

Synthesis and Luminescence Properties of Rare Earth(Eu^{3+} , Tb^{3+} , La^{3+}) Organic Complexes

Yan Chen¹, Le Zhang¹, Peng-de Han¹, Li-xi Wang¹, Qi-tu Zhang^{1,2}

¹ College of Material s Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

² Jiangsu Provincial Key Laboratory of New Material s of Inorganic and Its Composites,

Nanjing University of Technology, Nanjing 21000, China

Email: daisy-825@163.com

Abstract: Series of rare earth complexes with MAA and phen, $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MAA})_3\text{phen}$ and $\text{Eu}_{0.3x}\text{Tb}_{0.7x}\text{La}_y(\text{MAA})_3\text{phen}$, were synthesized and identified by FTIR, TG-DSC, UV spectra and photoluminescence spectra(PL). The results showed that the luminescent intensity of Eu^{3+} in $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MAA})_3\text{phen}$ increased as the content of Tb^{3+} ions increased and when $x=0.7$, the fluorescence intensity reached the maximal value. In the complexes of $\text{Eu}_{0.3x}\text{Tb}_{0.7x}\text{La}_y(\text{MAA})_3\text{phen}$, the addition of La^{3+} could improve the fluorescence intensity of Eu^{3+} as well as reduce the amount of Eu and Tb. The fluorescence intensity is two times bigger than that of the complexes without La^{3+} when $y=0.5$. It is found that the probability of $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ transition of Tb^{3+} ion was enhanced with the addition of La^{3+} , the reason and the application prospect of this phenomenon were discussed.

Keywords: rare earth; complexes; luminescence intensity

稀土（铕、铽、镧）有机配合物的合成及其发光性能研究*

陈雁¹, 张乐¹, 韩朋德¹, 王丽熙¹, 张其土^{1,2}

¹ 南京工业大学, 材料科学与工程学院, 江苏 南京, 210009

² 南京工业大学, 江苏省无机及其复合新材料重点实验室, 江苏 南京, 210009

Email: daisy-825@163.com

摘要: 以甲基丙烯酸(MAA)为第一配体、邻菲罗啉(phen)为第二配体, 分别制备了 $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MAA})_3\text{phen}$ 以及 $\text{Eu}_{0.3x}\text{Tb}_{0.7x}\text{La}_y(\text{MAA})_3\text{phen}$ 系列配合物。通过红外光谱、紫外吸收光谱、热分析和荧光光谱对稀土有机配合物的结构、热稳定性以及发光性能进行了研究。结果表明, 双掺配合物中配体和 Tb^{3+} 都可以将吸收的能量传递给 Eu^{3+} , 增强了 Eu^{3+} 的特征发射峰强度, $x=0.7$ 时, 配合物的荧光强度达到最大。三掺配合物中, $y=0.5$ 时配合物荧光强度最大, 为未加入镧时的 2 倍, 加入 La^{3+} 可以有效提高配合物的强度, 同可以减少 Eu、Tb 的用量, 降低成本。加入不同量的 La^{3+} , Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ 跃迁发射峰强度得到了提高, 探讨了强度提高的原因以及这一现象的应用前景。

关键词: 稀土; 配合物; 荧光强度

1 引言

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2007724)

通讯作者: 张其土

作者简介: 陈雁 (1986-), 女, 江苏苏州人, 在读硕士, 师承张其土教授, 从事功能材料研究。

近年来, 利用稀土多核配合物来制备荧光材料和温敏材料^[1-2]的研究越来越受多。尤其是在有机电致发光 (OEL) 材料中, 红色发光材料最为薄弱, 铕配合物因其具有单色性好, 发光强度高的优点而成为研究的热点^[3]。为了提高铕配合物的发光强度, 通常采用

的方法是利用稀土离子间的共发光效应,引入第二种稀土离子,通过分子内能量传递提高其发光强度[4-6]。在已有的报道中,用来敏化 Eu^{3+} 发光的稀土离子主要有 Tb^{3+} 、 Gd^{3+} 、 La^{3+} 和 Y^{3+} 等^[7-11]。其中, Tb^{3+} 与 Eu^{3+} 的离子半径最为接近,能量传递效率较高,从而能够提高铕的发光强度^[12]。另外,非荧光性的稀土离子 Gd^{3+} 、 La^{3+} 和 Y^{3+} 可以将吸收的能量通过氧桥或者氮桥传递给铕而敏化其发光。单独利用 Tb^{3+} 或者非荧光性稀土离子的报道已有很多,但同时使用这两种离子的研究较少^[2]。利用价格低廉的非荧光性稀土离子取代一部分价格昂贵的 Eu 和 Tb,可以大大降低成本。

