

## Ce<sup>3+</sup>浓度对 YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>晶体发光性能的影响

杨广武<sup>1,2</sup>, 杨瑞霞<sup>1,3</sup>, 张守超<sup>2</sup>, 朱飞<sup>2</sup>

(1. 河北工业大学 电子信息工程学院, 天津 300401; 2. 天津城建大学 理学院, 天津 300384; 3. 天津市电子材料与器件重点实验室, 天津 300401)

**摘要:** 利用提拉法生长了掺杂浓度为 1.0at%~10.0at%的 YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>单晶, XRD 分析显示 Ce<sup>3+</sup> 的掺入没有改变晶体结构。晶体的激发和发射谱测试表明, 在 325 nm 激发下 YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>发射出峰值在 445 nm 的蓝光和 620 nm 附近的红光。蓝光发光强度随 Ce<sup>3+</sup>浓度增加而增强, 当浓度为 8.0at%时达到最强, 10.0at%时出现浓度淬灭, 发光减弱; 红光则随着 Ce<sup>3+</sup>浓度的增加而持续增强。通过实验分析推测蓝光来源于 Ce<sup>3+</sup>电子从激发态 <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub> 到基态 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 的跃迁, 而红光则是由于 V<sup>4+</sup>的电子能级跃迁而形成的。XPS 测试显示部分 Ce<sup>3+</sup>失去电子被氧化成为 Ce<sup>4+</sup>, 失去的电子大部分被 V<sup>5+</sup>捕获形成 V<sup>4+</sup>。V<sup>4+</sup>的 d 轨道分裂为三个轨道单态 <sup>2</sup>A<sub>1</sub>、<sup>2</sup>B<sub>1</sub>、<sup>2</sup>B<sub>2</sub> 和一个轨道简并态 <sup>2</sup>E 等 4 个能级, 基态为 <sup>2</sup>B<sub>2</sub>。V<sup>4+</sup>中电子通过能量传递、辐射跃迁和无辐射跃迁等过程, 可以实现波长在 620 nm 附近的红光发射以及在 620 nm 激发下的 451 nm 蓝光上转换发光。实验证实了上转换发光为双光子过程。研究结果对紫外激发下 YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>红、蓝光发光行为提供了理论支撑。

**关键词:** 铈离子; 上转换发光; V<sup>4+</sup>; 能量传递; 红光发射

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

## Ce Doping Concentration on Luminescence Property of YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> Crystals

YANG Guang-Wu<sup>1,2</sup>, YANG Rui-Xia<sup>1,3</sup>, ZHANG Shou-Chao<sup>2</sup>, ZHU Fei<sup>2</sup>

(1. School of Electronic and Information Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 2. School of Science, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 3. Tianjin Key Laboratory of Electronic Materials and Devices, Tianjin 300401, China)

**Abstract:** Pure YVO<sub>4</sub> crystal and YVO<sub>4</sub> crystal doped with different Ce concentrations were grown by Czochralski method. XRD pattern shows Ce<sup>3+</sup> ion enters the YVO<sub>4</sub> lattice by occupying the Y<sup>3+</sup> site and the crystal structure was not significantly changed. The detection of UV excitation spectrum and emission spectrum of YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> at room temperature showed that excited at 325 nm the YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> emits two spectra. The main emission spectrum at 445 nm is a broadband peak, caused by transition of <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> of Ce<sup>3+</sup>. The other one is a weak peak emission centered around 620 nm, which presents the emission of V<sup>4+</sup>. With increase of Ce mole fraction from 1at% to 8at%, the blue emission intensity gradually increases to a maximum value. As Ce fraction increases to 10.0at%, the emission intensity decreases gradually, indicating an obvious concentration quenching. The red emission intensity gradually increases to a maximum value when Ce fraction increases to 10.0at%. Detection by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) shows that Ce<sup>4+</sup> and V<sup>4+</sup> ions coexist in YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, which may result from some of the Ce<sup>3+</sup> losing electrons to be oxidized into Ce<sup>4+</sup>, and most of them being captured by the V<sup>5+</sup> ions and, therefore, resulting in V<sup>5+</sup>→V<sup>4+</sup> transformation. Based on V<sup>4+</sup> d orbital splitting into <sup>2</sup>A<sub>1</sub>, <sup>2</sup>B<sub>1</sub>, <sup>2</sup>B<sub>2</sub>, and <sup>2</sup>E, the 620 nm red emission under

收稿日期: 2016-03-23; 收到修改稿日期: 2016-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(11504261); 河北省自然科学基金(F2014202184); 天津市自然科学基金(15JCZDJC37800)  
National Natural Science Foundation of China(11504261); Natural Science Foundation of Hebei Province(F2014202184);  
Natural Science Foundation of Tianjin (15JCZDJC37800)

作者简介: 杨广武(1970-), 男, 博士研究生. E-mail: yanggw204@163.com

通讯作者: 杨瑞霞, 教授. E-mail: yangrx@hebut.edu.cn

325 nm and 450 nm excitation probably originated from electronic transitions between the  $V^{4+}$  splitted  $d$  orbits. In conclusion, present analytical data of the luminescence spectra of  $YVO_4:Ce^{3+}$  provide a theoretical support for  $YVO_4:Ce^{3+}$  emitting red light and blue light simultaneously under UV excitation.

**Key words:**  $Ce^{3+}$ ; up-conversion;  $V^{4+}$ ; energy transfer; red-emitting

白光发光二极管(light emitting diode, LED)作为一种新型的固体光源有能耗少、响应快、寿命长、无污染等优点,已在照明市场上获得广泛应用<sup>[1-2]</sup>。目前白光主要是由黄光荧光粉 YAG:Ce 与 LED 的蓝光混合而成,由于缺少红色发光成分,使 LED 的显色指数较低,同时色彩还原性差,显色数低<sup>[3]</sup>。采用紫外激发红、绿、蓝三基色或单基质白色发光荧光粉实现白光发射,颜色只由荧光粉决定,实现了颜色稳定、色彩还原性和显色指数高<sup>[4]</sup>。然而,目前与紫外光管芯相匹配的白光荧光粉缺乏,且发光性能并不理想。而紫外激发单基质荧光粉发射白光时,不存在混合物间颜色再吸收和配比调控等问题,可使白光 LED 具有更佳的流明效率和色彩还原性。因此新一代理想的 LED 照明将依赖于受紫外激发的高性能单基质多色白光荧光粉的研制。

