

# ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米棒的制备与荧光特性

樊 婷<sup>1</sup> 吕健滔<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup> 佛山科学技术学院电子与信息工程学院, 广东 佛山 528000)  
(<sup>2</sup> 佛山科学技术学院理学院, 广东 佛山 528000)

**摘要** 通过简单的水热法制备了单分散的 ZnWO<sub>4</sub> 和 ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米棒。用 X 射线衍射图谱和透射电镜分析了材料的结构和形貌, 所得纳米棒均为钨锰铁矿纯相, 且 Eu<sup>3+</sup> 离子完全进入晶格中。ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米棒的直径为 20~40 nm, 长度为 50~70 nm。测试了 ZnWO<sub>4</sub> 和 ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 的激发光谱和发射光谱, 结果表明 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 基团可以有效地转移能量至 Eu<sup>3+</sup> 离子。ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 的发射光谱表明, Eu<sup>3+</sup> 离子的电偶极跃迁<sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>0</sub> 的特征峰很弱, 而<sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 的电偶极跃迁很强, 表明 Eu<sup>3+</sup> 离子处于晶体的低对称位置。

**关键词** 材料; 水热法; 钨酸锌; 稀土离子; 光致发光; 能量转移

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.0816003

## Preparation and Photoluminescence Property of ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Nanorods

Fan Ting<sup>1</sup> Lü Jiantao<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Electronics and Information Engineering, Foshan University, Foshan, Guangdong 528000, China)  
(<sup>2</sup> School of Science, Foshan University, Foshan, Guangdong 528000, China)

**Abstract** Monodisperse ZnWO<sub>4</sub> and Eu<sup>3+</sup>-doped ZnWO<sub>4</sub> nanorods are prepared via a simple hydrothermal method. The structure and morphology are characterized through X-ray diffraction pattern and transmission electron microscope. The nanorods are pure wolframite and Eu<sup>3+</sup> ions completely enter into the lattice. The diameters of ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanorods are about 20~40 nm and the lengths are about 50~70 nm. The excited and photoluminescence spectra of ZnWO<sub>4</sub> and Eu<sup>3+</sup>-doped ZnWO<sub>4</sub> nanorods indicate an energy transfer from WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> groups to Eu<sup>3+</sup> ions. Electric dipole transition <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>0</sub> of Eu<sup>3+</sup> ion is weak, while electric dipole transition <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> is very strong, which indicates that Eu<sup>3+</sup> ions are in C<sub>2</sub> symmetry points of the lattice.

**Key words** materials; hydrothermal method; zinc tungstate; rare earth ion; photoluminescence; energy transfer

**OCIS codes** 160.4670; 160.4760; 160.5690

## 1 引 言

ZnWO<sub>4</sub> 是一种具有钨锰铁矿结构的重要无机材料<sup>[1]</sup>。钨酸盐具有高能量密度和抗辐射特性, 成本也较低。ZnWO<sub>4</sub> 的发光效果比较稳定, 发光范围是 460 nm 附近很宽的蓝色发光带, 可以用作闪烁器材料、磁性材料、发光材料和光催化材料等, 用途非常广泛<sup>[2-3]</sup>。

ZnWO<sub>4</sub> 的传统制备方法是高温固相法<sup>[4]</sup>, 所得

的颗粒较大而且不均匀。溶胶凝胶法可以用来制备纳米 ZnWO<sub>4</sub> 晶体<sup>[5]</sup>, 然而这种方法需要较高的温度和复杂的工艺处理。用水热法制备 ZnWO<sub>4</sub> 工艺简单, 温度低, 而且产品颗粒均匀, 杂相少<sup>[6-7]</sup>。如果掺杂稀土离子, 利用水热法稀土离子可以在反应过程中较好地进入晶格中<sup>[8]</sup>, 制备出高质量的纳米发光材料。目前将稀土离子掺杂在钨酸盐基质中的研究受到了广泛关注, 因为稀土离子可以改变钨酸

收稿日期: 2013-01-24; 收到修改稿日期: 2013-04-12

基金项目: 广东省高校优秀青年创新人才培养计划(育苗工程)(2012LYM\_0131)

