

LaVO₄ : Dy³⁺ 纳米棒的溶剂热合成及其光学性能

韦庆敏^{1,3}, 陆建平¹, 刘国聪^{1,2*}, 梁达文³

1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004
2. 惠州学院化学工程系, 广东惠州 516007
3. 玉林师范学院新材料研发与化学生物传感技术所, 广西玉林 537000

摘要 以氧化镧、氧化镨、偏钒酸铵和硝酸等为原料, 采用乙醇-水混合溶剂热法并通过调节体系 pH 成功合成了 LaVO₄ : Dy³⁺ 纳米棒, 运用 X 射线衍射、透射电镜、红外光谱、紫外-可见漫反射光谱和荧光光谱等对样品进行了表征。结果表明, pH 从 2 升到 4, 样品由单斜晶系转化为四方锆石型结构, 并且随着 pH 的增大, 晶体的晶粒尺寸变小, 样品由不规则颗粒逐步向一维棒状样品转变, 其能带隙从 3.68 (pH 2) 减小到 3.43 eV (pH 10)。荧光结果表明, 相比不规则形貌纳米颗粒, LaVO₄ : Dy³⁺ 纳米棒的最大激发峰发生一定程度的红移, 具有最强的黄光发射(4F_{9/2}—6H_{13/2})和蓝光发射(4F_{9/2}—6H_{15/2}), 而且其黄蓝光强度比值(Y/B)达到最大值(1.039)。

关键词 溶剂热合成; LaVO₄ : Dy³⁺ 纳米棒; 量子效率; 荧光性能

中图分类号: O614 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)12-3329-06

引言

镧系钒酸盐是一类非常重要的稀土化合物, 已在催化、偏光器、激光基质和荧光器件等中展示出良好的晶体结构和物理性能^[1,2]。LaVO₄ 粉体通常采用固相合成法^[3]、沉淀法^[4]、sol-gel 法^[5]、喷雾溅射法^[6]、模板导向法^[7]、微乳液法^[8]及水热法^[9]等制备。近年来, LaVO₄ 的物相可控和形貌调控屡见报道。Liu 等^[10]以 La₂O₃, Dy₂O₃, HNO₃, NH₄VO₃ 为原料于 160 °C 下直接水热 24h 获得了四方锆石型 LaVO₄ 鱼骨状晶体; Li 等^[11]采用油酸辅助溶剂热合成了高度有序分散的锆石型 LaVO₄ : Eu³⁺ 纳米晶。Fan 等^[12]采用可控条件的水热技术获得一维 LaVO₄ 纳米晶; Jia 等^[13]利用 EDTA 辅助水热法成功合成单晶结构的 LaVO₄ 纳米棒; Chen 等^[14]探索了 EDTA 辅助水热合成的 LaVO₄ : Eu 纳米棒的红光发射和磁性。虽然 Eu³⁺ 掺杂的 LaVO₄ 的研究较多^[15], 但 Dy³⁺ 也是一种很好的激活剂, 由于 Dy³⁺ 在⁴F_{9/2}—⁶H_{15/2} 处发射的黄光和⁴F_{9/2}—⁶H_{13/2} 处发射的蓝光可组合成白光光源, LaVO₄ : Dy³⁺ 成为一种潜在的白光原料。因此, 寻求和探索操作简单、条件温和、形貌和尺寸可控的 Dy³⁺ 掺

杂 LaVO₄ 纳米晶的合成和光学性能特别引人关注。

本工作采用乙醇-水混合溶剂热技术并通过调节体系 pH 成功合成了 LaVO₄ : Dy³⁺ 纳米棒, 并对乙醇-水混合热体系的 pH 对 LaVO₄ : Dy³⁺ 晶体结构和荧光性能的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 LaVO₄ : Dy³⁺ 纳米棒的制备

