

# 水热法促进 $\text{EuVO}_4@Y\text{VO}_4$ 核壳结构纳米颗粒中 $\text{Eu}^{3+}$ 的扩散及其对发光性能的影响\*

谢蒂旒 彭洪尚<sup>†</sup> 黄世华 由芳田 王小卉

(北京交通大学, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

(2014年3月1日收到; 2014年3月31日收到修改稿)

采用共沉淀法制备了 $\text{EuVO}_4@Y\text{VO}_4$ 核壳结构纳米颗粒, 然后用聚电解质聚苯乙烯磺酸钠对其进行包覆和保护, 并在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下对样品水热处理 $0\text{--}48\text{ h}$ . 在水热处理 $48\text{ h}$ 后, 样品的发光强度增强了约5倍, 平均发光寿命由 $0.410\text{ ms}$ 延长至 $0.579\text{ ms}$ . 对样品的发光衰减曲线的拟合、分析为 $\text{Eu}^{3+}$ 的扩散提供了有力的证据. 这种自内而外的扩散降低了样品核心中 $\text{Eu}^{3+}$ 的局域浓度, 削弱了浓度猝灭效应, 同时又能够避免表面猝灭效应的发生, 从而使得样品的发光寿命变长、发光效率迅速提升.

**关键词:**  $\text{EuVO}_4@Y\text{VO}_4$ , 核壳结构纳米颗粒, 热扩散, 浓度猝灭

**PACS:** 78.55.-m, 61.46.Df, 66.30.Pa

**DOI:** 10.7498/aps.63.147801

## 1 引言

纳米发光材料在形态和性质上的特点使其在应用上有着体材料无法比拟的优势<sup>[1,2]</sup>. 各式各样的纳米发光材料如量子点和稀土掺杂纳米晶都被广泛应用于彩色显示、光信息存储、生物荧光标记、生物传感等各种领域<sup>[3-5]</sup>. 然而, 随着材料粒径的减小、比表面积增大, 越来越多的原子处于纳米材料的表面. 而表面的外侧不像内侧那样有固体原子与其键合, 因此表面原子外侧的化学键往往是断裂、悬空的. 这些断键和悬空键会从外界环境中吸附或者键合一些轻原子或原子基团. 这些轻原子团由于是单方面与纳米材料的表面结合, 它们的周围缺少其他原子与之形成固定的结构, 因此是很不稳定的. 它们会在纳米材料的表面进行高频振动, 从而发生高能量的声子耦合、增大无辐射跃迁的概率. 也就是说它们在表面上成为了能量的陷阱、发光的猝灭中心, 导致纳米材料的发光效率、发光寿

命与相应的体材料相比要低得多<sup>[6-8]</sup>. 因此, 如何削弱表面效应、提升纳米材料的发光效率就成了一项重要而迫切的需求. 长期以来, 人们采用表面修饰的方法来削弱表面效应, 而在众多的表面修饰方法中, 核壳结构是一种十分有效的方法<sup>[9-11]</sup>. 壳层的包覆可以提供保护层, 将发光中心与外界的环境隔绝开来, 阻断发光中心与表面猝灭中心的能量传递途径, 从而有效地降低表面猝灭的程度, 提升材料的发光效率.

大量的研究工作围绕着壳层厚度的优化而展开<sup>[12-14]</sup>. 在这个过程中, 人们发现了核壳结构纳米材料中的离子扩散现象. DiMaio等<sup>[15]</sup>发现了 $\text{LaF}_3: \text{Eu}^{3+}@\text{LaF}_3$ 核壳结构纳米颗粒中的 $\text{Eu}^{3+}$ 在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下会发生显著的扩散, 从而导致 $\text{Eu}^{3+}$ 的发射不再发生浓度猝灭, 材料的显色性发生了明显的变化. Zheng等<sup>[16]</sup>观察到 $\text{MnS}@Z\text{nS}$ 核壳结构纳米颗粒中的 $\text{Mn}^{2+}$ 在较低的温度下( $220\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ )就发生了扩散.  $\text{Mn}^{2+}$ 从 $\text{MnS}$ 的核心中扩散到了纳米晶的表面, 从而导致了显著的表

