

文章编号: 1000-7032(2021)10-1447-11

# Ce<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>2+</sup> 掺杂荧光材料的光猝灭机理研究进展

郑 鹏, 丁国真, 解荣军\*

(厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** Ce<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>2+</sup> 掺杂荧光材料具有吸收率高、发射宽、荧光寿命短、光谱可调等优点,是激光照明与显示应用的理想荧光材料。然而,Ce<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>2+</sup> 掺杂荧光材料在激光激发下的发光猝灭严重限制了激光荧光光源的光效和光亮度。传统观点认为发光猝灭主要由热猝灭效应引起,然而近些年的研究结果显示,即使热猝灭效应被有效控制,高强度的激发光本身也会导致荧光材料发射效率显著下降,这种非热效应的光猝灭可以被简称为光猝灭。本文简要概述了目前已知的四种光猝灭效应,即基态耗尽、激发态吸收、能量传递上转换和光释光效应的研究进展,并对光猝灭的未来研究方向进行了展望。

**关键词:** 激光照明与显示; 荧光材料; 光猝灭; 光饱和

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210173

## Research Progress on Optical Quenching of Ce<sup>3+</sup> - and Eu<sup>2+</sup> -doped Luminescent Materials

ZHENG Peng, DING Guo-zhen, XIE Rong-jun\*

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

\* Corresponding Author, E-mail: rjxie@xmu.edu.cn

**Abstract:** Ce<sup>3+</sup> - and Eu<sup>2+</sup> -doped luminescent materials featuring high absorbance, broad emission band, short decay time, and tunable emission spectra, are ideal candidates for laser lighting and display applications. However, luminescence quenching of Ce<sup>3+</sup> - and Eu<sup>2+</sup> -doped luminescent materials under laser excitation severely restricts the luminous efficacy and luminance of laser-driven lighting devices. As a rule of thumb, the luminescence quenching is attributed to thermal quenching. However, recent studies have found that even if the thermal quenching is controlled, the high-intensity excitation light itself can lead to a significant decrease in the luminous efficiency of luminescent materials. This non-thermal luminescence quenching effect can be referred to as optical quenching. This article briefly reviews the latest research progress of four known optical quenching effects, namely, ground-state depletion, excited-state absorption, energy-transfer upconversion, and optically stimulated luminescence, and the prospects of studies on optical quenching are outlined.

**Key words:** laser lighting and display; luminescent materials; optical quenching; optical saturation

收稿日期: 2021-05-03; 修订日期: 2021-05-15

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB04043); 国家自然科学基金(51802274, 51572232)资助项目

Supported by National Key R&amp;D Program of China(2017YFB04043); National Natural Science Foundation of China(51802274, 51572232)

## 1 引 言

高亮度光源在投影显示、车辆照明、舞台照明、医用照明以及防务等领域具有巨大的应用价值<sup>[1-4]</sup>。近年来,高亮度固态照明光源如高功率 LED 照明以及激光照明由于具有亮度高、结构紧凑、免维护、寿命长、效率高、环保等优点开始逐渐取代传统的高强度气体放电灯(High-intensity discharge lamps, HID)等光源<sup>[5-6]</sup>。受限于“效率滚降”效应,当前高功率 LED 的亮度仍然不足,在光亮度上还没有实现对 HID 光源的绝对优势<sup>[7-8]</sup>;而激光照明的激发功率密度足够高,激光激发荧光材料可以实现  $3\ 000\ \text{cd} \cdot \text{mm}^{-2}$  的超高白光亮度<sup>[9]</sup>。

对于具有朗伯发射特性的荧光转换型激光白光光源,激光白光的光亮度  $L_v = \frac{M_v}{\pi}$ <sup>[10]</sup>,  $M_v$  为流明密度(Luminous emittance),其大小等于光功率密度与荧光材料流明效率的乘积,因而实现超高亮度固态照明的关键在于提高荧光材料的耐受激发功率密度阈值和流明效率。然而当前的研究结果显示,荧光材料的流明效率会随着激发功率密度的增加显著下降<sup>[11-17]</sup>。流明效率的降低在损害光转换效率的同时也产生了更多热量,导致热饱和现象<sup>[18]</sup>,降低了耐受激发功率密度阈值和激光荧光光源的亮度;同时,流明效率的下降也会导致严重的色漂移问题,影响了激光照明器件的白平衡<sup>[19-20]</sup>。因此,探究激光激发下荧光材料流明效率下降的原因对于提高激光荧光光源的亮度和白光品质具有重要意义。

传统观点认为,  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂荧光材料在激光激发下的光效损失主要由热猝灭效应引起<sup>[20-23]</sup>,因此当前对激光荧光材料的研究主要集中在提高荧光材料的热导率以及热猝灭特性上<sup>[24-29]</sup>。然而,激光激发荧光材料不仅会导致荧光材料的温度升高,高光子密度也可能引起荧光材料的某些非线性效应。近期的一些研究发现,即使热猝灭效应被有效控制,荧光材料在高光子密度激发下也会损失一定的发射效率<sup>[19,30-36]</sup>。这种强激发条件下的非热效应的发光猝灭目前并没有统一的名称,在本文中,我们称这种效应为“光激发猝灭”(Optical excitation quenching)或者进一步简称为“光猝灭”(Optical quenching)以与

热猝灭进行区分对比<sup>[37]</sup>。由于在光猝灭效应下,发射强度和激发强度之间不再是线性关系,发射强度的增加速率随激发强度升高逐渐变缓,因此该效应也可以被称为“光饱和”(Optical saturation)<sup>[30,32]</sup>。

将光猝灭效应考虑进来,荧光材料在激光激发下发流明效率下降的原因可归因于热猝灭和光猝灭的共同作用<sup>[30]</sup>,这两种猝灭效应均会造成光转换效率的损失,增加荧光材料的热负荷,降低激光荧光的光亮度。需要指出的是,通过提高荧光材料的散热能力可有效缓解热猝灭效应;然而,光猝灭作为强激发条件下荧光材料的本征效率损失则很难避免。作者近期对光热协同猝灭的一些研究发现,光猝灭可成为  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$  (LSN: Ce) 和  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  (CASN: Eu) 等荧光材料在激光激发下发光猝灭的主要形式<sup>[37]</sup>。另外,在激光显示的应用场景中,由于荧光色轮工作于脉冲激发模式下,其热猝灭效应较弱,光猝灭是其发光猝灭的主导因素<sup>[37]</sup>。因此,对光猝灭效应的研究对激光照明与显示技术的发展至关重要,然而和热猝灭相比,当前对光猝灭的研究依然较少,对光猝灭的物理机制认识不足,对于光猝灭的起源仍然存在一定争议。

本文简要概述了近年来  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂荧光材料的光猝灭机理研究进展,并对光猝灭机理的未来研究方向进行了展望。

## 2 光猝灭的可能机制

对于光猝灭的可能机制,目前有以下几种假说:(1)基态耗尽(Ground-state depletion, GSD), (2)激发态吸收(Excited-state absorption, ESA), (3)能量传递上转换(Energy-transfer upconversion, ETU), (4)光释光(Optically stimulated luminescence, OSL)。

