

Ce³⁺-Eu³⁺共掺 Y₃Al₅O₁₂透明陶瓷荧光性能

肖煌盛^{1,2}, 林雨晴^{1,2}, 邓志强^{1,4}, 杨玉娟^{1,5}, 陈 剑¹, 邓种华¹, 黄集权¹, 郭 旺^{1,3}

(1. 中国科学院福建物质结构研究所, 光电材料化学与物理重点实验室, 福州 350002;
2. 福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007; 3. 福建省光电信息科技创新实验室, 福州 350108;
4. 福州大学化学学院, 福州 350002; 5. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘 要: Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺(YAG:Ce³⁺)发射谱中红光成分的不足导致了白光 LED 色温偏高且显色性较差, 一种解决方案是引入能发射红光的激活离子与 Ce³⁺共掺杂以使 YAG:Ce³⁺发射谱红移。本工作报道了 Ce³⁺-Eu³⁺共掺 Y₃Al₅O₁₂(YAG:Ce³⁺/Eu³⁺)透明陶瓷的制备、结构和荧光性能。该材料体系在 Eu 含量高达 25%时仍保持纯石榴石相结构, 且 Eu³⁺的荧光猝灭浓度高达 9%左右, 比 Pr³⁺和 Sm³⁺等离子更适合作为 YAG 的红光发射激活剂。YAG:Ce³⁺/Eu³⁺透明陶瓷在蓝光(如 442 和 466 nm)激发下的 Ce³⁺荧光发射随着 Eu 含量的增加而急剧下降, 但在紫外光(363 nm)激发下 Ce³⁺的荧光衰减在一定程度上可被 Eu³⁺发射的增强所弥补, 从而可以在保持较强荧光发射的同时使 YAG:Ce³⁺的发射光谱逐步红移到橙红光区。YAG:Ce³⁺/Eu³⁺透明陶瓷能够强烈吸收 380~405 nm 的近紫外光并将之高效转化为红光, 且荧光光谱热稳定性优异, 适合作为近紫外 LED 芯片激发的红光发射荧光材料。同时, 荧光发射强度及发射谱中的不同发射峰的强度比值均随温度线性变化, 在荧光温度计领域具有潜在的应用前景。

关键词: 铈铕共掺钇铝石榴石透明陶瓷; 荧光性能; 热猝灭

中图分类号: O611 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0783-11

网络出版时间: 2024-02-06



白光 LED 具有高亮度、低耗能、长寿命和对环境无污染等优点, 已经广泛应用于照明和显示等领域^[1-5]。白光 LED 的制备通常是基于补色混光的原理, 即采用 GaN 基蓝光 LED 芯片激发 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺(YAG:Ce³⁺)黄色荧光粉的方式合成白光。其优点是流明效率高, 不足之处在于其光谱中红光成分不足、显色性较差、色温偏高^[6-8]。目前, 产业界普遍采用的改进策略是添加红色荧光粉^[9-10], 该方案简单有效, 但容易出现一致性差、色温随角度变化的问题。除此之外, 还有 2 种潜在的解决方案受到广泛的关注: 一种是通过调整石榴石的成份影响其晶格畸变、晶体场分裂和电子云重排效应, 从而使 YAG:Ce³⁺的发射谱红移^[11], 比如, Gd³⁺和 Tb³⁺对 Y³⁺的取代可以使发射谱红移 20 nm 左右^[12], 但同时也会导致荧光热猝灭的加剧和量子效率(QE)的下降; 另一种方案是在 YAG:Ce³⁺中引入 Pr³⁺、Eu³⁺、

Sm³⁺、Mn²⁺、Mn⁴⁺和 Cr³⁺等激活离子增强红光发射^[13]。在 Y₃Al₅O₁₂ 等石榴石结构铝酸盐中, 具有 3d³/3d⁵ 电子结构的过渡族金属离子 Mn²⁺、Mn⁴⁺和 Cr³⁺的发射谱为几个能量较为接近的谱线叠加所形成的宽带, 其零声子线(ZPL)分别位于 600、660 nm 和 710 nm 左右^[14]; 而基于 f-f 跃迁的 Pr³⁺、Eu³⁺和 Sm³⁺的发射谱则为一系列分立的锐线谱, 其最强峰均位于 590~620 nm 之间的橙/红色光谱区^[15]。因此, 可以根据使用需求选择不同的激活离子进行共掺以增强 YAG:Ce³⁺发射谱中的红光部分。但是, 在 Y₃Al₅O₁₂ 等石榴石材料中, Mn²⁺、Mn⁴⁺和 Cr³⁺的荧光热猝灭较为严重, 在 100 °C 上就基本不发光^[16-17]。Pr³⁺、Eu³⁺和 Sm³⁺的荧光则具有很好的热稳定性, 但禁戒跃迁的特性决定了它们对近紫外/蓝光的吸收能力较弱且红光发射强度较低^[18]。因此, 只有提高它们的掺杂浓度才能够有效增加 YAG:Ce³⁺发射

收稿日期: 2023-08-29。 修订日期: 2023-09-20。

基金项目: 闽都创新实验室自主部署项目(2021ZZ113); 福建省引导性科技计划项目(2023H0044)。

第一作者: 肖煌盛(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 郭 旺(1979—), 男, 博士, 研究员;

黄集权(1980—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-08-29. Revised date: 2023-09-20.

First author: XIAO Huangsheng (1997—), male, Master candidate.

E-mail: xiaohuangsheng@fjirsm.ac.cn

Correspondent author: GUO Wang (1979—), male, Ph.D., Professor;

HUANG Jiquan (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: guowang@fjirsm.ac.cn; hjq@fjirsm.ac.cn

谱的红光部分。然而, Pr^{3+} 和 Sm^{3+} 在 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 中的掺杂浓度较低, 比如 Pr^{3+} 的浓度高于1%时就发生显著的浓度猝灭效应, 产生的红光发射强度很弱, 且 Ce^{3+} 的发射光谱因 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ 的能量传递而被显著削弱^[19]。相对于 Pr^{3+} 和 Sm^{3+} , Eu^{3+} 与 Y^{3+} 和 Gd^{3+} 的离子半径较为接近, 有利于提高掺杂浓度和降低荧光猝灭, 因此可以通过提高掺杂浓度的方法提高光吸收能力和荧光发射强度。近期, 发现 Eu^{3+} 在 Y_2O_3 和 $(\text{Y}, \text{Sc})_2\text{O}_3$ 等稀土倍半氧化物陶瓷中的猝灭浓度可高达15%左右(QE维持在80%左右)^[20], 在YAG透明陶瓷中的猝灭浓度也高达10%左右。而且, 在上述倍半氧化物和YAG基体中, Eu^{3+} 的荧光性能强烈依赖于基体材料的结晶度和形貌。比如, 相对于1500~1600℃烧结的荧光粉, Eu^{3+} 在1700~1800℃烧结的透明陶瓷中的猝灭浓度、荧光强度和QE均得到大幅的提高。 Eu^{3+} 激活剂的另一个特点是它在360~420 nm波段存在着多个由 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_J$ ($J=2\sim6$), 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ 跃迁所引起的激发峰, 这些峰很密集且大多很强^[21], 从而构成了一个准连续分布的宽吸收峰。这意味着高掺 Eu^{3+} 的荧光材料可以高效吸收近紫外光并发射红光。近年来, 利用近紫外LED激发红蓝绿三色荧光粉的白光LED封装方式备受关注。因此认为 Ce^{3+} - Eu^{3+} 共掺是有效增加YAG: Ce^{3+} 透明陶瓷红光发射的潜在策略。

荧光透明陶瓷是大功率/高功率密度LED优选的光转换材料。大功率、大电流和高功率密度是LED器件的一个重要发展趋势。但随之而来的是高的发热量(工作温度可达200℃以上)。传统的LED封装中, 通常采用灌封胶(一般为环氧树脂或硅胶)将荧光粉固定在LED芯片上。灌封胶的导热性和耐热性都比较差。低热导率会导致热量蓄积和温度升高, 而高温则会加剧不耐热的灌封胶的老化、黄化和开裂, 并使LED芯片的发光效率下降, 从而导致器件性能的严重下降和使用寿命的大幅缩短^[22-24]。因此, 现阶段亟需开发出导热性和耐热性俱佳的荧光转换材料以替代传统的荧光粉混胶方案。前期研究表明: YAG: Ce^{3+} 荧光陶瓷的热导率约为10 W/(m·K), 远高于荧光粉混胶的0.1~0.4 W/(m·K); 利用荧光粉和荧光透明陶瓷封装的150 W光源的工作温度分别为66℃和216℃^[25]。可见, 相对于荧光粉, 透明陶瓷在导热性和热稳定性等方面都更具优势。目前, 发射绿光的 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (LuAG: Ce^{3+})和发射黄光的YAG: Ce^{3+} 透明陶瓷均已被成功开发并产业化应

