

# 蓝光激发的 $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}, Ge^{4+}$ 绿色长余辉材料发光性能研究

孙瑞<sup>1,2,3</sup>, 韦翔<sup>2,3</sup>, 姜伟<sup>2</sup>, 张秋红<sup>1,2</sup>

(1. 岭南师范学院化学化工学院, 广东 湛江 524048; 2. 广东省科学院资源利用与稀土开发研究所, 广东 广州 510650; 3. 广东工业大学化工与轻工学院, 广东 广州 510006)

**摘要:** 采用高温固相法合成了新型 $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}, Ge^{4+}$ 绿色长余辉材料, 并对其光致发光性能、余辉性能和光色热稳定性能进行了研究。结果表明: $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}, Ge^{4+}$ 绿色长余辉材料在320—490 nm范围的宽带吸收与蓝光LED芯片相匹配, 其发射光谱为位于450—650 nm范围的宽发射带, 对应于 $Ce^{3+}$ 的5d-4f跃迁; $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}, Ge^{4+}$ 的内量子效率可以达到83.28%,  $\tau_{80}$ 值约为12 s, 远大于交流LED对于内量子效率 $>60\%$ 和 $\tau_{80}>0.4$  ms的要求; 在423 K前, $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}, Ge^{4+}$ 具有良好的光色稳定性。以上结果表明, $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}, Ge^{4+}$ 是一种潜在的能被蓝光激发的交流LED用绿色长余辉材料。

**关键词:**  $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}, Ge^{4+}$ ; 长余辉材料; 交流LED; 热稳定性; 量子效率

中图分类号: O482.31

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)04-0690-07

**引文格式:** 孙瑞, 韦翔, 姜伟, 等. 蓝光激发的 $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}, Ge^{4+}$ 绿色长余辉材料发光性能研究[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(4): 690-696.

SUN Rui, WEI Xiang, JIANG Wei, et al. The Luminescent Properties of Blue-Light Activated  $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}, Ge^{4+}$  Green Persistent Phosphor[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(4): 690-696.

白光LED作为第四代照明光源, 具有节能、环保、寿命长等优点<sup>[1]</sup>。然而, 传统的LED均采用直流电作为驱动电源, 目前不论是家庭还是工商业或是公共用电, 大多以交流电的方式供电。因此, 在使用LED作为照明等用途时, 必须附带整流变压器进行交流-直流转换, 在此过程中有高达15%—30%的电力耗损。此外, 整流变压器交直流转换器是一种随时间会老化、坏掉的电子元器件, 其寿命远比LED光源本身短, 从而降低了LED光源的使用寿命。交流LED器件可直接由城市电力驱动, 其不仅省去了大量的电子元器件、降低了价格, 同时还具有高的能量利用效率、更加紧凑的体积和更长的使用寿命, 相应的产品也得到广泛应用。在交流LED中, 只有通过回路的电压超过开启电压时器件才能发光。由于交流电的频率与LED器件设计的频率有差异, 在整个交流循环过程中通常存在4—20 ms的时间差, 人眼对这一时间虽然不敏感, 但长时间的使用也会引起视觉疲劳继而导致一系列的眼疾病。因此, 克服这一频闪问题是交流LED得到广泛应用的关键因素。研究人员<sup>[2-4]</sup>提出, 在交流LED装置

中加入长余辉荧光粉, 通过长余辉荧光粉的余辉特性弥补LED的黑暗周期, 从而解决频闪问题。

目前, 获得白光LED的主流方案是在蓝光LED芯片上涂敷荧光粉, 通过LED芯片发出的蓝光和荧光粉发出的黄光/绿光和红光混合得到白光<sup>[5]</sup>。但是, 目前具有长余辉特性且稳定性好的发光材料(如 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, R^{3+}$ 、 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, R^{3+}$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}, R^{3+}$ <sup>[6-12]</sup>)只能被紫外光有效激发, 不能被蓝光LED芯片激发。所以, 寻找一种既能有效地被蓝光激发又具有较好余辉性能的长余辉材料是非常迫切的。从这一关键点出发, 人们发现了一系列的能够被蓝光激发的长余辉材料, 如 $Mg_3Y_2(Ge, Si)_3O_{12}:Ce^{3+}$ 、 $(Gd, Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ 、 $Lu_2CaMg_2(Si, Ge)_3O_{12}:Ce^{3+}$ , 他们被应用在交流LED中, 分别能够将频闪由100%减到71.7%、69%和64.1%<sup>[13-15]</sup>, 然而这些结果均远达不到交流LED对于频闪指数小于10%的应用要求<sup>[16]</sup>。2015年, Tan等<sup>[17]</sup>经过模拟得出应用于交流LED的余辉荧光粉应该满足以下要求才能将频闪指数降到10%以下, 即能够有效地被蓝光激发、 $\tau_{80}$ (余辉强度

