

CaLaGaO₄:Eu³⁺的 Na⁺掺杂红光增强及白光发光二极管应用*

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, 伊宁 835000)

2) (浙江师范大学物理系, 金华 321004)

(2026 年 3 月 16 日收到; 2026 年 4 月 17 日收到修改稿)

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. X 射线衍射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. 光致发光光谱分析发现, 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, 成功制备出白光发光二极管(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, 白光发光二极管

DOI: 10.7498/aps.75.20260372

CSTR: 32037.14.aps.75.20260372

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 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ (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 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 Y₂O₂S:Eu³⁺ 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, 三价镧离子 (Eu³⁺) 因其独特的 4f-4f 电子跃迁特性, 成为高性能红色荧光

* 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

‡ 通信作者. E-mail: gh@zjnu.cn

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 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) 跃迁能够产生一系列特征发射, 其中位于 610 nm 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 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 ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) 和 465 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$) 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 $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_2\text{InTaO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 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 [28] 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; Veen 等 [29] 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.

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+} 离子最佳掺杂原子百分比为 30%. 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, 并详细地研究 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 $\text{Ca}_{1-0.5x}\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{GaO}_4:x\text{Na}^+$ (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 h, 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 h. 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 型扫描电子显微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—498 K) 光致发光 (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 CLEGO: $x\text{Na}^+$ 系列荧光粉的 X 射线衍射 (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地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.

为了进一步获得样品的结构信息, 采用 GSAS II 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) 和图 1(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

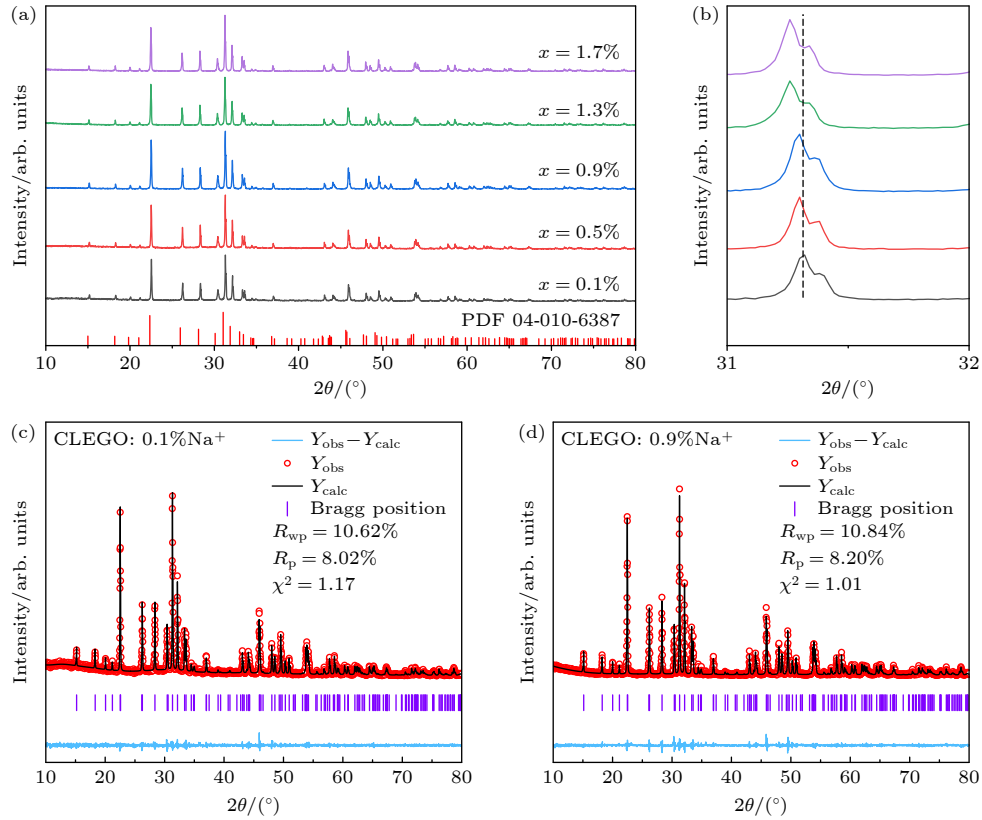


图1 CLEGO: $x\text{Na}^+$ 荧光粉的XRD图谱(a)、局部放大图(b)以及CLEGO:0.1% Na^+ (c)和CLEGO:0.9% Na^+ (d)的结构精修图谱
Fig. 1. XRD patterns (a) and enlarged view (b) of CLEGO: $x\text{Na}^+$ phosphors; Rietveld refinement patterns of CLEGO:0.1% Na^+ (c) and CLEGO:0.9% Na^+ (d).

