

掺铈 YVO_4 晶体的发光特性及铈离子的价态分析

王友发 吴周礼 李文润 王帅 童红双 阮永丰†

(天津大学理学院, 天津 300072)

(2011年12月27日收到; 2012年6月6日收到修改稿)

采用中频感应单晶炉和提拉法生长了高质量的掺 Ce 的 YVO_4 晶体, 并采用了两种不同的方式进行掺杂, 即分别在 YVO_4 晶体掺入了 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 和 CeO_2 , 两种不同方式的掺杂浓度均为 2at%. 使用 XRD 测试了这两种晶体的物相, 发现样品主要以 YVO_4 相存在. 吸收谱、荧光光谱和激发光谱的测试发现, 这两种不同掺杂方式所得到的样品具有相似的光谱特性, 即使用 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, 这是来自 Ce^{3+} 离子的 $5d \rightarrow 4f$ 的特征发射; 而在 460 nm 的激发下, 两种样品又均可发出以 620 nm 为中心的宽带红光. 通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 对样品中的各个元素进行的测试分析, 发现氧元素的 1s 峰分裂为 529.8 eV 和 531.8 eV, 这说明晶体中存在两种配位氧离子, 一种是正常配位的氧离子 (O^{2-}), 另一种是带空穴的配位氧离子 (O^-). 由 Ce 的 XPS 测试结果中展现的 5 个 5d 峰推断, 样品中的铈是以 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种形式共存, 这种共存与两种配位氧离子的存在密切相关. 我们认为, $\text{Ce}:\text{YVO}_4$ 晶体的宽带红光发射来自 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移发光, 并且它有可能因此而成为一种新型的用于白光 LED 的红色荧光粉.

关键词: $\text{Ce}:\text{YVO}_4$, 电荷迁移态, 光谱, XPS

PACS: 81.10.-h, 82.30.Fi, 33.50.Dq, 82.80.Pv

1 引言

钒酸钇 (YVO_4) 晶体是一种优良的双折射晶体, 具有四方晶系结构, 空间群为 D_{4h}^{19} ($I4_1/amd$). 其晶胞参数为 $a = b = 0.71192 \text{ nm}$, $c = 0.62898 \text{ nm}$. 它有着较宽的透光范围 (0.35—4.8 μm)、良好的温度稳定性和物理特性, 目前它已成为优秀的激光基质晶体^[1], 另外, 从 2006 年起, 人们开始探索使用 $\text{Ce}:\text{YVO}_4$ 制作白光 LED 的荧光粉材料^[2].

稀土金属 Ce 是一种重要的发光激活剂, 例如, $\text{Ce}:\text{YAG}$ 在 460 nm 激发下, 能够发射黄光, 这一重要特性已经大规模应用于白光 LED 中. Ce 有 +3 和 +4 两种价态. Ce^{3+} 离子在不同的基质中的发光情况已被广泛研究^[2-4], Ce^{3+} 离子的特征发光属于电子的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁, 其吸收和发射都是宽带, 具有明显的 Stokes 位移^[5]. Ce^{4+} 离子的电子组态与惰性原子 Xe 的构型相同, 其外层是满壳层, 不能产生电子跃迁辐射. 1998 年, Danielson 等在一种叫

做 Sr_2CeO_4 的高效蓝色发光材料中发现了有 Ce^{4+} 离子参与的发光^[6], 并通过激发态寿命、电子顺磁共振、磁化系数和结构数据等, 证明 Sr_2CeO_4 的发光起源于 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移跃迁. $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移跃迁发光很快引起了人们的兴趣, 目前, 人们已经使用各种方式合成了 Sr_2CeO_4 , 并对其进行了光致发光、场致发光、XPS 测试等分析研究, 并发现它的吸收和发射也呈宽带, 具有明显的 Stokes 位移^[7-9].

另一方面, 在以往的掺铈的化合物的报道中, 所采用的掺入 Ce^{3+} 的方法都是在初始原料中加入 CeO_2 , 如掺铈的 YAG 晶体和 YVO_4 晶体等^[2,3], 这就遗留下许多问题, 例如, 为何在原料中掺入 Ce^{4+} 离子却能在生成物中得到 Ce^{3+} 离子? 如果在样品制备过程中 Ce^{4+} 离子能自动转变成 Ce^{3+} 离子, 那么是否全部转化, 最终产物中还有无 Ce^{4+} 离子? 又如果直接在原料中添加 Ce^{3+} 离子会不会也是 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 离子共存呢? 基于这些基本问题, 本实验室采用了两种不同的掺杂方式,

† E-mail: ruanyf@tju.edu.cn

即分别在 YVO_4 晶体掺入 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 和 CeO_2 , 试图通过改变掺杂原料中铈离子的价态以及生成物中 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 离子的比例, 来研究 $\text{Ce}:\text{YVO}_4$ 的发光特性. 光谱测试结果表明, 这两种掺杂的方式虽然不同, 但却得到了非常相似的吸收谱、发射谱和激发光谱, 当用 325 nm 的紫外线去激发样品时, 两种样品均可发出以 440 nm 为中心的宽带蓝光 (这可认为是常见的 Ce^{3+} 离子的 $5d \rightarrow 4f$ 的特征发射), 而当用 460 nm 的蓝光去激发样品时, 两种样品又均可发出以 620 nm 为中心的宽带红光. $\text{Ce}:\text{YVO}_4$ 晶体的这种宽带红光发射, 在以往的文献中鲜有报道, 它不同于 Ce^{3+} 离子本征的蓝光发射, 也不同于已见报道的 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 离子对的电荷迁移发光 (蓝光)^[6-9]. 本文根据 XPS 测试及相关的铈的价态分析, 认为 $\text{Ce}:\text{YVO}_4$ 晶体的这种宽带红光发射属于未见报道的 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移跃迁发光. XPS 测试结果还表明, 在两种不同方式掺杂的样品中, Ce 均是以 +3 和 +4 混合价态出现的, 即 Ce^{3+} 离子和 Ce^{4+} 离子是共存的, 但 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 离子在样品中所含的浓度有所差别, 导致了蓝光和红光的发射强度在光谱上有所差别.