实验所用试剂均为分析纯。首先将 1 mmol La₂O₃ 和 Dy₂O₃ 的混合物(Dy 与 La 的原子比为 5 : 95)溶于适量的浓硝酸中, 蒸发多余的硝酸后加入体积比为 1 : 1 的乙醇-水混合溶剂配成 50 mL 的稀溶液。然后在磁力搅拌下向上述溶液中慢慢加入 2 mmol NH₄VO₃, 溶液颜色变成红色溶液, 继续搅拌 30 min, 逐滴加入 1 mol · L⁻¹ 稀氨水调节溶液 pH 在 2~14 之间, 溶液颜色逐步由红色转变为橙色, 再继续搅拌 30 min 后将所得的悬浊液转入 80 mL 的水热反应釜中, 旋紧釜盖, 放于 160 °C 的烘箱中反应 24 h。反应结束后, 取出反应釜, 自然冷却至室温, 打开釜盖后过滤, 以去离子水和无水乙醇洗涤产物数次, 并于 60 °C 常压干燥 4 h 后得到

收稿日期: 2012-06-21, 修订日期: 2012-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51162026), 广西科学技术开发项目(10100003-2)和广西自然科学基金项目(2010GXNSFB013018, 2011GXNSFA018049)资助

作者简介: 韦庆敏, 1978 年生, 广西大学化学化工学院实验师 e-mail: weiqingmin09@163.com

* 通讯联系人 e-mail: gcl_109@163.com

LaVO₄ : Dy³⁺ 样品。然后,分别在 400, 600, 800 和 1 000 °C 焙烧样品。保持其他条件不变,改变 Dy 含量获得不同 Dy 掺杂量的样品。

1.2 样品的检测

样品的物相分析采用日本产 Rigaku D/Max 2500 粉体 X 射线衍射(XRD)完成;样品的元素存在形态采用美国 Thermo ESCALAB 250X 光电子能谱仪(XPS)分析,工作条件:单色 Al K α ($h\nu=1486.6$ eV),功率 150 W,500 μ m 束斑能量分析器固定透过能为 20 eV;样品的尺寸及形貌采用美国 FEI 公司生产的透射电子显微镜(TEM, Philips Tecnai20G2 S-TWIN)进行表征;样品的荧光采用日本 HITACHI(日立)公司产的 Hitachi F-2500 荧光光谱仪检测;样品的红外光谱和紫外-可见漫反射光谱分别采用美国 Nicolet 公司生产的 Avatar360 FT-IR 红外光谱仪和德国耶拿公司产的紫外-可见光(UV-Vis, Specord 200)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相结构和元素形态分析

图 1(a)是初始 pH 为 10 和 160 °C 反应 24 h 所得的纯 LaVO₄ 和 LaVO₄ : Dy³⁺ 样品的 XRD 图谱,图 1(b)是 LaVO₄ : Dy³⁺ 样品的 X 射线光电子能谱图。

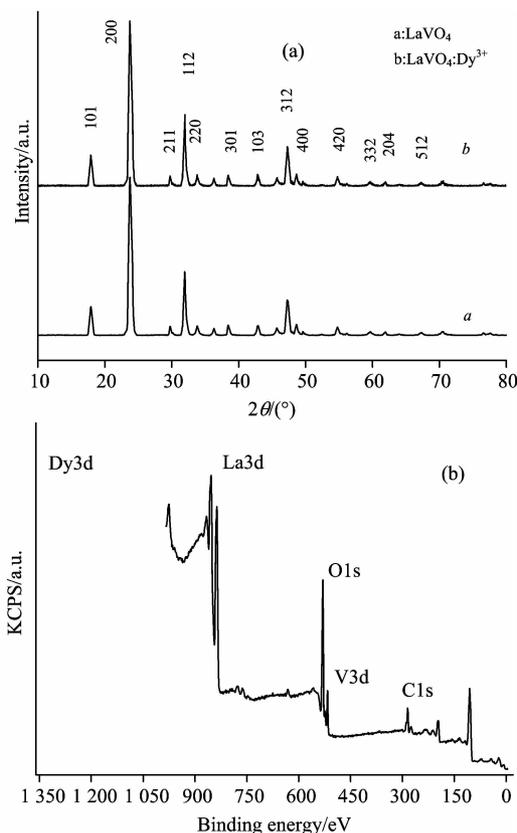


Fig. 1 XRD patterns of LaVO₄ and LaVO₄ : Dy³⁺ nanocrystals (a) as well as XPS spectra of LaVO₄ : Dy³⁺ nanocrystal (b)

