

文章编号: 1000-7032(2013)09-1178-05

SrWO₄:Eu³⁺ 纳米晶的合成、表征和光致发光性能

徐冰玉¹, 王国凤^{1*}, 李莹¹, 刘帅¹, 冯莉¹, 张继森^{2*}

(1. 黑龙江大学 功能无机材料化学教育部重点实验室, 化学化工与材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150080;

2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 用 CTAB 辅助水热法合成了四方相的 SrWO₄:Eu³⁺ 纳米晶体。通过 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜等测试手段对样品进行了表征。SrWO₄:Eu³⁺ 纳米晶粒尺寸随着反应溶液中 Eu³⁺ 离子和 CTAB 含量的增加而减小。在 393 nm 光激发下, 观察到⁵D₀→⁷F_J (J=1, 2, 3, 4) 和⁵D₁→⁷F₀ 跃迁, 并且⁵D₀→⁷F₂ 跃迁的发射最强, 表明 Eu³⁺ 在 SrWO₄ 基质中占据了非对称中心的格位。发射峰的位置与激发波长无关。

关键词: SrWO₄:Eu³⁺; 纳米晶体; 发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20133409.1178

Synthesis, Characterization, and Photoluminescence of SrWO₄:Eu³⁺ Nanocrystals

XU Bing-yu¹, WANG Guo-feng^{1*}, LI Ying¹, LIU Shuai¹, FENG Li¹, ZHANG Ji-sen^{2*}

(1. Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China;

2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding Author, E-mail: wanggf75@gmail.com; zhangjisen1962@163.com

Abstract: Tetragonal phase SrWO₄ and SrWO₄:Eu³⁺ nanocrystals were synthesized by a CTAB-assisted hydrothermal method. The nanocrystals were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM). The crystalline size of SrWO₄:Eu³⁺ decreases with the increasing of Eu³⁺ and CTAB content in the reaction solutions gradually. Under 393 nm excitation, the ⁵D₀→⁷F_J (J = 1, 2, 3, 4) and ⁵D₁→⁷F₀ transitions are observed, and the luminescence is dominated by ⁵D₀→⁷F₂ transition, indicating that Eu³⁺ occupies a site lacking inversion symmetry. The positions of emission peaks are independent of excitation wavelength. When the excitation is performed at 466 nm, the emission intensity is the strongest.

Key words: SrWO₄:Eu³⁺; nanocrystals; photoluminescence

1 引 言

随着现代微电子技术的飞速发展,各种光电

子器件的微型化对材料提出了纳米化要求,以研究低维材料为主要内容的纳米材料科学已成为当今最活跃的学科之一。纳米粒子是处在原子簇和

收稿日期: 2013-05-22; 修订日期: 2013-07-05

基金项目: 国家自然科学基金(11174276, 21171052); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0959); 黑龙江省博士后科学基金(LBH-Q11009); 哈尔滨市科技创新人才研究专项资金; 黑龙江大学杰出青年基金(RC2013QN017028)资助项目

作者简介: 徐冰玉(1991-), 女, 黑龙江哈尔滨人, 主要从事纳米材料的研究。

E-mail: 1045281039@qq.com

宏观物体交界过渡区域的一种典型的介观系统。纳米材料是指三维空间尺寸中至少有一维处于纳米尺寸范围(1~100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料。纳米材料是一种既不同于晶态,也不同于非晶态的第三类固体材料,它是以组成纳米材料的结构单元晶粒、非晶粒、分离的超微粒子等的尺寸大小来定义的。因其具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,纳米材料在光、电、磁等方面会表现出许多常规材料不具备的特性。近年来,稀土离子掺杂的无机化合物由于其独特的电学、光学和化学性质而在现代照明和显示领域中发挥了重要的作用^[1-5]。稀土发光材料已广泛应用在显示显像、新光源、X射线增光屏等各个方面。众所周知,稀土离子的发光性能取决于基质和掺杂稀土离子的浓度。金属钨酸盐作为光学材料,是一类用途广泛的发光基质材料,有着非常重要的应用价值^[6]。在一般条件下,钨酸盐类发光材料的荧光光谱十分稳定,其特征吸收带很宽,可占据可见光区域的大部分。其中,发射带的峰位受钨酸盐中阳离子的影响较大,随着阳离子的原子序数的增加而发生蓝移。钨酸盐由某些稀土激活后,可表现出特殊性质的发光。在众多的稀土钨酸盐材料中,SrWO₄是优良的发光基质材料,通过稀土离子掺杂,可以扩大SrWO₄发光范围,合成出三原色荧光粉体^[7]。

