

文章编号: 1000-7032(2021)10-1493-09

Lu₂SrAl₄SiO₁₂:Ce³⁺ 荧光玻璃 陶瓷膜-蓝宝石复合材料及其激光照明应用

王鹏飞^{1,2}, 隋 萍^{1,2}, 林世盛^{1,3*}, 林 航^{1,3*}, 王元生^{1,3}

(1. 中国科学院福建物质结构研究所 中国科学院光电材料化学与物理院重点实验室, 福建 福州 350002;

2. 福建师范大学 化学与材料学院, 福建 福州 350007;

3. 中国福建光电信息科学与技术创新实验室(闽都创新实验室), 福建 福州 350108)

摘要:“激光+荧光转换材料”产生强白光的方案已成为当下照明领域的研究热点之一。本文基于低温共烧技术制备了一种镶嵌 Lu₂SrAl₄SiO₁₂:Ce³⁺ (LSAS:Ce³⁺) 荧光粉的玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料。研究表明,共烧时 LSAS:Ce³⁺ 荧光粉受到的热侵蚀较少,共烧前后量子效率(~90%)未发生显著变化;并且该材料具有十分优异的抗热猝灭性能,~300 °C 时荧光积分强度仍保持了室温下的~70%,远优于 YAG:Ce³⁺ 商用荧光粉。当蓝光激光功率密度达到 3.0 W/mm² 时,材料产生发光饱和,此时光通量为 100.49 lm,满足室内照明需求。我们推测,热致饱和与光致饱和是发光亮度无法进一步提升的原因所在。相信通过材料组分、制备工艺的优化和光场调控手段的引入,可进一步提高发光亮度,使之适用于户外照明。

关键词: 激光照明; 荧光粉; 荧光玻璃陶瓷; 石榴石结构

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210152

Lu₂SrAl₄SiO₁₂:Ce³⁺ Phosphor in Glass Film-on-sapphire and Its Application to Laser Lighting

WANG Peng-fei^{1,2}, SUI Ping^{1,2}, LIN Shi-sheng^{1,3*}, LIN Hang^{1,3*}, WANG Yuan-sheng^{1,3}

(1. CAS Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics,

Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;

2. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;

3. Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108, China

* Corresponding Authors, E-mail: linshisheng@fjirsm.ac.cn; lingh@fjirsm.ac.cn

Abstract: “Laser + conversion material” strategy has become one of the hotspots in lighting field. Herein, a phosphor in glass film sintered on sapphire plate (PiG film-on-SP) embedded with Lu₂SrAl₄SiO₁₂:Ce³⁺ (LSAS:Ce³⁺) phosphor was prepared *via* low temperature co-sintering method. It was demonstrated that LSAS:Ce³⁺ phosphor was less corroded by glass components during co-sintering, and so, the high quantum efficiency (~90%) was retained. Meanwhile, this material has better thermal quenching performance than commercial YAG:Ce³⁺ phosphor. The fluorescence integral intensity at ~300 °C remains ~70% of that at room temperature. “Luminescence saturation” takes place under 3.0 W/mm² blue laser irradiation, and the corresponding luminous flux is 100.49

收稿日期: 2021-04-27; 修订日期: 2021-05-12

基金项目: 国家自然科学基金(U2005213,11774346,51972303); 福建省自然科学基金(2020H0035); 中国福建光电信息科学与技术创新实验室基金(2021ZR134)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(U2005213,11774346,51972303); Natural Science Foundation of Fujian Province(2020H0035); Funds of Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China(2021ZR134)

lm, applicable to in-door scenarios. It was speculated that thermal saturation and optical saturation simultaneously occur, restricting the achievable brightness. After optimization of material composition, preparation process, as well as employing the light field regulation method, LSAS: Ce³⁺ PiG film-on-SP with higher brightness will be hopefully applicable to out-door scenarios.

Key words: laser lighting; phosphor; luminescent glass ceramics; garnet structure

1 引 言

近年来,随着基础设施建设的推进和人民生活水平的提高,对于高端车前大灯、工矿灯、广场/港口高杆灯、机场照明灯等超高光通量(>1 000 lm)特种照明的需求越来越庞大,这对白光固态照明技术提出了更高要求。然而,正广泛使用的白光 LED 产品却无法适用,LED 蓝光芯片在大驱动电流下不可避免地会产生由电子-空穴俄歇复合所致的“效率骤降”现象^[1]。并且,LED 为面发射光源,发光面积大,光学拓展量高,出光方向性差。相比之下,LD 具有以下显著优势:亮度高,半高宽窄,发光单色性和准直性好;不存在“效率骤降”问题,LD 功率密度高达 25 kW/cm² 时仍可稳定工作^[1]。鉴于此,2005 年, Nichia 公司首次提出用蓝光激光激发荧光粉来实现高亮度白光的理念,并制造了白光光源——“Micro White”^[2]。2014 年,宝马在 i8 车型中配备了量产的激光大灯^[3]。可以预见,激光照明或将成为新一代照明技术。