本文分别制备了 $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MAA})_3\text{phen}$ 以及 $\text{Eu}_{0.3x}\text{Tb}_{0.7x}\text{La}_y(\text{MAA})_3\text{phen}$ 系列配合物,研究了加入 Tb^{3+} 以及同时加入铽和镧时对 Eu^{3+} 发光性能的影响。

2 实验部分

2.1 实验原料

Eu_2O_3 、 Tb_4O_7 、 La_2O_3 (纯度大于 99.99%),阜宁稀土实业有限公司; α -甲基丙烯酸(化学纯)、邻菲罗啉(分析纯),双氧水(分析纯)国药试剂。

2.2 配合物的合成

用 6 mol/L 的浓盐酸溶解稀土氧化物,蒸至近干除去过量的盐酸,加入蒸馏水稀释溶解再加热蒸干,如此反复三次,制得 $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,冷却后用无水乙醇溶解,转移至容量瓶定容待用。

按照 $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MAA})_3\text{phen}$ 式理论计量(其中, x 分别取 0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9),移取 30 ml NH_4MAA 至三口烧瓶中,在搅拌下滴入等量的稀土氯化物的乙醇溶液,滴加完毕后,调节溶液的 pH 值至 6~7,产生白色沉淀,搅拌半个小时后,滴入 30 ml phen 的乙醇溶液,滴加完毕后继续搅拌 1~2 小时,反应结束,静置陈化 24 h,抽滤,用无水乙醇洗涤至无氯离子,80 °C 干燥 2 h,然后置于干燥器中保存。

在 Eu-Tb-La-MAA-phen 的样品中,保持荧光强度最大时的 Eu:Tb,加入不同比例的 La^{3+} 。

2.3 测试与表征

红外光谱采用 NICOLET5700 型红外光谱仪。紫外吸收光谱采用岛津 UV-3101PC 型紫外-可见分光光度计测定,以无水乙醇为溶剂,扫描范围 200-400 nm。荧光光谱采用日本岛津 F-4500 型荧光光谱仪,入射和出射狭缝均为 2.5 nm。

归属	$\nu\text{O} \cdots \text{H}$	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu_{\text{as}}(-\text{COO}-)$	$\nu_{\text{s}}(-\text{COO}-)$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\delta\text{C}-\text{N}$
MAA	2450-3280	1700			1633		
phen	3408				1644	1590	851,740
NH_4MAA	3236		1527	1468	1641		
$\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{phen}$	3448		1529	1427	1647	1562	848,729
$\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}(\text{MAA})_3\text{phen}$	3444		1529	1433	1647	1581	848,726
$\text{Eu}_{0.3}\text{Tb}_{0.7}(\text{MAA})_3\text{phen}$	3452		1530	1427	1646	1563	848,729
$\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{MAA})_3\text{phen}$	3448		1531	1430	1645	1565	847,728
$\text{Eu}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}(\text{MAA})_3\text{phen}$	3451		1531	1428	1645	1565	847,729
$\text{Eu}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}(\text{MAA})_3\text{phen}$	3452		1535	1440	1646	1562	847,727

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

采用 KBr 压片,测试 $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MAA})_3\text{phen}$ 在 400~4000 cm^{-1} 范围内的红外吸收光谱,由于系列配合物的红外谱图吸收峰的位置基本一致,图 1 中仅给出了 $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{MAA})_3\text{phen}$ 的红外谱图,表 1 给出了具体吸收峰的位置。羧酸原本在 1700 cm^{-1} 处的特征峰在配合

