10874180, 10904140) 资助项目

作者简介: 叶钊(1986-), 男, 天津人, 主要从事辐射定标、电机和电子学控制的研究。

E-mail: sunyearth@gmail.com

合物的 pH ~ 7。将生成的沉淀过滤,用无水乙醇多次洗涤,在烘箱中 80 °C 干燥 8 h 后得到 Eu-(DBM)₃phen 配合物,分子结构如图 1 所示。

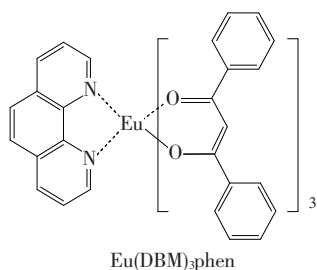


图 1 稀土有机配合物 Eu(DBM)₃phen 的分子结构

Fig. 1 Schematic molecule structure of Eu(DBM)₃phen complex

2.2 Eu(DBM)₃phen/PP 薄膜的制备

按 Eu(DBM)₃phen 配合物材料 4% 和 PP 粉末材料 96% (均为质量分数),分别称取两种原料并混合均匀;在 230 °C 氮气保护下,搅拌该混合物直至 Eu(DBM)₃phen 配合物材料完全熔化,然后造粒;使用挤出拉伸制膜技术制备出厚度为 100 μm 的 Eu(DBM)₃phen/PP 复合材料薄膜。

2.3 仪器

室温发射光谱及发光衰减曲线是用 Spex 1403 双光栅光谱仪及数字示波器测量和记录的。激发光 355 nm 来自于 Nd:YAG 脉冲激光器的三次谐波。激发光谱由日本 Hitachi F-4500 型荧光分光光度计测量得到。

3 结果与讨论

3.1 激发和发射光谱

如图 2(a) 所示,在 355 nm 紫外光的激发下, Eu(DBM)₃phen 与复合物薄膜 Eu(DBM)₃phen/PP 的发光都表现出了 Eu³⁺ 离子的特征发射。包埋在 PP 里的 Eu(DBM)₃phen 经高温制膜过程后,其发光性质并未受到明显影响,结果和文献 [5] 的完全相符。图 2(b) 为监测 Eu³⁺ 离子 611 nm 发光得到的稀土配合物和复合微球的激发光谱。在 Eu(DBM)₃phen 的激发谱中包括一个从 260 ~ 480 nm 的宽带和在 467 nm 左右的锐峰。467 nm 的激发峰对应 Eu³⁺ 离子 ⁷F₀ → ⁵D₂ 的吸收跃迁,由 260 nm 延伸到 480 nm 的宽带对应于有机配体 β-二酮的吸收跃迁。在 Eu(DBM)₃phen/PP 的激发谱中,对应于有机配体 β-二酮吸收跃

迁的宽带依然存在。与 Eu(DBM)₃phen 激发谱相比, Eu(DBM)₃phen/PP 的激发光谱有所窄化,稀土离子 ⁷F₀ → ⁵D₂ 的吸收跃迁没有出现,这是由于 PP 基质对配合物发光性质的影响所致,但有机配体 β-二酮的吸收谱带位置基本不变。在 Eu(DBM)₃phen/PP 薄膜的激发光谱中,有机配体吸收跃迁的宽带依然存在,而在相应的发射光谱中仍观察到了 Eu³⁺ 离子的特征发光。发光光谱表明, Eu(DBM)₃phen/PP 的发光仍然来自于 Eu³⁺ 的特征发光。激发过程仍然是由 β-二酮配体吸收能量,经能量传递到 Eu³⁺ 离子的 ⁵D_{0,1} 能级,由 Eu³⁺ 离子的 ⁵D₁ 能级向 ⁷F_J 能级辐射跃迁。

在图 2 中,两种材料的主要发射峰都位于 611 nm,即都是来源于 Eu³⁺ 离子的 ⁵D₀ → ⁷F₂ 的电偶极跃迁,而 ⁵D₀ → ⁷F₁ 磁偶极辐射跃迁 (590 nm) 和 ⁵D₀ → ⁷F₀ 辐射跃迁 (578 nm) 相对很弱。众所周知, ⁵D₀ → ⁷F₂ 电偶极跃迁为超灵敏跃迁,其发射强度和谱线的劈裂数目与 Eu³⁺ 离子的周围环境和局域对称性有很强的依赖关系。在 Eu-(DBM)₃phen 的光谱中能观察到明显的发射光谱

