

文章编号: 1000-7032(2011)05-0445-06

# 荧光粉( $\text{Ca}_{2.94-x}\text{Lu}_x\text{Ce}_{0.06}$ ) $(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的晶体结构和荧光性质

刘永福<sup>1,2</sup>, 张霞<sup>1</sup>, 郝振东<sup>1</sup>, 王笑军<sup>3</sup>, 张家骅<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院 激发态重点实验室 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039;

3. Georgia Southern 大学 物理学系, Statesboro Georgia 30460)

**摘要:** 利用高温固相反应制备了一种由 Lu 改进的黄色荧光粉( $\text{Ca}_{2.94-x}\text{Lu}_x\text{Ce}_{0.06}$ ) $(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (缩写为 CLSMS:  $\text{Ce}^{3+}$ ), 其中,  $0 \leq x \leq 0.94$ 。同时研究了 Lu 含量对荧光粉的晶相、发光性质以及温度特性的影响。结果表明, Lu 的引入导致荧光增强, 其原因是由于  $\text{Ce}^{3+}$  吸收增强而不是荧光粉内量子效率增加。通过控制 Lu 的摩尔分数可以获得纯的晶相, 进一步实现  $\text{Ce}^{3+}$  的高强度宽带发射。当 Lu 的摩尔分数  $x = 0.54$  时, 样品的荧光强度达到最大值, 其值为不含 Lu 时荧光强度的 156%。同时, 含 Lu 的荧光粉比不含 Lu 的荧光粉表现出优越的温度特性。将含有 Lu 的荧光粉和蓝光 LED 芯片结合, 得到显色指数 86, 流明效率为 86 lm/W 的白光 LED。

**关键词:** 黄色荧光粉; 硅酸盐; 白光 LED

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55. Hx

PACC: 7855H

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20113205.0445

## 1 引言

白光 LED 具有无毒、高效节能、寿命长、全固态、工作电压低、抗震性和安全性好等诸多优点, 广泛地应用在照明和显示领域, 被视为是将取代传统的白炽灯和荧光灯的新一代照明光源<sup>[1-2]</sup>。实现白光 LED 普遍而简单的方法是在蓝光 LED 芯片上涂敷可被蓝光激发而发射黄光的荧光粉<sup>[3-6]</sup>。目前, 广泛应用的商业化黄色荧光粉是具有石榴石结构的  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG:  $\text{Ce}^{3+}$ )<sup>[7-8]</sup>。 $\text{Ce}^{3+}$  离子  $5d \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}, ^2\text{F}_{5/2}$  跃迁发射出峰值为 530 nm、带宽为 100 nm 的黄光<sup>[9]</sup>。然而, 由于其发射光谱中缺少红光成分, 从而导致合成的白光 LED 的显色指数较低 ( $R_a < 80$ )<sup>[10-14]</sup>。为了解决这一问题, 人们通过化学取代的方法来增加 YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  发射光谱中的红光成分<sup>[15-16]</sup>。例如, 部分  $\text{Y}^{3+}$  被  $\text{Gd}^{3+}$  取代之后, YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  的发射光谱发生

红移。然而这种方法产生的光谱红移非常有限 ( $< 10 \text{ nm}$ ), 同时还降低了发射光谱的强度。

Shimomura 等<sup>[17]</sup> 报道了一种  $\text{Ce}^{3+}$  激活的具有石榴石结构的绿色硅酸盐荧光粉  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (CSS)。该荧光粉在蓝光激发下发射出峰值在 505 nm 的绿光。随后, Shimomura 等<sup>[18]</sup> 又通过 Mg 部分取代 Sc 的方法, 研究了  $\text{Ca}_3(\text{Sc}_{2-b}\text{Mg}_b)\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  ( $0 \leq b \leq 1$ ) 荧光粉的光谱特性。结果表明: 随着 Mg 取代量的增加, 发射光谱逐渐红移。当取代量  $b = 1$  时, 绿色荧光粉变为发射峰值在 550 nm 的黄色荧光粉  $\text{Ca}_3(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (CSMS)。由于其较长的发射峰位和较宽的发射谱带, 该黄色荧光粉 CSMS:  $\text{Ce}^{3+}$  比 YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  更适合制作白光 LED。然而, 随着 Mg 含量的增加和光谱的红移, 荧光粉的发射强度出现了下降。本文通过 Lu 部分取代 Ca 的方法, 研究了  $(\text{Ca}_{2.94-x}\text{Lu}_x\text{Ce}_{0.06})(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (CLSMS:  $\text{Ce}^{3+}$ )