目前报道的单基质白色荧光粉多为  $Eu^{2+}/Mn^{2+}$ 、 $Ce^{3+}/Mn^{2+}$ 、 $Ce^{3+}/Tb^{3+}$  等双掺或  $Eu^{2+}/Mn^{2+}/Tb^{3+}$ 、 $Ce^{3+}/Mn^{2+}/Tb^{3+}$  三掺杂体系<sup>[5-7]</sup>。通常情况下,这样引入多种激活离子可以补偿光谱缺失,但又会在一定程度上降低体系的发光强度及掺杂离子间的能量转移效率。新近报道的以  $YVO_4$  为基质的发光材料,由于阴阳离子大部分以强共价性离子键结合,具有良好的化学稳定性和热稳定性,结晶性能及透光性能优异,合成工艺简单,而且具有较高的真空紫外吸收截面,能高效吸收紫外激发光,并可通过基质传能作用将吸收的能量有效地传递给激活离子<sup>[8-10]</sup>。研究发现  $Tm^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$  等部分稀土离子单掺  $YVO_4$  除了稀土离子本征能级发光外,还存在额外的红光发射<sup>[11-15]</sup>。值得注意的是,这类红光伴随着上述稀土离子掺杂而出现,但并非来自于稀土离子电子的能级跃迁,且发射强度较弱。如果依据其发光机理增强其红光发射,有可能为改善  $YVO_4:Ce^{3+}$  作为单基质红蓝双光发射用于白光 LED 的高显色性双色荧光粉,开辟全新途径。但目前该红光发射还没有引起人们足够的重视,其红光发射规律和机理并不清楚。

本研究通过改变  $Ce^{3+}$  浓度,比较紫外激发下  $YVO_4:Ce^{3+}$  蓝、红发光强度随  $Ce^{3+}$  浓度变化的规律,探索了紫外光激发下  $YVO_4:Ce^{3+}$  红光发光机理,红、

蓝光之间的能量传输方式及其传输机理。

## 1 实验方法

选择  $Ce_2(CO_3)_3$  为  $Ce^{3+}$  掺杂源,利用提拉法生长了浓度为 1.0at%、2.0at%、3.0at%、5.0at%、8.0at%、10.0at% 的  $YVO_4:Ce^{3+}$  晶体。具体的单晶生长过程可参考文献[14]和[15]。晶体垂直于  $c$  轴切割,制成厚度为 1 mm 的晶片并抛光。用日本岛津 D/Max-2250V 型衍射仪(Cu  $K\alpha$  线,  $\lambda = 0.154056$  nm, 40 kV, 100 mA)在扫描角度  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 90^\circ$  的范围内测试晶体的 X 射线衍射图谱(XRD)。用日本电子 JSM-7800F 场发射扫描电子显微镜观察晶片断面形貌,测试电压 10 kV,并对断面处测试元素能谱(Energy Dispersive Spectrometer, EDS),分析了元素含量。用 Shimadzu 公司的 UV-3101 分光光度计进行吸收光谱测定,步长 0.5 nm,波长范围为 190~800 nm。采用美国 PE 公司的 PHI1600 型 X 射线光电子能谱仪(Mg  $K\alpha$  线, 1253.6 eV, 15 kV, 功率 300 W)测试样品的 X 射线光电子谱(XPS)。使用 Horiba Jobin Yvon 公司的 Fluorolog 3-21 型荧光光谱仪(Xe 灯, 功率 450 W)测量其发射光谱和激发光谱。测试条件为: Excitation slit=0.4 nm, Emission slit=0.4 nm, step=0.5 nm。发射光谱测试采用的激发波长为 325 nm,扫描波长为范围 350~800 nm;激发光谱采用的发射波长为 445 nm,扫描波长范围 220~400 nm。上转换发射光谱由 Horiba Jobin Yvon 公司的 HRD1 型双光栅单色仪和可进行控制和数据处理的计算机采集,激发光源采用 620 nm 的二极管激光光源,其功率为 450 mW。以上测试均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构及形貌分析

$YVO_4$  晶体具有四方晶系结构,空间群  $D^{19}_{4h}$  ( $I4_1/amd$ ),晶胞参数  $a=b=0.71192$  nm,  $c=0.62898$  nm;图 1(a)为  $YVO_4:Ce^{3+}$  晶体 XRD 衍射图谱。晶体衍射峰位与 JCPDF 数据库中  $YVO_4$  标准衍射图谱(17-0341<sup>#</sup>)基本吻合。因此  $YVO_4:Ce^{3+}$  仍为单一的  $YVO_4$  物相,  $Ce^{3+}$  替代  $Y^{3+}$  进入晶格没有改变晶体的

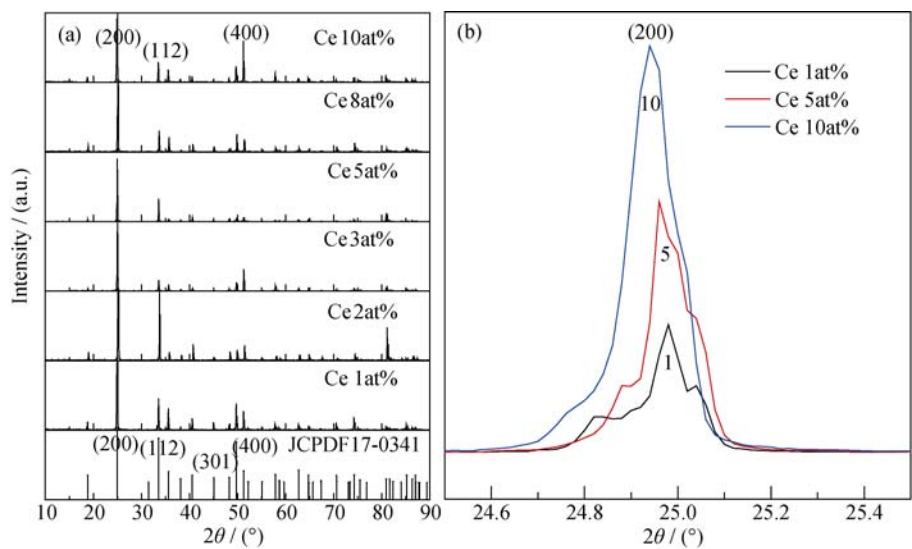


图 1  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{YVO}_4$  and  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystals

结构。 $\text{Ce}^{3+}$  的半径( $\sim 0.102\text{ nm}$ )大于  $\text{Y}^{3+}$  离子的半径( $\sim 0.089\text{ nm}$ ),  $\text{Ce}^{3+}$  替代  $\text{Y}^{3+}$  引起晶格膨胀, 导致晶胞参数变大。由布喇格衍射定律可知, 晶胞膨胀会使得晶面间距  $d$  增大, 对应晶面的衍射角变小<sup>[16]</sup>, 衍射峰将向衍射小角方向发生微小移动。表 1 是利用 Jade 软件分析计算的晶体的晶胞参数, 可见晶胞随  $\text{Ce}^{3+}$  浓度增加而变大。图 1(b)展示了  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的(200)晶面随  $\text{Ce}^{3+}$  浓度增加衍射角逐渐变小的过程, 这与  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{YVO}_4$  情况一致<sup>[17]</sup>。对 5.0at%  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的断面形貌进行了 SEM 观察, 并对断面处进行了 EDS 测试分析(图 2)。断面处晶面排列均匀整齐, 未观察到明显的晶格缺陷(图 2(a))。EDS 分析显示晶体的主要组成元素为 O、V、Y 和 Ce(图 2(b)), 其元素原子百分比为: O: V: Y: Ce=65.96: 16.81: 16.41: 0.82。依此计算, Ce 元素的真实含量为 4.759at%, 略低于配比浓度 5.0at%。采用同样方法测试了 1.0at%、2.0at%、3.0at%、8.0at%、10.0at%  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体中 Ce 元素的真实含量, 分别为 0.946at%、1.902at%、2.899at%、7.854at%、9.632at%。高温加热过程中的原料挥发可能造成了上述浓度差异。

2.2 吸收光谱

图 3 中曲线 1-7 分别对应  $\text{YVO}_4$  及浓度为 1.0at%、2.0at%、3.0at%、5.0at%、8.0at%、10.0at%  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的吸收光谱。所有谱线在 350 nm 以下表现为强烈吸收, 这源于  $\text{VO}_4^{3-}$  的本征吸收<sup>[18]</sup>。图 3(1)为  $\text{YVO}_4$  晶体吸收光谱, 在可见光区域整条谱线光滑均匀, 没有明显的吸收峰或吸收带。 $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的吸收谱呈现出峰值在 450 nm 附近的  $\text{Ce}^{3+}$  宽带吸收的特征。对图 3(3)曲线( $\text{Ce}^{3+}$  浓度为 2.0at%)

表 1  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶胞参数

Table 1 Cell parameters of  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  compound

Samples	Cell parameter/nm		Cell Volume/nm <sup>3</sup> $V=a^2c$
	$a=b$	$c$	
$\text{YVO}_4$	0.712140	0.629113	0.319050
1.0at%	0.712641	0.630389	0.320148
2.0at%	0.712730	0.630577	0.320323
3.0at%	0.712782	0.630741	0.320453
5.0at%	0.712823	0.63081	0.320525
8.0at%	0.713023	0.630851	0.320725
10.0at%	0.713103	0.631013	0.320880

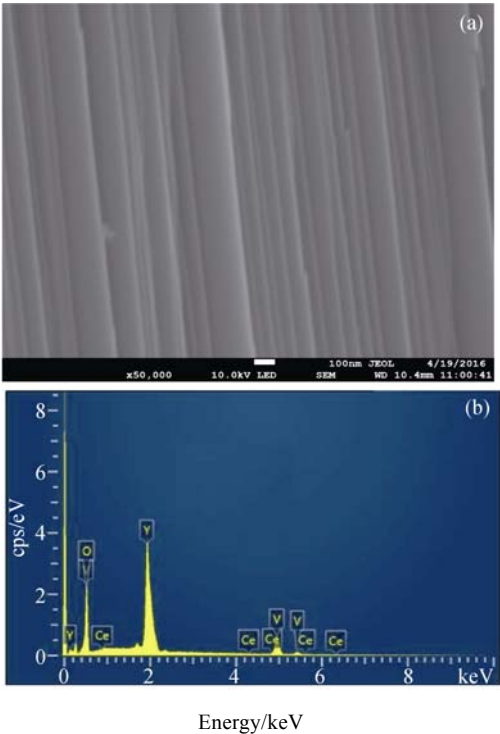


图 2 5.0at%  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的 SEM 形貌分析及能谱分析  
Fig. 2 SEM image and EDS result of 5.0at%  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystal

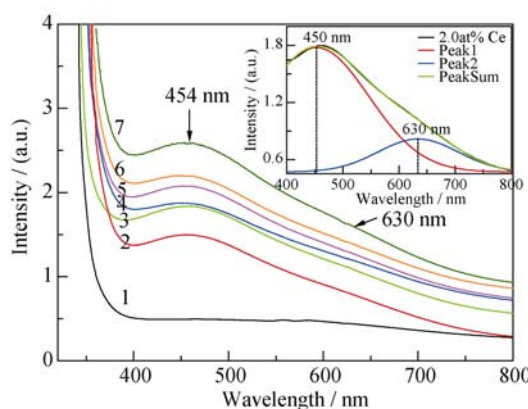


图3 YVO<sub>4</sub>和YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>晶体吸收光谱及吸收峰 Gauss 拟合  
Fig. 3 Absorption spectra and Gauss fitting of YVO<sub>4</sub> and YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> crystals (line 1 to 7 represents absorption spectrum of YVO<sub>4</sub> and 1.0at%, 2.0at%, 3.0at%, 5.0at%, 8.0at% and 10.0at% YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> crystals, respectively)

进行拆峰处理, Gauss 拟合后的结果如图 3 中插图所示。拟合结果显示 YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 宽带吸收由峰值位于 450 nm 和 630 nm 附近的两个吸收峰叠加而成。根据文献报导<sup>[19-20]</sup>, 峰值在 450 nm 左右的吸收峰对应于 Ce<sup>3+</sup> 电子的基态 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub> 激发态跃迁吸收。450 nm 和 630 nm 之间的能量差约为 6350 cm<sup>-1</sup>, 远高于 Ce<sup>3+</sup> 的基态 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 和 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 之间(约为 2200 cm<sup>-1</sup>) 的能量差<sup>[16]</sup>, 由此推断 630 nm 附近的吸收峰不是来自 Ce<sup>3+</sup> 电子从基态的 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 跃迁的本征吸收。关于 630 nm 处的吸收峰的能级归属, 目前还没有文献报导。随着 Ce<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加, 整个吸收谱强度增强, 特别是 630 nm 处的吸收峰强度增强显著。因此, 630 nm 处的吸收峰虽不是直接来自于 Ce<sup>3+</sup> 的本征吸收, 但应和 Ce<sup>3+</sup> 离子的掺入密切相关。

### 2.3 晶体激发发射谱和 XPS 能谱分析

图 4(a)为 YVO<sub>4</sub> 和 YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 晶体激发光谱, 发光波长为 450 nm, 激发带宽范围 225~350 nm。