2 实验

实验所采用的是纯度为 99.999% 的 YVO_4 压块粉料和高纯的 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 粉料、 CeO_2 粉料. 晶体生长设备为中频感应式 DLJ400 型单晶炉, 使用 Eurotherm818 温控仪自动控制熔体温度. 样品的 XRD 分析所用仪器为日本理学 D/MAX-2500, XPS 谱测试采用的是美国 PE 公司的 PHI1600X 射线光电子能谱仪, 采用日本岛津公司的 UV-3101 型紫外可见分光计测量样品的吸收谱, 测量范围 190—900 nm. 采用美国 Jobin Yvon 公司的 FL3221TCSPC 荧光光谱仪测量样品的发射光谱, 激发光源为 450 W 的氙灯.

3 结果与讨论

3.1 样品制备及 XRD 分析

实验所采用的初始原料是纯度为 99.999% 的 YVO_4 压块粉料, 分别掺入了高

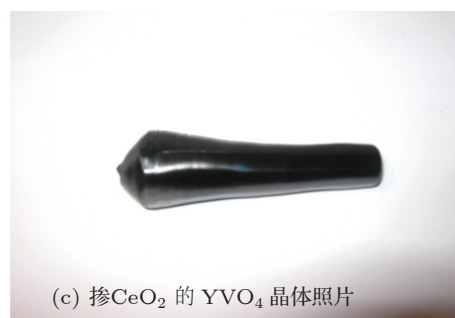
纯的 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 粉料或 CeO_2 粉料, 掺杂量均按照 2 at% 分别称量和加入. 晶体生长在 DJL-400 型中频感应单晶炉中进行, 采用提拉法沿 c 轴生长晶体. 晶体在铱金坩埚中生长, 籽晶是纯 YVO_4 晶体, 尺寸为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$. 生长中首先将炉膛抽至真空 10^{-1} Pa 以下, 由于生长过程中温度较高 (大概在 $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, 因此充入高纯氮气为保护气体, 使炉膛内气压保持在正压 0.04 MPa . 晶体生长参数如下: 拉速为 $1.5\text{--}2 \text{ mm/h}$, 转速为 $20\text{--}25 \text{ r/min}$, 生长周期为 36 h. 图 1(a) 为本实验室生长的纯 YVO_4 晶体照片, 该晶体直径约为 3 cm, 高度约为 4.5 cm, 呈浅黄色. 图 1(b) 为掺 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 YVO_4 晶体照片, 图 1(c) 为掺 CeO_2 的 YVO_4 晶体照片, 两种样品



(a) 纯 YVO_4 晶体的照片



(b) 掺 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 YVO_4 晶体照片



(c) 掺 CeO_2 的 YVO_4 晶体照片

图 1 (a) 纯 YVO_4 晶体的照片; (b) 掺 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 YVO_4 晶体照片; (c) 掺 CeO_2 的 YVO_4 晶体照片

掺杂的摩尔浓度均为 2 at%。纯 YVO_4 晶体生长过程中, V_2O_5 挥发较为严重, 在掺入 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 或 CeO_2 后, V_2O_5 的挥发有所抑制, 但由于杂质的引入, 导致了晶体生长相对困难而不易长大。另外, 由照片可以看出, 不同方式掺杂的 $\text{Ce}:\text{YVO}_4$ 晶体均为深棕色。

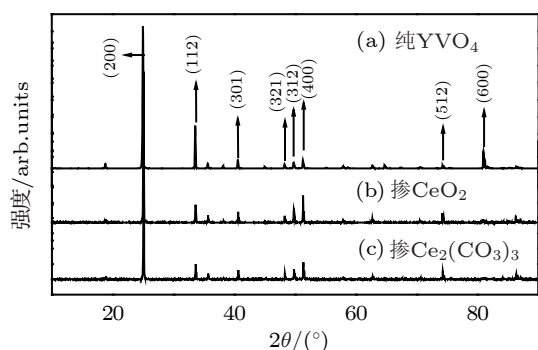


图 2 纯 YVO_4 晶体和 $\text{Ce}:\text{YVO}_4$ 晶体的 XRD 谱

图 2(a) 是未掺杂的 YVO_4 晶体粉末的 XRD 图谱, 图 2(b), (c) 是分别掺入 CeO_2 和 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 $\text{Ce}:\text{YVO}_4$ 晶体粉末的 XRD 谱, 与标准 PDF 卡片对比后将各主要衍射峰的密勒指数列在了图中。图 2(b), (c) 与 (a) 相比, 可以发现其主要衍射峰并没有变化, 也没有发现其他杂相, 还是以 YVO_4 相为主。在这两种掺 Ce 的 YVO_4 晶体中, 可以发现, Ce 已经成功取代了 Y^{3+} 的位置, 成为激活剂, 即发光中心。

