

FLS980 稳态瞬态荧光光谱仪在测试稀土离子能量传递中的应用

稀土就是化学元素周期表中镧系元素，共 17 种，称为稀土元素，简称稀土。稀土离子的一般电子构型是 $(Xe)(4f)^n(5s)^2(5p)^6$ ，它的发光来源于其未填满的 4f 电子的跃迁。稀土离子丰富的能级和它们电子的跃迁特性，使稀土发光材料在光致发光、电致发光、阴极射线发光和 X 射线发光等方面获得重要而广泛的应用，稀土发光材料的研究也随之成为发光材料研究的重点和前沿。

稀土离子作为激活剂、敏化剂的稀土掺杂发光材料目前研究应用的最多。多数稀土离子可作为激活离子，如 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Dy^{3+} ，产生较强荧光，其中 Eu^{3+} 是常见的红色发光材料的激活离子， Tb^{3+} 是常见的绿色发光材料的激活离子。 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的能级结构很丰富，通常只研究他们的稳态荧光光谱和单波长下的寿命衰减谱。通过时间分辨发射谱（TRES）研究稀土离子从基态到激发态的瞬间变化过程有重要的意义，特别是稀土离子能量传递过程。

爱丁堡 FLS980 稳态瞬态荧光光谱仪，改进的氙灯实现光的更好的聚焦，具有较高的灵敏度；60W 微秒脉冲氙灯，连续可调是理想的磷光寿命测试光源；基于单光子技术的检测器，具有较高的灵敏度，检测器可扩展。因此 FLS980 是进行稳态荧光光谱测试、荧光寿命测试、时间分辨测试的理想选择。



天美（中国）科学仪器有限公司
TECHCOMP (CHINA) LTD.

中国北京朝阳区天畅园 7 号楼 100107
TEL:010-64010651
FAX:010-64060202

样品编号：1,2,3,4,5。其中 1 号单掺稀土离子 Tb^{3+} , 5 号样品单掺稀土离子 Eu^{3+} 。2,3,4 号样品共掺稀土离子 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 。

- **稳态测试**：稳态测试使用 450W 连续氙灯光源进行激发。

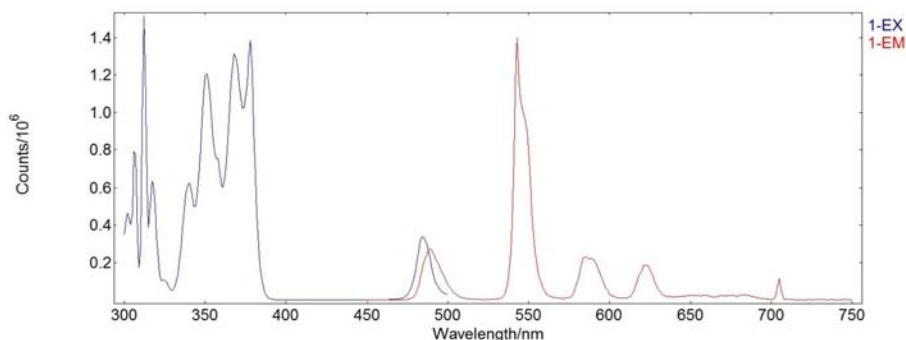


图 1.1 1 号样品荧光激发谱 ($\lambda_{em}=544nm$) 和荧光发射谱 ($\lambda_{ex}=352nm$)

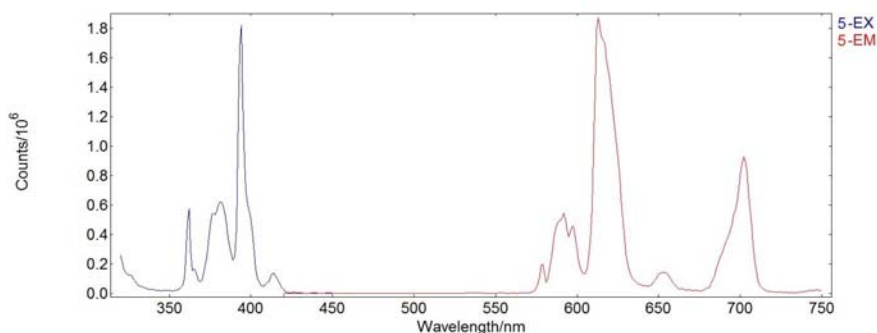


图 1.2 5 号样品的荧光激发 ($\lambda_{em}=613nm$) 和发射谱($\lambda_{ex}=395nm$)

【结果与讨论】：

1 号样品掺杂稀土离子 Tb^{3+} 主最佳发射 544nm。5 号样品掺杂稀土离子 Eu^{3+} 最佳发射在 613nm。

1 号和 5 号样品激发光谱在 300-450nm 有交叉区域，说明 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 可能发生能量传递。为了进一步验证能量传递，对该系列样品进行荧光寿命和时间分辨测试。

- **荧光寿命测试**：激发光源 60W 脉冲氙灯。

天美（中国）科学仪器有限公司
TECHCOMP (CHINA) LTD.