作者简介: 樊 婷(1982—), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事稀土纳米发光材料的制备与光致发光特性等方面的研究。

E-mail: everting82@yahoo.com.cn

\* 通信联系人。E-mail: keentle@gmail.com

盐的物理和化学性质。例如将  $\text{Pr}^{3+}$  离子掺杂在  $\text{PbWO}_4$  中发现了量子剪裁现象<sup>[9]</sup>;  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  共掺的  $\text{PbWO}_4$  可以用作上转换发光材料<sup>[10]</sup>;  $\text{Eu}^{3+}$  离子掺杂的  $\text{ZnWO}_4$  在紫外光的激发下可以产生钨酸根的蓝色光谱,同时  $\text{WO}_4^{2-}$  离子的发射光谱可以将能量转移到  $\text{Eu}^{3+}$  离子并发出红光<sup>[8]</sup>。由于通过红、绿、蓝三基色荧光粉的组合可以得到白光,所以紫外光激发的红色荧光粉  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  在白光发光二极管(LED)用发光粉材料中有潜在的应用价值<sup>[11-13]</sup>。

本文通过简单的水热法制备了纳米  $\text{ZnWO}_4$  晶体和掺  $\text{Eu}^{3+}$  的纳米  $\text{ZnWO}_4$  晶体,X射线衍射(XRD)图谱表明所掺杂的  $\text{Eu}^{3+}$  离子完全进入晶格中,透射电镜(TEM)图表明制备的纳米晶为均匀的纳米棒,并能较好地分散开。通过研究掺杂与不掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  离子晶体的激光光谱和发射光谱,展现了  $\text{WO}_4^{2-}$  基团向  $\text{Eu}^{3+}$  离子能量转移的过程。

## 2 实验过程

$\text{ZnWO}_4$  纳米晶体的制备过程如下:1 mmol 的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 10 mL 的去离子水中配成溶液;1 mmol 的  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于 20 mL 去离子水中配成溶液;两份溶液在剧烈搅拌下混合均匀;用稀的氨水溶液调节溶液的 pH 值为 7.0,并配成 37.5 mL 溶液,继续搅拌 0.5 h;所得溶液倒入到 50 mL 聚四氟乙烯内胆的高压釜中,密封后放入烘箱中,在 180 °C 下反应 12 h;所得样品使用去离子水洗涤三次并放入离心机中离心,最后将沉淀物分离出来放入烘箱中,在 80 °C 下干燥 5 h。掺杂 5%(摩尔分数,下同)  $\text{Eu}^{3+}$  的  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶体的制备过程同上,只是在配置溶液时另外加入 0.05 mmol 的  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  水溶液。

样品的晶相纯度使用铜靶的飞利浦 PW1830 型号 X 射线衍射仪测试,所用电压为 40 kV,电流为 40 mA。样品的形貌通过 JEOLJEM-2010F 型号的 TEM 测试表征。激发和发射光谱通过 Jobin-Yvon Triax320 型号的光谱仪连接到 Hamamatsu R5108 光电倍增管进行测试。所有测试均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶相和形貌分析

样品的 XRD 图谱如图 1 所示。图谱特征表明实验制备的  $\text{ZnWO}_4$  和  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  晶体都是单斜

的钨锰铁矿纯相,与标准图谱 JCPDS No. 15-0774 完全符合。从图中可以看出,样品没有杂相产生,这说明  $\text{Eu}^{3+}$  离子已经完全进入晶格中。

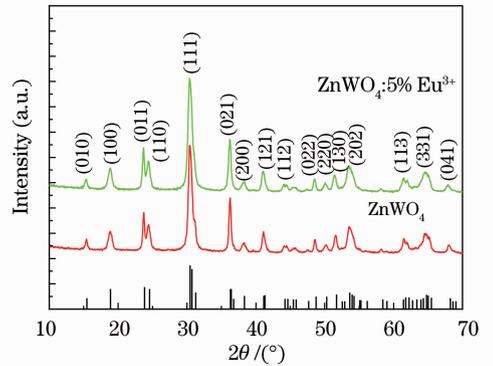


图 1  $\text{ZnWO}_4$  和  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{ZnWO}_4$  and  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$

