

用于高功率交流白光发光二极管的半透明 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的制备、结构和发光性能

徐祖盛¹, 张 瑞^{1,2}, 覃贤壮¹

(1. 桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 广西光电材料与器件重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘 要:透明玻璃陶瓷荧光转换材料是高功率固态照明技术领域的研究热点。以非晶 SiO₂ 纳米粉体和 Gd_{2.94}Al₂Ga₃O₁₂:0.06Ce³⁺ (GdAGG:Ce) 荧光粉为原料, 采用低温共烧工艺制备了半透明 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷。结果表明: GdAGG:Ce 荧光粉颗粒未受到明显破坏, 均匀分散于 SiO₂ 玻璃基体中; 玻璃陶瓷保留了 GdAGG:Ce 荧光粉的发光性能, 在 450 nm 激发下呈现峰值位于 536 nm 的宽发射带, 量子效率约为 63%, 且荧光热猝灭效应不显著; 停止激发后, 玻璃陶瓷呈现明亮的黄绿色余辉, 余辉强度衰减到初始强度 80% 时的寿命约为 27 ms; 将玻璃陶瓷与 450 nm 蓝光芯片或激光器耦合, 所得白光发光二极管器件在 150 mA 直流电驱动下的光效为 81.7 lm/W、色温为 5 805 K、显色指数为 70.8, 在交流电驱动下的闪烁指数降低为 68.9%, 所得白光激光器件的光效为 132.6 lm/W、色温为 6 528 K、显色指数为 70.6; 因此, GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷是一种优良的交流白光发光二极管用荧光转换材料。

关键词:玻璃陶瓷; 低温共烧法; 发光性能; 交流白光发光二极管

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3291-10

网络出版时间: 2024-08-28



交流电直接驱动的交流白光发光二极管(AC-LED)具有电路系统简单、价格低廉、更高能效、更长使用寿命等优点, 已成为国际上许多知名照明公司的最新技术研究和方向^[1-3]。但是, 交流电的输出电压为正弦函数规律变化, 只有在高于阈值电压时才能点亮蓝光芯片, 造成 AC-LED 发光出现周期性的明暗变化, 即频闪。尽管人眼几乎无法分辨, 但长时间频闪会造成眼疲劳、视力下降、眼部光学系统损伤、注意力分散等不良后果^[4-5]。当前, 照明制造业解决频闪问题的方法主要有 2 种: 1) 优化驱动电路, 但是电路中加入的电解电容器严重限制了灯具的使用寿命, 出现 LED 光源本身还没坏、但电路器件却先坏的窘境; 2) 利用荧光转换层的余辉弥补交流电引起的周期性黑暗间隙^[6-7], 由于不需要任何转换器件, 显著延长了灯具的使用寿命。当输入电压点亮蓝光芯片时, 荧光转换层受激发后发射的黄光与未吸收的蓝光混合得到白光; 当输入电压低于阈

值未能点亮蓝光芯片时, 荧光转换层能够发出余辉, 与芯片的断电余辉混合发出白光。

荧光转换层是位于蓝光芯片上的光致发光功能层, 通常由荧光粉均匀分散于环氧树脂/硅胶等聚合物中制成的。但是, 聚合物在高功率芯片辐照或较高温度使用环境下容易发生老化, 从而造成产品光衰、色偏等问题。虽然采用热管理、远程荧光激发等技术可部分缓解热效应, 但聚合物热导率低、耐辐照性能差, 其实际使用寿命仍受严重制约; 此外, 荧光粉与聚合物的折射率不匹配, 导致高的光散射损失和低的光取出效率^[8]。为了解决这些问题, 各国科学家开始研究稀土掺杂的透明陶瓷或透明玻璃陶瓷等全无机材质的荧光转换层^[9-12]。荧光透明陶瓷具有较高的发光量子效率和热导率, 但材料种类十分有限, 制备技术复杂, 成本相对较高。荧光透明玻璃陶瓷既具有与晶体相近的光学性能, 又具有类似玻璃的组分设计灵活、制备方法简单、加工形

收稿日期: 2024-02-26。 修订日期: 2024-03-27。

基金项目: 国家自然科学基金(52062008)。

第一作者: 徐祖盛(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张 瑞(1986—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-02-26. Revised date: 2024-03-27.

First author: XU Zusheng (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 2465284805@qq.com

Correspondent author: ZHANG Rui (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: rzhang@glut.edu.cn

状多样、热/化学稳定性优异等优点, 因此被认为是有望替代荧光粉/聚合物的新型光学材料。

目前, 研究人员将 Ce^{3+} 掺杂石榴石相余辉荧光粉与低熔玻璃粉直接混熔(低温共熔法), 获得发光性能优异的 AC-LED 用透明微晶玻璃, 并将器件的频闪指数降低到 64.1%^[13–15]。要想获得较好的发光性能, 必须严格把控余辉荧光粉制备、低熔玻璃制备、荧光粉/玻璃粉混合熔制等各工艺环节的质量。此外, 适宜于石榴石相荧光粉的硅酸盐玻璃材料成本较高, 且很难避免对荧光粉晶粒的侵蚀。因此, 研究人员探索烧结法制备荧光玻璃陶瓷, 即将玻璃粉体与荧光粉混合后成型, 通过热等静压烧结、真空烧结、放电等离子体烧结等技术获得玻璃陶瓷。在已报道的众多玻璃体系中, 硅酸盐玻璃具有优异的化学稳定性和热稳定性, 是一种理想的基体材料。但是, 为降低熔融温度而添加的碱金属、碱土金属离子在高温具有较高的反应性和扩散性, 会导致玻璃基体与荧光粉颗粒发生严重的侵蚀反应^[16]。由于 Si^{4+} 和 $\text{Al}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ 之间的尺寸和电荷失配较大, Si^{4+} 在钇铝石榴石晶体中的溶解度非常低^[17]。为此, 研究人员通过无压烧结、放电等离子体烧结等技术制备了荧光粉/ SiO_2 玻璃荧光玻璃陶瓷^[18–20], 然而制备工艺较为复杂, 且烧结温度高于 1 000 °C。因此, 探索一种简单、经济的方法制备荧光玻璃陶瓷仍然是半导体照明领域的研究热点。

本工作选取了 $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 余辉荧光粉, 其在蓝光激发下呈现黄绿色发光, 量子效率高且荧光热稳定高, 停止激发后, 荧光粉的余辉发光可以有效弥补交流电引起的周期性黑暗间隙; 选择在近紫外-可见光区具有较高透明度、对荧光粉侵蚀作用较小的 SiO_2 玻璃基体, 便于掺入荧光粉的发光性能能够充分展现。将非晶 SiO_2 纳米粉体和自制的 $\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ ($\text{GdAGG}:\text{Ce}$) 荧光粉均匀混合, 冷等静压成型, 通过低温无压烧结制备了半透明 $\text{GdAGG}:\text{Ce}-\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷, 详细研究了样品的显微结构、发光性能和组装 LED、LD 器件的性能。由于 $\text{GdAGG}:\text{Ce}$ 荧光粉颗粒未受到明显破坏, 玻璃陶瓷具有优异的发光性能, 在高功率 AC-LED 领域具有一定的应用潜力。

1 实验

1.1 样品制备

采用高温固相法制备 $\text{GdAGG}:\text{Ce}$ 荧光粉。按化学计量比称取高纯原料 Gd_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 CeF_3