基态耗尽效应表现为当大部分的基态离子被泵浦到激发态时,荧光材料的吸收系数将会降低,从而导致荧光材料外量子效率降低<sup>[38-39]</sup>。激发态吸收效应指的是处于激发态的离子再次吸收一个泵浦光或者发射荧光光子,导致激发态电子被激发到更高的能级,处于更高能级的电子经无辐射弛豫再次回到激发态,该过程导致至少一个激发光的光子能量被损失掉<sup>[40-44]</sup>。能量传递上转换效应为两个相邻的激发态离子相互作用,使得

其中一个激发态离子跃迁到更高的能级,而另一个激发态离子则经无辐射弛豫回到基态,该作用的结果是两个激发态离子相互作用并最多发射一个光子<sup>[31,37,45]</sup>。光释光假设缺陷俘获载流子后可作为光学活性中心吸收激发光能量,且其吸收截面远高于发光中心的吸收截面<sup>[33,46]</sup>。

## 2.1 基态耗尽

判断基态耗尽效应是否显著的一个关键参数是泵浦饱和强度  $I_s$ , 该参数定义为激发态离子浓度等于基态离子浓度时的激发光功率密度。泵浦饱和强度  $I_s = \frac{\hbar\omega_p}{\sigma_a\tau_{21}}$ , 其中  $\sigma_a$  是泵浦波长处的基态吸收截面 ( $\text{m}^{-2}$ ),  $\tau_{21}$  是荧光寿命 (s),  $\hbar$  是约化普朗克常数,  $\omega_p$  是泵浦光的角频率,  $\hbar\omega_p$  是泵浦光子能量。处于激发态和基态的激活剂浓度的比例关系为  $\frac{N_2}{N_1} = \frac{I_p}{I_s}$ , 其中  $I_p$  是激发光功率密度 ( $\text{W} \cdot \text{mm}^{-2}$ ),  $N_1$  和  $N_2$  分别是处于基态和激发态的激活剂离子浓度 ( $\text{ions} \cdot \text{m}^{-3}$ )。由以上公式可知, 当激发光功率密度  $I_p$  较低或者泵浦饱和强度  $I_s$  足够高时, 基态耗尽效应均不显著。

一般认为, 由于  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂荧光材料的荧光寿命  $\tau_{21}$  足够短, 泵浦饱和强度  $I_s$  极高, 因此基态耗尽效应只有在极高激发强度下才会显现出来。以  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG: Ce) 为例, 其基态离子吸收截面  $\sigma_a$  在 460 nm 波长处约为  $3.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ,  $\tau_{21}$  约为 60 ns, 因此 YAG: Ce 在蓝光激发下的泵浦饱和强度  $I_s$  大约为  $25 \text{ kW} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。当激发光功率密度为  $100 \text{ W} \cdot \text{mm}^{-2}$  时, 激发态离子与基态离子的比值  $N_2/N_1$  约为 0.4%, 即只有极少一部分的基态离子可以被泵浦到激发态。 $\text{Eu}^{2+}$  掺杂荧光材料的基态吸收截面  $\sigma_a$  与  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂荧光材料比较接近, 但其荧光寿命 (微秒量级) 较长, 其泵浦饱和强度相对  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂荧光材料要低一个数量级, 但仍然足够高。可以预见, 即使在一个相对较高的激发光功率密度, 如  $100 \text{ W} \cdot \text{mm}^{-2}$ , 基态耗尽效应也难以导致  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂荧光材料吸收系数显著降低, 因此基态耗尽效应很难成为  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂荧光材料在高功率密度激发下光效损失的主导因素。

## 2.2 激发态吸收

2013 年, Lenef 等研究了 YAG: Ce 的光猝灭特性<sup>[30]</sup>, 实验对象为 50  $\mu\text{m}$  厚度的 1%  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂

YAG: Ce 陶瓷和 100  $\mu\text{m}$  厚度的 2%  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 YAG: Ce 陶瓷。这两个陶瓷均具有一定程度的散射特性, 其中 2%  $\text{Ce}^{3+}$  浓度掺杂样品稍透明。使用光功率为 4.6 mW 或者 38 mW 的 447 nm 蓝光激光 (频率为 100 Hz) 激发样品, 通过调整光斑大小改变激光功率密度, 时间分辨光谱和有限元热模拟显示热猝灭效应可忽略。该研究团队考虑了激发态吸收和能量传递上转换两种可能的猝灭途径, 通过速率方程推导出荧光材料在这两种效应下的内量子效率公式, 最终的内量子效率  $\eta_{\text{QE}}$  可表示为:

$$\eta_{\text{QE}} = \frac{\tau_{21}}{\tau_r} \frac{I_p}{I_s} \left[ \frac{N}{N_2} - N_2 \gamma'_u \tau_{t1} - \left( 1 + \beta + \frac{\sigma_e}{\sigma_a} - \frac{\sigma_{\text{ESA}}}{\sigma_a} \right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\sigma_{\text{ESA}} \tau_{t1} I_p}{\hbar\omega_p}, \quad (2)$$

其中,  $N_1$  和  $N_2$  分别是基态离子和激发态离子的浓度 ( $\text{ions} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $N$  为稀土离子的总掺杂浓度 ( $\text{ions} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $I_p$  是激发光功率密度 ( $\text{W} \cdot \text{mm}^{-2}$ ),  $I_s$  是泵浦饱和强度,  $\hbar\omega_p$  是泵浦光子能量 (J),  $\sigma_a$  是激活剂离子在泵浦波长处的吸收截面 ( $\text{m}^2$ ),  $\sigma_e$  是受激发射截面 ( $\text{m}^2$ ),  $\sigma_{\text{ESA}}$  是激发态吸收截面 ( $\text{m}^2$ ),  $\tau_{21}$  是在极低激发功率密度下的荧光寿命 (s),  $\gamma'_u$  是能量传递上转换系数 ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\tau_{t1}$  是被激发到导带能级的离子经非辐射弛豫到激发态的衰减寿命 (s)。

YAG: Ce 陶瓷的相对发射效率与激发光峰值功率密度的关系如图 1 所示。100  $\mu\text{m}$  厚度样品 (2%  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂) 在不同激发功率 (38 mW 和 4.6 mW) 下的光猝灭曲线比较接近, 同时该样品的光猝灭速率要快于 50  $\mu\text{m}$  样品 (1%  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂)。

利用公式 (1) 和辐射传输扩散近似理论对光猝灭曲线进行拟合。拟合结果表明, 对于不同  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度样品, 使用同一激发态吸收截面  $\sigma_{\text{ESA}} = 5 \times 10^{-22} \text{ m}^2$  可以实现比较理想的拟合结果 (拟合曲线用实线表示), 该激发态吸收截面要比 Hamilton 等报道的  $2 \times 10^{-22} \text{ m}^2$  数值高<sup>[43]</sup>。使用激发态吸收截面  $\sigma_{\text{ESA}} = 2 \times 10^{-22} \text{ m}^2$  以及能量传递上转换速率  $\gamma_u = 10^8 \text{ s}^{-1}$  进行拟合的效果则不佳 (拟合曲线为虚线)。因此, 研究人员推测光猝灭的起因更可能是激发态吸收效应, 但考虑到

拟合过程中对各种空间分布参数的近似处理,该拟合结果还不能完全确定光猝灭的机理。

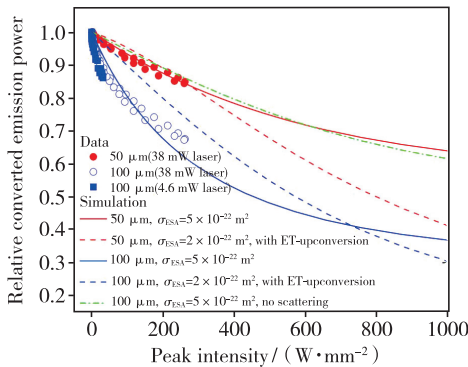


图 1 YAG:Ce 陶瓷的相对发射效率与激发光峰值功率密度的关系,激发光峰值功率密度为高斯光斑中心的光功率密度<sup>[30]</sup>。

Fig. 1 Relative emission efficiency of YAG:Ce ceramics as a function of pump peak intensity. Peak intensity is incident laser intensity at center of illuminating Gaussian spot<sup>[30]</sup>.