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 $1.02 \text{ \AA}$, $\text{CN} = 6$) 最有可能取代晶格中半径较小的 Ca^{2+} (约 $1.00 \text{ \AA}$, $\text{CN} = 6$) 位点. 但 Na^+ 的离子半径略大于 Ca^{2+} , 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 Eu^{3+} 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 Eu^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁概率.

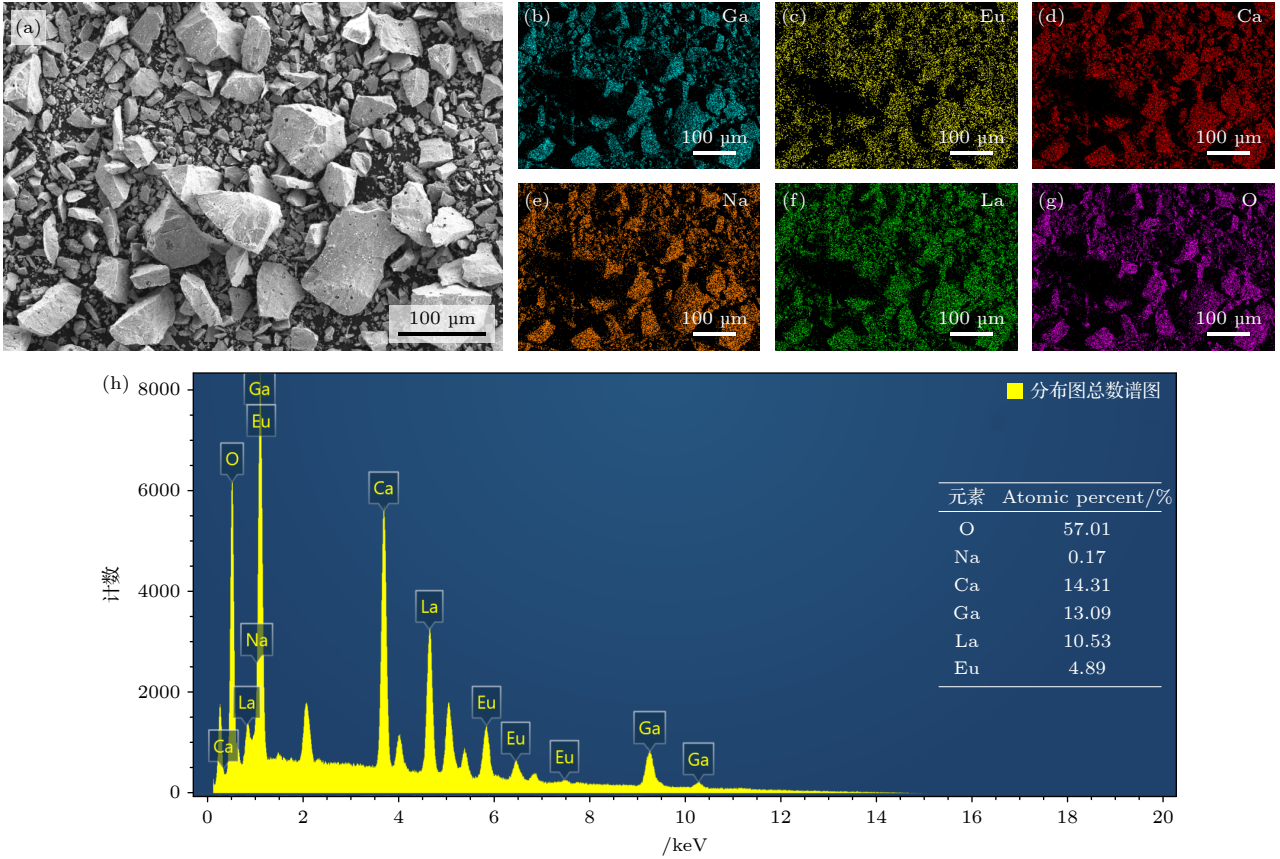
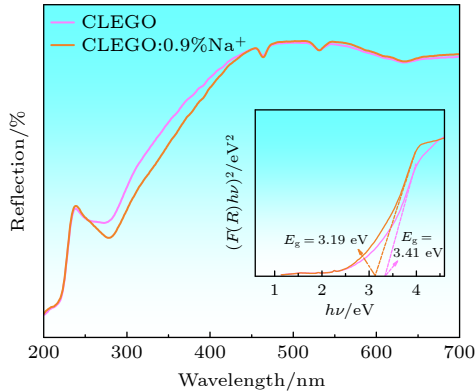
3.2 微观形貌及成分分析