物的红外谱图中消失,在 1529 cm^{-1} 和 1427 cm^{-1} 附近出现了羧酸根($-\text{COO}^-$)特征的反对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}-)$ 和对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}-)$,表明羧酸与稀土离子配位。另外, C-H 键的振动吸收峰从 740 cm^{-1} 红移至 730 cm^{-1} 左右,面外弯曲振动 $\nu_{\text{rC-H}}$ 由 850 cm^{-1} 变为 845 cm^{-1} 。C=N 键的特征峰从 1587 cm^{-1} 移动到了 1546 cm^{-1} ,表明 phen 与稀土离子配位而引起了吸收峰红移。另外,在低频段区, 415 cm^{-1} 和 561 cm^{-1} 附近

出现了 Eu-O 和 Tb-O 的振动吸收峰, 进一步说明稀土离子与配体进行了配位。在 $3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 内出现一个较大的宽峰, 证明配合物中有水存在。

将各个配合物与甲基丙烯酸胺的红外数据进行对比, 发现甲基丙烯酸胺中 $V_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $V_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的吸收峰分别从 1527 cm^{-1} 、 1468 cm^{-1} 移动到了配合物中的 1530 cm^{-1} 和 1430 cm^{-1} , $\Delta V_{\text{as-s}}$ 从 121 减小到了 100。所以, 羧基与稀土离子可能是以双齿螯合的方式进行配位^[13]。

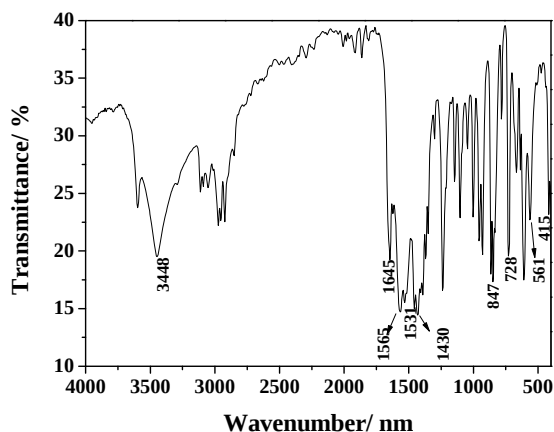


Fig. 1 FTIR spectra of $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{MAA})_3\text{phen}$

图 1 $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{MAA})_3\text{phen}$ 的红外光谱

Table 1 Attribution of FTIR peaks(cm^{-1}) of the ligands and complexes

表 1 配体与配合物的红外特征峰 (cm^{-1}) 归属

3.2 紫外吸收光谱分析

以无水乙醇为溶剂分别测试了配体及配合物在 $200\text{--}400\text{ nm}$ 范围的紫外吸收光谱, 样品浓度约为 10^{-5} g/l , 如图 2 (a)、(b)所示。

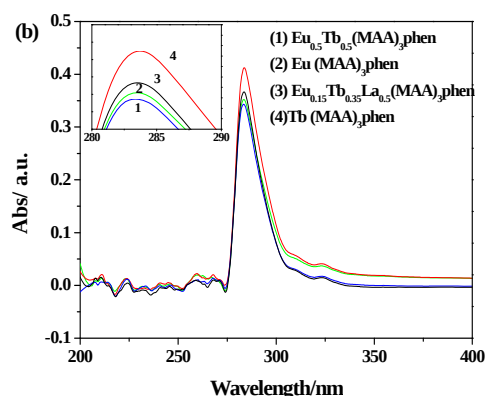
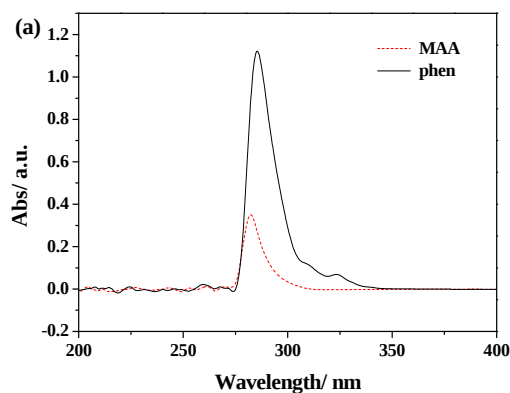


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of the ligands(a) and complexes(b)