用, 而红光发射的荧光陶瓷尚未完成商业上可行的技术开发。这是因为目前商用的红粉, 包括氮化物(如 $\text{MAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$; $\text{M}=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba ^[26-27])和氟化物(如 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$)^[28]等, 均很难被制备成透明或半透明陶瓷。因此, 开发红光透明陶瓷或增强YAG: Ce^{3+} 透明陶瓷的红光发射, 已成为产业上的迫切需求。如前所述, Ce^{3+} - Eu^{3+} 共掺有望增强YAG: Ce^{3+} 透明陶瓷荧光谱中的红光部分, 在大功率/高功率密度LED中具有潜在的应用价值。

在本研究中, 制备了 Ce^{3+} - Eu^{3+} 共掺(YAG: $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$)透明陶瓷, 并研究了 Eu^{3+} 掺杂对YAG: Ce^{3+} 透明陶瓷的结构、形貌、光学透过率和荧光性能的影响。发现YAG: $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 透明陶瓷发射光谱的红移程度和发光强度均明显依赖于 Eu^{3+} 浓度和激发波长, 且具有很高的 Eu^{3+} 猝灭浓度和很好的温度稳定性等优点。

1 实验

1.1 样品制备

采用传统的高温固相反应合成了 $\text{Ce}_{0.01}\text{Y}_{2.99-x}\text{Eu}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.75$, 即Eu含量为0%~25%, 摩尔分数)荧光陶瓷。以高纯的商业粉体 Y_2O_3 (99.9%, 江阴加华)、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.99%, 住友)、 CeO_2 (99.99%, 阿拉丁)、 Eu_2O_3 (99.99%, 阿拉丁)作为原料。按照化学计量比称量粉体, 加入到以无水乙醇作为球磨介质的球磨罐中, 并在其中添加作为烧结助剂的四乙氧基硅烷(TEOS, 99.99%, 阿法埃莎)和作为成型剂的油酸(99.99%, 阿法埃莎), 在行星式球磨机中球磨20 h使原料混合均匀。获得的浆料放置在80℃烘箱中干燥10 h, 然后进行研磨和过100目筛(筛孔尺寸为150 μm)。将所得细粉在5~10 MPa单轴压力下制成直径为20 mm的圆片, 并通过200 MPa冷等静压制制成致密度较高的素坯。素坯在通氧气的马弗炉中800℃煅烧10 h去除有机物后, 放入真空烧结炉中在真空(3.0×10^{-3} Pa)和高温(1600~1700℃)条件下烧结10 h。烧结后的样品在氧气气氛中1400℃退火10 h。最后, 所有的样品经过机械减薄和双面抛光, 制备成厚度为1 mm的陶瓷片, 以供后续结构和性能表征。

1.2 样品表征

用Mini Flex600型X射线粉末衍射仪分析陶瓷的物相组成, 测试条件: Cu靶, 扫描范围为 $10^\circ \sim 85^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$, 扫描步长为 0.02° 。用FlexSEM 1000 (SU1000)型扫描电子显微镜对陶瓷

的形貌进行观察。用 Xplore Compact 型电致冷能谱仪(EDS)测试陶瓷的元素分布。通过计算 SEM 中至少 200 粒晶粒的直径,得到了晶粒尺寸大小和平均晶粒尺寸。用 Lambda950 型紫外可见近红外(UV-VIS-NIR)分光光度计测量了陶瓷的光学透过率。用 FLS1 000 型荧光光谱仪测试陶瓷的激发和发射光谱,并通过仪器配备的 TAP02 变温控制元件测试陶瓷的变温荧光光谱,以氙灯为激发源。

2 结果与讨论

图 1 给出了 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 陶瓷的照片和 XRD 谱。由图 1 可见,所有衍射峰均可归属于立方 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 石榴石结构(JCPDS 79-1891),其空间群为 $Ia\bar{3}d$ 。随着 Eu 含量从 0% ($\text{Y}_{2.99}\text{Ce}_{0.01}\text{Al}_5\text{O}_{12}$)逐步增加到 25% ($\text{Y}_{2.24}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.75}\text{Al}_5\text{O}_{12}$),除了由于 Eu^{3+} 替代 Y^{3+} 所引起的 XRD 峰位向小角度轻微偏移之外,

并没有出现衍射峰的增加或减少,说明 Eu 成功进入到 YAG 晶格中。类似地,1700 °C 烧结的样品也是纯石榴石相结构。陶瓷样品的相纯度可以进一步被 EDS 分析所证实。以 Eu 含量为 9% ($\text{Y}_{2.72}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.27}\text{Al}_5\text{O}_{12}$)的陶瓷为例,如图 2 所示,Y、Eu 和 Al 等元素均呈均匀分布状态,未出现区域偏析/浓度起伏,这排除了第二相或浓度梯度的可能性。但需要注意的是,对于 1700 °C 烧结的样品,陶瓷的透明度基本较高,但当 Eu 含量达到 15%及以上时,陶瓷出现明显的过烧开裂和组织化现象,且随着 Eu 含量的增加而变得更加严重。而 1600 °C 烧结的样品,由于烧结温度较低,不存在过烧现象,但陶瓷的透过率相差较大,有的样品高度透明,有的样品基本不透明。考虑到陶瓷致密度/透过率对荧光性能尤其荧光强度的影响,以下只对 1700 °C 烧结的 Eu 含量为 0~13%的样品进行研究。

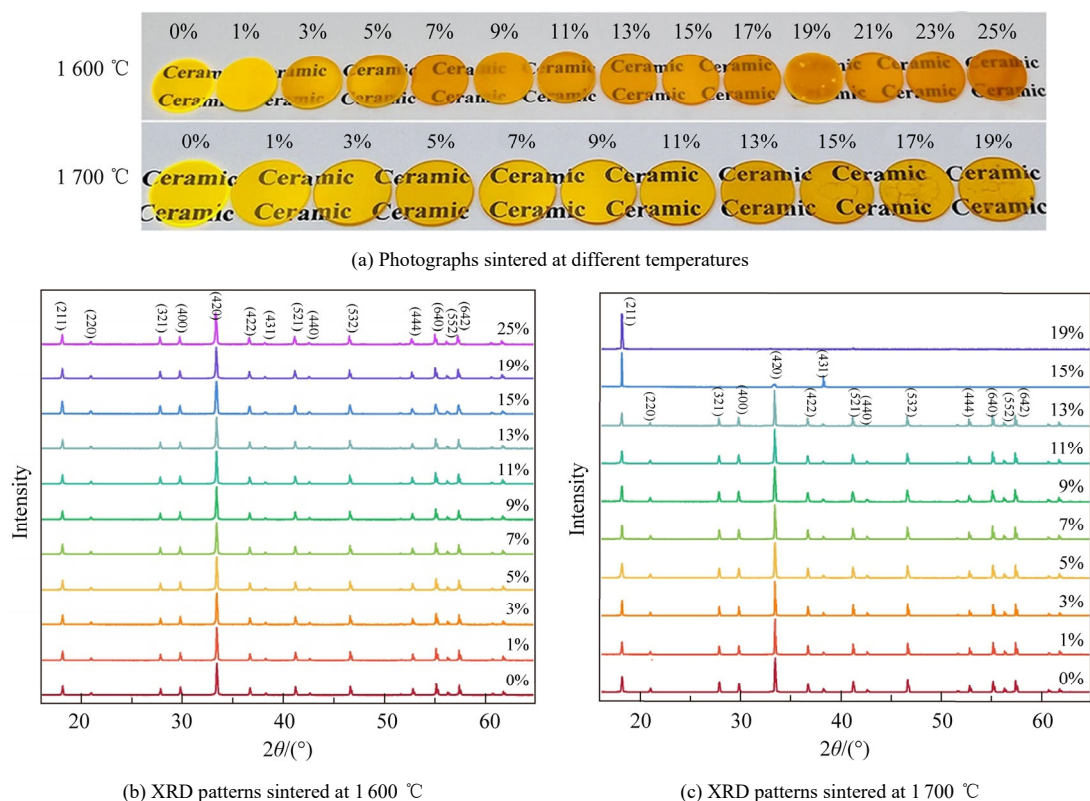


图 1 不同 Eu^{3+} 含量的 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 陶瓷照片和 XRD 谱

