

一种具有植物照明应用潜力的 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ 石榴石基荧光粉

宋宏基¹,倪海勇¹,高丽霞²,特罗菲莫夫·尤里·瓦西里耶维奇³,张秋红¹,李森²,丁建红¹,李许波^{1*}

(1.广东省科学院资源利用与稀土开发研究所 稀土发光材料与器件研究室,广东 广州 510650;2.仲恺农业工程学院 教学科研农场,广东 广州 510550;3.白俄罗斯国家科学院 LED与光电技术中心,白俄罗斯 明斯克 220072)

摘要:本研究采用 Eu^{3+} 取代 Gd^{3+} 合成了一系列的 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ (CGGG:Eu³⁺)石榴石基荧光粉。通过X射线粉末衍射研究样品的晶体结构,通过荧光激发光谱、发射光谱、变温发射光谱和荧光量子产率测试样品的发光性能。结果表明:在394 nm的紫外光激发下,其发射光包括从橙光、红光到深红光的 Eu^{3+} 特征光谱,分别来源于电子跃迁 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ ($j=1,2,3,4$),通过这三种光的混合可以提供适宜植物生长所需的波长范围内的光。样品的变温发射光谱表明,样品在高温下具有良好的热稳定性,且计算得到热激活能为0.229 eV。样品的量子效率为85.8%,这表明该荧光粉可以高效地将紫外光转化为植物主要吸收的光,显著提升能量的利用效率,为植物生长照明领域提供新的材料。未来的研究可以围绕如何利用荧光粉在不同植物生长阶段提供定制化的光照方案,从而提高光能的利用效率,促进植物生长。

关键词:荧光粉;石榴石结构;紫外光转换;深红光;植物照明

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-9659(2025)03-0042-09

现代农业的智能化程度日益提高,即使在冬季、雨天或夜间,温室内的植物依旧能够正常生长^[1-3],这得益于人工温室中的环境因素如二氧化碳浓度、空气温度、相对湿度和光照时间等的精确控制。当自然光源不足时,人工光源便开始发挥作用。近年来,荧光粉转换发光二极管(pc-LED)作为一种固体光源,在固态照明领域备受关注,其不仅效率高、寿命长、成本低、体积小、节能环保,而且在一般室内照明和高精度显示屏中表现出色^[4-6]。在植物生长过程中,光源直接影响植物的光合作用,对其进行选择至关重要。植物生长依赖光合作用,主要由类胡萝卜素和叶绿素主导。叶绿素A和叶绿素B能够有效吸收蓝光(约350~480 nm)和红光(约580~680 nm),而类胡萝卜素主要吸收400~500 nm范围的蓝光^[7]。此外,植物光敏色素 P_R 和植物光敏色素 P_{FR} 对植物生长具有显著影响,其吸收峰分别位于660 nm和730 nm。当植物暴露于远红光下,可以观察到茎和芽生长加速、叶片扩展、早期开花等现象^[8-9]。特别是红光,对于植物的生长尤为关键。红光能够被生长色素有效吸收,从而增强植物对光能的转换效率,影响植物的生长过程^[7,10]。最新报道中,用红色荧光粉进行植物照明,同时实现高量子效率和合适光谱范围两个关键方面仍存在挑战。例如,封装于玻璃内的 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}/\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$,虽然其光谱范围覆盖了蓝光和红光,但是缺少能够满足植物光敏色素 P_{FR} 所吸收的深红光发射^[11]。而 Cr^{3+} 掺杂的 $\text{LaMg}_{0.5}(\text{SnGe})_{0.5}\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$,虽然其发射峰覆盖了深红光区域,但其吸收峰也覆盖了蓝光区域,与叶绿素的吸收范围重叠,这可能会对叶绿素的生长产生影响^[12]。此外, Mn^{4+} 掺杂的 $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6:\text{Mn}^{4+}$,其发射光谱位于植物光敏色素 P_R 和 P_{FR} 的吸收峰之间,但其量子效率仅约62%^[13]。相比之下, Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{Li}_3\text{Y}_3\text{BaSr}(\text{MoO}_4)_8:\text{Sm}^{3+},\text{Eu}^{3+}$,虽然其量子效率达88.5%,但其红光发射主要集中在 P_R 的吸收范围内,无法兼顾 P_{FR} 所需的深红光区域^[14]。因此,在兼顾高量子效率和合适光谱范围方面,红光荧光粉的研究仍然具有较大空间。

[收稿日期]2024-08-16

[修回日期]2024-10-29

[作者简介]宋宏基(1999-),男,硕士研究生,主要从事稀土掺杂发光材料方面研究,E-mail:2022050048@mails.qst.edu.cn.

*[通讯作者]李许波(1979-),男,高级工程师,主要从事稀土光功能材料方面研究,E-mail:relxb@163.com.