中国北京朝阳区天畅园 7 号楼 100107
TEL:010-64010651
FAX:010-64060202

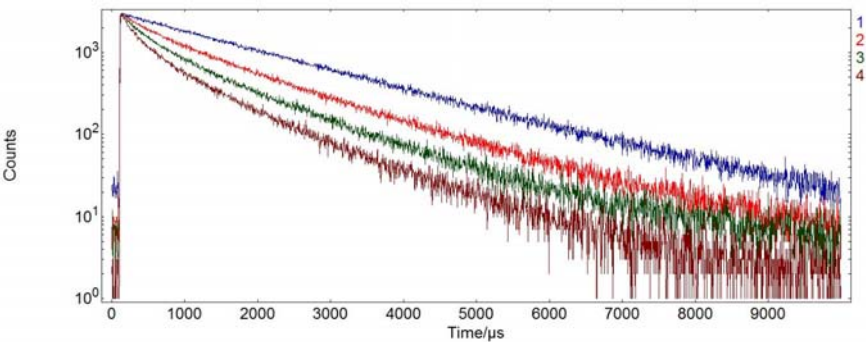


图 2.1 1-4 号样品的寿命衰减谱图 (λ_{ex} =352nm , λ_{em} =544nm)

【结果与讨论】：

FLS980 寿命处理软件拟合得出寿命值 (ms)				
	1	2	3	4
Tb ³⁺	1.833	1.528	1.340	1.165
		0.474	0.401	0.323

从 2.1 图中可以看出当 Tb³⁺掺杂浓度不变时，随着 Eu³⁺掺杂浓度的增加，1-4 号样品中 Tb³⁺的寿命衰减逐渐加快。对于没有掺杂 Eu³⁺的 1 号样品，寿命衰减曲线几乎是单指数的，通过寿命处理软件拟合得到寿命值 τ =1.833ms。随着 Eu³⁺掺杂浓度增加 2-4 号样品衰减曲线衰减速率逐渐增大，并且变成非指数衰减。非指数的衰减是由于分布在 Tb³⁺周围的 Eu³⁺浓度增大产生气体无辐射能力变化。寿命衰减谱图进一步证明了 Tb³⁺离子作为敏化剂能够有效地把能量传递给 Eu³⁺离子，能量传递方式无辐射能量传递。

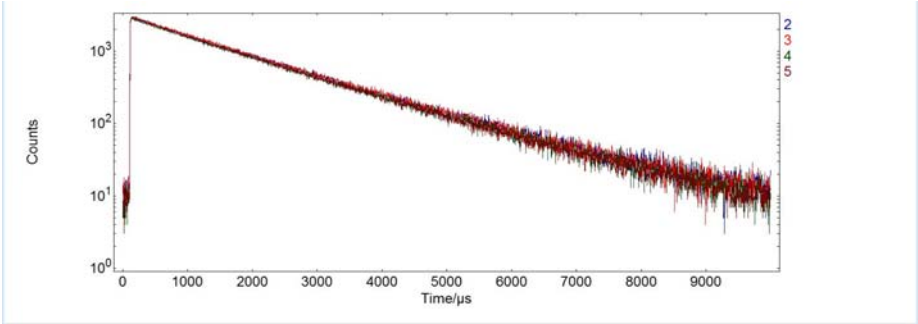


图 2.2 2-5 号样品的寿命衰减谱图(λ_{ex} =395nm , λ_{em} =613nm)

天美（中国）科学仪器有限公司
TECHCOMP (CHINA) LTD.