图 2 的 TEM 图谱显示了  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品的形貌。从图中可以看出,制备的样品中虽然有少量的纳米片存在,但是主要成纳米棒态,纳米棒的直径为 20~40 nm,长度为 50~70 nm,样品较好地分散开,基本没有聚集。

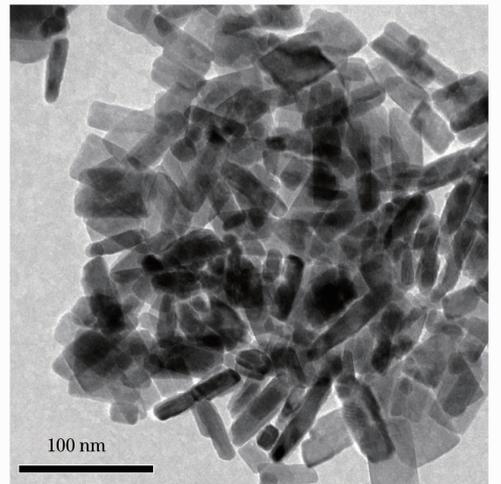


图 2  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品的 TEM 图谱  
Fig. 2 TEM pattern of  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  sample

### 3.2 激发光谱和发射光谱

图 3 显示的是  $\text{ZnWO}_4$  和  $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  分别在 466 nm 和 613 nm 下测得的激发光谱。由图可见,  $\text{ZnWO}_4$  在 466 nm 的光监测下得到在 282 nm 附近的较宽激发光谱,这是  $\text{WO}_4^{2-}$  根的吸收谱带。  $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  在 613 nm 的光监测下测得  $\text{Eu}^{3+}$  离子位于 350~450 nm 之间的 4 个吸收带,从左到右分别对应于  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_4$ ,  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{G}_2$ ,  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$ ,  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$  的跃迁。另外还有与前面  $\text{ZnWO}_4$  很相似的  $\text{WO}_4^{2-}$  根的吸收宽谱带。利用  $\text{Eu}^{3+}$  离子的发射峰 613 nm 去监测

$\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  仍然可见  $\text{WO}_4^{2-}$  根的吸收峰,说明在  $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  样品中存在  $\text{WO}_4^{2-}$  根到  $\text{Eu}^{3+}$  离子的有效能量转移,并进一步证明  $\text{Eu}^{3+}$  离子成功地取代了  $\text{Zn}^{2+}$  离子,进入  $\text{ZnWO}_4$  的晶格中<sup>[14]</sup>。

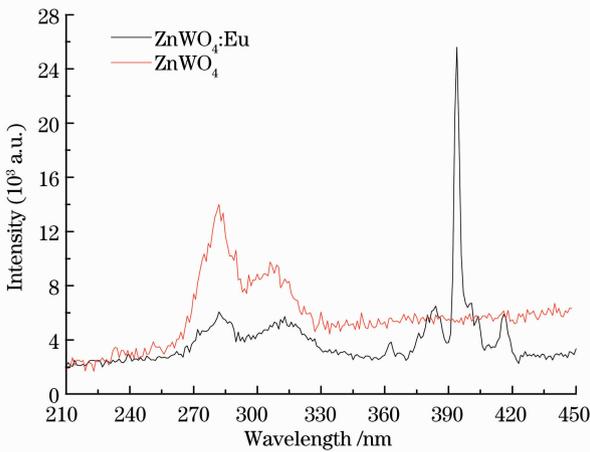


图3  $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  和  $\text{ZnWO}_4$  分别在 613 nm 和 466 nm 监测光下产生的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra of  $5\% \text{Eu}^{3+}$ -doped and pure  $\text{ZnWO}_4$  detected at 613 nm and 466 nm respectively