3.2 $\text{Ce}:\text{YVO}_4$ 晶体的发光特性

两种掺杂方式得到的 $\text{Ce}:\text{YVO}_4$ 晶体的发光特性非常相似, 即当用 325 nm 的紫外线去激发样品时, 两种样品均可发出以 440 nm 为中心的宽带蓝光, 而当用 460 nm 的蓝光去激发样品时, 两种样品又均可发出以 620 nm 为中心的宽带红光。图 3 至图 7 分别给出了这些样品的吸收谱、荧光光谱和激发光谱。总的来说, 两种样品的各类光谱的峰位相同, 但强度有所不同。

图 3(a) 和 (b) 分别是掺 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 YVO_4 晶体和掺 CeO_2 的 YVO_4 晶体的吸收谱, 在 460 nm 处的吸收峰均对应于 Ce^{3+} 的 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$, 有所不同的是, 掺 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 YVO_4 晶体在 460 nm 附近的吸收更强一些, 这是由于在掺 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 YVO_4 晶体中 Ce^{3+} 的浓度更大一些, 相应的 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$ 吸收更强一些。图 3(c) 是未掺杂

的纯 YVO_4 晶体的吸收谱, 样品对 360—800 nm 范围内的光几乎不吸收, 表明样品的透光性比较好, 在 350 nm 以下表现为强烈吸收, 这是源于 VO_4^{3-} 的本征吸收。

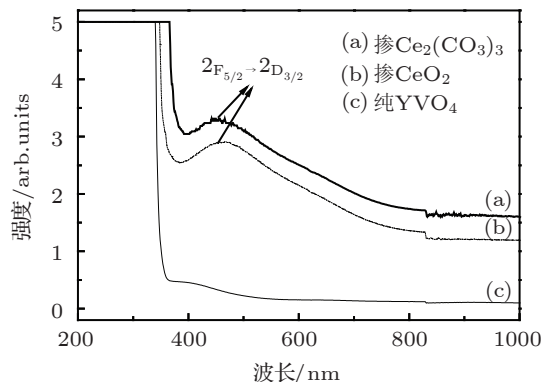


图 3 纯 YVO_4 和掺 CeO_2 或 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 YVO_4 晶体的吸收谱

图 4 显示了掺入 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 和 CeO_2 的 YVO_4 晶体的以 325 nm 为激发波长的荧光发射谱, 由图 4(a), (b) 可见, 两种样品在 400 nm 到 500 nm 区域内都有一个强的发射带, 峰值在 440 nm 处。将这两种样品的发射光谱进行双高斯拟合, 发现它们拟合的结果非常一致, 拟合后的两个峰 P_1 (428 nm) 和 P_2 (481 nm) 的位置完全重合。另外, 还可发现, 掺 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 YVO_4 晶体的发光强度比掺 CeO_2 的要大一些。

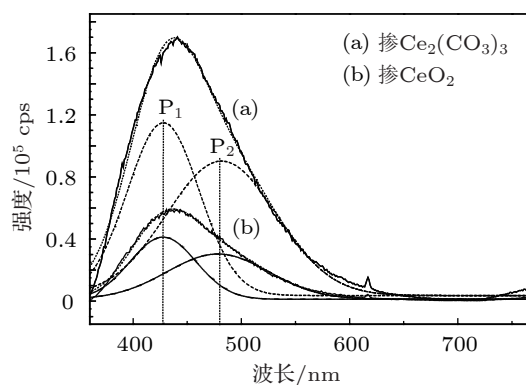


图 4 两种样品的发射光谱, 激发波长为 325 nm

图 5(a), (b) 是两种样品的以 440 nm 为监测波长的激发光谱。两种样品的激发谱形状几乎相同, 都表现为宽带激发, 而且, 样品在 325 nm 也都呈现出一个较强的激发峰, 可见对于蓝光发射来说, 两种样品均以 325 nm 为最佳激发波长, 并且掺入 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 YVO_4 晶体具有更强的激发效果。

图 6(a), (b) 是两种样品的以 460 nm 为激发波

长的荧光发射谱, 测试中使用滤光片滤去了 500 nm 以下的部分. 由图 6 可见, 两种样品都呈现出宽带的红光发射, 其波长范围从 520 nm 延伸到 720 nm, 峰值位于 620 nm 附近, 并且掺 CeO₂ 的样品比 Ce₂(CO₃)₃ 的样品红光发射强度更大.