图 2 配体(a)和配合物(b)的紫外吸收光谱

配体与配合物在紫外区都有较强的吸收, 配体 MAA 和 phen 的紫外吸收峰与有机配合物的吸收峰有差异, 由于稀土离子本身的紫外吸收很弱, 配体在与稀土离子配位后的吸收峰发生了位移并叠加形成了稀土离子有机配合物的特征发射峰^[5], 这表明配体 MAA 和 phen 与稀土离子成键, 配体可将吸收的能量传递给稀土离子。另外, 所有配合物的紫外吸收峰的峰形都比较类似, 峰位移动在 1 nm 左右, 这表明稀土有机配合物的吸收波长仅与配体有关, 与稀土中心离子无关。且配合物的能量主要来自于 phen 的吸收。

3.3 热分析

从图 3 中可以看出: 样品在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下没有明显的失重, 说明它在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下是稳定的, 并且在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近没有出现明显的吸热峰, 这说明实验样品中吸附水、结晶水含量较少。在 $282.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $444.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现了两个吸热峰, 同时伴随两个连续的失重过程, 分别是配体邻菲罗啉和甲基丙烯酸分解产生的。在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时分解完全, 残留物为稀土的氧化物。TG 曲线表明配合物具有较好的热稳定性。

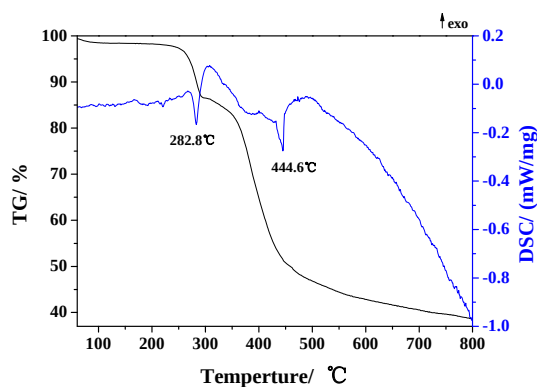
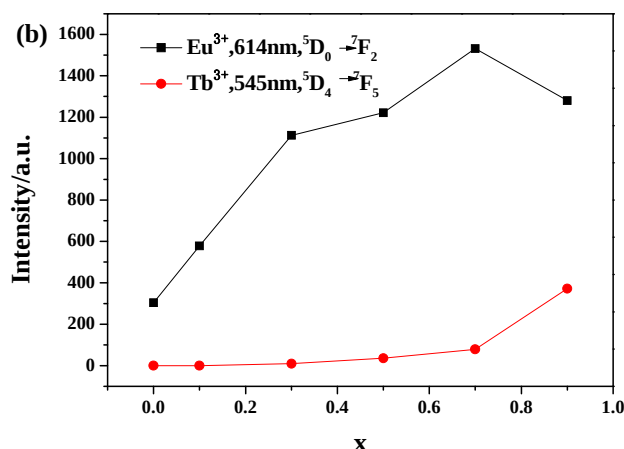
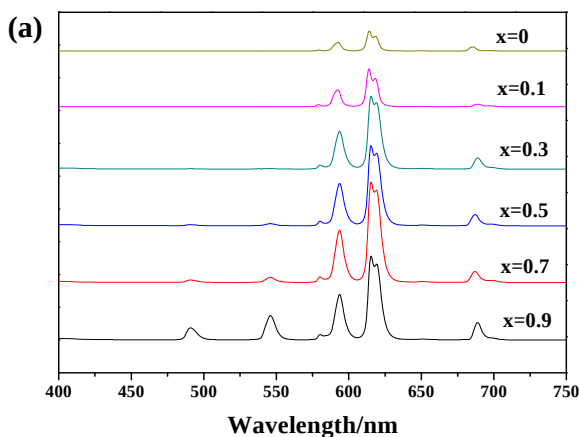


