

ZnWO₄:Eu³⁺ 纳米棒的制备与荧光特性

樊 婷¹ 吕健滔^{2*}

(¹ 佛山科学技术学院电子与信息工程学院, 广东 佛山 528000)
(² 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 ZnWO₄ 和 ZnWO₄:Eu³⁺ 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 Eu³⁺ 离子完全进入晶格中。ZnWO₄:Eu³⁺ 纳米棒的直径为 20~40 nm, 长度为 50~70 nm。测试了 ZnWO₄ 和 ZnWO₄:Eu³⁺ 的激发光谱和发射光谱, 结果表明 WO₄²⁻ 基团可以有效地转移能量至 Eu³⁺ 离子。ZnWO₄:Eu³⁺ 的发射光谱表明, Eu³⁺ 离子的电偶极跃迁⁵D₀-⁷F₀ 的特征峰很弱, 而⁵D₀-⁷F₂ 的电偶极跃迁很强, 表明 Eu³⁺ 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 ZnWO₄:Eu³⁺ Nanorods

Fan Ting¹ Lü Jiantao²

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

Abstract Monodisperse ZnWO₄ and Eu³⁺-doped ZnWO₄ 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 Eu³⁺ ions completely enter into the lattice. The diameters of ZnWO₄:Eu³⁺ nanorods are about 20~40 nm and the lengths are about 50~70 nm. The excited and photoluminescence spectra of ZnWO₄ and Eu³⁺-doped ZnWO₄ nanorods indicate an energy transfer from WO₄²⁻ groups to Eu³⁺ ions. Electric dipole transition ⁵D₀-⁷F₀ of Eu³⁺ ion is weak, while electric dipole transition ⁵D₀-⁷F₂ is very strong, which indicates that Eu³⁺ ions are in C₂ 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

ZnWO₄ 是一种具有钨锰铁矿结构的重要无机材料^[1]。钨酸盐具有高能量密度和抗辐射特性, 成本也较低。ZnWO₄ 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^[2-3]。

ZnWO₄ 的传统制备方法是高温固相法^[4], 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 ZnWO₄ 晶体^[5], 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 ZnWO₄ 工艺简单, 温度低, 而且产品颗粒均匀, 杂相少^[6-7]。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^[8], 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 Pr^{3+} 离子掺杂在 PbWO_4 中发现了量子剪裁现象^[9]; Er^{3+} , Yb^{3+} 共掺的 PbWO_4 可以用作上转换发光材料^[10]; Eu^{3+} 离子掺杂的 ZnWO_4 在紫外光的激发下可以产生钨酸根的蓝色光谱,同时 WO_4^{2-} 离子的发射光谱可以将能量转移到 Eu^{3+} 离子并发出红光^[8]。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^[11-13]。

本文通过简单的水热法制备了纳米 ZnWO_4 晶体和掺 Eu^{3+} 的纳米 ZnWO_4 晶体, X 射线衍射(XRD)图谱表明所掺杂的 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 Eu^{3+} 离子晶体的激光光谱和发射光谱,展现了 WO_4^{2-} 基团向 Eu^{3+} 离子能量转移的过程。

2 实验过程

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) 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 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 Eu^{3+} 离子已经完全进入晶格中。

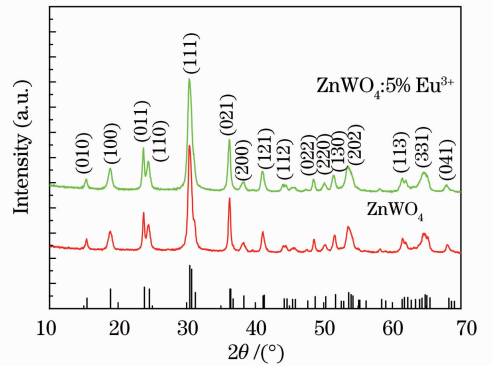


图 1 ZnWO_4 和 $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of ZnWO_4 and $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$

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。

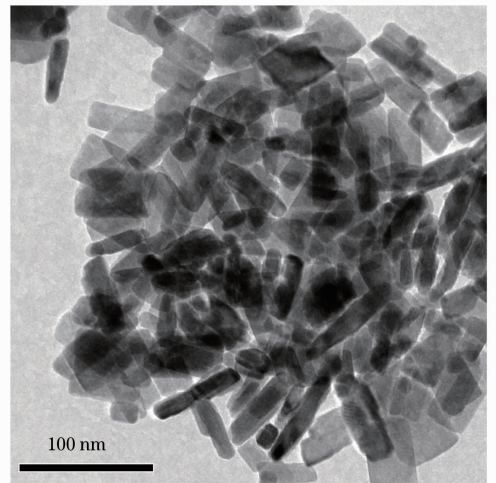


图 2 $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品的 TEM 图谱
Fig. 2 TEM pattern of $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sample

3.2 激发光谱和发射光谱

图 3 显示的是 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, 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 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 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 ZnWO_4 很相似的 WO_4^{2-} 根的吸收宽谱带。利用 Eu^{3+} 离子的发射峰 613 nm 去监测

$\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 仍然可见 WO_4^{2-} 根的吸收峰,说明在 $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ 样品中存在 WO_4^{2-} 根到 Eu^{3+} 离子的有效能量转移,并进一步证明 Eu^{3+} 离子成功地取代了 Zn^{2+} 离子,进入 ZnWO_4 的晶格中^[14]。