图 1(a)显示,LaVO₄ (a) 和 LaVO₄ : Dy³⁺ (b) 样品的

XRD 图谱十分相似,均在 $2\theta=18^\circ, 24^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 59^\circ$ 和 61° 处出现了尖锐峰,分别对应于晶体的(101), (200), (112), (312), (332)和(204)晶面,其他位置的峰强度不大,这与四方锆石型的 LaVO₄ 的 XRD 标准图谱(JCPDS, 32-0504)十分吻合,属于四方锆石型结构(空间群 141/amd, 晶胞参数 $a=7.49\times 10^{-10}$ m, $c=6.59\times 10^{-10}$ m)。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, λ 为 X 射线波长, β 为半高宽, θ 为衍射角)可以计算出纯 LaVO₄ 和 LaVO₄ : Dy³⁺ 的平均晶粒尺寸分别为 38 和 37 nm,这与它们的 TEM 测试结果比较吻合。仔细观察发觉 LaVO₄ : Dy³⁺ (图 3b)的尖锐峰的衍射角(2θ)相比纯 LaVO₄ (a)要略大 0.12,这表明 LaVO₄ : Dy³⁺ 的面晶距稍小于纯 LaVO₄ 晶体。稀土离子的半径收缩能较好解释这种变化。Dy³⁺ 的半径是 0.091 nm,比 La³⁺ 的半径(0.106 nm)要小 0.015 nm,经过水热反应和晶化过程,一些 Dy³⁺ 代替 La³⁺ 进入 LaVO₄ 晶体的晶格中,致使 LaVO₄ : Dy³⁺ 晶体的晶胞参数略有减少。

由图 1(b)中样品的 XPS 宽程扫描谱的 La(3d), O(1s), C(1s), Dy(3d)和 V(3d)的峰可知,样品不仅含有 La, V 和 O 元素,而且还含有 Dy 和 C 元素。其中 C 元素应该是来自仪器本身和环境的干扰。图谱中出现了 Dy 元素,其芯级能谱峰处在 1 290~1 240 eV 间,是典型的三价 Dy 元素,说明经过乙醇-水热混合溶剂热反应后 Dy³⁺ 已经成功进入 LaVO₄ 晶格中。各元素的结合能分别为: Dy(3d)(1 299.71 eV), La(3d)(852.32 eV), V(3d)(516.83 eV), O(1s)(529.20 eV), C(1s)(285.10 eV), 元素原子的百分含量分别是 0.533%, 12.498%, 13.012%, 52.372%和 21.585%。Ln(La 和 Dy), V 和 O 的原子比接近 1 : 1 : 4,符合 LaVO₄ 化学式,其中 Dy 和 La 的原子比是 4.3 : 95.8,与起始加入的原料比(Dy : La=5 : 95)稍有差距,这可能是体系中 C 元素的干扰所致。

2.2 样品的形貌分析

图 2 是 pH 为 10 时的 LaVO₄ : Dy³⁺ 晶体的透射电镜照片。由图 2(a)可知,水热法制备的 LaVO₄ : Dy³⁺ 样品都是一维棒状样品,产率很高,颗粒都比较细小,直径比较均匀,

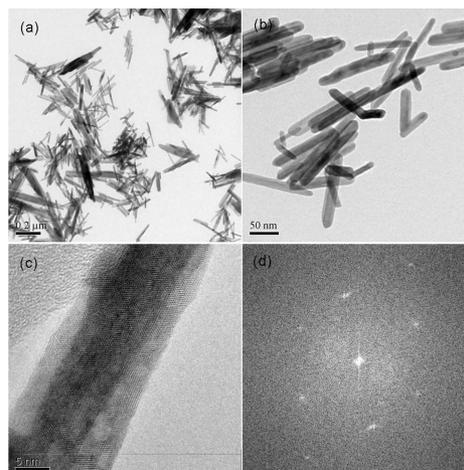


Fig. 2 TEM images of LaVO₄ : Dy³⁺ obtained under the pH value of 10

但长度不够均匀,说明 pH 10 的水热体系非常适合一维棒状 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 样品的生长。

图 2(b) 是 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 纳米棒的高倍透射电镜照片,其直径约 10~20 nm,长度在 50~150 nm 内,这些纳米棒的表面比较光滑,说明一维产品具有良好的结晶度。从单根 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 纳米棒的高分辨透射电镜照片[图 2(c)]和它的傅里叶转换照片[图 2(d)]可知, $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 纳米棒是单晶结构。