众所周知,采用高功率密度蓝光激光器作为激发源会在荧光转换材料中产生严重的热聚集,导致发光热猝灭,进而产生发光热致饱和^[4]。同时,强辐射会导致荧光转换材料的基态漂白或非线性上转换过程,诱发光致饱和^[5]。受制于硅胶等有机材料本身热导率低、耐辐照性能差,传统的有机聚合物(如硅胶)封装荧光粉的复合体显然不适用于激光照明^[6],亟需开发兼具优异发光性能和耐激光辐照特性的无机荧光转换材料。鉴于此,最近,各国研究者们采用荧光单晶^[7]、荧光透明陶瓷^[8-10]、荧光玻璃陶瓷块材^[11]、荧光玻璃陶瓷膜复合材料^[12-14]等全无机发光材料取代传统的荧光粉-有机聚合物(如硅胶)复合体,并构建了相应的“激光+荧光转换材料”照明光源。其中,荧光玻璃陶瓷膜复合材料因具有发光效率高、工艺简单、成本低廉、材料体系丰富、光谱“宽幅

可调”的特点而备受关注^[13,15-16]。特别是,借助高导热基板作为热沉制备的荧光玻璃陶瓷膜复合材料,由于材料的导(散)热性得以改善,大幅减轻了热量累积对材料发光性能造成的不良影响。实际上,在面向冷/暖白光 LED 的荧光材料研究中也采用过类似方法,例如,将 Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺、Lu₃Al₅O₁₂: Ce³⁺、CaAlSiN₃: Eu²⁺、Y₃Al_{3.08}Ga_{1.92}O₁₂: Ce³⁺ 等高性能荧光粉与硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐等低熔点玻璃体系共烧于玻璃基板上,制得荧光玻璃陶瓷膜-基板玻璃复合材料,其光均匀性、光效等关键光学指标均比较理想^[14,17-22]。厦门大学解荣军团队率先针对发光玻璃陶瓷膜复合材料的激光照明应用展开了系列研究,设计了性能优良的荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石基板复合结构,并验证了该类材料的应用潜力^[12-14]。面向高亮度激光照明应用,新型荧光转换材料的研发和性能提升具有重要现实意义。

本文采用熔融-冷却-热处理法、刮涂法、低温共烧法相结合,将自制 LSAS: Ce³⁺ 荧光粉与硅硼酸盐玻璃复合,形成新型 LSAS: Ce³⁺ 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料。该材料具有十分优异的抗热猝灭性能和高量子效率。并且评估了该材料在激光照明光源中的应用潜力。目前其可基本满足室内照明需求,但对于室外照明,需通过进一步优化材料组分和制备工艺,并引入蓝透减反/蓝透黄反光子晶体膜等光场调控手段,提升其发光饱和阈值和光通量,具有较大发展价值。

2 实 验

2.1 样品制备

通过高温固相反应法制备 Lu₂SrAl₄SiO₁₂: Ce³⁺ (简称为 LSAS: Ce³⁺) 荧光粉。按照投料比精确称量原料 Lu₂O₃、SrCO₃、Al₂O₃、SiO₂ 和 CeO₂, 共 0.5 g,置于研钵中混合并研磨均匀后,转入刚玉坩埚。随后,在 95% N₂ + 5% H₂ 气氛下,1 400 °C 保温 3 h,随炉冷却,即制得 LSAS: Ce³⁺ 荧

光粉。另一方面,以熔融-冷却法制备基质玻璃粉末,设计的玻璃组成为 $60\text{SiO}_2-15\text{K}_2\text{O}-9\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{ZnO}-2\text{MgO}-2\text{CaO}-2\text{BaO}$ (%) ,将粉体原料按照组分配比研磨均匀后置于坩埚中,放入 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 高温炉中保温 3 h,接着,将玻璃熔液快速倒入铜模中急冷。玻璃粉碎后,于行星球磨机中球磨 12 h,得到玻璃粉末。同时,按松油醇:乙基纤维素为 97%:3% 的比例称量,在 $80\ ^\circ\text{C}$ 、600 r/min 的条件下进行混合搅拌,制备得到有机浆料混合物。完成三者的制备后,加入相对于玻璃粉末总质量 50% 的 LSAS: Ce^{3+} 荧光粉和少量有机浆料混合物,混合均匀,以刮涂法涂覆于 0.3 mm 厚的透明蓝宝石基板(北京信田科技有限公司)。而后,转移至 $300\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中,放置 10 h,使得其中有机混合物充分挥发。最终,在 $680\ ^\circ\text{C}$ 高温炉中烧结 20 min 便得到 LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料。