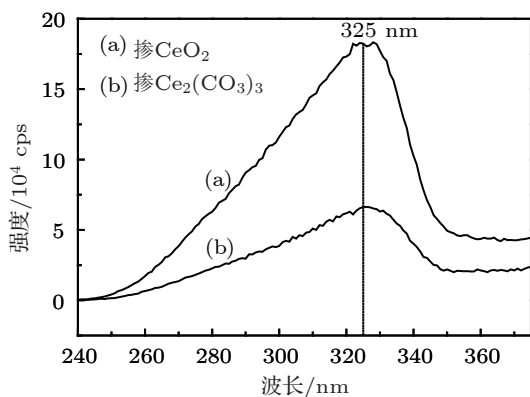


图 5 两种样品的激发光谱, 监测波长为 440 nm

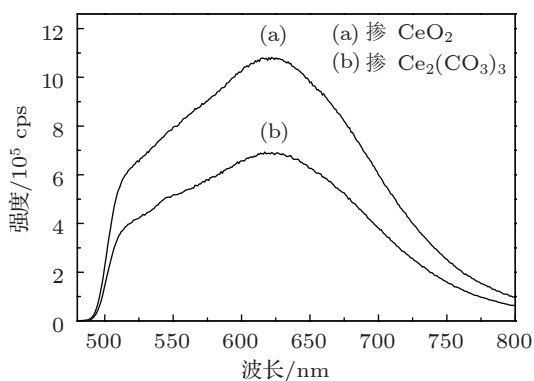


图 6 两种样品的发射光谱, 激发波长为 460 nm

图 7(a), (b) 是两种样品的以 620 nm 为监测波长的激发光谱. 两种样品的激发谱形状也几乎相同, 都表现为宽带激发, 而且, 样品在 460 nm 也都呈现出一个激发峰. 另外, 可以发现, 对于红光发射来说, 掺 CeO₂ 的 YVO₄ 晶体比掺 Ce₂(CO₃)₃ 的 YVO₄ 晶体具有更强的激发效果.

上述图 4 至图 7 表明, 虽然在原料中掺入了两种不同价态的 Ce 的化合物, 但所得到的两种样品具有相似的发光特性, 不过其特点有所不同, 简而言之, 其特点是都具有蓝光和红光两个发光带, 掺入 Ce₂(CO₃)₃ 的 YVO₄ 晶体蓝光发射更强, 而掺入 CeO₂ 的 YVO₄ 晶体红光发射更强. 据我们所知, 迄今为止几乎所有文献 (包括关于 Sr₂CeO₄ 研究中的电荷迁移发光), 在报道 Ce 的发光时谈论的都是

蓝光或黄光, 而对红光发射却鲜有报道. Ralph 等报道, Ce³⁺ 离子在 YAG 基质中, 在 460 nm 的激发下, 发出显著的 550 nm 的黄光 [10]. Blasse 和 Brill 报道了一系列的掺入 Ce³⁺ 离子的化合物, 他们的荧光光谱大多在 550 nm 以下 [11]. 因此, 我们判断, 这里观察到的红光宽带发射, 并不是 Ce³⁺ 离子的发光, 它可能与 Ce⁴⁺ 离子有关. 换言之, 无论原料中掺入的是 Ce³⁺ 离子或 Ce⁴⁺ 离子, 在最终生成物中总是 Ce³⁺, Ce⁴⁺ 两种离子共存, 我们所看到的蓝光或红光的强弱不同, 其实是由于 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 的比例不同.

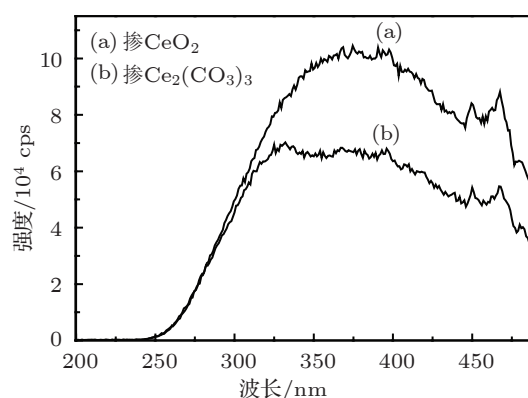


图 7 两种样品的激发光谱, 监测波长为 620 nm

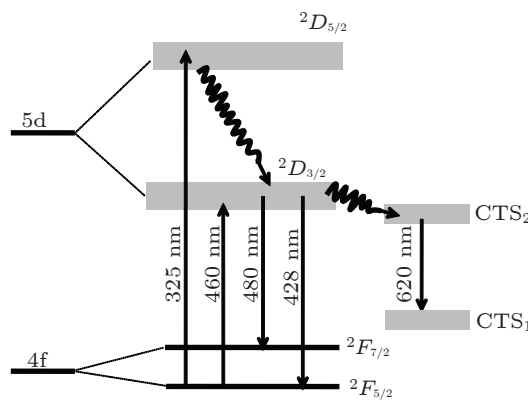


图 8 Ce³⁺ 离子的能级图和电荷迁移态 (CTS₁ 和 CTS₂)

图 8 左侧给出了 Ce³⁺ 离子的能级图. 图中显示, Ce³⁺ 离子的 5d 能级由于 LS 耦合形成 5 个分立的能级, 但又由于部分能级的重叠而形成了两个子能带 ²D_{5/2} 和 ²D_{3/2}, 而 Ce³⁺ 的 4f 能级则由于 LS 耦合而形成两个能级 ²F_{7/2} 和 ²F_{5/2} [12,13]. 当样品受到 325 nm 的光激发时, 电子吸收能量从基态跃迁到 5d 的最高能态 ²D_{5/2}, 然后经过无辐射跃迁弛豫到 5d 的最低能态 ²D_{3/2}, 再经辐射跃迁到

达 ${}^2F_{7/2}$ 和 ${}^2F_{5/2}$, 从而发射以 440 nm 为中心的宽带蓝光. 由图 4 所示的高斯拟合, 发现这两种样品的拟合峰值完全相同, 分别在 428 nm 和 480 nm, 经过计算, 其能量差约为 2440 cm^{-1} , 这和其他作者报道的 Ce^{3+} 的 ${}^2F_{7/2}$ 和 ${}^2F_{5/2}$ 能级差距为 2200 cm^{-1} 基本一致 [12]. 由此可以判断, 蓝光发射应该来源于 Ce^{3+} 离子的 $5d \rightarrow 4f$ 的特征发射. 实际上, 图 4 显示在 325 nm 的激发下, 掺 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 YVO_4 晶体的蓝光发射更强, 正是因为掺入 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的样品中 Ce^{3+} 离子的浓度更大. 关于 620 nm 的红光宽带发射的机理, 将在 3.4 节讨论.