2016 年, Jansen 等研究了几种  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂荧光粉在高功率密度激发下的光饱和特性<sup>[32]</sup>。他们假设高功率密度激发下的光饱和是由激发态离子之间的超线性相互作用引起。该相互作用强度使用  $\beta_{\text{as}} x_1^\beta$  表示,其中  $x_1$  为激发态离子浓度,  $\beta_{\text{as}}$  为相互作用的速率常数,  $\beta$  则取决于相互作用的类型。该研究团队通过速率方程得到公式(3)和(4)来

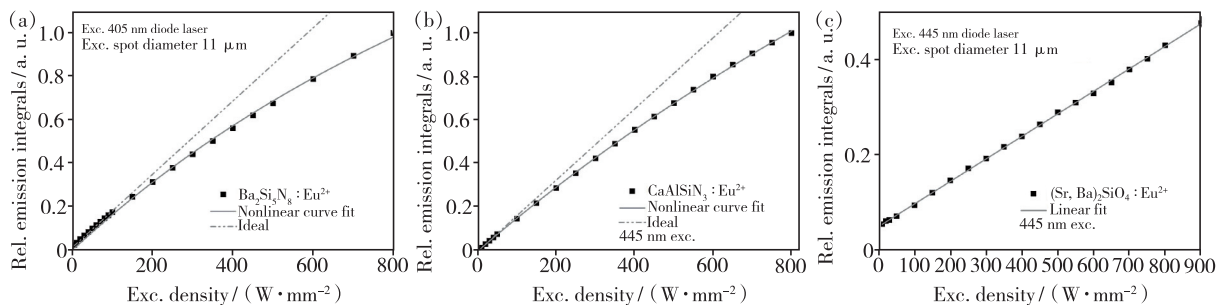


图 2  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  (a)、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  (b) 和  $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  (c) 的发射积分强度与激发功率密度的关系<sup>[32]</sup>。

2016 年, Shchekin 等研究了 1%、2.5% 和 3.2%  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的  $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉在不同温度下的光猝灭特性<sup>[19]</sup>。他们假设光猝灭是由高阶的非辐射损失引起,其强度使用  $dn^2$  表示,其中  $n$  是位于激发态的激活剂的浓度 ( $\text{ions} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $d$  表征该非辐射过程的强度。通过速率方程推导量子效率公式并对实验曲线进行拟合,拟合

表征高激发强度下光输入和光输出的非线性关系:

$$\frac{\eta_{\text{act},0}}{\eta_{\text{act}}} - 1 \propto P_{\text{em}}^{\beta-1}, \quad (3)$$

$$\frac{P_{\text{em},0}}{P_{\text{em}}} - 1 \propto P_{\text{em}}^{\beta-1}, \quad (4)$$

其中,  $\eta_{\text{act}}$  为荧光材料的内量子效率,  $\eta_{\text{act},0}$  为低功率激发下的内量子效率,  $P_{\text{em}}$  为荧光材料的发射强度,  $P_{\text{em},0}$  为低功率激发下的发射强度。

该研究团队测试了  $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  三种荧光粉的发射强度与激发强度的依赖关系曲线。如图 2 所示,  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  两种荧光粉在高功率密度激发下显示出明显的发光饱和迹象,绘制公式(4)的双对数坐标曲线并进行拟合可得到  $\beta$  值,这两种荧光粉的  $\beta$  值分别为 2.19 和 2.46,因此他们认为高功率密度激发下的能量损失可以通过双光子吸收效应来解释,并进一步认为这可能是由于激发态吸收效应导致。然而,对于  $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ , 在整个测试范围内 ( $0 \sim 800 \text{ W} \cdot \text{mm}^{-2}$ ), 发射强度一直随激发强度线性增加,没有显示出发光饱和迹象。对于这种奇特现象的原因,研究人员们推测可能是由于不同荧光粉的  $\text{Eu}^{2+}$  的激发态能级相对于导带位置不同导致的。

结果(图 3)显示,不同  $\text{Eu}^{2+}$  浓度样品的光猝灭曲线可以使用同一  $d = 2.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  参量实现比较理想的拟合结果(图 3(a))。另外,如果假设  $d$  随温度变化则可对同一  $\text{Eu}^{2+}$  浓度不同温度的光猝灭曲线进行比较好的拟合(图 3(b))。

他们认为存在两种可能的物理过程会导致  $d$  参数的产生,分别为 Förster/Dexter 交叉弛豫



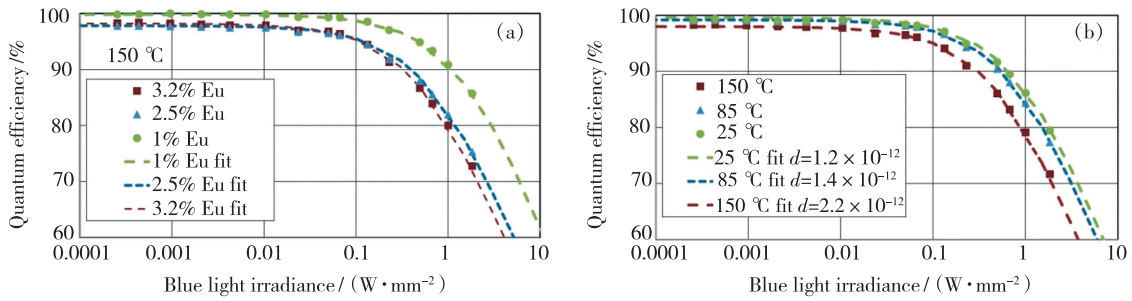


图 3 (a) 不同  $Eu^{2+}$  掺杂浓度的  $(Ba, Sr)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  的量子效率与激发功率密度的关系, 虚线为拟合曲线; (b) 3.2%  $Eu^{2+}$  掺杂浓度样品在不同温度下的量子效率与激发功率密度的关系, 虚线为拟合曲线<sup>[19]</sup>。

Fig. 3 (a) Quantum efficiency *versus* the energy density of the excitation light for  $(Ba, Sr)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  with varying  $Eu^{2+}$  concentrations. The dotted lines are fitted curves. (b) Quantum efficiency *versus* the energy density of the excitation light and corresponding fit at three temperatures for a sample with 3.2%  $Eu^{2+}$  concentration<sup>[19]</sup>.