2.2 样品表征

采用 X 射线粉末衍射仪(Rigaku, Miniflex600, $\text{CuK}\alpha$) 分析物相。使用扫描电子显微镜(SEM, JEOL, JSM-7600F) 进行显微形貌观察分析。利用配备氙灯和 470 nm 脉冲激光器光源的荧光光谱仪(Edinburgh Instruments, FLS920) 测试发射光谱、激发光谱、温度依赖的发射光谱以及荧光衰减曲线。利用配备积分球的 FS920 光谱仪测量荧光量子效率(Quantum efficiency, QE)。对于变温光谱测试,温度控制由冷热台(77-873 K, THMS600E, Linkam Scientific Instruments) 提供。内量子效率(η_{int}) 测试使用硫酸钡涂覆的积分球结合荧光光谱仪进行。荧光量子效率定义为发射光子数(I_{em}) 与吸收光子数(I_{abs}) 的比值,表达式如下:

$$\eta_{\text{int}} = \frac{I_{\text{em}}}{I_{\text{abs}}} = \frac{\int L_s}{\int E_R - \int E_S}, \quad (1)$$

其中, L_s 是样品的发射光谱, E_S 和 E_R 分别是积分球内有样品和无样品时的激发光谱。采用自制的激光测试平台进行 455 nm 蓝光激光器辐照下样品的光学性能测试,该系统主要组成部分为高功率蓝光激光器(LSR455CP-20 W, Lasever)、入射功率调节器、直径 10 cm 积分球、光纤探测器(QEpro, Ocean optics) 和光学透镜系统(将输入激光光斑面积调控至约为 $1\ \text{mm}^2$)。样品表面温度由红外热像仪(TIS75, Fluke) 测量。

3 结果与讨论

3.1 显微结构

根据 ICSD 数据库中导出的 $\text{Lu}_{1.94}\text{Ce}_{0.06}-\text{SrAl}_4\text{SiO}_{12}$ 晶体结构信息(ICSD-236032),对高温固相反应制得的荧光粉进行 XRD 精修(图 1)。显然,所有衍射峰均与标准卡片相对应,且谱图中无明显杂相信号,表明样品具有高纯度。精修结果最终收敛于 $R_{\text{wp}}=5.18\%$ 、 $R_p=3.91\%$,说明拟合结果可信^[23]。 $\text{Lu}_2\text{SrAl}_4\text{SiO}_{12}$ (简称为 LSAS) 属于立方晶系,空间群是 $Ia(-3)d$,晶胞参数为 $a=b=c=1.1914\ \text{nm}$,单胞体积 $V=1.691165\ \text{nm}^3$,为典型的石榴石结构。

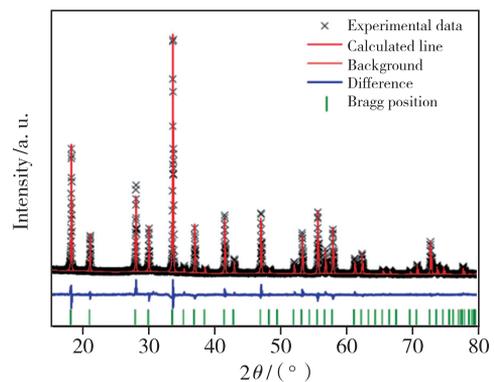


图 1 $\text{Lu}_2\text{SrAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 的 XRD 精修结果图

Fig. 1 XRD rietveld refinement on the $\text{Lu}_2\text{SrAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor

先后采用刮涂法、低温共烧法,进一步制备 LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料。玻璃基体、LSAS: Ce^{3+} 荧光粉和 LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料的 XRD 测试结果如图 2 所示。从前驱玻璃的 XRD 图中可观察到非

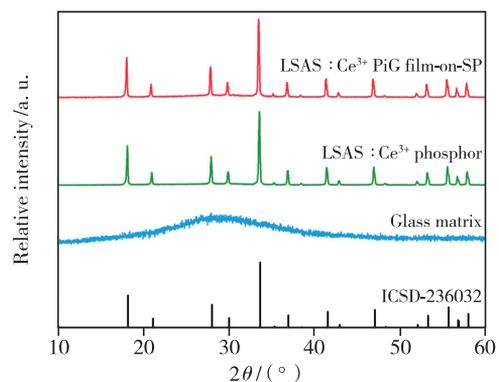


图 2 玻璃基体、LSAS: Ce^{3+} 荧光粉和 LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料的 XRD 图。

Fig. 2 XRD patterns of glass matrix, LSAS: Ce^{3+} phosphor and LSAS: Ce^{3+} PiG film-on-SP.

晶态无定形峰。LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料的 XRD 图中, 呈现明锐的 LSAS: Ce^{3+} 晶体衍射峰; 因复合材料中引入的 LSAS: Ce^{3+} 荧光粉含量较高 (~50%), 无定形峰不明显, 但依然存在。据此推断, LSAS: Ce^{3+} 荧光粉和选用的玻璃基体成功复合, 并未因共烧对 LSAS: Ce^{3+} 荧光粉产生明显侵蚀而出现杂相。

为进一步观察 LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料的微观结构, 对样品的断面进行了 SEM 观察(图 3)。可以明显看出, 材料密实, 几乎未观察到气孔。根据 Mie 氏散射定律, 气孔是可见光的散射中心, 因而较低的气孔含量有助于获得更高的光提取效率^[24]。此外, LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷在蓝宝石上呈现了良好的成膜特性, 膜层厚度约 52 μm 。在后续荧光性能测试中, 样品膜厚均保持一致。

