

## YVO<sub>4</sub>:Eu 纳米微粒的合成及光谱性质研究

刘 奕<sup>1,2</sup>, 赵明磊<sup>1</sup>, 曾宇平<sup>2</sup>

(1. 山东枣庄学院, 枣庄 277160; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 在水热条件下, 以 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O 为原料合成了 YVO<sub>4</sub> 纳米微粒以及稀土离子 Eu<sup>3+</sup> 掺杂的 YVO<sub>4</sub>:Eu 纳米微粒, 利用 XRD, FE-SEM, TEM, HRTEM 和 SAED 对所得产物的结构和形貌进行表征, 并用 FT-IR、F-4600 对所得产物的光谱性质进行了分析. 结果表明, 产物为纯净的四方相 YVO<sub>4</sub>, 具有较为规则的饼状形貌. 单个饼状 YVO<sub>4</sub> 纳米微粒的直径约为 500nm. XRD 图谱显示稀土离子 Eu<sup>3+</sup> 取代了 Y<sup>3+</sup> 进入 YVO<sub>4</sub> 晶体, 但在纳米 YVO<sub>4</sub>:Eu 的荧光光谱上没有出现 VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 发射峰, 这表明 YVO<sub>4</sub> 是良好的发光基质材料. 水热合成方法简单易行, 合成出的 YVO<sub>4</sub>:Eu 粒子荧光强度大且荧光强度稳定.

**关 键 词:** YVO<sub>4</sub>:Eu 纳米粒子; 水热法; 光谱性质

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Synthesis and Spectra Properties of YVO<sub>4</sub>:Eu Nanoparticles

LIU Yi<sup>1,2</sup>, ZHAO Ming-Lei<sup>1</sup>, ZENG Yu-Ping<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry & Chemical Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** YVO<sub>4</sub> and Eu<sup>3+</sup>-doped YVO<sub>4</sub> nanoparticles were synthesized *via* hydrothermal method, using Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, and Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O as starting materials. The structure and morphology of the resulting products were characterized by XRD, FESEM, TEM, HRTEM and SAED, while the spectra properties of the products were investigated by FT-IR spectrometer and fluorescence spectrometer. The results indicate that as-prepared products are crystallized in pure body centered tetragonal YVO<sub>4</sub> phase with uniform cakey morphologies and the sizes of the samples are estimated to be around 500 nm. XRD patterns of the as-fabricated Eu<sup>3+</sup>-doped YVO<sub>4</sub> nanoparticles show that Eu<sup>3+</sup> is doped at Y<sup>3+</sup> sites in YVO<sub>4</sub> crystal. There is no emission peak of VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> from fluorescence spectrum of YVO<sub>4</sub>:Eu nanoparticles, which indicates that YVO<sub>4</sub> is a very attractive luminescent host. Hydrothermal method is convenient and easy, and the as-prepared YVO<sub>4</sub>:Eu nanoparticles show strong and stable fluorescent intensity. It can be expected that the YVO<sub>4</sub>:Eu nanoparticles have potential application in electroluminescent devices, integrated optics or biological labels.

**Key words:** YVO<sub>4</sub>:Eu nanoparticles; hydrothermal method; spectra properties

近年来, 随着纳米科技的发展, 纳米发光材料在高清电视、投影电视、平板显示、绿色照明工程等领域的广阔应用前景, 成为广大科学工作者关注的焦点之一<sup>[1-3]</sup>. 由于稀土元素独特的电子结构和多样化的跃迁模式, 使得具有 5d 和 4f 电子轨道

的稀土元素构成的稀土化合物纳米粒子呈现出较好的光谱性能, 如较大的 Stokes 位移、发射峰窄、荧光寿命长、荧光强度稳定等<sup>[4-5]</sup>. 与传统的高温固相反应方法不同, 近年来溶液法已逐渐被广为采用, 其中水热法是一种研究比较多的溶液法. 迄今, 通

收稿日期: 2010-01-11; 收到修改稿日期: 2010-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(50872142/E0207) National Nature Science Foundation (50872142/E0207)

作者简介: 刘 奕(1967-), 男, 博士, 副教授. E-mail: 1967liuyi@163.com

通讯联系人: 曾宇平, 研究员. E-mail: yuping-zeng@mail.sic.ac.cn

过水热法合成了系列管状和棒状结构的纳米稀土化合物,但涉及  $\text{YVO}_4$  纳米粒子的合成、掺杂及光谱性质研究的文献报道还较少<sup>[6-7]</sup>.