现代农业中,LED灯因能够提供特定波长的光而成为理想的人工光源,其能够根据不同植物种类和生长阶段的需要调整光谱组合,达到最佳生长效果。这种灵活的光谱调节能力特别适用于对光照敏感的经济作物,其中包括许多浆果类作物,如蓝莓等。通过改变光照条件,例如,光照的波长和组成,可以进一步激发蓝莓中的生物活性物质的合成^[15]。文章研究的 $\text{Ca}_2\text{GdGa}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 石榴石基荧光粉在 450 K 时的发光强度为室温下的 87.8%,与 $\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{LiBa}_2\text{Ga}(\text{P}_2\text{O}_7)_2:\text{Dy}^{3+}$ 等荧光粉相比,均表现出良好的热稳定性^[16-18]。此外,将荧光粉与薄膜材料结合,得到的光转换薄膜材料同样具有巨大的应用潜力。这种方法将自然光中不符合植物生长所需的光照波长的光(紫外光)转换为对植物光合作用有益的光,从而利用了自然光中部分植物不需要的波长。此外,得益于荧光粉高达 85.8% 的量子效率,可实现对紫外光的高效率转换,从而更有效地促进植物的光合作用。这种方法的应用,不仅直接减少了电力消耗,减轻了电力供应系统的负担,还减少了对化石燃料的依赖和碳排放,从而对环境保护和经济成本控制具有重要意义。这种低成本且高效的解决方案为全球农业生产提供了一种可持续发展新路径。

1 实验部分

1.1 荧光粉合成

以 CaCO_3 (纯度 AR)、 Gd_2O_3 (纯度 99.99%)、 Ga_2O_3 (纯度 99.99%)、 GeO_2 (纯度 99.99%) 和 Eu_2O_3 (纯度 99.99%) 作为反应原材料。按照 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 的化学式精确称取反应物。将准确称量的反应物转移至玛瑙研钵中充分研磨混合均匀。随后将混合均匀的原料置于刚玉坩埚,并在马弗炉中按照 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 1200°C 反应 4 h。待反应完成,使样品自然冷却至室温后充分研磨得到产物。

1.2 样品表征

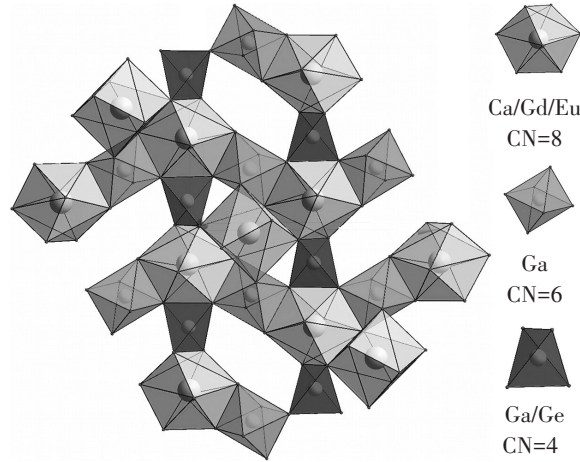
采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪对样品的结构进行分析。本实验中选用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线(波长为 $1.54056\text{ \AA}$)作为辐射源,并将设备的工作电压和电流分别设定为 40 kV 和 40 mA。使用配备氙灯和微秒灯的荧光光谱仪(Edinburg instrument FLS1000,广东省科学院资源开发与稀土利用研究所)测试样品 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 室温下的激发光谱、发射光谱、荧光寿命。样品的量子效率和变温发射光谱使用配备温度控制器和积分球的荧光光谱仪(Edinburg instrument FLS1000,惠州学院)获得。