收稿日期: 2010-11-07; 修订日期: 2011-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(10834006, 10774141, 10904141, 10904140); 国家科技部项目(2006CB601104); 吉林省科技发展计划项目(20090134, 20090524); 中国科学院创新项目资助

作者简介: 刘永福(1985-), 男, 江苏徐州人, 博士, 主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: liuyongfu1985@126.com, Tel: (0431)86708875

\*: 通讯联系人; E-mail: zhangjh@ciomp.ac.cn, Tel: (0431)86176317

的光谱特性,实现了CSMS:Ce<sup>3+</sup>发射强度的增强和热稳定性的提高,并对其原因进行了分析。最后,将Lu改进的黄色荧光粉CLSMS:Ce<sup>3+</sup>和InGaN蓝光LED芯片相结合,制作出了显色指数为86,流明效率为86 lm/W的白光LED。

## 2 实验

### 2.1 材料制备

荧光粉样品采用传统的高温固相法合成。所用原料为CaCO<sub>3</sub>(A.R.)、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A.R.)、CeO<sub>2</sub>(4N)、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5N)、MgO(A.R.)和SiO<sub>2</sub>(A.R.)。按照化学计量比称取相应的原料,将原料置入玛瑙研钵中充分研磨均匀,装入刚玉坩埚,放入高温管式炉中,在体积比为10:1的氮氢混合气氛下,在1200~1400℃下煅烧4 h,自然冷却至室温,取出后研磨即得(Ca<sub>2.94-x</sub>Lu<sub>x</sub>Ce<sub>0.06</sub>)(ScMg)Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>荧光粉。白光LED由美国Cree蓝光芯片(~460 nm)和所研制的荧光粉组成。将所合成的荧光材料与环氧树脂按一定的质量比混合均匀,涂敷在装好电极引线的460 nm蓝光LED芯片上,烘干后,再用透明的环氧树脂封装、固化和老化后即得到白光LED。

### 2.2 样品表征

采用X射线衍射仪(Rigaku D/M AX-2500 V)对合成材料进行物相分析;荧光粉的激发、发射和漫反射光谱由日立F-4500荧光光谱仪测得;白光LED的光谱及其参数由海洋光学USB4000微型光纤光谱仪测得。

## 3 结果与讨论

图1为样品(Ca<sub>2.94-x</sub>Lu<sub>x</sub>Ce<sub>0.06</sub>)(ScMg)Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(x=0.04,0.14,0.54,0.74,0.94)的X射线粉末衍射(XRD)图。由图可见,当Lu的含量较小时,虽然有CSS(JCPDS卡片72-1969)相衍射峰的存在,但同时还伴随着大量的Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(JCPDS卡片87-0049)的杂相衍射峰。随着取代量x值的逐渐增加,杂相衍射峰的强度在逐渐的减弱。当x=0.94时,杂相峰已经消失。这些杂相在Shimomura等<sup>18</sup>报道的CSMS:Ce<sup>3+</sup>中可以明显的观察到。在CSMS:Ce<sup>3+</sup>中,随着Mg含量的增加,光谱虽然发生红移,但发射强度逐渐下降。我们认为发射强度的下降与杂相的出现有关。随着Mg取代量的增加,杂相越来越多,样品CSS的相