2.3 pH 对样品物相结构和形貌的影响

图 3 是不同初始 pH 时于 160 °C 水热反应 24h 所得的 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 晶体的 XRD 图谱,其中谱线 a, b, c, d 分别为 pH 等于 2, 4, 6 和 8 时所得的 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 样品的 XRD 曲线。

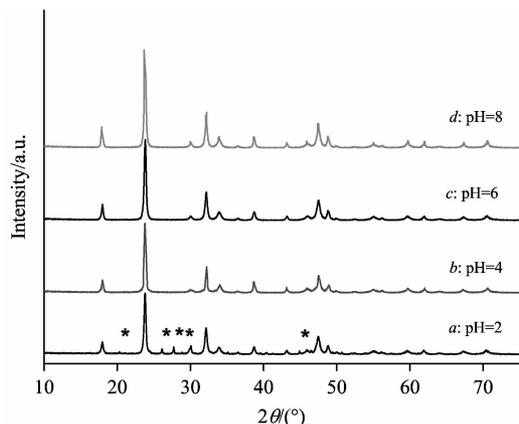


Fig. 3 XRD patterns of $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ nanocrystals obtained at different pH values

由图 3 可见,在 pH 2 的乙醇-水混合溶剂中,合成的 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 纳米晶的 XRD 与标准的单斜相独居石型结构的 LaVO_4 一致(空间群 P21/n,晶胞参数: $a = 0.7043$ nm, $b = 0.7279$ nm, $c = 0.6721$ nm)。但 pH 为 4, 6 和 8 时的 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 晶体的物相结构则与 LaVO_4 标准图谱(JCPDS: 32-0504)相吻合,属于四方锆石型结构。从样品的衍射峰的宽化程度来看,样品的晶粒尺寸较小。根据舒乐公式($D = k\lambda/\beta\cos\theta$)计算出 a, b, c 和 d 样品的平均晶粒尺寸分别为 49.4, 43.5, 42.1 和 39.5 nm。可见在乙醇-水混合体系中随着 pH 的增大, $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 晶粒的尺寸略有减小。

图 4 为不同 pH 下所得 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 样品的透射电镜照片。

图 4 显示,当 pH 为 2 时,所得 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 是没有规则形貌的纳米颗粒[图 4(a)],其颗粒尺寸不足 10 nm,而且样品的晶化程度不高。图 4(b) 是 pH 为 4 的样品的 TEM 照片, $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 仍然是无规则形貌的纳米颗粒,其颗粒尺寸在 20~50 nm 内,比 pH 为 2 时的颗粒尺寸要大 1 倍以上,其团聚现象虽然严重,但结晶度较高。一旦当初始溶液的酸碱度接近中性时(pH 6),所得 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 样品由分散性较好的纳米颗粒和纳米棒组成,其中纳米棒的长度为 50~80 nm 左右。调节 pH 值到弱的碱性[图 4(d), pH 8]时,则得到的样品基本上都是纳米棒,而且是 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 纳米棒束。

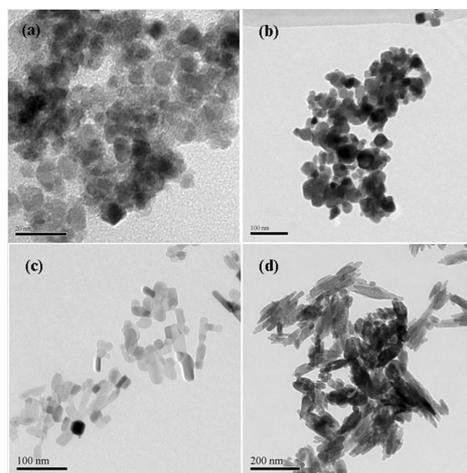


Fig. 4 TEM images of $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ nanocrystals obtained at different pH values

