

多孔二氧化硅中 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递

阳 福 刘应亮* 容建华 张静娴 袁定胜 黄浪欢
(暨南大学化学系, 广州 510632)

摘要: 通过水热反应法, 获得了单掺和双掺 Eu^{3+} , Gd^{3+} 的多孔二氧化硅组装体, 研究了掺杂体系的光谱特性, 观察到 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递。分析了能量传递过程, 探讨了在多孔二氧化硅中 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递的机理, 其机理主要为电偶极-电偶极相互作用。

关键词: 多孔二氧化硅(P-SiO₂); 水热反应法; 稀土离子; 能量传递

中图分类号: O614.35 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)05-0643-04

Energy Transfer of $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ in P-SiO₂

YANG Fu LIU Ying-Liang* RONG Jian-Hua ZHANG Jing-Xian YUAN Ding-Sheng HUANG Lang-Huan
(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract: Eu^{3+} or Gd^{3+} doped P-SiO₂ and two ions co-doped P-SiO₂ were synthesized by hydrothermal method. Under the excitation of ultraviolet light the spectral behaviour and the composition dependence on luminescence properties of Eu^{3+} and Gd^{3+} in P-SiO₂ were studied. The energy transfer of $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ in P-SiO₂ was observed. Energy transfer process and mechanism are analysed, the mechanism of energy transfer from Gd^{3+} to Eu^{3+} is a resonant transfer, in which electric dipole-dipole interaction plays a leading role.

Key words: porous silica (P-SiO₂); hydrothermal method; rare earth ions; energy transfer

0 引言

关于稀土离子之间能量传递的研究一直以来是物理学家、化学家和材料学家关注的热点, 能量传递是提高发光效率的重要途径。 Gd^{3+} 是一个重要的稀土离子, 其光学跃迁发生在 4f 壳层内, 发射在紫外区。其第一激发态和基态能级间的能量差大于 30 000 cm^{-1} , 在三价稀土离子中最大, 能有效地吸收和传递能量, 因此可作为优良的激活剂和敏化剂^[1,2]。本文利用水热反应法制得掺 Eu^{3+} , Gd^{3+} 的多孔二氧化硅(P-SiO₂: Eu^{3+} , Gd^{3+}) 组装体, 研究了掺杂体系的荧光光谱, 观察到了 P-SiO₂ 中 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递现象。

1 实验部分

1.1 P-SiO₂ 的制备

以双亲性嵌段共聚物 Pluronic F127 为模板剂在酸性条件下制备 P-SiO₂; 整个制备过程如下: 将 1.0 g Pluronic F-127、2.3 g 无水乙醇和浓度为 0.3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液 0.54 g 混合, 搅拌均匀, 然后缓慢滴加 3.2 g 正硅酸乙酯(TEOS)。混合物在室温下搅拌 2 h, 60 $^{\circ}\text{C}$ 陈化 1 h 即制得凝胶, 再于 450 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h 去除模板并进一步凝胶化。

1.2 单掺和双掺 Eu^{3+} , Gd^{3+} 多孔二氧化硅的合成

先用 99.99% 的 Eu_2O_3 和 Gd_2O_3 配得浓度均为 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 按不同的

收稿日期: 2004-10-10。收修改稿日期: 2005-01-16。

广东省教育厅人才工程基金(No.Q02059), 广东省科技计划项目(No.2003C103018)和暨南大学团队项目资助。

*通讯联系人。E-mail: tliuyi@jnu.edu.cn

第一作者: 阳 福, 女, 27 岁, 硕士研究生; 研究方向: 环境材料与纳米材料。

掺杂比例在水热反应釜中与 P-SiO₂ 混合, 搅拌, 拧紧釜盖, 在 120 ℃ 左右反应数小时, 打开釜盖, 倾去溶液, 过滤并小心洗涤几次后烘干。置于快速升温管式炉中, 于 900 ℃ 灼烧数小时。

1.3 样品的结构表征和光谱测量

用 Hitachi-800 型透射电子显微镜观察样品形貌; 采用 D/MAX-3A X 射线衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 辐射源, $\lambda=0.15406$ nm, 扫描速度 $2^\circ(2\theta)\cdot\text{min}^{-1}$) 检测 P-SiO₂ 和组装体灼烧前后的晶体结构; 用美国 VARIAN 荧光分光光度计(150 W 氙灯作为光源)检测样品的激发和发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 P-SiO₂ 的形貌