Fig. 1 Photographs and XRD patterns of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ceramics with different Eu^{3+} contents (mole fraction) sintered at different temperatures for 10 h

图 3 给出了 1700 °C 烧结的部分代表性 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 透明陶瓷的 SEM 照片。由图 3 可见,当 Eu 含量低于 13% 时,陶瓷晶粒尺寸分布范围较窄,且陶瓷整体上比较致密,但局部区域也零星散布着一些孔隙,而且这些孔隙大多出现在

晶粒内部。考虑到 1600 °C 烧结的陶瓷的孔隙以分布在晶界处的微米孔为主,认为 1700 °C 烧结的陶瓷的晶内孔隙的形成主要是因为:在相邻晶粒通过相互吞并长大的过程中,晶界处的气孔来不及被完全排除出去,从而被包裹在新形成的晶

粒内部, 形成密闭气孔。因此, 需要进一步优化陶瓷制备工艺, 以减少孔隙率、提高陶瓷的透明度。此外, 对于 Eu 含量为 1%、5%、7%、11% 和 13% 的样品, 其平均晶粒尺寸分别约为 4、5、7、8 μm 和 11 μm 。晶粒的长大主要是由于石榴石相的熔点降低所造成。 $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的熔点约为 1760 $^{\circ}\text{C}$ [29], 比 YAG 低近 200 $^{\circ}\text{C}$, 仅比陶瓷的烧

结温度(1700 $^{\circ}\text{C}$)高 60 $^{\circ}\text{C}$ 。因此, 引入 Eu 形成 $(\text{Eu}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 将导致熔点的降低, 从而引起晶粒的长大。对于 Eu 含量高达 15%~25% 的样品, 虽然仍保持纯石榴石相结构, 但样品过烧开裂、高度织构化(见图 1a)、晶粒异常长大到 300 μm 左右(见图 3f), 这表明这些样品的熔点在烧结温度(1700 $^{\circ}\text{C}$)附近, 明显低于 YAG 的熔点。

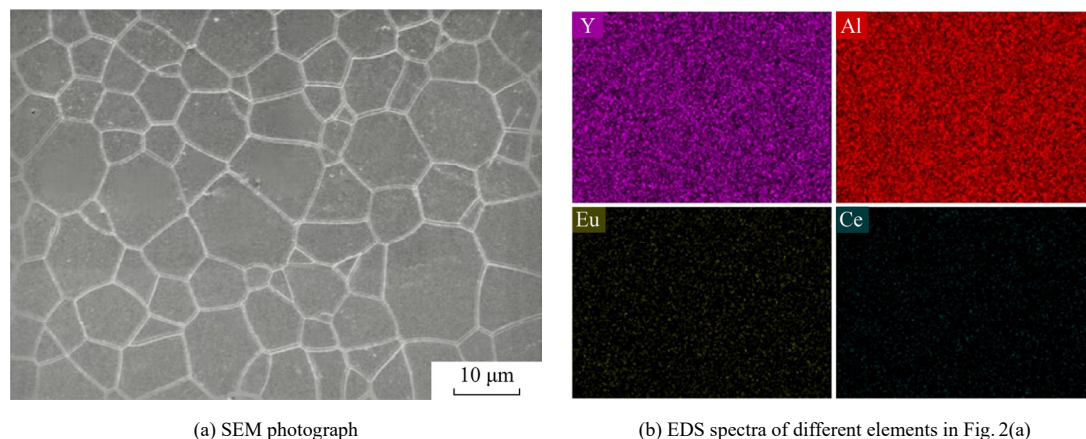


图 2 经 1700 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的 $\text{Y}_{2.72}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.27}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 陶瓷的 SEM 照片和 EDS 元素分布图

Fig. 2 SEM image and EDS mapping of $\text{Y}_{2.72}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.27}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramic obtained by sintering at 1700 $^{\circ}\text{C}$

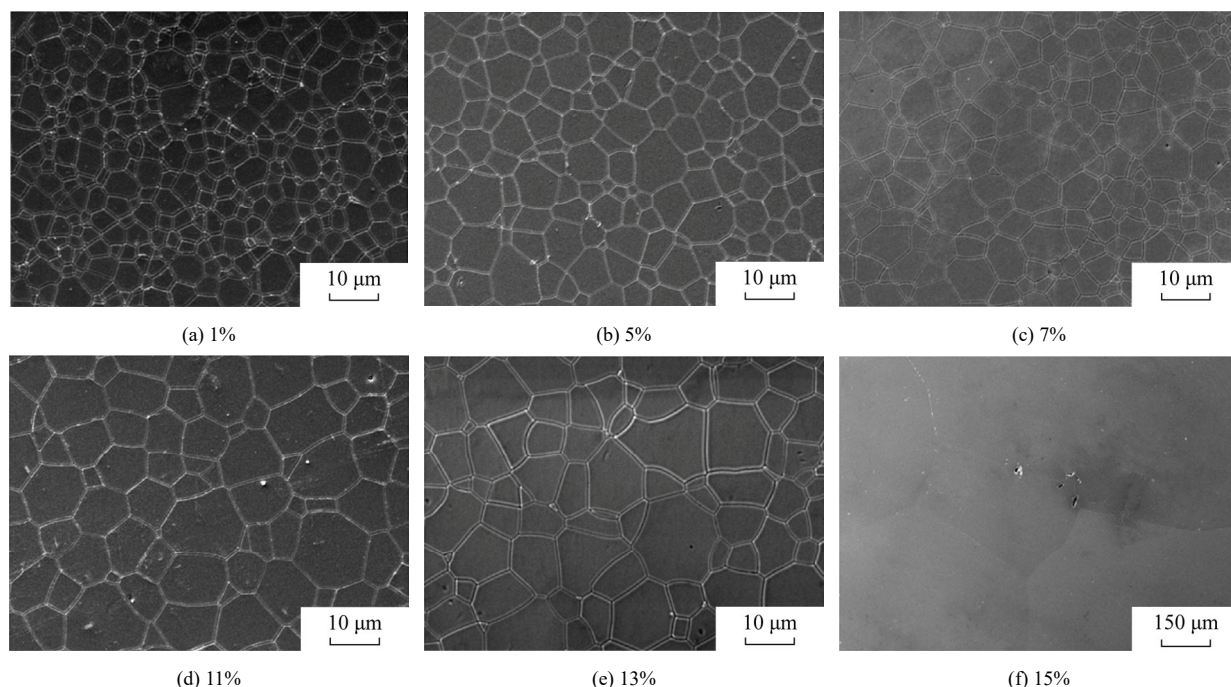
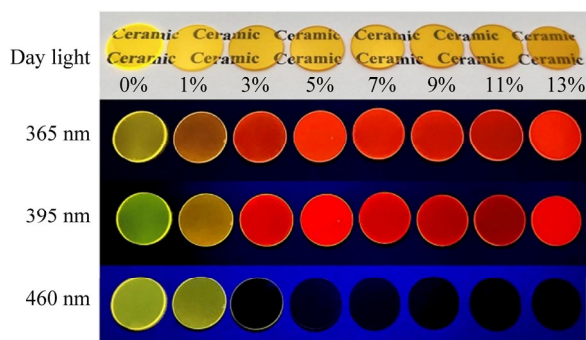


图 3 经 1700 $^{\circ}\text{C}$ 烧结不同 Eu 含量 YAG:Ce³⁺/Eu³⁺透明陶瓷的 SEM 照片

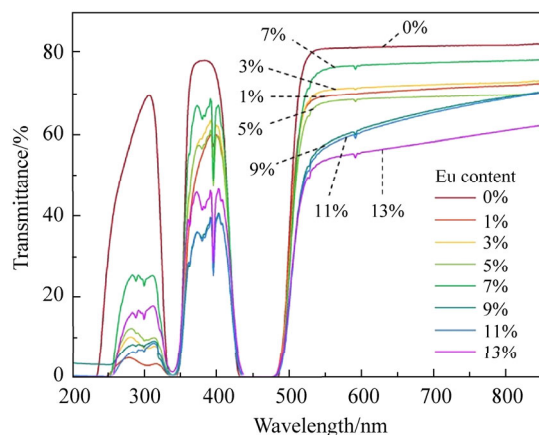
Fig. 3 SEM images of YAG:Ce³⁺/Eu³⁺ transparent ceramics with different Eu contents obtained by sintering at 1700 $^{\circ}\text{C}$