图 2(a) 为 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 和 Na 六种元素. 结果表明, Ca, La, Eu, Ga 和 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 2(h) 的 EDS 能谱分析确认样品中含有 O, Na, Ca, Ga, La 和 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 $[F(R)h\nu]^2$ 与 $h\nu$ 关系曲线. 从漫反射光谱可知, 两种样品在 $200-350 \text{ nm}$ 的紫外区均存在一个强烈的宽吸收带, 它归属于 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ 的电荷迁移带. 值得注意的是, Na^+ 掺杂样品的反射率在 $250-400 \text{ nm}$ 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 $350-500 \text{ nm}$ 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 Eu^{3+} 的 $4f-4f$ 特征跃迁.

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).

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(见图3插图), 并采用直接带隙模型进行拟合^[26]:

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

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

其中 $F(R)$ 为基于漫反射光谱计算的 Kubelka-Munk 函数值; A , R , n 和 $h\nu$ 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 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (578 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (594 nm) 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (609, 620 nm)^[33]; 其中 $^5D_0 \rightarrow ^5F_1$ 为磁偶极跃迁, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 为电偶极跃迁. 由于电偶极跃迁对局域对称性高度敏感, 当 Eu^{3+} 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, Eu^{3+} 占据无反演中心的格位.

图 4(b) 为 $\text{CLEGO}:x\text{Na}^+$ ($x = 0-1.7\%$) 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 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2$) 能级跃迁. 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 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) 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

为更全面评估荧光粉的热稳定性, 测试了不同温度下 $\text{CLEGO}:0.9\%\text{Na}^+$ 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 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

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 $\text{CLEGO}:x\text{Na}^+$ 系列样品的荧光衰减数据, 并利用 (3) 式进行单指数拟合^[35,36]:

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

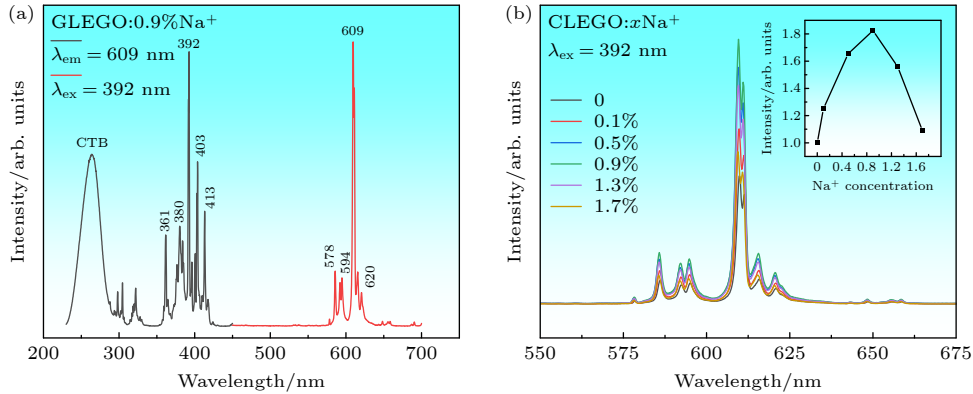


图 4 (a) $\text{CLEGO}:0.9\%\text{Na}^+$ 的激发和发射光谱图; (b) $\text{CLEGO}:x\text{Na}^+$ 发射光谱图. 插图: 发光相对强度与 Na^+ 离子掺杂浓度的关系
Fig. 4. (a) Excitation and emission spectra of $\text{CLEGO}:0.9\%\text{Na}^+$; (b) emission spectra of $\text{CLEGO}:x\text{Na}^+$. Inset: relative intensity as a function of Na^+ doping concentration.

