

文章编号: 1000-7032(2022)12-1928-10

## Ga<sup>3+</sup>、Sc<sup>3+</sup> 掺杂 LuAG:Ce<sup>3+</sup> 透明陶瓷的荧光性能

周泽华<sup>1,2</sup>, 黄集权<sup>2\*</sup>, 陈 剑<sup>2</sup>, 邓种华<sup>2</sup>, 郭 旺<sup>2,3\*</sup>

(1. 福州大学 化学学院, 福建 福州 350002; 2. 中国科学院 福建物质结构研究所, 福建 福州 350002;

3. 福建省光电信息科技创新实验室, 福建 福州 350108)

**摘要:** LuAG:Ce<sup>3+</sup> 是一种高效稳定的商业化绿色荧光转换材料。我们采用真空烧结方法制备了一系列掺杂 Ga<sup>3+</sup>/Sc<sup>3+</sup> 的 LuAG:Ce<sup>3+</sup> 透明陶瓷样品, 并研究了掺杂离子及掺杂浓度对其晶体结构、荧光性能及热稳定性的影响。在 450 nm 蓝光激发下, Ga<sup>3+</sup> 和 Sc<sup>3+</sup> 的掺杂均使 LuAG:Ce<sup>3+</sup> 的发射谱发生蓝移。其中, Ga<sup>3+</sup> 离子具有更好的蓝移效果, 在掺杂浓度从 0% 提升至 20% 时, 发射光谱从 536 nm 蓝移至 506 nm。与此同时, 两种离子掺杂均降低了绿光陶瓷的热稳定性能。但通过变温发射谱及量子产率表征发现, Ga<sup>3+</sup> 离子对陶瓷热性能的影响比 Sc<sup>3+</sup> 离子的小。将两个系列的陶瓷样品封装在 3 W 的蓝光 LED 芯片上, 获得了具有不同光色的绿光光源。其中, Ga<sup>3+</sup> 系列陶瓷展现出了更优异的光色可调性, 并且维持着更高的光效。综上, 我们认为 Ga<sup>3+</sup> 离子掺杂的 LuAG:Ce<sup>3+</sup> 陶瓷是一种具有较大潜力的绿色荧光转换材料。

**关键词:** LuAG; 透明陶瓷; 绿色荧光转换材料; 变温发射谱

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220248

## Analysis of Ga<sup>3+</sup>/Sc<sup>3+</sup> Substitution on Luminescence Property of LuAG:Ce<sup>3+</sup> Transparent Ceramics

ZHOU Ze-hua<sup>1,2</sup>, HUANG Ji-quan<sup>2\*</sup>, CHEN Jian<sup>2</sup>, DENG Zhong-hua<sup>2</sup>, GUO Wang<sup>2,3\*</sup>

(1. School of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China;

2. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;

3. Fujian Science &amp; Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: hjq@fjirsm.ac.cn; guowang@fjirsm.ac.cn

**Abstract:** LuAG:Ce<sup>3+</sup> is an efficient and stable commercial green phosphor-converted material. Two series of Lu<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> transparent ceramics (TCs) doped with Ga<sup>3+</sup>/Sc<sup>3+</sup> ions were fabricated by vacuum sintering. The effects of doping ions and their concentration on crystal structure, fluorescence properties, and thermal stability were investigated. Both Ga<sup>3+</sup> and Sc<sup>3+</sup> doped LuAG:Ce<sup>3+</sup> samples exhibit a blue-shift under 450 nm blue light excitation. Significantly, Ga<sup>3+</sup> doped samples have more effective spectral modulation, and the emission spectrum shifts from 536 nm to 506 nm when Ga<sup>3+</sup> concentration increases from 0% to 20%. Meanwhile, it is found from temperature-dependence spectrum and quantum yield characterization that Ga<sup>3+</sup> doped ions have less impact on thermal stability of LuAG:Ce<sup>3+</sup> ceramics. By encapsulating the ceramic samples on 3 W blue LED chips, green light sources with various spectra were obtained. Among them, Ga<sup>3+</sup> doped LuAG:Ce<sup>3+</sup> samples show better color tunability and maintain higher light efficiency. In summary, Ga<sup>3+</sup> doped LuAG:Ce<sup>3+</sup> ceramic is a promising green phosphor-converted material.

收稿日期: 2022-06-21; 修订日期: 2022-07-08

基金项目: 闽都创新实验室自主部署项目(2021ZZ113); 中国科学院战略重点研究项目(XDA22010301)资助

Supported by Fujian Science &amp; Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China(2021ZZ113); Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences(XDA22010301)

**Key words:** LuAG; transparent ceramics; green color converter; temperature-dependence spectrum

## 1 引言

固态照明作为第四代照明光源,因其功耗低、绿色环保、能量转化效率高等优点,在近二十年取得飞速发展,广泛应用于日常照明、农业生产、汽车大灯、投影显示等领域<sup>[1-5]</sup>。自从诺贝尔获奖者中村修二发明蓝色发光二极管(Lighting-emitting-diode, LED)以来, GaN 基蓝光(及紫光)LED 芯片取得迅猛发展,其能量转化效率在 2020 年已接近 80%;而同为三基色的红光和绿光 LED 芯片的转化效率仅分别为 50% 和 30% 左右,无法满足高效节能的应用要求。因此,蓝光 LED 仍然是固态照明发展的主流方向<sup>[6-8]</sup>。

目前,为了提升绿光的能量转化效率以匹配三基色照明的大规模应用,大多采用蓝光 LED 与荧光转换材料相结合的方式来获得高质量绿光<sup>[7,9]</sup>。如商业应用的绿色荧光粉  $\beta\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ , 与蓝光 LED 结合后发射峰在 535 nm, 半峰宽窄, 准直性高, 可应用于高端显示照明领域, 但其制备过程复杂, 价格昂贵<sup>[10]</sup>。主流的荧光粉材料还有  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的硅酸盐、 $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的  $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$  (YAGG: $\text{Ce}^{3+}$ ) 和  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LuAG: $\text{Ce}^{3+}$ ) 等。其中, LuAG: $\text{Ce}^{3+}$  是一种荧光性能优异的绿色荧光材料, 其与红粉和蓝光 LED 芯片结合, 可以实现色彩可调、显色性极佳的白光输出, 因此是一种应用前景广阔的绿色荧光材料<sup>[11-12]</sup>。而且 LuAG: $\text{Ce}^{3+}$  具有简单的立方结构, 可以通过高温固相反应制备成高致密度的荧光透明陶瓷。相对于传统的荧光粉混胶的封装方式, 荧光透明陶瓷不仅导热性能优于荧光粉, 而且能够避免导热性差的有机树脂(胶)的使用, 从而能够大幅提高 LED 器件的热稳定性和使用寿命, 这对于高功率密度产品尤为重要。因此, 荧光透明陶瓷被认为是荧光粉的升级替代品。