图 4 显示了 1700 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的 YAG:Ce³⁺/Eu³⁺ (Eu 含量为 0%~13%) 陶瓷的紫外-可见光-近红外透过谱及其在不同光源(日光灯和主波长分别为 365、395 nm 和 460 nm 的 LED 灯)照射下的照片。从图 4

可见, 陶瓷的透明度较高, 透过率都在 60% (@700 nm) 以上。所有样品均在 350 nm 和 450 nm 附近出现半高宽分别约为 35 nm 和 85 nm 的宽谱强吸收, 对应于 Ce³⁺ 的 4f 基态(²F_{5/2})到次低和最低 5d 能



(a) Photographs under different light sources

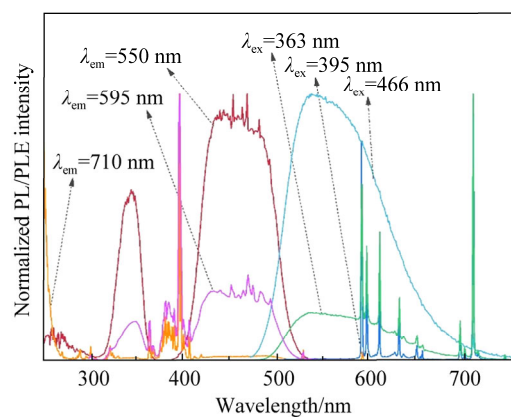


(b) UV-Vis-NIR transmission spectrum

图 4 YAG: Ce^{3+} / Eu^{3+} 透明陶瓷在不同光源照射下的照片和紫外-可见光-近红外透过谱Fig. 4 Photographs of the YAG: Ce^{3+} / Eu^{3+} transparent ceramics under various light sources and in-line UV-Vis-NIR transmission spectra

级($5d_2$ 和 $5d_1$)的特征跃迁^[30]。对于含有 Eu^{3+} 的样品, 在 285~305 nm、360~410 nm、约 527 nm 和约 591 nm 等波段(波长)处出现了一些基于 Eu^{3+} 的 f-f 跃迁的窄带吸收, 尤其是 395 nm 附近有多个较强的吸收峰, 且其强度随着 Eu 含量的增加而增强, 表明 YAG: Ce^{3+} / Eu^{3+} 体系有望成为近紫外 LED 激发的红光发射荧光材料。近年来, 近紫外 LED 结合红蓝绿三基色的 LED 封装策略因其出色的显色性能而备受关注, 但能高效转化紫外/近紫外光的荧光材料的开发仍存在很大的挑战^[31]。如图 4a 所示, 在紫外 (365 nm) 和近紫外 (395 nm) 光源照射下, 随着 Eu 含量的增大, YAG: Ce^{3+} / Eu^{3+} 陶瓷的发射光由黄色转变为橙红色, 且维持着较高的亮度, 这说明 Eu^{3+} 在这 2 个波长附近的光吸收较强且能有效转化为橙/红光发射。此外, 理论上, Eu^{3+} 在约 466 nm 处存在着从 $^7\text{F}_0$ 跃迁到 $^5\text{D}_2$ 的吸收峰^[32], 但该吸收峰被 Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow 5d_1$ 跃迁吸收带所掩盖。由于 Eu^{3+} 的 f-f 跃迁的强弱高度依赖于 Eu^{3+} 所处晶体场环境和基体材料的

结晶度等因素, 无法直接从透过谱判断该吸收的强度。用主波长为 460 nm 的 LED 灯(半高宽约为 15 nm)照射样品, 发现 YAG: Ce^{3+} 陶瓷发出强烈的黄光, 但随着 Eu 的引入及其含量的增多, 荧光强度迅速衰减乃至猝灭, 这说明了 Eu^{3+} 在 466 nm 附近的吸收很弱, 而且体系中发生了强烈的 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 能量传递, 但并未有效转化为红光发射。此外, 所有的样品在 200~280 nm 波段的吸收都很弱, 说明 Ce 主要以 Ce^{3+} 的形式存在, Ce^{4+} 的含量极低^[33]。类似地, 图 4b 中的所有吸收峰均可归属于 Ce^{3+} 和 Eu^{3+} , 并未发现其它的吸收带(峰), 同时, 在荧光谱(图 5 和图 6)中, 也未发现除了 Ce^{3+} 和 Eu^{3+} 的特征发射之外的发射峰, 这说明样品中几乎不存在 Eu^{2+} 。即在 YAG 陶瓷中, Ce 和 Eu 基本以 Ce^{3+} 和 Eu^{3+} 的形式存在。



PLE is photoluminescence excitation spectrum; PL is photoluminescence spectrum.

图 5 $\text{Y}_{2.96}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 透明陶瓷的激发发射谱
Fig. 5 Photoluminescence excitation and emission spectra of $\text{Y}_{2.96}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramic

图 5 为 Eu 含量为 1% 的 YAG: Ce^{3+} / Eu^{3+} ($\text{Y}_{2.96}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 透明陶瓷的激发和发射光谱。通过对比不同激发波长下的发射谱, 以及不同检测波长时的激发谱, 可知 Ce^{3+} 的激发谱主要是位于 320~370 nm 和 400~520 nm 的 2 个 $4f \rightarrow 5d$ 激发带, 其发射谱峰值位于 540 nm 左右, 覆盖 480~750 nm, 但以黄绿光波段为主; Eu^{3+} 的激发和发射谱则为一系列基于 f-f 跃迁的线状谱。其中, 激发谱主要包括从 $^7\text{F}_0$ 到 $^5\text{I}_6$ (289 nm)、 $^5\text{F}_4$ (300 nm)、 $^5\text{H}_7$ (321 nm)、 $^5\text{D}_4$ (363 nm)、 $^5\text{G}_{4,5,6}$ (367、375、377、380、384 nm 和 387 nm)、 $^5\text{L}_6$ (390、395、397、400 nm 和 406 nm)、 $^5\text{D}_3$ (418 nm) 和 $^5\text{D}_1$ (528 nm) 的跃迁以及 $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 跃迁 (591 nm)^[34], 最强吸收峰位于 395 nm 处, 且在该波长附近 (380~405 nm) 分布着多个激发峰, 说明该类

