

## 紫外光激发 $\text{Ce}^{3+}$ 掺 $\text{YVO}_4$ 蓝光发射性能研究

张守超<sup>1</sup>, 阮永丰<sup>2</sup>, 贾国治<sup>1</sup>, 冯志辉<sup>1</sup>, 刘枝朋<sup>1</sup>, 裴利斌<sup>1</sup>

(1. 天津城建大学 理学院, 天津 300384; 2. 天津大学 理学院, 天津 300072)

**摘 要:** 利用提拉法生长了  $\text{YVO}_4$  和掺 2.0at%  $\text{CeO}_2$  (或  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ ) 的  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体。样品的 XRD 测试表明  $\text{Ce}^{3+}$  代替  $\text{Y}^{3+}$  进入晶格,  $\text{Ce}^{3+}$  的加入并没有影响  $\text{YVO}_4$  的晶格结构。XPS 测试显示  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体中 Ce 离子 3d 分裂为 882.0、885.8、902.9、908.0 和 915.9 eV 等 5 个峰, 峰位表明样品中铈离子是以  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  两种价态形式存在。 $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  激发谱都呈现出 260~360 nm 宽带激发, 此激发带源于基质中  $\text{VO}_4^{3-}$  离子团的配体 O 到 V 的电荷迁移吸收。使用 325 nm 的紫外线激发时, 两种样品均可发出以 440 nm 为中心的宽带蓝光, 其中  $\text{YVO}_4$  发射峰应归属于  $\text{VO}_4^{3-}$  离子团中  $^3\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$  和  $^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{A}_1$  跃迁; 而  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  的蓝光发射则来源于  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5\text{d} \rightarrow 4\text{f}$  的跃迁。分析可知  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  中  $\text{VO}_4^{3-}$  的  $\pi$  轨道和  $\text{Ce}^{3+}$  的电子波函数能有效地重叠, 使得  $\text{VO}_4^{3-}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  可通过交换作用有效地向  $\text{Ce}^{3+}$  传递能量, 可大幅提高  $\text{Ce}^{3+}$  的蓝光发射强度。实验结果显示  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  可作为 UV-LED 管芯激发的白光发光二极管用高亮度蓝色发光材料。

**关 键 词:**  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ; 蓝光发射; 紫外激发; 能量传递; 白光 LED

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Blue-emitting Properties of $\text{Ce}^{3+}$ Doped $\text{YVO}_4$ under Ultraviolet Excitation

ZHANG Shou-Chao<sup>1</sup>, RUAN Yong-Feng<sup>2</sup>, JIA Guo-Zhi<sup>1</sup>, FENG Zhi-Hui<sup>1</sup>, LIU Zhi-Peng<sup>1</sup>, PEI Li-Bin<sup>1</sup>

(1. School of Science, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:**  $\text{YVO}_4$  and  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  single crystals doped with 2.0at%  $\text{CeO}_2$  (or  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ ) were grown by using the Czochralski method. XRD pattern shows that  $\text{Ce}^{3+}$  ion enters the  $\text{YVO}_4$  lattice by occupying the  $\text{Y}^{3+}$  sites and the  $\text{YVO}_4$  crystal structure change little by the addition of Ce ions. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) shows that the Ce (3d) peak splits into five peaks located at 882.0, 885.8, 902.9, 908.0 and 915.9 eV, which indicates that the  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$  ions coexist in both kind of samples. The excitation spectra of  $\text{YVO}_4$  and  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystals are both in the range from 260 nm to 360 nm, due to the charge transfer transition of the  $\text{O}^{2-}-\text{V}^{5+}$  ion pairs of  $\text{VO}_4^{3-}$  polyhedron.  $\text{YVO}_4$  and  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  single crystals radiate a wideband blue light centered at 440 nm when excited by 325 nm ultraviolet light, the former corresponds to  $^3\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$  and  $^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{A}_1$  transition of  $\text{VO}_4^{3-}$ , while the latter corresponds to  $5\text{d} \rightarrow 4\text{f}$  transition of  $\text{Ce}^{3+}$ . In  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystal, the wave functions of  $\text{Ce}^{3+}$  overlaps effectively to the  $\pi$  orbital of  $\text{VO}_4^{3-}$ , via this interaction the energy can be transfer effectively from  $\text{VO}_4^{3-}$  to  $\text{Ce}^{3+}$ , so that the blue-emitting intensity of  $\text{Ce}^{3+}$  is improved significantly. Experimental results show that  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystal is a potential blue-emitting material for white-emitting LED under ultraviolet excitation.