(99.9%, 质量分数, 麦克林试剂)置于研钵中, 加入适量酒精后, 充分研磨 30 min。将浆料置于 70 °C 烘箱中干燥 4 h, 随后将所得粉末转入 20 mL 刚玉舟中, 置于管式炉中, 通入 95% N_2 /5% H_2 (体积比)气流, 以 3 °C/min 升温至 1 450 °C, 保温 4 h, 自然冷却至室温后, 置于研钵中研磨, 得到 $\text{GdAGG}:\text{Ce}$ 荧光粉。

将 $\text{GdAGG}:\text{Ce}$ 荧光粉在荧光玻璃陶瓷的质量分数固定为 9%。称取 0.9 g $\text{GdAGG}:\text{Ce}$ 荧光粉与 9.1 g 非晶 SiO_2 纳米粉体(平均粒径约 40 nm)置于研钵中, 加入适量酒精后, 充分研磨 30 min。将浆料置于 70 °C 烘箱中干燥 4 h, 随后用 200 目(0.074 mm)标准筛将所得粉末筛分。将 0.8 g 筛分的混合物粉末倒入内径 20 mm 的不锈钢模具中, 用粉末压片机对其施压, 在 40 MPa 压力下保持 30 s。将所得样品置于冷等静压机中, 在 250 MPa 压力下保持 5 min。将所得生坯置于马弗炉中, 在空气气氛下以 2 °C/min 升温至 600~800 °C, 保温 5 h, 自然冷却至室温后得到 $\text{GdAGG}:\text{Ce}-\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷。 SiO_2 玻璃的制备工艺与之基本相同, 直接将非晶 SiO_2 纳米粉体成型后烧结, 烧结温度为 700 °C, 保温 5 h。

将玻璃和 $\text{GdAGG}:\text{Ce}-\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷两面抛光, 其中 1.0 mm 厚度的样品用于光学性能测试; 并将不同厚度的 $\text{GdAGG}:\text{Ce}-\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷远程封装在 1 W 商业蓝光 LED 灯珠(450 nm, 台湾 Harvatek)表面, 组装成白光 LED 器件。此外, 选用功率可调的激光器(450 nm, 宁波峻泽, LSR450SD-3W-FC)远程激发 1 mm 厚度的样品, 模拟反射型白光 LD 器件。

1.2 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 PANalytical, X'Pert PRO)对荧光粉和玻璃陶瓷的物相进行鉴定。采用配备能谱仪的场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国 ZEISS, Gemini SEM 300)分析荧光粉和玻璃陶瓷的形貌和元素组成。使用激光共聚焦显微镜(日本 Olympus, FV3000)观察玻璃陶瓷中荧光粉颗粒的分布状态, 其中激光器波长为 488 nm。使用透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL, JEM 2100F)分析玻璃陶瓷的微观结构。采用 UV-VIS-NIR 分光光度计(日本 Shimadzu, UV 3600)测试样品的透射光谱。采用稳态/瞬态荧光光谱仪(英国 Edinburgh, FLS 920)测量样品的激发光谱、发射光谱、内量子效率和余辉衰减曲线; 当样品被置于冷热台(英国 Linkam, THMS 600E)时, 可以测试其变温发射光谱。使用配备有 50 cm 积分球的高精度快速光谱辐射计(杭州 Everfine,

HAAS-2000)测试白光 LED 器件的光通量、光效、色温和显色指数。

2 结果与讨论

2.1 显微结构分析

图 1a 为 GdAGG:Ce 荧光粉、SiO₂ 玻璃和不同烧结温度下 GdAGG-SiO₂ 玻璃陶瓷的实物照片。GdAGG:Ce 荧光粉呈现黄绿色, SiO₂ 玻璃呈现无色透明状, GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷呈现黄绿色半透明状, 且随着烧结温度的升高而颜色逐渐变浅, 这是由于 GdAGG:Ce 荧光粉在高温时被 SiO₂ 玻璃侵蚀的缘故。图 1b 为玻璃和玻璃陶瓷(厚度 1.0 mm)在 300~800 nm 波长范围内的透射光谱。SiO₂ 玻璃在可见光区的透过率约为 80%, 说明非晶 SiO₂ 纳米粉体具有较大的烧结驱动力, 促进了坯体的致密化。由于 GdAGG:Ce 荧光粉与 SiO₂ 的折射率不匹配而

导致光散射增强, GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的可见光区透过率下降到 60%左右。随着烧结温度的升高, 玻璃陶瓷的致密度增强, 可见光透过率也随之逐渐升高。此外, 玻璃陶瓷在 450 nm 附近出现源自于 Ce³⁺:4f→5d 跃迁的强吸收带。图 1c 为各样品的 XRD 谱。荧光粉的尖锐衍射峰与立方相 Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ (JCPDS 46-0448)的标准卡片一一对应, 表明所制备的荧光粉为纯石榴石相, 不存在其他杂相。SiO₂ 玻璃呈现出 1 个明显的鼓包峰, 说明在低温烧结条件下, 非晶 SiO₂ 纳米粉体没有结晶。GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷同时具有玻璃相的鼓包峰和 Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ 的衍射峰, 说明低温烧结时 SiO₂ 玻璃对 GdAGG:Ce 荧光粉的侵蚀较弱。但是, 800 °C 制备玻璃陶瓷的衍射峰强度出现了些许下降, 说明高温烧结时 GdAGG:Ce 荧光粉被 SiO₂ 玻璃侵蚀而导致晶体结构被破坏。

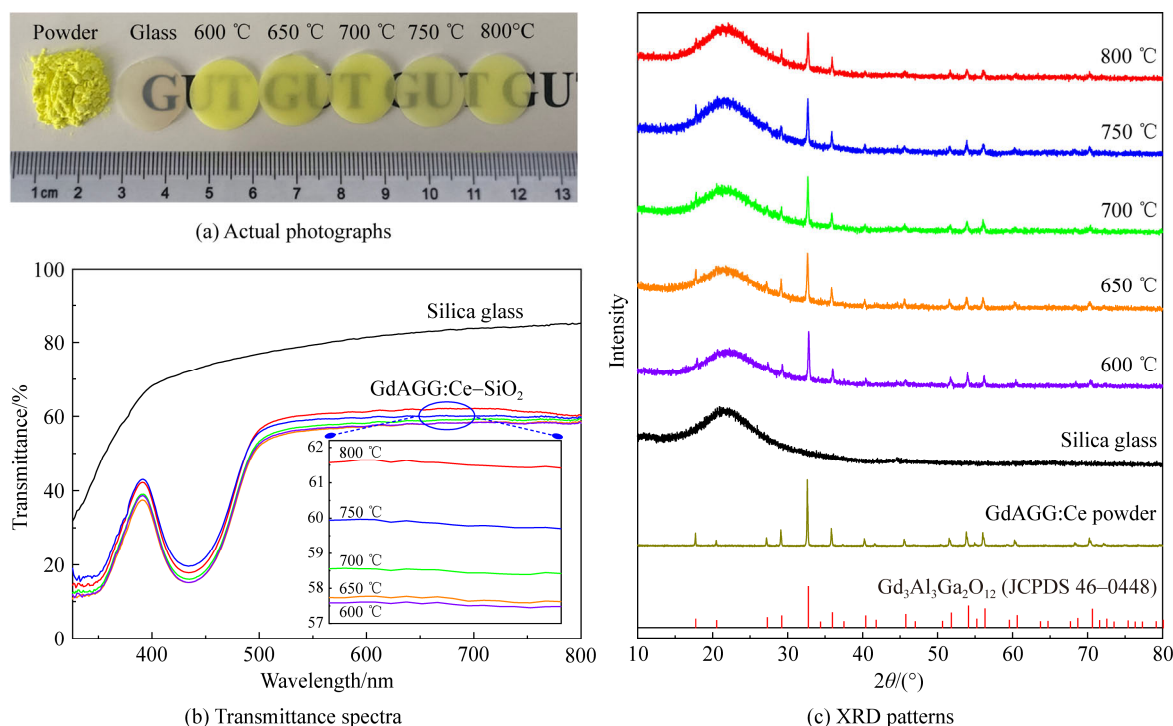


图 1 GdAGG:Ce 荧光粉、SiO₂ 玻璃和不同烧结温度制备 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的实物照片、透射光谱和 X 射线衍射谱
Fig. 1 Actual photographs, transmittance spectra and XRD patterns of GdAGG:Ce phosphor, silica glass and GdAGG:Ce-SiO₂ glass ceramics sintered at different temperatures