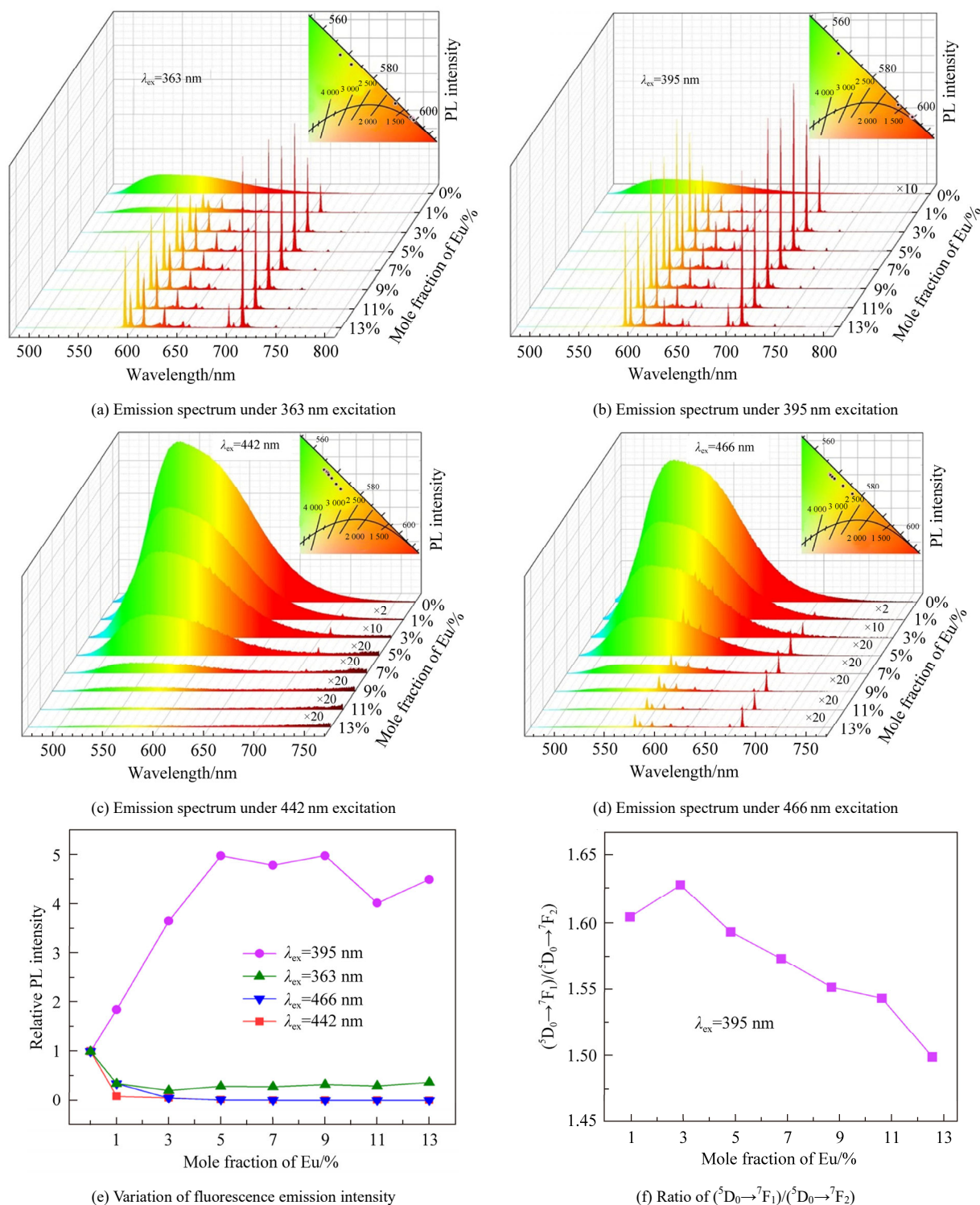


图6 YAG:Ce³⁺/Eu³⁺透明陶瓷的发射谱及荧光发射强度和 $(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ 比值随Eu含量变化曲线

Fig. 6 Emission spectra and fluorescence emission intensity of YAG:Ce³⁺/Eu³⁺ transparent ceramics and the ratio of $(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ change with Eu content

材料可以被近紫外LED芯片高效激发。Eu³⁺的发射谱主要为从 $^5D_0$ 到 ^7F_J 的跃迁,包括 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (591 nm和597 nm)、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610 nm和631 nm)、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (650 nm和655 nm)、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (696、701、710 nm和715 nm)和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ (744 nm)^[34],其中,最强的发

射峰依次为710 nm深红色光发射、591 nm橙光发射和610 nm红光发射。Eu³⁺占据反演对称中心格点时,发射峰主要是 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($\Delta J=1$)磁偶极跃迁,这是允许的跃迁,因此发射强度基本不受配位环境的影响^[35]; $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\Delta J=2$)则为超敏感的受迫电偶极

跃迁, 它的发射强度高度依赖于晶体场环境, 当 Eu^{3+} 处在无反演对称的格点时, 该跃迁将占主导地位^[36]。因此, 这 2 个跃迁的发射强度之比可用于衡量 Eu^{3+} 所处晶格位点的对称性^[37]。对于 $\text{Y}_{2.96}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)/(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) \approx 1.6$, 表明 Eu^{3+} 在 YAG 中的位点具有较高的反演对称性。

根据图 5 可知, 对于 $\text{Y}_{2.96}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 透明陶瓷, 当激发波长为 395 nm 时, 发射光谱主要由 Eu^{3+} 的发射峰组成, Ce^{3+} 的发射很弱; 激发波长为 466 nm 时正好相反, 发射光谱主要为 Ce^{3+} 的发射带, Eu^{3+} 由于在该波长处的吸收非常弱, 其发射强度也很低; 由于 Eu^{3+} 和 Ce^{3+} 均能有效吸收波长为 363 nm 左右的光子, 在 363 nm 激发下, Ce^{3+} 的宽发射谱和 Eu^{3+} 的线状发射峰均很明显。为了更好地研究 Eu^{3+} 含量对发射谱的影响, 研究了激发波长分别为 363、395、442 nm 和 466 nm 时的 YAG: $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 陶瓷的发射谱随 Eu 含量的变化, 如图 6 所示。当激发波长为 363 nm 和 466 nm 时, YAG: $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 的发射谱均同时包含 Ce^{3+} 和 Eu^{3+} 的发射峰, 相对于 466 nm 激发, 363 nm 激发的发射谱中 Ce^{3+} 的发射峰较弱而 Eu^{3+} 的发射峰强, 这是因为 Ce^{3+} 在 466 nm 的吸收比在 363 nm 处的强, 而 Eu^{3+} 则正好相反。当激发波长为 442 nm 时, 由于 Eu^{3+} 在该波长附近的吸收非常弱, 所有样品的发射谱均 Ce^{3+} 发射为主, Eu^{3+} 发射几乎可以忽略不计。而当激发波长为 395 nm 时, 由于 Ce^{3+} 的吸收和发射很微弱, 所有样品的发射谱以 Eu^{3+} 发射为主。可见, 通过改变激发波长, 可以改变 YAG: $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 发射谱中 Eu^{3+} 和 Ce^{3+} 的相对发射强度, 从而改变光谱形状和色坐标。亦即, YAG: $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 的发射谱和色坐标具有激发波长依赖性。这一特点具有潜在的应用价值。此外, 当激发波长为 442 nm 和 466 nm 时, 都是随着 Eu 含量的增加, Ce^{3+} 的发射峰迅速衰减, 而 Eu^{3+} 的发射较弱, 这造成了蓝光激发时发射强度随 Eu 含量的增加迅速衰减(见图 6e)。但紫外光(363 nm)激发时, Ce^{3+} 发射的衰减在一定程度上被 Eu^{3+} 发射的增强所弥补, 因而, 随 Eu 含量的变化(从 1% 到 13%), 荧光强度较强且变化不大(见图 6e)。Eu 含量为 1%~3% 的样品, 能够发射出较强烈的橙黄色光, 从而有效增加 YAG: Ce^{3+} 的红光成分, 在 LED 中具有一定的实用性。当激发波长为 395 nm 时, 发射谱以 Eu^{3+} 发射为主, 其发射强度随着 Eu 含量的增大而增加并在 Eu 含量在 5%~9% 时达到最大, 此后略有下降(见图 6e)。这说明了 Eu^{3+} 在 YAG: Ce^{3+} 陶瓷中的猝灭

浓度高达 9% 左右, 远高于 Pr^{3+} (约为 0.8%) 和 Sm^{3+} (约为 3%)。对于光吸收和发射来源于禁阻的 f-f 跃迁的稀土离子, 高的猝灭浓度有利于获得高荧光发射强度, 从而能够更好地满足 LED 应用的要求。另外, 如图 6f 所示, $(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)/(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ 的比值随着 Eu 含量的增加而有所下降, 表明 Eu 的引入会加剧石榴石相的晶格畸变, 在一定程度上破坏 $[\text{YO}_8]$ 的对称性。

和浓度猝灭一样, 温度猝灭特性也是评价荧光材料的关键因素之一。由于 LED 器件的工作温度可达 150~200 °C 甚至更高, 因此, 荧光谱的温度稳定性在很大程度上决定了 LED 器件的亮度和颜色稳定性。以 Eu 含量为 1% 和 9% 的样品($\text{Y}_{2.96}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Y}_{2.72}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.27}\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 为代表, 评价了 YAG: $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 透明陶瓷在 395 nm 激发下的发射谱的温度稳定性, 如图 7 所示。无论 Eu 的含量是低(如 1%)还是高(如 9%), Eu^{3+} 的发射峰的位置均不随温度变化。在室温(300 K)时, $\text{Y}_{2.96}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的 395 nm 激发的发射谱由占主导的 Eu^{3+} 发射和较弱的 Ce^{3+} 发射组成, 因此其色坐标位于橙光区域, 并从 300 K 时的(0.568, 0.416)轻微蓝移到 550 K 时的(0.539, 0.444)。 $\text{Y}_{2.72}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.27}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的 395 nm 激发的发射谱中几乎不含有 Ce^{3+} 发射, 其 300 K 时的色坐标为(0.619, 0.379), 位于红光(偏橙)区域, 且几乎不随温度变化。可见, YAG: $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 透明陶瓷在 395 nm 激发下的发射谱的色坐标具有很好的温度稳定性。随着温度的提高, 非辐射跃迁增强, 发射强度也不断下降, Eu 含量较低的 $\text{Y}_{2.96}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和较高的 $\text{Y}_{2.72}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.27}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 在温度高达 575 K 时的荧光强度分别为室温(300 K)时的 83% 和 61%, 在常规 LED 的正常工作温度(约为 425 K)时更是保持了室温时的 92% 和 81% 的强度, 这显示了 YAG: $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 透明陶瓷的荧光强度具有优异的温度稳定性。荧光热猝灭可用 Arrhenius 方程描述^[38]:

$$I_T = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (1)$$

式中: I_0 为初始荧光强度; I_T 为温度 T 下的荧光强度; ΔE 为热猝灭活化能; A 为常数; k_B 为 Boltzmann 常数。利用式(1)对实验数据的拟合(见图 7c 中的虚线), 可得 $\text{Y}_{2.96}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Y}_{2.72}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.27}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的 ΔE 分别为 0.121 eV 和 0.109 eV。实际上, 从图 7c 可见, $\text{Y}_{2.96}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Y}_{2.72}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.27}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的荧光强度与温度成正比, 其线性拟合

