

## 鱼骨状 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的水热合成和荧光性能

刘国聪<sup>1,2</sup>, 段学臣<sup>1</sup>, 李海斌<sup>1</sup>, 董辉<sup>2</sup>, 朱立刚<sup>1,2</sup>, 梁达文<sup>2</sup>

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 玉林师范学院 化学系, 玉林 537000)

**摘要:** 在弱碱性溶液中, 采用改进的水热法合成鱼骨状  $\text{LaVO}_4$  和  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶体。用 X 射线衍射、透射电镜、高分辨透射电镜、紫外-可见光和荧光光谱(PL)研究样品的结构和发光性能, 并探讨溶液 pH 值、反应时间和反应温度对产品形貌和颗粒大小的影响。结果说明: 前驱体溶液的 pH 值对产品形貌起关键作用, 而反应时间和温度仅改变产品颗粒的尺寸; 水热反应有助于鱼骨状  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  晶体从单斜独居石型结构向四方锆石型的转变, 而掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  的  $\text{LaVO}_4$  的晶格对称性下降, 而其荧光性却得到加强。

**关键词:** 鱼骨状  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶; 液相合成; 光致发光; 荧光性能

中图分类号: O 614.33

文献标识码: A

## Hydrothermal synthesis and luminescent properties of fishbone-like $\text{Eu}^{3+}$ -doped $\text{LaVO}_4$ nanocrystals

LIU Guo-cong<sup>1,2</sup>, DUAN Xue-chen<sup>1</sup>, LI Hai-bin<sup>1</sup>, DONG Hui<sup>2</sup>, ZHU Li-gang<sup>1,2</sup>, LIANG Da-wen<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Chemistry, Yulin Normal University, Yulin 537000, China)

**Abstract:** Fishbone-like  $\text{LaVO}_4$  and  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystallines were synthesized in basic media by modified hydrothermal process. The obtained products were characterized by XRD, TEM, HRTEM, UV-Vis and Fluorescence Spectrometry. The effects of pH values of the solution, reaction time and reaction temperature on the morphologies of samples and sizes of nanoparticles were investigated. The results show that pH values of the solution play key roles in the formation of product with fishbone-like morphology, but the changes of the average sizes and crystallinity of samples depend on the varieties of the reaction time and reaction temperature. Hydrothermal method is helpful to fabricate zircon-type samples from monazite-type  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  crystals with fishbone-like morphology.  $\text{Eu}^{3+}$  ions doping in  $\text{LaVO}_4$  nanocrystals can decrease the symmetry of  $\text{LaVO}_4$  crystal lattice and lead to better luminescent properties than pure  $\text{LaVO}_4$  nanocrystals.

**Key words:** fishbone-like  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals; hydrothermal synthesis; photoluminescence; luminescent properties

随着光电器件、磁性材料和存储器件的快速发展, 纳米结构材料尤其是稀土材料的制备和性能优化颇受关注<sup>[1-3]</sup>。具有 4f 电子轨道的稀土元素化合物, 由于其独特的电子结构和多样化的跃迁模式而产生特异性强又窄的吸收光谱谱线, 常具有奇特的光学、电学和

磁学性能, 应用前景十分广阔<sup>[4-5]</sup>。

在诸多稀土化合物中, 钒酸盐( $\text{LnVO}_4$ )是一类非常重要的发光基体材料, 它表现出良好的晶体结构和物理性能。其中  $\text{La}^{3+}(4f^0)$  的结构稳定, 光的吸收和发射较弱, 是比较合适的基质阳离子。KITAYAMA 等<sup>[6]</sup>

基金项目: 广西教育厅基金资助项目(200608MS024); 广西青年基金资助项目(0728107); 湖南省自然科学基金资助项目(08JJ3104)

收稿日期: 2008-04-14; 修订日期: 2008-10-21

通讯作者: 刘国聪, 副教授, 博士研究生; 电话: 0731-8830503; E-mail: gcl\_109@163.com

对  $\text{LaVO}_4$  体系的相态研究发现, 稀土钒酸镧主要存在 2 种晶体结构: 四方锆石型结构( $\text{ZrSiO}_4$ )<sup>[7]</sup>和单斜独居石型结构( $\text{CePO}_4$ )<sup>[8]</sup>。迄今为止, 粉末状  $\text{LaVO}_4$  的制备方法通常采用固相合成法<sup>[9]</sup>、沉淀法<sup>[10]</sup>、sol-gel 法<sup>[11]</sup>、喷雾溅射法<sup>[12]</sup>、模板导向法<sup>[13]</sup>、微乳液法<sup>[14]</sup>及水热合成<sup>[15]</sup>等。许多研究表明, 不同的反应方法合成的样品对物质的微观结构和物理性质有重要的影响<sup>[16]</sup>。近 10 年来, 低温合成方法一直受到青睐, 尤其是低温水热合成法是颇具前途的软化学方法。虽然国内外有关水热法合成棒状、立方块和米粒状  $\text{LaVO}_4$  的文献已有报道<sup>[17-18]</sup>, 但有关鱼骨状  $\text{LaVO}_4$  和掺铕  $\text{LaVO}_4$  纳米晶的合成及其荧光性能的研究却鲜见报道。

本文作者采用改进的低温水热法合成鱼骨状结构的  $\text{LaVO}_4$  和  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶, 并研究鱼骨状钒酸盐纳米晶的结构和光学性能, 同时, 讨论溶液 pH 值、水热反应时间和温度对合成  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶体的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂及仪器