3.3 Ce:YVO₄ 晶体中铈离子的价态分析

为了分析 Ce:YVO₄ 晶体中铈离子的价态, 对 Ce:YVO₄ 晶体粉末进行了 XPS 测试和分析. 图 9(a)—(d) 分别给出了掺 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 YVO₄ 晶体样品的 Y(3d), V(2p₃), Ce(3d) 及 O(1s) 的 XPS 谱, 掺 CeO₂ 的 Ce:YVO₄ 晶体粉末的 XPS 谱类似, 不再另述. 图 9(a) 的 XPS 谱呈双峰结构, 峰值位于 157.1 eV 和 159.2 eV, 分别对应于 Y^{3+} 的 $\text{Y}(3d_{5/2})$ 和 $\text{Y}(3d_{3/2})$, 与其他文献报告的结果基本一致 [14,15]. 图 9(b) 是 V(2p₃) 的 XPS 谱, 主要峰值是 516.9 eV, 与 V₂O₅ 的标准值 517.1 eV 非常接近, 其他文献中也有相同报道 [15,16].

图 9(c) 是 $\text{Ce}(3d_{5/2})$ 和 $\text{Ce}(3d_{3/2})$ 的 XPS 谱, 由于样品中 Ce 离子浓度相对较小, 其信号也相对较弱, 但 5 个 XPS 峰依然清晰可辨, 它们的位置从小到大依次为 882.0 eV, 885.8 eV, 902.9 eV, 908.0 eV 及 915.9 eV. 由于 Ce 离子的 3d 能级结构非常复杂, 其 XPS 谱峰的能级属性一直倍受争议 [17]. Mullins 等指出 [18], 当 Ce 处于不同的价态时, Ce(3d) 的 XPS 能谱还是有区别的, 在三价 Ce 的化合物中, 可以看到 4 个峰, 可分为两组, 在四价 Ce 的化合物中, 可以看到 6 个峰, 可分为 3 组, 在 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 的 3d 峰中, 有些峰的位置是重合的, 也有一些峰差别微小, 而且在 Ce 的化合物中, Ce 又常常是以混合价态存在的, 因此一般很难区分它们. Lindner 和 Papp 等也认为 [19], Ce 的化合物中, 由于配合物占据了 Ce 的部分轨道, 导致 Ce 通常以混合价态出现, 但纯的 Ce^{4+} 在 917 eV 处有一个 XPS 峰, 而 Ce^{3+} 的 XPS 峰应低于 910 eV. 通过参考大量已有的文献, 我们可以判断, 图 9(c) 所示 Ce:YVO₄ 样品

的 XPS 谱中出现的 5 个峰, 其中第 2, 3 峰 (885.8 eV 和 902.9 eV) 源于 Ce^{3+} 的贡献 [17–19], 它们的位置与标准值 (884.0 eV 和 902.0 eV) 差别较小, 而第 1, 4, 5 峰 (882.0 eV, 908.0 eV, 和 915.9 eV) 应源于 Ce^{4+} 离子的贡献 [9,18–21]. 综上所述, 我们给出以下的结论应该是可信的, 即样品中的铈离子是以 Ce^{3+} , Ce^{4+} 两种不同价态的离子形式共存.