(图 7c 中实线)的 R^2 分别高达 0.989 和 0.996, 斜率分别为 $-0.000\ 5693$ 和 $-0.001\ 43$ 。此外, 用于衡量配位环境对称性的 $(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ 的比值也随温度线性变化, 从 300 K 时的 1.461 逐渐下降到 575 K 时的 1.157(见图 7d), 说明温度的提高破坏了 Eu^{3+} (以及 Y^{3+} 和 Ce^{3+}) 所处晶格位点的对称性。类似地, $(^5D_0 \rightarrow ^7F_4)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ 和 $(^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2})/(^5D_0 \rightarrow ^7F_4)$ 的比值也都与温度成线性关系。其中: $(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ 与 T 和 $(^5D_0 \rightarrow ^7F_4)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ 与 T 的线性拟合的斜率分别为 $-0.001\ 07$ 和 $-0.001\ 09$, 几乎完全一样, 说

明随着温度的升高, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 的发射强度保持相对不变, 而 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁的发射强度相对于它们则不断增强。这也导致了 $(^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2})/(^5D_0 \rightarrow ^7F_4)$ 的比值随温度的升高而增大, 其线性拟合的斜率为 $0.000\ 732$ 。综上, 相对荧光强度 I_T/I_0 , 以及 Eu^{3+} 从 $^5D_0$ 到不同 ^7F_J 的跃迁发射强度比值 $(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ 、 $(^5D_0 \rightarrow ^7F_4)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ 和 $(^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2})/(^5D_0 \rightarrow ^7F_4)$, 均随温度线性变化, 这些特点可用于制作荧光温度计, 这也是 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 透明陶瓷的潜在应用之一。

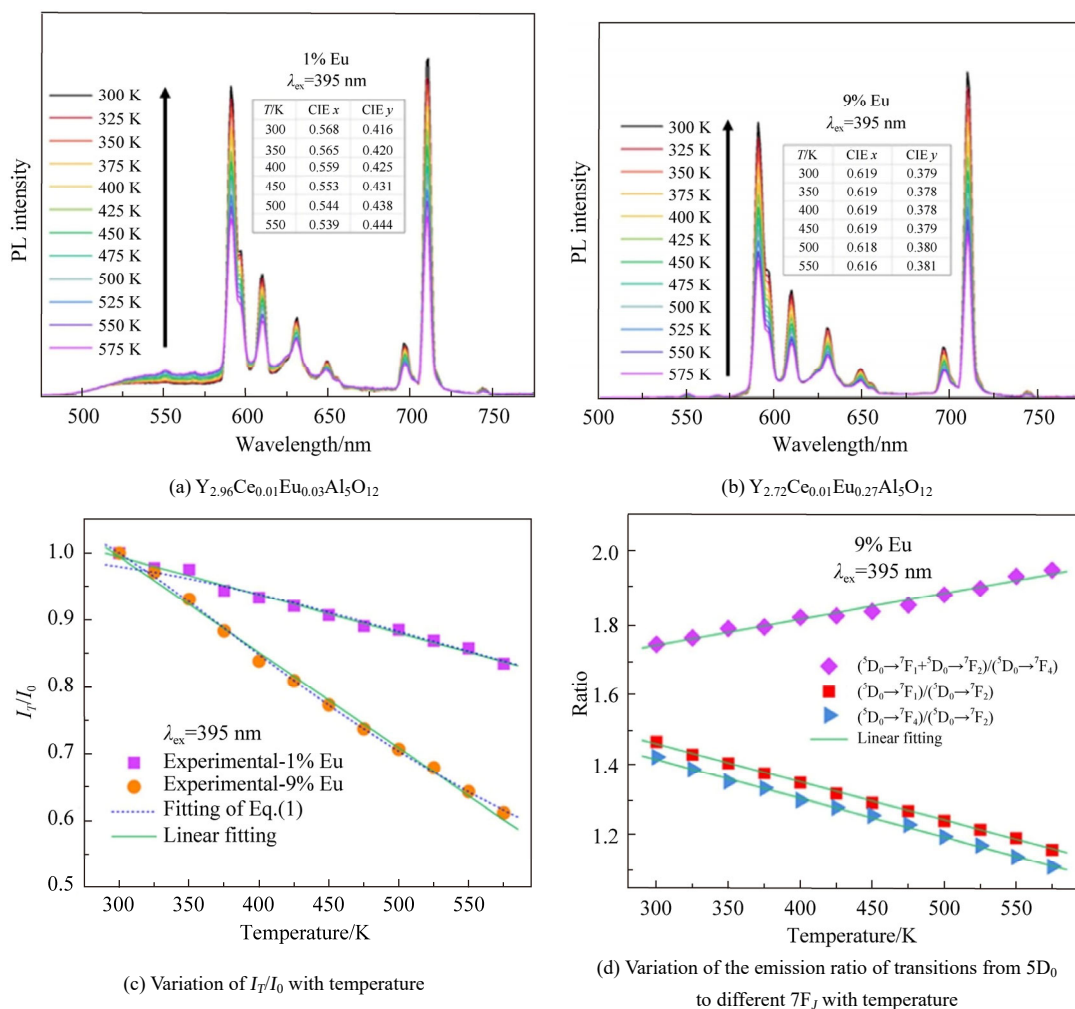


图 7 $\text{Y}_{2.96}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Y}_{2.72}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.27}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 透明陶瓷的发射光谱及相对发射强度和 $\text{Y}_{2.72}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.27}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 透明陶瓷从 $^5D_0$ 到不同 ^7F_J 能级转变的发射强度比值随温度变化曲线

Fig. 7 Emission spectra and relative emission intensity versus temperature for $\text{Y}_{2.96}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_{2.72}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.27}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics and the ratios of the emission intensity of $\text{Y}_{2.72}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.27}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ originating from the transition from $^5D_0$ to different ^7F_J levels as a function of temperature

3 结论

通过传统的固相烧结法制备了一系列具有不同 Eu 含量的 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 透明陶瓷, 并研究了其荧

光性能。在 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 透明陶瓷中, Eu^{3+} 能够被紫外(约为 363 nm)、近紫外(380~405 nm)和蓝光(约为 466 nm)所激发, 发射出位于 580~750 nm 之间的一系列线状光谱。 Eu^{3+} 的发射强度在其浓度为 5%~

9%之间最强, 远高于 Pr^{3+} (或 Sm^{3+}) 在 $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ (或 $\text{Ce}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$) 共掺石榴石体系中的猝灭浓度, 因此在增强 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 发射谱中的红光成分方面具有优势。由于 Ce^{3+} 和 Eu^{3+} 在不同波长处的光吸收能力不一样, $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱依赖于激发波长。当激发波长为 363 nm 和 466 nm 时, 发射光谱中同时包含 Ce^{3+} 的黄光发射和 Eu^{3+} 的红光发射, 且可以通过调控 Eu^{3+} 的浓度调节光谱中的红光的比例。 Eu 含量的增加会导致 Ce^{3+} 发射强度的大幅降低。类似的现象在 $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 等多种双激活离子和多激活离子共掺体系中普遍存在, 该共性问题的解决是这类荧光材料能否在白光 LED 中获得应用的关键, 这也是今后的研究重点。当激发波长为 395 nm 时, 发射谱以 Eu^{3+} 的红光发射为主, 在 Eu 含量为 5%~13% 含量范围内保持着很强的荧光发射(其强度在 9% 时最高)。荧光光谱具有优异的温度稳定性, 发射峰的位置不随温度改变, Eu 含量为 1% 和 9% 的样品的荧光强度在温度高达 575 K 时仍分别保持在 300 K 时的 83% 和 61%。此外, 荧光发射强度及发射谱中的不同跃迁的发射峰的相对强度[如 $(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)/(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ 和 $(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4)/(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$] 均随温度线性变化, 具有制作荧光温度计的潜在应用价值。