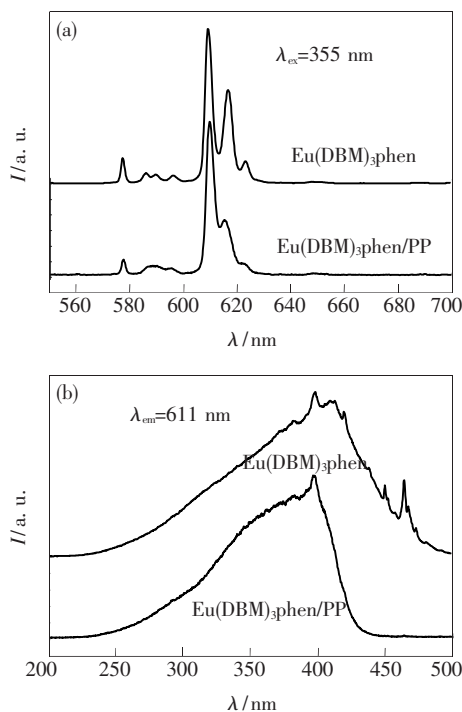


图 2 室温下 Eu(DBM)₃phen 和 Eu(DBM)₃phen/PP 薄膜的发射光谱 (a) 和激发光谱 (b)

Fig. 2 Emission (a) and excitation (b) spectra from Eu(DBM)₃phen and Eu(DBM)₃phen/PP at RT, respectively.

劈裂($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 三条线)。说明在该配合物中,除要考虑 Eu^{3+} 离子处于对称性较低的配位场中外,次外层分子所产生的各向异性电场不可忽略。而在 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ 中, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁的劈裂变得不明显,这是由于处于次外层的各向同性的 PP 基质对 Eu^{3+} 离子发光的影响可以忽略。

3.2 发光寿命

由图3可见, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的发光衰减曲线可以用单指数函数很好地拟合,得到的荧光寿命为 $(480 \pm 0.83) \mu\text{s}$ 。而对于 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ 薄膜,虽然发光也来自于稀土配合物,单指数函数却不能很好地拟合实验数据,如图4所示。因受折射率边界效应的影响, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ 复合薄膜中稀土配合物的发光衰减不再是单一过程,用双指数函数可以很好地进行拟合,得到的两个荧光寿命分别为 $(208 \pm 9.2) \mu\text{s}$ 和 $(532 \pm 9.1) \mu\text{s}$ 。 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ 复合薄膜中 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 能级自发辐射衰减,能够用包埋在两个半无限空间里的厚电解质板模型来解释:被包埋在厚电解质板里的 Eu^{3+} 离子的发光寿命是位置的函数,因此快和慢的衰减过程是共存的^[16,17]。

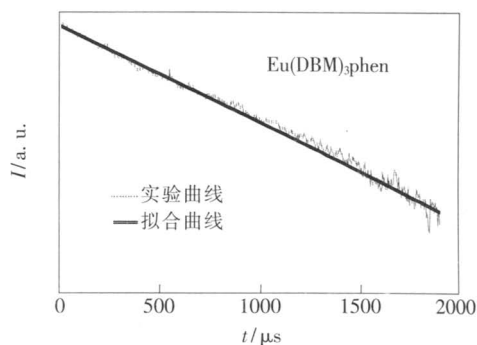


图3 室温下 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的发光衰减曲线

Fig. 3 Luminescence decay curve of $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ at RT

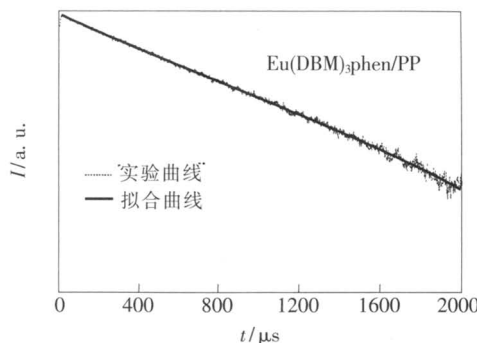


图4 室温下 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ 的发光衰减曲线

Fig. 4 Luminescence decay curve of $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ at RT