主要实验试剂如下: 氧化镧和氧化铕, 纯度均为 99.99%; 浓硝酸、氢氧化钠、氨水、盐酸和偏钒酸铵, 均为分析纯; 去离子水。

主要实验仪器和设备如下: AY220 电子天平, DF-101S 恒温加热磁力搅拌器, DHG-9023A 电热恒温鼓风干燥箱, BA-4WHF 微波型马弗炉, F-4500 荧光分光光度计, RigakuD/max-2500VB 型 X 射线衍射仪, 日立 H2800 型透射电子显微镜透, 日本分光 V-570(JASCO)紫外-可见光谱仪等。

### 1.2 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的制备

准确称量 1 mmol  $\text{La}_2\text{O}_3$  和 0.02 mmol  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 溶于适量硝酸中, 将多余硝酸加热挥发冷却得固体, 向其中加入少量水溶解并磁力搅拌, 再加入 30 mL 乙醇和 1 mmol  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  固体, 在剧烈搅拌下充分混合, 然后逐滴加入 4 mol/L 的氢氧化钠溶液调 pH 值至 10, 搅拌 20 min 后将所得悬浮液转移到 50 mL 聚四氟乙烯不锈钢高压反应釜中, 加水至反应釜容量的 80%, 密封, 反应物在 160 °C 恒温电热烘箱中进行水热反应 4~32 h 不等。反应结束后, 自然冷却至室温得到前驱体, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次, 在 75 °C 真空中干燥 6 h 得到样品。

### 1.3 样品的表征

采用 RigakuD/max-2500VB 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 实验管压为 40 kV(Cu 靶), 确定样品的晶型和组成; 采用日立 H2800 透射电子显微镜(200 kV)观测样品的晶粒尺寸和形貌, 确定产物的粒径和分布; 用 FL-4500 型荧光仪分析  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的光致发光性能; 将 0.2 g 样品加入到 20 mL 的无水乙醇中并超声 30 min 形成悬浮液, 然后, 用 V-570 紫外-可见光谱仪测试样品的紫外吸收谱。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品的物相结构和形貌分析

图 1(a)所示为于 160 °C 反应 24 h 生成的  $\text{LaVO}_4$  和  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品的 XRD 谱。图中谱线 1 和 2 所示分别为  $\text{LaVO}_4$  和  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品的 XRD 谱。因  $\text{Eu}^{3+}$

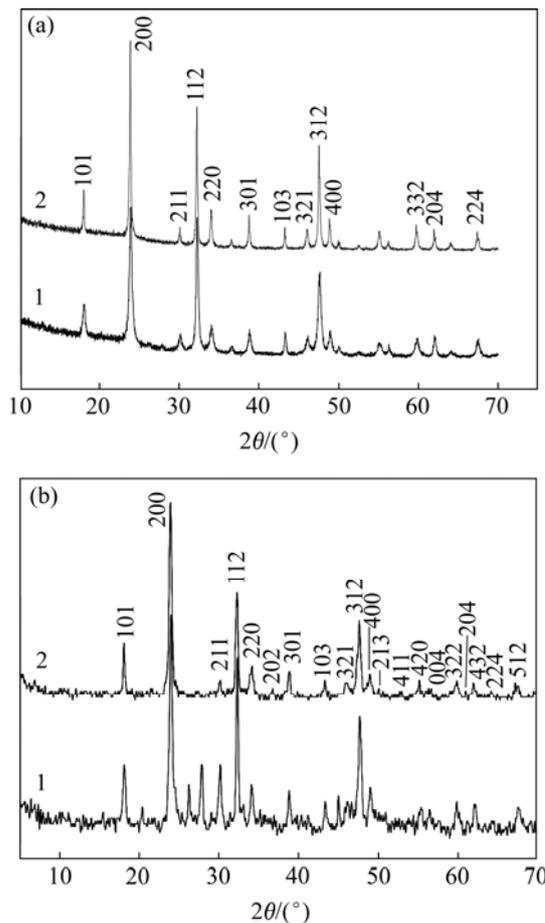


图 1 样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of samples: (a)  $\text{LaVO}_4$ (1) and  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2) nanocrystals obtained under 180 °C for 48 h at pH 8.0; (b) 1— $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  obtained using precipitation method; 2— $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  prepared by hydrothermal route

的含量只有 2%, 两者的 XRD 谱十分相似, 均在  $18^\circ$ 、 $24.9^\circ$ 、 $33.5^\circ$  和  $48^\circ$  处出现明显的 4 个尖锐峰, 分别对应于 (101)、(200)、(112) 和 (312) 晶面, 其他位置的峰强度不大。所有衍射线均与  $\text{LaVO}_4$  标准图谱 (JCPDS: 32-0504) 相吻合, 属于四方锆石型结构 (空间群  $I4_1/amd$ , 晶胞参数  $a=7.49 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $c=6.59 \times 10^{-10} \text{ m}$ )。XRD 结果表明: 水热法制备的  $\text{LaVO}_4$  均具有较大的结晶度。参照 XRD 微结构数据, 根据 Scherrer 公式  $D=K\lambda/(\beta\cos\theta)$  (式中  $K$  为常数,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\beta$  为半高宽,  $\theta$  为衍射角), 可以算出  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的晶粒大小均在 30~200 nm 之间, 这与鱼骨状  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的 TEM 测试结果一致。图 1(b) 所示为用沉淀法和水热法分别制备的  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  晶体的 XRD 谱。由图可见, 未经水热处理的样品是典型的单斜独居石型结构的  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (空间群  $P_{21/n}$ , 晶胞参数  $a=7.043 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $b=7.279 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $c=6.721 \times 10^{-10} \text{ m}$ ), 而水热处理后的样品 (见图(b) 中曲线 2) 是属于四方锆石型结构的钒酸镧晶体。

$\text{LaVO}_4$  和  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的形貌和晶体的微观结构采

