

CaLaGaO₄:Eu³⁺的 Na⁺掺杂红光增强及 WLED 应用

蒋小康¹⁾ 赵炎¹⁾ 班季峰¹⁾ 张兴隆¹⁾ 周恒为^{1)†} 郭海^{2)††}

1) (伊犁师范大学物理科学与技术学院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 新疆 伊宁 835000)

2) (浙江师范大学物理系, 浙江 金华 321004)

摘要 本文采用高温固相法成功合成了一系列 Ca_{1-0.5x}La_{0.7}Eu_{0.3}GaO₄:xNa⁺ (CLEGO:xNa⁺, x = 0-1.7%) 红色荧光粉。XRD 分析表明所有样品均为纯相, Na⁺ 的引入未改变基质的橄榄石晶体结构。PL 光谱分析发现, Na⁺ 掺杂显著增强了 Eu³⁺ 的发光强度, 当掺杂浓度为 0.9% 时, 其 ⁵D₀→⁷F₂ 跃迁的红色发射强度达到未掺杂样品的 1.82 倍。最优样品的量子效率为 14.3%, 荧光寿命为 0.93 ms, 并展现出良好的热稳定性, 在 498 K 下发光强度仍能维持室温下的 64.9%。将 CLEGO:0.9%Na⁺ 红色荧光粉与商用蓝、绿荧光粉混合, 封装在 392 nm 近紫外芯片上, 成功制备出白光 LED 器件, 其色坐标为(0.301, 0.354), 显色指数为 81.8, 相对色温为 6900 K。本研究证实 Na⁺ 掺杂是提升 CLEGO 荧光粉发光效率的有效策略, 该荧光粉在白光 LED 照明领域具有潜在的应用价值。

关键词: CaLaGaO₄:Eu³⁺; Na⁺ 掺杂; 发光增强; 红色荧光粉; 白光 LED

PACS: 78.55.Hx, 78.55.-m

基金: 新疆维吾尔自治区自然科学基金 (批准号: 2024D01C202) 资助的课题

† 通信作者: E-mail: zhw33221@163.com; E-mail: ghh@zjnu.cn

第一作者: jiangxiaokang@163.com

1. 引言

荧光粉转换型白光发光二极管 (pc-WLED) 作为第四代固体照明光源, 因

其具有能量效率高、环境友好、寿命长及体积小等突出优点，正逐步取代传统照明方案，在通用照明、液晶背光及特种光源等领域展现出巨大的应用潜力^[1-4]。理想的白色照明光源需同时具备高光效、高显色指数与舒适的色温。然而，当前市场上最为成熟的 pc-WLED 方案，是采用蓝光 GaN 芯片激发 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce³⁺) 黄色荧光粉，通过蓝光和黄光混合产生白光。该方案因制备工艺简单、成本低廉而被广泛采用，但其发射光谱中严重缺乏红光成分，导致所制备器件的显色指数偏低 ($R_a < 80$)、相对色温偏高 ($CCT > 4500\text{ K}$)，难以满足高品质健康照明的要求，且长期工作时易出现色彩漂移^[5-10]。

为解决这一技术瓶颈，研究人员提出了另一种颇具前景的技术路线：利用近紫外 (n-UV) LED 芯片激发三基色 (红、绿、蓝) 荧光粉。此方案有望获得光谱连续、显色性优异的白光。然而，该技术的实用化进程严重受限于高性能红色荧光粉的匮乏。商用红色荧光粉，如 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 存在化学稳定性差、发光效率低且在 n-UV 区域吸收不足等问题。因此，探索与开发近紫外光高效激发、且具备高量子效率、优异热稳定性及合适色坐标的新型红色荧光粉，已成为推动 pc-WLED 技术向前发展的关键课题之一^[11-15]。

在众多发光中心中，三价铕离子 (Eu^{3+}) 因其独特的 4f-4f 电子跃迁特性，成为高性能红色荧光粉的理想选择。稀土离子作为激活中心，其发光性能源于未充满壳层的 4f 电子在不同能级间的跃迁行为。由于被外层 $5s^25p^6$ 电子有效屏蔽，4f-4f 跃迁通常呈现尖锐的线状发射，赋予稀土发光材料色纯度高、荧光寿命长等突出优点，使其在先进照明、显示、传感等诸多高技术领域备受关注^[13, 14]。 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) 跃迁能够产生一系列特征发射，其中位于 610 nm 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁尤为关键，能发射出高纯度的红色光。此外， Eu^{3+} 在 392

nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) 和 465 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) 等处的特征激发峰, 能很好地匹配商用近紫外及蓝光 LED 芯片, 使其成为 pc-WLED 用红色荧光粉的理想激活离子^[16-18]。尽管如此, 开发兼具高量子效率与优异热稳定性的 Eu^{3+} 激活荧光粉仍是当前的研究挑战。已有报道的多种 Eu^{3+} 掺杂荧光粉, 如 $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{InTaO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 等, 其热猝灭性能仍有待提升, 难以满足 pc-WLED 器件在 150°C 左右工作温度下的长期稳定性要求^[19-23]。

研究表明, 在稀土掺杂的基质中引入碱金属离子 (如 Li^+ , Na^+ , K^+) 是一种有效提升发光性能的策略^[24-29]。这类离子通常作为电荷补偿剂或晶格修饰剂, 通过适量掺杂引起局域晶格畸变、降低激活离子格位的对称性, 从而改变其偶极跃迁选择定则, 增强辐射跃迁概率。例如, Guo 等证实 Li^+ 掺杂诱导 ErF_3 纳米晶晶格收缩, 显著增强 Er^{3+} 的上转换发光^[28]; Veen 等通过 Li^+ , Dy^{3+} 共掺杂, 成功提升了 $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的发光性能^[29]。

本研究选取橄榄石结构的 CaLaGaO_4 (CLGO) 作为基质, 该材料^[30]已被本课题组证实是一种适合 Eu^{3+} 离子掺杂的优异基质, 其中 Eu^{3+} 离子最佳掺杂浓度为 30 at%。为进一步优化其发光性能, 本文系统性地引入 Na^+ , 期望通过 Na^+ 离子掺杂影响 Eu^{3+} 周围晶体场, 提升荧光粉的发光效率。本研究采用高温固相法成功制备 $\text{Ca}_{1-0.5x}\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{GaO}_4:x\text{Na}^+$ 系列荧光粉, 并详细研究 Na^+ 掺杂对其晶体结构、发光强度、荧光寿命、量子效率及热稳定性的影响, 最终将其应用于近紫外白光 LED 器件, 评估其实际应用潜力。