3.3 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ 复合薄膜的发光稳定性

$\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ 复合薄膜具有较高的发光强度,但在长时间暴露在大气环境里时发光稳定性是该类产品应用成败的关键。为此,我们将稀土配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 及 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ 复合薄膜样品暴露于空气中,在 200°C 进行老化实验。经过同样的时间间隔,取出部分样品冷却至室温,用 355 nm 的紫外光激发,观察 612 nm 处相对发光强度随时间的变化。

如图5所示, 200°C 下持续恒温老化 40 h 后, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 已经测不到发光。而 60 h 后, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ 相对发光强度不再减弱,仍能保持在初始强度的 50% 左右。

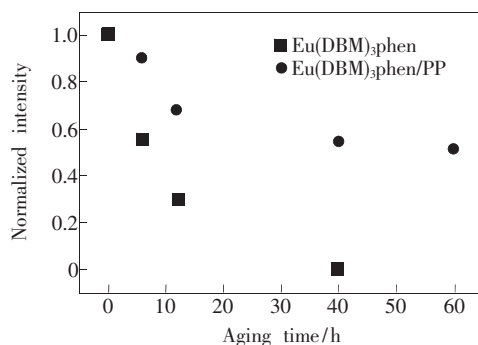


图5 200°C 下 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 及 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ 复合薄膜样品相对发光强度随老化时间的变化

Fig. 5 Effect of aging time on relative luminescence intensity of $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ and $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ composite film at 200°C

4 结 论

目前 PP 材料作为纸制品覆膜已经在各类产品外包装中得到了广泛应用。本文测量了 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ 复合薄膜样品的光学性质。特别是给出了相对高的温度对 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ 复合薄膜样品发光稳定性的影响,为进一步提升 PP 材料在防伪领域的应用提供了有价值的参考。这种无色的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen/PP}$ 复合薄膜不仅能够在紫外光的激发下发射出纯正的红光,同时和发红光的有机染料相比具有较窄的发射带宽,而且还表现出特征的双指数衰减的动力学过程。可以相信,该薄膜必将能够作为一种新的高科技防伪产品得到推广。

参 考 文 献:

- [1] Sabbatini N, Guardigli M, Lehn J M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices [J]. *Coordin. Chem. Rev.*, 1993, **123**(1-2): 201-228.
- [2] Zhang Mei, Zhao Yongliang, Zhao Yanfang, *et al.* Studies on fluorescence property of Eu^{3+} dinuclear complexes with 2-thiopheneacetic acid and 1,10-phenanthroline [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5): 827-832 (in Chinese).
- [3] Wang Lianmeng, Zhao Yongliang, Zhou Yongsheng, *et al.* Synthesis, characterization and photoluminescence properties of $(\text{Eu}_x\text{RE}_{1-x})(\text{FTFA})_3\text{phen}$ complexes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6): 1086-1090 (in Chinese).
- [4] Ren Xiaoming, Wei Changping, Wang Peng, *et al.* Preparation and fluorescence properties of ternary complexes of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$ and $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(2): 252-256 (in Chinese).
- [5] Zhao Dan, Qin Weiping, Zhang Jisen, *et al.* Improved thermal stability of europium complex nanoclusters embedded in silica colloidal spheres [J]. *Chem. Lett.*, 2005, **34**(3): 366-368.
- [6] Wang Yan, Qin Weiping, Zhang Jisen, *et al.* Self-assembly of 3D ordered $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{SiO}_2$ colloidal spheres via sedimentation [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5): 784-788 (in English).
- [7] Ye Z, Tan M, Wang G, *et al.* Preparation, characterization, and time-resolved fluorometric application of silica-coated terbium fluorescent nanoparticles [J]. *Anal. Chem.*, 2004, **76**(3): 513-518.
- [8] Tan M, Ye Z, Wang G, *et al.* Preparation and time-resolved fluorometric application of luminescent europium nanoparticles [J]. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(12): 2494-2498.
- [9] Kido J, Okamoto Y. Organic lanthanide metal complexes for electroluminescent materials [J]. *Chem. Rev.*, 2002, **102**(6): 2357-2368.
- [10] Licha K. Contrast agents for optical imaging [J]. *Topics in Current Chemistry*, 2002, **222**: 1-29.
- [11] Liang C J, Zhao D, Hong Z R, *et al.* Improved performance of electroluminescent devices based on an europium complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(1): 67-69.
- [12] Li W L, Wang Q R, Wei G D, *et al.* Study on the vegetable greenhouse covered by phototransformational film with rare earth complexes [J]. *China Rare Earth* (稀土), 1993, **14**(1): 25-28 (in Chinese).
- [13] Wen Y X, Wen Y, Wang Z M, *et al.* Study on Eu-doping PP film [J]. *China Rare Earth* (稀土), 1998, **19**(2): 33-35 (in Chinese).
- [14] Yang W, Gao J Z, Kang J W, *et al.* Preparation and properties of $\text{Ln}(\text{I})-\beta$ -diketone-acetyl cellulose fluorescence membrane [J]. *China Rare Earth* (稀土), 1998, **19**(1): 10-14 (in Chinese).
- [15] Wang L T, Zhang Y G, Gu W Z, *et al.* Study on Ce/Pr separation coefficient in cascade extraction of La, Ce, Pr, Nd tetra-component system and application in technology design [J]. *China Rare Earth* (稀土), 2001, **22**(2): 34-36 (in Chinese).
- [16] Wang Fuhe, Wang Xuehua, Gu Benyuan, *et al.* Lifetime distribution of spontaneous emission from an assembly of atoms in a dielectric slab [J]. *Phys. Review A*, 2003, **67**(3): 035802-1-4.
- [17] Urbach H P, Rikken G L J A. Spontaneous emission from a dielectric slab [J]. *Phys. Rev. A*, 1998, **57**(5): 3913-3930.