LuAG: $\text{Ce}^{3+}$  可以在 400~460 nm 的蓝/紫光激发下发射出最强波长位于 535 nm 左右的绿色荧光, 但其发射谱为很宽的带状谱, 其中黄光成分占比较高。为了获得高质量绿光输出, 需要使其发射光谱蓝移。近年来, 通过稀土离子及金属离子对铝石榴石进行改性已经成为一种很有效的调节发光性能的方法<sup>[13-16]</sup>。石榴石结构的一般通式

为  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ , A、B、C 三个格位都能进行不同元素的替代。当在 A 格位(扭曲十二面体中心)掺入离子半径大的离子将导致光谱红移, 掺入离子半径较小的离子将会导致光谱蓝移; 相反, 在 B/C(八面体中心/四面体中心)格位引入离子半径大的离子则会导致光谱蓝移<sup>[17-20]</sup>。利用这个规律, 可以实现对材料荧光性能的调控。比如, 在 YAG: $\text{Ce}^{3+}$  透明陶瓷中掺杂  $\text{Ga}^{3+}$ , 可以实现发射谱从 550 nm 到 520 nm 的蓝移, 获得黄绿色发光<sup>[21]</sup>。类似地, 为了使 LuAG: $\text{Ce}^{3+}$  荧光材料的光谱有效蓝移, 可以考虑使用离子半径比  $\text{Al}^{3+}$  大的三价离子(如  $\text{Ga}^{3+}$  和  $\text{Sc}^{3+}$  等)进行 B/C 格位置换。

本文通过传统的高温固相反应制备了一系列  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的  $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  (LuAGG: $\text{Ce}^{3+}$ ) 和  $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$  (LuASG: $\text{Ce}^{3+}$ ) 透明陶瓷, 探究了不同浓度  $\text{Ga}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$  掺杂对于 LuAG: $\text{Ce}^{3+}$  晶体结构、光学质量、发光性能以及热稳定性性能的影响。所制备的  $\text{Ga}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$  掺杂 LuAG: $\text{Ce}^{3+}$  透明陶瓷能够匹配蓝光芯片, 并实现发射中心位于 510~530 nm 区间的高效绿光输出, 其热稳定性性能优异, 具有很好的应用价值。

## 2 实验

### 2.1 透明陶瓷的制备与封装

本研究所采用的原料均为高纯的商业粉体:  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (99.99%, 江阴加华新材料)、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99.99%, Alfa Aesar)、 $\text{CeO}_2$  (99.99%, Alfa Aesar)、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (99.99%, Alfa Aesar)、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (99.99%, Alfa Aesar)、四乙氧基硅烷 (TEOS, 99.99%, Alfa Aesar)、油酸 (99.99%, Alfa Aesar)。按照  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$  ( $M = \text{Ga}$  或  $\text{Sc}$ ,  $x = 0 \sim 2.0$ ) 的化学计量比称量粉体, 并添加作为烧结助剂的 TEOS、作为成型剂的油酸和作为球磨介质的无水乙醇。将上述原料加入到球磨罐中混合, 在行星球磨机中球磨 10 h 使原料混合均匀。将球磨后获得的浆料放置在 70 °C 烘箱中干燥。之后制成直径为 20 mm、厚度为 2.5 mm 的圆片, 再置于冷等静压机中, 通过 200 MPa 的高压压制致密度均匀的素坯。将素坯放置于真空烧结炉中, 通过高温固相反应的方法在真空条件 ( $5.0 \times 10^{-3}$  Pa) 下烧结成透明陶瓷, 烧结条件为 1700 °C-10 h。烧结后的样品在空气中退火, 退火条件为 1300 °C-3 h。之后再经机械减薄和

双面抛光,制备成厚度为 1 mm 的陶瓷片。

## 2.2 性能表征

本研究采用铜靶辐射的粉末 X 射线衍射仪 (XRD, Mini Flex600, Rigaku, Japan) 进行陶瓷样品的物相分析,扫描范围为  $15^\circ \sim 85^\circ$ ,步长为  $0.02^\circ$ ,扫描速度为  $2^\circ/\text{min}$ 。利用紫外/可见光/近红外分光光度计 (Lambda-950, PerkinElmer, USA) 测试样品的透过率。利用 FLS1000 荧光光谱仪 (Edinburgh instrument, UK) 检测样品的荧光光谱及量子效率,并通过荧光光谱仪配备的 TAP02 变温控制元件 (天津东方科捷科技有限公司) 测试陶瓷的热稳定性能。此外,将减薄后的陶瓷样品与 In-GaN/GaN 蓝光芯片结合,并将其固定在金属散热器上,制成原型器件,在积分球内进行发光性能测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 透明陶瓷的物相表征

图 1(a)、(c) 分别为  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  和  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$  的 XRD 图谱。从图 1(a) 可以观察到,掺杂不同浓度  $\text{Ga}^{3+}$  的样品衍射峰均与标准 PDF 卡片 LuAG (PDF#73-1368  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) 相对应,说明  $\text{Ga}^{3+}$  能很好的固溶进 LuAG 的晶格中,掺杂的稀土离子  $\text{Ga}^{3+}$  无明显第二相。对于掺杂  $\text{Sc}^{3+}$  的样品,在低浓度掺杂时具有 LuAG 纯相,但当  $\text{Sc}^{3+}$  的掺杂浓度达到 1.5 时,开始出现  $(\text{LuSc})_2\text{O}_3$  晶相 (PDF#04-002-0541),如图 1(c) 星标所示,这说明  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂量超过了固溶度。过量的  $\text{Sc}^{3+}$  难以溶入晶格中,与  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  形成固溶体的形式与基体材料形成复相结构:  $3\text{Lu}_2\text{O}_3 + 2\text{Sc}_2\text{O}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow (3-x)\text{Lu}_3(\text{Sc}, \text{Al})_5\text{O}_{12} + x(\text{Lu}, \text{Sc})_2\text{O}_3$ 。

图 1(b)、(d) 为两者 XRD 图谱在  $32^\circ \sim 35^\circ$  范围的局部放大图,可以观察到,随着掺杂浓度升高,衍射峰有明显的向小角度偏移的趋势。这是由于  $\text{Ga}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$  进入晶格替代  $\text{Al}^{3+}$  的格位后,因其离子半径比较大 (以八面体格位六配位为例,  $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  的离子半径分别为 0.062, 0.074 5, 0.053 5 nm), 导致晶格膨胀、晶面间距增大<sup>[22]</sup>。图 1(e) 为不同掺杂样品的晶格常数随浓度改变的关系图。随着掺杂浓度的升高,晶格常数呈线性增长。 $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  的晶格常数由  $x=0$  时的 1.190 5 nm 增大到  $x=2.0$  时的 1.204 4 nm, 而  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$  的晶格常数则由  $x=0$  时的 1.190 5 nm 膨胀到  $x=1.5$  时的 1.214 4 nm。此