2. 实验

2.1 试剂与材料

碳酸钙 (CaCO_3 , 99.9%)、氧化镧 (La_2O_3 , 99.99%)、氧化镓 (Ga_2O_3 , 99.99%)、氧化铕 (Eu_2O_3 , 99.9%)、碳酸钠 (Na_2CO_3 , 99.9%)、无水乙醇 (99%)，以上化学试剂均购自上海阿拉丁股份有限公司。

2.2 样品制备

本研究采用高温固相法制备 $\text{Ca}_{1-0.5x}\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{GaO}_4:x\text{Na}^+$ ($\text{CLEGO}:x\text{Na}^+$, $x = 0$ 、0.1%、0.5%、0.9%、1.3%、1.7%，摩尔百分比) 系列荧光粉。首先，将各试剂按化学计量比精确称量，置于玛瑙研钵中，加入少量无水乙醇研磨 0.5 小时，使原料充分混合均匀。随后，将混合均匀的样品压片，置于坩埚中，放入马弗炉内，在 1246°C 下烧结 6 小时。待样品随炉冷却至室温后取出，研磨均匀，做好标记备用。

2.3 样品表征

利用布鲁克 D8ADVANCEA25 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构；采用日立 JSM-7500F 型扫描电镜观察样品的微观形貌及元素分布；使用岛津 UV3600 分光光度计采集漫反射光谱；通过堀场 FluoroMax+ 光谱仪测量稳态室温和变温 (298-498K) PL 光谱；采用爱丁堡 FLS980 光谱仪测试荧光寿命及量子效率。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图 1 (a) 展示了通过高温固相法合成的 $\text{CLEGO}:x\text{Na}^+$ 系列荧光粉的 XRD 图谱。所有样品的衍射峰均与纯相 CLGO 橄榄石结构的标准卡片 (PDF No. 04-010-6387) 保持一致，且无杂相出现，表明 Na^+ 的引入未改变基质的晶体结

构。值得关注的是，如图 1 (b) 所示，XRD 局部放大图显示出一个重要的变化规律：随着 Na^+ 掺杂浓度从 0.1% 增加至 1.7%，衍射峰均呈现出明显的向低角度偏移的趋势。根据布拉格方程可知，衍射角 θ 的减小直接反映了晶面间距 d 的增大。因此，衍射峰逐渐低角度偏移表明 Na^+ 的成功掺入 CLEGO 基质，并导致晶格发生了显著的膨胀。

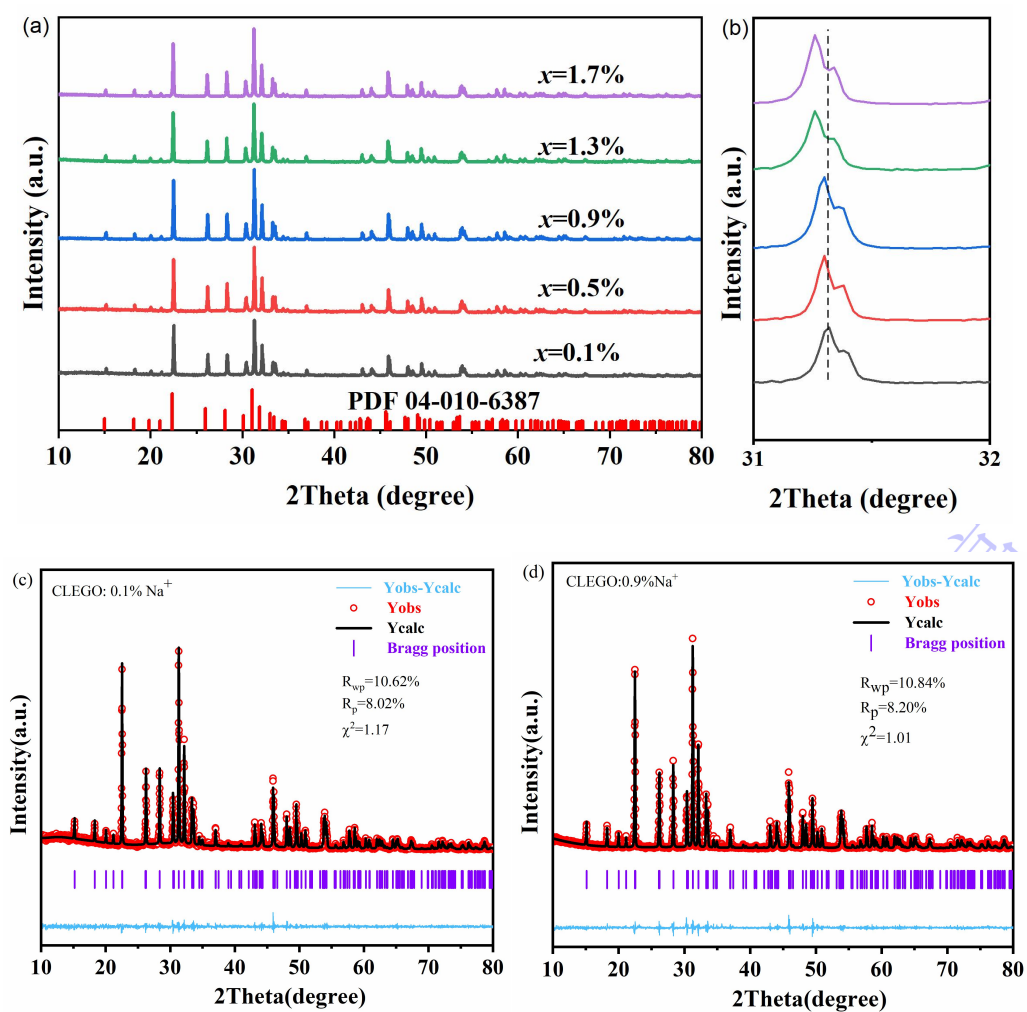


图 1 CLEGO: $x \text{Na}^+$ 荧光粉的 XRD 图谱(a)、局部放大图(b)以及 CLEGO: 0.1%

Na^+ 和 CLEGO: 0.9% Na^+ 的结构精修图谱 (c-d)