本工作采用水热法合成出形貌均一的  $\text{YVO}_4$  纳米粒子以及稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  纳米粒子,并着重对其产物的结构和光谱性质进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 发光材料制备

取 1mmol 的  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  置于 100mL 烧杯中,加去离子水溶解,搅拌 10min 后,加入 2mmol  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,滴加 0.1mol/L 的 NaOH,使其在溶液中溶解并形成螯合物,搅拌 10min. 将 1mmol  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  滴入其中,待反应充分进行,滴加 0.1mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 值为 7~11,将得到的悬浮液转入 60mL 的 Teflon 反应釜中,在 170~220℃ 水热反应 24h,自然冷却至室温,分别用去离子水和无水乙醇洗涤产物数次,离心处理,在真空烘箱中 70~80℃ 下干燥得样品.

在同样的水热条件下合成  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  纳米粒子( $\text{Eu}_2\text{O}_3$  溶于硝酸配成溶液,  $n(\text{Y}^{3+}):n(\text{Eu}^{3+})=98:2$ ),进一步研究掺杂对  $\text{YVO}_4$  纳米粒子光谱性质的影响.

### 1.2 样品的表征与测试

样品的物相用 X 射线粉末衍射(XRD)进行检测. 仪器型号为 Rigaku (Japan) D/max-rA -射线衍射仪,采用高强度  $\text{CuK}\alpha$  线( $\lambda = 0.1541874\text{nm}$ )和石墨单色器,扫描速度为  $0.05^\circ/\text{s}$  产品的形貌用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOL-6300F 15 kV) 和透射电子显微镜(TEM, H-800 200 kV) 观察. 样品的微结构用日本 JEOL 2010 高分辨透射电子显微镜(HRTEM) 表征,加速电压为 200 kV. 样品用超声分散到无水乙醇中,形成比较均匀的悬浮液,将悬浮液滴到涂有非晶碳膜的铜网上,空气中搁置几分钟待溶剂挥发完全后备用. 采用日本日立公司的 F-4600 的荧光光度计(波长范围:200~800nm,分辨率:1.0nm) 测试样品的激发光谱和发射光谱. 样品的红外光谱由美国 Nicolet 公司 FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪测得(波数范围:7400~350 $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率:0.1 $\text{cm}^{-1}$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 图谱分析

图 1 为样品  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  (2mol%  $\text{Eu}^{3+}$ )

的 XRD 图谱. 图 1(a)是  $\text{YVO}_4$  样品的 XRD 图谱,其每一个衍射峰均可指标为体心四方结构的  $\text{YVO}_4$  {141amd[141]}. 经计算可得晶格常数为:  $a = 0.7121\text{nm}$ ,  $c = 0.6289\text{nm}$ , 与 JCPDS 卡 (No. 16-0250,  $a = 0.7123\text{nm}$ ,  $c = 0.6291\text{nm}$ )报道的数值一致. 图 1 (b) 是掺入 2mol%  $\text{Eu}^{3+}$  的  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  样品的 XRD 图谱. 其所有衍射峰均可指标为体心四方结构的  $\text{YVO}_4$  {141amd[141]},而且图 1(b)中没有出现非  $\text{YVO}_4$  的衍射峰. 经计算可得晶格常数为:  $a = 0.7121\text{nm}$ ,  $c = 0.6288\text{nm}$  其结果与先前报道的 JCPDS 卡数值 (No. 17-0341,  $a = 0.7119\text{nm}$ ,  $c = 0.6289\text{nm}$ )大致吻合. 图 1 表明合成的产物是纯净的四方晶系结构的  $\text{YVO}_4$  纳米晶,掺杂的稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$  进入  $\text{YVO}_4$  晶体,占据了  $\text{Y}^{3+}$  的位置,和  $\text{YVO}_4$  生成固溶体<sup>[8]</sup>.

### 2.2 FE-SEM 分析

图 2 是  $\text{YVO}_4$  纳米晶体 FE-SEM 照片. 从图 2 可以看到,产物  $\text{YVO}_4$  纳米晶的尺寸大小比较一致,分散性较好,没有出现团聚现象,纳米晶体呈饼状. 这种形貌的生长过程与文献[9]报道相似.