**Key words:**  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ; blue-emitting; ultraviolet excitation; energy transfer; white LED

收稿日期: 2014-02-10; 收到修改稿日期: 2014-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(11247025); 天津市自然科学基金(11JCYBJC05200)

National Natural Science Foundation of China(11247025); Natural Science Foundation of Tianjin(11JCYBJC05200)

作者简介: 张守超(1982-), 男, 博士, 副教授. E-mail: doisyas@163.com

白光 LED 相对于传统的白炽灯、荧光灯具有节能、环保和长寿命等优点,因而得到大力发展,正逐步取代白炽灯和荧光灯成为常态照明光源<sup>[1-3]</sup>。目前白光 LED 的实现方式主要有光转换型、芯片组合型、多量子阱型和量子点型等。基于工艺性、成本、技术现状等因素考虑,光转换型 LED 是目前白光照明的发展主流。实现白光转换的关键技术之一就是合成高效光转换材料。因此,与白光 LED 相匹配的光转换材料成为研究的重点。

目前商业上主要采用氮化物 LED 芯片激发黄色荧光粉  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG:Ce<sup>3+</sup>) 的方法来获得白光,但由于这种方法只有蓝、黄两种色光调和,所得白光缺少红色成分,显色指数低,色温偏高<sup>[4]</sup>;此外,此种荧光粉的颜色输出对温度和电流的依赖性强,制约其向大功率 LED 方向发展。随着紫外-近紫外发射的 InGaN 管芯(UV-LED)技术的不断成熟,使用“UV-LED+三基色荧光粉”模式实现白光发射成为人们的研究重点。 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (BAM:Eu<sup>2+</sup>) 作为荧光灯用蓝色荧光粉,现已在白光 LED 中获得商业化应用。但是铝酸盐体系在涂屏焙烧时热劣化严重并且 Eu<sup>2+</sup> 不稳定,在 UV 辐照和放电离子的长期轰击下,易变成 Eu<sup>3+</sup>,从而使其发光性能下降<sup>[5-8]</sup>。寻求可以有效吸收紫外光且性能稳定的无机荧光体以及稳定的激活离子是解决这一问题的方向。Riwotzki 等<sup>[9]</sup>研究发现  $\text{YVO}_4$  中  $\text{VO}_4^{3-}$  在紫外区有强烈吸收。Osawa 等<sup>[10]</sup>发现紫外光激发下  $\text{VO}_4^{3-}$  的发射带如果与稀土离子的能级重合,能量则可以有效地由  $\text{VO}_4^{3-}$  传递给稀土离子。Blasse 的键角理论说明紫外光激发钒酸盐荧光体能量传递的效率由一个交换过程以及 V-O-Re<sup>3+</sup> 之间的键角所控制<sup>[11]</sup>。

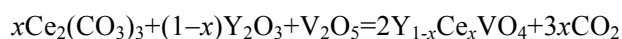
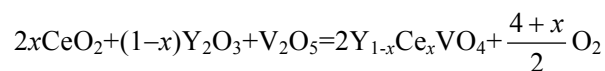
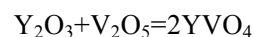
基于  $\text{YVO}_4$  具有有效的基质敏化带,紫外及近紫外区域吸收截面大、吸收效率高及稳定性良好等优点,国内外科研工作者分别以  $\text{YVO}_4$  为基质,合成了  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Tm}^{3+}$  等新型荧光材料<sup>[12-18]</sup>,其中以研究  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  红光发射居多。 $\text{Ce}^{3+}$  电子能级结构简单,掺杂进入晶格格位后受晶体场影响,激发态 5d 能态发生劈裂成为能带。因此, $\text{Ce}^{3+}$  本身具有强而宽的 4f-5d 吸收带,它可有效地吸收激发能量或者来自于基质敏化的能量。受 5d 能态扩展的径向波函数的影响, $\text{Ce}^{3+}$  的发射谱通常具有较大的斯托克斯位移,随着掺杂基质的不同,其发射范围可从紫外区域延至红光发射区。通过掺杂不同的基质材料,可以实现不同波长的光谱发射。 $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的多种化合物都可实现蓝光发射,包括  $\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ln}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}$  (Ln=Gd, Y):  $\text{Ce}^{3+}$ 、

$\text{CaLaGa}_3\text{S}_6\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ <sup>[19-23]</sup>等。本工作选择  $\text{YVO}_4$  作为  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂基质,利用提拉法生长了  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体。基于  $\text{YVO}_4$  对  $\text{Ce}^{3+}$  的基质敏化特性,通过 X 射线、吸收谱、X 射线光电子能谱(XPS)、荧光光谱等手段对样品的晶体结构及其光学性质进行了表征。

## 1 实验方法

### 1.1 晶体生长

采用中频感应单晶炉和提拉法沿 *c* 轴方向生长了高质量的  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体。 $\text{Ce}^{3+}$  进入  $\text{YVO}_4$  采用两种不同的掺杂方式,即分别掺入了  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ , 掺杂浓度均为 2.0at%。生长  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  的化学反应方程式如下:



晶体生长过程可参考文献[24],生长的晶体如图 1 所示。

### 1.2 样品的加工测试

将样品 a( $\text{YVO}_4$ )、b(掺  $\text{CeO}_2$  的  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ) 和 c(掺  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  的  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$ , 下同)分别垂直于 *c* 轴切割,制成 1 mm 厚的晶片并抛光。用日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,  $\text{K}\alpha$  射线  $\lambda=0.154056$  nm, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA)分析样品的物相结构。用 Simidazu 公司的 UV-3101 分光光度计进行样品吸收光谱的测量,测量的波长范围为 190~800 nm。采用美国 PE 公司的 PHI1600 型 X 射线光电子能谱仪测试样品的 X 射线光电子谱(XPS)。