图 4 显示的是  $\text{ZnWO}_4$  和  $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  在  $\text{WO}_4^{2-}$  根的吸收峰 282 nm 光激发下测得的发射光谱。由图可见,在 282 nm 的光激发下, $\text{ZnWO}_4$  产生位于 360~650 nm 的宽发射光谱带,最大峰值在 466 nm 处,这是  $\text{WO}_4^{2-}$  根的特征发光峰。同样在 282 nm 的光激发下, $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  除了产生 466 nm 附近  $\text{WO}_4^{2-}$  根的特征发光峰外,还测得  $\text{Eu}^{3+}$  离子的特征发光峰,最强的发光峰在 613 nm 处。从图中还可以看出, $\text{ZnWO}_4$  在掺杂  $5\% \text{Eu}^{3+}$

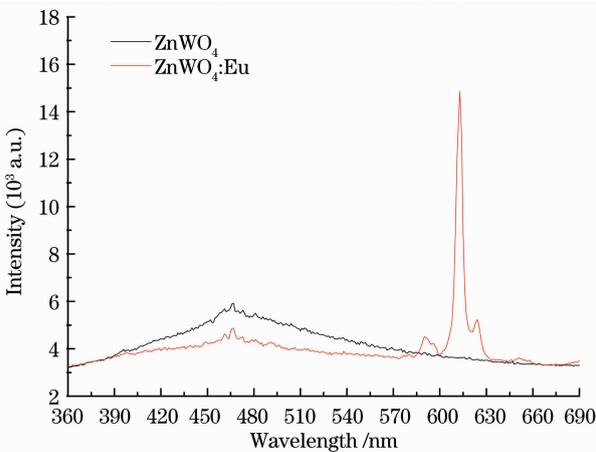


图4  $\text{ZnWO}_4$  和  $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  在 282 nm 激发光下产生的发射光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectra of  $\text{ZnWO}_4$  and  $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  excited at 282 nm

离子后, $\text{WO}_4^{2-}$  根的发光峰强度有所减弱,这也说明了  $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  纳米棒中存在  $\text{WO}_4^{2-}$  根到  $\text{Eu}^{3+}$  离子的能量转移。

$\text{WO}_4^{2-}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递过程如图 5 所示。在  $\text{WO}_4^{2-}$  根的激发峰 282 nm 的激发下, $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  主要通过  $\text{WO}_4^{2-}$  根基团吸收激发能,被吸收的激发能转移到  $\text{Eu}^{3+}$  离子的高能级,即  $^5\text{D}_0$  能级,然后辐射跃迁到它的低能级,即  $^7\text{F}_0$ ,  $^7\text{F}_1$  和  $^7\text{F}_2$  能级,发射出  $\text{Eu}^{3+}$  的特征红色光谱,从而实现了  $\text{WO}_4^{2-}$  根到  $\text{Eu}^{3+}$  离子的能量转移<sup>[8]</sup>。

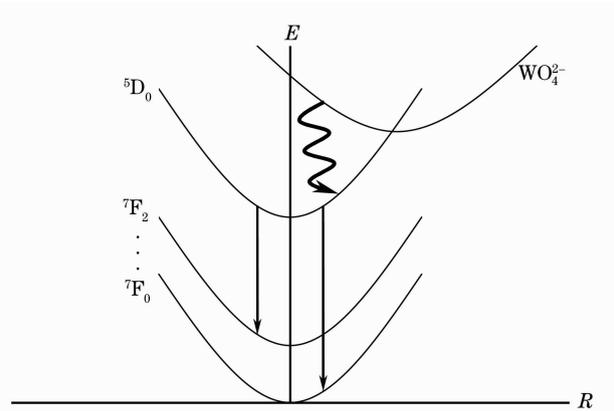


图5  $\text{WO}_4^{2-}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递图

Fig. 5 Diagram of energy transfer between  $\text{WO}_4^{2-}$  and  $\text{Eu}^{3+}$

图 6 显示的是  $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  分别在  $\text{WO}_4^{2-}$  根和  $\text{Eu}^{3+}$  离子的吸收峰,即 282 nm 和 393 nm 光激发下得到的  $\text{Eu}^{3+}$  离子的特征发射光谱。两个光谱都显示了  $\text{Eu}^{3+}$  离子位于 578, 591, 613 nm 的特征发光峰,分别对应  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$