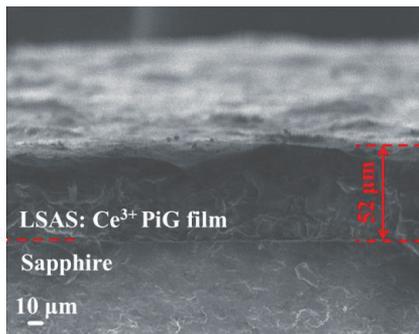


图 3 LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM observation on the LSAS: Ce^{3+} PiG film-on-SP

3.2 蓝光激发的荧光性能

LSAS: Ce^{3+} 荧光粉和 LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料的稳态荧光光谱测试结果示于图 4(a)。在 450 nm 蓝光激发下, 二者的发射光谱基本一致, 峰形均呈现出典型的 Ce^{3+} 发射, 其中位于 510 nm 和 548 nm 的两发射峰可分别归属于 Ce^{3+} : $5d$ 激发态能级到 $4f$ 能级 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 的跃迁。而监测 510 nm 的激发谱中, 观测到 Ce^{3+} : $4f \rightarrow 5d_{1-5}$ 跃迁的宽激发带, 得到最佳激发波长在 450 nm 附近, 与商用蓝光 LD 激光二极管的波长相匹配^[5, 25-26]。通过比较, LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料基本延续了 LSAS: Ce^{3+} 荧光粉的光谱特征, 但因玻璃基体对短波紫外光的吸收, 在 200 ~ 400 nm 波段的激发强度明显减弱。图 4(b) 为 LSAS: Ce^{3+} 荧光粉和 LSAS: Ce^{3+}

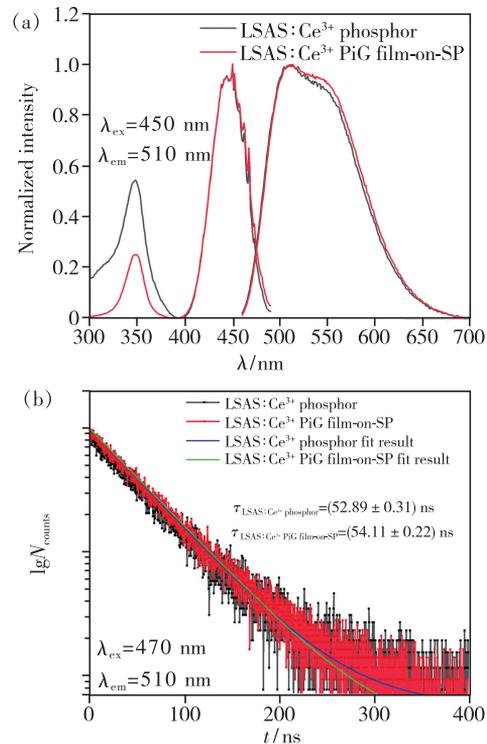


图 4 LSAS: Ce^{3+} 荧光粉和 LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料的激发发射谱 (a) 和荧光衰减曲线 (b)

Fig. 4 Emission and excitation spectra (a), and luminescent decay curves (b) for LSAS: Ce^{3+} phosphor and LSAS: Ce^{3+} PiG film-on-SP.

荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料的荧光衰减曲线, 二者均可采用单指数拟合, 得到的荧光寿命分别为 52.89 ns 和 54.11 ns, 无明显差别, 进一步证实了荧光粉并未受到显著热侵蚀。此外, 经测试, LSAS: Ce^{3+} 荧光粉的内量子效率为 92.02%, 与文献报道中基本一致, 而 LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料的内量子效率为 93.77%, 未发生明显变化^[27-28]。

荧光材料的抗热猝灭性能是预判其是否适用于高功率激光照明的重要指标之一^[29]。图 5 给出了 YAG: Ce^{3+} 商用荧光粉、LSAS: Ce^{3+} 荧光粉和 LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料的发射光谱积分强度随温度变化趋势。相较于 LSAS: Ce^{3+} 荧光粉, LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料的热稳定性虽略有下降, 但依然十分优异; 420 K (147 $^{\circ}\text{C}$) 下其荧光积分强度仍保持了室温下荧光积分强度的 86.8%; 并且当温度大于 480 K (207 $^{\circ}\text{C}$) 时, 其展现出的抗热猝灭性能远优于 YAG: Ce^{3+} 商用荧光粉。足以看出 LSAS: Ce^{3+}