\* 国家自然科学基金(批准号: 61078069, 10979009)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: 12-0177)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2010JBZ006, 2013YJS090)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: hshpeng@bjtu.edu.cn

面猝灭现象. 如果核壳结构纳米颗粒中的掺杂离子穿过壳层从纳米颗粒的核心中扩散到了表面, 表面效应和表面猝灭将会重现, 那么壳层的保护作用将失去意义. 因此, 离子扩散可能会对核壳结构纳米材料的发光性能造成重大影响. 研究并了解核壳结构纳米材料中掺杂离子在多大的温度下能够发生何种程度的扩散, 以及这种扩散会对材料的发光性能造成什么样的影响, 是非常有必要的.

本文用共沉淀法制备了  $\text{EuVO}_4$  纳米颗粒, 并在其表面包覆了较厚的  $\text{YVO}_4$  壳层. 采用聚电解质聚苯乙烯磺酸钠 (poly (sodium 4-styrenesulfonate), PSS) 对所制备的  $\text{EuVO}_4@YVO_4$  核壳结构纳米颗粒进行包覆后在  $200^\circ\text{C}$  下进行水热处理. 水热处理后的核壳结构纳米颗粒无论在发光强度还是发光寿命方面都发生了显著的改善. 这不仅仅是因为水热处理提升了材料的结晶度,  $\text{Eu}^{3+}$  的扩散在其中也发挥了很重要的作用: 核心中  $\text{Eu}^{3+}$  的局域浓度随着扩散的发生而逐渐降低, 浓度猝灭的削弱引起了材料发光效率的显著提升.

## 2 实验

### 2.1 材料制备

$\text{EuVO}_4$  纳米颗粒采用共沉淀法制备, 详见文献 [17].  $\text{YVO}_4$  壳层的包覆采用类似的方法: 将  $0.1\text{ mol/L}$  的  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  溶液和  $0.1\text{ mol/L}$  的柠檬酸钠溶液混合得到白色的浑浊液, 然后将  $0.1\text{ mol/L}$   $\text{Na}_3\text{VO}_4$  溶液加入其中并进行搅拌. 将所得澄清的低聚物溶液在  $60^\circ\text{C}$  下缓慢注入之前制备的  $\text{EuVO}_4$  纳米颗粒胶体溶液中, 整个注入过程持续搅拌. 注入采用 BT100-2J 型蠕动泵, 泵速设定为  $2\text{ r/min}$ . 待所有的低聚物溶液都注入完毕后, 将所得混合液在  $60^\circ\text{C}$  下老化  $30\text{ min}$  后冷却至室温, 对水透析两天. 核壳的化学剂量比为  $1:14$ .

配制  $1\text{ mg/mL}$  的 PSS 与  $0.5\text{ mol/L}$  的  $\text{NaCl}$  混合溶液然后将其与前面制备得到的  $\text{EuVO}_4@YVO_4$  核壳结构纳米颗粒胶体溶液混合, 其中稀土离子与 PSS 的摩尔比为  $1:2$ . 将混合溶液在室温下搅拌  $12\text{ h}$  再超声  $1\text{ h}$  后装入水热反应釜中, 装满体积的  $75\%$ . 密封好后放入烘箱中加热到  $200^\circ\text{C}$  并保温  $0\text{--}48\text{ h}$ . 然后将反应釜取出自然冷却至室温, 得到金黄色的胶体溶液. 为了对样品进行 X-射线衍射 (XRD) 测试, 对其进行离心、洗涤、干燥, 可得到核

壳结构纳米颗粒粉体.