以双亲性嵌段共聚物 Pluronic F127 为模板剂在酸性条件下合成的多孔二氧化硅具有有序的六角堆积结构, 其孔径约为 10~12 nm, 孔径分布比较集中(见图 1)。

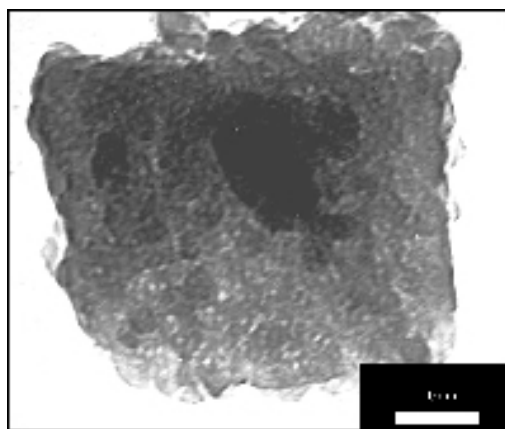


图 1 多孔二氧化硅的 TEM 图

Fig.1 TEM image of porous silica

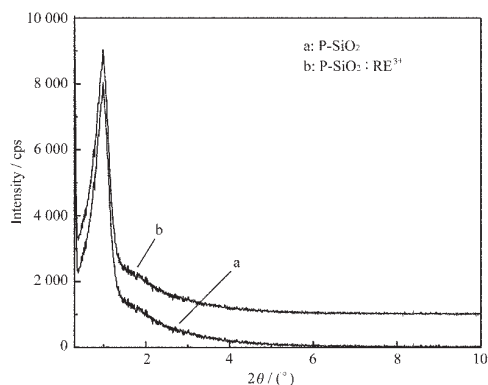


图 2 组装前后多孔二氧化硅的 X-ray 衍射图

Fig.2 XRD spectra of P-SiO₂ (a) before assembling; (b) calcined at 900 ℃ after assembling

2.2 结构表征

经 X 射线衍射分析 (图 2 所示), P-SiO₂ 为无定型结构, 稀土离子掺杂后高温灼烧并未引起样品多孔结构的变化。

2.3 荧光光谱

2.3.1 P-SiO₂ 中掺 Eu³⁺, Gd³⁺ 的荧光光谱

900 ℃ 灼烧后 P-SiO₂:Eu³⁺ 的激发和发射光谱示于图 3。根据多孔二氧化硅的模板合成机理^[3], 介孔二氧化硅孔道表面富含羟基和带负电荷的氧。高温灼烧后的 Eu³⁺ 与多孔二氧化硅孔道表面的氧负离子形成强配位作用, 故 260 nm 附近的激发宽峰是 O²⁻-Eu³⁺ 的电荷迁移带(见曲线 a)。由 Eu³⁺ 的发射光谱(曲线 b)可以看出, 560~720 nm 之间的锐线谱属于 Eu³⁺ 4f 组态内的跃迁发射, 主发射峰位于 614 nm(对应于 ⁵D₀ → ⁷F₂ 的跃迁)处, 且远强于 ⁵D₀ → ⁷F_J (J=1, 3, 4) 的跃迁发射, 表明 Eu³⁺ 在孔道中所取代格位的对称性低。一个最为显著的特点是, 组装体系中 Eu³⁺ 的 ⁵D₁, ⁵D₂, ⁵D₃ → ⁷F_J 发射即使在很低的掺杂浓度下均没有出现, 这是由于 SiO₂ 的声子能量较高, 为 1 100 cm⁻¹, 能够完全弥补 Eu³⁺ 中 ⁵D₁, ⁵D₂, ⁵D₃ 与 ⁵D₀ 之间的能隙产生多声子弛豫效应所致^[4,5]。因此, 通过这种方法制备的发光材料具有很好的单色性。