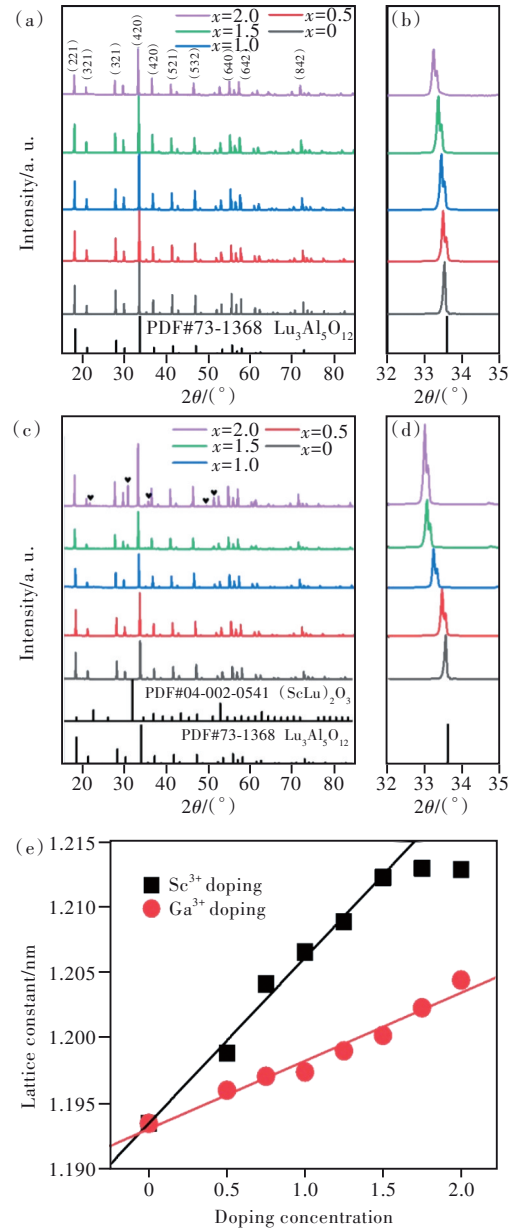


图 1 (a) LuAGG:  $\text{Ce}^{3+}$  陶瓷的 XRD 图; (b) 其在  $33.6^\circ$  附近的放大图; (c) LuASG:  $\text{Ce}^{3+}$  陶瓷的 XRD 图; (d) 其在  $33.6^\circ$  附近的放大图; (e) 晶格常数与不同掺杂浓度之间的关系。

Fig. 1 (a) XRD patterns of TCs with different  $\text{Ga}^{3+}$  doping concentrations. (b) Magnified XRD patterns around  $33.6^\circ$ . (c) XRD patterns of TCs with different  $\text{Sc}^{3+}$  doping concentrations. (d) Enlarged view near  $33.6^\circ$ . (e) Dependence of the lattice constant on the doping content.

后,不再随着  $\text{Sc}^{3+}$  含量的增多而变大。此外,由于  $\text{Sc}^{3+}$  的离子半径比  $\text{Ga}^{3+}$  的大,在相同浓度掺杂下,  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂的样品晶格常数大于  $\text{Ga}^{3+}$  掺杂的样品。

晶格常数由下列公式计算:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

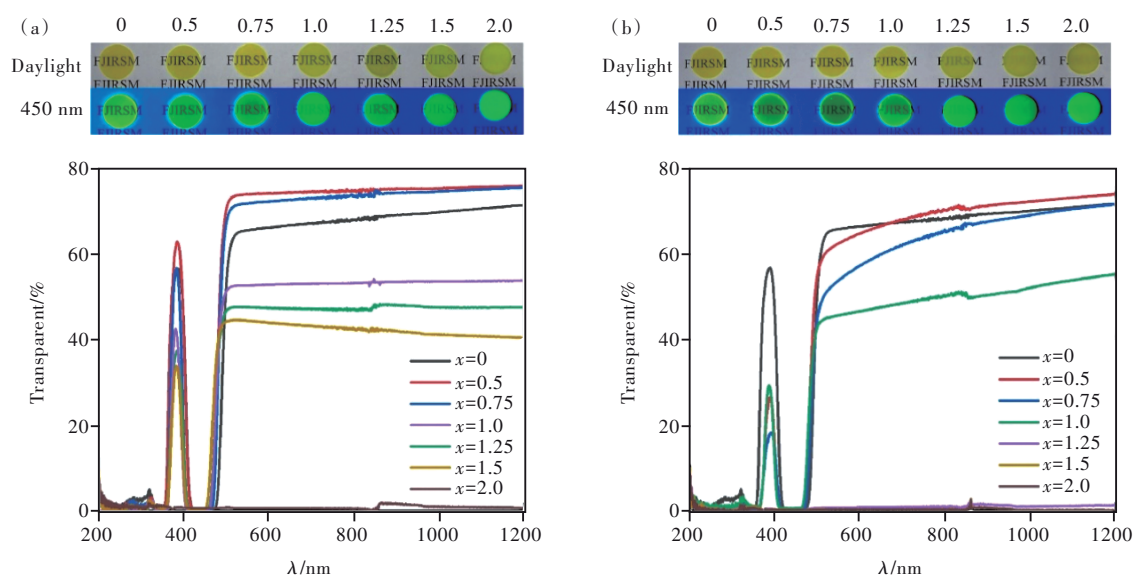


图2 不同浓度 Ga<sup>3+</sup>掺杂(a)和 Sc<sup>3+</sup>掺杂(b)的透明陶瓷的光学透过谱,上部插图为陶瓷样品照片及其在 450 nm 光源照射下的照片(陶瓷厚度 1 mm)。

Fig.2 In-line transmission spectra and appearances (inset) of the as-prepared Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> ( $x = 0, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 2.0$ )(a) and Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>12</sub> ( $x = 0, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 2.0$ )(b) TCs with 1 mm thickness.

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (2)$$

其中  $a$  是晶格常数,  $\theta$  是对应晶面的衍射角度,  $h$ 、 $k$ 、 $l$  是对应晶面的晶面指数,  $\lambda$  是 X 射线的波长。测试条件为  $2^\circ/\text{min}$ , 测试范围  $15^\circ \sim 85^\circ$ 。样品的 XRD 谱图全部经 Ag 校准, 取  $28^\circ \sim 45^\circ$  之间的 5 个较强峰进行计算(使用 Jade 6.0 晶格计算功能)。

图 2(a)、(b) 分别为 Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> 和 Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>12</sub> 陶瓷样品的光学透过谱。上方为相关陶瓷样品在日光灯(上图)和 450 nm 蓝光(下图)照射下的照片。随着掺杂浓度升高, 透明陶瓷颜色由黄色逐渐变成黄绿色, 相比较看出少量掺杂的陶瓷样品透明度较高, 底部的字迹更为清晰。在蓝光激发下陶瓷样品由黄绿色发光逐渐转变成亮绿色发光, 透明度低的样品内部散射更强, 其亮度更高。对于 Ga<sup>3+</sup> 掺杂的样品(图 2(a)), 少量掺杂时透明度有所提升(在 600 nm 处由  $x = 0$  的 71.5% 提升到  $x = 0.5$  的 75.9%); 当掺杂浓度继续提升, 透过率迅速下降; 掺杂浓度到 2.0 时, 陶瓷样品的透过率接近零。这是因为 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在一定的烧结助剂效应, 使得陶瓷烧结行为与致密化过程出现差异, 不规则的晶粒成为散射中心, 降低透过率<sup>[21]</sup>。同时, 虽然 XRD 谱图无明显第二相, 但 Ga<sup>3+</sup> 在真空烧结中少量挥发, 导致微量非石榴石相的形成, 也可能是导致陶瓷透