收稿日期: 2023-02-20

基金项目: 广东省自然科学基金面上项目(2023A1515010166); 江西省重大科技研发专项项目(20223AAE01003); 广州市科技计划项目(202007020008)

作者简介: 孙瑞, 硕士研究生, 研究方向为稀土发光材料, E-mail: sinruimail@163.com。

衰减到初始余辉强度的80%时所用的时间)大于0.4 ms、荧光粉的内量子效率(IQE)大于60%和外量子效率(EQE)大于22%。Ueda等<sup>[18]</sup>研发出一种能被蓝光激发的 $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+},Cr^{3+}$ 绿色长余辉材料,其中 $Cr^{3+}$ 的加入可以有效地提高材料的余辉时间,其量子效率和 $\tau_{90}$ 值也能满足交流LED的应用需求,但 $Cr^{3+}$ 具有毒性,会对环境造成污染。本文通过高温固相法合成了 $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+},Ge^{4+}$ 新型绿色长余辉材料,并通过材料晶体结构、光致发光性能、余辉性能和光色热稳定性能的研究,来判断其用于交流LED的可能性。

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

Ueda等<sup>[18]</sup>研发的 $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+},Cr^{3+}$ 绿色长余辉材料,材料组分为 $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:0.015Ce^{3+},0.005Cr^{3+}$ 时具有最佳的发光性能。为了研究相同离子掺杂浓度下 $Cr^{3+}$ 和 $Ge^{4+}$ 的掺杂对材料发光性能的影响,合成了 $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:0.015Ce^{3+}$ (YAGG1)、 $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:0.015Ce^{3+},0.005Cr^{3+}$ (YAGG2)和 $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:0.015Ce^{3+},0.005Ge^{4+}$ (YAGG3)。为了进一步提高材料的发光强度,还合成了系列 $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:0.015Ce^{3+},xGe^{4+}$ ( $x=0.001,0.003,0.005,0.007,0.009$ )。以 $Y_2O_3$ (纯度99.995%)、 $Al_2O_3$ (纯度99.99%)、 $Ga_2O_3$ (纯度99.99%)、 $CeO_2$ (纯度99.995%)、 $Cr_2O_3$ (分析纯)和 $GeO_2$ (纯度99.99%)为反应原料,按照化学计量比准确称量,称量后的原料置于玛瑙研钵中研磨20 min,使其充分混合。混合后的原料移入刚玉坩埚中,在

马弗炉中于1823 K下烧结6 h,自然冷却后研磨得到最终产物。

### 1.2 材料性能表征

利用Bruker D8 Advance X射线衍射仪对粉末样品进行相分析,仪器所使用的辐射源为 $Cu K\alpha$ ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ )、管路电压为40 kV、电流为40 mA、扫描范围为 $10\text{--}80^\circ$ 。通过Hitachi F-7000荧光光谱仪,测试样品在室温下的激发光谱、发射光谱和变温发射光谱。利用QY-2000量子效率,测试样品的量子效率。利用Radi. Tech. TOSL-3D-L热释光谱三维光谱仪,测试样品的热释光谱。利用CY-1000B长余辉荧光粉光学性能测试系统,测试样品的余辉衰减曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