合成纳米钨酸盐有多种方法,包括水热法、熔盐法、脉冲激光沉积法、稳定剂辅助技术和电化学技术^[8-22]。尤其用水热法合成的纳米材料纯度高、晶粒发育好,避免了因高温煅烧或者球磨等后续处理工艺所引起的杂质和结构缺陷等。在本实验中,SrWO₄和SrWO₄:Eu³⁺纳米晶是通过CTAB辅助水热法合成的。我们系统地研究了反应溶液中Eu³⁺和CTAB的含量对SrWO₄:Eu³⁺纳米晶的相组成和形态的影响。在393 nm的激发下,观察到⁵D₀→⁷F_J(J=1,2,3,4)和⁵D₁→⁷F₀跃迁。发射峰的位置与激发波长无关。

2 实 验

实验原料主要有钨酸钠(Na₂WO₄·2H₂O)、硝酸锶(Sr(NO₃)₂)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和乙二醇等,均为分析纯。所有的试剂均无需进一步纯化。SrWO₄样品用水热法合成。

将2.5 mmol的Na₂WO₄和2.5 mmol的Sr(NO₃)₂分别溶于13 mL的乙二醇中,然后将不同质量的CTAB分别加入到Sr(NO₃)₂溶液中。将配制的Na₂WO₄的乙二醇溶液分别滴加到上述Sr(NO₃)₂溶液中,搅拌30 min后,把反应液移入50 mL反应釜里,140 °C加热12 h。反应结束后,将反应釜冷却至室温,离心沉降,用无水乙醇洗2~3次,80 °C干燥6 h。SrWO₄:Eu³⁺纳米晶的制备采用同样的步骤,除了初始阶段在Sr(NO₃)₂溶液中加入Eu(NO₃)₃。

采用Model Rigaku Ru-2006 X射线衍射仪对样品进行X射线衍射分析。辐射源为Cu Kα射线(λ=0.154 187 4 nm)。采用Hitachi S-4800型冷场发射扫描电镜观察样品的形貌。用Hitachi F4600型荧光分光光度计(狭缝宽度为2.5 nm,光电倍增管电压为400 V)测量荧光发射光谱变化。拉曼数据由Renishaw 1000 Micro-Raman测得。所有实验均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构和形态

图1为不同CTAB含量条件下制备的SrWO₄纳米晶的XRD谱。所有衍射峰的位置和相对强度与四方相的SrWO₄(JCPDS No. 85-0587)吻合良好。从XRD图中确定样品无杂质。在图1中,从底部到顶部,XRD衍射峰变得越来越宽,表明在反应中晶体的尺寸随着CTAB含量的增加而逐渐减小。

图2为未煅烧的不同Eu³⁺摩尔分数的SrWO₄:

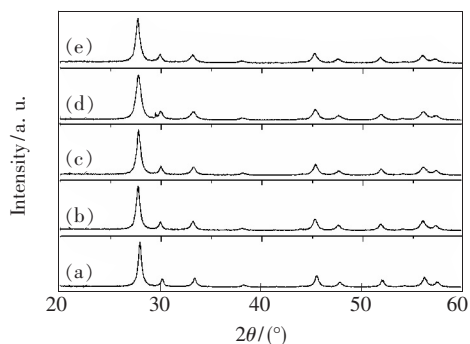


图1 不同CTAB含量条件下制备的SrWO₄纳米晶(未煅烧)的XRD谱。(a)2 mg;(b)4 mg;(c)6 mg;(d)8 mg;(e)10 mg。

Fig. 1 XRD patterns of SrWO₄ nanocrystals (without annealing) prepared with different CTAB content in the reaction solutions

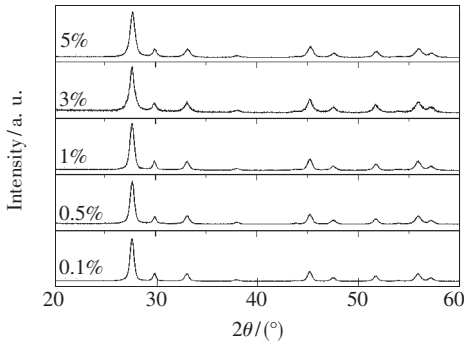


图2 未煅烧的不同 Eu^{3+} 摩尔分数的 $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶(2 mg CTAB)的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals (without annealing) with different Eu^{3+} mole fractions (2 mg CTAB)