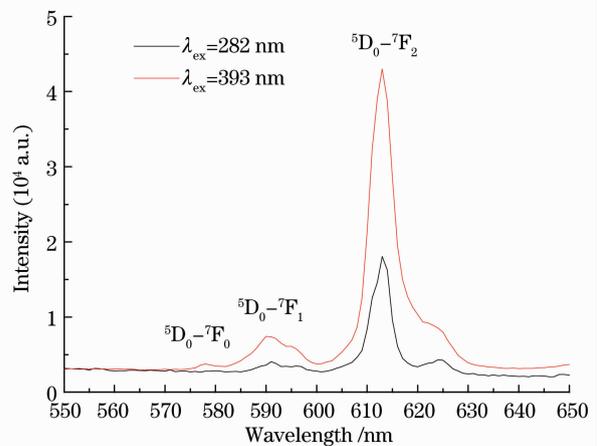


图6  $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  在激发波长分别为 282 nm 和 393 nm 光激发下的发射光谱

Fig. 6 Photoluminescence spectra of  $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  excited at 282 nm and 393 nm

跃迁,这进一步证明了前文中能量转移的结论。从图中可以看出,位于 613 nm 的 $^5D_0-^7F_2$  较强,而位于 591 nm 的 $^5D_0-^7F_1$  跃迁较弱,说明在  $ZnWO_4$  纳米棒中  $Eu^{3+}$  离子位于晶体的低对称位置。这是因为位于 591 nm 的  $Eu^{3+}$  离子的 $^5D_0-^7F_1$  跃迁属于磁偶极跃迁,很难受到晶体场的影响,而位于 613 nm 的 $^5D_0-^7F_2$  跃迁属于电偶极跃迁,非常容易受  $Eu^{3+}$  离子周围化学环境的影响。根据图 6 的实验结果,电偶极跃迁产生的光谱强度远大于磁偶极跃迁产生的光谱强度。此外,根据稀土  $Eu^{3+}$  离子的光谱理论,当  $Eu^{3+}$  离子位于晶体的高对称位置时磁偶极跃迁 $^5D_0-^7F_1$  占优势,而当  $Eu^{3+}$  离子位于晶体的低对称位置时电偶极跃迁 $^5D_0-^7F_2$  占优势<sup>[15]</sup>。综上所述, $ZnWO_4:Eu^{3+}$  纳米棒中的  $Eu^{3+}$  离子应该处于晶体的低对称位置。

## 4 结 论

利用水热法制备了单晶分散的  $ZnWO_4:Eu^{3+}$  纳米棒,结构分析显示纳米棒是单斜的钨锰铁矿纯相,且  $Eu^{3+}$  离子完全进入晶格中。利用  $Eu^{3+}$  离子的发射峰 613 nm 去监测  $ZnWO_4:Eu^{3+}$  可见  $WO_4^{2-}$  根的吸收峰,说明在  $ZnWO_4:Eu^{3+}$  样品中存在  $WO_4^{2-}$  根到  $Eu^{3+}$  离子的有效能量转移。用  $WO_4^{2-}$  根的吸收峰 282 nm 去激发  $ZnWO_4$  和  $ZnWO_4:Eu^{3+}$ ,发射光谱显示  $ZnWO_4$  在掺杂了 5%  $Eu^{3+}$  离子后, $WO_4^{2-}$  根的发光峰强度有所减弱,这也证明了所制备的材料中存在  $WO_4^{2-}$  根到  $Eu^{3+}$  离子的能量转移。 $ZnWO_4:Eu^{3+}$  的发射光谱中电偶极跃迁 $^5D_0-^7F_2$  的发射峰较强,而磁偶极跃迁 $^5D_0-^7F_1$  的发射峰较弱,说明在此发光材料中  $Eu^{3+}$  离子位于晶体的低对称位置。

## 参 考 文 献

- 1 Kobayashi M, Tsuchihashi Y, Narita S, *et al.*. Luminescence from uniform electron-hole liquid phase in silicon caused by extremely high excitation [J]. *J Lumin*, 1976, 12-13: 639-643.
- 2 Nediko S, Hizhnyi Y, Nikolaenko T. Calculations of the electronic transition energies in the system of luminescence centers of lead, cadmium and zinc tungstate crystals [J]. *Phys*