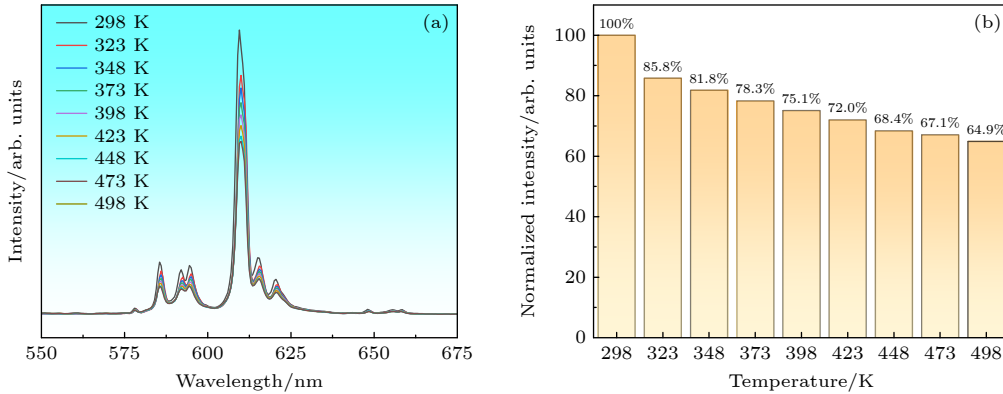


图 5 (a) $\text{CLEGO}:0.9\%\text{Na}^+$ 荧光粉在不同温度 (298—498 K) 下的发射光谱图; (b) 相应的发射光谱柱状图

Fig. 5. (a) Emission spectra of the $\text{CLEGO}:0.9\%\text{Na}^+$ phosphor at different temperatures (298–498 K); (b) the corresponding histogram of the emission spectra.

式中, 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—0.99 ms 范围内, 与 Rajkumar 等 [19] 和 Zhao 等 [31] 报道的结果一致 [19,31].

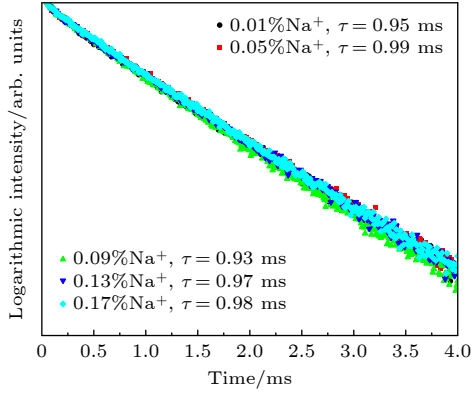


图 6 CLEGO: x Na⁺ 荧光粉的寿命衰减曲线

Fig. 6. Fluorescence decay curves of CLEGO: x Na⁺ phosphors.

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 (4) 式来计算:

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

其中 L_S 和 E_S 分别为样品的发射和激发光谱积分强度, E_R 为仅含 BaSO₄ 参比时激发光谱积分强度. 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%.

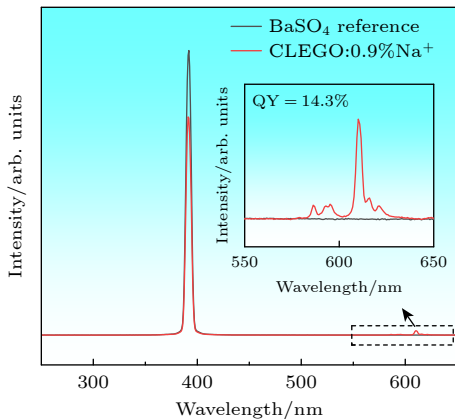


图 7 CLEGO:0.9%Na⁺ 样品量子产率 (插图: 550—650 nm 范围内的放大图)

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

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.