图 2a 为 GdAGG:Ce 荧光粉的 SEM 照片。荧光粉颗粒为不规则形状, 粒径在 1~10 μm 之间。为了弄清荧光粉在玻璃基体中的状态, 对 700 °C 制备的玻璃陶瓷进行了显微结构分析。图 2b 和图 2c 为样品的 SEM 照片及元素分布, 玻璃基体具有光滑的表面和少量的气孔, 荧光粉很好地嵌入其中。Gd、Al、

Ga 等元素在荧光粉颗粒上均匀分布, 与 Si 元素团簇的位置差异明显, 进一步证实 GdAGG:Ce 荧光粉在 SiO₂ 玻璃基体中的稳定性。图 2d 为样品的激光共聚焦显微镜(LSCM)图像。在 488 nm 激光照射下, 样品各部位均发出明亮的黄绿光。由图 2e 和图 2f 的表面及三维重构荧光分布图像可以看出, 亮点所

代表的荧光粉均匀分散于不发光的玻璃基体中。

图 3 为 700 °C 制备的 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的 TEM 照片及选区电子衍射图像。GdAGG:Ce 荧光粉颗粒和 SiO₂ 玻璃基体之间存在较为清晰的边界区, 宽度约 5 nm。荧光粉表层晶体结构松弛, 说明存在着元素扩散。在浓度差的驱动下, 荧光粉的 Y、Al、Ga、Ce 元素向玻璃基体扩散, 玻璃基体

的 Si 元素向荧光粉扩散。选区电子衍射(SAED)图像也证实边界区的存在。玻璃基体呈现了非晶体的漫散中心斑点, 荧光粉颗粒呈现了整齐排列的单晶衍射光斑, 而边界区则同时呈现了两者的衍射光斑。这些结果表明, 在烧结过程中, GdAGG:Ce 荧光粉与 SiO₂ 玻璃基体之间并未发生严重的化学反应, 进而证实了 SiO₂ 玻璃是一种较为理想的荧光粉载体。

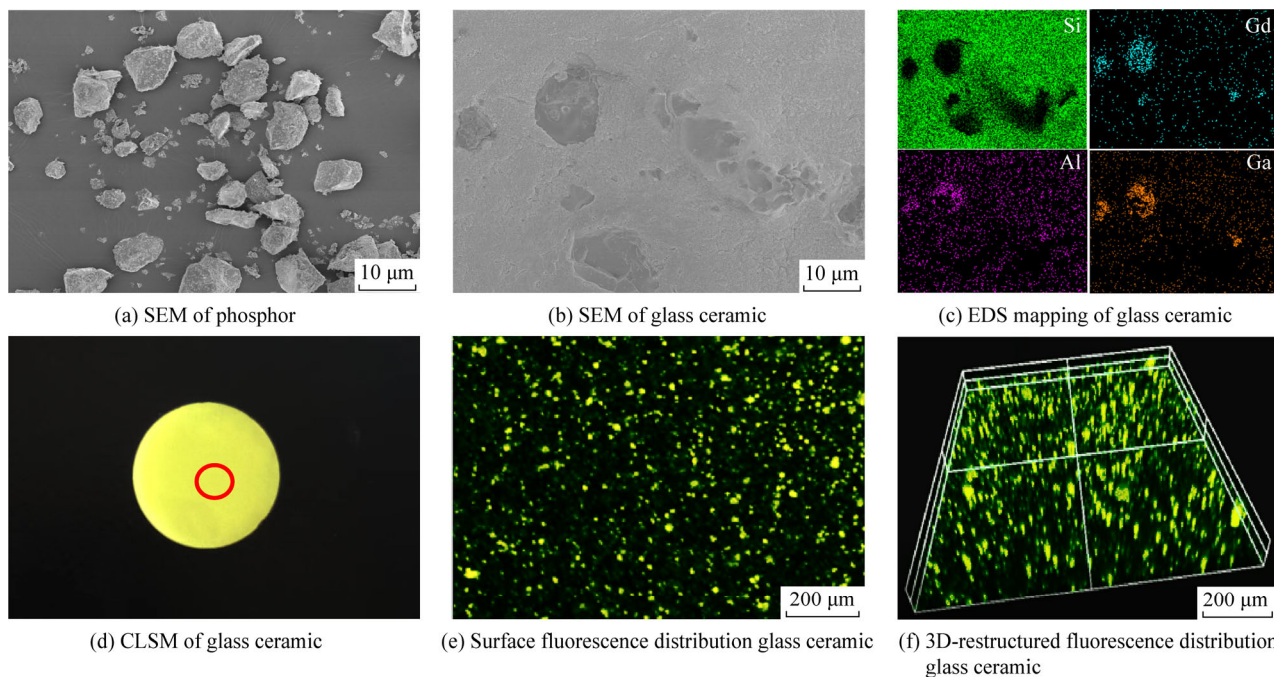


图 2 GdAGG:Ce 荧光粉的 SEM 照片; 700 °C 制备 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的 SEM 照片、元素分布、激光共聚焦显微镜图像、表面和三维重构荧光分布图像

Fig. 2 SEM image of GdAGG:Ce phosphor; SEM image, element mapping image, laser scanning confocal microscopy (LSCM) image, surface and 3D-restructured fluorescence distribution images of GdAGG:Ce-SiO₂ glass ceramic sintered at 700 °C