### 2.2 性能表征

样品的形貌特征采用 JEOL JEM 1400 透射电子显微镜 (TEM) 进行检测. X 射线粉末衍射采用 Bruker D85 粉末衍射仪来获得, 辐射源为  $\text{Cu K}\alpha$  射线. Zeta 电位的表征采用英国 Malvern 公司生产的 Zetasizer Nano S 型激光粒度仪进行测试. 样品的激发和发射光谱由 Hitachi F4600 荧光光谱仪测得. 样品的发光衰减采用 Edinburgh 公司生产的 FLS920 组合式荧光光谱仪进行测量.

## 3 结果与讨论

### 3.1 形貌及物相

由于较厚的壳层有利于观察  $\text{Eu}^{3+}$  在其中的扩散过程, 因此我们选择了一个较大的核壳化学计量比  $1:14$ . 如图 1 中插图所示, 所制备的  $\text{EuVO}_4$  纳米颗粒和  $\text{EuVO}_4@YVO_4$  核壳结构纳米颗粒的平均粒径分别为  $8\text{ nm}$  和  $19\text{ nm}$ , 这是分别对超过  $600$  个纳米颗粒的粒径进行测量得到的统计结果. 在共沉淀法制备的过程中, 纳米颗粒的表面会吸附有一层柠檬酸根离子. 它对材料起到了一定的保护作用, 确保了样品的粒径能够保持在纳米量级而不发生团聚、生长. 然而柠檬酸根离子在纳米颗粒表面的存在是一个吸附、脱离、再吸附的动态平衡过程, 无法承受更高的热处理温度. 因此我们将所制备得到的核壳结构纳米颗粒胶体溶液与聚电解质 PSS 溶液进行混合、超声, 让 PSS 带负电的长链逐渐取代原本纳米颗粒表面吸附的柠檬酸根离子.

对于 PSS 而言, 一条高分子长链上能够有大量带负电的基团同时吸附在纳米颗粒的表面. 它会像链条一样缠绕、封锁住纳米颗粒, 即使偶尔有一部分负电基团临时脱离了纳米颗粒, 也仍然会有其他部分的负电基团吸附在表面, 从而不至于让整个链条脱离, 因此 PSS 在纳米颗粒表面的存在要比柠檬酸根离子稳固得多. 而其结构单元上的磺酸基团也具有一定的空间位阻作用, 能够对纳米颗粒起到更好的保护效果, 承受较高的水热处理温度 [18]. 为了对 PSS 在  $\text{EuVO}_4@YVO_4$  核壳结构纳米颗粒表面的吸附情况进行表征, 我们对 PSS 加入前后样品的 zeta 电位进行了测试. 从图 2 中可以看

到, 在 PSS 加入之后, 纳米颗粒的 zeta 电位从原来的  $-23.9\text{ mV}$  变为  $-57.4\text{ mV}$ . 这说明大量的 PSS 已经成功吸附到纳米颗粒表面, 使得其表面的负电荷有所增加.

图 3 为  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  下水热处理不同时间所得样品的 XRD 谱图. 可以看到, 所合成的样品为纯四方

相, 与  $\text{YVO}_4$  标准谱图 (JCPDS card No. 72-0274) 符合得很好. 随着水热时间的逐渐延长, 衍射峰的强度有显著的增强, 但衍射峰的宽度却几乎没有什么变化. 说明样品的结晶度随着水热处理时间的延长而逐渐提升, 但晶粒的尺寸基本上保持不变. 这也验证了 PSS 对纳米颗粒所起到的保护效果.