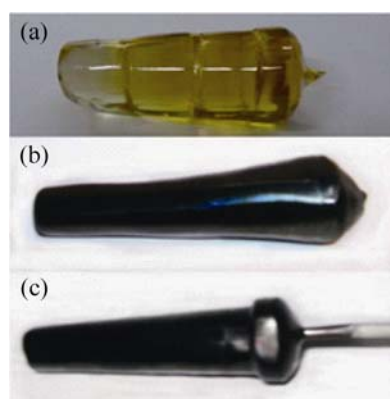


图 1  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体

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

(a)  $\text{YVO}_4$ ; (b)  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  doped with  $\text{CeO}_2$ ; (c)  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  doped with  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$

使用 Horiba Jobin Yvon 公司的 Fluorolog3-21 型荧光光谱仪(Xe 灯, 功率 450 W)测量样品的发射光谱和激发光谱。在 He-Cd 激光器 325 nm 激光激发下观察了样品的蓝光发射。以上测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 晶体 XRD 测试

图 2(a)是  $\text{YVO}_4$  晶体粉末的 XRD 图谱, 图 2(b)、(c)是分别掺入  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  的  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体粉末的 XRD 图谱。三者的衍射峰与 JCPDF 卡片 17-0341 符合得很好。由图 2 可见, 三者均为单一的  $\text{YVO}_4$  物相, 掺杂后样品的各个衍射峰的位置基本没有变化, 说明掺杂并没有改变晶体的结构, 但衍射峰的强度相对于  $\text{YVO}_4$  有所降低。离子半径对置换型固熔液的生成有很大影响。当被取代离子的半径  $r_1$  与取代离子的半径  $r_2$  满足  $(r_1 - r_2)/r_1 < 15\%$  时, 容易被取代; 当  $(r_1 - r_2)/r_1 < 30\%$  时很难被取代<sup>[25]</sup>。 $\text{Ce}^{3+}$  的半径( $\sim 0.102$  nm)和  $\text{Y}^{3+}$  的半径( $\sim 0.089$  nm)相近, 满足  $(r_1 - r_2)/r_1 = 14.6\% < 15\%$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  容易取代  $\text{Y}^{3+}$  进入基质晶格。掺入少量的  $\text{Ce}^{3+}$  并不会改变晶体的结构, 由于  $\text{Ce}^{3+}$  半径略大于  $\text{Y}^{3+}$  半径, 掺杂引起了晶体的晶胞参数增大(如表 1 所示), 这与辛娟等研究  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{YVO}_4$  情况类似<sup>[26]</sup>。掺杂导致晶格缺陷产生, 这在一定程度上降低了衍射峰的强度。

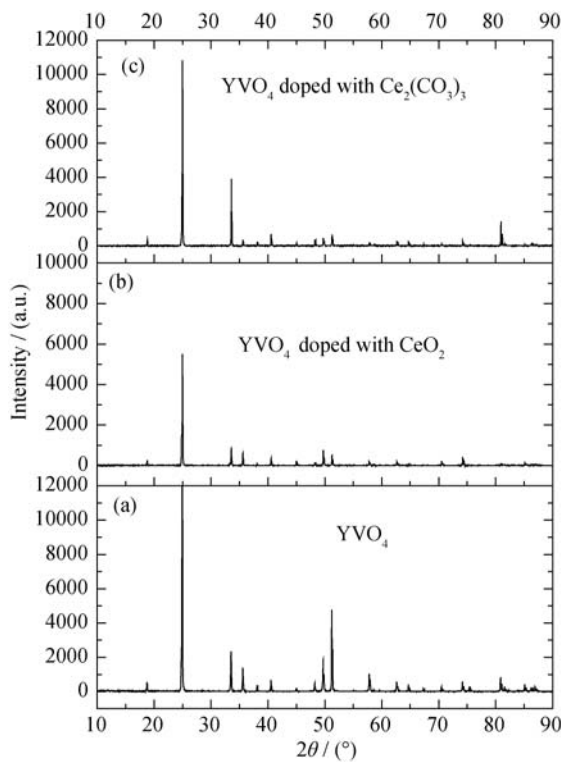


图 2  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of  $\text{YVO}_4$  and  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystals

表 1 掺  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  的  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的晶胞参数变化

Table 1 Variety of cell parameters of  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystals doped with  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$

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
Doped with $\text{CeO}_2$	0.712257	0.630066	0.319639
Doped with $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$	0.712641	0.630389	0.320148