用透射电子显微 (TEM) 和二维傅里叶高分辨透射分析技术 (HRTEM) 进行。图 2 所示为  $\text{LaVO}_4$  和  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的典型鱼骨状 TEM 像和 HRTEM 谱。从图 2 可知,  $\text{LaVO}_4$  和  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的形貌都呈鱼骨状, 鱼骨长度在 1.2~2.0  $\mu\text{m}$  之间, 鱼刺宽度处于 0.2~1.2  $\mu\text{m}$  内。由图 2(b) 和 2(d) 可知,  $\text{LaVO}_4$  和  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  结构均匀, 没有缺陷和位错, 均呈单晶结构。其中,  $\text{LaVO}_4$  相对于 [100] 和 [001] 的晶格间距分别为 0.370 和 0.335 nm, 而  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的晶格间距则为 0.325 和 0.365 nm。掺 Eu 后的  $\text{LaVO}_4$  的晶面距减少, 这是由于  $\text{Eu}^{3+}$  的半径 (0.095 nm) 比  $\text{La}^{3+}$  的半径 (0.122 nm) 小, 造成晶格中的  $\text{Re}^{3+}$  的对称性下降<sup>[19]</sup>。

## 2.2 pH 对 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 形貌的影响

图 3 所示为其他条件相同, 不同 pH 值时制得的  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的 TEM 像。由图 3 可知, 当  $\text{pH} \leq 2$  (见图 3(a) 和 (b)) 时,  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  全是纳米颗粒, 且易团聚, 而 pH 值升高到 3 或 5 时, 则出现  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米棒 (见图 3(c) 和 (d))。相对于图 3(d) 而言, 图 3(c) 所示的纳米

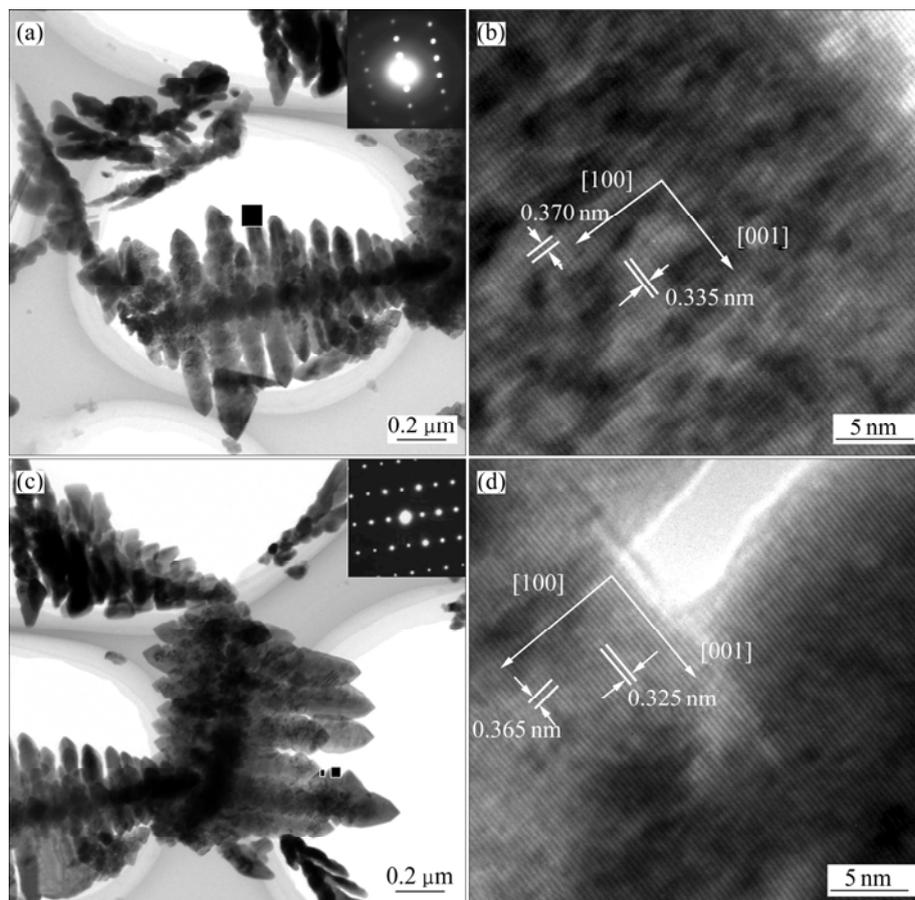


图 2  $\text{LaVO}_4$  和  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的 TEM 像和 HRTEM 谱

**Fig.2** TEM images and HRTEM patterns of  $\text{LaVO}_4$  and  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ : (a) TEM image of  $\text{LaVO}_4$ ; (b) HRTEM pattern of  $\text{LaVO}_4$ ; (c) TEM image of  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ; (d) HRTEM pattern of  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$