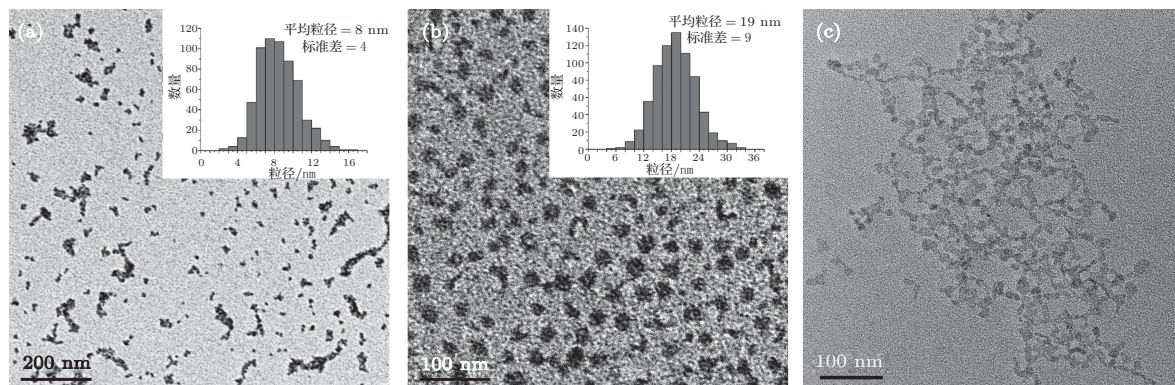


图 1 共沉淀法制备得到的 (a)  $\text{EuVO}_4$  以及 (b)  $\text{EuVO}_4@YVO_4$  核壳结构纳米颗粒的 TEM 照片; 其中插图为二者的粒径统计图; (c) 为  $\text{EuVO}_4@YVO_4$  核壳结构纳米颗粒胶体溶液与 PSS 溶液混合后在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  下水热处理 48 h 后样品的 TEM 照片

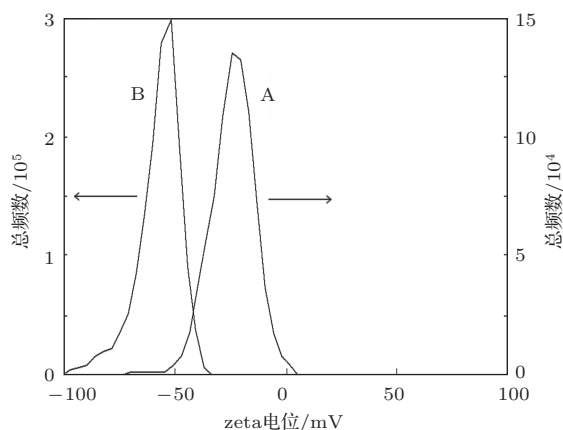


图 2 PSS 加入前后  $\text{EuVO}_4@YVO_4$  核壳结构纳米颗粒的 zeta 电位分布图

### 3.2 激发和发射光谱

不同水热处理时间样品的激发和发射光谱见图 4. 激发光谱在  $220\text{--}360\text{ nm}$  的宽带由两部分组成: 最强峰值位于  $311\text{ nm}$  附近, 而在  $270\text{ nm}$  附近还存在着一个肩峰. 二者分别属于 V-O 和 Eu-O 的电荷迁移带<sup>[19]</sup>. 在发射光谱中能够明显观察到  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_J$  ( $J = 0\text{--}4$ ) 跃迁 (已在图中分别标出)<sup>[20]</sup>, 其中  ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$  在  $619\text{ nm}$  附近的发射峰最强. 可以看到, 样品在经过  $48\text{ h}$  水热处理后发光强度增强了约 5 倍. 这一提升主要取决于两个方面的因素: 1) 水热处理能够提升样品的结晶度, 降

低样品中发光陷阱的浓度; 2) 水热处理同时也能促进核壳结构纳米颗粒中  $\text{Eu}^{3+}$  的扩散, 使得核心中  $\text{Eu}^{3+}$  的局域浓度逐渐下降从而削弱猝灭效应<sup>[21–24]</sup>、提升发光效率.