Eu^{3+} 纳米晶的 XRD 图。随着 Eu^{3+} 浓度的增加, XRD 图谱变得越来越宽,表明晶体的尺寸随着 Eu^{3+} 浓度的增加而减小。

图3 为在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h 的 $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$

纳米晶的 XRD 谱。随着 Eu^{3+} 浓度的增加,晶体的尺寸逐渐减小,对应的扫描电镜图像(SEM)见图4。图5是 $\text{SrWO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶(2 mg CTAB, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h)的拉曼光谱。

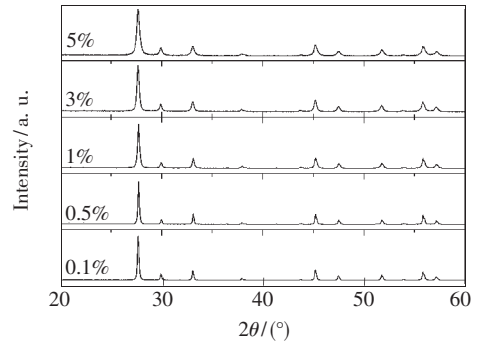


图3 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 的不同 Eu^{3+} 摩尔分数的 $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals with different Eu^{3+} mole fractions after annealing at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h

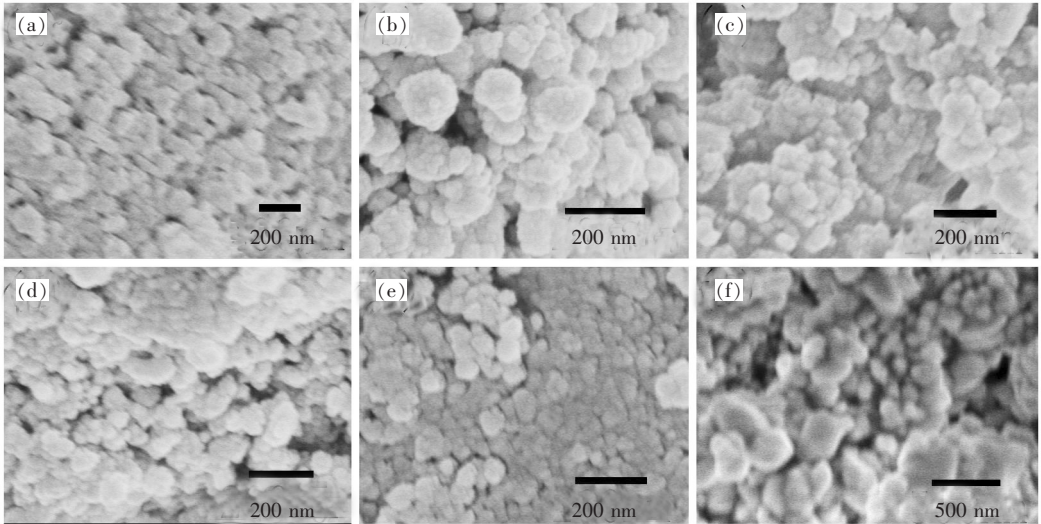


图4 (a~e) SrWO_4 纳米晶(未煅烧)的扫描电镜照片:(a) 2 mg CTAB;(b) 4 mg CTAB;(c) 6 mg CTAB;(d) 8 mg CTAB;(e) 10 mg CTAB。(f) $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h 的 $\text{SrWO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶(10 mg CTAB)的扫描电镜照片。

Fig.4 (a~e) SEM images of SrWO_4 nanocrystals prepared with different CTAB content in the reaction solutions without annealing: (a) 2 mg, (b) 4 mg, (c) 6 mg, (d) 8 mg, and (e) 10 mg. (f) SEM image of $\text{SrWO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals prepared with 10 mg CTAB after annealing at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h.