(FDCR) 和激发态吸收 (ESA), 这两种过程的结果都是两个激发态离子相互作用产生一个更高能级的激发态离子。在 FDCR 即能量传递上转换的假设下  $d$  应与掺杂离子之间的平均距离有关, 根据经典的 Förster-Dexter 能量传递理论,  $d$  应与掺杂浓度的平方成正比, 即  $d \propto N^2$ , 其中  $N$  为激活剂浓度。图 4 为不同  $Eu^{2+}$  浓度的  $(Ba, Sr)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  的实验光猝灭曲线以及在能量传递上转换假设下的拟合曲线 (虚线), 两者显示出较大的偏差, 因此他们推测能量传递上转换可能不是光猝灭的起因,  $d$  参量更有可能是由激发态吸收效应引起。

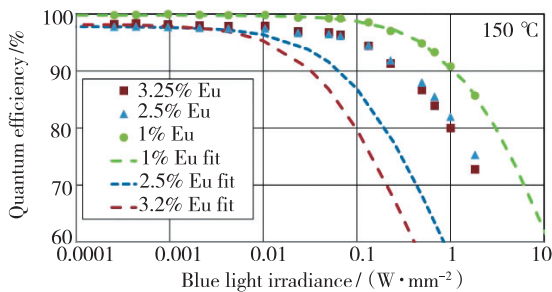


图 4 不同  $Eu^{2+}$  掺杂浓度的  $(Ba, Sr)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  的量子效率与激发功率密度的相对关系以及 FDCR 假设下的拟合曲线 (虚线)<sup>[19]</sup>

Fig. 4 Quantum efficiency *versus* the energy density of the excitation light for  $(Ba, Sr)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  with varying  $Eu^{2+}$  concentrations. The dotted lines are corresponding fitted lines under the assumption of FRCR process<sup>[19]</sup>.

### 2.3 能量传递上转换

2019 年, Lenef 等研究了  $Ce^{3+}$  掺杂石榴石体系荧光材料的光猝灭特性<sup>[31]</sup>。研究人员在建立

速率方程时考虑了激发态吸收和能量传递上转换效应以及缺陷的影响, 同时对激发光和转换荧光在荧光材料中的扩散进行了数值模拟。

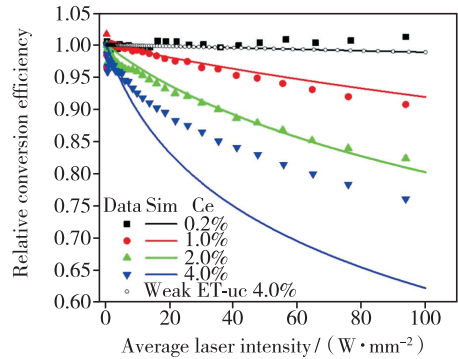


图 5 0.2%、1.0%、2.0% 和 4.0%  $Ce^{3+}$  浓度的 YAG:Ce 透明陶瓷的相对转换效率与平均激发功率密度的关系, 点线为实验曲线, 实线为相应的拟合曲线<sup>[31]</sup>。

Fig. 5 Relative conversion efficiency *versus* average pump intensity for transparent YAG:Ce ceramics with 0.2%, 1.0%, 2.0% and 4.0%  $Ce^{3+}$  (symbols) and the corresponding simulations results (lines)<sup>[31]</sup>.

YAG:Ce 透明陶瓷的光猝灭曲线 (图 5) 显示光猝灭速率强烈依赖于  $Ce^{3+}$  掺杂浓度。根据建立的理论公式对光猝灭曲线进行拟合, 该研究团队发现在能量传递上转换的假设下可实现对实验猝灭曲线比较理想的拟合结果。当假设 1%  $Ce^{3+}$  浓度样品的能量传递上转换速率  $\gamma_u(1\%) = 8 \times 10^8 s^{-1}$  且  $\gamma_u$  与掺杂浓度的平方成正比时, 0.2%、1.0%、2.0%  $Ce^{3+}$  掺杂样品的光猝灭拟合曲线和实验曲线比较吻合, 4%  $Ce^{3+}$  浓度样品的拟合光猝灭速率则要显著快于实验光猝灭速率。空心点

(○)线为4%  $\text{Ce}^{3+}$  浓度样品在  $\gamma_u(1\%) = 8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  参数下的拟合曲线,该曲线与0.2%  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的实验猝灭曲线吻合,这说明需要引入能量传递上转换效应才能更好地解释光猝灭速率对掺杂浓度的依赖关系。由于激发态吸收的强度即激发态吸收截面并不强烈依赖于掺杂浓度,因此该实验结果表明能量传递上转换是光猝灭的主导因素,激发态吸收只贡献小部分的光猝灭损失。

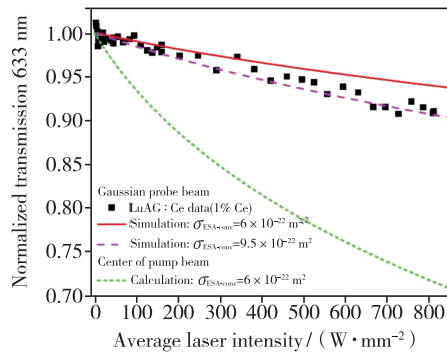


图 6 633 nm 探测光束经过 150  $\mu\text{m}$  厚度、1.0%  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的 LuAG: Ce 透明陶瓷后的透射率(黑点线)与平均激发功率密度的关系。红色实线和红色虚线分别是  $\sigma_{\text{ESA}}$  (633 nm) 为  $6 \times 10^{-22} \text{ m}^2$  和  $9 \times 10^{-22} \text{ m}^2$  的拟合曲线<sup>[31]</sup>。

Fig. 6 Transmittance of 633 nm probe (symbols) versus average pump intensity for pump-probe experiment and corresponding simulation results for  $\sigma_{\text{ESA-conv}} = 6 \times 10^{-22} \text{ m}^2$  (solid line) and  $\sigma_{\text{ESA-conv}} = 9 \times 10^{-22} \text{ m}^2$  (dashed line). Data and simulations are for LuAG: Ce (1%  $\text{Ce}^{3+}$ )<sup>[31]</sup>.

为了直接检测激发态吸收效应,该研究团队使用 150  $\mu\text{m}$  厚度、1.0%  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (LuAG: Ce) 透明陶瓷进行泵浦-探测实验。如图 6 所示,633 nm 探测光束的透射率随激发功率密度增加逐渐减小。使用  $\gamma_u = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  以及  $\sigma_{\text{ESA}}$  (633 nm) 分别为  $6 \times 10^{-22} \text{ m}^2$  和  $9.5 \times 10^{-22} \text{ m}^2$  进行透射率拟合,结果显示  $\sigma_{\text{ESA}}$  (633 nm) =  $9.5 \times 10^{-22} \text{ m}^2$  的拟合效果更佳,该数值要高于相关文献中的 YAG: Ce 的激发态吸收截面<sup>[43]</sup>。研究人员推测这可能是由于 YAG: Ce 和 LuAG: Ce 的能带结构以及 5d 激发态和导带底之间的能量差不同造成的。

基于实验曲线拟合的能量传递上转换速率  $\gamma_u(1\%) = 8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  要显著高于  $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$  能量迁移速率(3%  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 LuAG 为  $4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ),研