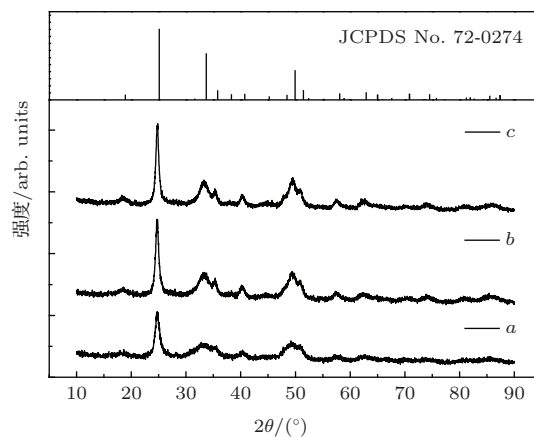


图 3  $\text{EuVO}_4@YVO_4$  核壳结构纳米颗粒胶体溶液与 PSS 溶液混合后在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  下水热处理前后样品的 XRD 图谱 (a) 未经水热处理的样品; (b) 水热处理 12 h 的样品; (c) 水热处理 24 h 的样品

### 3.3 $\text{Eu}^{3+}$ 扩散模型、样品的发光衰减曲线及其拟合结果

如图 5 所示, 为了便于分析, 在整个扩散过程中我们将核壳结构纳米颗粒中  $\text{Eu}^{3+}$  所处的区域大致分成两个部分: 一部分为核心中的  $\text{EuVO}_4$  区域,



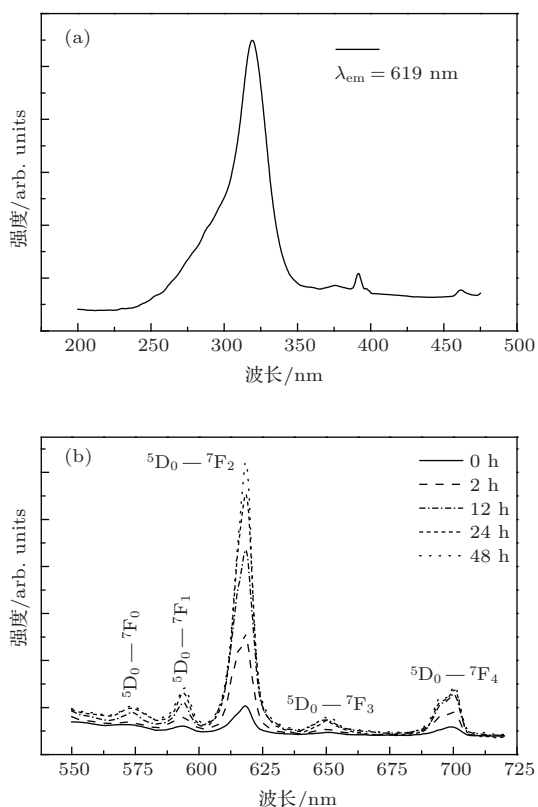


图4 (a)  $\text{EuVO}_4@YVO_4$  核壳结构纳米颗粒胶体溶液与 PSS 溶液混合后在  $200^\circ\text{C}$  下水热处理 48 h 后样品的激发光谱; (b)  $\text{EuVO}_4@YVO_4$  核壳结构纳米颗粒胶体溶液与 PSS 溶液混合后在  $200^\circ\text{C}$  下水热处理 0—48 h 样品的发射光谱 (激发波长为 311 nm)