- Status Solidi (c), 2005, 2(1): 481-484.
- 3 Fu H B, Pan C S, Zhang L W, *et al.*. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanosized  $Bi_2WO_4$ ,  $PbWO_4$  and  $ZnWO_4$  catalysts [J]. *Mater Res Bull*, 2007, 42(4): 696-706.
- 4 Phani A R, Passacantando M, Lozzi L, *et al.*. Structural characterization of bulk  $ZnWO_4$  prepared by solid state method [J]. *J Mater Sci*, 2000, 35(19): 4879-4883.
- 5 Bonanni M, Spanhel L, Lerch M, *et al.*. Conversion of colloidal  $ZnO-WO_3$  heteroaggregates into strongly blue luminescing  $ZnWO_4$  xerogels and films [J]. *Chem Mater*, 1998, 10(1): 304-310.
- 6 Zhang Q, Chen X, Zhou Y, *et al.*. Synthesis of  $ZnWO_4@MWO_4$  ( $M = Mn, Fe$ ) core-shell nanorods with optical and antiferromagnetic property by oriented attachment mechanism [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(10): 3927-3933.
- 7 Fu H B, Lin J, Zhang L W, *et al.*. Photocatalytic activities of a novel  $ZnWO_4$  catalyst prepared by a hydrothermal process [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2006, 306(7): 58-67.
- 8 Wen F, Zhao X, Huo H, *et al.*. Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties of  $ZnWO_4$  and  $Eu^{3+}$ -doped  $ZnWO_4$  [J]. *Mater Lett*, 2002, 55(3): 152-157.
- 9 T Dong, Z Li, Z Ding, *et al.*. Characterizations and properties of  $Eu^{3+}$ -doped  $ZnWO_4$  prepared via a facile self-propagating combustion method [J]. *Mater Res Bull*, 2008, 43(7): 1694-1701.
- 10 Dai Q, Song H, Ren X, *et al.*. Structure and upconversion luminescence of hydrothermal  $PbWO_4:Er^{3+}, Yb^{3+}$  powders [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(49): 19694-19698.
- 11 Liao Jinsheng, Qiu Bao, Wen Herui, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of monodispersed spheres for  $BaWO_4:Tb^{3+}$  green phosphors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(3): 839-843.  
廖金生, 邱 报, 温和瑞, 等. 单分散球形  $BaWO_4:Tb^{3+}$  绿色荧光粉合成及光谱性能[J]. *光学学报*, 2010, 30(3): 839-843.
- 12 Bai Shengmao, Wang Jing, Miao Hongli, *et al.*. Luminescence properties of the  $Y_{3-x-y}Pr_xGd_yAl_5O_{12}Ce^{3+}$  phosphors for white light emitting diodes [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(5): 1402-1405  
白生茂, 王 晶, 苗洪利, 等. 用于白光 LED 的  $Y_{3-x-y}Pr_xGd_yAl_5O_{12}Ce^{3+}$  荧光粉发光特性研究[J]. *光学学报*, 2010, 30(5): 1402-1405.
- 13 Su Xingyu, Ju Haidong, Ye Renguang, *et al.*. Luminescence properties of  $CaSi_2N_2O_2:Eu^{2+}$  phosphors co-doped with  $Dy^{3+}$  or  $Gd^{3+}$  [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(3): 844-848  
苏醒宇, 鞠海东, 叶仁广, 等.  $Eu^{2+}, Dy^{3+} (Gd^{3+})$  共掺杂  $CaSi_2N_2O_2$  荧光粉发光性质[J]. *光学学报*, 2010, 30(3): 844-848.
- 14 Jia P Y, Liu X M, Yu M, *et al.*. Luminescence properties of sol-gel derived spherical  $SiO_2-Gd_2(WO_4)_3:Eu^{3+}$  particles with core-shell structure [J]. *Chem Phys Lett*, 2006, 424(4): 358-363.
- 15 Julián B, Planelles J, Cordoncillo E, *et al.*.  $Eu^{3+}$ -doped CdS nanocrystals in  $SiO_2$  matrices: one-pot sol-gel synthesis and optical characterization [J]. *J Mater Chem*, 2006, 16(47): 4612-4618.