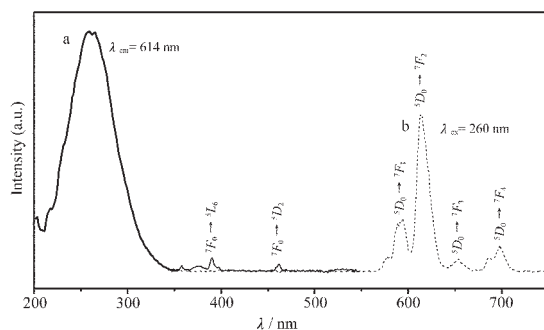


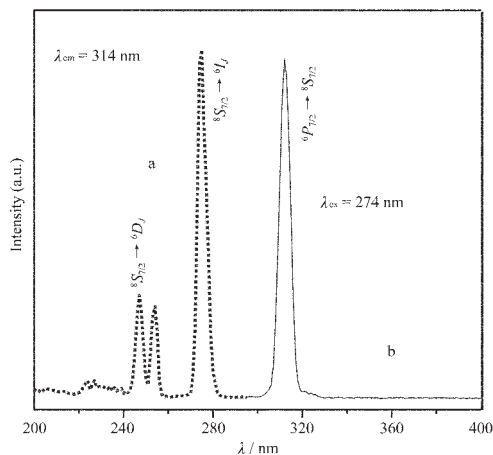
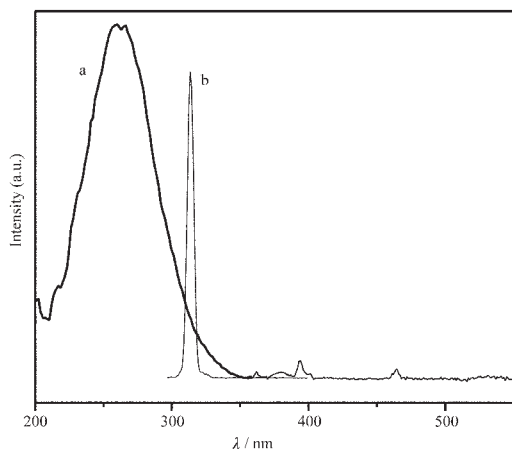
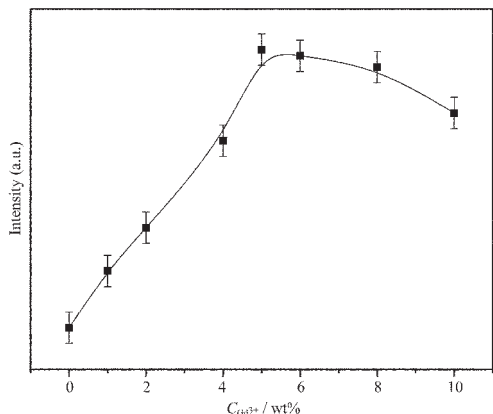
图 3 P-SiO₂:Eu³⁺ 的激发(a)和发射(b)光谱

Fig.3 Excitation (a) and emission (b) spectra of P-SiO₂:Eu³⁺

图 4 为 P-SiO₂:Gd³⁺ 的激发和发射光谱, 以 274 nm 为激发波长, Gd³⁺ 在 314 nm 处有一锐线发射, 对应于 ⁶P_{7/2} → ⁸S_{7/2} 的跃迁。

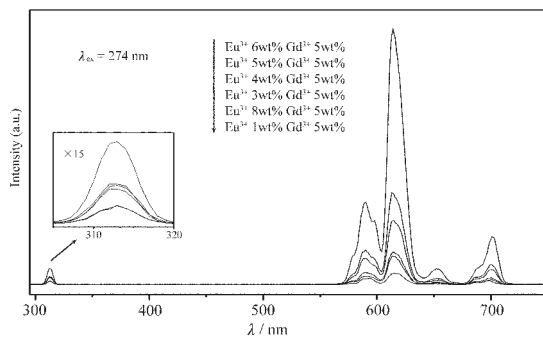
2.3.2 P-SiO₂:Eu³⁺, Gd³⁺ 的能量传递

由图 5 可以看出, Eu³⁺ 的激发光谱与 Gd³⁺ 的发射光谱存在重叠, 符合 Deter 能量传递的条件, 存在能量传递的可能性^[6]。固定 Eu³⁺ 的浓度, 改变 Gd³⁺ 的掺杂浓度, 体系的发射强度随浓度变化的关系示于图 6。实验固定 Eu³⁺ 的浓度为 3wt%, 随着 Gd³⁺ 掺杂

图4 P-SiO₂:Gd³⁺的激发(a)和发射(b)光谱Fig.4 Excitation(a) and emission(b) spectra of P-SiO₂:Gd³⁺图5 P-SiO₂中Eu³⁺的激发(a)和Gd³⁺的发射(b)光谱Fig.5 Excitation of P-SiO₂:Eu³⁺ (a) and emission spectra of P-SiO₂:Gd³⁺ (b)图6 Eu³⁺的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发射强度与Gd³⁺浓度变化的关系Fig.6 Luminescence intensity of Eu³⁺ as a function of Gd³⁺ concentration