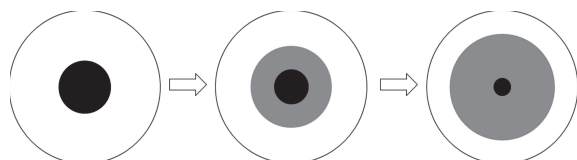


图5  $\text{EuVO}_4@YVO_4$  核壳结构纳米颗粒中  $\text{Eu}^{3+}$  的扩散模型及扩散过程示意图

是  $\text{Eu}^{3+}$  的高浓度区域 (图中黑色部分); 另一部分为  $\text{Eu}^{3+}$  已经扩散至  $YVO_4$  壳层中形成的  $YVO_4:\text{Eu}^{3+}$  区域, 是  $\text{Eu}^{3+}$  的低浓度区域 (图中灰色部分). 那么材料中  $\text{Eu}^{3+}$  的发光衰减也应该相应的分成这样两个部分: 核心中的  $\text{Eu}^{3+}$  由于浓度猝灭效应, 发光衰减会是一个非常快速的过程; 外围扩散至壳层中的  $\text{Eu}^{3+}$  由于浓度较低浓度猝灭效应得到抑制, 所以发光衰减会是一个相对缓慢的过程. 按照这种模型, 样品中  $\text{Eu}^{3+}$  的发光衰减曲线可以采用公式  $I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ <sup>[25]</sup> 进行双指数拟合, 其中  $\tau_1$  为发光衰减中的快速过程,  $\tau_2$  为发光衰减中的慢速过程;  $A_1$  和  $A_2$  为拟合参数, 分别代表了  $\tau_1$  和  $\tau_2$  所占的权重. 而整体  $\text{Eu}^{3+}$  发光的平均寿命则可以由公式  $\tau_{av} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$  计算得到<sup>[26,27]</sup>.

为了进一步表征和验证核壳结构纳米颗粒中  $\text{Eu}^{3+}$  的扩散情况, 我们对样品进行了发光衰减测试, 测试结果如图 6 所示, 图中各发光衰减曲线的拟合结果如表 1 所示. 可以看到, 随着水热处理时间的延长,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  均有所上升. 这是由于水热处理提升了材料的结晶度, 样品中的晶格缺陷、发光陷阱变少了, 这对样品中所有  $\text{Eu}^{3+}$  发光寿命的提升都是有益的. 我们还可以看到,  $A_1$  的值随着水热处理时间的延长是逐渐增大的, 但同时  $A_2$  的值却呈现出相反的趋势. 这就意味着发光衰减中衰减较慢的部分在逐渐增加, 而衰减较快的部分却在逐渐减少. 也就是说, 位于浓度较高区域的  $\text{Eu}^{3+}$  的数量在逐渐减少, 而位于浓度较低区域的  $\text{Eu}^{3+}$  的数量在逐渐增多,  $\text{Eu}^{3+}$  从核心向外扩散.

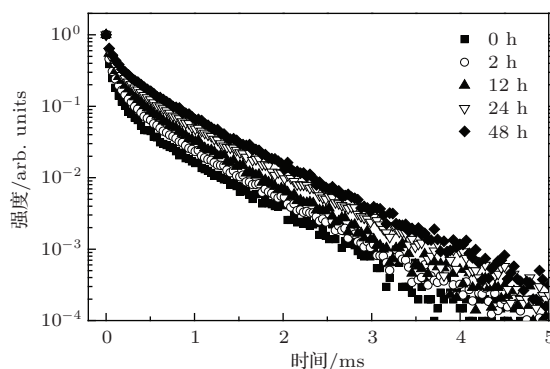


图6  $\text{EuVO}_4@YVO_4$  核壳结构纳米颗粒胶体溶液与 PSS 溶液混合后在  $200^\circ\text{C}$  下水热处理 0—48 h 样品的发光衰减曲线. 测试采用 311 nm 波长激发样品, 监测  $\text{Eu}^{3+}$  的  $5D_0-7F_2$  (619 nm) 发射

水热处理 48 h 以后, 样品的平均发光寿命从最初的 0.410 ms 上升到了 0.579 ms. 一开始样品的平均发光寿命较短是因为结晶度较差,  $\text{Eu}^{3+}$  也都还处于核心中没有扩散出去, 浓度猝灭效应非常严重. 随着水热处理时间的延长, 材料的结晶度有了大幅度的提升, 部分  $\text{Eu}^{3+}$  也逐渐扩散至壳层中, 样品中  $\text{Eu}^{3+}$  的浓度猝灭效应受到了有效的抑制, 发光寿命提升明显. 根据拟合参数  $A_1$  与  $A_2$  可以计算出, 在水热处理 48 h 后还有大约 63% 的  $\text{Eu}^{3+}$  仍然处于核心中浓度较高的区域, 没有扩散出来. 这里需要说明的是,  $VO_4$  纳米核中心的  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度可以通过提高热处理温度, 或延长水热时间而得到进一步降低, 从而获得更为优化的发光性能. 本文仅定性证明通过控制核壳结构纳米颗粒中掺杂离子的热扩散, 既可以降低浓度猝灭, 又可以避免表面猝灭效应, 从而获得具有高发光特性的纳米材料.