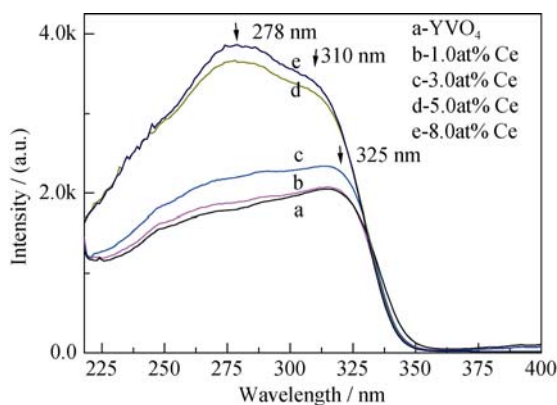


图4 YVO<sub>4</sub>和YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>晶体激发谱( $\lambda_{\text{em}}=450$  nm)  
Fig. 4 Excitation spectra of YVO<sub>4</sub> and YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> crystal under  $\lambda_{\text{em}}=450$  nm

YVO<sub>4</sub>激发峰值位于325 nm处, 随着Ce<sup>3+</sup>掺杂浓度的增加, 激发峰值蓝移至310 nm处。Ce<sup>3+</sup>代替Y<sup>3+</sup>进入晶格增强了晶体场强度, 加大了激发态与基态之间的能级间距, 产生上述蓝移<sup>[21-22]</sup>。278 nm处激发峰对应Ce<sup>3+</sup>中电子从基态到更高能态<sup>2</sup>D<sub>5/2</sub>的吸收跃迁<sup>[19]</sup>。Ce<sup>3+</sup>浓度的增加, 加大了电子从<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>到<sup>2</sup>D<sub>5/2</sub>的跃迁几率, 278 nm处的激发峰随Ce<sup>3+</sup>浓度增加显现并逐渐增强。

图 5 为 YVO<sub>4</sub> 和 YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 晶体在 325 nm 紫外激发下的发射光谱。YVO<sub>4</sub> 的发光中心位于 433 nm 处, 对应 VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 中电子从激发态 <sup>3</sup>T<sub>2</sub>、<sup>3</sup>T<sub>1</sub> 到基态 <sup>1</sup>A<sub>1</sub> 跃迁。<sup>3</sup>T<sub>2</sub> 和 <sup>3</sup>T<sub>1</sub> 能级能量接近(差值约为 500 cm<sup>-1</sup>)<sup>[23]</sup>, 电子从两激发态返回基态 <sup>1</sup>A<sub>1</sub> 产生的辐射能量相近, 难以分辨。YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 的 450 nm 附近蓝光发射源于 Ce<sup>3+</sup> 电子从激发态 <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 跃迁<sup>[14]</sup>。由于 <sup>3</sup>T<sub>2</sub>、<sup>3</sup>T<sub>1</sub> 两激发态能级能量和 Ce<sup>3+</sup> 的 5d 能级能量重叠度达 87.5%, 根据 Blasse 基质传能理论<sup>[24]</sup>, 基质吸收的能量可高效地传递给 Ce<sup>3+</sup>, 激发 Ce<sup>3+</sup> 电子从基态 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 跃迁至 5d 能态。电子由 5d 能态高能级 <sup>2</sup>D<sub>5/2</sub> 经无辐射跃迁至低能级 <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>, 再由 <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 跃迁的过程中释放出波长为 450 nm 的蓝光。蓝光发光强度随掺杂浓度增加而增强, 掺杂浓度为 8.0at%, 发光强度达到最强(曲线 6); 掺杂浓度 10.0at% 时, 发生浓度淬灭, 发光减弱(曲线 7)。Ce<sup>3+</sup> 浓度由 1.0at% 增致 8.0at%, 蓝光发射峰由 437 nm 红移至 445 nm。当更多的 Ce<sup>3+</sup> 代替半径较小的 Y<sup>3+</sup> 进入基质, 晶体场作用增强, 使得 Ce<sup>3+</sup> 5d 轨道劈裂加大, <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub> 能级下移, 激发的 5d 轨道和 4f 基态之间的能量差减小引起上述红移<sup>[25]</sup>。

除上述蓝光发射外, YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 晶体在 620 nm 附近出现微弱红光发射, 图 5 右上图为 620 nm 附近

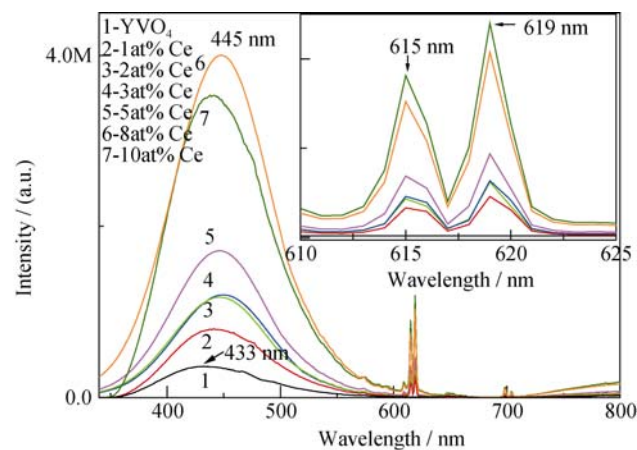


图5 YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>晶体发射光谱( $\lambda_{\text{ex}}=325$  nm)  
Fig. 5 Emission spectra of YVO<sub>4</sub> and YVO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> crystals ( $\lambda_{\text{ex}}=325$  nm)



局部放大图。推断此红光发射和吸收谱中(图 3) 630 nm 附近吸收峰能级归属一致。红光发射是由中心位于 615 nm 和 619 nm 的两个发光峰组成, 双峰之间的能量约为  $160\text{ cm}^{-1}$ 。两发光峰强度随  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度增加逐渐增强, 浓度 10.0at% 时发光强度最强。根据  $\text{Ce}^{3+}$  离子能级归属<sup>[26]</sup>, 红光发射不是来自于  $\text{Ce}^{3+}$  的发光, 但和  $\text{Ce}^{3+}$  的掺入有关。Ce 和 V 为易变价元素。一般 Ce 多以  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  离子形式存在; 钒原子有 5 个价电子, 具有从 0 到 +5 多种价态, 以 +5 价最为稳定。为分析红光产生的原因, 对易变价元素 Ce 和 V 进行了窄程 XPS 扫描, 扫描结合能以  $\text{Cl}1\text{s}(285.4\text{ eV})$  为标准, 扫描结果如图 6 所示。

图 6(a) 为  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体中  $\text{Ce}3\text{d}$  的 XPS 能谱。 $\text{Ce}^{3+}$  浓度较低(1.0at%  $\text{Ce}^{3+}$ ), 测试信号强度较低; 随着  $\text{Ce}^{3+}$  浓度增加, 谱线强度增强。 $\text{Ce}3\text{d}$  的 5 个 XPS 峰位清晰可辨, 依次为 882.0、885.8、902.9、908.0、