为了研究所合成样品的晶体结构,测试了所合成样品的XRD,测试结果如图1所示。从图1可见:相对于 $Y_3Al_5O_{12}$ 的JCPDS 33-0040标准卡片,所合成样品的衍射峰位置向小角度偏移,这是由于半径较大的 $Ga^{3+}$ 取代半径较小的 $Al^{3+}$ ,引起的晶胞膨胀;相对于 $Y_3Ga_5O_{12}$ 的JCPDS 43-0512标准卡片,所合成样品的衍射峰位置向大角度偏移,这是由于半径较小的 $Al^{3+}$ 取代半径较大的 $Ga^{3+}$ ,引起的晶胞收缩;所制备样品的衍射峰的位置一致,且与标准卡片的衍射峰位置匹配较好,说明所合成的样品均为石榴石结构,证明了少量 $Ce^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 和 $Ge^{4+}$ 离子的掺杂未改变材料的晶体结构。

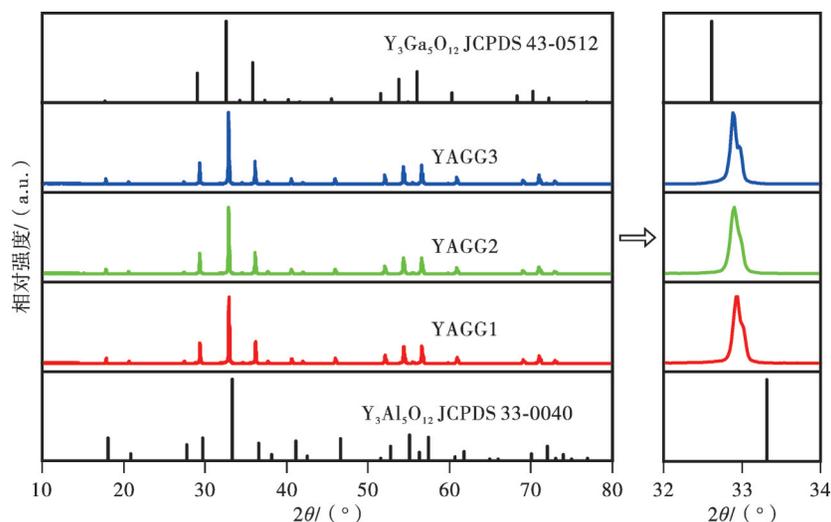
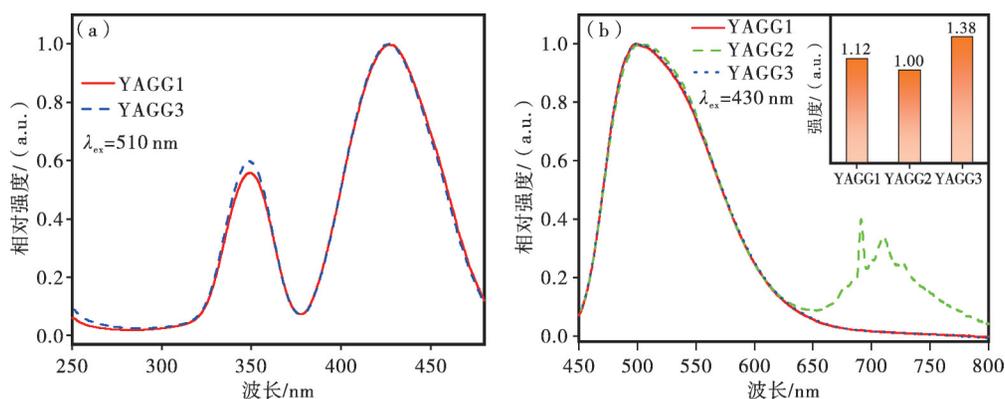


图1 YAGG1、YAGG2和YAGG3的XRD图

Figure 1 XRD patterns of YAGG1, YAGG2 and YAGG3

## 2.2 光致发光性能

图2为YAGG1、YAGG2和YAGG3在室温下归一化的激发光谱和发射光谱图。从图2可以看出:所制备的样品在320—380 nm和380—490 nm范围均出现了两个宽的吸收带,两个宽的吸收带来自于 $\text{Ce}^{3+}$ 的4f-5d跃迁,表明 $\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Ge}^{4+}$ 的掺杂对样品吸收峰的位置几乎没有影响;样品在380—490 nm处的吸收带与InGaN基蓝光LED芯片相匹配



(a)—激发光谱图;(b)—发射光谱图(插图为样品的发射峰积分强度相对于YAGG2的比例)。  
(a)—excitation spectra;(b)—emission spectra (the inset is the ratio of integral intensity of YAGG1, YAGG2 and YAGG3 to YAGG2).