Fig. 1 XRD patterns (a) and enlarged view (b) of CLEGO: $x\text{Na}^+$ phosphors; Rietveld refinement patterns of CLEGO: 0.1% Na^+ (c) and CLEGO: 0.9% Na^+ (d)

为了进一步获得样品的结构信息，采用 GSASII 软件对 CLEGO: 0.1% Na^+

和 CLEGO: 0.9%Na⁺ 荧光粉的 XRD 数据进行结构精修, 结果如图 1 (c) 和 (d) 所示。CLEGO: 0.1%Na⁺ 和 CLEGO: 0.9%Na⁺ 均为橄榄石结构, 空间群为 *Pnma*, 晶格常数分别为: $a = 11.696 \text{ \AA}$, $b = 5.334 \text{ \AA}$, $c = 6.794 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 423.933 \text{ \AA}^3$; $a = 11.711 \text{ \AA}$, $b = 5.341 \text{ \AA}$, $c = 6.803 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 425.577 \text{ \AA}^3$ 。对比以上两组数据, 随着 Na⁺ 离子浓度从 0.1% 增加至 0.9%, 晶格常数明显增大, 晶胞体积也相应发生膨胀。由于 Na⁺ (离子半径约 1.02 \text{ \AA}, CN=6) 最有可能取代晶格中半径较小的 Ca²⁺ (约 1.00 \text{ \AA}, CN=6) 位点。但 Na⁺ 的离子半径略大于 Ca²⁺, 其取代过程会引入晶格应力, 导致晶格常数增大, 这种由离子取代引起的晶格畸变, 为后续观察到的 Eu³⁺ 发光增强提供了关键的结构基础, 因为局域晶体场的改变直接影响着 Eu³⁺ 的 4f-4f 跃迁概率。

3.2 微观形貌及成分分析

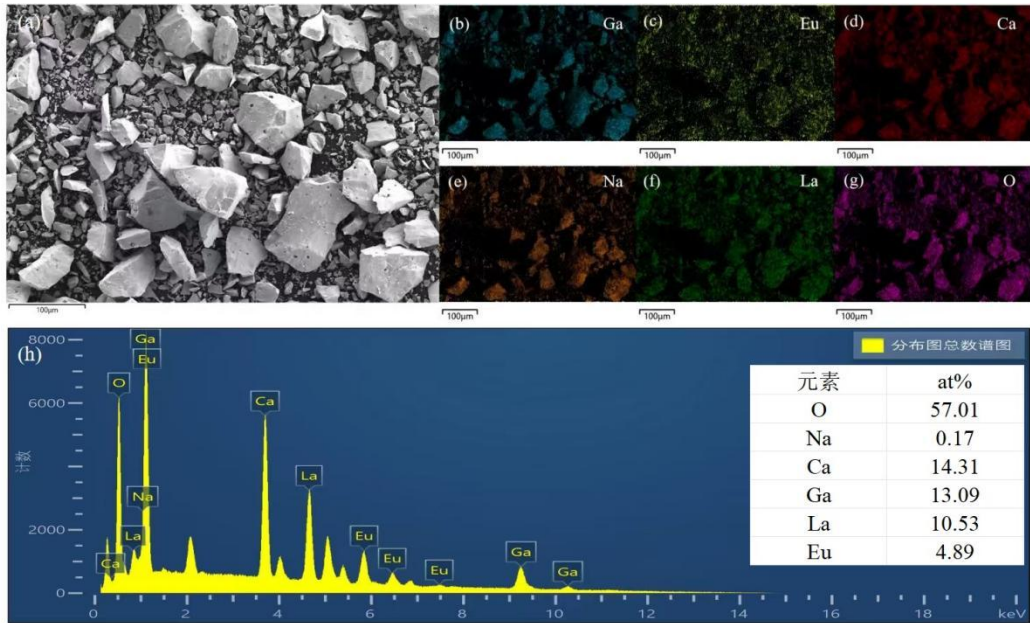


图 2 CLEGO:0.9%Na⁺ 的 SEM 图像(a)、EDS 元素面分布(b-g)及 EDS 能谱图(h)

Fig. 2 SEM image (a), EDS elemental Mappings (b-g), and EDS Spectrum (h) of

CLEGO:0.9%Na⁺

图 2(a)展示了 CLEGO:0.9%Na⁺ 荧光粉的 SEM 图像。样品由形状不规则、棱角分明的微米级颗粒组成, 粒径分布在 1~10 \mu\text{m} 范围内, 颗粒间存在一定程

度的团聚，这是高温固相法产物的典型形貌特征。图 2(b)–(g)的 EDS 元素面分布图分别对应 Ca、La、Eu、Ga、O、Na 六种元素。结果表明，Ca、La、Eu、Ga、O 作为基质主要成分，在颗粒中分布均匀，未观察到明显的元素偏析或第二相，同时面分布图显示 Na 元素与颗粒形貌对应，证实 Na⁺ 已成功掺入。图 (2h) 的 EDS 能谱分析确认样品中含有 O、Na、Ca、Ga、La、Eu 元素，未见其他杂质元素，半定量分析显示，实测阳离子比例与 CLEGO:0.9%Na⁺ 理论阳离子比例吻合。

3.3 光谱分析

图 3 为 CLEGO 和 CLEGO:0.9%Na⁺ 荧光粉的漫反射光谱，插图为相应的 $[F(R)hv]^2$ 与 hv 关系曲线。从漫反射光谱可知，两种样品在 200-350 nm 的紫外区均存在一个强烈的宽吸收带，它归属于 O²⁻→Eu³⁺/La³⁺ 的电荷迁移带。值得注意的是，Na⁺ 掺杂样品的反射率在 250-400 nm 波长范围内均显著低于未掺杂样品，表明其光吸收能力得到增强。在 350-500 nm 范围内，光谱中可观察到一系列微弱的吸收峰，分别位于 395 nm 和 465 nm 处，这些是 Eu³⁺ 的 4f-4f 特征跃迁。