表1 水热处理前后样品发光衰减曲线的双指数拟合结果以及各样品的平均寿命

水热处理时间/h	$\tau_1/\text{ms}$	$A_1$	$\tau_2/\text{ms}$	$A_2$	$\tau_{\text{av}}/\text{ms}$
0	0.569	0.1228	0.0393	0.765	0.410
2	0.581	0.1701	0.0484	0.703	0.445
12	0.612	0.212	0.0657	0.672	0.473
24	0.647	0.272	0.0716	0.606	0.533
48	0.683	0.3312	0.0840	0.567	0.579

### 3.4 效率优化设计

必须注意的是: 由于热处理会导致核心中的掺杂离子向外扩散, 那么一旦掺杂离子穿过壳层扩散到了纳米颗粒的表面, 壳层的保护作用、削弱表面效应的初衷就被打破了. 因此, 在较高温度的材料制备及应用过程中必须考虑到离子扩散的情况. 另一方面, 也可以反过来利用离子的扩散效应来设计和制备发光效率较高的纳米颗粒. 根据前面的实验结果, 可以继续延长热处理时间, 直到样品发光衰减曲线接近于单指数衰减, 样品内部的  $\text{Eu}^{3+}$  接近于均匀分布, 这时核心中大部分的  $\text{Eu}^{3+}$  已经扩散至壳层中, 但是又还没有扩散至纳米颗粒的表面, 此时样品的发光效率才会接近于最优化的值. 这样的核壳结构纳米颗粒制备方案, 既能够在较高的制备温度下提升材料的结晶度, 又能够控制离子扩散的程度, 既能够使掺杂离子在纳米颗粒核心中扩散至浓度较低的状态避免浓度猝灭的发生, 又能够使掺杂离子的扩散控制在内部局域的范围中, 避免表面猝灭效应.

## 4 结 论

本文采用共沉淀法制备了  $\text{EuVO}_4@YVO_4$  核壳结构纳米颗粒, 然后使用聚电解质 PSS 对其进行包覆和保护, 并在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  下对样品水热处理 0—48 h, 目的是在通过热处理提升样品结晶度的同时, 促使  $\text{Eu}^{3+}$  从核心中向外扩散. 在水热处理了 48 h 后, 样品的发光强度增强了约 5 倍, 平均发光寿命从 0.410 ms 上升至 0.579 ms. 对样品发光衰减曲线的拟合结果表明,  $\text{Eu}^{3+}$  的扩散在一定程度上削弱了核心中  $\text{Eu}^{3+}$  的浓度猝灭效应, 这也是样品发光效率迅速提升的一个重要原因. 实验结果表明, 可以通过对核壳结构纳米颗粒中掺杂离子扩散程度的控制来实现材料发光效率的优化.