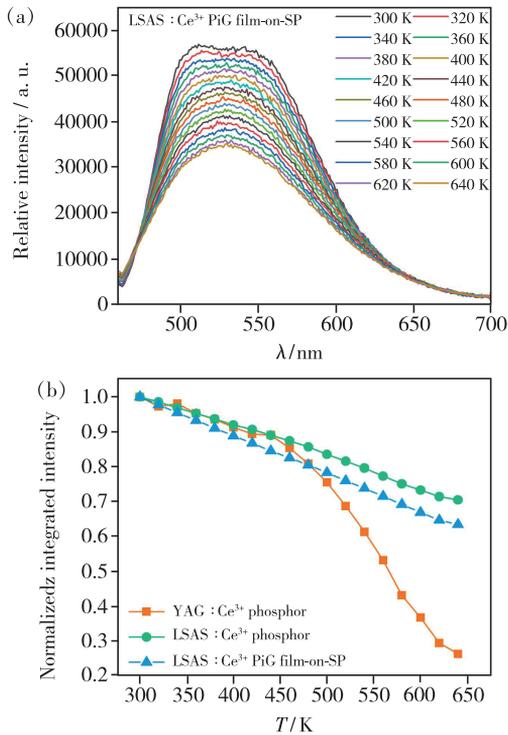


图 5 (a)LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料变温光谱; (b)发射光谱的积分强度与温度的关系。

Fig. 5 (a) Temperature-dependent PL spectra of the LSAS: Ce^{3+} PiG film-on-SP. (b) Normalized integrated PL intensity versus temperatures.

荧光粉和相应荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料具有在激光照明领域的应用潜力。

3.3 蓝光激光激发的荧光性能

为验证 LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料是否适用于激光照明, 基于高功率蓝光激光器、入射功率调节器、直径 10 cm 积分球、光纤探测器和光学透镜构建了自制激光照明测试系统(见图 6), 进行蓝光激光激发下的荧光性能测试, 选用了常见的透射式光路设计。

图 7(a) 为 LSAS: Ce^{3+} 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料在不同入射光功率激发下的发射光谱。图 7(b) 为对应的转换绿光功率及红外热像仪采集得到的样品表面温度随输入蓝光激光功率密度变化的关系图。当蓝光功率从 $0.25 \text{ W}/\text{mm}^2$ 增加至 $4.0 \text{ W}/\text{mm}^2$, 光谱中蓝光激光强度不断增加。而对于经复合材料转换得到的青绿光, 其变化大不相同: $0.25 \sim 2.5 \text{ W}/\text{mm}^2$ 范围内, 青绿光的光功率呈稳定线性增长; 大于 $2.5 \text{ W}/\text{mm}^2$, 增幅减小, 增加趋势逐渐偏离线性; $3.0 \text{ W}/\text{mm}^2$ 时, 该材料达到发光饱和阈值, 相应光通量为 100.49 lm , 可基本满足

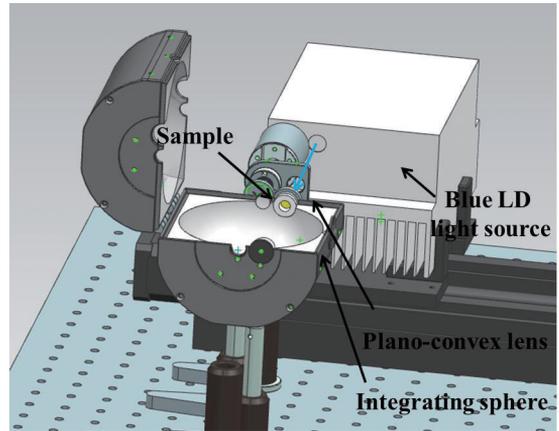


图 6 激光照明测试系统示意图

Fig. 6 Schematic illustration of the laser lighting measurement system

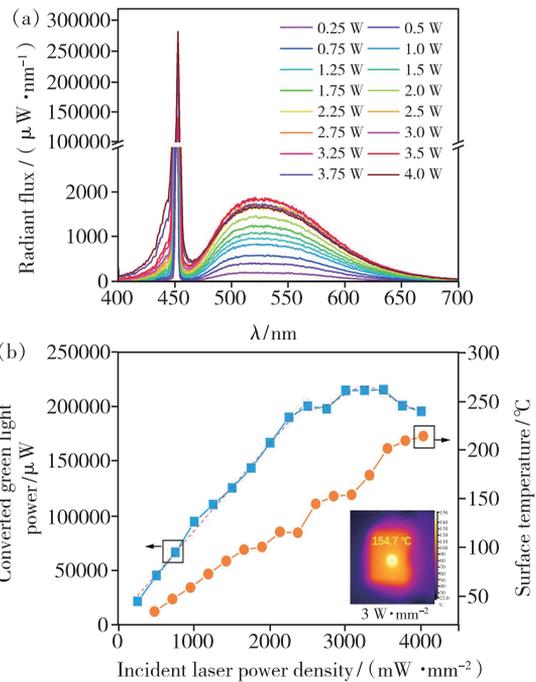


图 7 (a) 不同功率蓝光激光激发下的 LSAS: Ce^{3+} + 荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料的发射光谱; (b) 对应的转换绿光功率及样品表面温度随输入蓝光激光功率密度变化的关系图(图中虚线代表拟合曲线), 插图为输入蓝光激光功率密度为 $3.0 \text{ W}/\text{mm}^2$ 时的红外热像图。

Fig. 7 (a) Excitation power dependent luminescent spectra of the LSAS: Ce^{3+} PiG film-on-SP upon blue laser excitation. (b) Corresponding dependences of converted green light power and surface temperature on the pumping power density (the dashed line represents the fitted curve). The inset shows infrared thermal image of the LSAS: Ce^{3+} PiG film-on-SP under $3.0 \text{ W}/\text{mm}^2$ laser excitation.