中国北京朝阳区天畅园 7 号楼 100107
TEL:010-64010651
FAX:010-64060202

【结果与讨论】：

FLS980 寿命处理软件一级拟合得出寿命值 (ms)				
Eu ³⁺	2	3	4	5
	1.589	1.548	1.542	1.542

从 2.2 图中可以看出当 Tb³⁺掺杂浓度不变时，随着 Eu³⁺掺杂浓度的增加，2-5 号样品 Eu³⁺荧光寿命几乎不变化，这符合待测样品的特征，Eu³⁺做为受体离子存在，不传递能量。

- **时间分辨测试：**激发光源 60W 脉冲氙灯。

测试条件 $\lambda_{\text{ex}}=352\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}}=450\text{-}750\text{nm}$, $\Delta\lambda=30\text{nm}$ 。Time Range:10ms ,Chanel:2000 ,Stop

Condition: Time(s) : 120 Seconds , LampTrigger Delay: 0.100 , 12000 sweeps at 100Hz

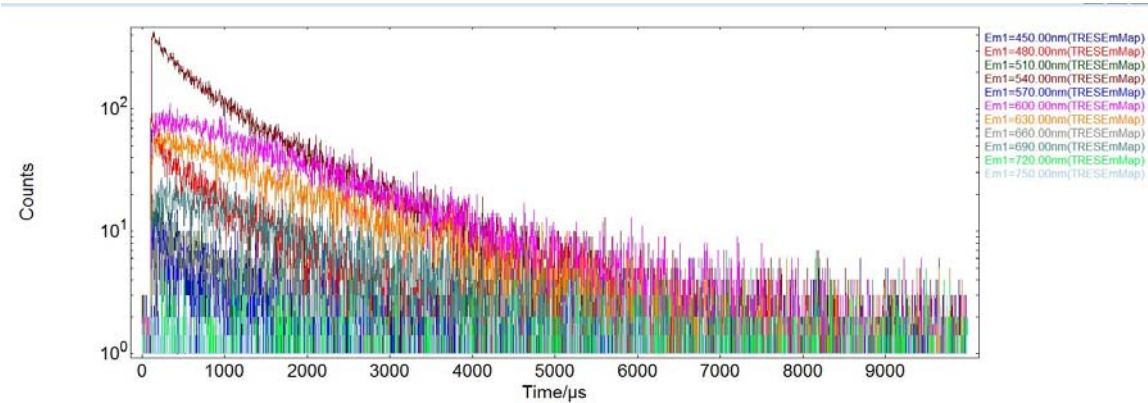


图 3.1 3 号样品的时间分辨发射谱的不同波长下的寿命衰减图

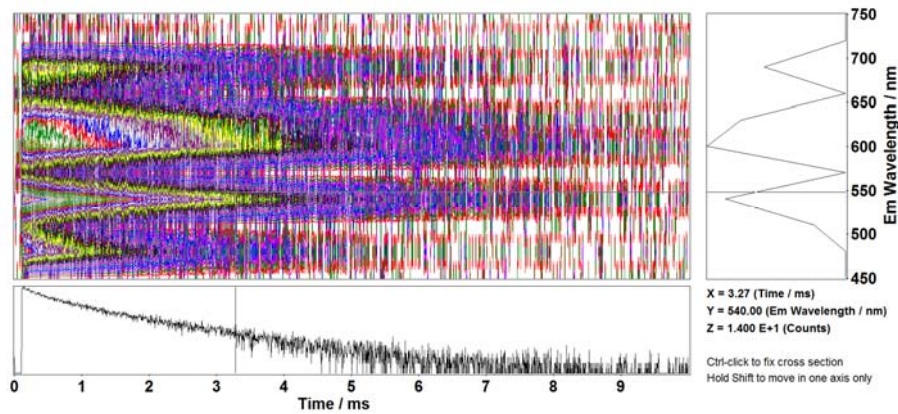


图 3.2: 3 号样品的时间分辨发射谱的三维平面图，右图是的稳态发射谱，下图是 $\lambda=540\text{nm}$ 的寿命衰减谱

天美（中国）科学仪器有限公司
TECHCOMP (CHINA) LTD.