Fig.3 TG-DSC cruve of complexes

图 3 配合物的热分析曲线

3.4 荧光光谱分析

图 4(a)是 $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MAA})_3\text{phen}$ 的荧光发射光谱。它们的激发波长都在 $\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$ 左右。614 nm 和 595 nm 处的发射峰分别对应于铕的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 辐射跃迁。545 nm 和 492 nm 的发射峰分别对应于铽的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 跃迁。所以，双掺配合物的发射光谱中的特征发射峰为两个单掺离子特征峰的叠加，峰的位置几乎没有变化。图 4(b)所示为铕的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁发射峰强度以及铽的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁发射峰强度值与配合物中 Tb^{3+} 的含量的关系。由图中可看出，在 $x < 0.7$ 时， Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁发射峰强度随 Tb^{3+} 含量的增加而增大；在 $x = 0.7$ 时达到最大，约为纯铕配合物的 5 倍； $x > 0.7$ 时发射峰强度降低，这是由于 Eu^{3+} 在配合物中的浓度较低造成的，但是其荧光强度仍然远大于纯铕配合物的荧光强度。其中，具有强荧光发射能力的 Tb^{3+} ，其 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁发射峰强度在双掺配合物中却很低，在 $x < 0.5$ 时几乎观察不到。这是由于 Tb^{3+} 将吸收的能量传递给了 Eu^{3+} ，对其产生敏化作用。根据 Forster 和 Dexter^[14] 的传能机理，由于铽的发射曲线与铕的吸收曲线有重合的部分，所以 Tb^{3+} 可以通过非辐射传能，将能量传递给 Eu^{3+} ，从而敏化 Eu^{3+} 发光。另外，甲基丙烯酸的重态能级为 24830 cm^{-1} 左右，邻菲罗啉的重态能级为 22132 cm^{-1} ，均高于 Tb^{3+} (20450 cm^{-1}) 和 Eu^{3+} (17430 cm^{-1}) 的最低激发态能级。且 Tb^{3+} 的能级与配体更加匹配，从而能够更有效的吸收能量并传递给 Eu^{3+} 。

Fig 4 (a) Emission spectra of $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MAA})_3\text{phen}$ (b) The dependence of the fluorescence intensity of Eu^{3+} at 614 nm and Tb^{3+} at 545 nm on the ratio of $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 图4 (a) $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MAA})_3\text{phen}$ 的荧光发射光谱(b) 配合物中 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 特征跃迁发射峰强度随 x 值的变化

保持 $\text{Eu}:\text{Tb}=3:7$ 不变，制备 $\text{Eu}_{0.3x}\text{Tb}_{0.7x}\text{La}_y(\text{MAA})_3\text{phen}$ ($y=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 系列配合物，研究掺入不同量 La^{3+} 对荧光性能的影响。图 5 是配合物 $\text{Eu}_{0.3x}\text{Tb}_{0.7x}\text{La}_y(\text{MAA})_3\text{phen}$ 的发射光谱。它们的激发波长为 $\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$ 。表 2 列出了不同掺杂比例时，铽在 545 nm 处的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 的跃迁发射峰强度和铕在 614 nm 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁发射峰强度以及他们的比值。

由图 5 中可以看出，掺入不同比例的 La^{3+} ，并没有改变双掺配合物时的特征峰位置，主发射峰为 Eu^{3+} 在 614 nm 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁。从表 2 的数据可以发现，铕和铽的跃迁发射峰强度均随 La^{3+} 量的增加而先增加后减小。在 $y=0.5$ 时，铕的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁发射峰强度最大，且为未掺镧时的两倍。这主要是因为 La^{3+} 具有稳定的电子结构，激发态能级很高，无法将与之相连的配体所吸收的能量以辐射跃迁的形式消耗掉，而将其通过羧基氧桥或氮桥传递给了与同一配体相连的 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 。当 La^{3+} 含量继续增大时，配合物的荧光强度降低，这可能与稀土离子的磁性有关。稀土离子顺磁性越强，有机配体单重态 S_1 的荧光寿命越短，即 $S_1 \rightarrow T_1$ (配体三重态) 的速度常数增大，使得配体向稀土离子的能量传递总速度增大，而 La^{3+} 属于抗磁性离子，所以在 La^{3+} 离子含量较多时，能量传递速率降低而对荧光强度产生影响^[15]。所以在合成 $\text{Eu}-\text{Tb}(3:7)$ 配合物时加入适当比例的 La^{3+} 离子后，能够进一步增强荧光强度，减少价格昂贵的 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的用量，降低

成本。

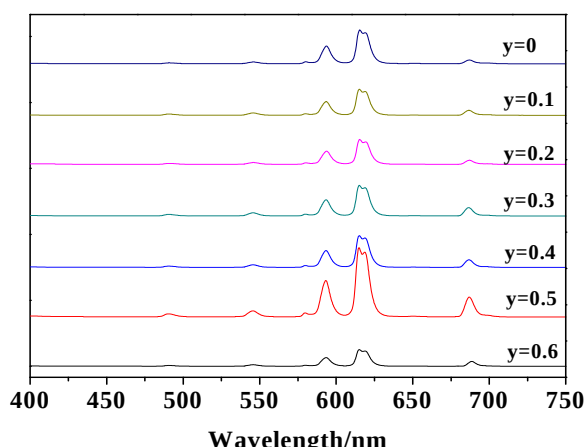


Fig 5 Emission spectra of $\text{Eu}_{0.3x}\text{Tb}_{0.7x}\text{La}_y(\text{MAA})_3\text{phen}$