浓度的增大, Eu³⁺的发光迅速增强, 当 Gd³⁺ 的浓度达到 5wt% 左右时达到最大值。由以上实验结果可以说明: P-SiO₂:Eu³⁺, Gd³⁺ 体系中 Gd³⁺ → Eu³⁺ 存在有效的能量传递。继续增大 Gd³⁺ 的浓度, Eu³⁺ 的发射强度反而开始降低, 这是由于 Gd³⁺ 自身浓度淬灭致使传递给 Eu³⁺ 的能量减少, 从而导致 Eu³⁺ 的发光强度降低。

固定 Gd³⁺ 的浓度为 5wt%, 改变 Eu³⁺ 的掺杂浓度 xwt% (x=0、1、2、3、4、5、6、8), 以 274 nm 为激发波长, 测得系列样品的发射光谱如图 7 所示。由图可见双掺样品中 Gd³⁺ 的发射很弱, 主要表现为 Eu³⁺ 的 $f \rightarrow f$ 跃迁的特征发射。同时, 随着 Eu³⁺ 掺杂浓度的增加, Gd³⁺ 的特征发射逐渐减弱, 而 Eu³⁺ 的特征发射逐渐增强, 表明 Gd³⁺ → Eu³⁺ 的能量传递增加。当 Gd³⁺ 的浓度固定在 5wt% 时, 以 Eu³⁺ 的发射而言, 最佳 Eu³⁺ 的掺杂浓度为 6wt%, 若继续增大 Eu³⁺ 的浓度, 则由于 Eu³⁺ 的自身浓度淬灭反而使发光强度下降。

图7 P-SiO₂:xwt% Eu³⁺, 4wt% Gd³⁺的发射光谱Fig.7 Emission spectra of P-SiO₂:Eu³⁺, Gd³⁺ (from top to bottom, x=6, 5, 4, 3, 8, 1)

依据能量传递效率的计算公式 $\eta = 1 - I_s / I_{s0}$ (I_s 和 I_{s0} 分别代表有、无 Eu³⁺ 受主存在时 Gd³⁺ 施主的发射强度)^[7], 当 Gd³⁺ 的浓度为 4wt%, Eu³⁺ 的掺杂浓度分别为 1wt%, 3wt%, 4wt%, 5wt%, 6wt% 时, Gd³⁺ → Eu³⁺ 的能量传递效率(%)分别为 39.1, 70.8, 74.3, 71.6, 86.5。

2.4 Gd³⁺ → Eu³⁺ 的能量传递过程和机理

Eu³⁺ 和 Gd³⁺ 的能级示意图如图 8 所示^[8]。Gd³⁺ 的激发态和基态能级差为 32 100 cm⁻¹, 与 Eu³⁺ 的 5H_J 激发态能级相匹配。在 274 nm 紫外光的激发下, Gd³⁺ 的 4f 电子从 ${}^8S_{7/2}$ 基态跃迁到 6I_J 激发态, 然后晶格弛豫到 6P_J 激发态, 以共振传递的方式将激发能量传递给 Eu³⁺ 的 5H_J 激发态, 并快速无辐射跃迁至 5D_0 能级, 经 5D_0 能级跃迁回到 7F 能级出现 Eu³⁺ 的 $f-f$ 锐线发射。

在以稀土离子为敏化剂和激活剂的体系中, 能

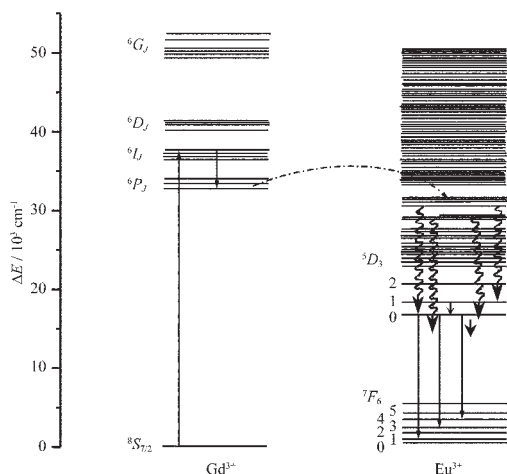


图 8 P-SiO₂ 中 Eu³⁺ 和 Gd³⁺ 的能级示意图以及能量传递过程

Fig.8 Schematic energy levels of Eu³⁺ and Gd³⁺ in P-SiO₂ and the processes of energy transfer