究人员们认为这可能是由于激发态吸收截面和基态吸收截面处于同一数量级且激发态吸收光谱与发射光谱的重叠程度要高于激发和发射光谱的重叠造成的。

2020 年,作者报道了九种典型  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂商业荧光粉的光猝灭行为<sup>[37]</sup>。他们首先通过理论推断排除了基态耗尽和激发态吸收作为光猝灭主导因素的可能性,随后根据速率方程模型推导出了能量传递上转换效应假设下的内量子效率  $\eta_{\text{IQE}}$  与激发强度  $I_p$  的依赖关系,即

$$\eta_{\text{IQE}} = \eta_{\text{IQE},0} \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4(2-f)\tau_{21}^2\alpha\gamma_u I_p}{\hbar\omega_p}}}, \quad (5)$$

其中  $\eta_{\text{IQE},0}$  是极低激发功率密度下的内量子效率,  $\tau_{21}$  是极低激发功率密度下的荧光寿命。  $\gamma_u$  是能量传递上转换系数,  $\alpha$  是荧光材料的吸收系数,  $f$  是位于更高激发态能级的离子经无辐射弛豫到激发态能级的返回效率,  $\hbar\omega_p$  是泵浦光子能量。需要说明的是,由于商业荧光粉缺陷浓度与发光中心浓度相比可忽略,因而在建立速率方程时忽略了缺陷的动力学行为。图 7 为九种荧光粉的光猝灭曲线以及吸收效率随激发光功率密度的变化趋势<sup>[37]</sup>。  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 YAG: Ce 和 LSN: Ce 相对其他荧光粉即  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$  (CASN: Ce) 和  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂荧光粉的光猝灭速率更低。随着激发功率密度的增加,荧光粉的吸收效率几乎没有变化或仅略有增加,这从实验上证实了基态耗尽不是光猝灭的起因。使用公式(5)对光猝灭曲线进行拟合,拟合曲线与实验猝灭曲线几乎重合。理想的拟合结果可证明光猝灭主要由两个激发态离子之间的相互作用引起。能量传递上转换和发射光谱区的激发态吸收均可以视为两个激发态离子之间的相互作用,然而由于  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂荧光粉的荧光寿命足够短以及激发态离子浓度远低于基态离子浓度,因此对于  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂荧光粉,激发态吸收很难导致显著的发射效率损失,能量传递上转换效应应该是其光猝灭的主要机制。

纳秒瞬态吸收光谱(图 8)显示,YAG: Ce 的激发态吸收光谱位于红光波段,LSN: Ce 的激发态吸收光谱主要位于黄光波段,而 CASN: Ce 的激发态吸收则几乎覆盖整个可见光波段。荧光粉的激发态吸收光谱与其发射光谱相互重叠一方面可导致激发态离子吸收荧光发射光子从而导致激发

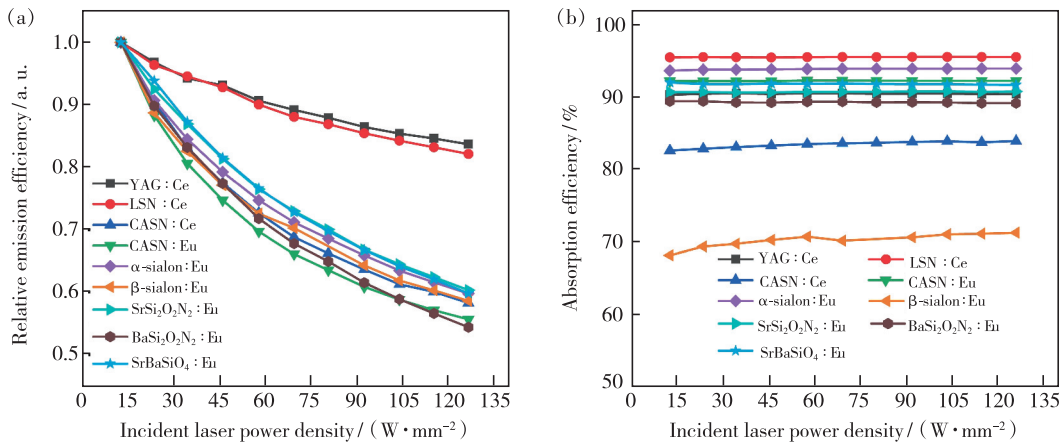


图 7  $Ce^{3+}$  和  $Eu^{2+}$  掺杂荧光粉的相对发射效率(a)和吸收效率(b)与入射激光功率密度的关系<sup>[37]</sup>

Fig. 7 Relative emission efficiency(a) and absorption efficiency(b) of  $Ce^{3+}$ - and  $Eu^{2+}$ -doped phosphors as a function of the blue laser excitation density<sup>[37]</sup>

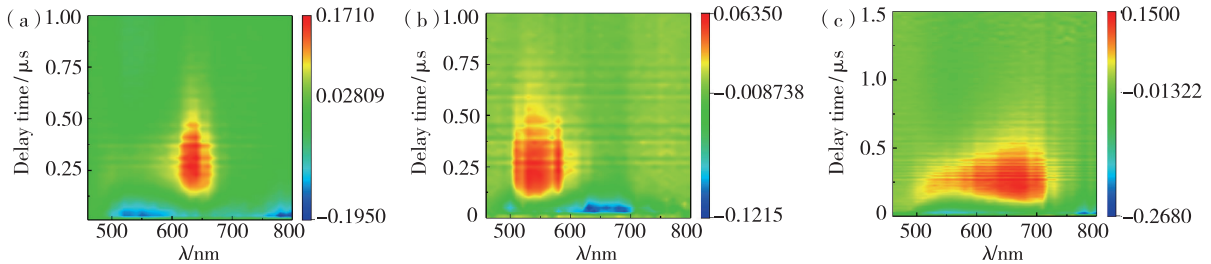


图 8 YAG: Ce(a)、LSN: Ce(b) 和 CASN: Ce(c) 在 450 nm 激发下的纳秒瞬态吸收光谱<sup>[37]</sup>。

Fig. 8 Contour plots of the ns TA spectra of YAG: Ce(a), LSN: Ce(b) and CASN: Ce(c) under excitation at 450 nm<sup>[37]</sup>.

态离子被进一步激发到导带,即激发态吸收效应,另一方面激发态离子之间易通过偶极-偶极之间的相互作用导致强烈的能量传递上转换效应。此外,激发态吸收除了可能导致光猝灭损失外,激发态离子吸收荧光光子也会导致发射光谱的轻微移动。由于 YAG: Ce 的激发态吸收集中于红光波段

(600 ~ 670 nm), 而 YAG: Ce 的发光峰位于 540 nm, 因此随着激发功率密度的增加, YAG: Ce 的发射光谱出现轻微的蓝移, 如图 9 所示。由于热猝灭通常导致 YAG: Ce 的发射光谱红移, 这种独特的光谱变化也可以从侧面证实光猝灭和热猝灭效应的不同。

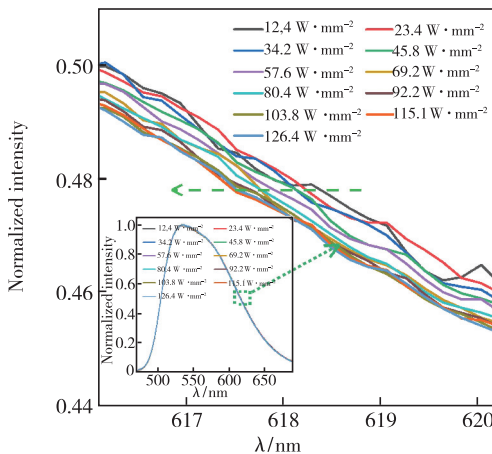


图 9 YAG: Ce 荧光粉在不同激发功率密度下的归一化发射光谱曲线<sup>[37]</sup>

Fig. 9 Normalized emission spectra of YAG: Ce phosphor upon increasing excitation power density<sup>[37]</sup>