为深入理解能带结构变化，基于 Kubelka-Munk 函数将漫反射数据转换为相应的 Tauc 关系图（见插图），并采用直接带隙模型进行拟合^[26]。

$$[F(R)hv]^n = A(hv - E_g) \quad (1)$$

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad (2)$$

其中， $F(R)$ 为基于漫反射光谱计算的 Kubelka-Munk 函数值， A 、 R 、 n 和 hv 分别代表吸收常数、反射率、指数因子和光子能量。结果显示，未掺杂 CLEGO 的光学带隙约为 3.41 eV，而 Na⁺ 掺杂样品的光学带隙减小至 3.19 eV。这种显著的带隙窄化现象，与 XRD 分析中观察到的晶格膨胀密切相关：当 Na⁺ 取代 Ca²⁺ 后，由于 Na⁺ 半径较大，引起晶格膨胀，导致 Ca/La-O 键长增加，O 的 2p 轨道与邻近阳离子（Ga³⁺）轨道的杂化程度降低。根据晶体场理论，这种变化使

得价带顶向上移动,而导带底变化较小,最终导致光学带隙从 3.41 eV 窄化至 3.19 eV, 该机制与文献^[31, 32]报道的结果一致。

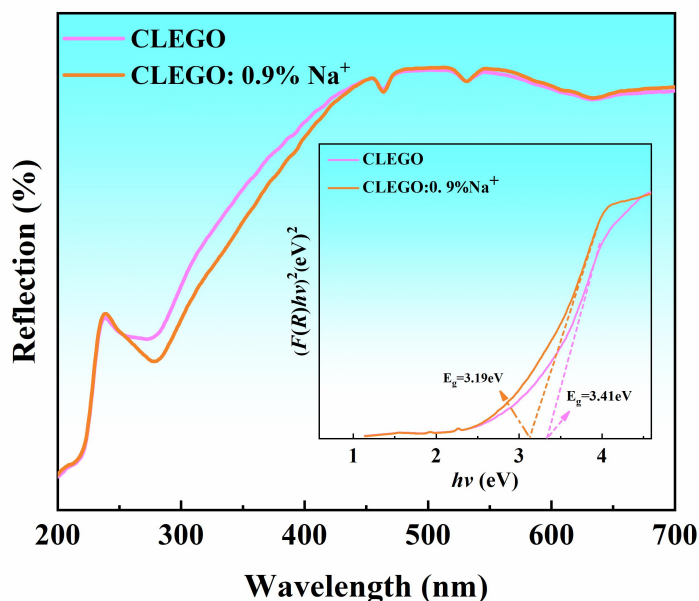


图 3 CLEGO 和 CLEGO:0.9%Na⁺ 荧光粉的漫反射光谱图 (插图: Tauc 关系图)

Fig. 3 Diffuse reflectance spectra of CLEGO and CLEGO:0.9% Na⁺ phosphors (Inset: Tauc plots)

图 4(a) 展示了 CLEGO:0.9%Na⁺ 在室温下的激发光谱与发射光谱, 其中监测波长为 609 nm, 激发波长为 392 nm。该样品的激发谱由 230-280 nm 的宽带和若干锐线组成: 宽带源于 O²⁻→La³⁺/Eu³⁺ 的电荷转移跃迁, 锐线对应于 Eu³⁺ 的 4f-4f 跃迁^[21, 22], 分别为 ⁷F₀→⁵D₄ (361 nm)、⁷F₀→⁷L₇ (380 nm)、⁷F₀→⁵L₆ (392 nm) 和 ⁷F₀→⁵D₃ (403、413 nm)。发射峰归属于 ⁵D₀→⁷F₀ (578 nm)、⁵D₀→⁷F₁ (594nm) 和 ⁵D₀→⁷F₂ (609、620nm)^[33]; 其中 ⁵D₀→⁵F₁ 为磁偶极跃迁, ⁵D₀→⁷F₂ 为电偶极跃迁。由于电偶极跃迁对局域对称性高度敏感, 当 Eu³⁺ 占据无反演中心格位时, 609 nm 红光最强; 若占据反演中心格位, 则 594 nm 橙红光占优。显然, 在 CLEGO 基质中, Eu³⁺ 占据无反演中心的格位。

图 4(b)为 CLEGO:xNa⁺ (x = 0 -1.7%) 在 392 nm 激发下的发射光谱。所有样

品均在 578、594、609 nm 处呈现明显发射峰，对应 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2$) 能级跃迁。

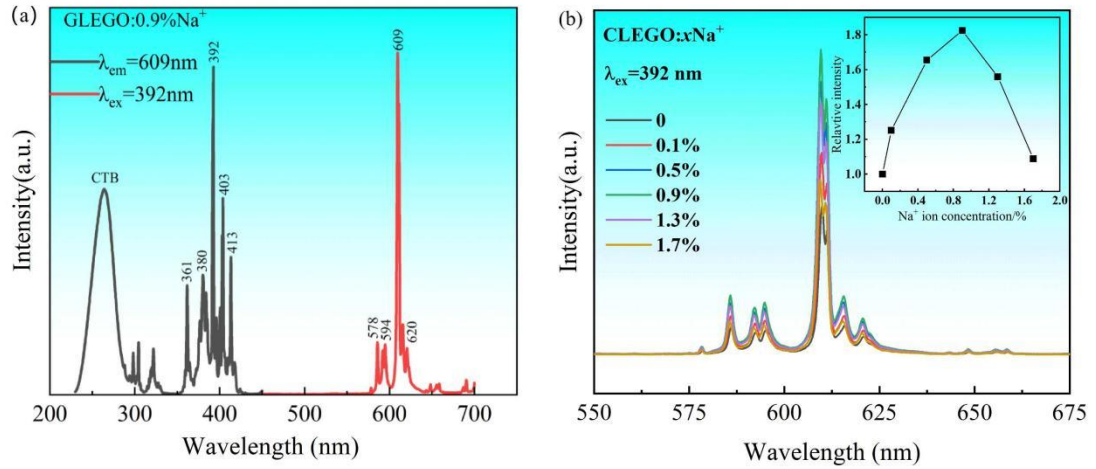


图 4(a) CLEGO: 0.9%Na⁺ 的激发和发射光谱图； (b) CLEGO: xNa⁺ 发射光谱图(插图：发光相对强度与 Na⁺ 离子掺杂浓度的关系)