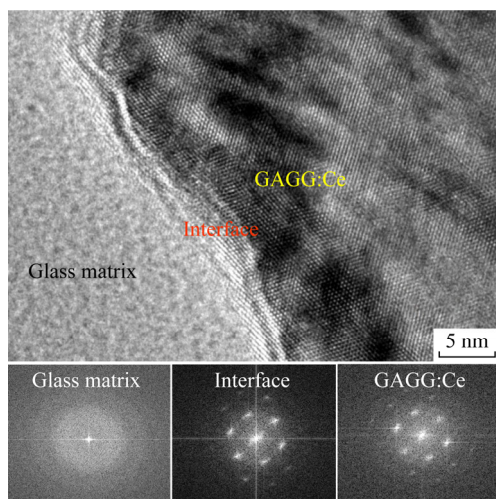
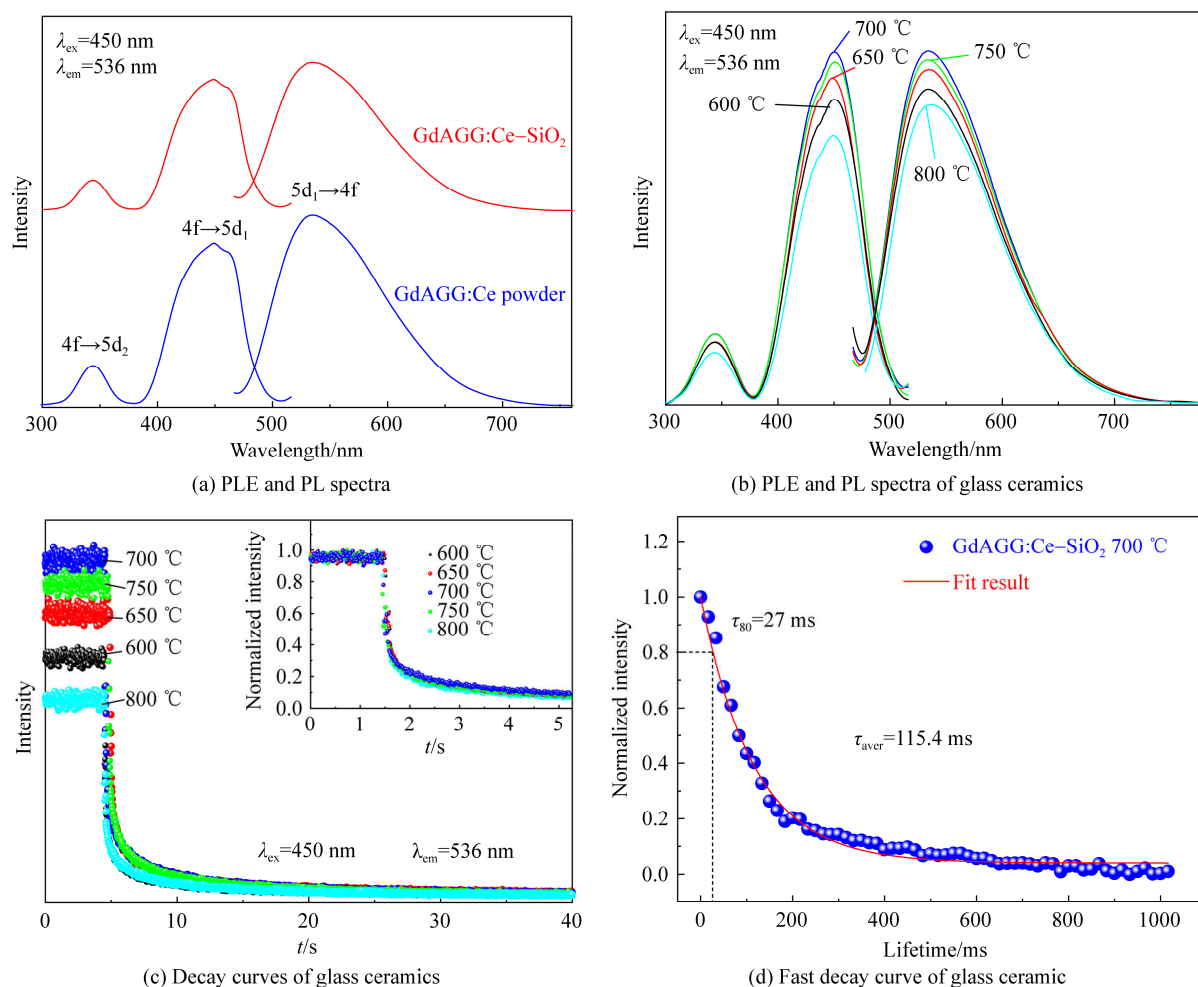


图 3 700 °C 制备 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的 TEM 照片及玻璃基体、边界区、荧光粉的选区电子衍射照片

Fig. 3 TEM image of GdAGG:Ce-SiO₂ glass ceramic sintered at 700 °C; selected area electron diffraction (SAED) patterns of glass matrix, interface area and GdAGG:Ce phosphor

2.2 发光性能分析

图 4a 为 GdAGG:Ce 荧光粉和 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的激发和发射光谱。荧光粉有 2 个峰值分别位于 340 nm 和 450 nm 的宽激发带, 源自于 Ce³⁺: 4f→5d_{1,2} 跃迁^[21]。在 450 nm 激发下, 荧光粉呈现出典型的 Ce³⁺: 5d₁→4f 宽带发射, 峰值位于 536 nm。玻璃陶瓷的发光特征与荧光粉基本相同, 但在 320~380 nm 波段的激发强度略有减弱, 归因于 SiO₂ 玻璃基体对近紫外光的吸收较弱。图 4b 为不同烧结温度制备的 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的激发和发射光谱。随着烧结温度的升高, 玻璃陶瓷的发光强度呈现了先升高后下降的趋势, 在 700 °C 时达到峰值。在较低烧结温度下, 玻璃陶瓷的致密度不高, 对入射光的散射较强, 导致其发光强度较低。当烧结温度较高时, 尽管玻璃陶瓷的透明度升高, 但荧光粉颗粒受到玻璃基体的侵蚀加剧, 导致其发光强度下降。此外, 移除激发光源后, 荧光粉与玻璃陶



λ_{ex} is excitation wavelength; λ_{em} is emission wavelength; τ_{80} is lifetime when the afterglow intensity decays to 80% of initial one; τ_{aver} is afterglow lifetime.

图 4 GdAGG:Ce 荧光粉和 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的激发和发射光谱; 不同烧结温度制备玻璃陶瓷的激发和发射光谱、余辉衰减曲线; 700 °C 制备玻璃陶瓷的余辉快速衰减曲线

Fig. 4 Photoluminescence excitation (PLE) and photoluminescence (PL) spectra of GdAGG:Ce phosphor and GdAGG:Ce-SiO₂ glass ceramics; PLE and PL spectra, afterglow decay curves of glass ceramics sintered at different temperatures; fast afterglow decay curve of glass ceramic sintered at 700 °C

瓷都呈现出明显的黄绿色余辉发光特征。图 4c 为不同烧结温度制备的 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的余辉衰减曲线。所有样品的初始余辉强度与图 4b 中发光强度一致, 且表现出一个快速衰减过程和一个慢速衰减过程, 前者余辉发光强度高, 后者强度很弱。可以用双指数函数对余辉衰减曲线进行拟合:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

式中: $I(t)$ 、 I_0 为时间 t 时和初始的发光强度; A_1 、 A_2 为常数; τ_1 、 τ_2 为各个衰减分量的寿命。样品的余辉寿命 τ 可以通过式(2)计算:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (2)$$

不同烧结温度制备的 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶

瓷的余辉寿命分别为 6.9、7.2、7.5、7.4 s 和 6.3 s。从归一化的余辉衰减曲线可以看出, 各玻璃陶瓷的衰减过程基本一致, 主要归因于其余辉发光来源于同一 GdAGG:Ce 荧光粉。在蓝光激发下, 电子从 Ce³⁺:4f 能级跃迁到 5d₁ 能级, 并通过光电离跃迁到 GdAGG 导带, 然后在导带迁移时容易被 GdAGG 基体中的陷阱能级俘获。在外界能量刺激下, 被俘获的电子很容易从较浅的陷阱能级中逃逸, 返回 Ce³⁺:5d₁ 能级引起快速的衰减, 而从较深的陷阱能级中逃逸出来的电子则会导致缓慢的衰减。通常而言, 样品的余辉寿命与初始余辉强度和衰减过程有关。当衰减过程基本一致时, 700 °C 制备 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的初始余辉强度最高, 因而其余辉寿命最长。此外, 其余辉强度衰减到初始强度 80% 时的寿