基于理论和实验结果, 研究者们判断荧光寿命是影响光猝灭速率的主要因素, 因此长寿命的  $Eu^{2+}$  掺杂荧光粉表现出比  $Ce^{3+}$  掺杂荧光粉更快的光猝灭速率, 同时理论公式也表明能量传递上转换系数、吸收系数等因素同样会影响光猝灭速率。

### 2.4 光释光

2018 年, Hegen 等研究了长余辉荧光粉  $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$  的量子效率与激发强度的依赖关系<sup>[33]</sup>。实验结果如图 10 所示, 内量子效率在 375 nm 和 445 nm 激发下随激发强度增加急剧下降并逐渐趋于平稳。同时, 不同激发功率下的荧光寿命包含两个几乎不随激发强度变化的分量, 分别为  $(200 \pm 35)$  ns 和  $(720 \pm 50)$  ns。另外,

热成像显示最高激发强度下的荧光材料的温升小于  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 因此内量子效率的降低并不是由热猝灭效应引起。

为了解释这种现象, Heggen 等假设缺陷俘获电子后可吸收激发光能量, 因此 Eu 激活剂的平均吸收截面可写作:  $f \times \alpha_{\text{tr}} + (1 - f) \times \alpha_{\text{Eu}^{2+}}$ , 其中

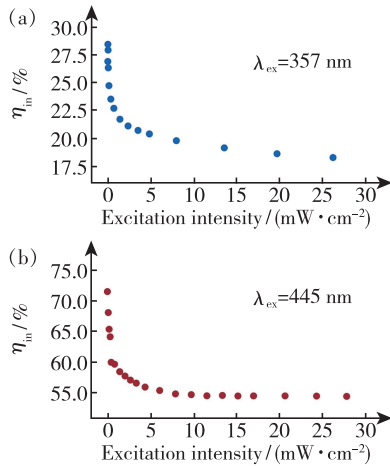


图 10 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy 荧光粉在 375 nm (a) 及 445 nm (b) 激发下的内量子效率与激发强度的依赖关系<sup>[33]</sup>

Fig. 10 Intensity dependence of the internal quantum efficiency of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy under excitation with 375 nm (a) or 445 nm (b) light<sup>[33]</sup>

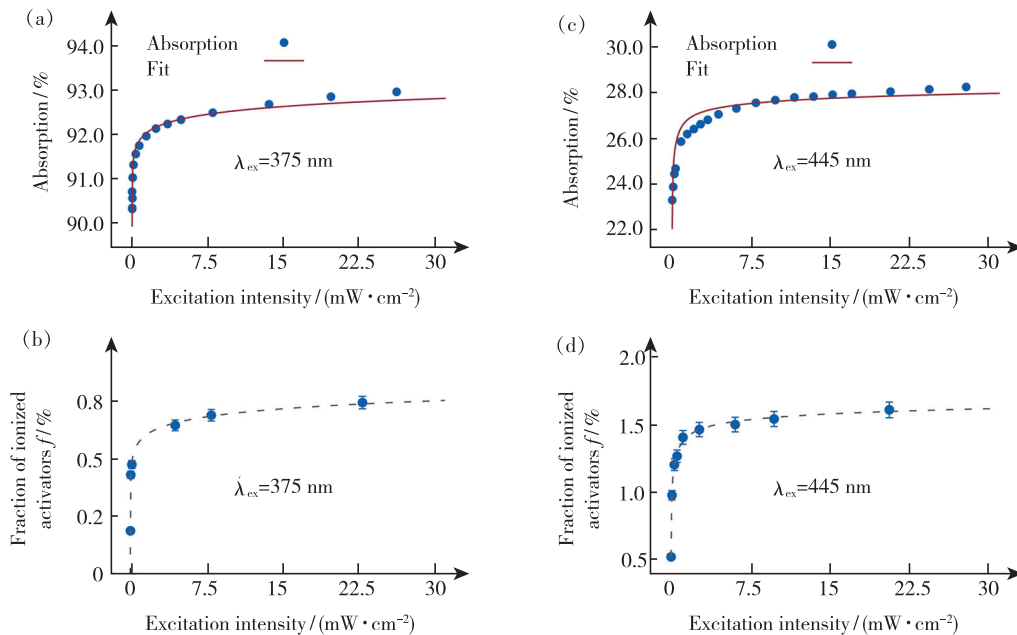


图 11 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy 荧光粉在 375 nm 和 445 nm 激发下的吸收率 ((a)、(c)) 和离子化的 Eu 中心的比例  $f$  ((b)、(d)) 与激发强度的依赖关系<sup>[33]</sup>

Fig. 11 Absorption ((a), (c)) and the fraction of ionized activator centers ((b), (d)) of the phosphor as a function of the excitation intensity for 375 nm and 445 nm excitation, respectively<sup>[33]</sup>.

$\alpha_{\text{tr}}$  和  $\alpha_{\text{Eu}^{2+}}$  分别是缺陷俘获电子后的吸收截面和 Eu<sup>2+</sup> 发光中心的吸收截面,  $f$  为平衡状态下离子化的 Eu 中心的比例, 可通过测试余辉强度得到。

不同激发强度下 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy 荧光粉的吸收率和  $f$  值如图 11 所示。在 375 nm 和 445 nm 激发下,  $f$  值随激发强度逐渐升高并在达到 0.8% 和 1.6% 时趋于稳定。结合吸收率数据和平均吸收截面公式可以确定在 375 nm 和 445 nm 激发下  $\alpha_{\text{tr}}/\alpha_{\text{Eu}^{2+}}$  的比值分别为  $6 \pm 1$  和  $29 \pm 4$ 。通过与 Eu<sup>2+</sup> 的吸收截面数据对比可得到俘获电子后的缺陷在 375 nm 和 445 nm 处的吸收截面分别为  $(2.16 \pm 0.36) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  和  $(1.22 \pm 0.17) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ , 如此高的吸收截面将会导致强烈的由光释光效应产生的内量子效应损失。另外, 该研究者们认为由于缺陷等中间态的长寿命, 因此与其他双光子效应如能量传递上转换效应相比, 光释光效应可以在低激发强度下显现。由于当前固态照明应用的激发强度通常要高于  $1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  且荧光材料在制备过程中会不可避免地引入缺陷, 研究作人员为通过减少荧光材料的缺陷密度可以进一步优化荧光材料在高激发强度下的发光效率。此外, 由于量子效率与激发强度的依赖关系, 荧光材料的真实量子效率也需要在目标应用场景的条件下进行评价。