(a): pH 2; (b): pH 4; (c): pH 6; (d): pH 8

一般而言,晶体的生长包括晶核的形成和定向生长过程。对 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 晶体而言,乙醇-水混合溶液的 pH 值对其颗粒的纵横比有显著影响。在 $[\text{H}^+]$ 浓度较大的酸性溶液中, $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 纳米晶核的每个面都同等程度吸附 H^+ 而造成晶核各向同性生长,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 值的增加和 $[\text{H}^+]$ 浓度的减小, $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 晶核的不同晶面是不均质地吸附 $[\text{H}^+]$,各个晶面的表面自由能不等,致使 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 晶核按照 Ostward 晶体形成机制生成一维棒状 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 纳米晶。如果当溶液 $\text{pH} \geq 8$, $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 晶核周围布满较多 OH^- ,一些自由能较高的晶面[001]具有较大的生长速度,更容易形成 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 纳米棒形貌。

由此可见,初始溶液 pH 值对 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 样品的形貌有较大程度的影响,酸性环境下得到的样品主要以纳米颗粒为主,而在碱性环境中溶液形成棒状结构的 $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 晶体。

2.4 样品的 IR 光谱

图 5 为无规则形貌 a、球状 b 和棒状 c $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ 样

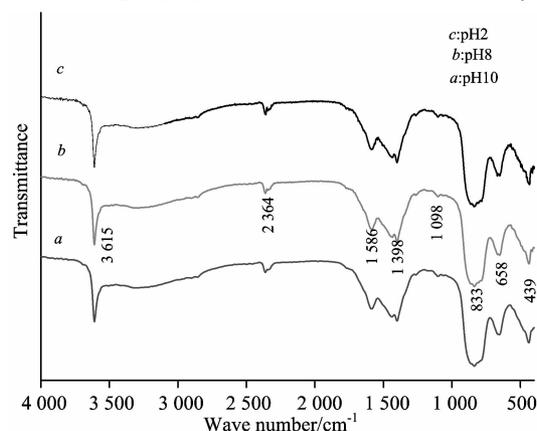


Fig. 5 FTIR spectra of $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ obtained at different pH values

品的红外光谱图。由图 5 可见, 三种形貌的样品的红外图谱的形状相同, 它们均在 $439, 658, 838 \text{ cm}^{-1}$ 处出现三个明显的峰, 分别归属于钒酸盐中的 $\nu_4(\text{VO}_4^{3-})$, $\nu_3(\text{VO}_4^{3-})$ 和 $\nu_1(\text{VO}_4^{3-})$ 的简并吸收带, 这由 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 中的 VO_4^{3-} 因 Dy^{3+} 掺杂变成畸形构型所致, 这由 1098 cm^{-1} 处出现的 $\text{Dy}-\text{O}$ 键的弯曲振动的弱峰得到证实。样品在 1398 和 1586 cm^{-1} 处的峰是样品所吸收的水分子的弯曲振动峰, 而 3600 cm^{-1} 附近的尖锐吸收峰归属为样品所吸水分子的 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸缩振动。另外, 2364 cm^{-1} 处出现的峰是室内 CO_2 引入的特征峰。

由样品的红外图谱可知, 三种形貌样品的 IR 峰与其他钒酸盐(MVO_4)的红外光谱比较相似^[3], 只是 $\nu_1(\text{VO}_4^{3-})$, $\nu_3(\text{VO}_4^{3-})$ 和 $\nu_4(\text{VO}_4^{3-})$ 的振动位置稍有偏移, 这源于所得 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 的晶体结构和形貌上的变化。所以, 红外光谱的这些特征也证实了 Dy^{3+} 已经掺入 LaVO_4 晶格中。

2.5 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 的 UV-Vis 分析

图 6 是不同 pH 下所得样品的紫外-可见漫反射光谱。图 6 显示, 所有样品在 $200 \sim 380 \text{ nm}$ 范围内具有良好的吸收, 呈现出一个较宽的吸收带, 而对波长大于 380 nm 的光的吸收则较少, 这由 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 晶体的能带结构决定的, 价带上的电子被这一波段的光子激发从价带上跃迁到导带, 从而导致这种宽吸收带的产生, 其中 $250 \sim 280 \text{ nm}$ 间的强吸收峰是 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 晶体中的 VO_4^{3-} 基团的配位氧原子的电子向中心钒原子的电荷迁移产生的。相对而言, Dy 掺杂的 LaVO_4 紫外吸收峰边向长波方向发生微小的移动, 存在些许红移现象, 这说明 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 还能够吸收少量的可见光。而且, 一维棒状样品的红移现象更加明显。