2 实验结果与讨论

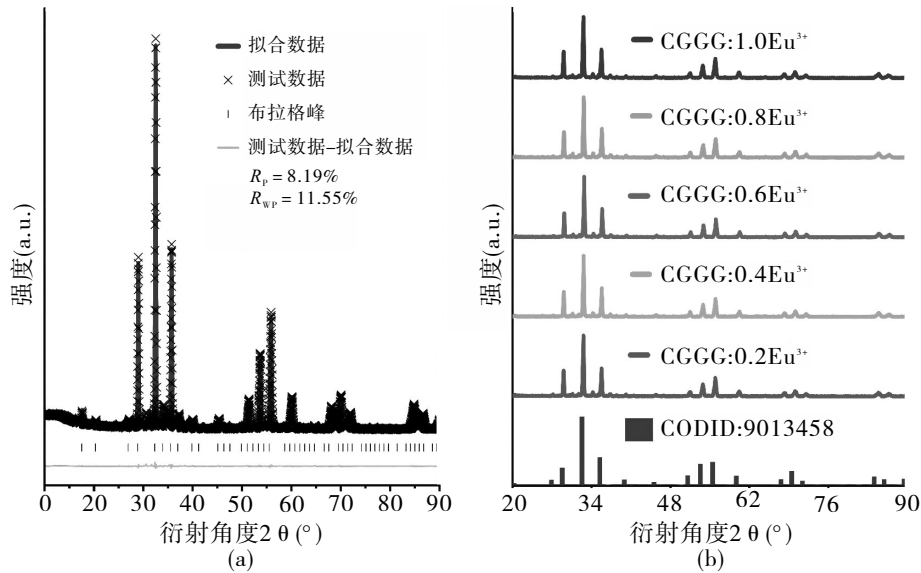
2.1 晶体结构与精修

图 1 是样品 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ 的晶体结构图,该晶体结构是基于晶体学开放数据库的结构文件(COD ID:9013458)绘制的石榴石结构。图中以 Ca^{2+} 、 Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 为中心, O^{2-} 为配体的多面体,是石榴石结构中的八配位格位多面体。相较于传统钇铝石榴石 YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$),本研究提出的 $\text{CGGG}:\text{xEu}^{3+}$ 按照不同配位数所需的中心离子半径不同,选择半径较大的 Ca^{2+} 、 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 占据石榴石结构基质中的 3 个八配位格位,通过控制反应物的比例使得八配位格位中的 2 个格位被 Ca^{2+} 占据,在保证产物晶相仍为石榴石结构的同时,降低了稀土元素的使用量。同时选择半径最小的 Ge^{4+} 占据结构中的四配位格位,根据石榴石结构的通式: $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ ^[19-20] (A 为八配位格位、B 为六配位格位、C 为四配位格位)可知,样品化学式中 Ge^{4+} 的用量不足以完全占据四配位格位,从而半径略大于 Ge^{4+} 且数量大于六配位所需的 Ga^{3+} 同样会进入四配位格位。因此, Ga^{3+} 在样品 $\text{CGGG}:\text{xEu}^{3+}$ 中同时存在于四配位和六配位格位。同时, Ge^{4+} 的引入使反应合成温度相较于以 YAG 为基质的石榴石大幅降低^[21]。

图 2(a) 为代表性样品 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{1.0Eu}^{3+}$ 的结构精修图,使用晶体学开放数据库的结构文件 COD ID:9013458 作为标准文件。从图中数据可知,其 R_p 为 8.19%, R_{wp} 为 11.55%,这一指标说明精修结果可靠度较高,即实验结果得到了纯相的石榴石结构荧光粉。同时,从图 2(a) 中残差数据结果可知,残差出现

图1 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ 的晶体结构

的位置与石榴石结构的标准卡片出峰位置相吻合,在标准卡片不出峰的位置未见明显的残差波动,这表明样品的XRD谱图未呈现出明显的杂相。图2(b)为 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)样品的XRD衍射谱图,通过与(COD ID:9013458)对比可知,在不同 Eu^{3+} 浓度下,各个衍射峰的位置与结构文件的出峰位置相吻合,说明产物的晶体结构未产生明显杂相。

图2 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)的结构精修及XRD谱图

2.2 激发光谱和发射光谱研究

图3为 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{1.0Eu}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱图。由图3可知,在708 nm光的监测下,样品在394 nm处呈现出最强吸收峰,该吸收峰对应的是 ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$ 的能级跃迁。其余位于362 nm、374 nm、404 nm、465 nm的尖吸收峰分别对应的跃迁为 ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_4$ 、 ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{C}_2$ 、 ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_3$ 、 ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$ 。在394 nm光激发下,样品呈现出在708 nm处的最强发射峰,其对应的电子跃迁是 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_4$,这一跃迁因石榴石结构中八配位格位环境的特殊对称性(D_{4d} 和 D_2)而增强^[22]。位于581 nm、592 nm、611 nm、629 nm和651 nm的发射峰,分别对应的是 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_0$ 、 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ 、 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ 、 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_3$ 跃迁^[22-23]。这一现象区别于常见的 Eu^{3+} 掺杂荧光粉最强峰出现在 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ 跃迁的橙光区或 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ 跃迁的红光区的情况。例如, $\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{BaMg}_{2-x}(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}^{3+}$ 、 $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}$,因其发光中心位于反演对称中心格位,从而以峰值位于592~595 nm之间的磁偶极跃迁(${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$)发射的橙光为主导^[24-27]。而对于 Eu^{3+} 位于非对称反演中心格位的荧光粉,如 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YNbO}_4:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{NaGdGeO}_4:\text{Eu}^{3+}$,其发射光谱中最强峰位于611 nm左右,对应电偶极跃迁(${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$)发射的红光为主导^[28-30]。

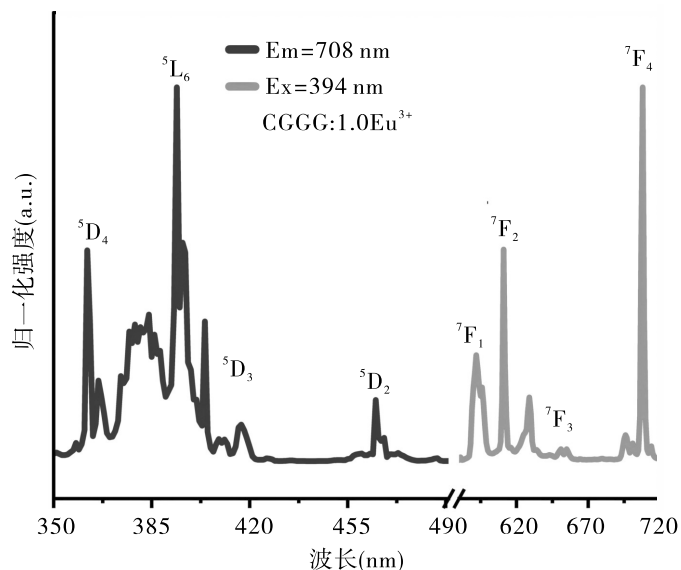
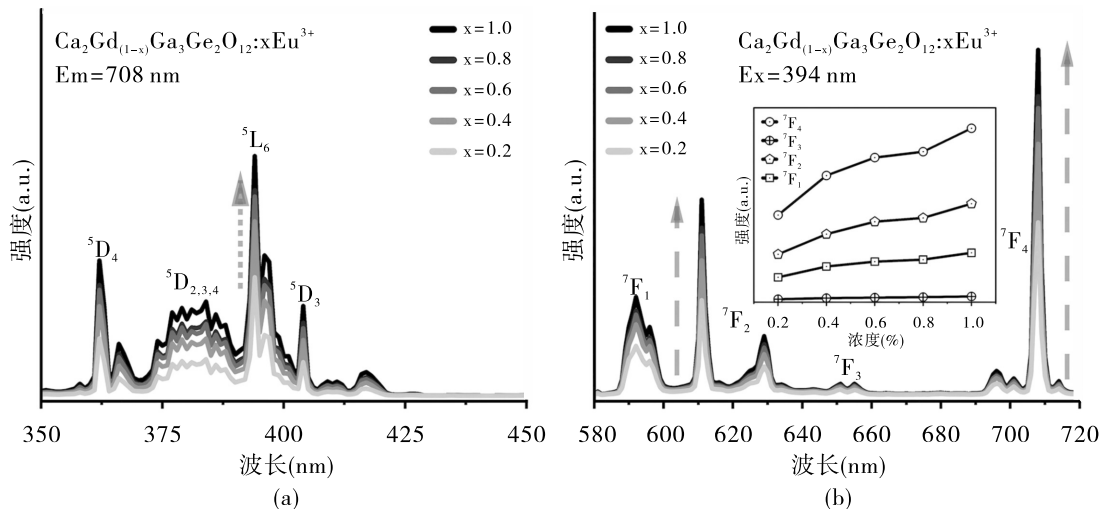
图3 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{1.0Eu}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱

图4(a)为 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)的激发光谱。在监测708 nm时,随着 Eu^{3+} 浓度的增加可以观察到光谱整体呈增强的趋势。图4(b)为 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)的发射光谱图。当使用394 nm的光作为激发波长时,可以看到来源于 $^5\text{D}_0$ 向 $^7\text{F}_1, ^7\text{F}_2, ^7\text{F}_3, ^7\text{F}_4$ 的跃迁的光谱峰强度均呈现出随 Eu^{3+} 浓度从 $x=0.2$ 向 $x=1.0$ 增加而增强的趋势,这表明 Eu^{3+} 的发光在实验范围内未出现猝灭现象。在内插图中将对应不同跃迁的峰值,可以看到归属于 $^5\text{D}_0$ 向 $^7\text{F}_j$ ($j=1, 2, 3, 4$)跃迁的光谱峰均呈随 Eu^{3+} 浓度增加而增强的趋势。出现这一现象存在两种可能性:一是 Eu^{3+} 之间始终没有产生相互作用,表明在 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)中, Eu^{3+} 之间的距离足够大,从而使 Eu^{3+} 始终是孤立的发光中心;二是 Eu^{3+} 之间产生了相互作用,对于单个发光中心而言 Eu^{3+} 的发光强度降低,但是得益于 Eu^{3+} 浓度增加,发光中心的数量增加对于样品总体发光强度具有增益效果,这两种效果叠加的结果是总体发光强度增加。

图4 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)的激发光谱图和发射光谱图

2.3 荧光寿命分析

为进一步探究 Eu^{3+} 的浓度变化导致的 Eu^{3+} 间相互作用的关系,测试了一系列样品 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)的荧光寿命曲线(图5)。由图5(a)可知,在不同 Eu^{3+} 浓度下的拟合优度 R^2 均呈现出大于0.997的结果,这表明关于 Eu^{3+} 荧光寿命的拟合结果高度的准确可靠。由图5(b)可知,将瞬态光谱的强度数据对数化之后,在不同 Eu^{3+} 浓度下的荧光寿命曲线均呈现随时间变化线性衰减的状态。这一线性衰减

结合图 5(a)中的高拟合度表明样品 $\text{CGGG}:\text{xEu}^{3+}$ 的荧光寿命符合一阶线性荧光寿命的特点。此外,由图 5(c) 的荧光寿命数据可以看出,当 Eu^{3+} 的浓度低于 $x=0.6$ 时,样品的荧光寿命呈现出稳定且波动在 2.31 ms 附近的趋势。而当 Eu^{3+} 的浓度高于 $x=0.6$ 时,荧光寿命则呈现出一定程度的降低。这表明随着 Eu^{3+} 浓度的增加, Eu^{3+} 间开始产生了相互作用。出现这一现象的原因可能是当 Eu^{3+} 浓度小于 0.6 时, Eu^{3+} 在基质 CGGG 中的间距足够大,此时 Eu^{3+} 在 $\text{CGGG}:\text{xEu}^{3+}$ 中更趋向于孤立的发光中心。然而随着 Eu^{3+} 浓度逐渐增大,晶体结构内 Eu^{3+} 之间的间距逐渐减小,与此同时,样品晶体结构内 Eu^{3+} 之间的相互作用逐渐增强,荧光寿命呈现出降低的趋势。然而, $\text{CGGG}:\text{xEu}^{3+}$ 的发射光谱却没有呈现出浓度猝灭现象。出现这一现象的原因可能是虽然 Eu^{3+} 间的相互作用在高浓度时逐渐增强,但是 Eu^{3+} 浓度增加对于发光强度的增强趋势大于 Eu^{3+} 间的相互作用增加对发光强度的削弱趋势,因此,两种趋势叠加之后 $\text{CGGG}:\text{xEu}^{3+}$ 的发射光谱并没有随 Eu^{3+} 浓度的增加而呈现出猝灭现象。