2.2 晶体吸收光谱

图 3 所示为  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的吸收光谱。图 3(a)所示为  $\text{YVO}_4$  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。图 3(b)和(c)分别为掺杂  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  的  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的吸收光谱, 吸收谱呈现出宽带吸收的特征, 这与  $\text{Ce}^{3+}$  特有的宽吸收带性质是一致的。较宽的吸收带覆盖了整个可见光区域, 在 465 nm 处的吸收峰对应  $\text{Ce}^{3+}$  的  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{D}_{3/2}$  跃迁。掺  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  的  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体在 465 nm 附近的吸收更强一些, 这是由于掺  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  的  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体中  $\text{Ce}^{3+}$  的浓度更大一些, 相应的  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{D}_{3/2}$  吸收更强一些。 $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  在 350 nm 以下表现为强烈吸收, 这是源于  $\text{VO}_4^{3-}$  的本征吸收。

2.3 XPS 性能测试

为了分析晶体中 Ce 的价态, 对掺  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  和  $\text{CeO}_2$  的  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体切片分别进行了 XPS 测试, 测试结果如图 4 所示。图 4 中 5 个 XPS 峰清晰可辨, 它们的位置从小到大依次为 882.0、885.8、902.9、908.0、915.9 eV。根据标准数据(PHI5300ESCA)和文献报道<sup>[27]</sup> $\text{Ce}^{4+}$  的特征峰应位于 882.0、908.0、915.9 eV, 表现为 3 个特征峰位, 其中 915.9 eV 是  $\text{Ce}^{4+}$  存在的“卫星峰”。 $\text{Ce}^{3+}$  特征峰在 885.8、902.9 eV, 表现为两个特征峰位。综上所述, 两种样品中的 Ce

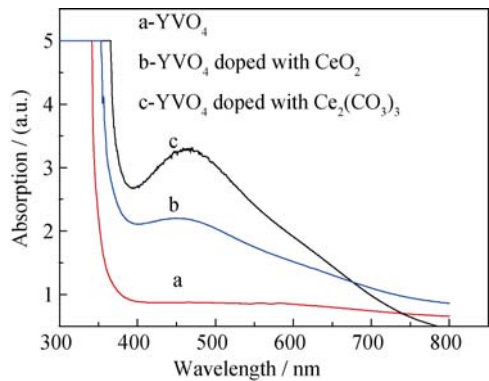
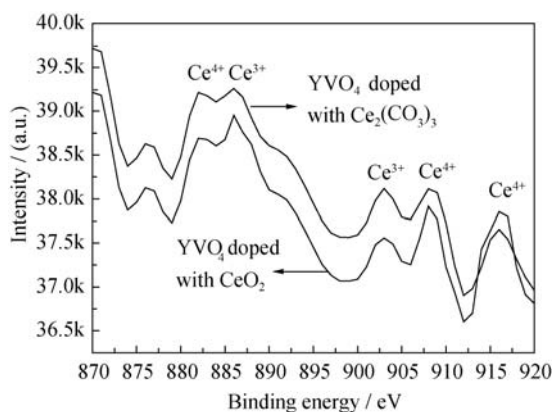


图 3  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的吸收光谱图  
Fig. 3 Absorption spectra of  $\text{YVO}_4$  and  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystals

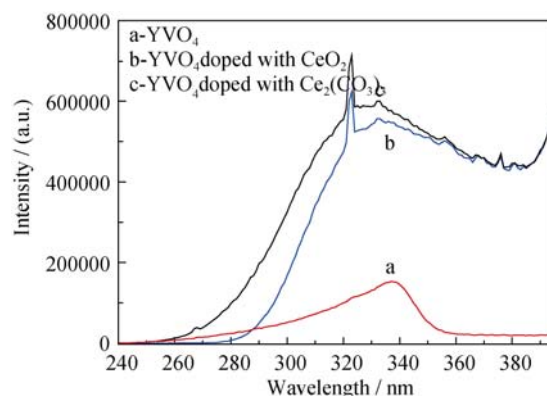
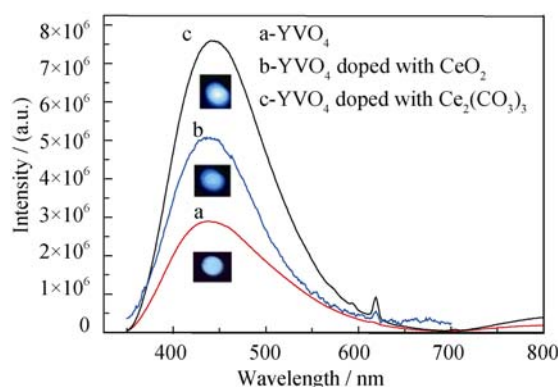
图 4 YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>晶体切片的 XPS 谱图Fig. 4 XPS spectra of YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> crystal plate