参考文献:

- [1] 李晋闽, 刘志强, 魏同波, 等. 中国半导体照明发展综述[J]. 光学学报, 2021, 41(1): 285–297.
LI Jinmin, LIU Zhiqiang, WEI Tongbo, et al. Acta Opt Sin, 2021, 41(1): 285–297.
- [2] WEI N A, LU T C, LI F, et al. Transparent Ce: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramic phosphors for white light-emitting diodes[J]. Appl Phys Lett, 2012, 101(6): 061902.
- [3] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart[J]. Science, 2005, 308(5726): 1274–1278.
- [4] PUST P, SCHMIDT P J, SCHNICK W. A revolution in lighting[J]. Nat Mater, 2015, 14(5): 454–458.
- [5] PIMPUTKAR S, SPECK J S, DENBAARS S P, et al. Prospects for LED lighting[J]. Nat Photonics, 2009, 3(4): 180–182.
- [6] LIN Y C, BETTINELLI M, SHARMA S K, et al. Unraveling the impact of different thermal quenching routes on the luminescence efficiency of the $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor for white light emitting diodes[J]. J Mater Chem C, 2020, 8(40): 14015–14027.
- [7] AKIYAMA S, MORIYAMA R, MIYA R, et al. Fabrication of high-efficiency $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors via concurrent optimization of firing atmosphere and fluxing agent[J]. Opt Mater, 2022, 128: 112386.
- [8] CHEN H R, CAI C, ZHANG Z W, et al. Enhancing the luminescent efficiency of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ by coating graphitic carbon nitride: Toward white light-emitting diodes[J]. J Alloys Compd, 2019, 801: 10–18.
- [9] WEI Y, YANG H, GAO Z Y, et al. Strategies for designing antithermal-quenching red phosphors[J]. Adv Sci, 2020, 7(8): 1903060.
- [10] HUANG X Y. New red phosphors enable white LEDs to show both high luminous efficacy and color rendering index[J]. Sci Bull, 2019, 64(13): 879–880.
- [11] DU Q P, FENG S W, QIN H M, et al. Massive red-shifting of Ce^{3+} emission by Mg^{2+} and Si^{4+} doping of $\text{YAG}:\text{Ce}$ transparent ceramic phosphors[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(45): 12200–12205.
- [12] SHI H L, ZHU C, HUANG J Q, et al. Luminescence properties of $\text{YAG}:\text{Ce}$, Gd phosphors synthesized under vacuum condition and their white LED performances[J]. Opt Mater Express, 2014, 4(4): 649.
- [13] HUANG J, NI Y R, MA Y L, et al. Composite structure $\text{Cr}:\text{YAG}/\text{Ce}:\text{YAG}$ and $(\text{Ce}, \text{Cr}):\text{YAG}/\text{Ce}:\text{YAG}$ transparent ceramics with high color rendering index for white LEDs/LDs[J]. Ceram Int, 2021, 47(8): 11415–11422.
- [14] PETERMANN K, HUBER G. Broad band fluorescence of transition metal doped garnets and tungstates[J]. J Lumin, 1984, 31/32: 71–77.
- [15] KRIEKE G, DOKE G, ANTUZEVIC S A, et al. Structure and persistent luminescence of novel Pr -doped $\text{Mg}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ garnet[J]. J Alloys Compd, 2023, 957: 170421.
- [16] VAN BUNNINGEN A J, SONTAKKE A D, VAN DER VLIET R, et al. Luminescence temperature quenching in Mn^{2+} phosphors[J]. Adv Opt Mater, 2023, 11(6): 2202794.
- [17] WANG B C, YAN C, SHEN K W, et al. Luminescence enhancement of Cr^{3+} doped garnet phosphor for high-performance LED towards smart NIR light source[J]. Ceram Int, 2023, 49(13): 21864–21871.
- [18] XIANG G X, WANG G J, ZHANG Z J, et al. Multicolor luminescence properties of $\text{Ln}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{RE}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Lu}$; $\text{RE}=\text{Pr}, \text{Sm}$ and Eu) nano-rods with bifurcation[J]. J Alloys Compd, 2017, 692: 471–477.
- [19] SHI H L, CHEN J A, HUANG J Q, et al. Preparation and luminescence properties of $\text{YAG}:\text{Ce}$ phosphor for white LED application via a vacuum sintering method[J]. Phys Status Solidi A, 2014, 211(7): 1596–1600.
- [20] CHEN S M, YANG S H, CHEN L, et al. $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ composite ceramics with high quantum yield and excellent thermal performance[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(8): 3553–3562.
- [21] LU B, CHENG H M, SUN Z G, et al. Controlled preparation of red-light-emitting $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ phosphors and vacuum sintering of transparent $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ ceramics[J]. J Ceram Sci Technol, 2018, 9(1): 53–60.
- [22] 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 Jiang, LI Wanyuan, LIU Xin, et al. Chin J Lumin, 2021, 42(5): 580–604.
- [23] SHAO C, ZHANG L, ZHOU T Y, et al. Tunable blue/yellow emission in high-power white LED devices packaged with $\text{Ce}:(\text{Y}, \text{Gd})\text{AG}$ transparent ceramics[J]. Ceram Int, 2019, 45(11): 14420–14425.
- [24] DENG Z T, WANG M L, ZHU C Z, et al. Study on light aging of anhydride-cured epoxy resin used for RGB LED packaging material[J]. Polym Test, 2019, 80: 106131.
- [25] 兰海, 邓种华, 刘著光, 等. LED的COB封装热仿真设计[J]. 发光学报, 2012, 33(5): 535–539.
LAN Hai, DENG Zhonghua, LIU Zhuguang, et al. J Lumin, 2012, 33(5): 535–539.
- [26] HAN B Y, SINGH S P, SOHN K S. Photoluminescent and structural properties of $\text{MgAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphors[J]. J Electrochem Soc, 2011, 158(2): J32.
- [27] LI Y Q, VAN STEEN J E J, VAN KREVEL J W H, et al. Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) LED

- conversion phosphors[J]. *J Alloys Compd*, 2006, 417(1/2): 273–279.
- [28] SIJBOM H F, VERSTRAETE R, JOOS J J, et al. $\text{K}_2\text{SiF}_6: \text{Mn}^{4+}$ as a red phosphor for displays and warm-white LEDs: A review of properties and perspectives[J]. *Opt Mater Express*, 2017, 7(9): 3332.
- [29] WU P, PELTON A D. Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems[J]. *J Alloys Compd*, 1992, 179(1/2): 259–287.
- [30] WANG Y, HUANG J Q, LIN Y Q, et al. Photoluminescence and persistent luminescence properties of $\text{Lu}_3\text{ScAl}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}: \text{Ce}^{3+}$ ceramics[J]. *J Lumin*, 2023, 258: 119824.
- [31] 袁博, 祁超超, 孔丽, 等. $\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Al}_m\text{Si}_n\text{O}_z: \text{Ln}(\text{Ln}=\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+})$ 三色荧光粉的结构调控、发光性质及在白光二极管中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(3): 783–795.
- YUAN Bo, QI Chaochao, KONG Li, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(3): 783–795.
- [32] VERMA A, VERMA A, BRAMHE G V. Shifting and enhanced photoluminescence performance of the $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ phosphor[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 774: 1168–1180.
- [33] DERDZYAN M V, HOVHANNESYAN K L, YEGANYAN A V, et al. Dissimilar behavior of YAG: Ce and LuAG: Ce scintillator garnets regarding Li^+ co-doping[J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(11): 1520–1526.
- [34] LIU L Q, CHEN X Y. Energy levels, fluorescence lifetime and Judd–Ofelt parameters of Eu^{3+} in Gd_2O_3 nanocrystals[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(25): 255704.
- [35] LI Y C, CHANG Y H, LIN Y F, et al. Synthesis and luminescent properties of Ln^{3+} (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+})-doped lanthanum aluminum germanate $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ phosphors[J]. *J Alloys Compd*, 2007, 439(1/2): 367–375.
- [36] DU P, HUANG X Y, YU J S. Facile synthesis of bifunctional Eu^{3+} -activated NaBiF_4 red-emitting nanoparticles for simultaneous white light-emitting diodes and field emission displays[J]. *Chem Eng J*, 2018, 337: 91–100.
- [37] HAKEEM D A, PI J W, JUNG G W, et al. Structural and photoluminescence properties of $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ doped with Ce^{3+} , Eu^{3+} , and Tb^{3+} [J]. *Dyes Pigm*, 2019, 160: 234–242.
- [38] LV T, HUANG J Q, YANG C L, et al. Fundamental luminescence properties of Mn^{4+} activated $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ phosphor[J]. *J Mater Chem C*, 2022, 10(26): 9773–9785.