命(τ_{80})为 27 ms, 如图 4d 所示, 满足 AC-LED 器件实际应用的余辉寿命要求(不少于 0.4 ms)^[22]。

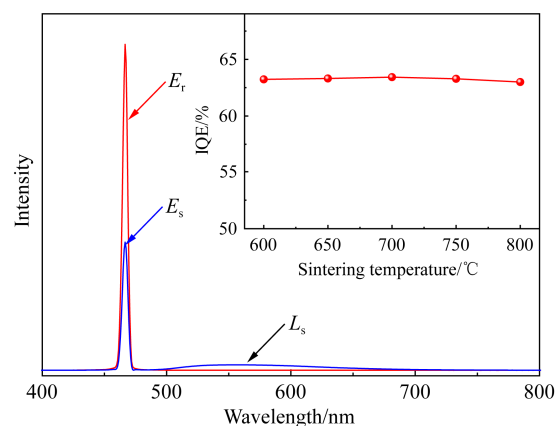
为了评估所制备的 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷在照明器件中的应用潜力, 对样品的内量子效率和热稳定性进行了测试, 如图 5 所示。其中, 内量子效率 η 的计算公式为:

$$\eta = \frac{L_s}{E_r - E_s} \quad (3)$$

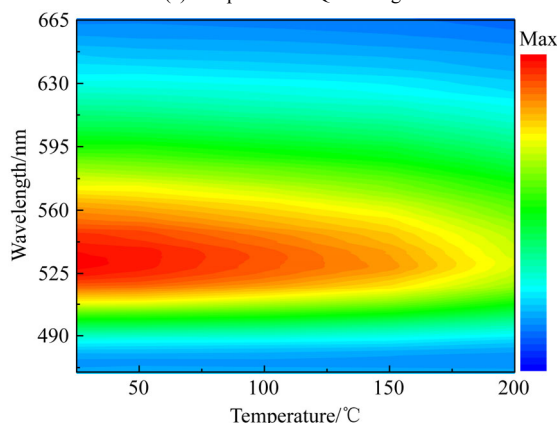
式中: L_s 为样品的积分发射强度; E_r 、 E_s 分别为积分球内未放样品和放置样品的积分激发强度。经过计算, GdAGG:Ce 荧光粉的内量子效率为 65%, 而所有 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的内量子效率均在 63% 左右(图 5a), 满足了白光 LED 器件实际应用标准(不少于 60%)^[23], 说明玻璃陶瓷具有优异的发光性能。值得一提的是, 较高的烧结温度加剧了 SiO₂ 玻璃基体对嵌入 GdAGG:Ce 荧光粉的侵蚀, 导致 XRD 衍射峰强度的明显降低, 但是荧光粉颗粒表面的 Ce³⁺ 进入到玻璃基体后不能被蓝光所激发, 因而玻璃陶瓷的内量子效率主要源于同一荧光粉内部的 Ce³⁺ 发光, 所以测试数值变化不大。图 5b 和图 5c 为 700 °C 制备的 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的变温发射光谱和积分发射强度。随着环境温度的升高, 玻璃陶瓷的发射峰形一致, 波长几乎没有偏移, 说明其发光颜色稳定性较高。但是, 其积分发射强度单调降低, 在 150 °C 时仍能保持室温时的 85.3%, 与 GdAGG:Ce 荧光粉的发光性能基本一致, 说明玻璃陶瓷具有优异的热稳定性。此外, 由于 SiO₂ 玻璃基体的导热系数[1.46 W/(m·K)]数倍于硅胶[0.16~0.22 W/(m·K)], 玻璃陶瓷的热稳定性能明显优于 GdAGG:Ce 荧光粉/硅胶荧光转换材料。

2.3 白光 LED/LD 器件性能分析

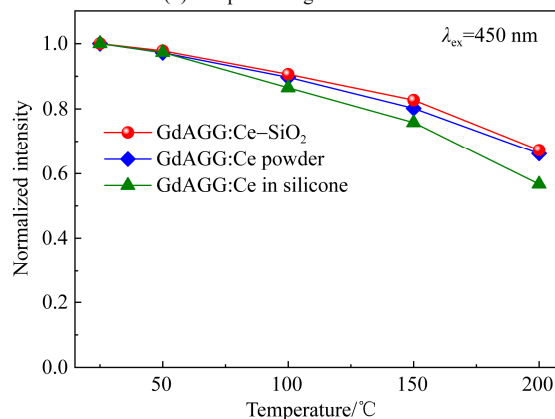
基于 700 °C 制备的 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的优异发光性能, 将不同厚度的样品与 1 W 的商业 450 nm 蓝光灯珠组装, 获得了白光 LED 器件。图 6a 为各 LED 器件在 150 mA 直流电驱动下的归一化发射光谱, 可以明显看到源自于 LED 芯片的窄带蓝光发射和 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的宽带黄光发射。此外, 随着样品厚度的增加, 黄光发射部分逐渐增强, LED 器件的发光颜色也逐渐从冷白光转变为暖白光, 如图 6b 所示。表 1 列举了各 LED 器件的色坐标、光效、色温和显色指数。当样品厚度为 1.0 mm 时, LED 器件发出明亮的白光, 色坐标为(0.317, 0.349), 光效为 81.7 lm/W, 色温为 5 805 K, 显色指数为 70.8, 已达到通用白光照明的性能要求。当切



(a) PL spectra for IQE testing



(b) PL spectra of glass ceramic

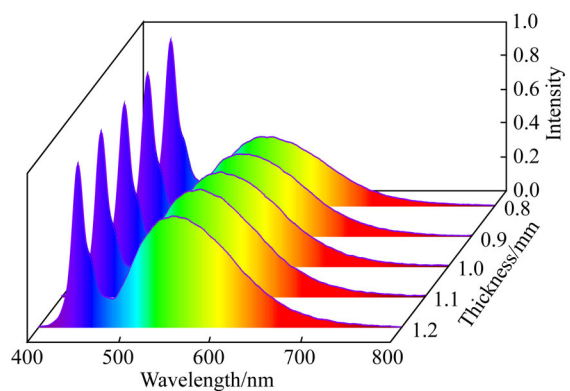


(c) Integrated PL intensities

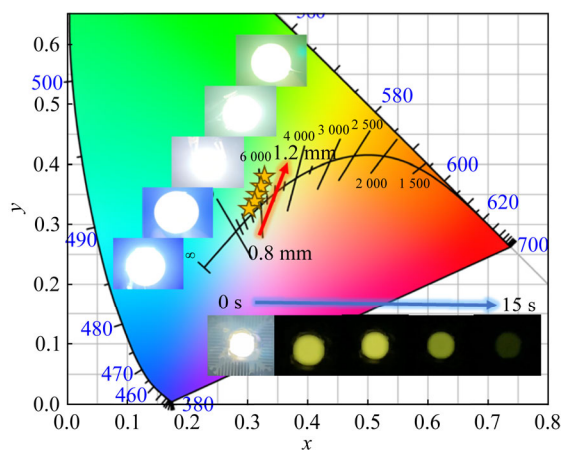
E_r and E_s are the excitation light not absorbed by the reference and sample, respectively; L_s is the emission intensity of sample.