图2 YAGG1、YAGG2和YAGG3的激发和发射光谱图

Figure 2 Excitation and emission spectra of YAGG1, YAGG2 and YAGG3

测试了样品YAGG1、YAGG2及YAGG3在430 nm光激发下的内量子效率和外量子效率,结果如图3所示。从图3可以看出,YAGG3的内、外量子效率最高,分别为83.28%和40.47%,满足了交流LED用荧光粉对内、外量子效率的要求(大于60%、大于22%)。

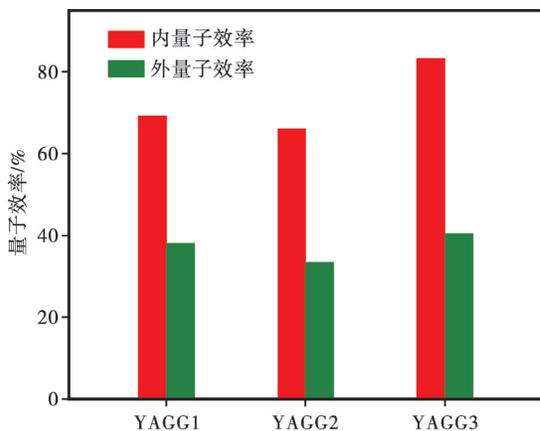


图3 YAGG1、YAGG2和YAGG3的量子效率

Figure 3 Quantum efficiencies of YAGG1, YAGG2 and YAGG3

配,说明所合成的样品均是潜在的能被InGaN基蓝光芯片激发的发光材料;在430 nm光激发下所制备的样品均在450—650 nm范围内出现了宽发射带,对应于 $\text{Ce}^{3+}$ 的5d-4f跃迁;YAGG2除了在450—650 nm范围内出现 $\text{Ce}^{3+}$ 的发射峰,还在650—800 nm范围内出现了 $\text{Cr}^{3+}$ 的发射峰;YAGG3的发射峰强度为YAGG2发射峰强度的138%,为YAGG1的123%,表明 $\text{Ge}^{4+}$ 的掺杂可以明显提高材料的发光强度。

## 2.3 余辉性能

为了研究YAGG3的余辉性能,测试了YAGG3的余辉衰减曲线。在测试之前需将样品放在日光灯下照射5 min,直至陷阱充满。图4为测试得到的YAGG3的余辉衰减曲线。从图4可见:停止紫外线