Fig. 4 (a) Excitation and emission spectra of CLEGO:0.9%Na⁺; (b) Emission spectra of CLEGO: xNa⁺ (Inset: relative intensity as a function of Na⁺ doping concentration)

其插图显示，当 Na⁺ 掺杂量为 0.9%时，发光强度提升为未掺杂 Na⁺ 荧光粉的 1.82 倍。这是因为，Na⁺ 离子进入主晶格，诱发晶格畸变，降低 Eu^{3+} 周围晶体场的对称性，显著增强 609 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) 处的发光强度。随着 Na⁺ 掺杂量进一步增加，晶格扭曲加剧，非辐射复合增多，导致发光强度逐渐下降。

3.4 热稳定性分析

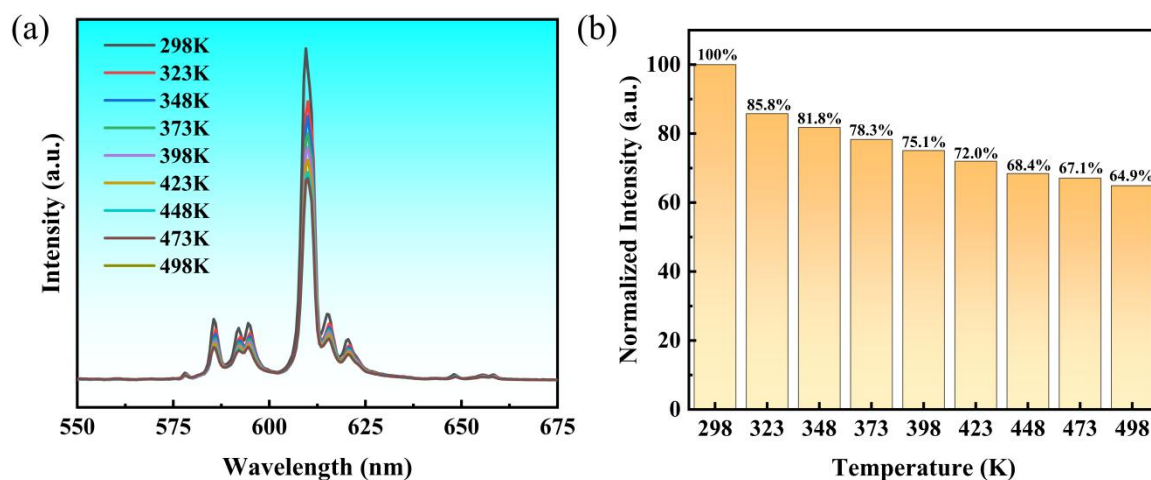


图 5 (a) CLEGO:0.9%Na⁺ 荧光粉在不同温度 (298-498 K) 下的发射光谱图;

(b) 相应的发射光谱柱状图

Figure 5 (a) Emission spectra of the CLEGO:0.9%Na⁺ phosphor at different temperatures (298-498 K); (b) The corresponding histogram of the emission spectra.

为更全面评估荧光粉的热稳定性，测试了不同温度下 CLEGO:0.9%Na⁺ 的荧光强度，激发波长为 392 nm，结果如图 5 (a) 所示。测试结果显示随着温度从 298 K 升高至 498 K，荧光粉表现出明显的热猝灭效应。如图 5 (b) 所示，随着温度升高，荧光强度逐渐降低，这是由于晶格振动增强导致激活离子的非辐射跃迁概率增加。当温度高达到 498 K 时，样品的荧光强度仍保持室温下的 64.9%，表明该样品具有较高的热稳定性^[34]。

3.5 荧光寿命及量子效率

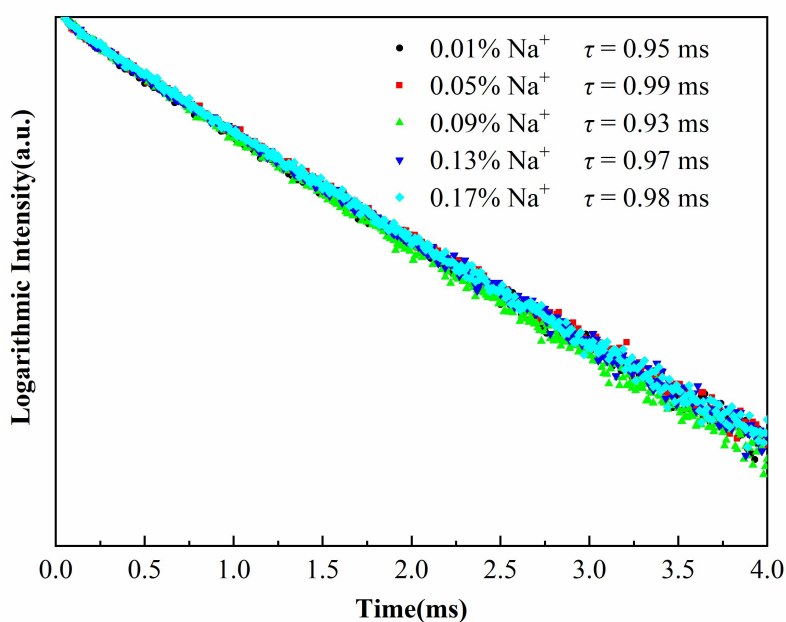


图 6 CLEGO: xNa⁺荧光粉的寿命衰减曲线

Fig. 6 Fluorescence decay curves of CLEGO:xNa⁺ phosphors

如图 6 所示，在室温下以 392 nm 为激发波长、609 nm 为监测波长，收集 CLEGO:xNa⁺系列样品的荧光衰减数据，并利用公式 (3) 进行单指数拟合^[35,36]。

$$I_t = I_0 \exp(-t/\tau) + A \quad (3)$$

公式 (3) 中， I_t 、 I_0 分别表示 t 时刻的荧光强度和初始时刻的荧光强度， τ 为衰减时间， A 为常数。测试结果显示，荧光寿命均在 0.93-0.99ms 范围内，与文献报道的一致^[19,31]。