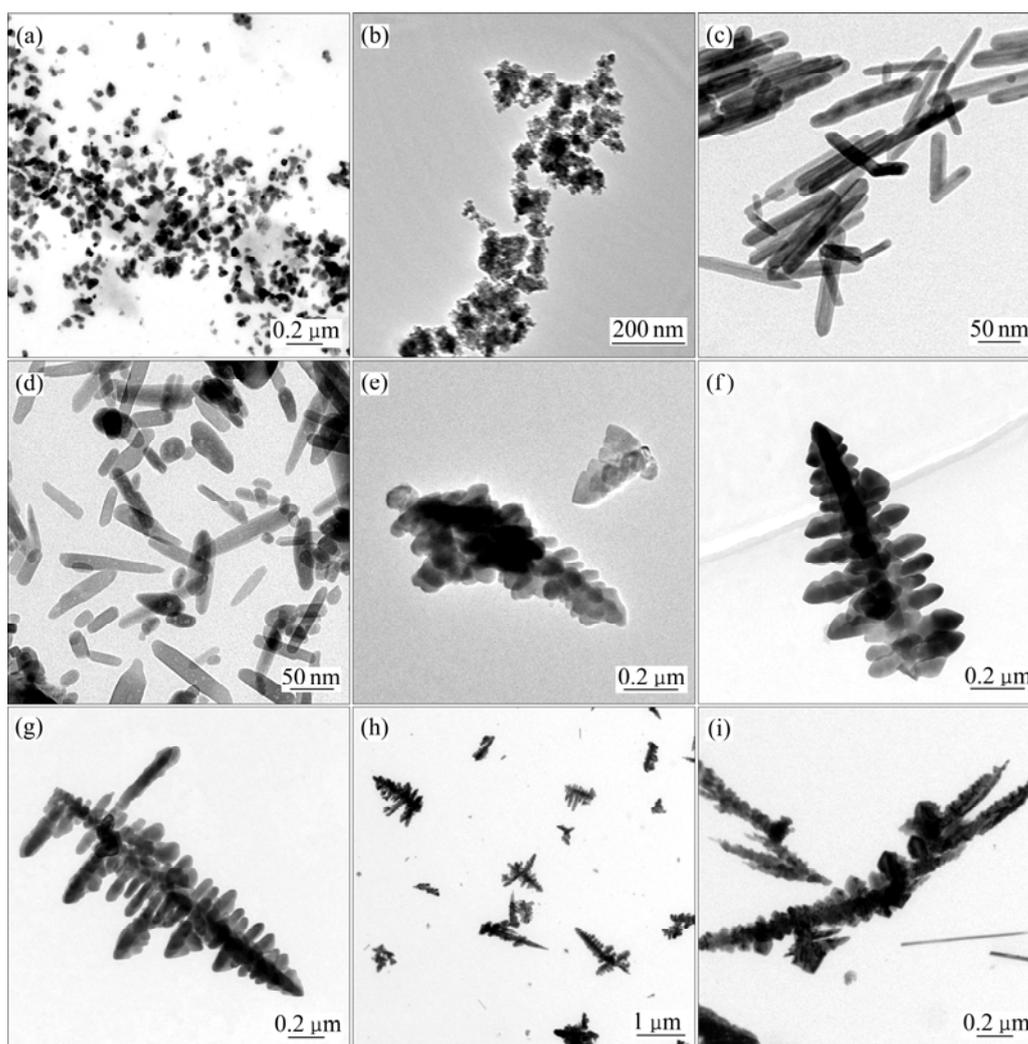


图3 不同pH值时制得的 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的TEM像

Fig.3 TEM images of  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals prepared under different pH values: (a) pH = 0; (b) pH = 2; (c) pH = 3; (d) pH = 5; (e) pH = 7; (f) pH = 8; (g) pH = 9; (h) pH = 10; (i) pH = 12

棒的结构更均匀、表面更光滑。调节pH值至中性甚至碱性时,则得到不同尺寸的鱼骨状 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶(见图3(e)和(f))。由此可见,在不加任何结构导向剂的情况下,溶液pH值对决定 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的形貌起关键作用。一般而言,晶体的生长包括晶核的形成和定向生长过程<sup>[20]</sup>。对 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 晶体而言,溶液pH值对其晶体颗粒的纵横比也产生显著影响。在强酸性溶液(pH $\leq$ 2)中,浓度较大时 $\text{H}^+$ 影响 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的表面自由能,每个面都同等程度吸附 $\text{H}^+$ 而造成晶体生长受阻,产生较小的纵横比,直接得到晶粒尺寸较小的纳米颗粒;随着pH值的增加,按照Ostward晶体形成机制生成 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米棒<sup>[21]</sup>。然而,当溶液pH $\geq$ 7后, $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 晶核周围布满较多的 $\text{OH}^-$ ,一些自由能较高的晶面[001]具有较大的生长速度,首先形成主干部分,然后,一些纳米棒在主干晶面上聚

集成正交型枝晶(见图3(e)~(i)),出现明显的鱼骨状 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 晶体形貌,其形成机理类似于鱼骨状 $\text{PbS}$ 枝晶<sup>[22]</sup>。

### 2.3 水热时间的影响

图4所示为pH值均为10时不同水热时间制备的样品的XRD谱。根据JCPDS数据卡25-0427分析,图4(a)所示为不经水热处理的样品,其所有的峰位与单斜相的钒酸镧一致,而图4(b)~(d)所示都是经过不同时间水热反应的样品,其峰位均对应于四方相的钒酸镧。图谱说明,水热温度和压力对 $\text{LaVO}_4$ 的晶相变化也起重要作用。因为镧离子有较大的半径,容易形成氧配位数为9的独居石型而不是氧配位数为8的锆石型<sup>[11]</sup>,虽然四方相的钒酸镧是亚稳态相,但在水热环境和动态平衡过程中,水热提供的能量促使钒酸镧

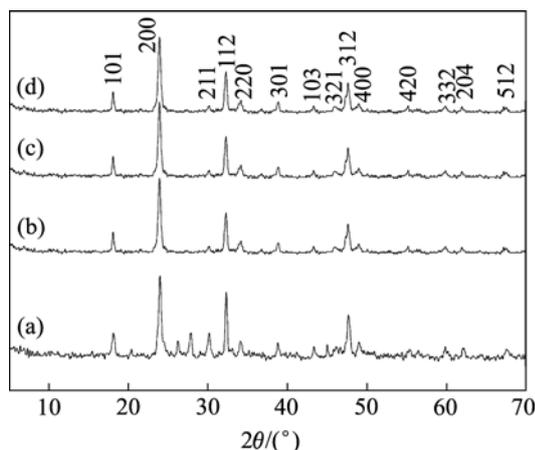


图4 不同水热反应时间制备的  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米材料的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanomaterials prepared at different hydrothermal reaction time: (a) 0 h; (b) 24 h; (c) 48 h; (d) 72 h