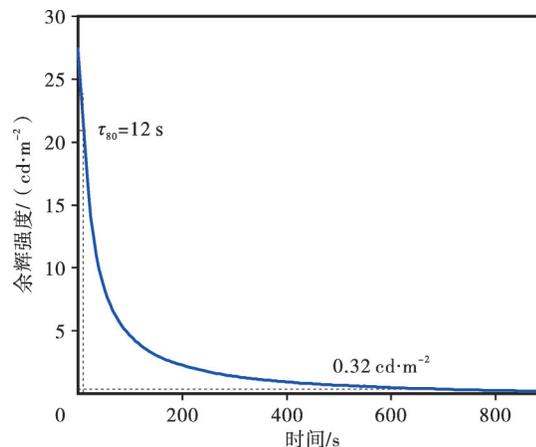


图4 YAGG3的余辉衰减曲线图

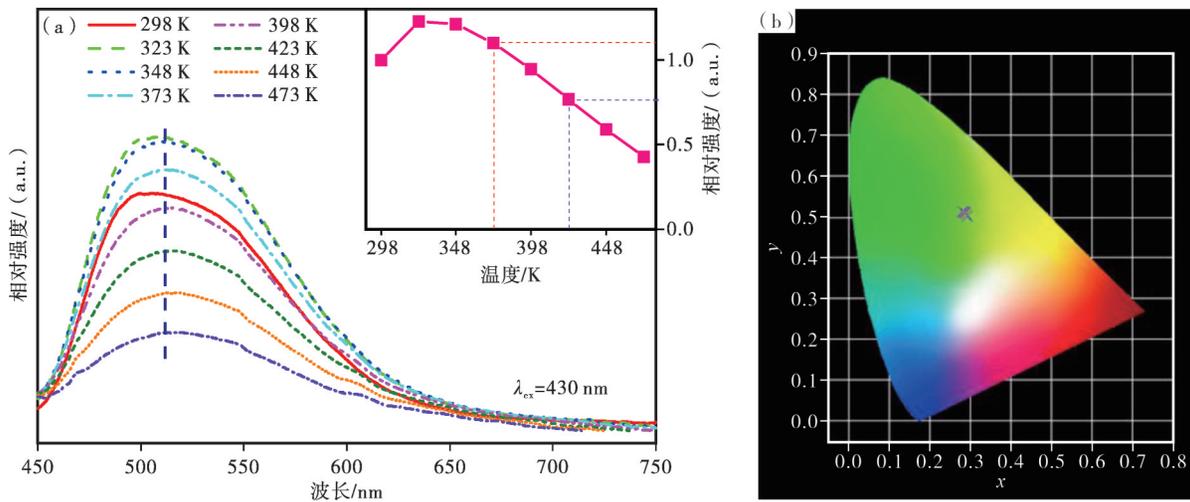
Figure 4 Persistent luminescence decay curve of YAGG3

照射后,YAGG3的余辉强度迅速衰减,随后余辉强度的下降明显变慢,余辉持续约734 s( $\geq 0.32 \text{ mcd}\cdot\text{m}^2$ ); YAGG3样品的 $\tau_{80}$ 大约是12 s,远大于交流LED需要的 $\tau_{80} > 0.4 \text{ ms}$ 的要求。

#### 2.4 热稳定性能

光色热稳定性是评价LED用发光材料性能的重要指标。LED器件在长时间点亮过程中,器件的温度会逐渐升高,常用的LED器件的结温在373 K以下,一些高功率LED器件的结温可达到423 K,这就要求LED用发光材料具备好的光色热稳定

性<sup>[19-21]</sup>。为了评价YAGG3的热稳定性能,测试了其在430 nm激发下298—473 K温度范围内的发射光谱图,测试结果如图5所示。从图5可以看出:随着温度的升高,样品的发射峰位置没有明显的变化;发射峰的强度随着温度的升高出现了先升高后降低的趋势,其在398 K之前的发光强度均高于室温下的发光强度,其中在373 K时的发射峰积分强度为室温时(298 K)的110.10%,其在423 K的发射峰积分强度仍然达到室温时的76.63%,说明YAGG3具有较高的光热稳定。



(a)—298—473 K温度范围的发射光谱图;(b)—色坐标图( $\lambda_{\text{ex}}=430 \text{ nm}$ )。

(a)—temperature dependent emission spectra of YAGG3 in 298—473 K range;(b)—chromaticity coordinates diagram ( $\lambda_{\text{ex}}=430 \text{ nm}$ ).

图5 YAGG3的发射光谱图及色坐标图

Figure 5 Temperature dependent emission spectra and chromaticity coordinates diagram of YAGG3

在298—423 K温度范围内,YAGG3的色坐标位置随温度没有明显的变化,样品在298—423 K温度范围内的色度漂移可由公式 $\Delta E = \sqrt{(u_t - u_0)^2 + (v_t - v_0)^2 + (w_t - w_0)^2}$ <sup>[22]</sup>计算。其中, $u = 4x / (3 - 2x + 12y)$ , $v = 9y / (3 - 2x + 12y)$ , $w = 2 - u - v$ , $x$ 和 $y$ 为色坐标值,0和 $t$ 分别代表在初始温度和测试温度时的坐标值。通过计算,得到YAGG3在298—423 K范围内的色度漂移小于 $1.18 \times 10^{-8}$ ,说明YAGG3具有好的颜色稳定性。以上研究结果表明,YAGG3是一种适用于交流LED的绿色长余辉发光材料。