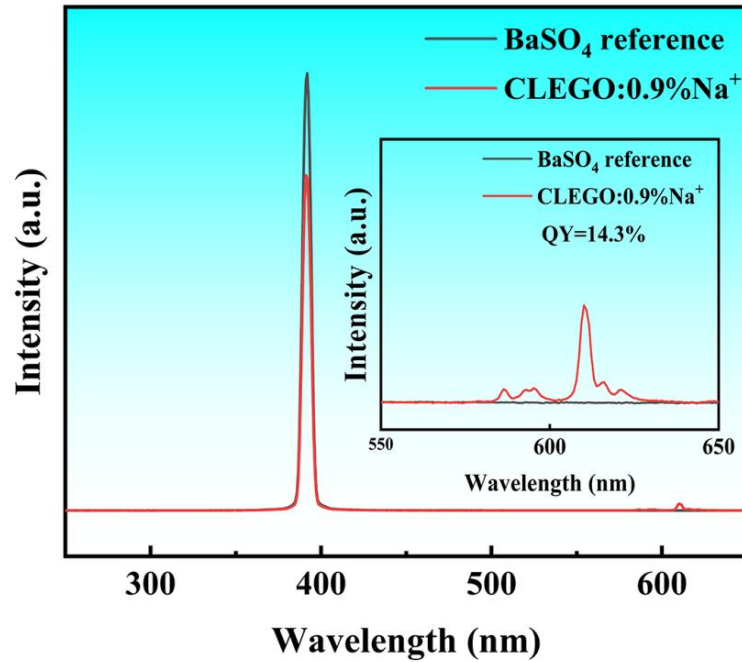


图 7 CLEGO:0.9%Na⁺ 样品量子产率(插图: 550-650 nm 范围内的放大图)

Fig. 7 Quantum yield of CLEGO:0.9%Na⁺ phosphor(Inset: Enlarged view of the 550-650 nm range)

图 7 为 CLEGO:0.9%Na⁺ 荧光粉在 392 nm 波长近紫外光激发下的量子产率 (Quantum Yield, QY)。量子产率可通过公式 (4) 来计算:

$$QY = \frac{\int L_S}{\int E_R - \int E_S} \quad (4)$$

其中 L_S 和 E_S 分别为该样品的发射光谱和激发光谱, E_R 为标准样品积分球的激发光谱。测试结果显示, CLEGO:0.9%Na⁺ 荧光粉的量子产率为 14.3%, 而未掺 Na⁺ 荧光粉量子产率为 11.3%^[31], 相应提高了 26%。

3.6 WLED 发光性能分析

为进一步探索 CLEGO:0.9%Na⁺ 荧光粉在白光 LED 中的潜在应用, 将其与商用蓝色荧光粉 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 和绿色荧光粉 Sr₂SiO₄:Eu²⁺ 按一定比例混合, 并封装在 392 nm 近紫外芯片上制成白光 LED。如图 8(a) 所示, CLEGO:0.9%Na⁺

荧光粉的发光光谱色坐标为(0.609, 0.361)，而白光 LED 的光谱色坐标为(0.301, 0.354)，显色指数 R_a 为 81.8，相对色温为 6900 K。

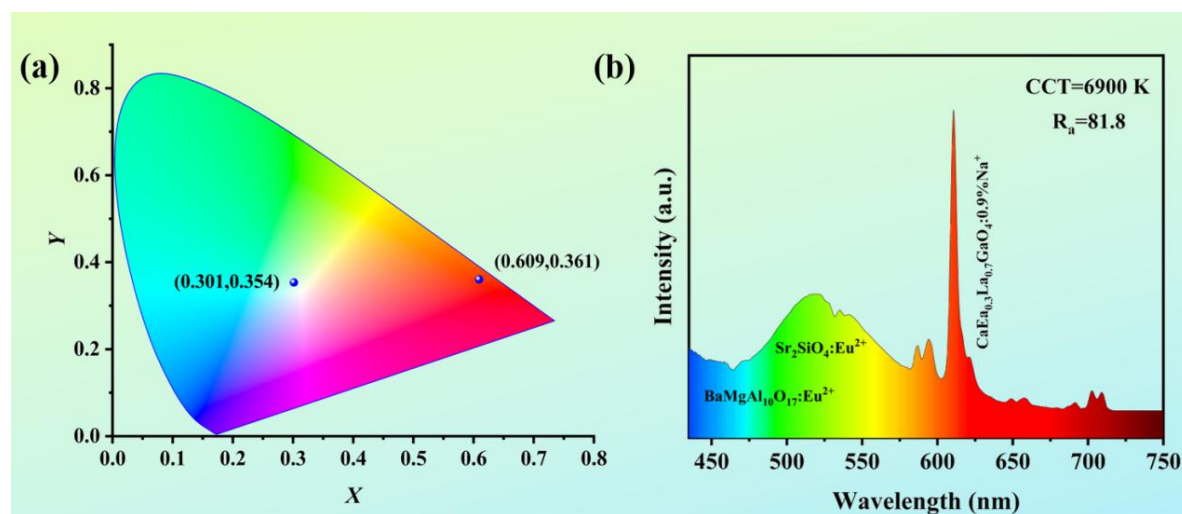


图 8 (a) CLEGO:0.9%Na⁺ 器件的色坐标图; (b) CLEGO:0.9%Na⁺ 荧光粉与蓝色荧光粉 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 和绿色荧光粉 Sr₂SiO₄:Eu²⁺ 制备的 WLED 电致发光图谱

Fig 8(a) Color coordinate diagram of CLEGO:0.9%Na⁺ device; (b) Electroluminescence spectrum of WLED prepared by CLEGO:0.9%Na⁺ phosphor with blue phosphor BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ and green phosphor Sr₂SiO₄:Eu²⁺

4. 结论

本文采用高温固相法成功合成了一系列不同浓度 Na⁺ 掺杂 CaLa_{0.7}Eu_{0.3}GaO₄ 红色荧光粉, 并系统研究了 Na⁺ 掺杂对其晶体结构、发光性能、热稳定性及 WLED 应用的影响。主要结论如下:

(1) XRD 物相分析表明, 所有 Na⁺ 掺杂样品均保持纯相的橄榄石结构, 未引入杂相。随着 Na⁺ 掺杂量的增加, 衍射峰呈现系统性向低角度偏移, 证明 Na⁺ 成功取代 Ca²⁺ 位点并引起晶格膨胀。