图 5 $\text{Eu}_{0.3x}\text{Tb}_{0.7x}\text{La}_y(\text{MAA})_3\text{phen}$ 的荧光发射光谱

Table 2 PL intensity (I_1, I_2) of Tb and Eu of

$\text{Eu}_{0.3x}\text{Tb}_{0.7x}\text{La}_y(\text{MAA})_3\text{phen}$ and I_1/I_2

表2 $\text{Eu}_{0.3x}\text{Tb}_{0.7x}\text{La}_y(\text{MAA})_3\text{phen}$ 配合物中 Tb 和 Eu 的跃迁特征峰强度 (I_1, I_2) 及其比值

La^{3+} 掺杂量	I_1	I_2	I_1/I_2
	$\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5)$	$\text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$	
0	78.29	1532	0.051
10%	109.3	1188	0.092
20%	82.34	1129	0.073
30%	147.5	1396	0.106
40%	123.8	1452	0.085
50%	281	3155	0.089
60%	71.13	761.9	0.093

另外, 掺入不同量的 La^{3+} 时, 铽的跃迁发射峰强度均大于未掺镧时的强度。这是由于 Tb^{3+} 的三重态能级与配体更匹配, 且在配合物 $\text{Eu}_{0.3x}\text{Tb}_{0.7x}\text{La}_y(\text{MAA})_3\text{phen}$ 中 Tb^{3+} 含量较多, 所以与镧相连的配体所吸收的能量通过氧桥或氮桥向 Tb^{3+} 传递的几率更大。所以, 掺入不同量的 La^{3+} 后, 铽的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁发射峰强度增加。这也为今后研究铕铽离子能够在同一化合物中独立发出其特征光, 制备颜色可调的 OEL 器件提供了条件^[6]。

4 结论

本文成功合成了 $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MAA})_3\text{phen}$ 以及

$\text{Eu}_{0.3x}\text{Tb}_{0.7x}\text{La}_y(\text{MAA})_3\text{phen}$ 稀土配合物。结果表明, 双掺配合物中 Tb^{3+} 对 Eu^{3+} 产生强烈的荧光敏化作用, $x=0.7$ 时荧光强度达到最大 $\text{Eu}_{0.3x}\text{Tb}_{0.7x}\text{La}_y(\text{MAA})_3\text{phen}$ 中, $y=0.5$ 时配合物荧光强度最大, 廉价的 La^{3+} 取代了配合物中部分昂贵的铕和铽, 可以降低成本, 具有一定的经济效益, 有利于稀土有机发光材料的商品化。另外, 掺入 La^{3+} 后, 铽的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁发射峰强度增加, 这为今后研究铕铽离子能够在同一化合物中独立发出其特征光, 制备颜色可调的 OEL 器件提供了条件。

References (参考文献)