Optical Spectra of Thin Composite $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{Polypropylene}$ Film

YE Zhao, DUAN Pei-hua, ZHANG Ji-sen, LUO Yong-shi,

LU Shao-zhe, ZHANG Li-guo, REN Jian-yue

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ complex were synthesized and introduced into polypropylene (PP), obtaining the composite $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{PP}$ film with smooth surface and transparency. Room-temperature spectroscopy

and decay dynamics were performed to explore the luminescence properties of $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ and $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{PP}$ film. The results indicated that the $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{PP}$ film displays strong characteristic luminescence and interesting decay lifetime of the Eu^{3+} ions. Furthermore, the luminescence of $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{PP}$ film exhibits an improved thermal stability compared with $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$.

Key words: $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$; polypropylene (PP); photoluminescence; composite film

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Kz

PACC: 3250F; 7855

Document code: A

Received date: 2010-01-10

《发光学报》成为美国《EI》收录源期刊

2010年3月25日,信息中心接到EI中国信息部通知:从2010年第1期起《发光学报》正式被《EI》(《工程索引》)作为收录刊源。

EI作为世界领先的应用科学和工程学在线信息服务提供者,是全世界最早的工程文摘来源,一直致力于为科学研究者和工程技术人员提供最专业、最实用的在线数据、知识等信息服务和支持。《发光学报》进入EI收入系统,对加强我国发光学研究领域及论文作者开展更广泛的国内外交流,提升我国技术人员学术声誉具有积极的促进作用。

《发光学报》由中国物理学会发光分会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,徐叙瑗院士和范希武研究员任名誉主编,申德振研究员担任主编。《发光学报》自1980年创刊以来,业内专家的大力支持下,得到了健康、快速的发展。据“中国学术期刊综合引证年度报告(2009)”公告,《发光学报》2009年度影响因子为1.12,被引期刊数212多种,文献选出率0.96,已成为我国物理学领域有较大影响的学术刊物。

《发光学报》能够列入《EI》收录期刊,与我所各级领导的关心是分不开的。近几年来,《EI》中国全权代表钟似璇先生曾多次应我所邀请,到学报编辑部指导工作。特别是,在2008年5月28日,宣明所长会见了钟似璇先生:希望钟先生在学报办刊方面给予指导,使我所主办的学报能越办越好、水平越来越高。钟似璇先生对我所大力支持学术期刊发展的做法表示由衷的赞赏,肯定了学报编辑部为提高期刊的学术水平和影响力而做的努力,并对期刊发展提出了有针对性的改进意见。

《发光学报》能够进入《EI》,是国际社会对工作在发光学科研领域里的我国科学工作者学术水平的认可,是对长春光机所主办期刊的认可。《发光学报》成为《EI》源期刊后,将获得更好的办刊平台,为将《发光学报》办成有特色的精品期刊创造了良好的条件。