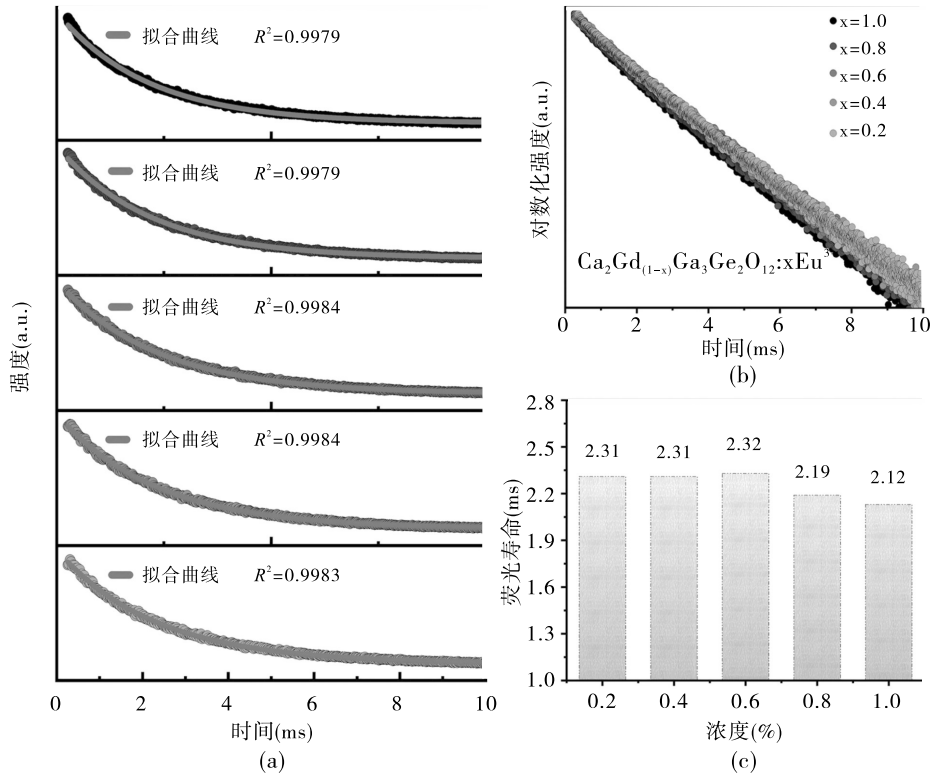


图 5 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 的荧光寿命衰减曲线

2.4 变温荧光性能研究

当荧光粉被用于 LED 器件时,器件的工作温度通常会超过 425 K,对于荧光粉来说,高温通常会导致一定程度的热猝灭。因此,荧光粉的热稳定性是衡量荧光粉是否适合用作照明器件的重要参数之一。图 6 为本研究制备荧光粉的代表性样品 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:1.0\text{Eu}^{3+}$ 的变温发射光谱。由图 6(a)可知,以 394 nm 为激发波长时,样品 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:1.0\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱随温度的升高呈现出一定程度的热猝灭。图 6(a)的内插图中的数据是将不同温度下的发射光谱强度积分之后,以 300 K 时的积分强度作为最大值进行归一化得到的数据图。从图中变化趋势可以发现,随着温度不断升高,当温度高于 350 K 之后,样品发射光谱热猝灭的变化速度相较于 350 K 之前有一定程度的加快。图 6(b)是样品的热激活能计算数据图。根据阿伦尼乌斯公式,可以得到热激活能的计算公式^[18,31]

$$I_T = \frac{I_0}{1 + \text{Cexp} \left(\frac{\Delta E_a}{kT} \right)} \quad (1)$$

其中, I_T 为温度为 T 时样品发射光谱的积分强度, I_0 为温度为 300 K 时样品发射光谱的积分强度, ΔE_a 为热激

活能, k 为玻尔兹曼常数 ($8.629 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$), C 为常数。

通过将变温发射光谱在不同温度下的积分强度代入热激活能计算公式可得, 在拟合优度为 0.9769 时, 热激活能 ΔE_a 为 0.229 eV。

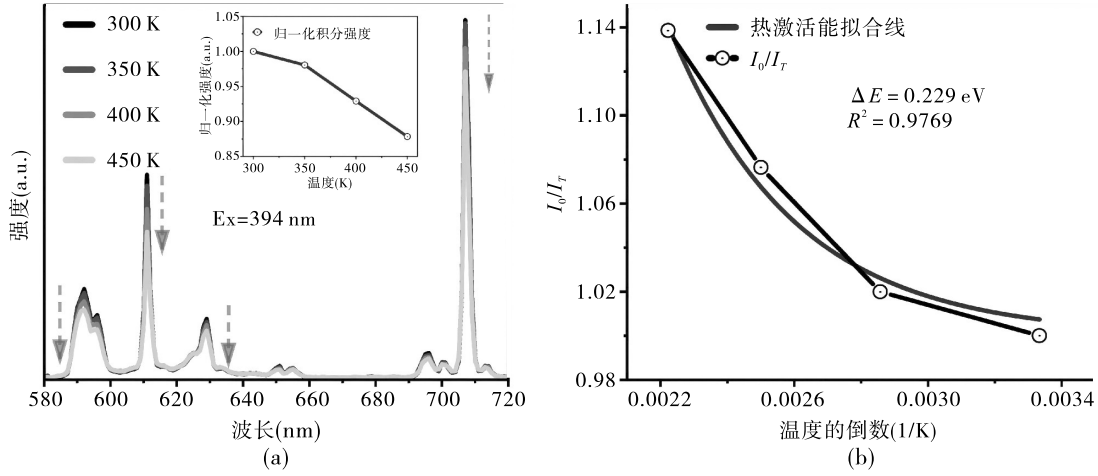


图6 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{1.0Eu}^{3+}$ 的变温发射光谱和热激活能计算