室内照明需求^[30-31]; 大于 3.0 W/mm^2 , 青绿光的光功率基本不变, 甚至最终产生了下降。结果中呈现出典型的激光激发下荧光转换材料发光饱和现象。

3.4 发光饱和机理探讨

定义光转换效率 (η) 为转换光的光功率 (P_{em}) 与吸收蓝光光功率 (P_{ab}) 的比值:

$$\eta = \frac{P_{em}}{P_{ab}} = \frac{P_{em}}{P_{in} \cdot \alpha}, \quad (2)$$

吸光率 α 为:

$$\alpha = \frac{P_{ab}}{P_{in}} = \frac{P_{in} - P_{re}}{P_{in}}, \quad (3)$$

其中, P_{in} 为入射蓝光光功率, P_{re} 为剩余蓝光光功率。由于积分球的光响应是用标准钨卤灯标定过的, 所以在蓝光和青绿光波段的积分分别代表了实际的蓝光和青绿光光功率, 对应于 P_{re} 和 P_{em} 。 P_{in} 则由激光功率计测得。必须指出, 尽管光转换效率和量子效率表达式类似, 但二者在物理意义上截然不同^[13, 16]。常见的量子效率的定义是基于光子数提出的效率转换概念, 而光转换效率反映的是光功率转换效率 (能量转换效率)。一般而言, 量子效率的数值高于光转换效率的数值, 这是因为前者是不考虑发射光谱相对于激发光谱的 Stokes 位移能量损失的。此外, 量子效率测试一般是用低功率的氙灯或 LED 作为激发光源, 而本文中光转换效率是在蓝光激光激发下测试, 由此带来的热致饱和效应和光致饱和效应会使得光转换效率相对于量子效率进一步降低。经计算, 相对于最低激发功率密度时的光转换效率, 3 W/mm^2 (发光饱和阈值) 时的光转换效率下降 $\sim 19.4\%$ (图 8)。此时材料表面温度为 $154.7 \text{ }^\circ\text{C}$, 对应于热猝灭荧光衰减 $\sim 15\%$ (图 5)。由于二者数值基本一致, 可以推断, 发光饱和发生时, 主要由热猝灭主导^[4]。但是, 当激光功率密度提高至 4 W/mm^2 时, 光转换效率下降了 36.2% ; 此时, 表面温度为 $214.6 \text{ }^\circ\text{C}$, 对应的热猝灭荧光衰减仅为 $\sim 20\%$, 二者数值相差较大。这表明, 当入射光高于 3 W/mm^2 , 除热致饱和外, 还可能存在其他影响因素, 如光致饱和 (基态漂白和非线性上转换过程)。值得一提的是, 当入射蓝光激光功率高于 3 W/mm^2 , 材料的吸光率明显下降 (图 8), 这是发生基态漂白 (即强激发光作用下, 发光中心的基态能级电子耗尽, 引起了材料的发光强度无

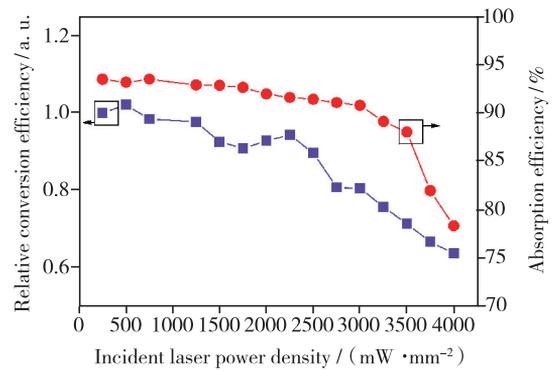


图 8 不同功率蓝光激光激发下的相对光转换效率和吸光率

Fig. 8 Dependences of relative conversion efficiency and absorption efficiency on the pumping power density

法随激发光强度的增加而继续增加) 的一个典型特征^[32], 但具体原因仍有待进一步分析。当然, 并不排除发生了通过单个 Ce^{3+} 离子从基态能级连续吸收两光子的激发态吸收 (ESA) 上转换或通过两个同处于激发态 Ce^{3+} 离子间相互作用的俄歇式能量传递 (ETU) 上转换 (图 9); 由于电子离域, 到达结构基质 (LSAS) 导带最终通过缺陷态, 借助无辐射弛豫, 与发光中心重新结合, 返回基态, 导致发光饱和^[5]。

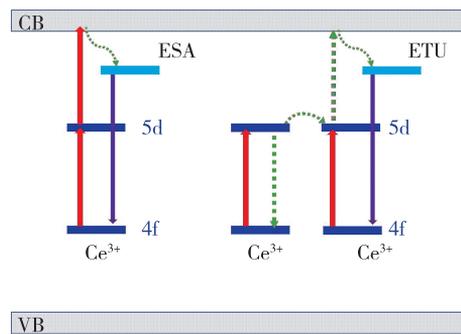


图 9 光致饱和现象的 ESA 和 ETU 机理示意图

Fig. 9 Schematic illustration of optical saturation mechanism: the excited state absorption (ESA) and the energy-transfer upconversion (ETU).