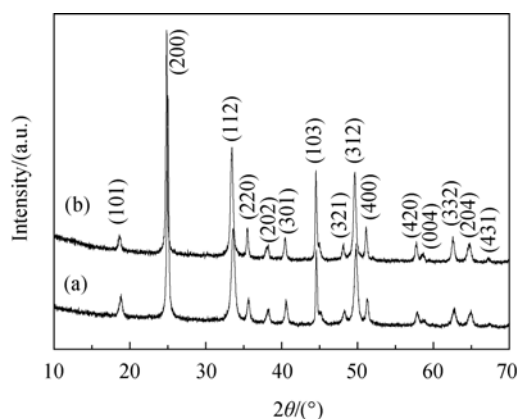


图 1  $\text{YVO}_4$ (a)和掺入 2mol%  $\text{Eu}^{3+}$ 的  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ (b)样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared  $\text{YVO}_4$  and  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  (2mol%) nanoparticles

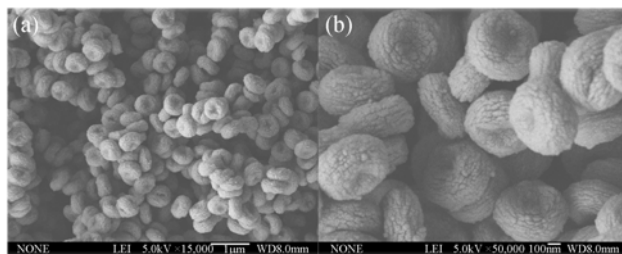


图 2  $\text{YVO}_4$  纳米饼的低放大倍数(a)与高放大倍数(b)FE-SEM 照片

Fig. 2 (a) Low and (b) high magnification FE-SEM images of as-prepared  $\text{YVO}_4$  nanocakes

### 2.3 TEM 分析

图 3(a)与(b)分别是  $\text{YVO}_4$  纳米微粒不同放大倍数的 TEM 照片. 从图中可以清晰地看到, 该四方相  $\text{YVO}_4$  产物为分散性较好的饼状形貌(直径约为 500nm), 没有发现其它形貌.

图 3(c)是单个  $\text{YVO}_4$  纳米粒子的选区电子衍射图谱, 该四方晶系明亮的衍射斑点显示出较好的单晶特征.

### 2.4 样品的 FT-IR 光谱

图 4(a)和(b)分别为  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  纳米粒子的 FT-IR 光谱图, 从图上可以看到在  $812\text{cm}^{-1}$  附近有一个大而孤立的吸收峰, 这个吸收峰表现出典型的无机物  $\text{VO}_4^{3-}$  在  $780\sim 920\text{cm}^{-1}$  的强吸收带的特征吸收谱<sup>[10]</sup>. 这个孤立的吸收峰归因于  $\text{VO}_4^{3-}$  的正四面体结构, 说明样品的晶体结构与  $\text{YVO}_4$  具有四方晶系的结晶性质相一致.  $3300\sim 3500\text{cm}^{-1}$  和  $1400\sim 1700\text{cm}^{-1}$  范围内出现了弱吸收峰, 这些吸收峰归因于 O-H 的吸收, 主要是由于合成的样品吸潮而引起的. 经过热处理, 这些 O-H 键的吸收峰就会消失<sup>[11]</sup>. 此外在  $450\text{cm}^{-1}$  附近出现了一个弱吸收峰, 这归因于 Y-O 的吸收. 比较图 4 中(a)和(b)两个谱图: 可以看出主要吸收带位置没有发生变化, 这表明掺杂的  $\text{Eu}^{3+}$  进入  $\text{YVO}_4$  晶体, 占据了  $\text{Y}^{3+}$  的位置, 和  $\text{YVO}_4$  生成固溶体, 与所得产物的 XRD 数据一致.