(2) PL 光谱表明 Na⁺ 掺杂显著增强了 Eu³⁺ 特征发射。在 392 nm 近紫外光

激发下，609 nm 处 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁的红色发射强度在 Na^+ 浓度为 0.9% 时达到最大值，为未掺杂样品的 1.82 倍。该增强归因于 Na^+ 引入导致的晶格畸变，降低了 Eu^{3+} 格位的局域对称性，提高了超灵敏电偶极跃迁概率。

(3) 优化样品 CLEGO:0.9% Na^+ 的荧光寿命为 0.93 ms，量子效率为 14.3%，为未掺杂样品的 1.26 倍。变温 PL 光谱表明荧光粉具有良好的热稳定性，在 498 K 高温下发光强度仍保持室温时的 64.9%。

(4) 将最优荧光粉与商用蓝、绿荧光粉混合，封装于 392 nm 近紫外芯片上制备的 WLED 器件，色坐标为 (0.301, 0.354)，显色指数达 81.8，相关色温为 6900 K。

综上，碱金属 Na^+ 掺杂是提升 $\text{CaLaGaO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉发光效率的关键策略，所开发的红色荧光粉在 WLED 照明领域展现出潜在的应用能力。

参考文献

- [1] Doan V T, Tran M T, Tu N, Trung D Q, Du N V, Quan N V, Bach T N, Hung N D, Ha L T, Huy P T 2025 *J. Mol. Struct.* **1319** 139568
- [2] He P H, Li Y, Zuo J X, Zhang B J, Yang F L, Peng J Q, Liu S B, Wang W, Huang D C, Xiao Y F, Ye X Y 2024 *J. Alloys Compd.* **985** 173997
- [3] Wang Q, Chen Y, Feng M J, Guo H 2024 *Ceram. Int.* **50** 45739
- [4] Chang Y S, You C X, Kuo T C 2024 *Ceram. Int.* **50** 52294
- [5] Li H B, Zhou D, Ling J R, Zhang H T, Xu W T, Zhou Y F, Hong M C 2024 *Ceram. Int.* **50** 30587
- [6] Guo Z W, Jiang H M, Li H, Zhang H Z, Liu C L, Zhao R, Li J P, Zhang J, Zhu J 2024 *Appl. Mater. Today* **37** 102095
- [7] Chen X Y, Huang X Y 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 57365
- [8] Desirena H, Molina J, Meza O, Benitez A, Bujdud-Perez J, Briones-Hernandez J 2022 *J. Lumin.* **250** 119080
- [9] Fan X Y, Si J Y, Xu M J, Li G H, Tang J M, Cai G M 2021 *Ceram. Int.* **47** 12056

- [10] Baby B, Thomas S, Krishnapriya T, Jose J, Biju P R, Joseph C 2023 *J. Lumin.* **254** 119510
- [11] Mao Q N, Shen B, Yang T, Zhong J S, Wu G Q 2020 *Ceram. Int.* **46** 19328
- [12] Wang F, Chen H H, Zhang S W, Jin H Q 2025 *J. Am. Ceram. Soc.* **108** e20200
- [13] Zhou J, Liu Q, Feng W, Sun Y, Li F Y 2015 *Chem. Rev.* **115** 395
- [14] Rohilla P, Rao A S 2023 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **34** 1662
- [15] Deng M L, Huang S, Sun Y X, Wang Y N, Yan Y, Shang M M 2023 *J. Lumin.* **263** 120137
- [16] Linghu P, Gong X Y, Zhang J, Cui R R, Guo X 2023 *J. Solid State Chem.* **327** 124282
- [17] Zou, L Y, Yang N, Zhang Z W, Chen J, Shi J X 2023 *Opt. Mater.* **143** 114199
- [18] Ruan F Y, Fan G D, Li N, Zhou J F, Li Y, Fan D, Chen Q Q, Lin Z Y 2024 *Ceram. Int.* **50** 12866
- [19] Rajkumar G, Ponnusamy V, Kanmani GV, Jose M T 2022 *Ceram. Int.* **48** 10
- [20] Bian X M, Hu J S, Liu L X, Li Y Z, Lv W Q, Ilyas N, Yang D M, Fu H 2022 *J. Lumin.* **245** 118800.
- [21] Zhao J F, Gao H, Xu H, Zhao Z W, Bu H X, Cao X F, He L N, Yang Z F, Sun J Y 2021 *RSC Adv.* **11** 8282
- [22] Voiculescu A M, Hau S, Stanciu G, Gheorghe C 2023 *J. Alloys Compd.* **958** 170507
- [23] Araiza S M, Slowinska K, Derakhshan S 2019 *J. Lumin.* **216** 116747
- [24] Santra A, Das A, Murmu S, Ghorai UK 2023 *J. Indian Chem. Soc.* **100** 101071
- [25] Altowyan A S, Çoban M B, Kaynar U H, Hakami J, Cin E A, Kaynar S C, Ayvacikli M, Can N 2024 *Ceram. Int.* **50** 24036
- [26] Abulimiti H, Sidike A, He J Y 2024 *Ceram. Int.* **50** 26077
- [27] Deng J M, Wang Z H, Zhou W P, Min J E, Yu M Y, Jiang X L, Ding H Q, Xue Z Y, Jin M Q, Gao F, Cheng Z Z, Luo G S 2023 *Ceram. Int.* **49** 39568
- [28] Guo L N, Wang Y H, Zou Z H, Wang B, Guo X X, Han L L, Zeng W 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 2765
- [29] Veena V P, Sajith S V, Thasneem A M H, Aardhra M, Shilpa C K, Jasira S V,