进一步, 将制备的复合材料耦合商用蓝光激光手电筒 (YX-B008, 上海夜明户外用品有限公司, 光功率: 1000 mW , 波长: 445 nm), 可以直接获得便携式强光手电筒 (图 10)。综合而言, 目前所得复合材料的光饱和阈值和光通量已可满足室内照明的需求, 但针对室外照明, 尚需进一步优化材料组分和制备工艺, 消除缺陷态, 并引入蓝透减反/蓝透黄反光子晶体膜等光场调控手段, 提升相

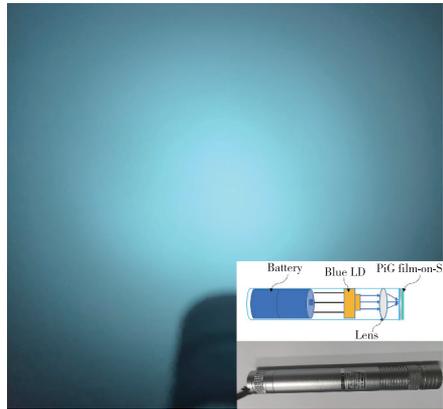


图 10 构建的便携式强光手电筒照明效果展示图,插图为手电筒实物图和结构示意图。

Fig. 10 Display of illumination effect of the constructed strong portable flash light. The inset shows the corresponding physical photos and schematical illustration of structure design.

应荧光玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料的发光饱和阈值和光通量。

4 结 论

基于低温共烧技术,将自制 $\text{LSAS}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉与硅硼酸盐玻璃复合,获得了一种具有优良荧光性能的玻璃陶瓷膜-蓝宝石复合材料。该材料展现出了优异抗热猝灭性能和高量子效率。其在输入蓝光

激光 $3.0\text{ W}/\text{mm}^2$ 时,产生发光饱和,光通量为 100.49 lm ,基本满足室内照明应用需求,发展潜力得到了验证,相信通过材料组分和制备工艺的优化和光场调控手段的引入,有望应用于激光照明领域。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210152>.

参 考 文 献:

- [1] WIERER J J JR, TSAO J Y, SIZOV D S. Comparison between blue lasers and light-emitting diodes for future solid-state lighting [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2013, 7(6):963-993.
- [2] KOZAKI T, NAGAHAMA SI, MUKAI T. Recent progress of high-power GaN-based laser diodes [C]. *Proceeding of SPIE 2007 Novel In-plane Semiconductor Lasers VI*, San Jose, 2007:648503.
- [3] 陈亮, 王健超, 潘涌, 等. 车用激光照明研究进展及关键技术分析 [J]. *应用激光*, 2018, 38(6):1044-1048.
CHEN L, WANG J C, PAN Y, et al. Research progress and key technology analysis of laser illumination for automobile [J]. *Appl. Laser*, 2018, 38(6):1044-1048. (in Chinese)
- [4] LENEFF A, RAUKAS M, WANG J, et al. Phosphor performance under high intensity excitation by InGaN laser diodes [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020, 9(1):016019.
- [5] LENEFF A, KELSOJ, ZHENGY, et al. Radiance limits of ceramic phosphors under high excitation fluxes [C]. *Proceedings SPIE 8814 Current Developments in Lens Design and Optical Engineering XIV*, San Diego, 2013:884107.
- [6] CHEN D Q, XIANG W D, LIANG X J, et al. Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes—a review [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, 35(3):859-869.
- [7] PARKK W, LIM S G, DERESSA G, et al. High power and temperature luminescence of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ bulky and pulverized single crystal phosphors by a floating-zone method [J]. *J. Lumin.*, 2015, 168:334-338.
- [8] RAUKAS M, KELSO J, ZHENG Y, et al. Ceramic phosphors for light conversion in LEDs [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, 2(2):R3168-R3176.
- [9] TANG Y R, ZHOU S M, CHEN C, et al. Composite phase ceramic phosphor of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:YAG}$ for high efficiency light emitting [J]. *Opt. Express*, 2015, 23(14):17923-17928.
- [10] YAO Q, HU P, SUN P, et al. $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ transparent ceramic phosphors brighten the next-generation laser-driven lighting