纯度越来越低,从而导致光谱发射强度的下降。因此,在CSMS:Ce<sup>3+</sup>中提高CSS相的纯度有望提高该荧光粉的荧光强度。

在CSMS:Ce<sup>3+</sup>中,Ce和Mg分别占据了Ca和Sc的格位<sup>[17-18]</sup>。这里我们认为,在CLSMS:Ce<sup>3+</sup>中,Lu占据了Ca的格位。从图1中可以看到,随着Lu摩尔分数的增加,粉末样品的X射线衍射峰逐渐向大角度移动。这是因为Lu<sup>3+</sup>的有效离子半径(0.086 nm)比Ca<sup>2+</sup>的有效离子半径(0.100 nm)小,所以当Lu<sup>3+</sup>占据了Ca<sup>2+</sup>的格位后,基质晶格常数减小从而引起X射线衍射峰向大角度的移动。由于Lu<sup>3+</sup>-Ca<sup>2+</sup>以及Mg<sup>2+</sup>-Sc<sup>3+</sup>之间电荷不相等,在CLSMS:Ce<sup>3+</sup>中,Lu<sup>3+</sup>占据Ca<sup>2+</sup>的格位产生了多余的正电荷,这恰好可以弥补在CSMS:Ce<sup>3+</sup>中Mg<sup>2+</sup>占据Sc<sup>3+</sup>的格位所缺少的正电荷。当Mg<sup>2+</sup>取代Sc<sup>3+</sup>的量固定不变时,随着Lu<sup>3+</sup>取代Ca<sup>2+</sup>的量逐渐增加,基质中所缺少的正电荷逐渐得到补偿,当Lu<sup>3+</sup>的量和Mg<sup>2+</sup>的量相等时,电荷最终达到平衡。此时粉末样品的X射线衍射图中已没有Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的杂相峰。因此,Lu<sup>3+</sup>取代Ca<sup>2+</sup>所产生的电荷补偿抑制了杂相的形成,从而更有利于CSS相的形成。

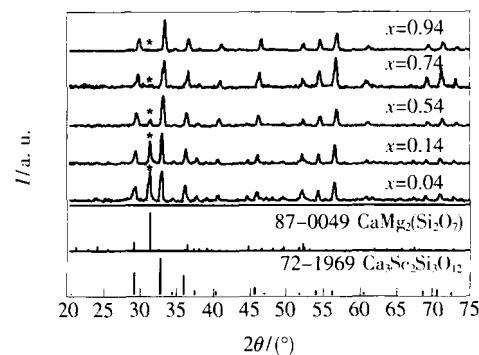


图1 荧光材料(Ca<sub>2.94-x</sub>Lu<sub>x</sub>Ce<sub>0.06</sub>)(ScMg)Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns for (Ca<sub>2.94-x</sub>Lu<sub>x</sub>Ce<sub>0.06</sub>)(ScMg)Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> phosphors

图2(a)为不同Lu含量样品(Ca<sub>2.94-x</sub>Lu<sub>x</sub>Ce<sub>0.06</sub>)-(ScMg)Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(x=0,0.04,0.14,0.24,0.34,0.44,0.54,0.64,0.74,0.84,0.94)的归一化的激发和发射光谱。从图中可以看出,在蓝光450 nm的激发下,随着x的不同,发射光谱为峰位在545~560 nm之间的宽带。对应于Ce<sup>3+</sup>的5d激发态能级到<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>和<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>基态的跃迁。该宽带可以分解成中心波长为527 nm(18 975 cm<sup>-1</sup>)和581 nm

(17 212 cm<sup>-1</sup>) 的两个高斯型光谱。其能量差大约为 1 760 cm<sup>-1</sup>, 对应于 Ce<sup>3+</sup> 的<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 和<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 基态之间的能量差。随着 Lu 含量的增加, 发射光谱出现红移, 谱带宽度在 120~130 nm 之间, 其宽度大于 YAG: Ce<sup>3+</sup> (~ 100 nm)。因此, 该荧光材料应用于白光 LED 时将可能具有更好的色彩还原性。随着 Lu 含量的增加, 激发光谱也出现了红移, 同时谱带也加宽。因此该荧光材料和蓝光 LED 芯片相结合制作白光 LED 时将可能更好地吸收利用蓝光 LED 管芯的光源。