### 3 结论与展望

$Ce^{3+}$  和  $Eu^{2+}$  掺杂荧光材料在高强度激发下的发光效率损失可归因于热猝灭效应和光猝灭效应的共同作用。对于热猝灭的相关机理, 目前已有  $5d \rightarrow 4f$  能级交叉弛豫<sup>[47-48]</sup>、热电离<sup>[49-50]</sup>、热激活浓度猝灭<sup>[51]</sup> 等几种假说。相比于热猝灭效应, 对光猝灭的研究仍然处于起步阶段, 基态耗尽、激发态吸收、能量传递上转换和光释光是光猝灭的可能机制。随着对高功率照明需求的不断提高, 对光猝灭的研究可能成为荧光材料的一个重要研究方向。我们认为以下研究内容值得进一步探索:

(1) 确定基态耗尽、激发态吸收、能量传递上转换和光释光在整个光猝灭效应中所占比重。由于  $Ce^{3+}$  和  $Eu^{2+}$  掺杂荧光材料的荧光寿命足够短, 因此基态耗尽和激发态吸收不太可能是其光猝灭的主要机制。然而, 当激活剂掺杂浓度较低时, 基态耗尽和激发态吸收将开始显现。另外, 对于  $Eu^{2+}$  掺杂荧光材料, 由于其泵浦饱和强度比  $Ce^{3+}$  掺杂荧光材料低一个数量级, 因此其基态耗尽和激发态吸收效应相对于  $Ce^{3+}$  掺杂荧光材料应更为严重。缺陷浓度对光猝灭的影响也值得进一步深入研究, 随着缺陷浓度的提高, 光猝灭的主导机制可能会由能量传递上转换效应转变为光释光效应。

(2) 能量传递上转换效应作为光猝灭主导机制的判断主要基于对实验猝灭曲线的拟合和理论

推断, 还缺少直接实验证据的支撑, 未来可尝试通过测试荧光寿命与激发强度的依赖关系直接确定能量传递上转换速率并建立高功率密度激发条件下的荧光寿命与发光效率之间的联系。

(3) 定量测试激发态吸收截面并探究激发态吸收截面和能量传递上转换系数之间的关系。能量传递上转换系数是决定光猝灭速率的一个重要参数, 这一参数可能与荧光材料的激发态吸收截面紧密相关, 定量测试激发态吸收截面有助于确定两者之间的关系以更深入研究光猝灭的相关机理。

(4) 研究荧光材料热猝灭和光猝灭性能之间的联系机制。郑等的研究表明, 热猝灭性能较差的荧光粉倾向于具有较高的能量传递上转换系数<sup>[37]</sup>。一种可能的解释是荧光材料的能级结构会对热猝灭性能和能量传递上转换系数同时造成影响, 然而该猜测还需要进一步的研究证实。另外, 目前的研究结果显示, 通过降低稀土离子掺杂浓度可同时缓解热猝灭效应和光猝灭效应<sup>[31, 51]</sup>, 因此掺杂浓度也可能是光猝灭和热猝灭的一种联系机制。

我们相信, 对光猝灭机理的深入研究将有助于进一步理解荧光材料的结构-制备-性能之间的关系并推动超高亮度照明与显示技术的发展。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210173>.

### 参 考 文 献:

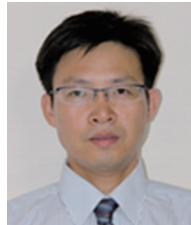
- [1] NADEAU V J, ELSON D S, HANNA G B, *et al.* Modelling of a laser-pumped light source for endoscopic surgery [C]. *Proceedings of SPIE 7103, Illumination Optics, Glasgow*, 2008:71030J-1-9.
- [2] HARTWIG U. Fiber optic illumination by laser activated remote phosphor [C]. *Proceedings of SPIE 8485, Nonimaging Optics: Efficient Design for Illumination and Solar Concentration IX, San Diego*, 2012:84850N-1-8.
- [3] HARTWIG U, BRUEMMER M. Challenges for reducing the size of laser activated remote phosphor light engines for DLP projection [C]. *Proceedings of SPIE 9293, International Optical Design Conference, Kohala Coast*, 2014:929313-1-6.
- [4] HOELEN C G A, BENOY D A, CORNELISSEN H J, *et al.* High brightness light sources based on LD-pumped luminescent converters and LED-pumped luminescent concentrators [C]. *Proceedings of SPIE 10940, Light-Emitting Devices, Materials, and Applications, San Francisco*, 2019:1094015-1-12.
- [5] 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.
- [6] LI S X, WANG L, HIROSAKI N, *et al.* Color conversion materials for high-brightness laser-driven solid-state lighting [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2018, 12(12):1800173-1-29.
- [7] BHARDWAJ J, CESARATTO J M, WILDESON I H, *et al.* Progress in high-luminance LED technology for solid-state lighting [J]. *Phys. Status Solidi (A)*, 2017, 214(8):1600826-1-9.

- [ 8 ] HAGEMANN V, SEIDL A, WEIDMANN G. Ceramic phosphor wheels for high luminance SSL-light sources with >500 W of laser power for digital projection [ C ]. *Proceedings of SPIE 10940, Light-Emitting Devices, Materials, and Applications, San Francisco*, 2019:1094017-1-16.
- [ 9 ] YANG Y, ZHUANG S L, KAI B. High brightness laser-driven white emitter for Etendue-limited applications [ J ]. *Appl. Opt.*, 2017, 56(30):8321-8325.
- [ 10 ] 金伟其, 王霞, 廖宁放, 等. 辐射度光度与色度及其测量 [ M ]. 第 2 版. 北京:北京理工大学出版社, 2016.  
JIN W Q, WANG X, LIAO N F, *et al.* *Photometry, Radiometry, Colorimetry & Measurement* [ M ]. 2nd ed. Beijing:Beijing Institute of Technology Press, 2016. (in Chinese)
- [ 11 ] 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.
- [ 12 ] WANG J C, TANG X Y, ZHENG P, *et al.* Thermally self-managing YAG: Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> color converters enabling high-brightness laser-driven solid state lighting in a transmissive configuration [ J ]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(13):3901-3908.
- [ 13 ] YOU S H, LI S X, ZHENG P, *et al.* A thermally robust La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>: Ce-in-glass film for high-brightness blue-laser-driven solid state lighting [ J ]. *Laser Photonics Rev.*, 2019, 13(2):1800216-1-10.
- [ 14 ] 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 Photonics Rev.*, 2019, 13(10):1900147-1-10.
- [ 15 ] SONG Y H, JI E K, JEONG B W, *et al.* High power laser-driven ceramic phosphor plate for outstanding efficient white light conversion in application of automotive lighting [ J ]. *Sci. Rep.*, 2016, 6:31206-1-7.
- [ 16 ] SONG Y H, JI E K, JEONG B W, *et al.* Design of laser-driven high-efficiency Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG: Ce<sup>3+</sup> ceramic converter for automotive lighting: fabrication, luminous emittance, and tunable color space [ J ]. *Dyes Pigm.*, 2017, 139:688-692.
- [ 17 ] SONG Y H, KWON S B, JUNG M K, *et al.* Fabrication design for a high-quality laser diode-based ceramic converter for a laser headlamp application [ J ]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(1):1182-1186.
- [ 18 ] XU Y R, LI S X, ZHENG P, *et al.* A search for extra-high brightness laser-driven color converters by investigating thermally-induced luminance saturation [ J ]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(37):11449-11456.
- [ 19 ] SHCHEKIN O B, SCHMIDT P J, JIN F H, *et al.* Excitation dependent quenching of luminescence in LED phosphors [ J ]. *Phys. Status Solidi (RRL)*, 2016, 10(4):310-314.
- [ 20 ] KRASNOSHCHOKA A, THORSETH A, DAM-HANSEN C, *et al.* Investigation of saturation effects in ceramic phosphors for laser lighting [ J ]. *Materials (Basel)*, 2017, 10(12):1407-1-9.
- [ 21 ] XU J, THORSETH A, XU C, *et al.* Investigation of laser-induced luminescence saturation in a single-crystal YAG: Ce phosphor: towards unique architecture, high saturation threshold, and high-brightness laser-driven white lighting [ J ]. *J. Lumin.*, 2019, 212:279-285.
- [ 22 ] KANG J, ZHANG L, LI Y B, *et al.* Luminescence declining behaviors in YAG: Ce transparent ceramics for high power laser lighting [ J ]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(45):14357-14365.
- [ 23 ] XU J, YANG Y, GUO Z Q, *et al.* Comparative study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG: Ce composite ceramic and single crystal YAG: Ce phosphors for high-power laser lighting [ J ]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(11):17923-17928.
- [ 24 ] WIEG A T, PENILLA E H, HARDIN C L, *et al.* Broadband white light emission from Ce: AlN ceramics: high thermal conductivity down-converters for LED and laser-driven solid state lighting [ J ]. *APL Mater.*, 2016, 4(12):126105-1-8.
- [ 25 ] YOU S H, LI S X, WANG L, *et al.* Ternary solid solution phosphors Ca<sub>1-x-y</sub>Li<sub>x</sub>Al<sub>10-x-y</sub>Si<sub>1+x+y</sub>N<sub>3-y</sub>O<sub>y</sub>: Ce<sup>3+</sup> with enhanced thermal stability for high-power laser lighting [ J ]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 404:126575-1-11.
- [ 26 ] LI S X, ZHU Q Q, TANG D M, *et al.* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG: Ce composite phosphor ceramic: a thermally robust and efficient color converter for solid state laser lighting [ J ]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(37):8648-8654.
- [ 27 ] LI S X, ZHU Q Q, WANG L, *et al.* CaAlSiN<sub>3</sub>: Eu<sup>2+</sup> 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.
- [ 28 ] KANG T W, PARK K W, RYU J H, *et al.* Strong thermal stability of Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup> single crystal phosphor for laser lighting [ J ]. *J. Lumin.*, 2017, 191:35-39.
- [ 29 ] PARK J, KIM J, KWON H. Phosphor-aluminum composite for energy recycling with high-power white lighting [ J ]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(19):1700347-1-6.