中国北京朝阳区天畅园 7 号楼 100107
TEL:010-64010651
FAX:010-64060202

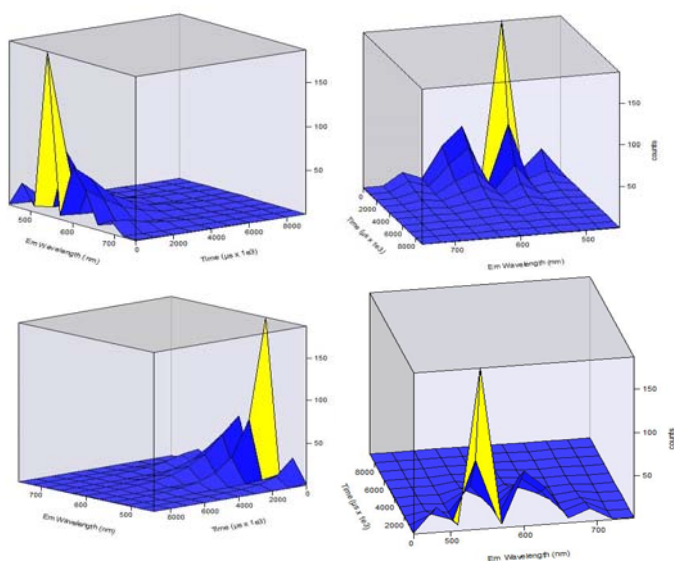


图 3.3 3 号样品时间分辨发射三维谱

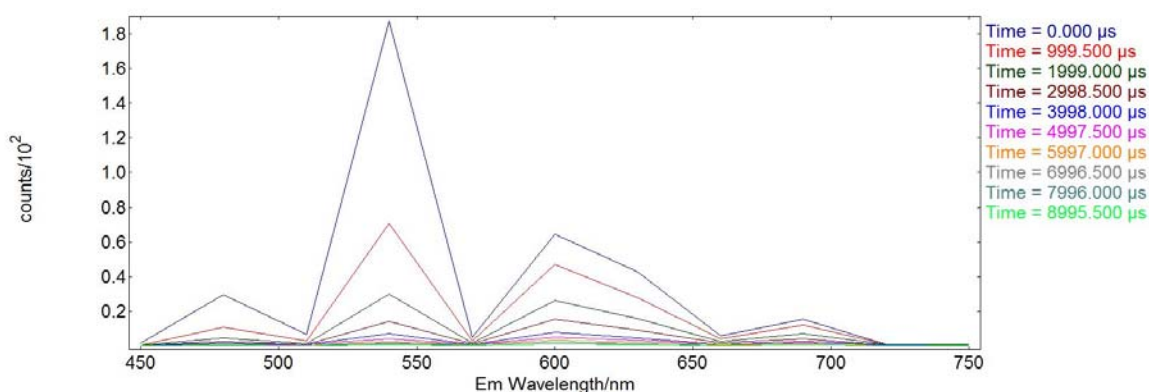


图 3.4 3 号样品 TRES 切片得到的时间分辨的光谱

【结果与讨论】：

FLS980 进行时间分辨发射谱的测试，可以观察三维谱（各个方向可旋转观察），设定条件下波长的寿命衰减谱，对时间分辨发射三维谱做切片，可以得到时间分辨的光谱。

图 3.4 所示为不同时间下的荧光发射谱，从图中可以看出当时间从 $t=0\mu\text{s}$ 到 $t=999.5\mu\text{s}$ ， Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的发射谱强度都降低了，但是 Tb^{3+} 降低的较多，这是因为 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 发生了能量传递，之后随着衰减时间的增加， Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 荧光强度都在降低，当 $t=8995.5\mu\text{s}$ 时几乎降为 0。这是由于离子本身的荧光衰减。

天美（中国）科学仪器有限公司
TECHCOMP (CHINA) LTD.

中国北京朝阳区天畅园 7 号楼 100107
TEL:010-64010651
FAX:010-64060202

● 总结：

荧光寿命是研究荧光团和器所处的微环境相互作用的有力工具，环境的作用会加快自然衰减的过程。本文采用爱丁堡 FLS980 稳态瞬态荧光光谱仪，研究 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 能量传递 ($\lambda_{ex}=352nm$ ， $\lambda_{em}=544nm$)。当 Tb^{3+} 掺杂浓度不变时，随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加，寿命衰减谱荧光寿命值的变化和时间分辨发射谱的数据证明了 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 可以发生能量传递。

研究时间分辨谱，对分析样品的发光中心具有重要意义。爱丁堡 FLS980 进行稀土离子能量传递具有的优势：

(1) FLS980 是一款计算机控制的荧光光谱仪，改进的氙灯光源，对光更好的收集和聚焦，实现了稳态光源更高的能量。

(2) $\mu F2$ 微秒闪光灯，最大闪烁频率 100Hz，测试范围 $\mu s-s$ ，是进行磷光寿命测试的理想光源。

(3) 标准荧光寿命处理软件，操作简单，数据分析功能强大，瞬间就能得到拟合结果，拟合数据准确，数据可以导出。

(4) FLS980 可进行时间分辨发射谱和时间分辨激发谱的测试，在预设的激发和发射范围内进行一系列衰减测试，对于研究稀土离子这种具有较多发光中心的样品有重要意义。