### 2.5 $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ 样品的荧光(PL)光谱

对纳米  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  样品进行荧光分析, 分别测其激发光谱和发射光谱, 图 5 为在发射波长为 620nm 时所测  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  纳米饼的激发光谱图. 该图谱显示产物在  $250\sim 360\text{nm}$  处有较强的激发带, 260

和 320nm 处的峰是钒酸盐基质的吸收峰, 其中 320nm 处的峰更强一些, 因此用 320nm 激发时对荧光有利<sup>[12]</sup>. 图 6 是以 320nm 为激发波长所得产物  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  纳米饼的荧光发射光谱. 从图中可以看出,  $\text{YVO}_4$  的荧光发射光谱很弱, 而  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  的荧光发射光谱较强, 其峰值分别位于 595、620、650nm 的  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射谱带. 按能级图它们分别属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=1, 2, 3)$ , 其中 620nm 处的峰值最大, 在红光的发射波长范围内. 峰值位于 695 与 712nm 附近的发射谱带, 也是  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射谱带, 按能级图可以认为是  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  跃迁发射谱带<sup>[13]</sup>. 另外  $\text{VO}_4^{3-}$  的发射峰位于 400nm 左右, 但在纳米  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  的荧光光谱上没有出现  $\text{VO}_4^{3-}$  发射峰. 这说明  $\text{VO}_4^{3-}$  吸收的能量大部分都有效地传递给了发光中心, 减少了能量损失, 由此可以看出  $\text{YVO}_4$  是良好的发光基质.

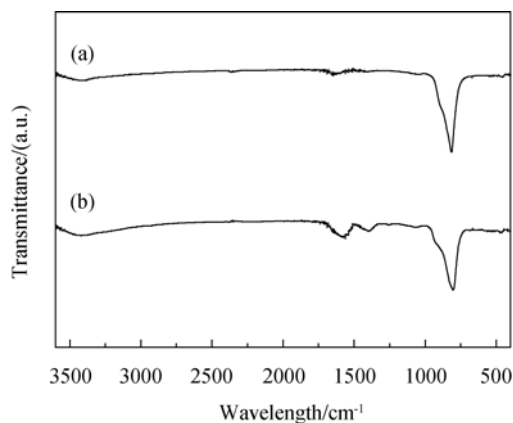


图 4  $\text{YVO}_4$ (a)和  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  (2mol%) (b)产物的红外光谱图  
Fig 4 FT-IR spectra of the as-prepared  $\text{YVO}_4$  (a) and 2mol%  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{YVO}_4$  (b)

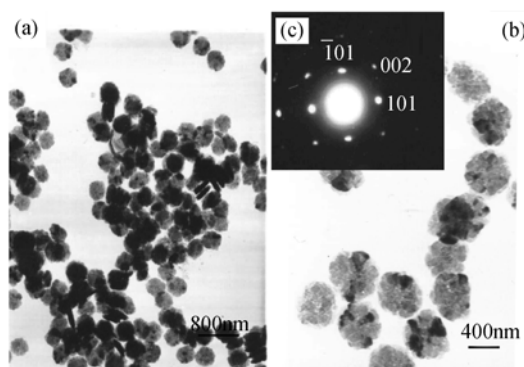


图 3  $\text{YVO}_4$  纳米饼的低放大倍数 (a) 和高放大倍数 (b) 的 TEM 照片以及单个纳米饼的 SAED 图谱(c)  
Fig. 3 Low (a) and high (b) magnification TEM images of as-prepared  $\text{YVO}_4$  nanocakes and SAED pattern (c) of single nanocake

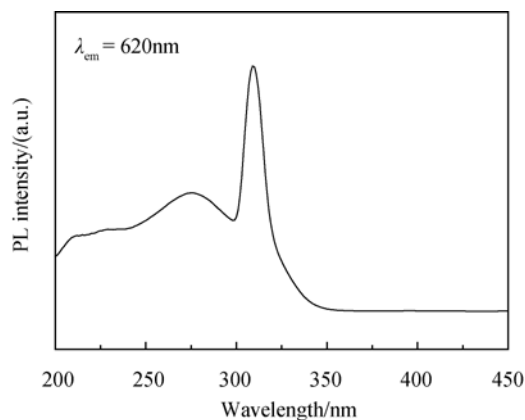


图 5  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  纳米饼在 620nm 发射波长下的激发光谱图  
Fig. 5 Excitation spectra ( $\lambda_{\text{em}}=620\text{nm}$ ) of  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  nanocakes