- [30] LENEFF A, KELSO J, ZHENG Y, *et al.* Radiance limits of ceramic phosphors under high excitation fluxes [C]. *Proceedings of SPIE* 8841, *Current Developments in Lens Design and Optical Engineering XIV*, San Diego, 2013; 884107-1-20.
- [31] 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):016019-1-16.
- [32] JANSEN T, BÖHNISCH D, JÜSTEL T. On the photoluminescence linearity of  $\text{Eu}^{2+}$  based LED phosphors upon high excitation density [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2016, 5(6):R91-R97.
- [33] VAN DER HEGGEN D, JOOS J J, SMET P F. Importance of evaluating the intensity dependency of the quantum efficiency: impact on LEDs and persistent phosphors [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(11):4529-4537.
- [34] BICANIC K T, LI X Y, SABATINI R P, *et al.* Design of phosphor white light systems for high-power applications [J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(12):2243-2248.
- [35] 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.*, 2015, 5(1):R3040-R3048.
- [36] NITTA M, NAGAO N, NOMURA Y, *et al.* High-brightness red-emitting phosphor  $\text{La}_3(\text{Si}, \text{Al})_6(\text{O}, \text{N})_{11}:\text{Ce}^{3+}$  for next-generation solid-state light sources [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(28):31652-31658.
- [37] ZHENG P, LI S X, TAKEDA T, *et al.* Unraveling the luminescence quenching of phosphors under high-power-density excitation [J]. *Acta Mater.*, 2021, 209:116813.
- [38] BRIL A. On the saturation of fluorescence with cathode-ray excitation [J]. *Physica*, 1949, 15(3-4):361-379.
- [39] DE LEEUW D M, HOOFT G W T. Method for the analysis of saturation effects of cathodoluminescence in phosphors; applied to  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$  [J]. *J. Lumin.*, 1983, 28(3):275-300.
- [40] JACOBS R R, KRUPKE W F, WEBER M J. Measurement of excited-state-absorption loss for  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and implications for tunable  $5d \rightarrow 4f$  rare-earth lasers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, 33(5):410-412.
- [41] MINISCALCO W J, PELLEGRINO J M, YEN W M. Measurements of excited-state absorption in  $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$  [J]. *J. Appl. Phys.*, 1978, 49(12):6109-6111.
- [42] OWEN J F, DORAIN P B, KOBAYASHI T. Excited-state absorption in  $\text{Eu}^{+2}:\text{CaF}_2$  and  $\text{Ce}^{+3}:\text{YAG}$  single crystals at 298 and 77 K [J]. *J. Appl. Phys.*, 1981, 52(3):1216-1223.
- [43] HAMILTON D S, GAYEN S K, POGATSHNIK G J, *et al.* Optical-absorption and photoionization measurements from the excited states of  $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [J]. *Phys. Rev. B*, 1989, 39(13):8807-8815.
- [44] LAWSON J K, PAYNE S A. Excited-state absorption of  $\text{Eu}^{2+}$ -doped materials [J]. *Phys. Rev. B*, 1993, 47(21):14003-14010.
- [45] AUZEL F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1):139-174.
- [46] VAN DER HEGGEN D, JOOS J J, BURBANO D C R, *et al.* Counting the photons; determining the absolute storage capacity of persistent phosphors [J]. *Materials (Basel)*, 2017, 10(8):867-1-13.
- [47] STRUCK C W, FONGER W H. Unified model of the temperature quenching of narrow-line and broad-band emissions [J]. *J. Lumin.*, 1975, 10(1):1-30.
- [48] BLEIJENBERG K C, BLASSE G. QMCC calculations on thermal quenching of model phosphor systems [J]. *J. Solid State Chem.*, 1979, 28(3):303-307.
- [49] DORENBOS P. Thermal quenching of  $\text{Eu}^{2+} 5d-4f$  luminescence in inorganic compounds [J]. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2005, 17(50):8103-8111.
- [50] UEDA J, DORENBOS P, BOS A J J, *et al.* Insight into the thermal quenching mechanism for  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  through thermoluminescence excitation spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(44):25003-25008.
- [51] BACHMANN V, RONDA C, MEIJERINK A. Temperature quenching of yellow  $\text{Ce}^{3+}$  luminescence in  $\text{YAG}:\text{Ce}$  [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(10):2077-2084.



郑鹏(1991 -), 男, 安徽亳州人, 博士研究生, 2014 年于北京科技大学获得硕士学位, 主要从事激光照明与显示用荧光材料的研究。  
E-mail: zheng\_peng@foxmail.com



解荣军(1969 -), 男, 江苏镇江人, 博士, 教授, 1998 年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位, 主要从事稀土发光材料、量子点和发光器件的研究。  
E-mail: rjxie@xmu.edu.cn