从稳定的单斜晶型向四方晶型的亚稳态转变。可见, 水热条件直接导致钒酸镧晶相从单斜相转变为四方相。

## 2.4 水热温度的影响

图5所示为不同水热温度的产品的 XRD 谱。由图5可知, 随着温度的升高,  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  晶体的主要衍射峰越来越尖锐, 结晶程度逐渐增强。经典的晶体生长理论和“生长基元”理论说明, 随着水热温度的升高, 平衡向较稳定的晶态相(相比无定形态)移动, 因此,  $\text{LaVO}_4$  的晶化速度增强; 另外, 水热生成的有晶格缺陷的晶体在较高温度下会溶于水热溶液中重新结晶, 相当于重结晶过程, 因而晶体的缺陷不断减少,

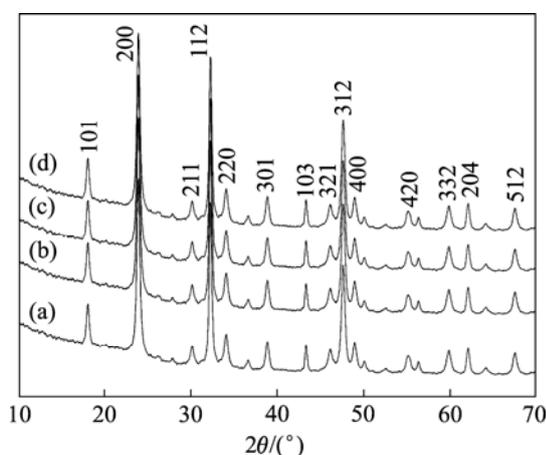


图5 不同水热温度的  $\text{LaVO}_4$  纳米材料的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanomaterials prepared at different hydrothermal reaction temperatures: (a) 120 °C; (b) 140 °C; (c) 160 °C; (d) 180 °C

晶体的晶化度得到提高。而且随着水热温度的升高, 小颗粒逐渐堆积成大颗粒, 开始沿着一定的方向生长, 便于得到形貌较为均匀的鱼骨状的钒酸镧; 另外, 升温有利于四方晶型的稳定以及晶体之间的分散, 还可以增大  $\text{LaVO}_4$  纳米材料的长径比。图6所示为不同温度下制得的  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  晶体形貌的变化。从图6(a)~(c)来看, 随着温度的升高, 枝晶的生长越来越明显, 180 °C时, 晶体的长径比已经相当大(见图6(d))。

## 2.5 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的 UV-Vis 谱

图7所示为经过超声分散  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的悬浊液(约  $1 \times 10^{-4}$  mol/L)的 UV-Vis 谱。图7(a)~(c)所示分别为  $\text{LaVO}_4$ 、单斜  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  和四方  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品的紫外吸收谱。由图可知, 样品分别在 271、277 和 282 nm 处有较强的吸收峰, 三者峰位的差值不大, 但对比纯  $\text{LaVO}_4$ , 单斜和四方相  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的吸收峰的  $\lambda_{\text{max}}$  分别增加 6 和 11 nm。三者的 UV-Vis 谱与报道的  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的吸收峰( $\lambda_{\text{max}} = 272$  nm)基本相同<sup>[23]</sup>。峰位出现都是基于  $\text{VO}_4^{3-}$  基团的配位氧原子的电子向中心钒原子迁移。从单斜向四方晶型转变过程中, 一方面随晶粒尺寸的不断增大, 能量的禁带宽度变小(根据公式  $E_g = 1240/\lambda_g$ <sup>[24]</sup> 计算出  $\text{LaVO}_4$  的  $E_g$  为 3.475 eV, 单斜和四方相  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的  $E_g$  分别为 3.375 和 2.756 eV), 致使吸收峰移向低能区, 这就是 MILLS 和 JUDD<sup>[25]</sup> 所描述的量子限域效应; 另外,  $\text{Eu}^{3+}$  离子的半径比  $\text{La}^{3+}$  的小, 使  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的晶格畸变, 导致晶体中  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  离子的对称性下降, 这也是吸收峰向低能区(长波方向)红移的一个原因。

## 2.6 样品的荧光性能

在室温条件下用荧光分光计测试  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  晶体的光致发光光谱数据如图8所示(A为激发光谱, B为发射光谱)。图8中的(a)是单斜  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的激发和发射光谱, 而(b)~(d)均对应于四方相的  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  晶体, 它们分别是纳米颗粒、棒状和鱼骨状  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的激发(8A)和发射谱(8B)。因为  $\text{Eu}^{3+}$  与  $\text{O}^{2-}$  之间的相互作用致使  $\text{Eu}^{3+}$  的电子迁移(CT), 这种迁移产生了从 260 nm 到 320 nm 之间的宽带吸收峰(280 nm 处), 这是钒酸盐基质的吸收峰, 而 395 nm 处的峰则对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的吸收峰。从强度而言, 280 nm 处的峰强度远高于 395 nm 处的峰强度, 这是由于  $\text{Eu}^{3+}$  在体系中仅是一种激活剂, 加入量又甚少(2%), 只出现非常弱的激发带, 但在相对应的发射光谱中却完全表现出  $\text{Eu}^{3+}$  的荧光带, 这正是此类发光材料的特色。图中还显示出四方晶系的锆石型  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  比单斜晶系的独居石型