图 2(b) 为相对于图 2(a) 中样品 $(\text{Ca}_{2.94-x}\text{Lu}_x\text{Ce}_{0.06})(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0.04, 0.14, 0.24, 0.34, 0.44, 0.54, 0.64, 0.74, 0.84, 0.94$ ) 归一化发射光谱的相对强度。其中, 将  $x = 0$  时, 即 CSMS: Ce<sup>3+</sup> 样品的发射积分强度为归一化的标准。可以看出, 随着 Lu 的加入量增加, 样品的相对发射强度在逐渐增强。当  $x = 0.54$  时, 相对强度出现了最大值, 比不加 Lu 时 ( $x = 0$ ) 提高了 56%。根据图 1 样品的 XRD 图, 我们认为随着 Lu 取代量  $x$  的增加, 荧光发射强度的提高与荧光材料中杂相的减

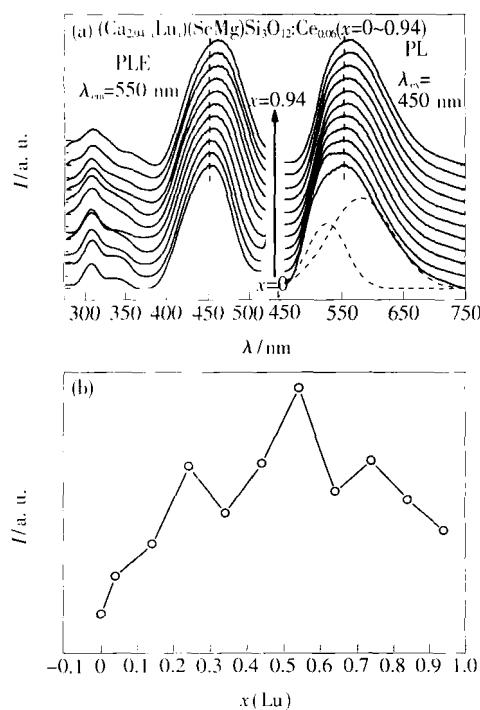


图 2 (a) 荧光材料 $(\text{Ca}_{2.94-x}\text{Lu}_x\text{Ce}_{0.06})(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的归一化激发和发射谱; (b) 发射光谱的相对强度与 Lu 的摩尔分数  $x$  之间的关系。

Fig. 2 (a) Normalized PLE and PL spectrum of  $(\text{Ca}_{2.94-x}\text{Lu}_x\text{Ce}_{0.06})(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , and the relative integrated luminescence intensity as a function of the Lu mole fraction  $x$  (b).

少有关。然而, 当取代量  $x > 0.54$  时, 荧光材料的发射强度却又出现了下降。为了理解这一现象, 我们对样品的漫反射光谱进行了测量。

图 3(a) 为样品 $(\text{Ca}_{2.94}\text{Ce}_{0.06})(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$  和 $(\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Ce}_{0.06})(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$  的漫反射光谱。可以看出, 在蓝光区域 Ce<sup>3+</sup> 具有较强的吸收带。且 CSMS: Ce<sup>3+</sup> 在加 Lu 之后, 样品的吸收带明显加宽且吸收强度增加, 吸收带的位置红移。这恰好对应了图 2(a) 中样品激发光谱的红移和加宽。图 3(b) 给出了图 2(b) 样品中荧光相对强度和吸收强度之间的关系。从图中可以看出, 样品的荧光强度随着吸收强度的增加而增加基本呈线性关系。这表明, 荧光材料的内量子效率基本上不随 Lu 取代量的变化而变化。因此, 样品荧光强度的变化主要是由于材料中 Ce<sup>3+</sup> 的吸收强度的变化引起的。在 CSMS: Ce<sup>3+</sup> 中, 随着 Lu 含量的增加, 荧光材料中的杂质逐渐减少, CSS 相的纯度逐渐