#### 2.5 热释光曲线

YAGG3的发光亮度随着温度的升高呈现出的先增高后降低的趋势,出现猝灭反常现象及长余辉

发光现象,可能是由于Ge<sup>4+</sup>与Ga<sup>3+</sup>的不等价取代产生的缺陷引起的,当蓝光照射时这些缺陷就可以作为陷阱储存载流子。为了理解YAGG3反常的温度猝灭现象和余辉机制,测试了YAGG3的热释光谱图。图6为在427 nm激发下LED灯照射30 s后所测得的YAGG3的热释曲线。从图6可以看出:YAGG3的热释光谱是位于320—450 K的一个宽峰,其热释峰值约为380 K;在430 nm光的激发下部分能量被缺陷俘获,随着温度的升高俘获的能量被慢慢释放,在俘获能量的释放和温度猝灭的双重作用下,样品的发射峰强度在323 K时达到最强随后出现了逐渐降低的趋势,而到398 K时测试温度已经高于热释峰值,陷阱中俘获的能量已经全部释放完,所以在398 K之后样品的发射峰强度相对于室温时出现了下降的趋势。

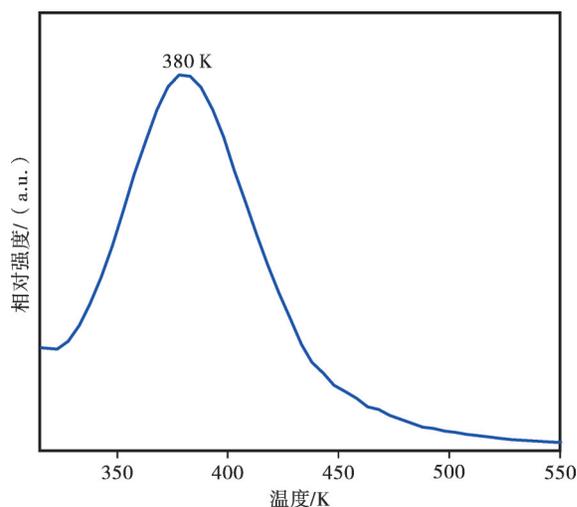


图6 YAGG3的热释光谱图

Figure 6 Thermo-luminescence curves of YAGG3

图7为YAGG3余辉发光的机制示意图。通过公式  $E = 3.5 \left( \frac{kT_m^2}{\omega} \right) - 2kT_m$  来计算材料的陷阱深度<sup>[23]</sup>,其中  $T_m$ 是峰值温度、 $\omega$ 是半高宽、 $k$ 是玻尔兹曼常数( $8.617 \times 10^{-5} \text{eV}$ )。通过计算,得到YAGG3的 $\omega$ 值为72.5、陷阱深度约为0.54 eV。

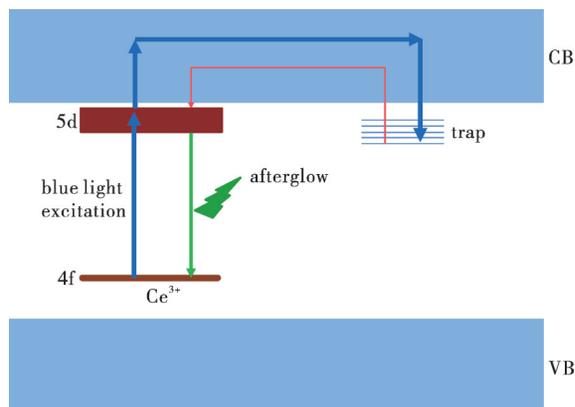


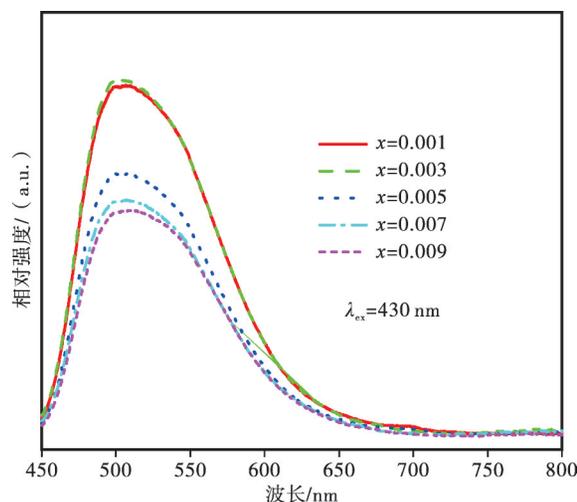
图7 YAGG3余辉发光的机制示意图

Figure 7 The persistent luminescence mechanism of YAGG3

## 2.6 Ge<sup>4+</sup>掺杂浓度对Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Ge<sup>4+</sup>发光性能的影响

为了进一步提升材料的发光性能,研究了Ge<sup>4+</sup>的掺杂浓度对材料发光性能的影响。在430 nm蓝光激发下Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:0.015Ce<sup>3+</sup>,xGe<sup>4+</sup>(x=0.001、0.003、0.005、0.007、0.009)的发射光谱如图8所示。从图8可以看出,随着材料掺杂浓度的增大,样品的发射峰强度呈现出了先增大后减小的趋