率降低的原因。对于掺杂 Sc<sup>3+</sup> 的样品(图 2(b)), 直线透过率亦存在先增后减的变化过程; 但当掺杂浓度到 1.25 时, 由图上插图可观察到陶瓷样品内部雾状明显, 透明度下降。Sc<sup>3+</sup> 掺杂的样品 XRD 衍射结果表明, 当掺杂浓度高于 1.5, Sc<sup>3+</sup> 出现固溶极限, 难以融入 LuAG 结构中, 形成 (Lu, Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的固溶相, 大幅降低了陶瓷的透明度<sup>[23]</sup>。

### 3.2 透明陶瓷的荧光性能

图 3(a)、(b) 分别为 Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> 和 Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>12</sub> 陶瓷样品的归一化激发-发射谱。两个系列的陶瓷样品有着明显的 Ce<sup>3+</sup> 离子激发峰, 380 nm 激发峰为 Ce<sup>3+</sup> 离子  $^2F_{5/2}(4f) \rightarrow E_{2g}(5d_2)$  特征跃迁, 450 nm 激发峰为 Ce<sup>3+</sup> 离子  $^2F_{5/2}(4f) \rightarrow E_{2g}(5d_1)$  特征跃迁。由归一化激发谱可以发现 4f-5d<sub>2</sub> 激发带出现明显红移, 4f-5d<sub>1</sub> 激发带则出现蓝移。离子半径更大的 Ga<sup>3+</sup>/Sc<sup>3+</sup> 离子替代晶格中的 Al<sup>3+</sup> 位置, 使得四面体/八面体位置膨胀, 改变了 Ce<sup>3+</sup> 发光中心的周围环境, 使得 5d 晶体场分裂变弱<sup>[24]</sup>。5d<sub>1</sub> 能级位置上移, 5d<sub>2</sub> 能级下移, 这导致电子激发到 5d<sub>1</sub> 能级需要的能量增大, 即激发谱出现蓝移; 而激发到 5d<sub>2</sub> 能级需要的能量减小, 即激发谱红移。由归一化发射谱可观察到, 随着 Ga<sup>3+</sup> 浓度逐渐增大, 谱峰出现有规律的蓝移, 而掺杂 Sc<sup>3+</sup> 的样品其发射谱蓝移现象在掺杂浓度  $x = 1.25$  时基本达到饱和(峰值波长从 536 nm 蓝移到 520 nm), 之后无明显蓝移。这与 XRD 结果相符, Sc<sup>3+</sup>



在浓度大于 1.25 之后,会出现掺杂极限,因此样品不再发生蓝移。图 3(c)是两系列样品最强发射峰的位置变化图,从图中可以很清晰地看出蓝移现象的规律性。随着掺杂浓度逐渐上升, $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  的最强发射峰的位置由  $x = 0$  时的 536 nm 蓝移至  $x = 2.0$  时的 506 nm,而  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$  陶瓷的最强发射峰由  $x = 0$  时的 536 nm 蓝移至  $x = 2.0$  时的 517 nm。

图 3(d)为两个系列陶瓷的量子产率变化图。未掺杂的样品,量子产率(Quantum yield)接近 93%;当掺杂浓度逐渐升高,两系列样品的量子产率出现了不同程度的下降。比如, $x = 1.0$  时, $\text{Ga}^{3+}$

掺杂和  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂的样品的 QY 分别为 81.12% 和 82.85%;而当  $x$  高达 2.0 时, $\text{Ga}^{3+}$  掺杂和  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂的样品的 QY 进一步下降到 75.95% 和 57.04%。这主要是由于激发态的电子返回基态时,非辐射跃迁过程变得频繁,吸收的能量以热辐射或其他形式能量释放<sup>[25]</sup>。有研究指出,在  $\text{YAGG}:\text{Ce}^{3+}$  中,引入过量的  $\text{Ga}^{3+}$  会使 YAG 基质的导带下移, $\text{Ce}^{3+}$  离子  $5d_1$  能级低于导带底,而  $5d_2$  能级却在导带中,在热刺激诱导下可促进载流子进入导带形成光电流,导致量子产率下降<sup>[26]</sup>。在 LuAGG 和 LuASG 中可能存在相似过程,使得过量掺杂的样品量子效率大幅降低。

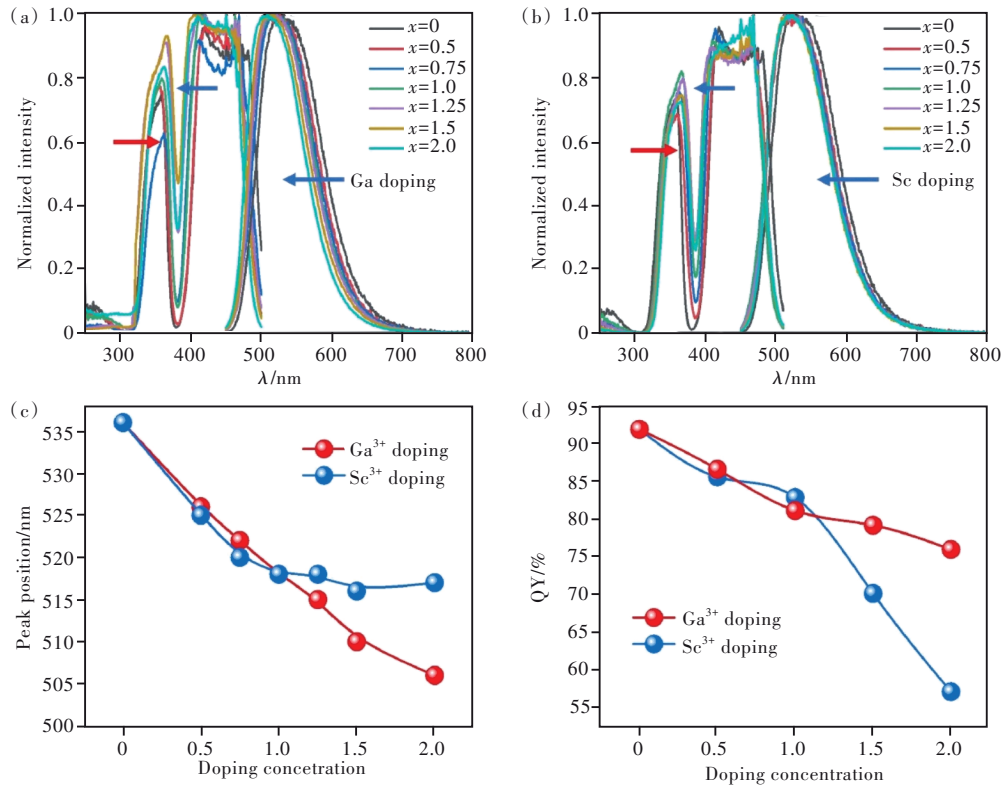


图 3 不同浓度  $\text{Ga}^{3+}$ (a)、 $\text{Sc}^{3+}$ (b)掺杂陶瓷的归一化激发-发射谱;(c)两个系列样品的发射谱最强峰的位置变化图;(d)两个系列样品的量子产率随掺杂浓度的变化。

Fig.3 Normalized PL and normalized PLE spectra of the prepared  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 2.0$ )(a) and  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 2.0$ )(b). The peak positions of PL spectra(c) and quantum yield(d) of two-series TCs.