## 参考文献

- [1] Alivisatos A P 1996 *Science* **271** 933
- [2] Vollath D 2013 *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications* (Weinheim: Wiley-VCH)
- [3] Jiang H, Wang G, Zhang W, Liu X, Ye Z, Jin D, Yuan J, Liu Z 2010 *J. Fluoresc.* **20** 321
- [4] Chen X Y, Liu Y S, Tu D T 2014 *Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials* (Berlin: Springer)
- [5] Thanh N T K, Green L A W 2010 *Nano Today* **5** 213
- [6] Tian L J, Sun Y J, Yu Y, Kong X G, Zhang H 2008 *Chem. Phys. Lett.* **452** 188
- [7] Gao C C, Huang S H, You F T, Kang K, Feng Y 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 698
- [8] Huang S H, You F T 2009 *J. Lumin.* **129** 1692
- [9] Xie D N, Peng H S, Huang S H, You F T 2013 *J. Nanomater.* 2013 891515
- [10] Li C X, Liu X M, Yang P P, Zhang C M, Lian H Z, Lin J 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 2904
- [11] Ghosh P, Kar A, Patra A 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 113506
- [12] Ge W, Zhang X R, Liu M, Lei Z W, Knize R J, Lu Y L 2013 *Theranostics* **3** 282
- [13] Jiang D X, Cao L X, Su G, Liu W, Qu H, Sun Y G, Dong B H 2009 *Mater. Chem. Phys.* **115** 795
- [14] Li X M, Shen D K, Yang J P, Yao C, Che R C, Zhang F, Zhao D Y 2012 *Chem. Mater.* **25** 106
- [15] DiMaio J, Kokuoz B, James T, Harkey T, Monofsky D, Ballato J 2008 *Opt. Express* **16** 11769
- [16] Zheng J J, Ji W Y, Wang X Y, Ikezawa M, Jig P T, Liu X Y, Li H B, Zhao J L, Masumoto Y 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 15331
- [17] Huignard A, Buissette V, Laurent G, Gacoin T, Boilot JP 2002 *Chem. Mater.* **14** 2264
- [18] Yu J G, Li C, Liu S W 2008 *J. Colloid Interf. Sci.* **326** 433
- [19] Li Y H, Hong G Y 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 645
- [20] Huignard A, Buissette V, Franville A C, Gacoin T, Boilot J P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 6754
- [21] Blasse G 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 2583
- [22] Blasse G, Kiliaan H, Vries A 1988 *J. Lumin.* **40** 639
- [23] Yu C L, Dai S X, Zhou G, Zhang J J, Hu L L, Jiang Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3894 (in Chinese) [于春雷, 戴世勋, 周刚, 张军杰, 胡丽丽, 姜中宏 2005 物理学报 **54** 3894]

- [24] Han L, Song F, Zou C G, Su J, Yan L H, Tian J G, Zhang G Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4187 (in Chinese)  
[韩琳, 宋峰, 邹昌光, 苏静, 闫立华, 田建国, 张光寅 2007 物理学报 **56** 4187]
- [25] Tang S, Huang M L, Wang J L, Yu F D, Shang G L, Wu J H 2012 *J. Alloys Compd.* **513** 474
- [26] Murakami S, Herren M, Rau D, Morita M 2000 *Inorg. Chim. Acta* **300** 1014
- [27] Fujii T, Kodaira K, Kawauchi O 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 10631

## Hydrothermal diffusion of $\text{Eu}^{3+}$ in $\text{EuVO}_4@YVO_4$ core-shell nanoparticles and its influence on luminescent properties\*

Xie Di-Ni Peng Hong-Shang<sup>†</sup> Huang Shi-Hua You Fang-Tian Wang Xiao-Hui

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

( Received 1 March 2014; revised manuscript received 31 March 2014 )

### Abstract

$\text{EuVO}_4@YVO_4$  core-shell nanoparticles (NPs) are synthesized, coated by poly(sodium 4-styrenesulfonate) and hydrothermally treated at 200 °C for 0–48 h. The photoluminescence (PL) intensity of as-prepared sample is enhanced by about 5 times after 48-hour hydrothermal treatment, and the average lifetime is raised up from 0.410 ms to 0.579 ms. Further studies of hydrothermal time-dependent PL decay curves provide evidence for the diffusion of  $\text{Eu}^{3+}$  in core-shell NPs, which could reduce the concentration quenching in particle core and hence enhance the PL efficiency. This thermal diffusion strategy based on ion-doped core-shell NPs could be used to prepare luminescent NPs with high efficiency if designed elaborately.

**Keywords:**  $\text{EuVO}_4@YVO_4$ , core-shell nanoparticles, thermal diffusion, concentration quenching

**PACS:** 78.55.-m, 61.46.Df, 66.30.Pa

**DOI:** 10.7498/aps.63.147801

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grants Nos. 61078069, 10979009), Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. 12-0771), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 2010JBZ006, 2013YJS090).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [hshpeng@bjtu.edu.cn](mailto:hshpeng@bjtu.edu.cn)