915.9 eV。根据标准数据(PHI5300ESCA)和文献报导<sup>[27]</sup>,  $\text{Ce}^{4+}$  的特征峰对应 882.0、908.0、915.9 eV, 表现为 3 个特征峰位, 其中 915.9 eV 被认为是  $\text{Ce}^{4+}$  存在的“卫星峰”<sup>[28]</sup>。 $\text{Ce}^{3+}$  特征峰对应 885.8、902.9 eV, 表现为两个特征峰位。测试显示  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体中  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  两种离子共存。通过对各个峰值曲线拟合, 利用拟合后  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  特征峰积分面积比例, 计算得出了二者的相对含量; 结合 EDS 分析所得 Ce 元素的含量, 计算得出  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  真实含量, 结果如表 2 所示。

图 6(b) 为  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体中  $\text{V}2\text{p}$  的 XPS 能谱, 图中的 6 个图谱一致显示出结合能分别位于 515.5 和 517.0 eV 双峰。两特征峰峰位分别与标准结合能对照表中  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{5+}$  的结合能一致<sup>[29]</sup>, 说明晶体中 V 元素以混价的形式存在。利用上述计算方法, 计算得出  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体中  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{5+}$  的相对含量, 结果如表 3 所示。

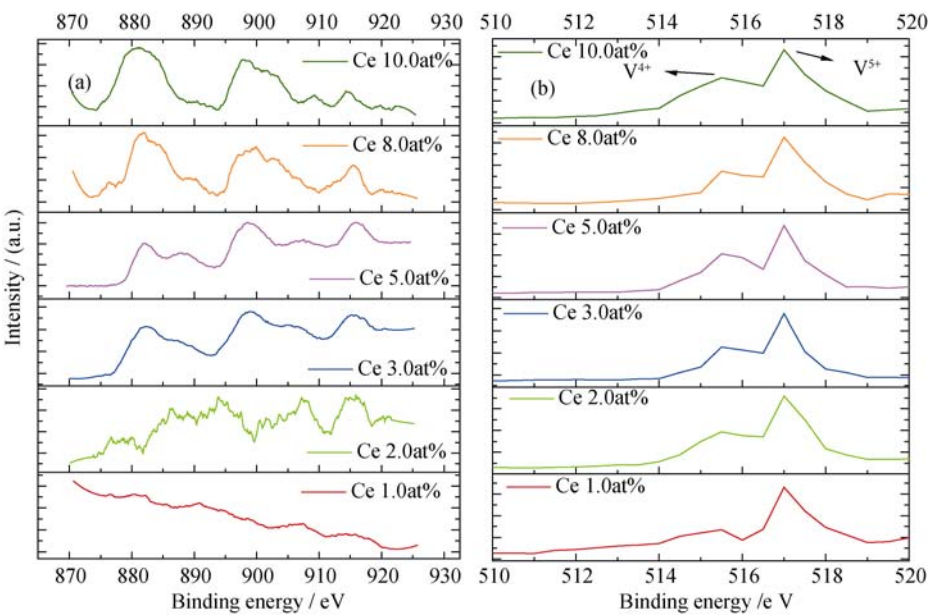


图 6  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体中  $\text{Ce}3\text{d}$  和  $\text{V}2\text{p}$  XPS 谱  
Fig. 6  $\text{Ce}3\text{d}$  and  $\text{V}2\text{p}$  XPS spectra in  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystal

表 2 XPS 分析  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体中  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  相对含量  
Table 2  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  relative content in  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystals

Ce Concentration	$\text{Ce}^{3+}$ Binding energy/eV	$\text{Ce}^{4+}$ Binding energy/eV	$\text{Ce}^{3+}$ Relative content/%	$\text{Ce}^{4+}$ Relative content/%	$\text{Ce}^{3+}$ Rela content/%	$\text{Ce}^{4+}$ Rela content/%
1.0at%	891.1,906.8	916.3	64.8	35.2	0.613%	0.333%
2.0at%	884.2,904.3	898.1,916.2	75.0	25.0	1.426%	0.476%
3.0at%	886.3,904.8	898.1,898.3,915.6	65.4	34.6	1.896%	1.003%
5.0at%	885.4,904.6	882.5,899.3,916.7	69.0	31.0	3.284%	1.45%
8.0at%	885.3,903.8	882.7,898.5,914.6	68.2	31.8	5.356%	2.498%
10.0at%	884.5,903.1	882.6,899.2,915.7	71.4	28.6	6.877%	2.755%

表 3 XPS 分析  $\text{YVO}_4\text{:Ce}^{3+}$  晶体中  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  相对含量  
Table 3  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  relative content in  $\text{YVO}_4\text{:Ce}^{3+}$  crystals

Ce concentration	$\text{V}^{4+}$ binding energy/eV	$\text{V}^{5+}$ binding energy/eV	$\text{V}^{4+}$ relative content/%	$\text{V}^{5+}$ relative content/%
1.0at%	515.5	517	0.24	99.76
2.0at%	515.5	517	0.32	99.68
3.0at%	515.5	517	0.58	99.42
5.0at%	515.5	517	0.8	99.2
8.0at%	515.5	517	1.37	98.63
10.0at%	515.5	517	1.62	98.38

2.4 发光机理分析

对图 5 中 445 nm 和 619 nm 蓝、红光发光强度与表 2、3 中  $\text{Ce}^{4+}$  浓度及  $\text{V}^{4+}$  相对含量作了比较, 如图 7 所示, 图中横坐标为  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度。图 7(a~c) 分别表示 445 nm 和 619 nm 发光峰的强度、 $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  相对含量及  $\text{V}^{4+}$  相对含量随  $\text{Ce}^{3+}$  浓度变化的趋势。比较发现 619 nm 发光峰的强度变化趋势和  $\text{Ce}^{4+}$  及  $\text{V}^{4+}$  含量变化趋势基本一致(图 7 中三条红线)。Ce 通过掺杂  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  以  $\text{Ce}^{3+}$  的形式进入晶体之中, 在高温反应过程中, 一部分  $\text{Ce}^{3+}$  被氧化为  $\text{Ce}^{4+}$ , 失去的电子可能被临近的  $\text{V}^{5+}$  获得转变为  $\text{V}^{4+}$ , 还有可能被氧气捕获形成  $\text{O}^-$ 。通过对 5.0at%  $\text{YVO}_4\text{:Ce}^{3+}$  中 O1s 和 Ce3d 的 XPS 测试(图 8), 证实了晶体中存在  $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{O}^-$  离子。528.5 eV 处的电子峰对应  $\text{O}^{2-}$ , 530.2 eV 处电子峰对应于  $\text{O}^{[-30]}$ 。从图 7(b)、(c) 所显示的  $\text{Ce}^{4+}$  及  $\text{V}^{4+}$  相对含量变化的一致性推断,  $\text{Ce}^{3+}$  失去的电子大部分被  $\text{V}^{5+}$  捕获形成  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  相对含量远大于  $\text{O}^-$  的相对含量。