如前所述, $\text{Ga}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$ 掺杂均会导致发射谱蓝移。为了进一步了解其机理,我们对低温(80 K)激发发射谱进行了高斯拟合。图 4(a)为  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_4\text{GaO}_{12}$  在 80 K 的发射谱的高斯拟合谱。拟合峰 1 为  $5d_1$  到  ${}^2\text{F}_{5/2}$  能级的发射峰,拟合峰 2 为  $5d_1$  到  ${}^2\text{F}_{7/2}$  能级的发射峰。图 4(b)为  $\text{Ce}^{3+}$  在 LuAG 基质中的简单能级结构示意图。图 4(c)为低温激发谱拟合计算的能带变化图,

随着掺杂浓度的升高, $5d_1$  和  $5d_2$  之间的能量差减小,这表明  $5d$  能级的晶体场分裂逐渐减弱。而对于低温发射谱拟合得到的结果(如图 4(d)),随着  $\text{Ga}^{3+}$  含量的增加, $E(5d_1-{}^2\text{F}_{5/2})$  由 2.46 eV 增加到 2.54 eV, $E(5d_1-{}^2\text{F}_{7/2})$  由 2.24 eV 增长到 2.33 eV,掺杂  $\text{Sc}^{3+}$  的样品也有类似规律。但对于两个体系,其  $E({}^2\text{F}_{5/2}-{}^2\text{F}_{7/2})$  均基本保持不变。可知掺杂配位环境对  $\text{Ce}^{3+}$  的  $4f$  能级的影响

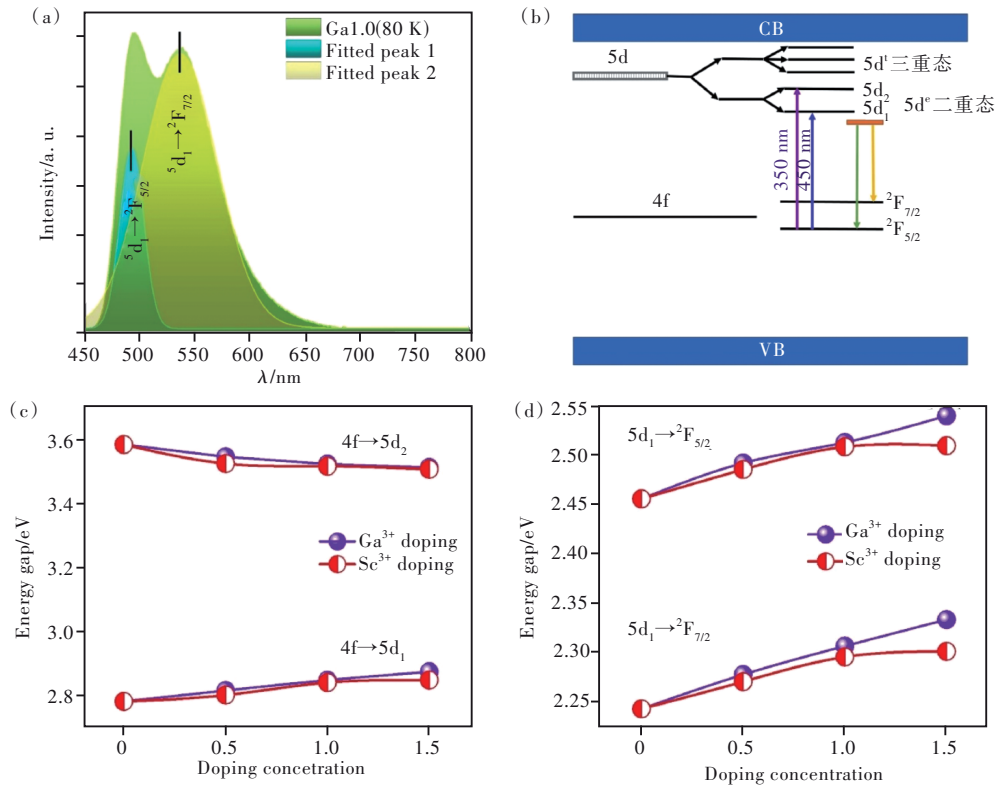


图 4 (a) Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>3</sub>GaO<sub>12</sub> 在 80 K 的发射谱的高斯拟合谱; (b) Ce<sup>3+</sup> 在 LuAG 基质中的能级结构图; (c) 低温激发谱拟合计算得到的能级变化图; (d) 低温发射谱拟合计算得到的能级变化图。

Fig.4 (a) The PL spectrum of Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>3</sub>GaO<sub>12</sub> ceramic fitted using Gaussian function. (b) Schematic energy level diagram of Ce<sup>3+</sup> ions in LuAG host. Variation of energy gap from 4f to 5d<sub>1</sub> and 5d<sub>2</sub> (c), 5d<sub>1</sub> to <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> and <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> (d) with increasing Ga<sup>3+</sup>/Sc<sup>3+</sup> content.

不大,但较容易影响能级较高的 5d 态<sup>[27]</sup>。同时,5d<sub>1</sub> 到 <sup>2</sup>F 带隙的展宽能很好地说明 5d 能级晶体场分裂减弱。

在 LED 持续工作过程中,荧光材料温度可达到 150 °C 以上,对于高功率密度 LED 甚至会超过 250 °C。因此,荧光材料在高温条件下的发光特性尤为重要。图 5(a)~(d) 分别为 Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>4.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub>、Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>4</sub>GaO<sub>12</sub>、Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>4.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> 在 80 ~ 540 K 温度范围的变温发射谱。图 5(e)、(f) 对比了 Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> 和 Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (x=0, 0.5, 1.0, 1.5) 的荧光强度随温度的变化趋势。由图可知 LuAG 基质本身的热稳定性极佳,在 80 ~ 540 K 范围内,其荧光强度并无明显变化;低浓度 Ga<sup>3+</sup> (x = 0.5) 掺杂的样品的热稳定性优异,在 540 K 时的发射强度相对于室温时仅下降了 2%。而掺杂浓度同样为 x = 0.5 的 Sc<sup>3+</sup> 掺杂的样品,其荧光强度在温度为 350 K 时便开始随温度升高明显下降;当温度为 540 K 时,其强度仅剩 58%。由于石榴石材料的热稳定性受材料的刚性结构影响,