- Nissamudeen K M 2024 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **179** 108497
- [30] Zhao Y, Jiang X K, Li Z H, Wang J X, Zhou H W, Guo H 2024 *Chin. J. Inorg. Chem.* **40** 1861 (in Chinese) [赵炎, 蒋小康, 李忠辉, 王佳旭, 周恒为, 郭海 2024 无机化学学报 **40** 1861]
- [31] Zhao Y, Li Z H, Wang J X, Zhao X S, Liu C L, Ban J F, Zhang X L, Zhou H W, Jiang X K 2025 *Opt. Mater.* **167** 117229
- [32] Akanksha M, A. Bahadur, Rai S B 2018 *J. Lumin.* **203** 714
- [33] Liu F F, Dai Z M, Zhou W W, LI R Q, Xia Z R, Wang Z F, Yang M A, Zhu H D, Zhao W 2025 *Chin. J. Lumin.* **46** 0691 (in Chinese) [刘芳芳, 代正忙, 周薇薇, 李荣青, 夏峥嵘, 王子峰, 杨密爱, 朱浩东, 赵旺 2025 发光学报 **46** 0691]
- [34] Lu J W, Zhao J, Zhang Y C, Tu R T, Liu F N, Leng Z H 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 214204 (in Chinese) [禄靖雯 赵瑾 张永春 涂茹婷 刘馥妮 冷稚华 2024 物理学报 **73** 214204]
- [35] Yang S W, Wu M, He C, Wu Y P, Zhang Y J, Yu J J. 2024 *J. Alloys Compd.* **989** 174295
- [36] Wang J, Zhao S J, Tang P, Li G H, Cai G M 2025 *Chin. J. Lumin.* **46** 1442 (in Chinese) [王 谨, 赵淑娟, 唐 沛, 李贵花, 蔡格梅 2025 发光学报 **46** 1442]

Enhanced Red Emission from $\text{CaLaGaO}_4:\text{Eu}^{3+}$ via Na^+

Doping toward WLED Applications

JIANG Xiaokang¹⁾, ZHAO Yan¹⁾, BAN Jifeng¹⁾, ZHANG XingLong¹⁾, ZHOU Hengwei^{1)†}, GUO Hai^{2)††}

1) (Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matter Physics, College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining, Xinjiang 835000, China)

2) (Department of Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua, 321004, China)

Abstract

The lack of efficient red phosphors for near-ultraviolet (n-UV) chip-based white

light-emitting diodes (WLEDs) remains a major challenge. In this work, we aim to boost the red emission of Eu^{3+} -activated CaLaGaO_4 (CLGO) phosphors via Na^+ doping and to evaluate their potential for WLED applications.

A series of Na^+ -doped $\text{Ca}_{1-0.5x}\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{GaO}_4:x\text{Na}^+$ (CLEGO: $x\text{Na}^+$, $x = 0-1.7\%$) red phosphors were synthesized by a conventional high-temperature solid-state reaction at 1246°C . The crystal structure and phase purity were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld refinement. Morphology and elemental distribution were examined by scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Photoluminescence (PL) excitation and emission spectra, temperature-dependent PL (298–498 K), fluorescence decay curves, and absolute quantum yields (QY) were measured. Finally, a WLED device was fabricated by combining the optimized red phosphor with commercial $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (blue) and $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (green) phosphors on a 392 nm n-UV chip.

XRD confirms that all samples are phase-pure with an olivine-type structure. Rietveld refinement shows that Na^+ substitutes Ca^{2+} sites, causing lattice expansion; the cell volume increases from 423.93 \AA^3 to 425.58 \AA^3 . Under 392 nm excitation, the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ red emission at 609 nm is strongly enhanced by Na^+ doping. The optimal intensity is achieved at $x = 0.9\%$, being 1.82 times that of the undoped sample. The improvement is attributed to Na^+ -induced local lattice distortion, which reduces the symmetry around Eu^{3+} and increases the electric dipole transition probability. The CLEGO:0.9% Na^+ phosphor exhibits a QY of 14.3%, which is 1.26 times that of the undoped sample. Temperature-dependent PL spectra reveal good thermal stability; at

498 K the emission intensity remains 64.9% of that at room temperature. The WLED device shows white light with chromaticity coordinates of (0.301, 0.354), a color rendering index (CRI) of 81.8, and a correlated color temperature (CCT) of 6900 K.

In summary, Na⁺ doping is an effective strategy to achieve significant luminescence enhancement in CLEGO:Eu³⁺ red-emitting phosphors. The optimized CLEGO:0.9%Na⁺ phosphor combines high emission intensity, acceptable quantum efficiency, good thermal stability, and suitable color coordinates. The fabricated WLED device demonstrates satisfactory white-light performance, indicating that this red phosphor is a promising candidate for n-UV chip-based WLED applications.

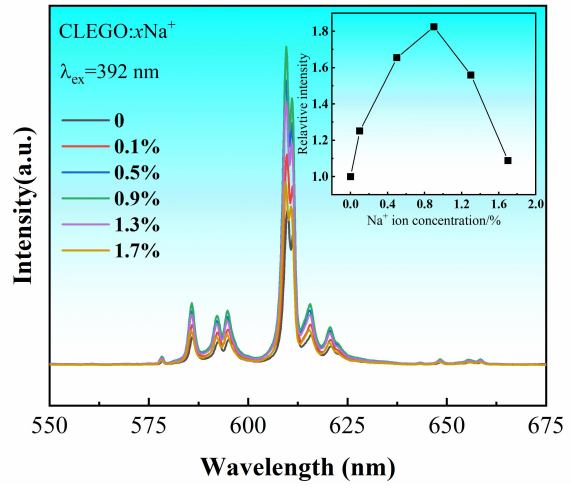
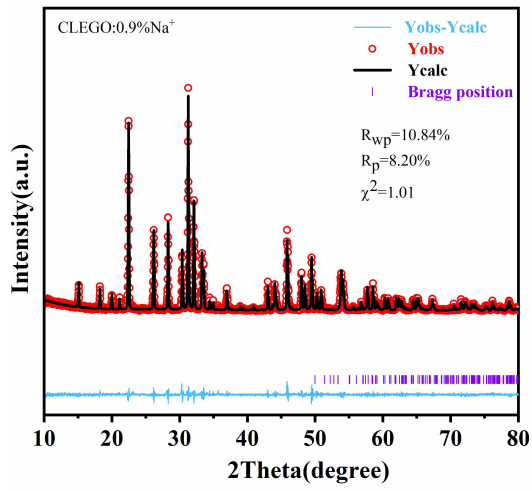
Key words: CaLaGaO₄:Eu³⁺; Na⁺ doping; luminescence enhancement; red phosphors; white LED

* Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region ,China(Grant No.2024D01C202)

† Corresponding author.E-mail:zhw33221@163.com;ghh@zjnu.cn

The first author.E-mail:jiangxiaokang@163.com

录用稿件，非最终出版稿



录用稿件，非最终出版稿