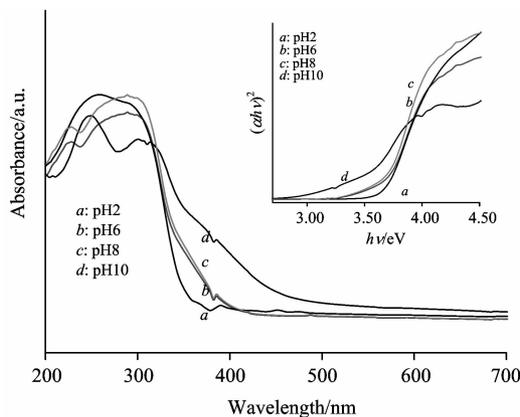


Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ obtained at different pH values

由图 6 插图可知, pH 分别为 2, 6, 8 和 10 时的 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 晶体的直接禁带宽度计算值分别为 3.68, 3.66, 3.65 和 3.43 eV。显然, 碱性条件的棒状样品的能带隙较小, 而酸性条件下的无规则颗粒状的能带隙最大, 样品的能带隙也随着 pH 的增大而略有减小。一维棒状 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ (d) 晶体的能带隙是 3.43 eV, 比其他形貌的样品都小, 这源于稀土 Dy^{3+} 掺杂对 LaVO_4 微/纳晶体的光吸收的影响超越了量子尺寸效应, 导致 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 纳米晶的直接带隙宽度的减

小。

2.6 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 晶体的荧光性能

图 7 是 pH 分别为 2、6 和 10 时所得 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 晶体的激发[图 7(I)], 监控波长 575 nm) 和发射光谱[图 7(II)]。由图 7(I) 可见, 四方相的三种不同 pH 下的样品均在 $220 \sim 380 \text{ nm}$ 之间有一个较宽的激发带, 这是钒酸盐基质的吸收峰, 还出现了 390 nm 处的弱峰, 则是对应于 Dy^{3+} 的吸收峰, 体现出掺杂钒酸镧的特征吸收。

由图 7 可知, 四方相(m-)棒状样品(pH 10)和混合形貌的 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 晶体(pH 6)的最大激发峰分别处在 308 和 287 nm , 而无规则的 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 纳米颗粒(pH 2)在 280 nm 处有最大激发峰。可见, $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 纳米颗粒的最大吸收峰发生一定程度的蓝移, 其原因是纳米晶体的量子限域效应和颗粒晶体中较短的 $\text{Dy}-\text{O}$ 键长所致。

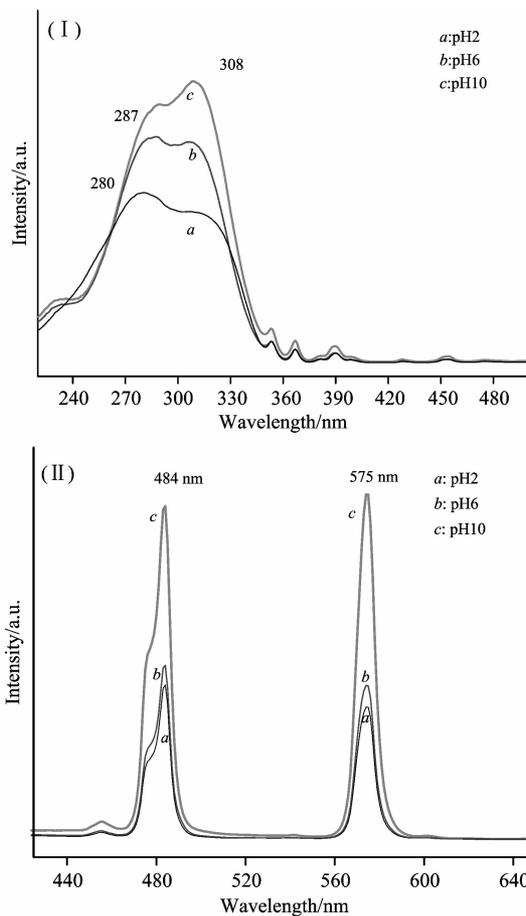


Fig. 7 Excitation spectra (I) and emission spectra (II) of $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ obtained at different pH values