在基质材料中掺杂其他离子会使晶格产生畸变,当温度升高时,这些缺陷会导致严重的无辐射跃迁<sup>[11]</sup>。而 Sc<sup>3+</sup> 离子半径较大且只有六配位环境,使得主体晶格膨胀、畸变更严重,对发光中心周围环境改变较大,降低了 LuAG:Ce<sup>3+</sup> 基质的刚性结构,使其热稳定性大幅降低。出于同样的原因, Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> 和 Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>12</sub> 两个系列的陶瓷的热稳定性均随着掺杂量 x 的增大而显著下降。当两种稀土离子的掺杂浓度继续升高,两者的热稳定性都出现大幅下降,温度在 540 K 时,两种样品的发射强度仅为最大值的 25%。

### 3.3 封装后陶瓷的发光性能

图 6(a)、(c) 分别为 Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) 和 Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) 样品在功率为 3 W 的 450 nm 蓝光芯片激发下的发射谱。从图中可以看出所有样品都能将蓝光完全吸收,同时光谱产生了不同程度的蓝移。图 6(b)、(d) 为相应的色坐标图,详细的色坐标位置见表 1。由 CIE 坐标图可以

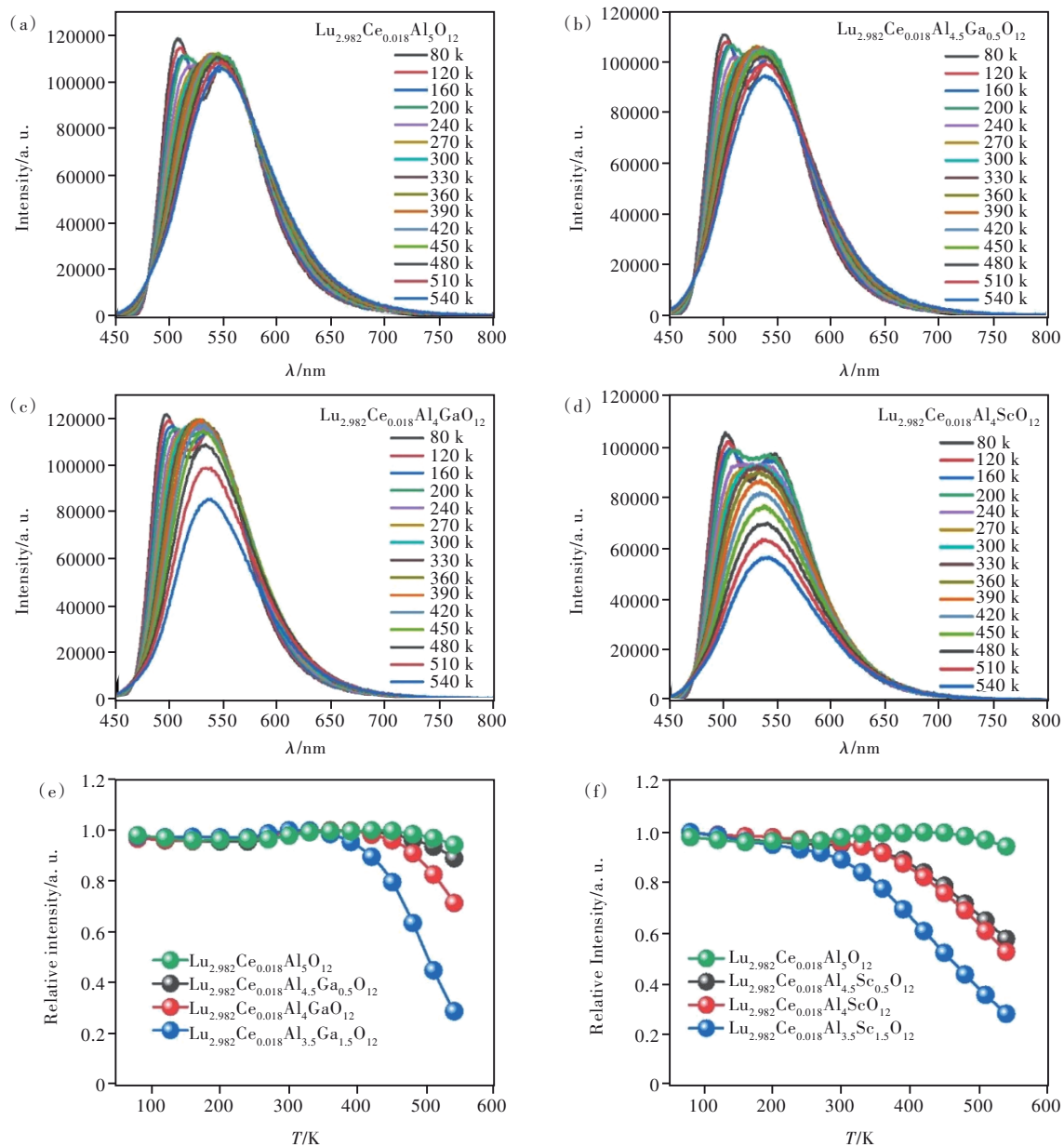


图5  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (a)、 $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{12}$  (b)、 $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_4\text{GaO}_{12}$  (c)、 $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_4\text{ScO}_{12}$  (d) 在 80~540 K 温度范围的变温发射谱(激发波长为 450 nm);  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  (e) 和  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$  (f) 变温发射的相对强度变化。  
Fig.5 Temperature-dependent PL spectra of  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{12}$  (b),  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_4\text{GaO}_{12}$  (c) and  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_4\text{ScO}_{12}$  (d). Normalized temperature-dependence PL intensities of  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  (e) and  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$  (f).

明显地看出,随着掺杂浓度的提高, $x$  值越来越小, $y$  值则先增后减。插图为 LED 性能测试实拍图,低浓度掺杂的样品与商业蓝光芯片结合可以获得高质量绿光。

将基于系列  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  和  $\text{Lu}_{2.982}\text{Ce}_{0.018}\text{Al}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$  陶瓷得到的 LED 器件的光电性能总结于表 1。表中总结了  $x=0, 0.5, 1.0$  不同掺杂样品,可以观察到,掺杂  $\text{Sc}^{3+}$  和  $\text{Ga}^{3+}$  的陶瓷在 3 W 的 LED 芯片泵浦下,光通量、发光效率都

呈现明显下降趋势。 $\text{Ga}^{3+}$  掺杂的样品略微优于  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂样品,这是因为  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂后的陶瓷热稳定性减弱,导致陶瓷在蓝光芯片激发下的热积累比较严重,产生热猝灭,同时前面提到的量子产率降低也有较大影响。两个系列陶瓷的相关色温都随掺杂浓度的升高而增加,符合样品发光从黄绿色到绿色转变的规律,色坐标也相应地向绿光部分移动。而色纯度随着掺杂浓度的增加展现不同程度的减弱。