离子均以 Ce<sup>3+</sup>、Ce<sup>4+</sup>两种不同价态形式共存。通过对各个峰值曲线拟合, 利用 Ce<sup>3+</sup>和 Ce<sup>4+</sup>拟合后的面积计算得出了两种样品中二者的相对含量。掺 Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的样品中 Ce<sup>3+</sup>相对含量为 78.5%, Ce<sup>4+</sup>相对含量为 21.5%; 掺 CeO<sub>2</sub> 的样品中 Ce<sup>3+</sup>相对含量为 66.7%, Ce<sup>4+</sup>相对含量为 33.3%。由于晶片在抛光过程中表面的 Ce<sup>3+</sup>可能受热部分被氧化, 上述方法得到的 Ce<sup>3+</sup>的相对含量可能比晶体中 Ce<sup>3+</sup>的实际含量要低。

## 2.4 晶体的激发和发射光谱

图 5 为发射波长( $\lambda_{em}$ )为 440 nm, YVO<sub>4</sub>和 YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>晶体的激发光谱, 两者都呈现宽带激发, 激发带宽 260~360 nm, 对应 VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>中的 O<sup>2-</sup>到中心离子 V<sup>5+</sup>的电荷迁移跃迁吸收。YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>的激发谱中包含中心波长为 325 nm 激发峰, 峰值位于紫外光区域, 根据 Ce<sup>3+</sup>离子的能级归属<sup>[28]</sup>, 对应于 Ce<sup>3+</sup>从基态到 <sup>2</sup>D<sub>5/2</sub> 态的激发。相比于 YVO<sub>4</sub>, YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>的激发谱的带宽和强度都有所改变。样品 c 的激发谱强度比样品 b 的略大, 说明在掺 Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的样品中 Ce<sup>3+</sup>浓度要高一些, 这与 XPS 测试结果是一致的。对于蓝光发射来说, 两种样品均以 325 nm 为最佳激发波长, 并且掺入 Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的 YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>晶体具有更强的激发效果。可以利用这个吸收带来激发 YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>中铈离子的 4f-5d 的跃迁, 得到性能优良的蓝光发射。

图 6 为在 325 nm 紫外光激发下, YVO<sub>4</sub>和 YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>的发射光谱以及在 He-Cd 激光器 325 nm 单色光激发下样品的发光图样。三个样品的发射谱都呈现出良好的蓝光发射, YVO<sub>4</sub>的发射谱在 350~650 nm 的范围内有一个宽带发射峰, 发射主峰位置在 435 nm 附近, 发射光谱呈现不对称性的结构, 这表明它并不是由单一的辐射跃迁造成的, 应归属于 VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>离子团中 <sup>3</sup>T<sub>2</sub>→<sup>1</sup>A<sub>1</sub> 和 <sup>3</sup>T<sub>1</sub>→<sup>1</sup>A<sub>1</sub> 跃迁。由于 <sup>3</sup>T<sub>2</sub>

图 5 YVO<sub>4</sub>和 YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>晶体的激发光谱, 发射波长为 440 nmFig. 5 Excitation spectra of YVO<sub>4</sub> and YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> under  $\lambda_{em}$  of 440 nm图 6 YVO<sub>4</sub>和 YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>晶体的发射光谱( $\lambda_{ex}$  = 325 nm) 及 325 nm 激光激发下样品的蓝光发射Fig. 6 Emission spectra under  $\lambda_{ex}$  of 325 nm and the blue emitting under the excitation of 325 nm laser of YVO<sub>4</sub> and YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>

和 <sup>3</sup>T<sub>1</sub> 之间的能量差值很小(约为 500 cm<sup>-1</sup>), 所以这两个能级返回基态 <sup>1</sup>A<sub>1</sub> 产生的跃迁能量也非常相近, 相应所产生的辐射波相互重叠部分就非常大, 一般很难分辨出来。

掺杂 CeO<sub>2</sub> 和 Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的 YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>的发射光谱如图 6 中曲线 b 和 c 所示, 相比于 YVO<sub>4</sub> 蓝光发射更加明亮清晰。发射主峰的位置分别在 438 nm 和 442 nm 附近, 对两个发射光谱进行 Gauss 拟合, 如图 7 所示。拟合的曲线中掺 CeO<sub>2</sub> 的 YVO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> 发射谱的两个发射中心分别位于 417 和 460 nm; 掺 Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的发光中心分别位于 424 和 469 nm。波长为 325 nm 的激发光把电子从基态 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 激发到激发态 <sup>2</sup>D<sub>5/2</sub>, 然后经过无辐射跃迁到达 <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub> 态, 最后从 <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub> 态经过辐射跃迁回到基态 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 或亚稳态 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>, 在这个过程中辐射出 417、460 nm(样品 b)或者 424、469 nm(样品 c)的光。将图 7 中发射峰的中心波长 417、460 nm 以及 424、459 nm 取倒数相减, 得到



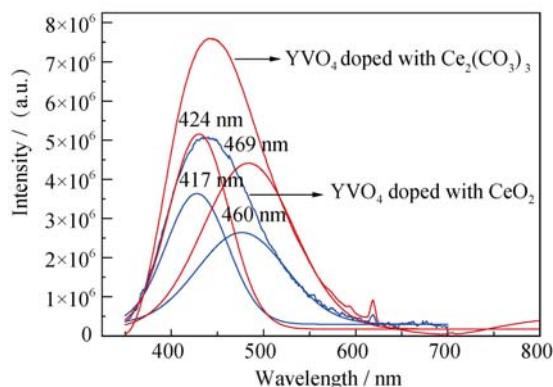
图 7  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的发射光谱( $\lambda_{\text{ex}}=325\text{ nm}$ )