图 5 内量子效率测试原理示意图及不同烧结温度制备 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的内量子效率; 700 °C 制备玻璃陶瓷的变温发射光谱; GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷、GdAGG:Ce 荧光粉和 GdAGG:Ce/硅胶荧光转换材料的变温发射强度

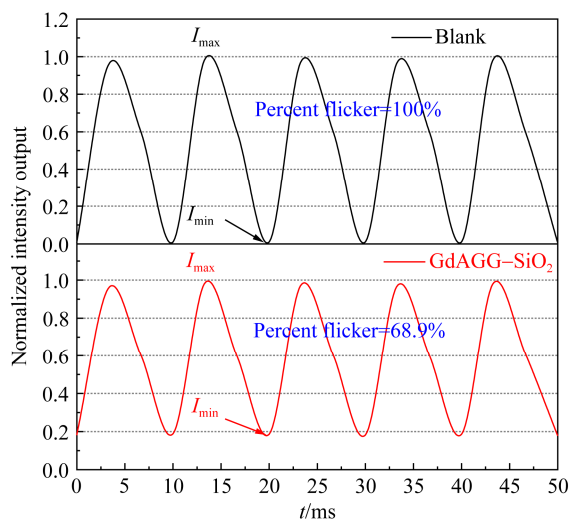
Fig. 5 Schematic diagram of internal quantum efficiency (IQE) testing, insert shows the internal quantum efficiencies of GdAGG:Ce-SiO₂ glass ceramics sintered at various temperatures; temperature-dependent emission spectra of glass ceramic sintered at 700 °C; temperature-dependent emission intensities of GdAGG:Ce-SiO₂ glass ceramic, GdAGG:Ce phosphor and GdAGG:Ce phosphor in silicone



(a) Luminous spectra at DC



(b) Color coordinates



(c) Luminous intensities at AC

图 6 不同厚度 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷组装的 LED 器件的发光光谱、色坐标及实物照片; 交流电驱动下常规白光 LED 器件和 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷基白光 LED 器件的归一化发射强度曲线

Fig. 6 Luminous spectra, color coordinates and actual photographs of LED devices based on different thick GdAGG:Ce-SiO₂ glass ceramics; normalized luminous intensities of common white LED device and GdAGG:Ce-SiO₂ glass ceramic based white LED device driven by alternating current (AC)

表 1 基于不同厚度 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷组装的 LED 器件的光学参数

Table 1 Optical parameters of LED devices based on different thick GdAGG:Ce-SiO₂ glass ceramics

Thickness/mm	Chromaticity coordinates	LE/(lm·W ⁻¹)	CCT/K	CRI
0.8	(0.306, 0.327)	69.8	6 613	73.8
0.9	(0.312, 0.336)	75.2	6 154	71.9
1.0	(0.317, 0.349)	81.7	5 805	70.8
1.1	(0.325, 0.363)	85.3	5 545	69.5
1.2	(0.331, 0.377)	83.2	5 444	69.2

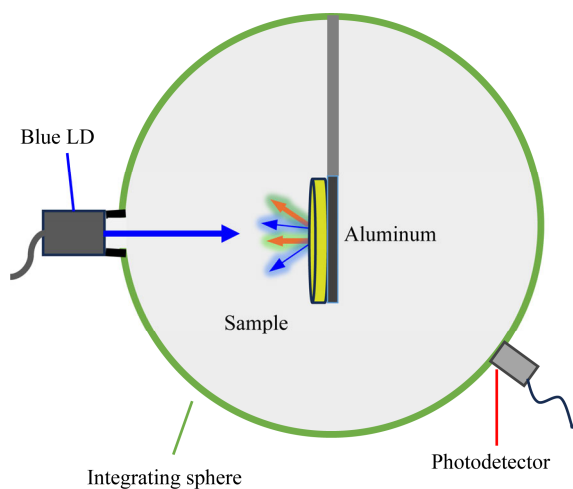
LE is luminous efficiency; CCT is correlated color temperature; CRI is color rendering index.

断电源后, 白光 LED 器件呈现出明显的黄绿色余辉, 余辉时间大于 15 s (图 6b), 这一发光特性为降低 LED 器件的频闪奠定了基础。将常规白光 LED 器件和 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷基白光 LED 器件分别接入同一桥式整流电路中, 采用交流电直接驱动, 模拟出 AC-LED 器件的运行状态。图 6c 为交流电驱动下常规白光 LED 器件和玻璃陶瓷基白光 LED 器件的归一化发射强度曲线。由图 6c 可见, 2 种器件的发射强度都呈现交流电正弦波形变化趋势, 常规白光 LED 的发射强度在波谷处减弱为零, 而玻璃陶瓷基白光 LED 器件得到了余辉补偿, 其发射强度在波谷处得到了一定程度的提升。通常而言, 器件的闪烁指数 δ 可以通过式(4)获得^[24]:

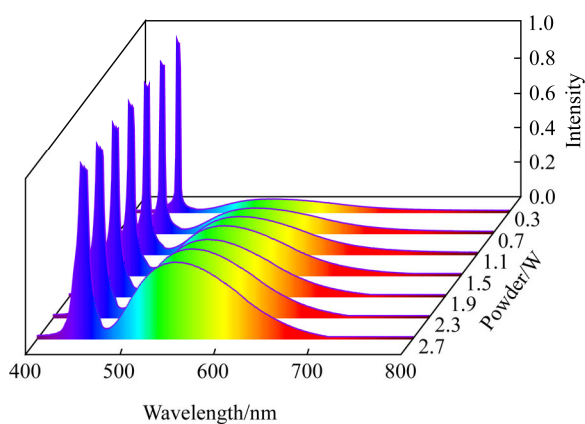
$$\delta = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $I_{\max}$ 、 $I_{\min}$ 分别为器件发射强度的最大值和最小值。经过计算可知, 玻璃陶瓷基白光 LED 器件的闪烁指数降低到 68.9%, 但与文献[25-26]报道的频闪指数(<60%)仍有一定的差距。

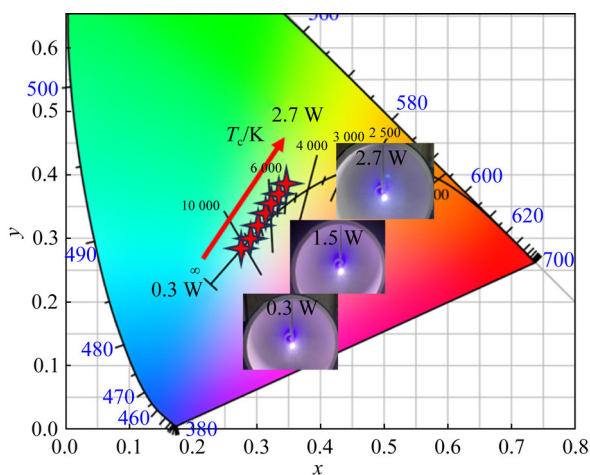
为了探索 700 °C 制备的 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷是否适用激光照明, 选用 450 nm 激光器远程激发 1 mm 厚度的样品, 构建了反射型白光 LD 器件测试系统, 如图 7a 所示。图 7b 为不同功率下器件的归一化发光光谱, 可以明显看到源自于激光器的蓝光线发射和 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷的黄绿色宽带发射。随着驱动功率的增加, 器件发光的黄绿色部分逐渐增强, 色坐标也从近白光区域逐渐移动到黄绿色区域, 如图 7c 所示。表 2 列出了不同驱动功率下 LD 器件的光学参数。光通量随驱动功率的增加而增强, 而光效呈现了先增大后减小的趋势。众所周知, 激光光斑温度会随着驱动功率的增加而升高, 从而导致玻璃陶瓷出现荧光热猝灭。当驱动功率为 1.5 W 时, LD 器件发出了接近标准白光的



(a) Reflection-type white LD



(b) Luminous spectra



(c) Color coordinates

T_c is color temperature.