三种形貌的 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 晶体的发射光谱如图 7(II) 所示(激发波长为 308 nm)。从图 7(II) 可知, 棒状、混合形貌和无规则颗粒的 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 晶体均具有相似的发射峰, 都在 484 nm (蓝) 和 575 nm (黄) 处出现了两个尖锐峰, 分别对应于 Dy^{3+} 的 ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{15/2}$ 和 ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{13/2}$ 的跃迁带, 均符合 Dy^{3+} 的特征发射谱。

图 7 中的三种形貌样品的发射峰的位置虽然相同, 但它

们的发射强度相差很大。如果将 ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{13/2}$ 跃迁带的强度(yellow emission)与 ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{15/2}$ 跃迁带强度(blue emission)之比设定为 Y/B, 那么棒状样品的 Y/B 值最大(1.039), 混合形貌样品为其次(0.8818), 而无规则形貌的纳米晶的 Y/B 为最小(0.8547), 说明乙醇-水混合溶剂热法所获得的不同形貌 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 晶体的色纯度有差异, 其色纯度的等级顺序是棒状 > 混合形貌 > 无规则形颗粒。这个现象能从 Judd Ofelt 理论得到很好的解释^[16]。因 ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{15/2}$ 的跃迁带是磁性允许的, 受 Dy^{3+} 掺杂的晶体场强度变化的影响不大, 而 ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{13/2}$ 是属于 $\Delta J = 2$ 的敏感型跃迁, 强烈地受到 Dy^{3+} 所处的外部环境差异的影响。因此, 微/纳米晶的发射峰强度取决于 Dy^{3+} 所处的格位对称性, Dy^{3+} 周围的晶体场的对称性越低, 纳米晶的 Y/B 值就越大。对于纵横比较大的棒状 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 纳米晶而言, 其各向异性的生长加速了晶体表面的无序性并降低了 Dy^{3+} 周围晶体场的对称性, 从而引起棒状 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 样品的 Y/B 值的增大。

3 结 论

(1) 采用乙醇-水混合溶剂热法并控制体系 $\text{pH} \geq 4$ 可以

获得四方相的 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 晶体, 控制 $\text{pH} \geq 6$ 以上可获得棒状晶体, 而较强酸性溶液中仅获得单斜相的纳米颗粒, 或者是单斜和四方混合相产品。

(2) 一维棒状 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 晶体的分子光谱和 XPS 结果说明, Dy^{3+} 已经掺入 LaVO_4 晶格。一维棒状 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 晶体的能带隙为 3.43 eV, 小于无规则颗粒状(3.65 eV)和混合型 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ (3.64 eV)样品的直接禁带宽度。

(3) 三种典型形貌的 $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 晶体的荧光强度顺序为: 棒状 > 混合形貌 > 颗粒状。其原因是棒状颗粒中 Dy^{3+} 周围的晶体场的对称性最低。

(4) 荧光强度显示, 样品的 Y/B 大小顺序是: 棒状 > 混合形貌 > 纳米颗粒, 这与其色纯度顺序一致。

References

- [1] Li Jianning. Applications for Rare Earth Luminescence Materials. Beijing: Chemistry Industry Press, 2003.
- [2] Andreas H K, Erikvan der K, Pieter D, et al. Mater. Sci. Eng., B, 2008, 146: 114.
- [3] Rambabu U, Amalnerkar D, Kale B, et al. Mater. Res. Bull., 2000, 35: 929.
- [4] Yan Bing, Wu Jianhua. Mater. Lett., 2009, 63: 946.
- [5] Yu M, Lin J, Wang Z, et al. Chem. Mater., 2002, 14: 2224.
- [6] Zhou Y, Lin J. Opt. Mater., 2005, 27: 1426.
- [7] Liu Junfeng, Li Yadong. J. Mater. Chem., 2007, 17: 1797.
- [8] Fan Weiliu, Song Xinyu, Sun Sixiu, et al. J. Solid State Chem., 2007, 180: 284.
- [9] Fan Weiliu, Bu Yuxiang, Song Xinyu, et al. Cryst. Growth Design, 2007, 7(11): 2361.
- [10] Liu Guocong, Duan Xuechen, Li Haibin, et al. Mater. Chem. Phys., 2009, 115: 165.
- [11] Liu Junfeng, LI Yadong. Adv. Mater., 2007, 19: 1118.
- [12] Fan Weiliu, Song Xinyu, BU Yuxiang, et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 23247.
- [13] Jia Chunjiang, Sun Lingdong, You Liping, et al. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 3284.
- [14] Wang Nian, Chen Wen, Zhang Quanfei, et al. Mater. Lett., 2008, 62: 109.
- [15] Anees A Ansari, Manawwer Alam, Joselito P Labis. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(48): 335.
- [16] Judd B. Phys. Rev., 1962, 127: 750.