2.5 应用场景研究

量子产率的高低直接影响照明器件的能效和亮度, 高量子产率的设备可以在更低的能耗下工作, 减少能量损失并减少工作过程中的发热现象。本研究对代表性样品 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{1.0Eu}^{3+}$ 进行量子效率测试。图7(a)是量子产率图。量子产率计算公式^[30,32]为

$$Q_E = \frac{I_{em}}{I_{abs}} = \frac{\int L_s}{\int E_R - \int E_s} \quad (2)$$

其中, Q_E 为量子产率, $(\int L_s)$ 为样品发射强度的积分, $(\int E_R - \int E_s)$ 为样品吸收强度的积分。根据计算, 样品的量子产率为 85.8%。这一高量子产率表明在实际应用时, 样品可以更高效地实现光致发光。图7(b)为样品在常温下的色坐标计算结果, 可看到其色坐标位于红光区域, 坐标为 (0.633, 0.364)。同时植物在生长过程中主要以吸收红光和蓝紫光为主。这表明色坐标位于红光区域的样品的发光可以将环境中的紫外光吸收转换为植物主要吸收的红光, 从而促进植物生长。

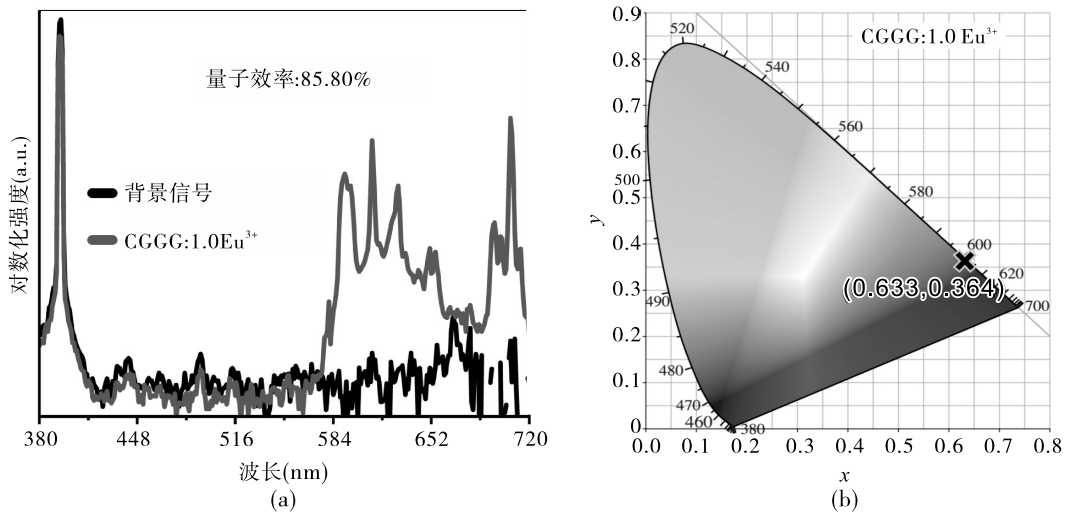


图7 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{1.0Eu}^{3+}$ 的量子产率、色坐标、发射光谱

植物色素具有特定的吸收光谱,因此荧光粉的发射光谱所处的波长需要在植物色素吸收光谱范围内才能更有效地促进植物的光合作用。如图8所示,将样品的发射光谱与植物光敏色素 P_R 和 P_{FR} 的吸收光谱进行对比^[33]。由图8可知,因石榴石结构中 Eu^{3+} 的特殊对称性而增强的源于 $^5D_0-^7F_4$ 跃迁,位于708 nm的最强峰与植物光敏色素 P_{FR} 的吸收光谱高度重合,且远离植物光敏色素 P_R 的吸收光谱的峰值波长。这表明样品 $CGGG:xEu^{3+}$ 可以通过其发射光谱中位于708 nm的最强峰促进植物光敏色素 P_{FR} 吸收能量的过程,进而选择性地促进植物生长的某些具体过程。