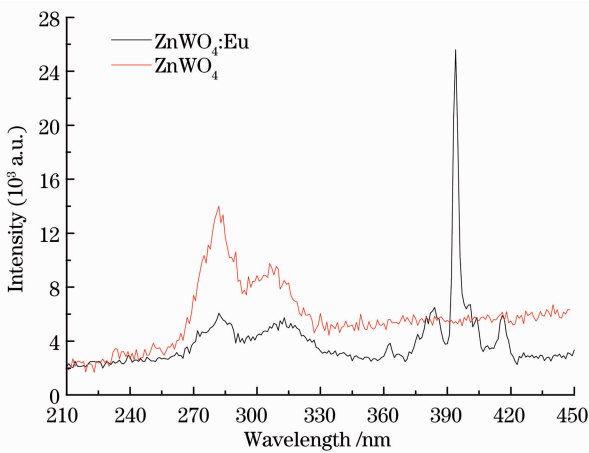


图3 $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ 和 ZnWO_4 分别在 613 nm 和 466 nm 监测光下产生的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra of $5\% \text{Eu}^{3+}$ -doped and pure ZnWO_4 detected at 613 nm and 466 nm respectively

图 4 显示的是 ZnWO_4 和 $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ 在 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, 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 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 WO_4^{2-} 根的特征发光峰外,还测得 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, ZnWO_4 在掺杂 $5\% \text{Eu}^{3+}$

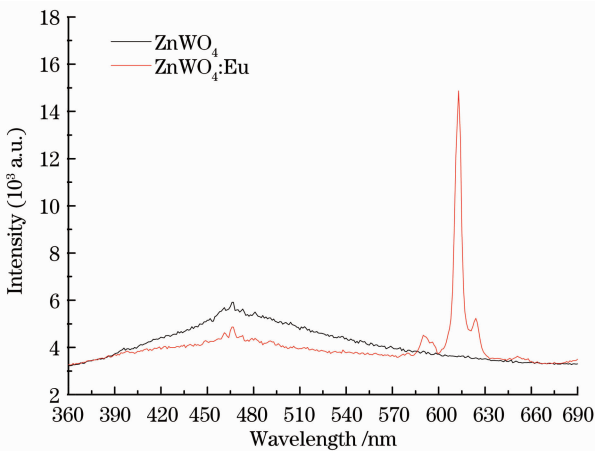


图 4 ZnWO_4 和 $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ 在 282 nm 激发光下产生的发射光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectra of ZnWO_4 and $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ excited at 282 nm

离子后, 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 WO_4^{2-} 根到 Eu^{3+} 离子的能量转移。

WO_4^{2-} 和 Eu^{3+} 之间的能量传递过程如图 5 所示。在 WO_4^{2-} 根的激发峰 282 nm 的激发下, $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 主要通过 WO_4^{2-} 根基团吸收激发能,被吸收的激发能转移到 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 Eu^{3+} 的特征红色光谱,从而实现了 WO_4^{2-} 根到 Eu^{3+} 离子的能量转移^[8]。

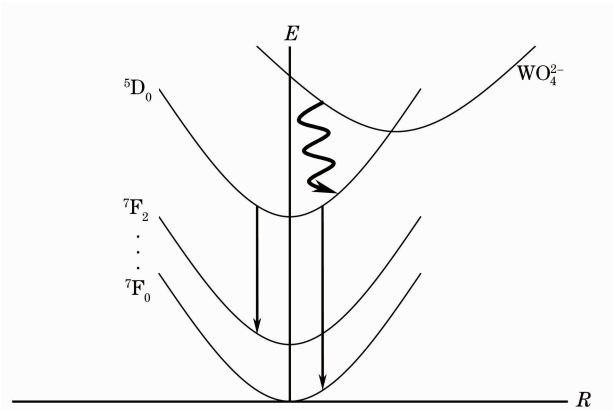


图 5 WO_4^{2-} 和 Eu^{3+} 之间的能量传递图

Fig. 5 Diagram of energy transfer between WO_4^{2-} and Eu^{3+}

图 6 显示的是 $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ 分别在 WO_4^{2-} 根和 Eu^{3+} 离子的吸收峰,即 282 nm 和 393 nm 光激发下得到的 Eu^{3+} 离子的特征发射光谱。两个光谱都显示了 Eu^{3+} 离子位于 578, 591, 613 nm 的特征发光峰,分别对应 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$

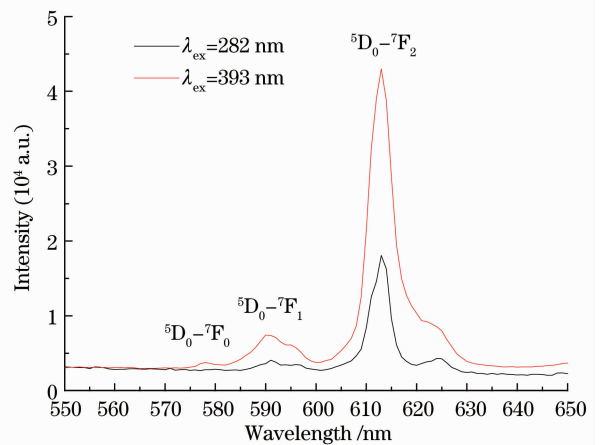


图 6 $\text{ZnWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ 在激发波长分别为 282 nm 和 393 nm 光激发下的发射光谱

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^[15]。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.