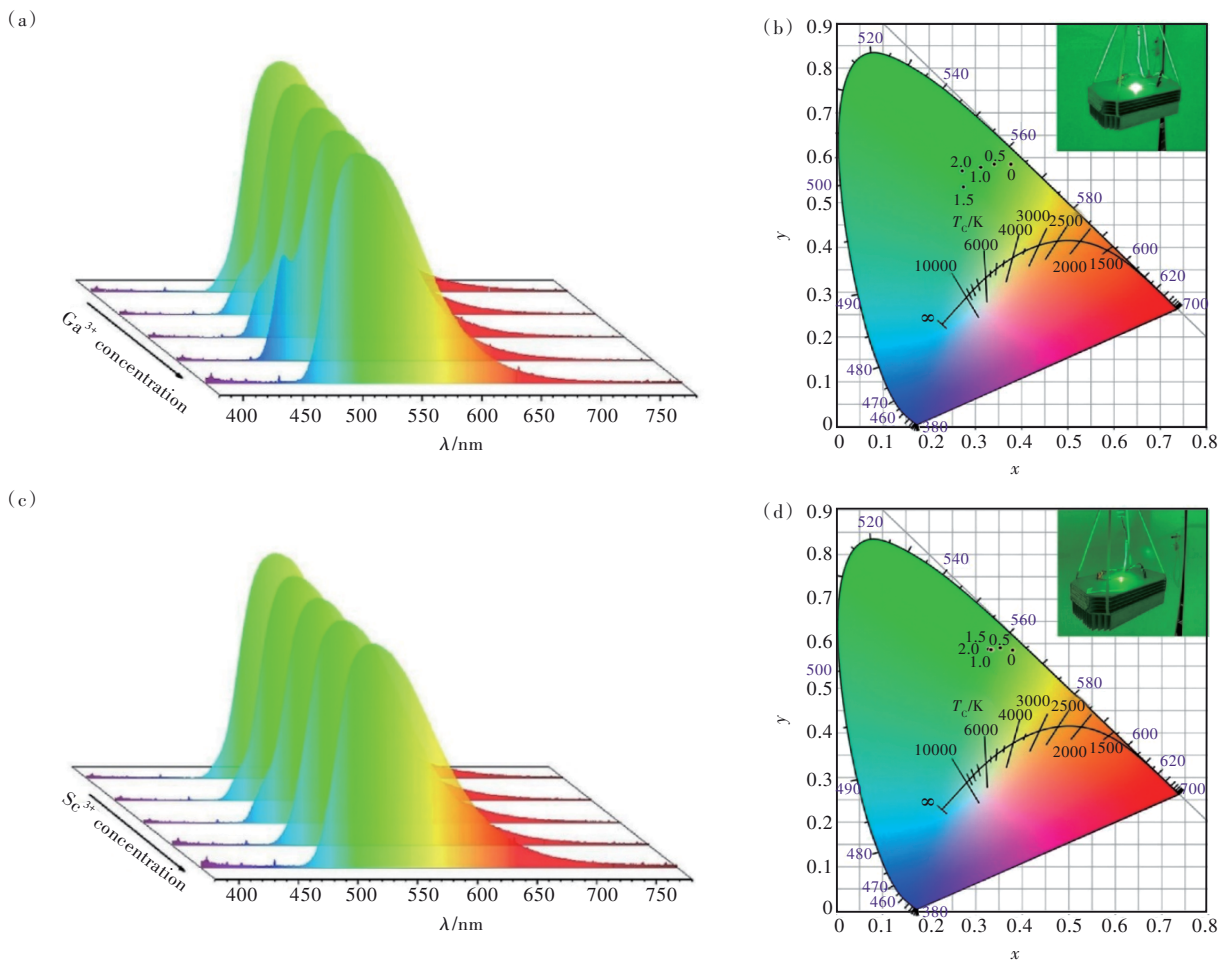


图 6 掺杂不同浓度 Ga<sup>3+</sup>(a)和 Sc<sup>3+</sup>(c)的样品与蓝光芯片结合封装后的发射光谱;掺杂不同浓度 Ga<sup>3+</sup>(b)和 Sc<sup>3+</sup>(d)的样品色坐标图,插图为封装测试图片。

Fig.6 The measured PL spectrum of the constructed Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (a) and Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>5-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (c) TCs based green LED. Color coordinate of samples doped with different concentrations of Ga<sup>3+</sup>(b) and Sc<sup>3+</sup>(d)<sup>+</sup>.

表 1 不同掺杂的 LuAG 陶瓷在 450 nm 蓝光 LED 激发下的发光特性

Tab. 1 Luminescence properties of LuAG ceramics with various doping contents under 450 nm blue light excitation and 3 W pump power

| 陶瓷样品  | 光通量/lm | 光效/(lm·W <sup>-1</sup> ) | 色温/K  | 色坐标            | 色纯度   |
|---|--------|--------------------------|-------|----------------|-------|
| Lu <sub>2.982</sub> Ce <sub>0.018</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>                     | 177.5  | 58.98                    | 4 793 | (0.379, 0.587) | 90.2% |
| Lu <sub>2.982</sub> Ce <sub>0.018</sub> Al <sub>4.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> O <sub>12</sub> | 164.49 | 54.98                    | 5 193 | (0.353, 0.590) | 84%   |
| Lu <sub>2.982</sub> Ce <sub>0.018</sub> Al <sub>4</sub> GaO <sub>12</sub>                   | 162.48 | 54.65                    | 5 469 | (0.336, 0.587) | 77.8% |
| Lu <sub>2.982</sub> Ce <sub>0.018</sub> Al <sub>4.5</sub> Sc <sub>0.5</sub> O <sub>12</sub> | 169.09 | 53.20                    | 5 383 | (0.342, 0.589) | 80.1% |
| Lu <sub>2.982</sub> Ce <sub>0.018</sub> Al <sub>4</sub> ScO <sub>12</sub>                   | 155.87 | 51.81                    | 5 888 | (0.312, 0.579) | 68.3% |

## 4 结 论

本文通过高温固相反应制备了一系列透明荧光陶瓷,通过对 Ga<sup>3+</sup>/Sc<sup>3+</sup>掺杂浓度的调控,在 450 nm 蓝光芯片激发下可实现 508~535 nm 光谱调谐。对于 LuAG:Ce<sup>3+</sup>基质材料而言,在 Al<sup>3+</sup>格位引入少量的 Ga<sup>3+</sup>、Sc<sup>3+</sup>,既能提升陶瓷

样品的透过率,又能获得较好的蓝移效果。高浓度掺杂的样品对基质材料的结构造成了不同程度的影响,使得其热稳定性能、发光效率、量子效率都有不同程度的减弱。性能最佳的样品为 Lu<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.018</sub>Al<sub>4.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub>,其热稳定性与基质材料不相上下,发射谱有明显的蓝移,发射光谱在 525 nm 绿光波段,可用于绿光



应用。本文对  $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$  在 LuAG 中的掺杂进行了系统的对比研究, 在 LuAG 掺杂研究中具有一定的参考意义。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220248>。