图 7 反射型白光 LD 器件测试系统；不同驱动功率下 GdAGG:Ce-SiO₂ 基 LD 器件的归一化发光光谱、色坐标及实物照片

Fig. 7 Schematic illustration of measurement system for reflection-type white laser diode (LD) device; Power-dependent normalized luminous spectra, color coordinates and actual photographs of GdAGG:Ce-SiO₂ based LD device

表 2 不同驱动功率下 GdAGG:Ce-SiO₂ 基 LD 器件的光学参数

Table 2 Optical parameters of GdAGG:Ce-SiO₂ based LD devices driven at different powers

Powder/W	Chromaticity coordinates	LF/lm	LE/(lm·W ⁻¹)	CCT/K	CRI
0.3	(0.279,0.276)	41.5	138.3	10 184	73.6
0.7	(0.295,0.301)	99.9	142.7	8 038	72.9
1.1	(0.305,0.323)	151.1	137.4	7 020	71.5
1.5	(0.314,0.339)	198.9	132.6	6 528	70.6
1.9	(0.324,0.356)	237.1	124.8	5 981	69.5
2.3	(0.336,0.371)	265.4	113.4	5 412	68.9
2.7	(0.347,0.384)	279.5	101.5	4 945	68.3

LF is luminous flux; LE is luminous efficiency; CCT is correlated color temperature; CRI is color rendering index.

白光，光效为 132.6 lm/W，色温为 6 528 K，显色指数为 70.6。结果表明，GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷有望应用于白光 LED 领域。

需要指出的是，与文献报道相比，GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷基白光 LED/LD 器件的光效不太高，主要归因于 GdAGG:Ce 荧光粉的量子效率低、玻璃陶瓷的光散射损失严重和光取出效率低。后续实验可通过二次烧结、强还原气氛制备高量子效率的 GdAGG:Ce 荧光粉，优化成型工艺、烧结制度提高玻璃陶瓷的透明度，从而提高器件的性能。

3 结论

采用冷等静压成型、低温共烧工艺(700 °C/5 h)将自制 GdAGG:Ce 余辉荧光粉均匀嵌入 SiO₂ 玻璃基体中，制备出半透明的 GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷。由于 SiO₂ 玻璃基体与荧光粉颗粒的界面反应较小，玻璃陶瓷保留了 GdAGG:Ce 荧光粉的发光性能，在 450 nm 激发下呈现 1 个峰值位于 536 nm 的宽发射带，量子效率约 63%，发光强度在 150 °C 时仍能保持室温时的 85.3%。停止激发后，玻璃陶瓷呈现明亮黄绿色余辉，其余辉强度衰减到初始强度 80% 时的寿命 τ_{80} 约为 27 ms。将玻璃陶瓷与 450 nm 蓝光灯珠组装，所得白光 LED 器件在 150 mA 直流电驱动下的光效为 81.7 lm/W、色温为 5 805 K、显色指数为 70.8，在交流电驱动下的闪烁指数降低为 68.9%。采用 450 nm 蓝光激光器远程激发玻璃陶瓷，所得白光 LD 器件的光效为 132.6 lm/W、色温为 6 528 K、显色指数为 70.6。由此可知，GdAGG:Ce-SiO₂ 玻璃陶瓷是一种有潜力的 AC-LED 用荧光转换材料。

参考文献:

- [1] ŽAK M, MUZIOL G, SIEKACZ M, et al. Bidirectional light-emitting diode as a visible light source driven by alternating current[J]. *Nat Commun*, 2023, 14: 7562.
- [2] YEN H H, KUO H C, YEH W Y. Characteristics of single-chip GaN-based alternating current light-emitting diode[J]. *J Jap*, 2008, 47(12R): 8808.
- [3] MAO A J, ZHAO Z Y, WANG J T, et al. Crystal structure and photo-luminescence of Gd₃Ga₂(Al_{3-y}Si_y)(O_{12-y}N_y):Ce³⁺ phosphors for AC-warm LEDs[J]. *Chem Eng J*, 2019, 368: 924–932.
- [4] TICLEANU C. Impacts of home lighting on human health[J]. *Light Res Technol*, 2021, 53(5): 453–475.
- [5] LEHMAN B, WILKINS A J. Designing to mitigate effects of flicker in led lighting: Reducing risks to health and safety[J]. *IEEE Power Electron Mag*, 2014, 1(3): 18–26.
- [6] LAI J N, LONG Z W, QIU J B, et al. Warm white light emitting from single composition SrGa₁₂O₁₉:Dy³⁺ phosphors for AC-LED[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(1): 335–345.
- [7] EH C W, LI Y, WANG J, et al. Appropriate green phosphor of SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺, Mn²⁺ for AC LEDs[J]. *Opt Express*, 2012, 20(16): 18031–18043.
- [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] FENG S W, GUO Y C, SUN X M, et al. Elevating photoluminescence properties of Y₃MgAl₃SiO₁₂:Ce³⁺ transparent ceramics for high-power white lighting[J]. *J Rare Earths*, 2023, 41(5): 649–657.
- [10] HUANG P, ZHOU B Y, ZHENG Q, et al. Nano wave plates structuring and index matching in transparent hydroxyapatite-YAG:Ce composite ceramics for high luminous efficiency white light-emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(1): e1905951.
- [11] GU C, WANG X J, XIA C, et al. A new CaF₂-YAG:Ce composite phosphor ceramic for high-power and high-color-rendering WLEDs[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(28): 8569–8574.
- [12] LIN H, HU T, CHENG Y, et al. Glass ceramic phosphors: Towards long-lifetime high-power white light-emitting-diode applications—A review[J]. *Laser Photonics Rev*, 2018, 12(6): 1700344.
- [13] LIN H, WANG B, XU J, et al. Phosphor-in-glass for high-powered remote-type white AC-LED[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(23): 21264–21269.
- [14] LIN H, XU J, HUANG Q M, et al. Bandgap tailoring via Si doping in inverse-garnet Mg₃Y₂Ge₃O₁₂:Ce³⁺ persistent phosphor potentially applicable in AC-LED[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(39): 21835–21843.
- [15] LIN H, WANG B, HUANG Q M, et al. Lu₂CaMg₂(Si_{1-x}Ge_x)₃O₁₂:Ce³⁺ solid-solution phosphors: Bandgap engineering for blue-light activated afterglow applicable to AC-LED[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(43): 10329–10338.
- [16] IQBAL F, KIM S, YIE H, et al. Effect of alkali metal oxides on reliability and degradation of phosphor-in-glass encapsulants for white LEDs[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(8): 10393–10398.
- [17] ZAMIR S. Solubility limit of Si in YAG at 1 700 °C in vacuum[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(1): 243–248.
- [18] KUDO S, KISHIOKA A, KUWAHARA H, et al. Encapsulation of nitride phosphors into sintered phosphate glass by pressureless firing and hot isostatic pressing[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(3): 1259–1268.
- [19] ZHOU B Y, LUO W, LIU S, et al. Enhancing the performance of Ce:YAG phosphor-in-silica-glass by controlling interface reaction[J]. *Acta Mater*, 2017, 130: 289–296.
- [20] YOON C B, KIM S, CHOI S W, et al. Highly improved reliability of amber light emitting diode with Ca- α -SiAlON phosphor in glass formed by gas pressure sintering for automotive applications[J]. *Opt Lett*, 2016, 41(7): 1590–1593.
- [21] FANG Z J, CAO R P, ZHANG F T, et al. Efficient spectral conversion from visible to near-infrared in transparent glass ceramics containing Ce³⁺-Yb³⁺ codoped Y₃Al₅O₁₂ nanocrystals[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2(12): 2204–2211.
- [22] TAN J C, NARENDHAN N. Defining phosphor luminescence property requirements for white AC LED flicker reduction[J]. *J Lumin*, 2015, 167: 21–26.
- [23] LIU Y F, LIU P, WANG L, et al. A two-step solid-state reaction to synthesize the yellow persistent Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺ phosphor with an enhanced optical performance for AC-LEDs[J]. *Chem Commun*, 2017, 53(77): 10636–10639.
- [24] REA M S, Eds. The IESNA lighting handbook[M]. New York: Illuminating Engineering Society, 2000, 44–87.
- [25] YUAN W H, PANG R, WANG S W, et al. Enhanced blue-light excited cyan-emitting persistent luminescence of BaLu₂Al₂Ga₂SiO₁₂:Ce³⁺, Bi³⁺ phosphors for AC-LEDs via defect modulation[J]. *Light Sci Appl*, 2022, 11(1): 184.
- [26] YUAN W H, PANG R, WANG S W, et al. Blue-light activated green emitting BaY₂Al₂Ga₂SiO₁₂:Ce³⁺, Bi³⁺: Efficient persistent luminescence phosphors for AC-LEDs[J]. *Inorg Chem Front*, 2023, 10(4): 1203–1214.