- [J]. *Adv. Mater.*, 2020,32(19):1907888.
- [11] YU J B, SI S C, LIU Y, *et al.* High-power laser-driven phosphor-in-glass for excellently high conversion efficiency white light generation for special illumination or display backlighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(30):8212-8218.
- [12] RAN W A, LE W A, PENG Z B, *et al.* On the luminance saturation of phosphor-in-glass (PiG) films for blue-laser-driven white lighting: effects of the phosphor content and the film thickness [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019,39(5):1909-1917.
- [13] YOU S H, LI S X, ZHENG P, *et al.* A thermally robust $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ -in-glass film for high-brightness blue-laser-driven solid state lighting [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2019,13(2):1800216-1-10.
- [14] WANG L, WEI R, ZHENG P, *et al.* Realizing high-brightness and ultra-wide-color-gamut laser-driven backlighting by using laminated phosphor-in-glass (PiG) films [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(5):1746-1754.
- [15] ZHANG X J, YU J B, WANG J, *et al.* Facile preparation and ultrastable performance of single-component white-light-emitting phosphor-in-glass used for high-power warm white LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015,7(51):28122-28127.
- [16] ZHENG P, LI S X, WANG L, *et al.* Unique color converter architecture enabling phosphor-in-glass (PiG) films suitable for high-power and high-luminance laser-driven white lighting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018,10(17):14930-14940.
- [17] XIA L B, YUE Y Y, YANG X L, *et al.* Facile preparation and optical properties of Te/Pb-free $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor-in-glass *via* a screen-printing route for high-power WLEDs [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019,39(13):3848-3855.
- [18] XU L Z, ZHAO G Y, MENG S H, *et al.* Enhanced luminescent performance for remote LEDs of Ce: YAG phosphor-in-glass film on regular textured glass substrate by using chemical wet-etching [J]. *Ceram. Int.*, 2018,44(18):22283-22288.
- [19] ZHUANG Y J, LI C Y, LIU C L, *et al.* High-efficiency YAG: Ce^{3+} glass-ceramic phosphor by an organic-free screen-printing technique for high-power WLEDs [J]. *Opt. Mater.*, 2020,107:110118.
- [20] XU X J, LI H, ZHUO Y, *et al.* High refractive index coating of phosphor-in-glass for enhanced light extraction efficiency of white LEDs [J]. *J. Mater. Sci.*, 2018,53(2):1335-1345.
- [21] NAM Y H, HAN K, CHUNG W J, *et al.* Color conversion properties of various thick-film phosphor-in-glasses depending on structural design for white LEDs [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020,103(8):4266-4274.
- [22] PENG Y, WANG H, LIU J X, *et al.* Broad-band and stable phosphor-in-glass enabling ultrahigh color rendering for all-inorganic high-power WLEDs [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020,2(9):2929-2936.
- [23] LIN H, WANG B, HUANG Q M, *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]. *J. Mater. Chem. C*, 2016,4(43):10329-10338.
- [24] LIN H, HU T, CHENG Y, *et al.* Glass ceramic phosphors: towards long-lifetime high-power white light-emitting-diode applications—a review [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2018,12(6):1700344-1-31.
- [25] LI S X, ZHU Q Q, WANG L, *et al.* $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ translucent ceramic: a promising robust and efficient red color converter for solid state laser displays and lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016,4(35):8197-8205.
- [26] ZHENG P, LI S X, WEI R, *et al.* Unique design strategy for laser-driven color converters enabling superhigh-luminance and high-directionality white light [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2019,13(10):1900147-1-10.
- [27] XIAO Y, XIAO W G, ZHANG L L, *et al.* A highly efficient and thermally stable green phosphor ($\text{Lu}_2\text{SrAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) for full-spectrum white LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(45):12159-12163.
- [28] HU T, MOLOKKEEV M S, XIA Z G, *et al.* Aliovalent substitution toward reinforced structural rigidity in Ce^{3+} -doped garnet phosphors featuring improved performance [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(46):14594-14600.
- [29] LI S X, WANG L, HIROSAKI N, *et al.* Color conversion materials for high-brightness laser-driven solid-state lighting [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2018,12(12):1800173-1-29.
- [30] BELLANCOURT A R, MACKENS U, MOENCH H, *et al.* Blue diode pumped solid-state lasers for digital projection [J]. *Laser Phys.*, 2010,20(3):643-648.
- [31] WANG W C, CHENG C H, WANG H Y, *et al.* White-light color conversion with red/green/violet laser diodes and yellow light-emitting diode mixing for 34.8 Gbit/s visible lighting communication [J]. *Photonics Res.*, 2020,8(8):1398-1408.
- [32] SIJBOM H F, JOOS J J, MARTIN L I D J, *et al.* Luminescent behavior of the $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor at high fluxes and at the microscopic level [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2016,5(1):R3040-R3048.



王鹏飞(1996 -),男,山西吕梁人,硕士研究生,2018 年于聊城大学获得学士学位,主要从事光功能玻璃陶瓷的研究。

E-mail: wangpengfei@fjirsm.ac.cn



林航(1983 -),男,福建福州人,博士,研究员,博士研究生导师,2011 年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事光功能玻璃陶瓷的研究。

E-mail: lingsh@fjirsm.ac.cn



林世盛(1994 -),男,内蒙古呼和浩特人,博士研究生,2018 年于武汉理工大学获得硕士学位,主要从事光功能玻璃陶瓷的研究。

E-mail: linshisheng@fjirsm.ac.cn