### 参 考 文 献:

- [ 1 ] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart [J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1274-1278.
- [ 2 ] PUST P, SCHMIDT P J, SCHNICK W. A revolution in lighting [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(5): 454-458.
- [ 3 ] KIM Y H, VISWANATH N S M, UNITHRATTIL S, *et al.* Review—phosphor plates for high-power LED applications: challenges and opportunities toward perfect lighting [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017, 7(1): R3134-R3147.
- [ 4 ] RAUKAS M, KELSO J, ZHENG Y, *et al.* Ceramic phosphors for light conversion in LEDs [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, 2(2): R3168-R3176.
- [ 5 ] LI H L, LIU X J, HUANG L P. Fabrication of transparent cerium-doped lutetium aluminum garnet (LuAG:Ce) ceramics by a solid-state reaction method [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88(11): 3226-3228.
- [ 6 ] NAKAMURA S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes [J]. *Science*, 1998, 281(5379): 956-961.
- [ 7 ] PATTISON M, HANSEN M, BARDSLEY N, *et al.* 2019 lighting R&D opportunities [R]. *Energy Efficiency and Renewable Energy*, 2020.
- [ 8 ] CHEN D Q, XIANG W D, LIANG X J, *et al.* Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes—a review [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, 35(3): 859-869.
- [ 9 ] 李江, 李万圆, 刘欣, 等. 固态照明/显示用荧光陶瓷研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 580-604.  
LI J, LI W Y, LIU X, *et al.* Research progress on phosphor ceramics for solid-state lighting/display [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 580-604. (in Chinese)
- [ 10 ] 李万元, 张琳, 毛建, 等. 高亮度  $\beta$ -sialon:Eu<sup>2+</sup>绿色荧光粉的合成及其在高色域白光LED上的应用 [J]. *功能材料*, 2018, 49(1): 1167-1172.  
LI W Y, ZHANG L, MAO J, *et al.* Synthesis of the highly efficient  $\beta$ -sialon:Eu<sup>2+</sup> green phosphor and its application in wide-color gamut white LEDs [J]. *J. Funct. Mater.*, 2018, 49(1): 1167-1172. (in Chinese)
- [ 11 ] DING H, LIU Z H, HU P, *et al.* High efficiency green-emitting LuAG:Ce ceramic phosphors for laser diode lighting [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(8): 2002141-1-8.
- [ 12 ] ZHANG Q, ZHENG R L, DING J Y, *et al.* Excellent luminous efficiency and high thermal stability of glass-in-LuAG ceramic for laser-diode-pumped green-emitting phosphor [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 43(15): 3566-3569.
- [ 13 ] MA Y L, ZHANG L, ZHOU T Y, *et al.* High quantum efficiency Ce:(Lu, Y)<sub>3</sub>(Al, Sc)<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics with excellent thermal stability for high-power white LEDs/LDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(46): 16427-16435.
- [ 14 ] KHANIN V, VENEVTSEV I, CHERNENKO K, *et al.* Exciton interaction with Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>4+</sup> ions in (LuGd)<sub>3</sub>(Ga, Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics [J]. *J. Lumin.*, 2021, 237: 118150-1-6.
- [ 15 ] KHANIN V, VENEVTSEV I, CHERNENKO K, *et al.* Variation of the conduction band edge of (Lu, Gd)<sub>3</sub>(Ga, Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce garnets studied by thermally stimulated luminescence [J]. *J. Lumin.*, 2019, 211: 48-53.
- [ 16 ] MORI M, XU J, OKADA G, *et al.* Comparative study of optical and scintillation properties of Ce:YAGG, Ce:GAGG and Ce:LuAGG transparent ceramics [J]. *J. Ceram. Soc. Japan*, 2016, 124(5): 569-573.
- [ 17 ] BONNET L, BOULESTEIX R, MAÎTRE A, *et al.* Manufacturing issues and optical properties of rare-earth (Y, Lu, Sc, Nd) aluminate garnets composite transparent ceramics [J]. *Opt. Mater.*, 2015, 50: 2-10.
- [ 18 ] XIA Z G, MEIJERINK A. Ce<sup>3+</sup>-doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(1): 275-999.
- [ 19 ] CHEN X Q, QIN H M, ZHANG Y, *et al.* Fabrication of cerium-doped nonstoichiometric (Ce, Lu, Gd)<sub>3+δ</sub>(Ga, Al)<sub>5-δ</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics [J]. *J. Rare Earths*, 2015, 33(8): 863-866.
- [ 20 ] CHEN X P, LIU X, FENG Y G, *et al.* Microstructure evolution in two-step-sintering process toward transparent Ce:(Y, Gd)<sub>3</sub>(Ga, Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> scintillation ceramics [J]. *J. Alloys Compds.*, 2020, 846: 156377-1-16.
- [ 21 ] HUA H, FENG S W, OUYANG Z Y, *et al.* YAGG:Ce transparent ceramics with high luminous efficiency for solid-state

- lighting application [J]. *J. Adv. Ceram.*, 2019, 8(3): 389-398.
- [ 22 ] AHRENS L H. The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1952, 2(3): 155-169.
- [ 23 ] WANG W, JIANG B X, FENG T, *et al.* Broadening emission band of  $\text{Yb}:\text{LuScO}_3$  transparent ceramics for ultrashort pulse laser [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104(11): 6064-6073.
- [ 24 ] DORENBOS P. 5d-level energies of  $\text{Ce}^{3+}$  and the crystalline environment. II. Chloride, bromide, and iodide compounds [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62(23): 15650-1-10.
- [ 25 ] FENG T, SHI J L, JIN X G, *et al.* Effect of Sc substitution for Al on the optical properties of transparent  $\text{Ce}:\text{YSAG}$  ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, 91(7): 2394-2397.
- [ 26 ] UEDA J, TANABE S, NAKANISHI T. Analysis of  $\text{Ce}^{3+}$  luminescence quenching in solid solutions between  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  by temperature dependence of photoconductivity measurement [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 110(5): 053102-1-6.
- [ 27 ] LING J R, XU W T, YANG J, *et al.* The effect of  $\text{Lu}^{3+}$  doping upon  $\text{YAG}:\text{Ce}$  phosphor ceramics for high-power white LEDs [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021, 41(12): 5967-5976.



周泽华(1995-),男,江西南昌人,硕士研究生,2019年于南昌大学获得学士学位,主要从事荧光陶瓷的研究。  
E-mail: zhouzehua@fjirsm.ac.cn



郭旺(1979-),男,安徽淮南人,博士,研究员,2017年于中国人民大学获得博士学位,主要从事激光透明陶瓷、荧光陶瓷、LED/LD封装、稀土氧化物红外窗口陶瓷的研究。  
E-mail: guowang@fjirsm.ac.cn



黄集权(1980-),男,福建漳州人,博士,研究员,2011年于中国科学院获得博士学位,主要从事光催化材料及LED荧光材料的研究。  
E-mail: hjq@fjirsm.ac.cn