Fig. 7 Emission spectra of  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystals under  $\lambda_{\text{ex}}$  of 325 nm

能级  $^2\text{F}_{7/2}$  和  $^2\text{F}_{5/2}$  的间距的实验值分别为 2242 和 2263  $\text{cm}^{-1}$ , 这与它的理论值 2250  $\text{cm}^{-1}$  吻合得很好。样品 c 的发射峰中心(442 nm)相比样品 b(438 nm)发生红移, 在  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体中, 铈离子主要以低价( $\text{Ce}^{3+}$ )形式存在, 以高价( $\text{Ce}^{4+}$ )形式存在的比例较小。三价  $\text{Ce}^{3+}$  的电子构型是  $[\text{Xe}]4\text{f}^1$ , 其中 4f 轨道被旋转轨道耦合劈裂成  $^2\text{F}_{5/2}$  和  $^2\text{F}_{7/2}$ 。掺杂原料不同,  $\text{Ce}^{3+}$  浓度会有微小差别, 相比掺  $\text{CeO}_2$  样品, 掺  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  的样品的  $\text{Ce}^{3+}$  浓度要稍微大些。由于晶体场效应  $\text{Ce}^{3+}$  的 5d 轨道被劈裂, 当更多的  $\text{Ce}^{3+}$  代替半径较小的  $\text{Y}^{3+}$  进主基质中时, 晶体场作用增强, 使得 5d 轨道存在较大的劈裂。因此, 激发的 5d 轨道和 4f 基态之间的能量差减小引起红移, 如图 8 所示。

比较  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  的发射光谱,  $\text{Ce}^{3+}$  的掺入大幅提高了样品的蓝光发射性能。除了  $\text{Ce}^{3+}$  本身吸收激发能量产生蓝光发射外,  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  中的基质到激活剂  $\text{Ce}^{3+}$  间的能量传递起了很大作用。由于基质的 260~360 nm 激发带与  $\text{Ce}^{3+}$  的 5d<sup>n</sup> 组态高能级特征激发有交迭,  $\text{YVO}_4$  基质和  $\text{Ce}^{3+}$  间可以产生很有效的能量传递, 以致较低浓度的  $\text{Ce}^{3+}$  便可产生很强的发射。

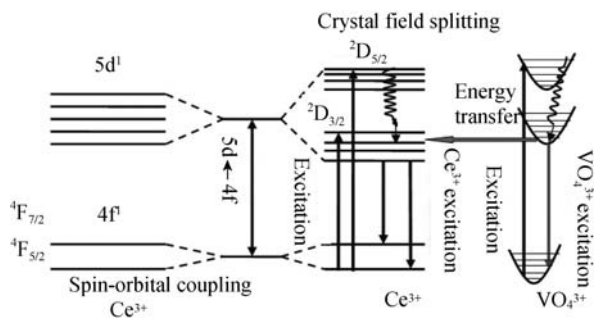
图 8  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{VO}_4^{3-}$  之间的能量传递过程

Fig. 8 Schematic diagram of energy transfer process between  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{VO}_4^{3-}$

根据过渡族元素的定域轨道分析方法, 对  $\text{VO}_4^{3-}$ , 每一个  $\text{O}^{2-}$  配位体的轨道为  $\text{sp}^3$  杂化, 而  $\text{V}^{5+}$  的轨道为全空的  $\text{sd}^3$  轨道杂化,  $\text{sd}^3$  杂化轨道中的  $3\text{dx}^2-\text{y}^2$  和  $3\text{dz}^2$  分别与  $\text{O}^{2-}$  配位体成  $\pi$  键轨道, 它在稀土离子 ( $\text{Ce}^{3+}$ ) 方向有最大的电子云密度。从结构上考虑, 一个  $\text{VO}_4^{3-}$  的  $\pi$  轨道沿其  $S_4$  轴与两个不同的稀土离子重叠 ( $\text{V}-\text{O}-\text{Re}^{3+}$  夹角为  $170^\circ$ , 很接近直线), 根据 Blasse 能量传递效率规律  $\text{V}-\text{O}-\text{Re}^{3+}$  键角值越大, 则基质到发光中心能量传递效率越高, 进而导致荧光体的发光强度越高。当  $\text{Ce}^{3+}$  取代  $\text{Y}^{3+}$  时,  $\text{Ce}^{3+}$  的 5d 轨道与  $\text{VO}_4^{3-}$  的  $\pi$  轨道重叠,  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{VO}_4^{3-}$  间便可通过交换作用来传递能量, 使  $\text{Ce}^{3+}$  被有效地激发,  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{VO}_4^{3-}$  之间的能量传递如图 8 所示。