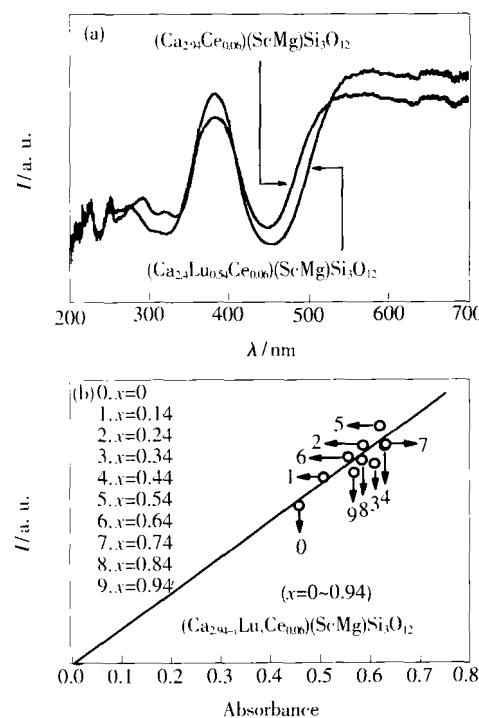


图 3 (a) 荧光材料 $(\text{Ca}_{2.94}\text{Ce}_{0.06})(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$  和 $(\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Ce}_{0.06})(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$  的漫反射光谱; (b) 荧光材料 $(\text{Ca}_{2.94-x}\text{Lu}_x\text{Ce}_{0.06})(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$  的发射强度和吸收强度之间的关系。

Fig. 3 (a) Difuse reflection spectra for phosphors  $(\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Ce}_{0.06})(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$  and  $(\text{Ca}_{2.94}\text{Ce}_{0.06})(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , and (b) relationship between PL intensity and absorption capacity of phosphors  $(\text{Ca}_{2.94-x}\text{Lu}_x\text{Ce}_{0.06})(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ .

提高,材料中 $\text{Ce}^{3+}$ 的吸收强度逐渐增加,所以,样品的荧光强度逐渐增强,且当 $x=0.54$ 时强度出现最大值。当 $x>0.54$ 时,虽然从图1的XRD中看到样品的杂相基本消失,但是由于大量Lu的加入,样品中会产生晶格缺陷。这些晶格缺陷增加了基质的吸收,从而降低了材料中 $\text{Ce}^{3+}$ 的吸收,使得荧光材料的发光强度减弱。

图4为样品( $\text{Ca}_{2.94}\text{Ce}_{0.06}$ )(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 和( $\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Ce}_{0.06}$ )(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光发射强度和温度之间的关系。可以发现,Lu的加入不仅提高了荧光材料CSMS: $\text{Ce}^{3+}$ 的发射强度,同时还提高了其温度特性。如图4所示,随着温度的升高,Lu改善的( $\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Ce}_{0.06}$ )(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光材料的发射强度下降比( $\text{Ca}_{2.94}\text{Ce}_{0.06}$ )(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 更为缓慢。根据经典热猝灭理论,荧光发射强度和温度之间的关系可以由以下方程式表述:

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + A \exp(-\Delta E/k_B T)}, \quad (1)$$

其中,A为一常数, $\Delta E$ 为激活能, $k_B$ 为波尔兹曼常数<sup>16</sup>。如图4所示,可以看出实验值和理论值符合得很好。且根据式(1)计算出( $\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Ce}_{0.06}$ )-(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 和( $\text{Ca}_{2.94}\text{Ce}_{0.06}$ )(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的激活能 $\Delta E$ 分别为0.20 eV和0.18 eV。由于加入Lu之后,荧光材料的激活能增加,所以其相应的温度特性得到提高。

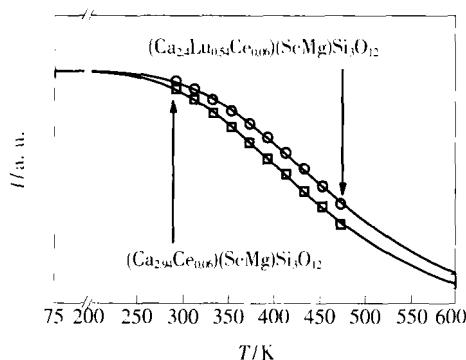


图4 450 nm 激发下荧光材料( $\text{Ca}_{2.94}\text{Ce}_{0.06}$ )(ScMg)- $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 和( $\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Ce}_{0.06}$ )(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的发射强度和温度之间的关系。其中,圆圈和方块为实验值,曲线为理论模拟计算值。

Fig. 4 Temperature dependence of PL intensity of ( $\text{Ca}_{2.94}\text{Ce}_{0.06}$ )(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$  and ( $\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Ce}_{0.06}$ )(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$  under excitation at 450 nm. The dots and squares are experimental data and the lines are fitting functions.