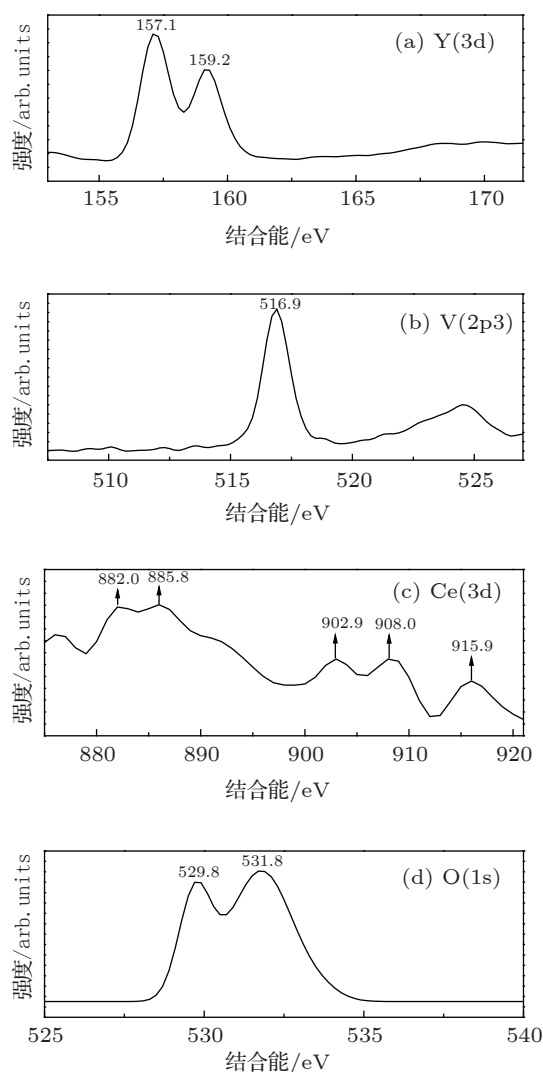


图 9 样品的 XPS 谱

Ce^{3+} , Ce^{4+} 共存这一现象在其他化合物中也有报道 [9,20–23]. 这样就解答了本文引言中提到的为何在原料中加入 CeO₂ 而在实验结果中谈的都是 Ce^{3+} 离子的疑惑. 赵良仲等报道 [23], 纯粹的四价铈的化合物是不存在的, 铈的混合价态现象是由于原子内价态波动, Edmond Abi-aad 等也报道了在 CeO₂ 和 Ce₂O₃ 中同时存在两种价态的 Ce [24]. 至于 Ce^{3+} 变成 Ce^{4+} , 可以方便地通过晶体生长过

程中单晶炉内真空度不高 (实际约为 10^{-1} Pa 左右) 得到合理解释.

图 9(d) 是 O(1s) 的 XPS 谱, 出现了两个峰值, 一个位于 529.8 eV, 另一个位于 531.8 eV. 其中 531.8 eV 与 O(1s) 峰的标准值一致, 应属于正常配位的氧离子. 氧化物表面的 O(1s) 信号通常有三个来源, 即正常配位的氧离子 (即 O^{2-})、带空穴的氧离子 (即 O^-) 和表面吸附的氧离子. 表面吸附的氧离子一般具有较小的电负性, 也就是说, 它比正常配位的氧离子更不易获得电子, 其 O(1s) 结合能通常高于 532 eV^[9]. 严辉等报道的结果说 SnO₂ 表面吸附的氧离子的结合能是 532.7 eV^[25], 梁玲等报道的 PWO 表面吸附的氧离子的结合能是 532.6 eV^[26], 都证实了这一观点. 另一方面, 在 XPS 测试中, 已采用了溅射等表面清洁措施, 可有效克服表面吸附的氧离子峰的误现. 由于以上理由, 可以判断位于 529.8 eV 的 O(1s) 峰不属于表面吸附的氧离子, 鉴于其电负性比正常配位的氧离子要大 (结合能更小), 可以认为它就是来自带空穴的氧离子 (即 O^-).

晶体中存在着 O^- , 可作为即使在三价铈掺杂的铈化合物中也存在 Ce^{4+} 离子的另一个佐证, 因为 O^- 的形成可能与 Ce^{4+} 的存在有关. 当正常配位的氧离子 (O^{2-}) 的一个电子从 $2p^6$ 轨道迁移至 Ce^{4+} 的 $4f^0$ 空轨道时, 原来的 $Ce^{4+}-O^{2-}$ 离子对就变成了 $Ce^{3+}-O^-$ 离子对.

3.4 电荷迁移发光及其特点

3.3 节末所讨论的电子从一个离子转移到另一个离子的现象, 称之为电荷转移. 实验表明, 电荷转移过程常常是可逆的, 从而形成了一个电子在两个离子之间“跳来跳去”的状态, 这种状态被称为电荷迁移态 (charge transition state, CTS). 在 Ce:YVO₄ 晶体中实际上有大量的特殊的“Ce-O 构型”, 它们形成了大量的电荷迁移态, 是造成 Ce:YVO₄ 晶体奇妙的发光特性的根本原因.

这种特殊的“Ce-O 构型”, 是指 Ce^{4+} 和 O^- 共用一个电子的构型, 这个电子在 Ce^{4+} 和 O^- 之间来回跳动, 并伴随有能量的吸收 (受激发) 或辐射 (退激发). 其结果是, 可以形成 $Ce^{4+}-O^{2-}$ 离子对, 也可以形成 $Ce^{3+}-O^-$ 离子对, 因而形成了两种电荷迁移

态. 当共用的电子偏向于 O^- 离子, 形成 $Ce^{4+}-O^{2-}$ 离子对 (CTS₁), 是基态, 当共用的电子偏向于 Ce^{4+} 离子, 形成 $Ce^{3+}-O^-$ 离子对 (CTS₂), 是激发态, 它们其实是同一个“Ce-O 构型”的不同状态, 二者相差 2 eV^[27], 当电子从 CTS₂ 跃迁至 CTS₁ 时, 就可导致 620 nm 的红光发射, 如图 8 的右侧所示.

参见图 8, Ce:YVO₄ 的激发过程大概是这样的: 当样品受到 325 nm 紫外线或 460 nm 蓝光激发时, Ce^{3+} 处于基态的 4f 电子吸收能量并经过无辐射跃迁到 5d 的最低能态 $^2D_{3/2}$, 然后通过两种途径退激发: 一种是直接通过辐射跃迁返回 Ce^{3+} 的基态并发出以 440 nm 为中心的宽带蓝光 (参见图 8 左侧), 这是 Ce^{3+} 的本征发光, 其带宽与 Ce^{3+} 离子的 5d 和 4f 带宽有关; 另一种就是将能量传递到 CTS₂, 再跃迁至 CTS₁ 时就发出以 620 nm 为中心的宽带红光 (参见图 8 右侧). 电荷迁移发光一般具有较大的 Stokes 位移, 这一点在实验中也得到了体现, 例如, 当样品受到 325 nm 紫外线的激发时, 蓝光发射较强而红光发射较弱 (参见图 4), 而当使用 460 nm 蓝光激发时, 所发射的红光就很强 (参见图 6). 由于电荷迁移发光涉及到两个原子 (离子) 之间的外层轨道上的电子转移, 因而强烈地受到晶格振动以及两个离子所处的化学环境的影响, 因而它通常表现为宽带特征, 如图 6、图 7 所示.