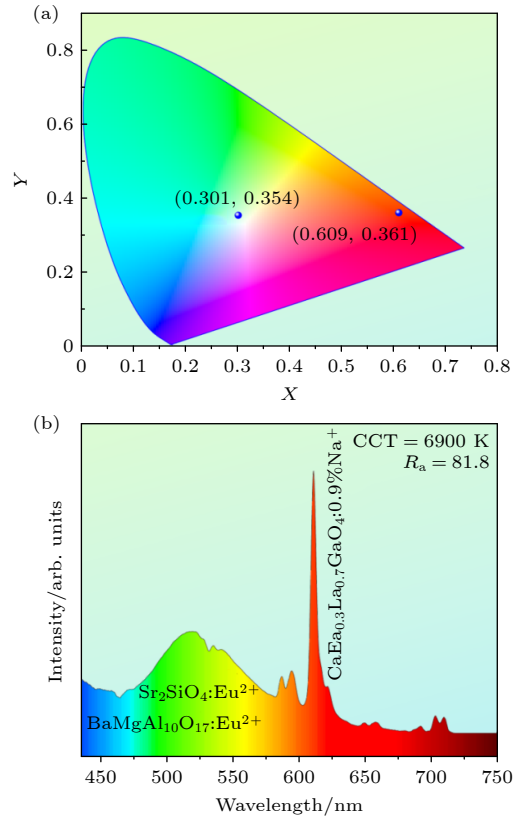


图 8 (a) CLEGO:0.9%Na⁺ 器件的色坐标图; (b) CLEGO:0.9%Na⁺ 荧光粉与蓝色荧光粉 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 和绿色荧光粉 Sr₂SiO₄:Eu²⁺ 制备的 WLED 电致发光光谱

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 Ca^{2+} 位点并引起晶格膨胀.

2) PL 光谱表明 Na^+ 掺杂显著增强了 Eu^{3+} 特征发射. 在 392 nm 近紫外光激发下, 609 nm 处 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 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 G V, 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, Bahadur A, 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** 691 (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** 691]
- [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 white light-emitting diode 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 835000, China*)

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

(Received 16 March 2026; revised manuscript received 17 April 2026)

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 enhance 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 $\text{Ca}_{1-0.5x}\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{GaO}_4\text{:}x\text{Na}^+$ (CLEGO: $x\text{Na}^+$, $x = 0\text{--}1.7\%$) red phosphors are synthesized by a conventional high-temperature solid-state reaction at 1246 °C. The crystal structure and phase purity are characterized by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld refinement. Morphology and elemental distribution are 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) are measured. Finally, a WLED device is 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 for Ca^{2+} sites, causing lattice expansion; the cell volume increases from 423.93 to 425.58 Å³. 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: Eu^{3+} 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.

Keywords: $\text{CaLaGaO}_4\text{:Eu}^{3+}$, Na^+ doping, luminescence enhancement, red phosphors, white light-emitting diode

DOI: [10.7498/aps.75.20260372](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260372)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260372](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260372)

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region, China (Grant No. 2024D01C202).

[†] Corresponding author. E-mail: zhw33221@163.com

[‡] Corresponding author. E-mail: ghh@zjnu.cn

CaLaGaO₄:Eu³⁺的Na⁺掺杂红光增强及白光发光二极管应用

蒋小康 赵炎 班季峰 张兴隆 周恒为 郭海

Enhanced red emission from CaLaGaO₄:Eu³⁺ via Na⁺ doping toward white light-emitting diode applications

JIANG Xiaokang ZHAO Yan BAN Jifeng ZHANG Xinglong ZHOU Hengwei GUO Hai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 180806 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260372

CSTR: 32037.14.aps.75.20260372

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260372>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

稀土掺杂Gd₂Te₄O₁₁亚碲酸盐荧光粉的合成及其发光性能

Synthesis and luminescent properties of rare earths doped Gd₂Te₄O₁₁ tellurite phosphors

物理学报. 2023, 72(1): 017801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221341>

固态照明用Li₂Gd₄(MoO₄)₇:Sm³⁺橙红色荧光粉的结构和发光特性

Structure and luminescence properties of Li₂Gd₄(MoO₄)₇:Sm³⁺ orange-red phosphor for solid-state lighting

物理学报. 2024, 73(21): 214204 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241017>

Dy³⁺掺杂Ca₇NaY(PO₄)₆单基质荧光粉的白光照明与温度传感特性

White light illumination and temperature sensing characteristics of Dy³⁺-doped Ca₇NaY(PO₄)₆ single-matrix phosphor

物理学报. 2025, 74(20): 204202 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250886>

磷光敏化荧光白色有机电致发光器件

White organic light-emitting devices based on phosphor-sensitized fluorescence

物理学报. 2025, 74(2): 028101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241294>

Bi³⁺掺杂无铅双钙钛矿Cs₂Ag_{0.6}Na_{0.4}InCl₆的发光性质

Luminescence properties of Bi³⁺ doped leadless double perovskite Cs₂Ag_{0.6}Na_{0.4}InCl₆

物理学报. 2024, 73(18): 187801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240901>

基于BCPO发光材料近紫外有机发光二极管的电致发光效率与稳定性

Electroluminescence efficiency and stability of near ultraviolet organic light-emitting diodes based on BCPO luminous materials

物理学报. 2024, 73(4): 047801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231301>