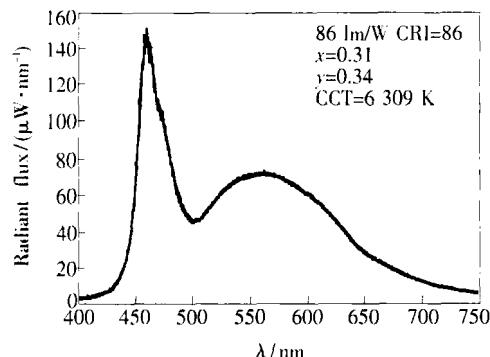


图5 InGaN 蓝光 LED 芯片和黄色荧光粉( $\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Ce}_{0.06}$ )(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 封装制作的白光 LED 的光谱(电流为 20 mA)

Fig. 5 Luminescence spectra of white LEDs consisting of blue InGaN LEDs and the yellow phosphors ( $\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Ce}_{0.06}$ )(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$  under the forward-bias currents of 20 mA

最后,将Lu改善之后的( $\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Ce}_{0.06}$ )-(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 材料和InGaN蓝光LED( $\sim 460$  nm)相结合封装制作成白光LED。如图5所示,在电流为20 mA时,所制作的白光LED的显色指数CRI为86,流明效率为86 lm/W,色温为6 309 K,色坐标为(0.31, 0.34)。其显色指数远大于采用YAG:  $\text{Ce}^{3+}$ 所制作的白光LED的显色指数( $\sim 72$ )。由于Lu改善之后的( $\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Ce}_{0.06}$ )-(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 黄色荧光粉的性能比传统的商用YAG:  $\text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉更加优越,因此,该黄色荧光粉有望成为新一代用于制备白光LED的商用荧光粉。

#### 4 结 论

通过高温固相反应法,合成了( $\text{Ca}_{2.94-x}\text{Lu}_x\text{Ce}_{0.06}$ )(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 系列黄色荧光粉。研究了Lu对该荧光粉晶相的形成、发光性质以及温度特性的影响。由于 $\text{Ce}^{3+}$ 吸收的增强,Lu的加入增强了荧光粉的发射强度。当Lu的摩尔分数为0.54时,样品的荧光强度出现了最大值,比不含Lu时的荧光强度提高了56%。同时,由于Lu的加入使材料的激活能增加,致使含Lu荧光粉的温度特性也得到了提高。将含Lu的荧光粉( $\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Ce}_{0.06}$ )(ScMg) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 和蓝光LED芯片结合制作出的白光LED,其显色指数达到了86,流明效率为86 lm/W。该黄色荧光粉有望取代YAG:  $\text{Ce}^{3+}$ 而成为新一代商用黄色荧光粉。