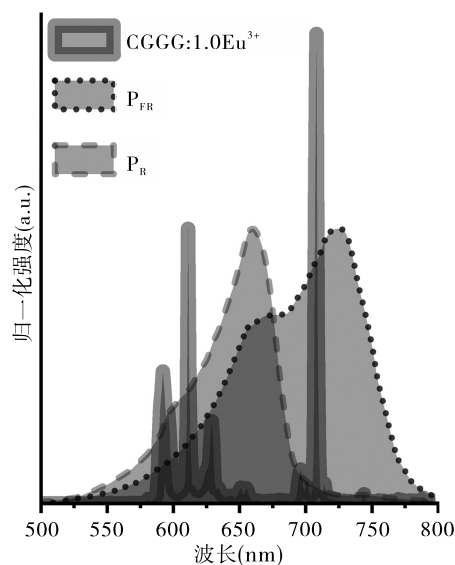


图8 $Ca_2Gd_{(1-x)}Ga_3Ge_2O_{12}:1.0Eu^{3+}$ 的发射光谱和植物光敏色素吸收光谱

3 结论

$Ca_2Gd_{(1-x)}Ga_3Ge_2O_{12}:xEu^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)石榴石基荧光粉通过高温固相法被成功合成。通过结构精修技术,证实样品的组成为石榴石结构的纯相。得益于 Eu^{3+} 在石榴石结构中产生的708 nm深红光与植物色素 P_{FR} 的吸收范围高度重合,该荧光粉在促进植物生长照明的应用领域显示出巨大的潜在价值。本研究测得的高达85.8%的量子产率以及发射光谱的高热稳定性和石榴石结构稳定的化学性质,均预示着该材料在实际农业生产中的应用潜力。此外,该荧光粉的优异特性为未来的农业照明系统提供了新的设计方向。未来的研究可以探索如何将这种荧光粉更有效地推广到农业中,以及如何优化光谱输出以适应不同植物种类的生长需求。同时,如何通过材料工程进一步提升其性能,将是该领域研究的重要方向。

参考文献:

- [1] 王大伟,黄景鑫,李杨,等. 植物补光用LED荧光粉研究进展[J]. 照明工程学报, 2024, 35(02): 39-53.
- [2] 李玉蕊,高璇,刘大为,等. LED植物照明光源的应用研究[J]. 光源与照明, 2022, (03): 89-91.
- [3] 张娜,朱月华,卓宁泽,等. 植物照明用LED荧光粉研究进展[J]. 中国照明电器, 2016, (12): 10-15.
- [4] 陈蕾,张瀚月,卿青,等. $CsZn_2B_3O_7:Eu^{2+}$ 宽带绿色荧光粉的发光性质及其在白光发光二极管上的应用[J]. 化学学报, 2024, 82(08): 894-902.
- [5] 李海宁,汪俊博,张子龙,等. 宽带近红外荧光材料 $InBO_3:Cr^{3+}$ 的发光性能及应用研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(08): 256-261.
- [6] 陈蕾,杨星宇,张瀚月,等. $NaYSiO_4:Ce^{3+}$ 蓝色荧光粉的发光性质及其在白光发光二极管上的应用[J]. 发光学报, 2024, 45(05): 745-752.
- [7] 王跃荣,汪磊,王殿发,等. 补光技术在蔬菜生产中的应用研究进展[J]. 中国瓜菜, 2024, 37(07): 1-7.
- [8] 胡一凡,陈嘉婷,王延惠,等. 红光拓宽型植物照明用荧光粉 $La_2MgTiO_6:Pr^{3+}, Mn^{4+}$ 的合成和发光性质探究[J]. 人工晶体学报, 2023, 52(10): 1822-1828.