Structure and Luminescence Properties of Translucent GdAGG:Ce-SiO₂ Glass Ceramics for High-Power Alternating Current-White Light Emitting Diodes

XU Zusheng¹, ZHANG Rui^{1,2}, QIN Xianzhuang¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. Key Laboratory of New Processing Technology for Non-ferrous Metals and Materials, Ministry of Education; Guangxi Key Laboratory of Optical and Electronic Materials and Devices, Guilin 541004, Guangxi, China)

Extended Abstract

Introduction White light emitting diodes directly driven by alternating current (AC-LEDs) become increasingly popular in lighting.

However, the harmful flicker occurs because the blue LED chips only work over the threshold voltage. Transparent afterglow phosphor-glass composites are thus proposed as excellent color converters to eliminate the flicker. In this paper, $\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}\text{-SiO}_2$ (GdAGG:Ce-SiO₂) glass ceramics were prepared *via* cold isostatic pressing molding and pressureless sintering at a low temperature. The transparency, structures, microscopic morphologies and luminescence properties were investigated. Besides, the samples were assembled on the commercial blue LED chips or blue laser diodes (LDs) to explore the potential application.

Methods For the preparation of GdAGG:Ce phosphor, stoichiometric Gd_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 and CeF_3 (99.9%) were weighed and placed in a mortar. After fully ground for 30 min, the obtained powder was transferred into a 20 mL corundum boat and placed in a tube furnace. The gas flow of 95% N_2 /5% H_2 (in volume ratio) was introduced, and the temperature was hold at 1450 °C for 4 h. After cooling to room temperature, the powder was ground in a mortar.

For the preparation of GdAGG:Ce-SiO₂ glass ceramics, 0.9 g GdAGG:Ce phosphor and 9.1 g amorphous SiO₂ nanoparticles were weighed and fully ground in a mortar for 30 min. The obtained powder was sieved with a 200 mesh standard sieve. Then, 0.8 g sieved powder was poured into a stainless-steel mold with an inner diameter of 20 mm, and pressed at 40 MPa for 30 s. The obtained blocks were placed in a cold isostatic press and kept at 250 MPa for 5 min. The green compacts were sintered in a muffle furnace in air at 600–800 °C for 5 h. After cooling down to room temperature, the samples were double-side polished.

For the preparation of lighting devices, $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}\text{:Ce-SiO}_2$ glass ceramics of different thicknesses were encapsulated on the surface of 1 W commercial 450 nm LED lamp to assemble white LED devices. Besides, 1.0 mm thick $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}\text{:Ce-SiO}_2$ glass ceramic was excited by a power-adjustable 450 nm laser to simulate a reflective white LD device.

Results and discussion The translucent GdAGG:Ce-SiO₂ glass ceramics are yellowish green, and the color becomes lighter with increasing sintering temperature. The transmittance of glass ceramics (1.0 mm thickness) in the visible region is approximately 60% due to the mismatch of refractive index between GdAGG:Ce phosphor and SiO₂. The X-ray diffraction patterns show that the glass ceramics exhibit both bulge peak of glass phase and diffraction peaks of $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS 46–0448). The scanning electron microscopy images and laser scanning confocal microscopy images indicate that GdAGG:Ce phosphor powders with the sizes of 1–10 μm are uniformly dispersed in SiO₂ glass matrix. The transmission electron microscopy image indicates that the interfacial reaction is well suppressed at a low sintering temperature.

Under 450 nm excitation, the glass ceramics show typical Ce^{3+} : $5d_1 \rightarrow 4f$ broadband emissions peaked at 536 nm, whose luminescence characteristics are similar to those of GdAGG:Ce phosphor. The luminescent intensity firstly increases and then decreases, reaching the maximum value at 700 °C. After removing the excitation source, the glass ceramics show a bright yellowish green afterglow. The longest afterglow appears from GdAGG:Ce-SiO₂ glass ceramic obtained at 700 °C. Besides, the lifetime when the afterglow intensity decays to 80% of initial one is 27 ms, which meets a requirement of AC-LED devices (no less than 0.4 ms).

The internal quantum efficiency of glass ceramics is 63%, which meets the practical application standard of white LED devices (no less than 60%). The emission intensity at 150 °C maintains 85.3% of that at room temperature, indicating that the glass ceramics have an excellent thermal stability.

In coupling the glass ceramic with a 450 nm blue chip, the resulting white LED device exhibits a luminous efficiency (LE) of 81.7 lm/W, a correlated color temperature (CCT) of 5 805 K and a color rendering index (CRI) of 70.8 when driven by 150 mA direct current (DC). Besides, the flicker index decreases to 68.9% when driven *via* alternating current (AC). Coupled with a 450 nm blue laser, the white LD device shows the LE of 132.6 lm/W, the CCT of 6 528 K and the CRI of 70.6.

Conclusions Translucent GdAGG:Ce-SiO₂ glass-ceramics were prepared *via* cold isostatic pressing and low temperature sintering (*i.e.*, 700 °C/5 h). The self-made GdAGG:Ce afterglow phosphor was uniformly embedded in SiO₂ glass matrix. The glass ceramic retained the luminescent properties of GdAGG:Ce phosphor due to little interfacial reaction. The glass ceramic exhibited a broad emission band peaked at 536 nm, whose quantum efficiency was 63% after excited at 450 nm. The emission intensity at 150 °C was 85.3% of that at room temperature. Besides, the glass ceramic exhibited a bright yellowish green afterglow, and the lifetime was 27 ms when the intensity decayed to 80% of initial one. The glass ceramic based white LED device had the LE of 81.7 lm/W, the CCT of 5 805 K, and the CRI of 70.8 when driven by 150 mA DC, and the flicker index reduced to 68.9% when driven by AC. The white LD device showed the LE of 132.6 lm/W, the CCT of 6 528 K and the CRI of 70.6. The results indicated that GdAGG:Ce-SiO₂ glass-ceramic could have a great application potential for AC-LEDs.

Keywords glass ceramics; low-temperature co-firing method; luminous performance; alternating current-white light emitting diodes