比较图 7(a)、(c), 619 nm 发光强度变化趋势和  $\text{V}^{4+}$  浓度变化趋势具有一致性, 推测 620 nm 的红光发射很可能源于  $\text{V}^{4+}$ 。 $\text{YVO}_4$  晶体具有锆石型四角对

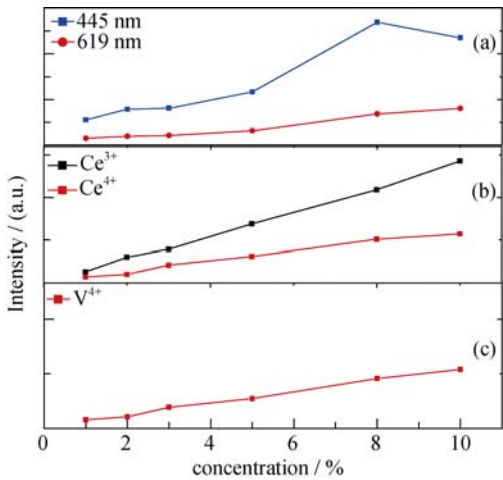


图 7 离子的浓度与发光强度之间关系  
Fig. 7 Relationship between the concentration of different ions and luminous intensity

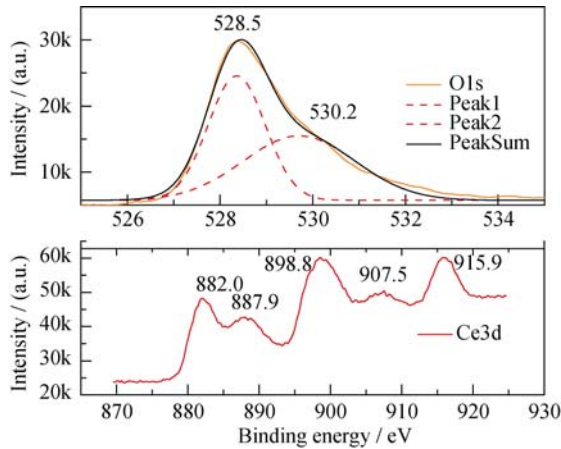


图 8 5.0at%  $\text{YVO}_4\text{:Ce}^{3+}$  晶体中 O1s 和 Ce3d 的 XPS 曲线  
Fig. 8 XPS spectra of O1s (up) and Ce3d (down) in 5.0at%  $\text{YVO}_4\text{:Ce}^{3+}$  crystal

称结构, 每个  $\text{V}^{4+}$  离子周围分布 3 个  $\text{O}^{2-}$  离子。在四角场中  $\text{V}^{4+}$  五重简并能级  $^2\text{D}$  分裂为三个轨道单态  $^2\text{A}_1$ 、 $^2\text{B}_1$ 、 $^2\text{B}_2$  和一个轨道两重态  $^2\text{E}$ , 最低能级为  $^2\text{B}_2$  [31-32]。依上述分析, 325 nm 激发下, 峰值 445 nm 蓝光发射和红光发射(包括 615 和 619 nm)过程如图 9 所示。

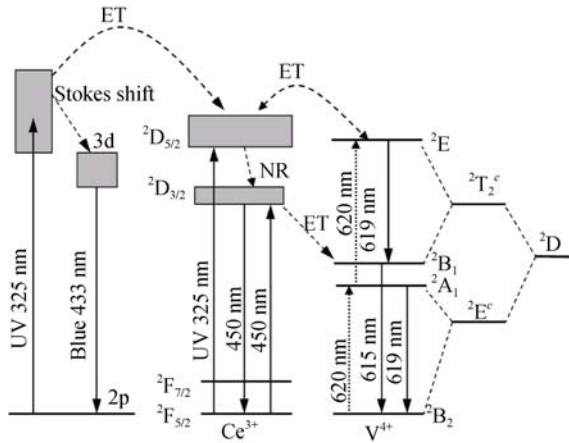


图 9  $\text{YVO}_4\text{:Ce}^{3+}$  晶体蓝、红发光电子路径及上转换发光示意图  
Fig. 9 Schematic diagram of the electronic transition and up-conversion luminescence of  $\text{YVO}_4\text{:Ce}^{3+}$  crystal

在 325 nm 紫外光激发下,  $\text{VO}_4^{3-}$  吸收激发能量激发电子从基态  $2p$  能态跃迁至高能级激发态, 经无辐射跃至  $3d$  激发态, 再由  $3d$  能态返回基态  $2p$  能态的过程中, 释放出波长为 433 nm 的蓝光。由于  $\text{Ce}^{3+}$   $5d$  能态和  $\text{YVO}_4$  高能级激发态能量匹配, 基质吸收的能量可以通过能量传递(Energy transfer, ET)过程传递给  $\text{Ce}^{3+}$ , 促使  $\text{Ce}^{3+}$  电子由基态  $^2F_{5/2}$  跃迁至激发态  $5d$  能态。处于  $5d$  的高能态  $^2D_{5/2}$  能态的电子经无辐射跃迁至激发态  $^2D_{3/2}$ , 电子由  $^2D_{3/2}$  态经过辐射跃迁回到基态  $^2F_{5/2}$  过程中辐射出峰值在 450 nm 附近的蓝光; 除上述传能作用外,  $\text{Ce}^{3+}$  也可直接吸收 325 nm 的激发光, 激发电子从基态  $^2F_{5/2}$  跃迁到激发态  $^2D_{5/2}$ , 再经上述过程后, 释放出峰值在 450 nm 附近的蓝光。由于  $\text{V}^{4+}$  的高能态  $^2E$  能态处于紫外区域, 其能级能量和  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5d$  能级接近, 因此, 能量可通过  $\text{Ce}^{3+}5d$  传递至  $^2E$  能态。电子由  $^2E$  能态跃迁至亚稳态  $^2B_1$  态的过程中释放出 619 nm 的红光。由于  $^2B_1$  和  $^2A_1$  能态能量间隔小(约为  $200 \text{ cm}^{-1}$ [33], 与 615 nm 和 619 nm 能量差相当), 电子可直接由  $^2B_1$  跃迁至基态  $^2B_2$ , 释放出波长为 615 nm 的红光; 也可经无辐射跃迁至  $^2A_1$  能态, 再由  $^2A_1$  跃迁至基态  $^2B_2$  的过程中释放出波长为 619 nm 的红光。为了验证上述分析的合理性, 测试了 5.0 at%  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体在 620 nm 和 450 nm 激发下的发射光谱, 测试结果如图 10 所示。在 620 nm 激发下, 晶体出现 451 nm 上转换发光(图 10(a)); 在 450 nm 的激发下, 晶体在 621 nm 处出现红光发射(图 10(b))。一般而言, 将红泵浦光转化为蓝光, 必定涉及到多光子过程, 泵浦光的强度和荧光强度之间的关系可以用  $I \propto P^n$  加以描述, 其中  $I$  是荧光的积分强度,  $P$  是泵浦光的强度,  $n$  是光子数[34]。 $n$  必须满足总的光子数能量大于激发态的能量。通过改变泵浦光的功率, 测试了一系列关于  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体发光的荧光光谱。将泵浦强度和荧光强度取对数后进行线性拟合, 所得到的斜率即为光子数  $n$ 。图 11 为  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  的荧光积分强度和泵浦光功率之间的关系, 图中拟合直线斜率为 1.78, 说明在 620 nm 激发下,  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的 450 nm 上转换发光为双光子过程。