- [9] 高培鑫,董鹏,周泽云,等.新型植物补光用远红光($\text{La},\text{Gd},\text{Y}$) $_2\text{MgTiO}_6:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的光谱调控[J].发光学报,2022,43(01):58-68.
- [10] 孙宏图,刘帮迪,孙静,等.不同剂量红光和乙烯利处理对采后芒果成熟及活性氧代谢的影响[J].保鲜与加工,2025,25(01):42-54.
- [11] YANG J X, FENG M, LI Y, et al. Chromaticity-tunable All-inorganic Color Converters Fabricated by 3D Printing for Modular Plant Growth Lighting Devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(19):23527-23537.
- [12] WU Q, LI P L, YE Z J, et al. Near-infrared Emitting Phosphor $\text{LaMg}_{0.5}(\text{SnGe})_{0.5}\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ for Plant Growth Applications: Crystal Structure, Luminescence, and Thermal Stability[J]. Inorganic Chemistry, 2021, 60(21):16593-16603.
- [13] SUN Q, WANG S Y, BALAJI D, et al. Synthesis, Crystal Structure, and Photoluminescence Characteristics of High-efficiency Deep-red Emitting $\text{Ba}_2\text{GdTao}_6:\text{Mn}^{4+}$ Phosphors[J]. ACS Omega, 2019, 4(08):13474-13480.
- [14] SINGH K, RAJENDRAN M, DEVI R, et al. Narrow-Band Red-Emitting Phosphors with High Color Purity, Trifling Thermal and Concentration Quenching for Hybrid White LEDs and $\text{Li}_3\text{Y}_3\text{BaSr}(\text{MoO}_4)_8:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ -based Deep-red LEDs for Plant Growth Applications[J]. Inorganic Chemistry, 2022, 61(06):2768-2782.
- [15] 任毛飞,毛桂玲,刘善振,等.光质对植物生长发育、光合作用和碳氮代谢的影响研究进展[J].植物生理学报,2023,59(07):1211-1228.
- [16] 陈晓霞,张霞,刘荣辉,等.全光谱LED照明用荧光粉发展现状及趋势[J].中国工程科学,2020,22(02):71-78.
- [17] TUROS-MATYSIAK R, GRINBERG M, WANG J, et al. Luminescence of BAM Under High Pressure: the Eu^{2+} Sites[J]. Journal of Luminescence, 2006, 122:107-109.
- [18] 赵丹,刘稳,邓玲,等.黄色荧光粉 $\text{LiBa}_2\text{Ga}(\text{P}_2\text{O}_7)_2:\text{Dy}^{3+}$ 的制备及其性能的研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2022,35(01):78-83.
- [19] HE S, MA S, GUAN Q, et al. Eu^{3+} Hypersensitive Transition Modulation: A Novel Red Garnet Phosphors with High Color Purity and Excellent Thermal Stability[J]. Journal of Luminescence, 2024, (269):120454.
- [20] HUANG X Y, CAO L N, DEVAKUMAR B. High-brightness Red-emitting Eu^{3+} Activated $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ Garnet Phosphors with Excellent Thermal Stability for Near-Uv-Pumped White LEDs[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2024, (162):112232.
- [21] 王林香,孙德方,李晴,等. Dy^{3+} 和 Ce^{3+} 共掺 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 荧光粉的制备及发光性质[J].发光学报,2020,41(02):160-167.
- [22] SKAUDZIUS R, KATELNIKOVAS A, ENSELING D, et al. Dependence of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ Transitions of Eu^{3+} on the Local Environment in Phosphates and Garnets[J]. Journal of Luminescence, 2014, 147:290-294.
- [23] CAO J J, REN Q, HAI O. Colour Tunable $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ Phosphors With High Quantum Yield for White LED Applications[J]. Ceramics International, 2024, 50(9PB):15668-15676.
- [24] 武超. $\text{MW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+})$ 的发光性能及热稳定性研究[D].西安:西安理工大学,2019.
- [25] 方志雄,易双萍,周一轩,等.双钙钛矿结构 $\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的制备与表征[J].广东工业大学学报,2023,40(02):88-94.
- [26] 杨志平,周东站,韩月,等. $\text{BaMg}_{2-x}(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}^{3+}$ 橙红色荧光粉的制备及发光性质[J].硅酸盐学报,2011,39(08):1235-1238.
- [27] 张萍,蒋春东.橙红色荧光粉 $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 的合成及发光特性[J].稀有金属材料与工程,2018,47(12):3824-3828.
- [28] SHANG C, JIANG H, SHANG X, et al. Investigation on the Luminescence Improvement of Nanosized $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Eu}^{3+}$ Phosphor under Charge-transfer Excitation[J]. J Phys Chem C, 2011, (06):2630-2635.
- [29] ZHENG Z B, LI Z L, ZOU H F, et al. Pressure-triggered Fluorescence Intensity Ratio Variations of $\text{YNbO}_4:\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}^{3+}(\text{Ln}=\text{Eu}$ or $\text{Sm})$ for High-sensitivity Optical Pressure Sensing[J]. Inorganic Chemistry, 2024, (63):3882-3892.
- [30] LIU Z C, YU X, YANG X X, et al. Tailor Traps in Bi^{3+} -doped NaGdGeO_4 Phosphors by Introducing Eu^{3+} Ions to Switch Multimodal Phosphorescence Emission[J]. Inorganic Chemistry, 2023, 62(33):13362-13369.
- [31] XIE W, LI J H, NI H Y, et al. A Novel Eu^{3+} -doped $\text{ScCaO}(\text{BO}_3)$ Red Phosphor for Tricolor-composited High Color Rendering White Light[J]. Optical Materials, 2021, 118:111240.
- [32] JIANG C Y, PENG M Y, SRIVASTAVA A M, et al. Mn^{4+} -Doped Heterodialkane Fluorogermanate Red Phosphor with High Quantum Yield and Spectral Luminous Efficacy for Warm-white-light-emitting Device Application [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(23):14705-14714.

[33] 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(05): 833–839.

Synthesis of $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ Garnet-based Phosphor with Potential Application in Plant Growth Lighting

SONG Hong-ji¹, NI Hai-yong¹, GAO Li-xia², TELUOFEIMOFU·Youli·waxiliyeweiqi³, ZHANG Qiu-hong¹,
LI Sen², DING Jian-hong¹, LI Xu-bo^{1*}

(1. Laboratory of Rare Earth Luminescent Materials and Devices, Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong, 510650, China; 2. Teaching and Scientific Research Farm, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou, Guangdong, 510550, China; 3. Center for LED and Optoelectronic Technologies, Belarusian National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus)

Abstract: In this study, Eu^{3+} replaced Gd^{3+} in a series of $\text{Ca}_2\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ (CGGG: Eu^{3+}) garnet-based phosphors. The crystal structure of the samples were investigated by X-ray powder diffraction. The luminescence properties of the samples were studied using fluorescence excitation spectroscopy, emission spectra, temperature-dependent emission spectra and fluorescence quantum yield tests. The results show that under UV excitation at 394 nm, the emission light contains the characteristic spectrum of Eu^{3+} ranging from orange to red and to deep red, originating from the $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ ($j=1, 2, 3, 4$) electron transitions. The combination of these three types of light ensures that the wavelength range required for optimal plant growth. The temperature-dependent emission spectra of the samples shows great thermal stability at high temperatures, and the thermal activation energy was calculated to be 0.229 eV. Meanwhile, the quantum efficiency of the representative sample was 85.8%, which means that the luminescent material can efficiently transfer UV light into the light that is mainly absorbed by plants, significantly improving the efficiency of energy use. This discovery opens up new material options in the field of plant growth lighting and provides a basis for further research into the response of plants to different spectra. Future research could explore how these phosphors can be used to provide tailored lighting solutions at different stages of plant growth, thereby improving the efficiency of light energy use and facilitating plant growth.

Keywords: Phosphor; Garnet structure; Ultraviolet conversion; Deep red light; Plant illumination