关于 Ce 的电荷迁移态发光, 文献 [6—9] 的作者等针对 Sr₂CeO₄ 以及掺杂的 Sr₂CeO₄ 样品做过很多研究, 他们选用的激发波长一般是紫外线 (285—350 nm), 所报道的荧光光谱是位于以 440—476 nm 为中心的宽带蓝光, 还发现随着杂质的掺入, 激发波长和荧光光谱的中心波长也有变化^[9], 但总的来说, 前人报道的 Ce 的电荷迁移态发光与我们现在所观察到的不在同一个波段, 他们的是蓝光, 我们的是红光. 我们认为, 造成这一问题的根本原因可能是由于在 Sr₂CeO₄ 和 Ce:YVO₄ 中 Ce—O 键的长短不同. 一般来说, 化学键的键长越短, 其共价性也越低, 电荷迁移态跃迁会越向高能区移动, 从而使发射谱发生蓝移^[9,18]. 反之, 键长变长, 则可能导致发射谱红移. 在 Sr₂CeO₄ 中存在两种 Ce—O 键, 键长分别为 0.220 nm 和 0.231 nm^[28], 而在 Ce:YVO₄ 晶体中, Ce 取代 Y 的位置, Y—O 键的键长为 0.236 nm^[29], 这样, 在掺 Ce 的 YVO₄ 晶体中, Ce—O 的电荷跃迁

会向低能区移动,从而使荧光光谱发生红移.应当说明,这种解释未必令人非常满意,不排除可能有其他的原因或解释,尚有待进一步的研究.

4 结论

采用中频感应单晶炉和提拉法生长了掺 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 和 CeO_2 的 YVO_4 晶体, XRD 测试结果表明这两种样品都主要以 YVO_4 相存在,并无杂相.在这两种样品中,铈离子都是以 Ce^{3+} , Ce^{4+} 两种离子混合的形式共存,因此它们具有相似的光谱特性.当使用 325 nm 的紫外线去激发时,两种样品均可发出以 440 nm 为中心的宽带蓝光,这

是来自来于 Ce^{3+} 离子的 $5d \rightarrow 4f$ 的特征发射,同时也会在 620 nm 处出现一个较弱的发光峰,这是由于 $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$ 的电荷迁移跃迁发光.在 460 nm 的蓝光激发下,两种样品的 620 nm 发光都表现为较强的宽带. X 射线光电子能谱 (XPS) 的测试和分析,证实了 Ce 在两种样品中都是以 +3, +4 两种价态混合的形式存在,于是两种不同的样品都能够既展现出 Ce^{3+} 离子的电子跃迁的发光特性,又展现出 $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$ 的电荷迁移发光特性.掺 Ce 的 YVO_4 晶体在蓝光的激发下具有较强、较宽的红光发射特性,使它有希望成为一种新型的白光 LED 用红色荧光粉.