势,当Ge<sup>4+</sup>掺杂浓度为0.003时,样品的发光强度最强。

图8 Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:0.015Ce<sup>3+</sup>,xGe<sup>4+</sup>的发射光谱图Figure 8 Emission spectra of Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:0.015Ce<sup>3+</sup>,xGe<sup>4+</sup>

## 3 结论

采用高温固相法合成了YAGG1、YAGG2和YAGG3荧光粉,所合成的荧光粉均为石榴石结构,少量Ce<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>和Ge<sup>4+</sup>的掺杂没有改变材料的晶体结构。YAGG1、YAGG2和YAGG3的激发光谱位置和形状基本一致,均在320—490 nm范围有两个宽的吸收峰,来自于Ce<sup>3+</sup>的4f-5d跃迁,其在380—490 nm处的宽带吸收与蓝光LED芯片相匹配。所有样品均在450—650 nm范围内有宽的发射带,对应于Ce<sup>3+</sup>的5d-4f跃迁;而Ge<sup>4+</sup>的掺杂可以明显提高材料的发光强度和量子效率,YAGG3的内、外量子效率分别达到83.28%和40.47%。在蓝光激发下YAGG3的余辉持续约734s,而 $\tau_{80}$ 值约为12 s。YAGG3在373 K之前的发光强度相对室温没有出现下降,其在423 K的发光强度仍为室温时的76.63%,而在298—423 K温度范围内的色坐标位置随温度没有明显的变化,说明YAGG3在423 K之前具有良好的光色热稳定性,证明了YAGG3是一种潜在的适用于交流LED的绿色长余辉材料。此外,YAGG3材料的发光亮度随着温度的升高呈现出的先增高后降低的趋势,出现这种反常现象及长余辉发光,是由于Ge<sup>4+</sup>与Ga<sup>3+</sup>的不等价取代产生的缺陷引起的。通过改变Ge<sup>4+</sup>的掺杂浓度可以进一步提升材料的发光性能,在Ge<sup>4+</sup>的掺杂浓度为0.003时样品Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Ge<sup>4+</sup>的发光强度达到最大。