上转换发光过程如图 9 所示。处于  $\text{V}^{4+}$  基态  $^2B_2$  的电子吸收一个 620 nm 的光子跃迁至激发态  $^2A_1$ , 再吸收一个 620 nm 的光子电子由  $^2A_1$  跃迁至最高能态  $^2E$ 。能量可由  $^2E$  传递给临近的  $\text{Ce}^{3+}$ , 激发  $\text{Ce}^{3+}$  的电子从基态跃迁至  $^2D_{5/2}$  能级, 再经无辐射跃迁至  $^2D_{3/2}$  能态。电子由  $^2D_{3/2}$  能级返回基态的过程中释放出 450 nm 附近的蓝光。因此 451 nm 的蓝光上转换发光为双光子过程。在 450 nm 激发下, 红光 620 nm

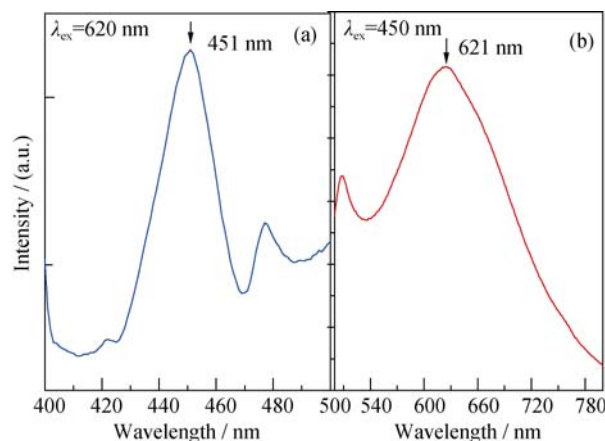


图 10  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体在 620 nm 激发下的上转换发光和 450 nm 激发下的红光发射

Fig. 10 Up-conversion luminescence ( $\lambda_{\text{ex}} = 620 \text{ nm}$ ) and red emission ( $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ ) of  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystal

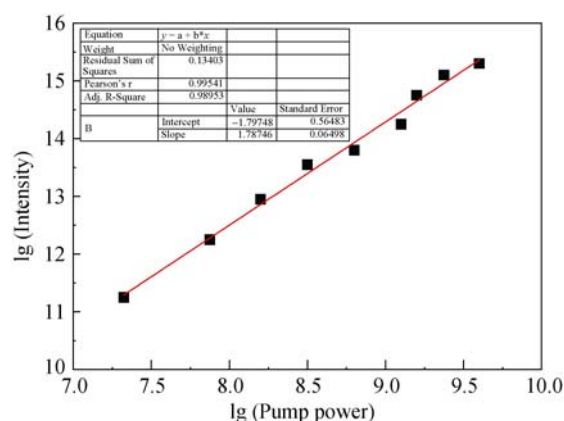


图 11  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体荧光积分强度和泵浦功率之间的关系  
Fig. 11 Power dependence curves of  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystal emission under 620 nm laser excitation

的发射与上转换发光过程相反, 即  $\text{Ce}^{3+}$  电子吸收激发能量由基态  $^2F_{5/2}$  跃迁至激发态  $^2D_{3/2}$ , 处于  $^2D_{3/2}$  电子通过能量传递把能量传递给  $\text{V}^{4+}$ , 促使  $\text{V}^{4+}$  电子由基态跃迁至亚稳态  $^2B_1$ , 经无辐射跃迁至  $^2A_1$  能态, 再由  $^2A_1$  返回基态  $^2B_2$  的过程中释放出 620 nm 附近的红光。上述实验测试结果与理论分析相符, 证明了理论分析的合理性。

### 3 结论

利用提拉法生长了不同浓度的  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体, XRD 测试显示  $\text{Ce}^{3+}$  的掺入并没有改变晶体的晶格结构, 由于  $\text{Ce}^{3+}$  半径大于  $\text{Y}^{3+}$  半径, 掺杂引起了晶格膨胀。紫外激发下  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  呈现出蓝、红双光发射。蓝光发射来源于  $\text{Ce}^{3+}$  电子能级跃迁, 发光强度随  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的增加逐渐增强, 浓度达 8.0 at% 发光强

度最强,随后出现浓度淬灭;红光发射来自  $V^{4+}$  电子的能级跃迁,掺杂的  $Ce^{3+}$  被  $V^{5+}$  氧化,失去的电子被  $V^{5+}$  捕获,产生  $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$  及  $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$  变化是  $V^{4+}$  产生的主要原因。XPS 测试和红光激发的蓝光上转换发光实验结果证实了上述结论的合理性。