- [1] Quirino WG, Legnani C, dos Santos RMB, et al. Electro-luminescent devices based on rare-earth tetrakis beta-diketonate complexes [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 517(3): 1096-1100.
- [2] Yan Zhang, Yu Zhao, Yegen Li, et al. Synthesis and Temperature Sensitized Photoluminescence Property of $\text{Eu}(\text{III})$ - $\text{Tb}(\text{III})$ - $\text{Gd}(\text{III})$ Hexafluoroacetylacetonate Ternary Complex with Triphenylphosphine Oxide [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, (11): 2009-2012.
张雁, 赵钰, 李叶根, 等. 铕-铽-钆-六氟乙酰丙酮三元配合物的合成与温敏发光性质[J]. 高等学校化学学报. 2006, (11): 2009-2012.
- [3] Xiyang Zhang. Rare Earth Luminescent Materials [M]. Beijing: National Defence Industrial Press, 2005.
张希艳. 稀土发光材料. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [4] Yan Liu, Huaishan Wang, Ming Li, et al. Synthesis, characterization and luminescence properties of rare earth ($\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) ternary chelates [J]. *Journal of Functional materials*, 2003, (02): 210-214.
刘妍, 王怀善, 李明, 等. 稀土(铕、铽)三元配合物的合成、表征与发光性能[J]. 功能材料. 2003, (02): 210-214.
- [5] Haishui Yin, Wenping Ge, Rui Wang, et al. Synthesis and characterization of a novel binuclear complexes $\text{Re}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{TTFA})_3\text{Phen}$ [J]. *Laser Journal*, 2009, (01): 24-25.
尹海水, 葛文萍, 王睿, 等. 系列稀土配合物 $\text{Re}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{TTFA})_3\text{Phen}$ 的合成及光学性能研究[J]. 激光杂志. 2009, (01): 24-25.
- [6] Kerbellec N, Kustaryono D, Haquin V, et al. An Unprecedented Family of Lanthanide-Containing Coordination Polymers with Highly Tunable Emission Properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(7): 2837-2843.
- [7] Ye Chen, Weimin Cai, Xiaojun Sun, et al. Preparation and fluorescence properties of rare earth (Eu^{3+} and La^{3+}) complexes with citric acid and 1,10-phenanthroline [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2003, (03): 347-350.
陈野, 蔡伟民, 孙晓君, 等. 铕-镧-柠檬酸-1,10-菲咯啉配合物荧光性能研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报. 2003, (03): 347-350.
- [8] Fengying Zhao, Zhao Xue. Synthesis and fluorescence spectra of complex of Eu-Y with cinnamic acid and o-phenanthroline [J]. *Chemical Reagents*, 2002, (06): 324-325.
赵凤英, 薛赵. 苯丙烯酸邻菲罗啉铕配合物的合成及荧光特性[J]. 化学试剂. 2002, (06): 324-325.
- [9] Haixia Cui, Jianmin Chen, Huidi Zhou. Influence of La^{3+} , Gd^{3+} and Y^{3+} on Fluorescence of Eu and Tb Complexes with 1,6-bis[(2'-benzylaminoformyl) phenoxy] hexane [J]. *Chinese Journal of luminescence*, 2007, (05): 776-780.
崔海霞, 陈建敏, 周惠娣. 1,6-二(2'-苄胺甲酰基)苯甲氧己烷混合稀土配合物中镧、钆、钇对铕和铽荧光性能的影响[J]. 发光学报. 2007, (05): 776-780.

- [10] [10] Fang Yang, Jinhua Song, Jiye Wang, et al. Synthesis and Characterization of the Eu (Gd, Y)2trimesic Acid Complexes [J]. *Journal of Hebei Normal University/ Natural Science Edition*, 2008, (02): 204-208.
杨芳, 宋会花, 王继业, 等. 铕(钆、钇)-均苯三甲酸配合物的合成与表征[J]. 河北师范大学学报(自然科学版). 2008, (02): 204-208.
- [11] Zhao D, Hong Z, Liang C, et al. Enhanced electroluminescence of europium (III) complex by terbium (III) substitution in organic light emitting diodes[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 363(1-2): 208-210.
- [12] Ci Y, Lan Z. Fluorometric determination of samarium and gadolinium by enhancement of fluorescence of samarium-thenoyltrifluoroacetone-1,10-phenanthroline ternary complex by gadolinium[J]. *Analytical Chemistry*. 1989, 61(10): 1063-1069.
- [13] Jianfang Ma, Jiazuan Ni. The Structures of Rare Earth Carboxylates [J]. *Progress in Chemistry*, 1996, (04): 259-276.
马建方, 倪嘉缙. 稀土羧酸配合物的结构[J]. 化学进展. 1996, (04): 259-276.
- [14] D.L.Dexter. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids [J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1953, 21(5): 836- 850.
- [15] Xishan Lian, Zhanmei Liu, Fanwang Meng. Studies on the infrared and Fluorescent Spectra of Dy-Gd-Benzate Complexes [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis NeiMenggu*, 1994, (03): 295-299.
连锡山, 刘占梅, 孟繁旺. 稀土 (Dy, Gd) 苯甲酸盐的红外和荧光光谱研究[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版). 1994, (03): 295-299.