## 参考文献:

- [1] 肖腾飞, 金亚洪, 吴浩怡, 等.  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂  $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$  宽带近红外荧光材料发光性能与器件研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(5): 824-832.
- [2] LIU Pu, LIU Yongfu, CUI Cai'e, et al. Enhanced luminescence and afterglow by heat-treatment in reducing atmosphere to synthesize the  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  persistent phosphor for AC-LEDs [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 731: 389-396.
- [3] LIN Hang, WANG Bo, XU Ju, et al. Phosphor-in-glass for high-powered remote-type white AC-LED [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014(6): 21264-21269.
- [4] CHEN Lei, ZHANG Yao, XUE Shaochan, et al. The green phosphor  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Dy}$ ) and its application in alternating current light-emitting diodes [J]. Functional Materials Letters, 2013(6): 1350047.
- [5] 丁建明, 倪海勇, 张秋红, 等.  $\text{Ca}(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  的制备与发光性质研究[J]. 材料研究与应用, 2020, 14(3): 824-832.
- [6] PETER D. Mechanism of persistent luminescence in  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  codoped aluminate and silicate compounds [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(7): H107-H110.
- [7] EECKHOUT V, SMET F P, POELMAN D. Persistent luminescence in  $\text{Eu}^{2+}$ -doped compounds: A review [J]. Materials, 2010(3): 2536.
- [8] LI Huihui, WANG Yuhua. Photocatalysis enhancement of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}/\text{TiO}_2$  composite powders [J]. Research on Chemical Intermediates, 2010, 36: 51-59.
- [9] HOMAYONI H, SAHI S, MA L, et al. X-ray excited luminescence and persistent luminescence of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  and their associations with synthesis conditions [J]. Journal of Luminescence, 2018, 198: 132-137.
- [10] BRITO F H, HASSINEN J, HÖLSÄ J R, et al. Optical energy storage properties of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$  persistent luminescence materials [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 105: 657-662.
- [11] SUN Hengchao, PAN Likun, ZHU Guang, et al. Long afterglow  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$  phosphors as both scattering and down converting layer for CdS quantum dot-sensitized solar cells [J]. Dalton Transactions, 2014, 43: 14936-14941.
- [12] HAVASI V, SIPOS G, KÓNYA Z, et al. Luminescence and color properties of  $\text{Ho}^{3+}$  co-activated  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphors [J]. Journal of Luminescence, 2020, 220: 116980.
- [13] LIN Hang, XU Ju, HUANG Qingming, et al. Bandgap tailoring via Si doping in inverse-garnet  $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  persistent phosphor potentially applicable in AC-LED [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015(7): 21835-21843.
- [14] UEDA J, KUROISHI K, TANABE S. Yellow persistent luminescence in  $\text{Ce}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ -codoped gadolinium aluminum gallium garnet transparent ceramics after blue-light excitation [J]. Applied Physics Express, 2014(7): 62201.
- [15] LIN Hang, WANG Bo, HUANG Qingming, et al.  $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  solid-solution phosphors: Bandgap engineering for blue-light activated afterglow applicable to AC-LED [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016(4): 10329-10338.
- [16] LIN Hang, WANG Bo, XU Ju, et al. Phosphor-in-glass for high-powered remote-type white AC-LED [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014(6): 21264-21269.
- [17] TAN Jianchuan, NADARAJAH N. Defining phosphor luminescence property requirements for white AC LED flicker reduction [J]. Journal of Luminescence, 2015, 167: 21-26.
- [18] JUMPEI Ueda, MISAKI Katayama, KAZUKI Asami, et al. Evidence of valence state change of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  during UV charging process in  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  persistent phosphors [J]. Optical Materials Express, 2017, 7(7): 2471.
- [19] SUN Liangling, BALAJI Devakumar, LIANG Jia, et al. A broadband cyan-emitting  $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$  garnet phosphor for near-ultraviolet-pumped warm-white light-emitting diodes with an improved color rendering index [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020(8): 1095.
- [20] ZHANG QiuHong, LI Junhao, JIANG Wei, et al.  $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ : A single component phosphor to produce high color rendering index WLEDs with a blue chip [J]. Journal of Materials Chemistry, 2021(9): 11292-11298.
- [21] 李晓晴, 韦翔, 孙瑞, 等.  $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的制备和发光性能研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(5): 833-839.
- [22] CHEN Yibo, HE Jin, ZHANG Xingguo, et al. Dual-mode optical thermometry design in  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  Phosphor [J]. Inorganic Chemistry, 2020, 59: 1383-1392.
- [23] WANG Bo, LIN Hang, YU Yunlong, et al.  $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{YAGG}$ : A long persistent phosphor activated by blue-light [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(8): 2539-2545.

## The Luminescent Properties of Blue-Light Activated $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$ Green Persistent Phosphor

SUN Rui<sup>1,2,3</sup>, WEI Xiang<sup>2,3</sup>, JIANG Wei<sup>2</sup>, ZHANG Qihong<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang, 524048, China; 2. Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** A novel green persistent phosphor  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$  was synthesized by high-temperature solid-state reaction. The prepared phosphor has broad absorption band in the range of 320–490 nm which matches well with the emission of blue LED chip. The broad emission band in 450–650 nm of the phosphor is assigned to the 5d-4f transitions of  $\text{Ce}^{3+}$ . The internal quantum efficiency (IQE) and  $\tau_{80}$  of  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$  phosphor is 83.28% and 12 s, which are much larger than the requirement of alternating current LED (AC-LED) for IQE and  $\tau_{80}$  (IQE > 60% and  $\tau_{80}$  > 0.4 ms). Moreover,  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$  phosphor has good light and color stability before 150 °C. All the above results prove that green persistent phosphor  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$  might be a promising candidate applicable in AC-LED.

**Keywords:**  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$ ; persistent phosphor; AC-LED; thermal stability; quantum efficiency

(学术编辑: 褚欣)