Solvothermal Synthesis and Optical Properties of $\text{LiVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ Nanorod

WEI Qing-min^{1, 3}, LU Jian-ping¹, LIU Guo-cong^{1, 2*}, LIANG Da-wen³

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China

2. Department of Chemical Engineering, Huizhou University, Huizhou 516007, China

3. Institute of Advanced Materials & Chemosensing Technology, Yulin Normal University, Yulin 537000, China

Abstract Using La_2O_3 , Dy_2O_3 , NH_4VO_3 , HNO_3 as materials, solvothermal synthesis method was adopted to prepare $\text{LaVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ nanorods through adjusting the pH values of ethanol-water mixing solution. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscope, infrared spectrum, UV-Vis absorption spectra and fluorescence

spectra. The results show that the phase transition from m- to t-LaVO₄:Dy³⁺ can be found when the pH value changes from 2 to 4. With the increase of the pH value of the mixing solution, the grain size of the sample becomes smaller and the shape of LaVO₄:Dy³⁺ crystal changes from irregular nanoparticle to one dimension nanorod. Besides, the band gap of the sample decrease from 3.68 (pH 2) to 3.43 eV(pH 10). It is found from FL that the excitation spectra of LaVO₄:Dy³⁺ nanorods have a little red shift in comparison with irregular nanoparticle. Furthermore, the LaVO₄:Dy³⁺ nanorod exhibits the strongest yellow emission (⁴F_{9/2}—⁶H_{13/2}) and blue emission(⁴F_{9/2}—⁶H_{15/2}), and it possesses the largest Y/B value (1.039).

Keywords Solvothermal synthesis; LaVO₄:Dy³⁺ nanorods; Quantum efficiency; Fluorescence

(Received Jun. 21, 2012; accepted Aug. 20, 2012)

* Corresponding author

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告

《分析测试学报》2013 年征订启事

国内统一刊号: CN44-1318/TH

国际 CODEN: FCEXES

国外代号: BM6013

国际标准刊号: ISSN1004-4957

邮发代号: 46-104

广告经营许可证: 440000100186

《分析测试学报》是由中国广州分析测试中心、中国分析测试协会共同主办的全国性学术刊物,中文核心期刊。刊登质谱学、光谱学、色谱学、波谱学、电化学、电子显微学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果,介绍新仪器装置及在生物、医药、化学化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、高等院校、检测机构、医药、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

经过多年的发展,本刊已成为国内知名的化学类核心期刊。2010 年,影响因子在全国化学类刊物排名中列第 5 名,被引频次每年递增约 30%,稿源丰富,基金论文比超过 70%。近几年,本刊刊发的论文被 CA(美国化学文摘)收录率达 94%,2006 年引文频次在 CA 千种表中国部分中列第 38 名,并被国际上其他知名的数据库如日本科技文献速报、俄罗斯文摘、英国分析文摘(AA)、《质谱公报》等收录。在《中文核心期刊要目总览》2008 年版的化学类期刊列第 10 位;进入由全国 8000 种期刊遴选出的 500 种科技期刊组成的“中国科技期刊精品数据库”;中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)统计刊源;中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊);《中国科学引文数据库》来源期刊;中国期刊全文数据库(CJFD)收录期刊;《中国核心期刊(遴选)数据库》收录;《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊;《中国期刊网》全文收录期刊;《中国学术期刊文摘(中、英文版)》收录为源期刊等。

本刊为月刊,国内外公开发行。大 16 开,单价:12.00 元/册,全年 144 元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。补订办法:请从邮局汇款至广州市先烈中路 100 号《分析测试学报》编辑部,邮编:510070,写明订户单位、详细地址、收刊人姓名、邮编及补订份数(全年或某期)。

电话:(020) 87684776 或 37656606, <http://www.fxcsxb.com>(可在线投稿), E-mail: fxcsxb@china.com。