量传递的机理可能是载流子或激子扩散, 非辐射共振吸收和辐射再吸收三种途径^[9]。P-SiO₂ 的电导和光电导性能很差, 可排除借助于载流子扩散的能量传递机理。我们将 P-SiO₂:Eu³⁺ 和 P-SiO₂:Gd³⁺ 机械研磨混合均匀后, 用 274 nm 的紫外光激发, 发现混合前后 Eu³⁺ 和 Gd³⁺ 离子的特征发射强度均未发生变化, 而 Eu³⁺ 的发射远比相同离子掺杂浓度的 P-SiO₂:Eu³⁺, Gd³⁺ 组装体中的发光强度弱, 排除了辐射再吸收的

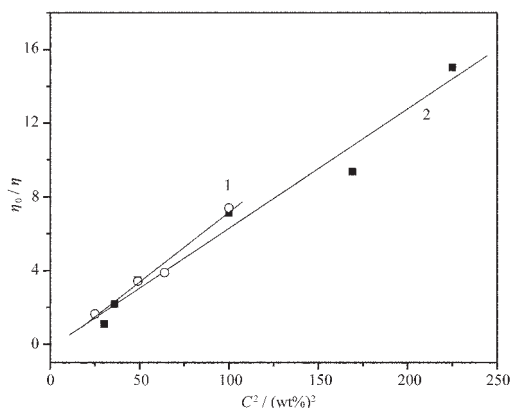


图 9 P-SiO₂ 中 η_0/η 与 C^2 的关系 $C_{\text{Gd}^{3+}}=4\text{wt}\%$ (1), $C_{\text{Gd}^{3+}}=5\text{wt}\%$ (2)

Fig.9 Relation of η_0/η and C^2 in P-SiO₂ $C_{\text{Gd}^{3+}}=4\text{wt}\%$ (1), $C_{\text{Gd}^{3+}}=5\text{wt}\%$ (2)

传递机理。故 Gd³⁺ 和 Eu³⁺ 之间能量传递的方式为电多极相互作用。

Reisfeld^[12] 研究指出, 敏化剂的发光效率之比 (η_0/η) 和激活剂与敏化剂质量百分浓度之和 C ($C=C_{\text{Gd}^{3+}}+C_{\text{Eu}^{3+}}$) 存在线性关系。即: $\eta_0/\eta \propto C^{n/3}$ ($\eta_0 \gg \eta$), $n=6, 8, 10$ 时代表电偶极-电偶极, 电偶极-电四极, 电四极-电四极相互作用。假设体系的 $n=6$, 此时 $\eta_0/\eta \propto C^2$, 作 $\eta_0/\eta \sim C^2$ 曲线 (见图 9), 得两条直线, 假设是正确的, 说明此时 P-SiO₂ 中 Gd³⁺ $\rightarrow$ Eu³⁺ 的能量传递是电偶极-电偶极相互作用所致。

3 结 论

本文利用水热反应法, 将 Eu³⁺ 和 Gd³⁺ 掺入 P-SiO₂, 研究了单掺和双掺体系的荧光光谱。首次观察到 P-SiO₂ 中 Gd³⁺ $\rightarrow$ Eu³⁺ 的能量传递, 研究表明, Gd³⁺ $\rightarrow$ Eu³⁺ 的能量传递机理是非辐射共振吸收的结果。实验发现, P-SiO₂ 中 Eu³⁺ 的发光具有很好的单色性, 为发光效率高、单色性好的红色发光材料的制备提供了一种切实可行的方法。

参考文献:

- [1] JIA Zhi-Hong(贾志宏), LI Hong(李 站), YE Ze-Ren(叶泽人), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(Chemical Journal of Chinese University), **2002**, **23**(3):349~352
- [2] Boszea E J, Hirata G A, Shea-Rohwer I E, et al. *J. Lumin.*, **2003**, **104**:47~54
- [3] Grosso D, Balkenende A R, Albouy P A, et al. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**:1848~1856
- [4] Yu M, Lin J, Wang Z, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**:2224~2231
- [5] Kerner R, Palchik O, Gedanken A. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**:1413~1419
- [6] Dexter D L. *J. Chem. Phys.*, **1953**, **21**(5):836~842
- [7] Wegh R T, Donker H, Oskam K D, et al. *J. Lumin.*, **1999**, **82**:93~104
- [8] HUANG Xiao-Hua(黄晓华), TU Kun-Gang(屠昆岗), GUO Feng-Yu(郭凤瑜). *Xitu Xuebao*(Rare Earth), **1996**, **17**(6):37~40
- [9] Reisfeld R, Greenberg E, Velapold R. *J. Chem. Phys.*, **1972**, **53**:1698~1703