根据图 6 中  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  的发射光谱, 计算出其 CIE 坐标, 并将计算出来的 CIE 坐标分别标在色域图中, 如图 9 所示。325 nm 紫外光激发下, 三样品都呈现出蓝光发射。  $\text{Ce}^{3+}$  的掺入提高了样品的发光强度, 同时也改变了蓝光发射的色域坐标。其中 C 样品掺  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  的  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  样品的色坐标 (0.1373, 0.078) 与商用 BAM:  $\text{Eu}^{2+}$  (0.144, 0.072) 接近。可见,  $\text{Ce}^{3+}$  的浓度直接影响蓝光发射的效果。

### 3 结论

利用提拉法生长了高质量的  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体, 其中  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体分别通过在  $\text{YVO}_4$  中掺

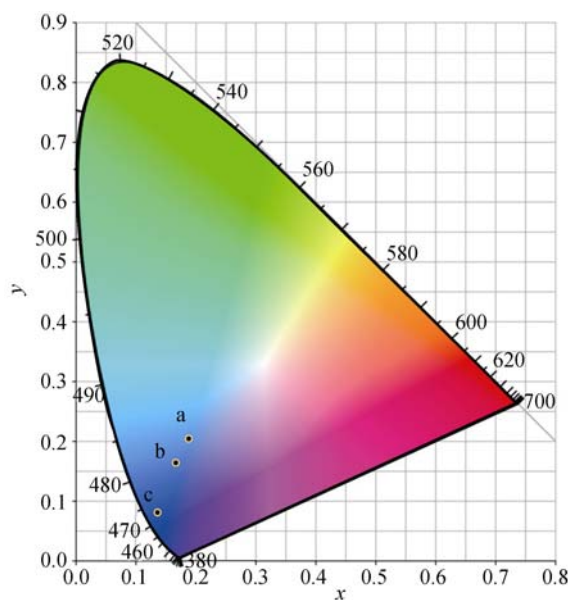
图 9 325 nm 紫外光激发下  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的 CIE 坐标

Fig. 9 CIE chromaticity coordinates for  $\text{YVO}_4$  and  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystals excited by 325 nm UV light

入  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  和  $\text{CeO}_2$  获得。讨论了  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体的发光性质。XPS 测试表明  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体中 Ce 离子以  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  两种价态形式存在。发射光谱显示  $\text{YVO}_4$  和  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  在 325 nm 紫外光激发下都可以产生高亮度蓝色宽带发射, 并以掺杂  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  的  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  发射强度最高。 $\text{YVO}_4$  中蓝光发射应归属于  $\text{VO}_4^{3-}$  离子团中  $^3\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$  和  $^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{A}_1$  跃迁; 而  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  的蓝光发射则来源于  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5\text{d} \rightarrow 4\text{f}$  的跃迁。 $\text{YVO}_4$  中  $\text{VO}_4^{3-}$  的  $\pi$  轨道使得  $\text{VO}_4^{3-}$  和稀土  $\text{Ce}^{3+}$  的电子云有效地重叠, 从而  $\text{VO}_4^{3-}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  可通过交换作用有效传递能量, 所以在  $\text{Ce}^{3+}$  浓度较低的样品中依然可以呈现强度较强的蓝光发射。激发谱和发射谱表明  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  适于作 UV-LED 激发的蓝色发光材料。在 325 nm 紫外光激发下, 掺  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  的  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体色坐标为 (0.1373, 0.078), 与商用 BAM:  $\text{Eu}^{2+}$  (0.144, 0.072) 接近。可见优化  $\text{Ce}^{3+}$  浓度,  $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$  晶体有望实现更好的蓝光发射。