3.2 $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的激发光谱和发射光谱

图6 为在不同波长激发下的 $\text{SrWO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶($400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h)的发射光谱。可以观察到 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_j$ ($J=1, 2, 3, 4$)和 $^5\text{D}_1\rightarrow^7\text{F}_0$ 跃迁。在 466 nm 光激发下,发光峰的强度最大。根据 Eu^{3+}

电子跃迁的一般定则,当 Eu^{3+} 处于有严格反演中心的格位时,将以允许的 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁为主;当 Eu^{3+} 处于偏离反演中心的格位时,由于在 $4f^6$ 组态中混入了相反宇称的 $5d$ 和 $5g$ 组态及晶场的不均匀性,使晶体中的宇称选择定则放宽, $f-f$ 跃迁禁戒被部分解除,将出现 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$ 电偶极跃

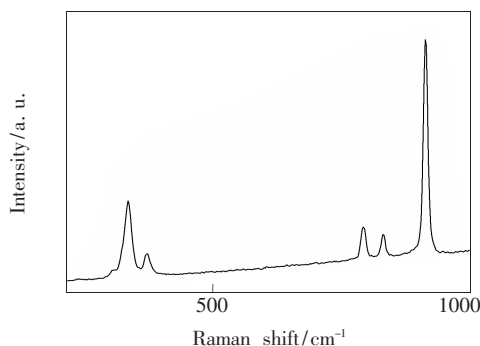


图5 400 °C下煅烧2 h的 $\text{SrWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ (2 mg CTAB) 纳米晶的拉曼光谱, 激光波长为633 nm。

Fig. 5 Raman spectrum of $\text{SrWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ nanocrystals prepared with 2 mg CTAB after annealing at 400 °C for 2 h, the laser wavelength is 633 nm.

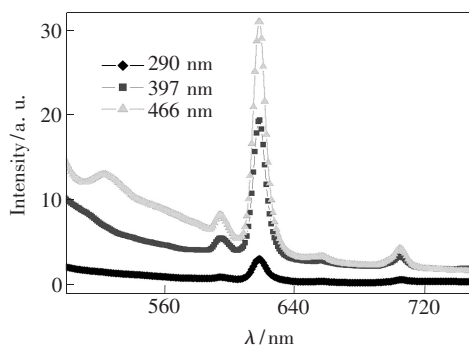


图6 $\text{SrWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶在不同波长激发下的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of $\text{SrWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ nanocrystals excited by different wavelengths

迁;当 Eu^{3+} 处于无反演对称中心的格位时,常以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁为主^[23-25]。

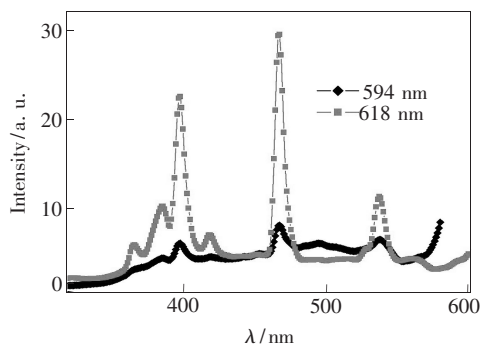


图7 $\text{SrWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶在不同监测波长下的激发光谱

Fig. 7 Excitation spectra of $\text{SrWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ nanocrystals monitored at different emission wavelengths

图7为监测594 nm和618 nm波长的 $\text{SrWO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的激发光谱。这个位置几乎与f-f有相同的构型,在 Eu^{3+} 的特征吸收带内^[26]。最强峰位于466 nm处。

4 结 论

采用水热法合成了 SrWO_4 和 $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体,并通过XRD、扫描电镜及拉曼光谱对样品进行了表征。 $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶粒尺寸随着反应溶液中 Eu^{3+} 离子和CTAB含量的增加而减小。在393 nm的激发下,可以观察到 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J=1, 2, 3, 4$)和 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 跃迁。推测由于基质的不对称性, Eu^{3+} 离子在 SrWO_4 中占据了无反演中心的格位,使 Eu^{3+} 离子辐射以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的跃迁为主。

参 考 文 献:

- [1] Riwozki K, Meyssamy H, Schnablegger H, et al. Liquid-phase synthesis of colloids and redispersible powders of strongly luminescing $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40(3):573-576.
- [2] Kawano K, Arai K, Yamada H, et al. Application of rare-earth complexes for photovoltaic precursors [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1997, 48(5):35-41.
- [3] Wang G, Qin W, Zhang J, et al. Synthesis, growth mechanism, and tunable upconversion luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -codoped YF_3 nanobundles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(32):12161-12167.
- [4] Yang Z, Yan D, Zhu K, et al. Color tunability of upconversion emission in $\text{YBO}_3:\text{Yb}, \text{Er}$ inverse opal [J]. *Opt. Lett.*, 2001, 22:1245-1248.
- [5] Wang F, Han Y, Lim C, et al. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping [J]. *Nature*, 2010, 463(7284):1061-1065.
- [6] Feldmann C, Jüstel T, Ronda C, et al. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13(7):511-516.
- [7] Ren Y, Lv S. Excitation spectrum intensity adjustment of $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors for light-emitting diode [J]. *Acta*

- Phys. Sinica* (物理学报), 2011, 60(8):087404-1-6 (in Chinese).
- [8] Wang W, Yang P, Gai S, *et al.* Fabrication and luminescent properties of $\text{CaWO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}$) nanocrystals [J]. *J. Nanopart. Res.*, 2010, 12(6):2295-2305.
- [9] Thongtem T, Kungwankunakorn S, Kuntalue B, *et al.* Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO_4 , SrMoO_4 , CaWO_4 and SrWO_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 506(1):475-478.
- [10] Wang Z, Wang Y, Li Y, *et al.* Low dimensional effects on luminescent properties of $\text{CaWO}_4:\text{Tb}$ nanophosphor Sensors and displays:Principles, materials, and processing [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, 157(4):J125-J129.
- [11] Xiao Q, Zhou Q, Li M. Synthesis and photoluminescence properties of Sm^{3+} -doped CaWO_4 nanoparticles [J]. *J. Lumin.*, 2010, 130:1092-1094.
- [12] Thongtem T, Kaowphong S, Thongtem S. Influence of cetyltrimethylammonium bromide on the morphology of AWO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) prepared by cyclic microwave irradiation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254(23):7765-7769.
- [13] Wang Y, Ma J, Tao J, *et al.* Synthesis of CaWO_4 nanoparticles by a molten salt method [J]. *Mater. Lett.*, 2006, 60(2):291-293.
- [14] Luo Z, Li H, Xia J, *et al.* Controlled synthesis of different morphologies of BaWO_4 crystals via a surfactant-assisted method [J]. *J. Cryst. Growth*, 2007, 300:523-529.
- [15] Sun L, Cao M, Wang Y, *et al.* The synthesis and photoluminescent properties of calcium tungstate nanocrystals [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, 289:231-235.
- [16] Tanaka K, Fukui K, Ohga K, *et al.* CaWO_4 thin films synthesized by pulsed laser deposition [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2002, 20(2):486-491.
- [17] Chen Z, Gong Q, Zhu J, *et al.* Controllable synthesis of hierarchical nanostructures of CaWO_4 and SrWO_4 via a facile low-temperature route [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2009, 44:45-50.
- [18] Shi H, Qi L, Ma J, *et al.* Synthesis of single crystal BaWO_4 nanowires in cationic reverse micelles [J]. *Chem. Commun.*, 2002, 16:1704-1705.
- [19] Tian Y, Chen B, Yu H, *et al.* Controllable synthesis and luminescent properties of three-dimensional nanostructured $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ microspheres [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2011, 360(2):586-592.
- [20] Bao K, Guo G, Sun H, *et al.* Controlled synthesis of calcium tungstate microstructures with different morphologies in an AOT/TEA/ H_2O system [J]. *Asian J. Chem.*, 2011, 23:1531-1534.
- [21] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of nanocrystalline calcium tungstate [J]. *J. Exp. Nanosci.*, 2010, 5(3):263-270.
- [22] Xing Y, Song S, Feng J, *et al.* Microemulsion-mediated solvothermal synthesis and photoluminescent property of 3D flowerlike MnWO_4 micro/nanocomposite structure [J]. *Solid State Sci.*, 2008, 10(10):1299-1304.
- [23] Ray S, Pramanik P. Optical properties of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97(9):094312-1-5.
- [24] Judd B. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, 127(3):750-761.
- [25] Ofelt G. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37(3):511-520.
- [26] Wang G, Qin W, Zhang J, *et al.* Synthesis and spectral properties of Eu^{3+} -doped YF_3 nanobundles [J]. *J. Fluorine Chem.*, 2008, 129(1):621-624.