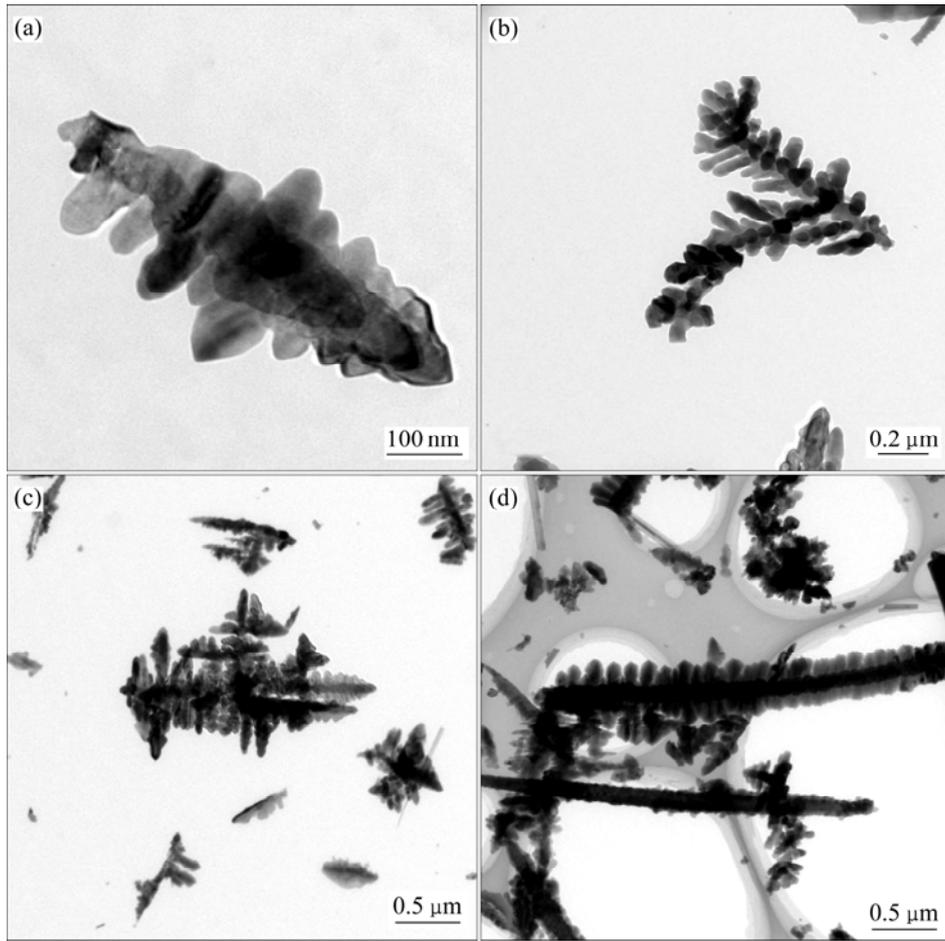


图 6 水热温度对  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  晶体形貌的影响

Fig.6 Effect of hydrothermal reaction temperature on morphologies of  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystal: (a) 120 °C; (b) 140 °C; (c) 160 °C; (d) 180 °C

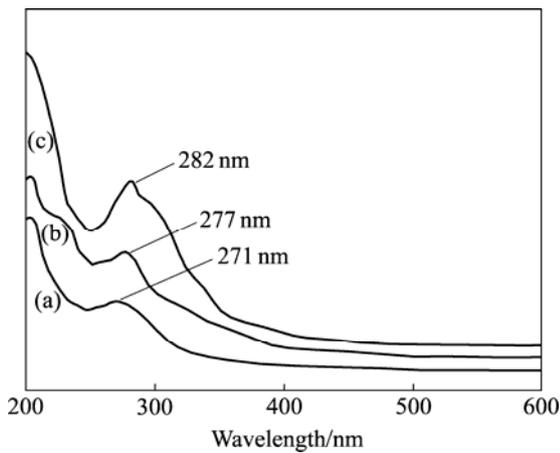


图 7  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的 UV-Vis 吸收谱

Fig.7 UV-Vis absorption spectra of  $\text{LaVO}_4$  and  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ : (a)  $\text{LaVO}_4$ ; (b)  $\text{m-LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ; (c)  $\text{t-LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$

$\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的激发带稍微红移 2 nm (278~280 nm)。这是由于不同晶格中  $\text{Re}^{3+}$  的电子跃迁既与  $\text{Re-O}$  键有

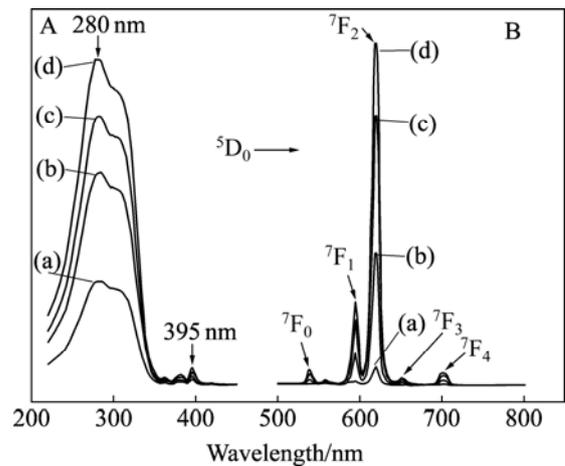


图 8  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  晶体的荧光光谱

Fig.8 Fluorescence spectra of  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals: (a)  $\text{m-LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  irregular particles; (b)  $\text{t-LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  irregular particles; (c)  $\text{t-LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanorods; (d) Fishbone-like  $\text{t-LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals; A—Exciting spectra,  $\lambda_{\text{ex}}=280$  nm; B—Emission spectra,  $\lambda_{\text{em}}=617$  nm

关, 又与  $\text{Re}^{3+}$  所处的环境有关<sup>[26-27]</sup>,  $\text{Re}^{3+}$  或多或少地固定在特殊的晶体场内会使晶格发生微变, 这种变化与  $\text{Re}-\text{O}$  键的距离密切相关, 如果  $\text{Re}-\text{O}$  键越长, 电子迁移带也越长。因此,  $\text{t-LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  晶体激发带的红移表明, 晶体中的  $\text{Eu}-\text{O}$  键的长度稍长于  $\text{m-LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  晶体中的  $\text{Eu}-\text{O}$  键的长度。