Fluorescence Properties of $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ Co-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Transparent Ceramics

XIAO Huangsheng^{1,2}, LIN Yuqing^{1,2}, DENG Zhiqiang^{1,4}, YANG Yujuan^{1,5}, CHEN Jian¹, DENG Zhonghua¹, HUANG Jiquan¹, GUO Wang^{1,3}

(1. Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China; 2. College of Chemistry and Materials, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 3. Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108, China; 4. School of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China; 5. School of Materials Science and Photovoltaic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Extended Abstract

Introduction Tremendous efforts are devoted to improving the luminous performance of white light-emitting diodes (WLEDs) as so-called fourth generation lighting source. The most common approach for manufacturing WLEDs is to cover a blue LED chip with a yellow-emitting $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce^{3+}) phosphor. This construction has an advantage of high lumen efficiency, but an insufficient red light component in the spectrum leads to a low color rendering index and a high color temperature. An effective solution is to enhance the red emission of YAG: Ce^{3+} via introducing red-emitting ions such as Pr^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} and Cr^{3+} . In $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and many other garnet-structured aluminates, Mn^{2+} , Mn^{4+} and Cr^{3+} are suffered from serious luminescent thermal quenching, while Pr^{3+} and Sm^{3+} are severely limited by concentration quenching. In comparison, the luminescence of Eu^{3+} in YAG is highly anticipated because it has an ion radius similar to Y^{3+} , which is beneficial to increasing doping concentration and reducing luminescence quenching. In this paper, a series of Ce^{3+} – Eu^{3+} co-doped YAG transparent ceramics with different Eu concentrations were fabricated, and the effect of Eu^{3+} -doping on the structure, optical transmittance and photoluminescence properties was also evaluated.

Methods $\text{Ce}_{0.01}\text{Y}_{2.99-x}\text{Eu}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.75$, Eu contents of 0–25%) fluorescent ceramics were synthesized in vacuum via high-temperature solid-state reaction. High purity Y_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Eu_2O_3 , and CeO_2 powders were used as starting materials. Oleic acid and tetraethoxysilane were used as a molding agent and a sintering aid, respectively. These materials were weighed in stoichiometric ratios, and ground in ethanol for 20 h. The obtained slurry was dried, ground and sieved through a 100 mesh sieve. The resulting powders were made into 20 mm discs under uniaxial pressure of 5–10 MPa, annealed in oxygen atmosphere at 800 °C for 10 h, and cold isostatically pressed under 200 MPa. Finally, the ceramics was mechanically thinned and polished to the thickness of 1 mm for the subsequent structural and performance characterizations.

Results and discussion For YAG: $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ceramics sintered at 1600 °C, a garnet phase appears when Eu content is in the range of 0–25%. However, for the ceramics sintered at 1700 °C, the grains grow as Eu content (x) increases, and eventually become over-sintered and textured when $x \geq 15\%$. YAG: $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ceramics show some characteristic absorption/emission bands for both Ce^{3+} and Eu^{3+} . For Ce^{3+} , the PLE spectrum involves two broad bands at 320–370 nm and 400–520 nm, and the PL spectrum spans

from 440 nm to 650 nm and is dominated by yellow-green emission. Unlike a broad band absorption/emission of Ce^{3+} , the PLE/PL spectra of Eu^{3+} are composed of a series of lines originating from f-f transitions. There are some intense excitation lines around the maximum absorption locating at 395 nm, constructing a quasi-continuous broad band. It is therefore inferred that $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ceramics can be efficiently pumped by NUV LED chips. The PL spectrum of Eu^{3+} ions covers the spectral range from orange to deep red. The orange emission from $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition is more intense than the red emission from $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition because Eu^{3+} ions occupy the lattice sites with an inversion symmetry.

The PL spectra of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ceramics vary with excitation wavelength due to the difference in absorption spectra of Ce^{3+} and Eu^{3+} . Therefore, the effect of excitation wavelength on the PL spectra of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ceramics with various Eu^{3+} concentrations were investigated. Under the excitation at 363 nm and 466 nm, the emission bands/peaks of both Ce^{3+} and Eu^{3+} appear. The PL spectrum excited at 442 nm contains almost only a broadband emission of Ce^{3+} ions, as Eu^{3+} ions hardly absorb photons near this wavelength. In contrast, the PL spectrum under the excitation at 395 nm is dominated by Eu^{3+} emission due to a weak absorption of Ce^{3+} . Clearly, the PL spectrum and color coordinates of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ exhibit an excitation wavelength dependence, which has a potential application. In addition, under excitation at 442 or 466 nm, the emission of Eu^{3+} is weak, while that of Ce^{3+} rapidly decays with increasing Eu content. As a result, the emission intensity of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ceramics decreases rapidly with the increase of Eu content when excited by blue light. However, when excited by UV light (at 363 nm), the attenuation of Ce^{3+} emission is compensated by the enhancement of Eu^{3+} emission to some extent, and the overall photoluminescence intensity can be maintained at a high level. Especially, the samples with Eu contents of 1%–3% can emit an intense orange-yellow light, thus increasing the red component of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ effectively. This kind of phosphor has a certain practicability in WLEDs. Also, under the excitation at 395 nm, the PL spectrum originates mainly from the f-f transitions of Eu^{3+} , and the quenching concentration of Eu^{3+} in $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ ceramics is 9%, which is much higher than that of Pr^{3+} (i.e., 0.8%) and Sm^{3+} (i.e., 3%). For rare-earth ions with forbidden f-f transition, a high quenching concentration is crucial for achieving a high fluorescence emission intensity and meeting the inevitable requirements of LED applications.

Thermal quenching is a key factor in evaluating luminescent materials. For the $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ceramics with Eu contents of 1% and 9%, the profile of PL spectrum does not change with temperature, leading to a good temperature stability of color coordinates. The relative PL intensity at 575 K remains 83% and 61% of that at room temperature (i.e., 300 K) for 1% and 9% Eu^{3+} -doped samples, respectively, indicating that the photoluminescence thermal quenching in $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ceramics is rather weak. Furthermore, the relative PL intensity (I_T/I_0) and the ratio of emission arising from $^5\text{D}_0$ to different $^7\text{F}_J$ levels, including $(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)/(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$, $(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4)/(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ and $(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2})/(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4)$, vary linearly with temperature. This feature can be used in the field of fluorescent thermometers, which is one of the potential applications of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ transparent ceramics.

Conclusions In $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ transparent ceramics, Eu^{3+} could be excited by UV (at 363 nm), NUV (at 380–405 nm), and blue (at 466 nm) light, emitting a series of lines in the spectra range from 580 nm to 750 nm, i.e., from orange to deep red. These PL lines had an important application in lighting and display. Eu^{3+} showed the maximum emission when its concentration was between 5% and 9%. The high quenching concentration had a advantage in enhancing the red component in the emission spectrum of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$. Furthermore, the red component in the spectrum could be regulated via adjusting the doping concentration of Eu^{3+} . However, the increase in Eu content led to a decrease in Ce^{3+} emission intensity. The similar phenomena appeared in various dual/multi activators co-doped systems. The solution of this common problem was crucial for the application of this kind of luminescent materials in WLEDs. A highlight of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ transparent ceramics was that they could absorb NUV light from 380 nm to 405 nm and emit an orange-to-red light with a high quantum efficiency and a high thermal stability. Therefore, they could be used as red-emitting phosphors excited by NUV LED chips. Besides, the ratios of emission arising from $^5\text{D}_0$ to different $^7\text{F}_J$ levels varied linearly with temperature, having a promising potential application in the field of fluorescent thermometers.

Keywords cerium-europium co-doped yttrium aluminum garnet transparent ceramics; photoluminescence properties; thermal quenching