## 参考文献:

- [1] LI PANLAI, WANG YING, GUO QINGLIN. Research progress in single host white light emitting phosphor for white LEDs. *Chinese Science Bulletin*, 2011, **56**(7): 488–503.
- [2] WANG DELIU, FU RENLI, HE HONG, *et al.* Research and development of phosphors for white light emitting diode. *Materials Review*, 2007, **21**(8): 111–115.
- [3] EKAMBARAM S, PATIL K C, MAAZA M. Synthesis of lamp phosphors: facile combustion approach. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **393**(1/2): 81–92.
- [4] ANKAM BHASKAR, HORNG-YICHANG, TSUN-HSU CHANG. Microwave annealing of YAG:Ce nanophosphors. *Materials Letters*, 2012, **78**: 124–126.
- [5] JIA ZHENGGENG, JIN RUI. Degradation mechanism of blue phosphor. *Optoelectronic Technology*, 2000, **20**(1): 69–74.
- [6] ZHOU MEI-JIAO, ZHANG JIA-CHI, WANG YU-HUA. The degradation mechanisms of lamp used  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphor. *Acta Phys. Sin.*, 2012, **61**(7): 074103–1–4.
- [7] 王贵超. 白光 LED 用蓝色荧光粉  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  的制备及性能优化研究. 湖南: 湖南农业大学硕士论文, 2012.
- [8] ZENG QIHUA, ZHANG XINGUO, LIANG HONGBIN, *et al.* Progress of research on phosphors for white-light emitting diodes. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2011, **29**(1): 8–17.
- [9] RIWOTZKI K, HAASE M. Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles:  $\text{YVO}_4:\text{Ln}$  (Ln=Eu, Sm, Dy). *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**(50): 10129–10135.
- [10] OSAWA S, KATSUMATA T, IYODA T, *et al.* Effects of composition on the optical properties of doped and nondoped  $\text{GdVO}_4$ . *J. Crystal Growth*, 1999, **198/199**(1): 444–448.
- [11] BLASSE G. On the  $\text{Eu}^{3+}$  fluorescence of mixed metal oxides. IV. The photoluminescent efficiency of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated oxides. *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**(7): 2356–2360.
- [12] VICTORY DEVI CH, GANGGAM PHAOMEI, YAIPHABA N, *et al.* Luminescence behavior of  $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$  phosphors with enhanced photoluminescence on co-doping  $\text{Bi}^{3+}$  ions. *J. Alloys Compd.*, 2014, **583**: 259–266.
- [13] WANG YUHUA, ZUO YINYAN, GAO HUI. Luminescence properties of nanocrystalline  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  under UV and VUV excitation. *Materials Research Bulletin*, 2006, **41**(11): 2147–2153.
- [14] ZHOU Y H, LIN J. Morphology control and luminescence properties of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  phosphors prepared by spray pyrolysis. *Optical Materials*, 2005, **27**(8): 1426–1432.
- [15] ARNAUD HUGNARD, VALE'RIE BUISSETTE, ANNE-CHRISTINE FRANVILLE, *et al.* Emission processes in  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(28): 6754–6759.
- [16] HUANG PING, CHEN DAQIN, WANG YUANSHEG. Host-sensitized multicolor tunable luminescence of lanthanide ion doped one-dimensional  $\text{YVO}_4$  nano-crystals. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(7): 3375–3381.
- [17] PARK W J, JUNG M K, YOON D H. Influence of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  co-doping content on photoluminescence of  $\text{YVO}_4$  red phosphors induced by ultraviolet excitation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, **126**(1): 324–327.
- [18] WU KE, WANG LE, XU GUOTANG, *et al.* Hydrothermal method synthesis and characterization of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{YPO}_4$  core-shell phosphor. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(7): 706–710.
- [19] LU F C, GUO S Q, YANG Z P, *et al.* Photoluminescence properties of  $\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}:\text{Ce}^{3+}$  blue-emitting phosphors for white LED. *J. Alloys Compd.*, 2012, **521**: 77–82.
- [20] ZHANG NIUMIAO, GUO CHONGFENG, JING HENG, *et al.* Color tunable emission in  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  co-doped  $\text{Ba}_2\text{Ln}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}$  (Ln=Gd and Y) phosphors for white light-emitting diodes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, **116**: 556–561.
- [21] YU RUIJIN, WANG JING, ZHANG MEI, *et al.* A new blue-emitting phosphor of  $\text{Ce}^{3+}$ -activated  $\text{CaLaGa}_3\text{S}_6\text{O}$  for white-light-emitting diodes. *Chemical Physics Letters*, 2008, **453**(4): 197–201.
- [22] LV WENZHEN, GUO NING, JIA YONGCHAO, *et al.* A potential single-phased emission-tunable silicate phosphor  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  excited by ultraviolet light for white light emitting diodes. *Optical Materials*, 2013, **35**(5): 1013–1018.
- [23] FENG H, REN R H, DING D Z, *et al.* Defect optical and scintillation properties of  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$  single crystal grown by floating zone method. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(8): 891–895.
- [24] WANG Y F, WANG S, RUAN Y F, *et al.* Photoluminescence properties of Ce and Eu co-doped  $\text{YVO}_4$  crystals. *J. Alloys Compd.*, 2013, **551**: 262–266.
- [25] YANG ZHI-PING, WANG FENG-HE, GUO YING-NAN, *et al.* Optical properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated blue-emitting phosphor  $\text{LiCaPO}_4$  under ultraviolet excitation. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, **31**(2): 181–184.
- [26] XIN JUAN, YU YINGCHUN, LIU JIANJUN, *et al.* Synthesis of fluorescent  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  nano-particle and its application in developing fingerprint. *Chemical Research*, 2010, **21**(2): 1–6.
- [27] ZHU YONGCHANG, TENG WEIFENG, LIU QUN, *et al.* XPS study of lithium-6 glass scintillator activated by  $\text{Ce}^{3+}$ . *Journal of Functional Materials*, 2012, **43**(11): 1392–1395.
- [28] LI LANLAN, LIN LIHUA, WU CHANGBAO, *et al.* First principles studies on structural properties and 4f-5d transitions of Ce-doped  $\text{YAlO}_3$  crystal. *Journal of Anhui Normal University (Natural Science)*, 2010, **36**(3): 235–239.