室温下, 用波长为 280 nm 的光激发  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  晶体的发射光谱见图 8B。从图中可以看出, 独居型  $\text{LaVO}:\text{Eu}^{3+}$  晶体与锆石型  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  晶体的发射图谱有一定差别, 它仅在 590~620 nm 之间出现发射峰, 而其它 3 种锆石型  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  晶体的发射光谱具有相似的发射谱带, 均在 595、618、654 和 700 nm 处出现较高的发射峰, 其光谱项变化分别对应于  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  ${}^7\text{F}_2$ ,  ${}^7\text{F}_3$  和  ${}^7\text{F}_5$  的跃迁带, 均符合  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射谱。不管最高峰(618 nm 处)还是其他峰的发射强度均强于独居石型  $\text{LaVO}:\text{Eu}^{3+}$  的发光强度, 其原因是锆石型  $\text{LaVO}_4$  的空间群是具有非常低的反对称性的  $\text{D}^{4h}_{19}$ , 相比单斜晶系的独居型  $\text{LaVO}_4$  能够产生较多的电偶极跃迁, 相比单斜晶系的独居石型  $\text{LaVO}_4$  能产生更强的电偶极跃迁, 这完全与晶体场分裂的 STARK 效应相吻合<sup>[28]</sup>。可见, 荧光晶体的结构、 $\text{Eu}^{3+}$  在晶格中的位置以及独居石向锆石型结构的转化对发射强度有较大的影响。另外, 由于  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂取代部分  $\text{La}^{3+}$  而导致晶体的对称性降低, 3 种锆石型荧光粉均在 550 nm 处出现谱峰, 这与 FRANK 等<sup>[29]</sup>的报道一致。

从图 8 还可看出, 均为锆石型而具有不同形貌的  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的荧光强度有差别。其发射光谱强度由大到小的顺序是: 鱼骨状 > 棒状 > 不规则粒子。一般而言, 晶体中的偶极子场直接受到晶体的维度和基体的介电常数的影响, 粒子的形貌也是改变其变化的一个因素, 而且粒子的定向生长而形成不同的形貌主要改变晶体中的离子的偶极场的变化, 进而改变材料的荧光强度<sup>[30]</sup>。晶体粒子的形貌  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  相对  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  的强度有较大的影响, 对鱼骨状(d)、棒状(b)和不规则(c)的  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉而言, 它们的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  相对  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  的强度比分别是 5.2、3.8 和 3.2, 晶体中的激发离子  $\text{Eu}^{3+}$  的晶格环境强烈改变不同  $J$  的跃迁强度。根据 Judd-Ofelt 原理和选择性原则<sup>[31]</sup>, 磁偶极跃迁产生  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , 而电偶极跃迁引起  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , 通常激活剂没有占有反演中心时, 磁偶极跃迁容易产生而电偶极跃迁却受阻。当  $\text{Eu}^{3+}$  占居  $\text{LaVO}_4$  的  $\text{D}_{2d}$  点阵时会引起部分禁阻得到解放, 如果  $\text{Eu}^{3+}$  占据反演中心位置越多,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  的跃迁就变得相对较强而  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  则相对较弱, 因此, 棒状钒酸镧的  $\text{Eu}^{3+}$  占反演中心的数目比鱼骨状的少而比不规则形貌的钒酸镧多。可见,  $\text{Eu}^{3+}$

占据的点阵越多, 晶体的对称性越差, 在 618 nm 处的发射峰的强度也越大。

### 3 结论

1) 控制前驱体溶液  $\text{pH} \geq 7$ , 在 160 °C 乙醇和水混合溶液反应 24 h 后, 得到鱼骨状  $\text{LaVO}_4$  和  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶; 所得  $\text{LaVO}_4$  晶体为单晶结构, 均属四方锆石型结构。

2) 溶液 pH 值对产品形貌具有决定性的作用, 酸性环境常产生不规则纳米颗粒和纳米棒, 而碱性条件下为规整的鱼骨状的钒酸镧形成创造了条件。水热反应为晶体从单斜向四方转变提供内动力, 升高水热温度有利于鱼骨状  $\text{LaVO}_4$  枝晶的生长, 产生不同的纵横比。

3) 由于晶体结构的差异、 $\text{Eu}^{3+}$  半径的减少以及晶体对称性的降低,  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的 UV-Vis 吸收产生少许红移现象, 掺 Eu 钒酸镧的荧光性能得到优化, 四方锆石型均比单斜独居石型钒酸镧的发光强度大; 同质不同形貌的四方锆石型  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  发射光谱强度顺序如下: 鱼骨状 > 棒状 > 不规则粒子。

### REFERENCES

- [1] 李建宁. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.  
LI Jian-ning. Applications for rare earth luminescence materials[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2003.
- [2] 孙家跃, 杜海燕. 固体发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.  
SUN Jia-yue, TU Hai-yan. Solid luminescence materials[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2003.
- [3] 马运柱, 黄伯云, 范景莲, 熊翔, 汪登龙. 镧和钇对氢气还原(W、Ni、Fe)复合氧化物粉末的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(9): 1551-1556.  
MA Yun-zhu, HUANG Bai-yun, FANG Jing-liang, XIONG Xiang, WANG Deng-long. Effect of La and Y on  $\text{H}_2$ -reduction of (W, Ni, Fe) composite oxide powder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(9): 1551-1556.
- [4] BURLAND D, MILLER R, WALSH C. Second-order nonlinearity in poled-polymer systems[J]. Chem Rev, 1994, 94: 31-36.
- [5] BEECROFT L, OBER C. Nanocomposite materials for optical applications[J]. Chem Mater, 1997, 9: 1302-1307.
- [6] KITAYAMA K, KATSURA T, YAMANT M. Phase transformation of  $\text{LaVO}_4$ [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1983, 56:

- 689-1084.
- [7] HEYDECKE G, BUTZ F, BINDER J R, JINTER B. Material characteristics of a novel shrinkage-free ZrSiO<sub>4</sub> ceramic for the fabrication of posterior crowns[J]. *Dental Materials*, 2007, 23(7): 785-791.
- [8] KARPOWICH L, WILCKE S, YU R, ANTRY T. Synthesis and characterization of mixed-morphology CePO<sub>4</sub> nanoparticles[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180(3): 840-846.
- [9] RAMBABU U, AMALNERKAR D, KALE B, BUDDHUDU S. Morphology control and luminescence Fluorescence spectra of Eu<sup>3+</sup>-doped LnVO<sub>4</sub> (Ln = La and Y) powder phosphors[J]. *Mater Res Bull*, 2000, 35: 929-932.
- [10] LI Yan-hong, HONG Guan-yan. Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>[J]. *Solid State Chem*, 2005, 178: 645-650.
- [11] YU M, LIN J, WANG Z, FU J, WANG S, ZHANG H J, HAN Y C. Fabrication, patterning, and optical properties of nanocrystalline YVO<sub>4</sub>:A (A = Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) phosphor films via sol-gel soft lithography[J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 2224-2230.
- [12] ZHOU Y, LIN J. Properties of YVO<sub>4</sub>:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis[J]. *Opt Mater*, 2005(27): 1426-1471.
- [13] 王成伟, 李梦柯, 力虎林. 模板法合成高度取向碳纳米管有序阵列膜的场电子发射特性[J]. *中国科学 A*, 2000, 30(11): 1019-1024.
- WANG Cheng-wei, LI Meng-ke. LI Fu-lin. Field electron emission characteristic of ordered array films formed by carbon nanotube prepared by template method[J]. *Science in China A*, 2000, 30(11): 1019-1024.
- [14] 赵永男, 陈向明, 李秀宏, 王勇, 王超英, 李明, 麦振洪. 微乳液体系中溶剂热合成 Co 纳米纤维[J]. *高等学校化学报*, 2003, 24(6): 986-988.
- ZHAO Yong-nan, CHEN Xiang-ming, LI Xiu-hong, WANG Chao-ying, WANG Chao-ying, LI Ming, MAI Zhen-hong. Solvothermal synthesis of nanostructured cobalt fiber under microemulsion media[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(6): 986-988.
- [15] ZHANG H J, YU Y G, CHENG Y J. Growth of YbVO<sub>4</sub> stoichiometric crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 283: 438-443.
- [16] HU J Q, BANDO Y, GOLBERG D. Self-catalyst growth and optical properties of novel SnO<sub>2</sub> fishbone-like nanoribbons[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 372: 758-762.
- [17] FAN Wei-liu, BU Yu-xiang, SONG Xin-yu. Select-control hydrothermal synthesis and formation mechanism of monazite-and zircon-type LaVO<sub>4</sub> nanocrystals[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 23247-23254.
- [18] LIU Jun-feng, LI Ya-dong. Synthesis and self-assembly of luminescent Ln<sup>3+</sup>-doped LaVO<sub>4</sub> uniform nanocrystals[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 1118-1122.
- [19] CHEN Li-miao, LIU You-nian, HUANG Ke-long. Hydrothermal synthesis and characterization of YVO<sub>4</sub>-based phosphors doped with Eu<sup>3+</sup> ion[J]. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41: 158-166.
- [20] WANG Zhong-lin, LIU Yi, ZHANG Zeng-hui. Handbook of nanophase and nanostructured materials[M]. New York: Kluwer Academic, 2003: 59.
- [21] MULLIN J W. Crystallization, butterworth-heinemann: Woburn, MA[M]. 3rd. 1997.
- [22] WANG De-bao, YU Da-bin, SHAO Ming-wang. Dendritic growth of PbS crystals with different morphologies[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 257: 384-389.
- [23] HAASE M, RIWOTZKI K, MEYSSAMY H. Synthesis and properties of colloidal lanthanide-doped nanocrystals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 303/304: 191-197.
- [24] DUPREY E, BEAUNIER P, SPRINGUEL-HUET M A, VERDURAZ F B, FRAISSARD J, MANOLI J, BREGEAULT M J. Characterization of catalysts based on titanium silicite, TS-1, by physicochemical techniques[J]. *Catalysis Today*, 1997, 165: 22-32.
- [25] MILLS G, ZONGGUAN L, MEISEL D. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskite and related materials[J]. *Phys Chem*, 1988, 92: 822-826.
- [26] JIA Chun-Jiang, SUN Ling-Dong, YOU Li-Ping. Selective synthesis of monazite- and zircon-type LaVO<sub>4</sub> nanocrystals[J]. *Phys Chem B*, 2005, 109: 3284-3290.
- [27] REISFELD R, JÖRGENSEN C K. Lasers and excited states of rare earths[M]. New York: Springer-Verlag, 1977: 8.
- [28] MICHAEL O K, BRUCE G H. Crystal structures— I: Patterns and symmetry[M]. Mineralogical Society of America, 2003: 10.
- [29] FRANK C P, ALBERT K L, MAIJA R. Synthesis and luminescent properties of LaVO<sub>4</sub>: Re nanocrystals[J]. *Electrochem Soc*, 1965, 112(8): 776-781.
- [30] FAN Wei-liu, BU Yu-xiang, SONG Xin-yu. Selective synthesis and luminescent properties of monazite- and zircon-type LaVO<sub>4</sub>:Ln (Ln: Eu, Sm, and Dy) nanocrystals[J]. *Crystal Growth and Design*, 2007, 11(7): 2361-2366.
- [31] JUDD B R. Preparation and structure analysis of optical materials[J]. *Phys Rev*, 1962, 127: 750-753.

(编辑 龙怀中)