## 参考文献:

- [1] LI P L, WANG Y, GUO Q L. Research progress in single host white light emitting phosphor for white LEDs. *Chinese Sci. Bull.*, 2011, **56(7)**: 488–503.
- [2] LI P L, WANG Z D, LUO Z Y, *et al.* Progress of phosphors for UV and near-UV based white LEDs. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, **44(11)**: 2954–2962.
- [3] ZHANG S H, ZHOU M B, HU J F, *et al.* Research progress in preparation of single phase silicate phosphor for nuv-white light emitting diodes. *Materials Review*, 2009, **23(5)**: 25–29.
- [4] WANG Z J, TIAN Z, YOU J Q, *et al.* Recent development on single-phase white emitting phosphors for white LEDs. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2016, **44(1)**: 172–180.
- [5] RAUT S K, DHOBLE N S, DHOBLE S J. Optical properties of Eu, Dy, Mn activated  $M_2SiO_4$  ( $M_2=Ca, Sr, Zn$ ) orthosilicate phosphors. *Journal of Luminescence*, 2013, **134**: 325–332.
- [6] P S THAKER, S C GEDAM, S J DHOBLE, *et al.* Luminescence of  $KCaSO_4Cl$ : X, Y ( $X=Eu$  or  $Ce$ ;  $Y=Dy$  or  $Mn$ ) halosulfate material. *Journal of Luminescence*, 2011, **131**: 1612–1616.
- [7] RIWOTZKI K, HAASE M. Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles:  $YVO_4$ : Ln ( $Ln=Eu, Sm, Dy$ ). *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102(50)**: 10129–10135.
- [8] SHEN L J, LI B, WANG Z Z, *et al.* Research development of rare earth vanadate luminescence materials. *Chinese Rare Earhts*, 2015, **36(6)**: 129–137.
- [9] WITOLD R R, TOMASZ N, JAROS L K. Luminescence and energy transfer phenomena in  $YVO_4$  single crystal co-doped with  $Tm^{3+}$  and  $Eu^{3+}$ . *Journal of Luminescence*, 2015, **162**: 134–139.
- [10] BLASSE G. On the  $Eu^{3+}$  fluorescence of mixed metal oxides. IV. The photoluminescent efficiency of  $Eu^{3+}$ -activated oxides. *The Journal of Chemical Physics*, 1966, **45(7)**: 2356–2360.
- [11] SHEN L J, LI B, WANG Z Z, *et al.* Vacuum ultraviolet spectra of  $YVO_4:Tm^{3+}$ . *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, **35(9)**: 1034–1039.
- [12] DEVI C V, SINGH N R. Effect of annealing on the luminescence properties of  $YVO_4$ : Dy phosphor on co-doping  $Pb^{2+}$  ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, **146**: 331–341.
- [13] CHEN X B, ZHOU G, ZHOU Y F, *et al.* Near-Infrared quantum cutting downconversion luminescence of  $Yb^{3+}$  ion cooperative energy transferred from  $YVO_4$  matrix donor. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, **35(2)**: 315–319.
- [14] ZHANG S C, GU J X, JIA G Z, *et al.* Effect of annealing on the spectroscopy performance of  $YVO_4$ :  $Ce^{3+}$  single crystal. *Optical Materials*, 2015, **39**: 178–181.
- [15] ZHANG S C, RUAN R F, JIA G Z, *et al.* Blue-emitting properties of  $Ce^{3+}$  doped  $YVO_4$  under ultraviolet excitation. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29(10)**: 1067–1072.
- [16] PAN Y X, WANG W, LIU G K, *et al.* Correlation between structure variation and luminescence red shift in YAG:Ce. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **488**: 638–642.
- [17] XIN J, YU Y C, LIU J J, *et al.* Synthesis of fluorescent  $YVO_4$ : Eu nano-particle and its application in developing fingerprint. *Chemical Research*, 2010, **21(2)**: 1–6.
- [18] WANG Y F, WANG S, RUAN Y F, *et al.* Photoluminescence properties of Ce and Eu co-doped  $YVO_4$  crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **551**: 262–266.
- [19] REN G H, PEI Y, WU Y T, *et al.* Influence of Ce doping concentration on the luminescence properties of  $LaCl_3$ :Ce scintillation crystals. *Acta Physica Sinica*, 2014, **63(3)**: 037802–1–6.
- [20] WANG D J. Theoretical Calculation of Electronic Structures and  $4f \rightarrow 5d$  Transitions of Lanthanide Ions Doped in Crystals. Anhui: University of Science and Technology of China A Dissertation for Doctor's Degree, 2009.
- [21] NINGTHOUJAM R S, SINGH L R, SUDARSAN V, *et al.* Energy transfer process and optimum emission studies in luminescence of core-shell nanoparticles:  $YVO_4$ :Eu- $YVO_4$  and surface state analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **484**: 782–789.
- [22] P DORENBOS. 5d-level energies of  $Ce^{3+}$  and the crystalline environment. IV. Aluminates and “simple” oxides. *Journal of Luminescence*, 2002, **99**: 283–299.
- [23] DENG T G, XIA Z G, DING H. Effect of  $[PO_4]^{3-}/[VO_4]^{3-}$  substitution on the structure and luminescence properties of  $Ca_5[(P,V)O_4]_3F$ :  $Eu^{3+}$  phosphors. *Chemical Physics Letters*, 2015, **637**: 67–70.
- [24] BLASSE G, A BRIL. Luminescence of phosphors based on host lattices  $ABO_4$  (A is Sc, In; B is P, V, Nb). *The Journal of Chemical Physics*, 1969, **50(7)**: 2974–2980.
- [25] SVITASHEVA S N, GILINSK A M. Influence of doping level on shift of the absorption edge of gallium nitride films (Burstein-Moss effect). *Applied Surface Science*, 2013, **281**: 109–112.
- [26] DORENBOS P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds. *Journal of Luminescence*, 2000, **91**: 155–176.
- [27] ANANDAN C, BERA P. XPS studies on the interaction of  $CeO_2$  with silicon in magnetron sputtered  $CeO_2$  thin films on Si and  $Si_3N_4$  substrates. *Applied Surface Science*, 2013, **283**: 297–303.
- [28] HEIKKINEN H, JOHANSSON L S, NYKANEN E, *et al.* An XPS study of  $SrS$ :Ce thin films for electroluminescent devices. *Applied Surface Science*, 1998, **133**: 205–212.
- [29] ZOU Y Q, LI X J, XU J, *et al.* Different chemical valence of V element in the  $YVO_4$  crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2003, **32(1)**: 27–30.
- [30] WANG Y F, WU Z L, RUAN Y F, *et al.* Spectroscopic properties of cerium doped  $YVO_4$  crystals and analysis on valence state of cerium ion. *Acta Physica Sinica*, 2012, **61(22)**: 228105(1)–228105(8).
- [31] YANG Z Y, WEI Q, HAO Y. Investigations of lattice distortion and EPR parameters for YAG:  $V^{2+}$  laser crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2005, **34(3)**: 491–495.
- [32] HUANG Y P. Theoretical studies of optical spectra and EPR parameters for  $V^{4+}$  in  $ThSiO_4$  crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2008, **37(5)**: 1145–1147.
- [33] GREGORIO S D, GREENBLATT M, PIFER J H, *et al.* An ESR and optical study of  $V^{4+}$  in zircon-type crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, **76(6)**: 2931–2937.
- [34] TOMASZ G, ARTUR T. Up-conversion luminescence of GdOF:  $Yb^{3+}$ ,  $Ln^{3+}$  ( $Ln=Ho, Tm, Er$ ) nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **660**: 235–243.