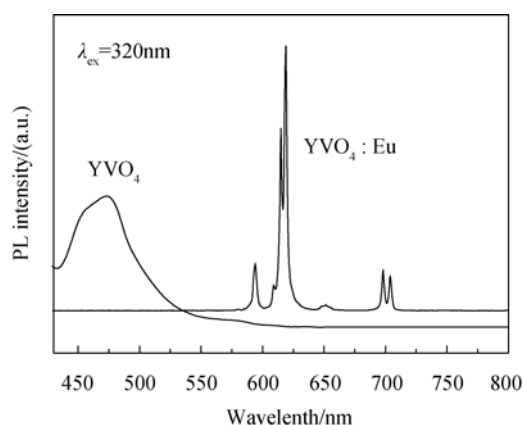


图6 YVO<sub>4</sub>和YVO<sub>4</sub>:Eu纳米饼在320nm激发波长下的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra ( $\lambda_{\text{ex}}=320\text{nm}$ ) of YVO<sub>4</sub> and YVO<sub>4</sub>:Eu nanocakes

### 3 结论

实验采用简单易行的水热法,以Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O为络合剂,合成出YVO<sub>4</sub>和稀土离子Eu<sup>3+</sup>掺杂的YVO<sub>4</sub>:Eu纳米粒子,并对其光谱性质进行研究.结果表明在优化选择实验条件下,合成出的产物为体心四方结构的单晶YVO<sub>4</sub>纳米粒子,尺寸大小较一致,且具有分散性较好的饼状形貌,饼的直径约为500nm.通过对YVO<sub>4</sub>和YVO<sub>4</sub>:Eu的XRD图谱及其FT-IR光谱图的对比,可以看出掺杂的稀土离子Eu<sup>3+</sup>进入YVO<sub>4</sub>晶体,占据了晶格中Y<sup>3+</sup>的位置,和YVO<sub>4</sub>生成了固溶体.荧光光谱分析表明,YVO<sub>4</sub>是良好的发光基质材料.

### 参考文献:

- [1] Brill A, Wanmaler W L. Fluorescent properties of some europium-activated phosphors. *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**(12): 1363–1368.
- [2] 谢平波, 张慰平, 尹民, 等(XIE Ping-Bo, *et al*). 纳米Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu(Ln=Y, Gd)荧光粉的燃烧法合成及其光致发光性质. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 1998, **13**(1): 53–58.
- [3] Kang Y G, Roh H S, Park S B. Morphology of oxide phosphor particles prepared by colloidal seed-assisted spray pyrolysis. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**(4): 1601–1603.
- [4] 付祎, 成利艳, 于永丽, 等. YVO<sub>4</sub>:Eu 荧光纳米粒子的合成与表征. 化学研究与应用, 2008, **20**(10): 1349–1352.
- [5] 李强, 高濂, 严东生(LI Qiang, *et al*). 纳米Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>的荧光特性. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 1997, **12**(2): 237–241.
- [6] Fan Weiliu, Zhao Wei, You Liping, *et al*. A simple method to synthesize single-crystalline lanthanide orthovanadate nanorods. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**(12): 4399–4403.
- [7] 王念, 陈文, 周静, 等. YVO<sub>4</sub>:Eu 纳米棒的合成及其磁性研究. 陶瓷学报, 2007, **28**(2): 79–83.
- [8] Huignard Arnaud, Gacoin Thierry, Boilot Jean-Pierre. Synthesis and luminescence properties of colloidal YVO<sub>4</sub>:Eu phosphors. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(4): 1090–1094.
- [9] Qian Liwu, Zhu Jun, Chen Zhu, *et al*. Self-assembled heavy lanthanide orthovanadate architecture with controlled dimensionality and morphology. *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**(5): 1233–1240.
- [10] Wang Juan, Xu Yunhua, Hejamberdieu M, *et al*. A facile route to synthesize luminescent YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> porous nanoplates. *Journal of Non-crystalline Solid*, 2009, **355**(14/15): 903–907.
- [11] Yu M, Lin J, Wang Z, *et al*. 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. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(5): 2224–2231.
- [12] 张洪武, 付晓燕, 牛淑云, 等. 纳米发光材料 LnYVO<sub>4</sub>:Eu (Ln=La, Gd, Y)的光谱研究. 光谱学与光谱分析, 2004, **24**(10): 1164–1167.
- [13] Jia Guang, Song Yanhua, Yang Mei, *et al*. Uniform YVO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln=Eu, Dy, and Sm) nanocrystals: solvothermal synthesis and luminescence properties. *Optical Materials*, 2009, **31**(6): 1032–1037.