- [1] Tang X D, Ding Z J, Zhang Z M 2007 *J. Lumin.* **122** 66
- [2] Ruan Y F, Lu S H, Zhang S C, Li G H, Li W R 2006 *J. Synth. Cryst.* **35** 501 (in Chinese) [阮永丰, 卢树华, 张守超, 李广慧, 李文润 2006 人工晶体学报 **35** 501]
- [3] Zhang S Y, Ren J S 1989 *Chinese J. Lumin.* **10** 101 (in Chinese) [张思远, 任金生 1989 发光学报 **10** 101]
- [4] Mu Z F, Wang Y H, Hu Y H, Wu H Y, Deng L Y, Xie W, Fu C J, Liao C X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 013201 (in Chinese) [牟中飞, 王银海, 胡义华, 吴浩怡, 邓柳咏, 谢伟, 符楚君, 廖臣兴 2011 物理学报 **60** 013201]
- [5] Yang X B, Shi Y, Li H J, Bi Q Y, Su L B, Li X, Pan Y B, Liu Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8050 (in Chinese) [杨新波, 石云, 李红军, 毕群玉, 苏良碧, 刘茜, 潘裕柏, 徐军 2009 物理学报 **58** 8050]
- [6] Danielson E, Devenney M, Daniel M, Josh H, Robert C, Eric W, Damodare, Casper M, Henry W, Wu X D 1998 *Science* **279** 837
- [7] Jiang Y D, Zhang F, Summers C J, Wang Z L 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1677
- [8] Lee Y E, Norton D P, Budai J D, Rack P D, Potter M D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 678
- [9] Fu S L, Chai F, Chen J, Zhang H Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3254 (in Chinese) [符史流, 柴飞, 陈洁, 张汉焱 2008 物理学报 **57** 3254]
- [10] Jacobs R R, Krupke W F, Krupke, Weber M J 1978 *Appl. Phys. Lett.* **33** 410
- [11] Blasse G, Bril A 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 5139
- [12] Weber M J 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 3205
- [13] Wong C M, Rotman S R, Warde C 1984 *Appl. Phys. Lett.* **44** 1038
- [14] Yu Y L, Hu G, Zhang R F 1992 *Chin J. Anal. Chem.* **20** 471 (in Chinese) [于亚莉, 胡刚, 张瑞峰 1992 分析化学 **20** 471]
- [15] Zou Y Q, Li X J, Xu J, Gan F X 2003 *J. Synth. Cryst.* **32** 28 (in Chinese) [邹宇琦, 李新军, 徐军, 干福熹 2003 人工晶体学报 **32** 28]
- [16] Mo S B, Xiao M, Weng Y, Qian S H 2004 *J. Anal. Sci.* **20** 534 (in Chinese) [莫少波, 肖玫, 翁明, 钱沙华 2004 分析科学学报 **20** 534]
- [17] Alifanti M, Baps B, Blangenois N, Naud J, Grange P, Delmon B 2003 *Chem. Mater.* **15** 395
- [18] Mullins D R, Overbury S H, Huntley D R 1998 *Surf. Sci.* **409** 307
- [19] Lindner U, H. Papp 1991 *J. Anal. Chem.* **341** 387
- [20] Toshiyuki Masui, Takano Chiga, Nobuhito Imanaka, Gin-ya Adachi 2003 *Mater. Res. Bull.* **38** 17
- [21] Faical Larachi, Jerome Pierrea, Alain Adnot, Alain Bernis 2002 *Appl. Surf. Sci.* **195** 236
- [22] Holgado J P, Munuera G, Espinos J P, Gonzalez-Elipe A R 2000 *Appl. Surf. Sci.* **158** 164
- [23] Zhao L Z 1989 *Acta Phys. Sin.* **38** 987 (in Chinese) [赵良仲 1989 物理学报 **38** 987]
- [24] Edmond Abi-aad, Rafeh Bechara, Jean Grimblot, antoine Aboukais 1993 *Chem. Mater.* **5** 793
- [25] Yan H, Ma L J, Chen G H, Huang S P, Wen H J, Guo W M 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1658 (in Chinese) [严辉, 马黎君, 陈光华, 黄世平, 文华杰, 郭伟明 1997 物理学报 **46** 1658]
- [26] Liang L, Gu D, Duan Y, Ma X H, Liu F S, Wu X H, Qiu L Q, Chen M N, Liao J Y, Chen D Z, Zhang X, Gong B, Xue X P, Xu W X, Wang J C 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 543 (in Chinese) [梁玲, 顾牡, 段勇, 马晓辉, 刘峰松, 吴湘惠, 邱隆清, 陈铭南, 廖晶莹, 沈定中, 张昕, 宫波, 薛炫萍, 徐炜新, 王景成 2004 物理学报 **53** 543]
- [27] Wu Z L, Ruan Y F, Wang Y F, Wang S, Tong H S 2012 *J. Synth. Cryst.* **41** (1) (in Chinese, to be published) [吴周礼, 阮永丰, 王友发, 王帅, 童红双 2012 人工晶体学报 **41** (1)(待发表)]
- [28] Danielson E, Devenney M, Daniel M, Josh H, Robert C, Eric W, Damodara Mk, Damodara M, Casper M, Henry W 1998 *Mol. Struct.* **470** 229
- [29] Zhang S Y 2005 *Chemical Bond Theory of Complex Structure Crystals on Dielectric Description and Application* (Beijing: Science Press) p30 (in Chinese) [张思远 2005 复杂晶体化学键的介电理论及其应用 (北京: 科学出版社) 第 30 页]

Spectroscopic properties of cerium doped YVO_4 crystals and analysis on valence state of cerium ion

Wang You-Fa Wu Zhou-Li Li Wen-Run Wang Shuai
Tong Hong-Shuang Ruan Yong-Feng[†]

(*Science School of Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

(Received 27 December 2011; revised manuscript received 6 June 2012)

Abstract

High-quality cerium doped YVO_4 crystals are grown by the Czochralski method in a furnace heated by medium frequency induction. Cerium carbonate and ceria of 2 at% are respectively doped into the different crystals. The X-ray diffraction spectra show that all samples present YVO_4 crystallographic phase. The absorption spectra, excitation spectra and photoluminescence spectra of the samples are measured. It is found that the spectroscopic properties of the samples doped with the different cerium impurities are similar. The two kinds of the samples each radiate a wideband blue light centered at 440 nm when excited by 325 nm light. This blue light emission is due to the $5d \rightarrow 4f$ intrinsic emission of Ce^{3+} ions. In addition, the two kinds of the samples each radiate a wideband red light centered at 620 nm when excited by 460 nm light. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) show that the O(1s) peak splits into two peaks at 529.8 eV and 531.8 eV, which indicate that there are two types of coordinate oxygen ions in the crystal. One kind of coordinate oxygen ion is normal coordinated oxygen ion (O^{2-}) and another kind of coordinate oxygen ion is a hole (O^-). According to recorded 5 peaks of Ce(3d) XPS, it is deduced that the Ce^{3+} ions and Ce^{4+} ions coexist in each of these samples. It is considered that the wideband red light emission of Ce: YVO_4 crystal is due to the charge transfer transition of the $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ ion pairs, and Ce: YVO_4 powders may become a novel red phosphor used for white LED.

Keywords: Ce: YVO_4 crystal, charge transfer state, spectra, XPS

PACS: 81.10.-h, 82.30.Fi, 33.50.Dq, 82.80.Pv

[†] E-mail: ruanyf@tju.edu.cn