## 参 考 文 献:

- [1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(13):1687-1689.
- [2] Schubert E F, Kim J K. Solid-state light sources getting smart [J]. *Science*, 2005, **308**(5726):1274-1278.
- [3] Nakamura S. Present performance of InGaN-based blue/green/yellow LEDs [J]. *SPIE*, 1997, **3002**:26-35.
- [4] Shur M S, Zukauskas A. Solid-state lighting: toward superior illumination [J]. *IEEE*, 2005, **93**(10):1691-1703.
- [5] Park J K, Lim M A, Kim C H, et al. White light-emitting diodes of GaN-based  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  and the luminescent properties [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(5):683-685.
- [6] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, et al. Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(15):2931-2933.
- [7] Narukawa Y, Narita J, Sakamoto T, et al. Ultra-high efficiency white light emitting diodes [J]. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 2006, **45**(37-41):L1084-L1086.
- [8] Bando K, Sakano K, Noguchi Y, et al. Development of high-bright and pure-white LED lamps [J]. *J. Light Visual Environ.*, 1998, **22**(1):2-5.
- [9] Blasse G, Bril A. A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow-emitting  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1967, **11**(2):53-55.
- [10] Xie R J, Hirosaki N, Sakuma K, et al.  $\text{Eu}^{2+}$ -doped Ca- $\alpha$ -SiAlON: A yellow phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(26):5404-5406.
- [11] Jang H S, Im W B, Lee D C, et al. Enhancement of red spectral emission intensity of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs [J]. *J. Lumin.*, 2007, **126**(2):371-377.
- [12] Sang Shiyun, Wang Xifeng, Xia Wei, et al. Preparation and encapsulation characteristics of silicate-based phosphor for white-light-emitting LED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(4):503-508 (in Chinese).
- [13] Gao Fei, Liang Lifang, Guo Chongfeng. Preparation and luminescence of red light-emitting phosphors based on  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$  by sol-gel method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(5):610-616 (in Chinese).
- [14] Zhang Ruixi, Wang Haibo, Lin Haifeng, et al. The dependence of LED emissive intensity on YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphor particle sizes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(6):782-786 (in Chinese).
- [15] Kong L, Gan S C, Hong G Y, et al. Relationship between crystal structure and luminescence properties of  $(\text{Y}_{0.96-x}\text{Ln}_{x}\text{Ce}_{0.04})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Lu}$ ) phosphors [J]. *J. Rare Earths*, 2007, **25**(6):692-696.
- [16] Zhang K, Hu W B, Wu Y T, et al. Photoluminescence investigations of  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}^{3+}, \text{La}^{3+}$ ) nanophosphors [J]. *Phys. B*, 2008, **403**(10-11):1678-1681.
- [17] Shimomura Y, Honma T, Shigeiwa M, et al. Photoluminescence and crystal structure of green-emitting  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphor for white light emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(1):J35-J38.
- [18] Shimomura Y, Kurushima T, Shigeiwa M, et al. Redshift of green photoluminescence of  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphor by charge compensatory additives [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**(2):J45-J49.
- [19] Chen Y H, Liu B, Shi C S, et al. The temperature effect of  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$  luminescence [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 2005, **537**(1-2):31-35.

## Crystal Structure and Luminescence Properties of ( $\text{Ca}_{2.94-x}\text{Lu}_x\text{Ce}_{0.06}$ ) ( $\text{ScMg}$ ) $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ Phosphors for White LEDs

LIU Yong-fu<sup>1,2</sup>, ZHANG Xia<sup>1</sup>, HAO Zhen-dong<sup>1</sup>, WANG Xiao-jun<sup>3</sup>, ZHANG Jia-hua<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. Department of Physics, Georgia Southern University, Statesboro, Georgia 30460, USA)

**Abstract:** Lu modified ( $\text{Ca}_{2.94-x}\text{Lu}_x\text{Ce}_{0.06}$ ) ( $\text{ScMg}$ )  $\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (CLSMS:  $\text{Ce}^{3+}$ ) yellow emitting phosphors are prepared by solid-state reaction. The effects of Lu content on crystal phase formation, luminescence properties and temperature characteristics are studied. It is revealed that the Lu induced luminescent enhancement can be attributed to the increase of absorbance of  $\text{Ce}^{3+}$  rather than the internal quantum efficiency. Intense and broadband emission is realized by controlling the Lu content to obtain a pure CLSMS crystal phase. The maximum luminescence intensity is obtained at  $x = 0.54$ , which is as high as 156% of the Lu free phosphor. Combining the present phosphor with a blue LED chip, a white LED with an excellent color rendering index of 86 and high luminous efficiency of  $86 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$  is obtained.

**Key words:** yellow phosphor; silicate; white LED

**CLC number:** 0482.31

**PACS:** 78.55. Hx

**PACC:** 7855H

**Document code:** A

**DOI:** 10.3788/fgxb20113205.0445

Received date: 2010-11-07