

文章编号: 1000-7032(2021)10-1627-10

高显指白光 PiG 荧光薄膜制备与激光照明应用

袁 瑞¹, 郭 钒¹, 李慧慧¹, 佟 佳¹, 李乾利¹, 赵景泰², 张志军^{1*}

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444;

2. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 通过将玻璃粉体与发射波长为 535 ~ 550 nm 的黄绿色和 660 nm 的红色荧光粉混合制备出浆料, 采用丝网印刷方法将其印刷在高热导蓝宝石片上, 在较低烧结温度下成功制备出具有高显指白光的 PiG 荧光薄膜 (Phosphors in glass flim, PiGF), 并系统地研究了玻璃/荧光粉比例及荧光粉配比对 PiGF 在色温 (CCT)、显色指数 (CRI)、发光效率 (LE) 等方面的影响规律。在 12.5 W 电功率的蓝光激光 (455 nm) 激发下, 当荧光粉/玻璃质量比例为 1:4、535 nm/660 nm 荧光粉质量比为 9:1 时, 可产生色温为 5 500 K、显色指数达 92 的高显指白光 PiGF。该结果表明 PiGF 在高显指、白光激光照明领域具有极大的应用价值。

关键词: 荧光薄膜; 激光照明; 高显色指数; PiG 荧光薄膜

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210138

Preparation and Laser-driven Lighting Application of High-CRI White Light PiG Film

YUAN Rui¹, GUO Fan¹, LI Hui-hui¹, TONG Jia¹, LI Qian-li¹, ZHAO Jing-tai², ZHANG Zhi-jun^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhangzhijun@shu.edu.cn

Abstract: In this paper, by the way of mixing glass powder with yellow-green (535 – 550 nm) and red (660 nm) -emitting phosphors, and then coated on a sapphire wafer by screen-printing, the PiG film (Phosphors in glass flim, PiGF) with white light and high CRI is successfully prepared at a lower sintering temperature. The effects of different ratios of glass/phosphor and G/R phosphors (535 nm/660 nm) on PiGF's CCT, CRI, luminous efficiency (LE), etc. are systematically studied. The results show that the prepared PiGF can generate white light with a CCT of 5 500 K and a high CRI of 92, when the mass ratios of phosphor /glass powder and G /R phosphor are fixed at 1:4 and 9:1, respectively, under the excitation of blue laser diodes (LD, 455 nm) with an electric power of about 12.5 W. The results show that PiGF has great practical application in high CRI and white light laser-driven lighting.

Key words: fluorescent film; laser-driven lighting; high CRI; phosphors in glass flim (PiGF)

收稿日期: 2021-04-21; 修订日期: 2021-05-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51772185, U1832159, 11905122); 中国博士后科学基金 (2019M651469, 2020T130399) 资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China (51772185, U1832159, 11905122); China Postdoctoral Science Foundation (2019M651469, 2020T130399)

1 引 言

激光照明 (Laser-driven lighting) 作为新一代的照明方式, 相比于发光二极管 (LED) 照明, 具有尺寸更小、能耗更低、亮度更高、照明距离更远、发散角更小等优点, 适用于航空、航海、码头/矿井探照灯、汽车远光灯和户外搜救等需要进行远距离照明的应用场景^[1-3]。其一般基本原理为: 使用蓝光激光二极管照射荧光材料, 荧光材料将部分蓝光转换成黄绿光, 并和未被吸收的部分蓝光复合形成白光^[2,4]。

对于激光照明所用荧光材料来说, 传统的硅胶复合的荧光粉 (Phosphors in silicone, PiS) 方案由于其中的高分子材料容易老化、热导率低, 不能承受较大激光辐照, 在激光照明中容易失效^[5-7]。因此, 目前适用于激光照明的荧光材料主要有陶瓷类和薄膜类材料, 但主要原料都为铈离子掺杂的钇铝石榴石 (YAG: Ce) 或其相关的化合物^[8-9]。陶瓷类可分为透明陶瓷^[1, 10-12]、半透明陶瓷^[13]和复合陶瓷^[14-16]。透明陶瓷由于透过率较高, 在透过式照明中蓝光太集中, 光分布很不均匀, 导致“漏蓝”现象^[17-18]。而半透明陶瓷是在陶瓷内部留下不同的气孔率, 能调控光的发散性; 但由于其内部的气孔, 使用激光功率不能太大, 否则陶瓷片会在高功率激光的作用下因受热不均匀而导致开裂^[13]。YAG: Ce-Al₂O₃ 复合陶瓷虽可以实现不漏蓝与很高的致密度, 但是发光效率不够高^[17,19]。此外, 由于陶瓷类的合成温度都很高, 超过 1 500 °C, 因此能够承受较高的激光功率。但由于几乎所有用于激光照明的陶瓷都缺少红光发光, 导致其发光的显色指数较低, 远距离照明辨识度不高; 且发光色温高, 颜色偏蓝, 对人眼伤害大, 在室内照明或者特殊用途中的应用受限。基于此, 为了实现高功率与高显色指数的白光激光照明, 有研究人员提出将玻璃混合荧光粉的 PiG 薄膜 (Phosphors in glass film, PiGF) 烧结在蓝宝石衬底上的方案^[20-24], 这样既利用了蓝宝石的高热导率 (34 W/(m·K)@25 °C), 避免了 PiGF 被高功率激光打碎; 又同时使用黄绿色荧光粉和红色荧光粉, 使得白光激光照明显色指数得到大幅提高^[22]。例如, 厦门大学 Zheng 等^[20] 利用 YAG 黄绿荧光粉分别与橙红色 Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ (α -SiAlON) 和红色 (Sr, Ca) AlSiN₃: Eu²⁺ (SCASN) 荧光粉混合,

制备出 PiGF, 得到 CCT 为 5 478 K、CRI 为 70 和 CCT 为 5 649 K、CRI 为 74 的白光激光照明结果, 但仍存在显色指数不足 (< 90) 的问题。这可能是由于其烧结温度较高 (800 °C), 部分 α -SiAlON 和 SCASN 分解, 导致其显指不足。中国科学院宁波材料技术与工程研究所 Liu 等^[25] 通过使用玻璃与 CaAlSiN₃: Eu²⁺ (CASN)、Lu₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ (LuAG) 混合, 制备出 PiGF, 但其显色指数依旧不足, 最高仅为 88, 且色温高, 超过 7 000 K。中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 Wu 等^[22] 利用硅胶和 CASN 与 LuAG 复合形成薄膜, 制备出显指 CRI 可达 92 的薄膜材料, 但其 CCT 较低, 为 3 439 K。而目前具有高显指 (>90)、色温为 5 500 ~ 6 000 K 的冷白光激光照明还鲜有报道。

针对上述问题, 我们利用丝网印刷的方式将玻璃粉与黄绿色、红色荧光粉等原料印刷在蓝宝石片上, 在较低的烧结温度下获得了具有高显指 (>92)、冷白光 (5 500 ~ 6 000 K) 的 PiGF, 并详细地研究了不同玻璃粉/荧光粉比例、不同波段荧光粉 (535 nm/660 nm) 配比对所制备的 PiGF 在光谱、色温、显色指数、发光效率等方面的影响规律。

2 实 验

2.1 样品制备

本文所用玻璃原料主要成分为 3Al₂O₃-30SiO₂-10B₂O₃-48Bi₂O₃-4ZnO-4Na₂O-1Li₂O, 经 1 300 °C 烧结 2 h 后迅速倒入去离子水中, 形成玻璃大颗粒, 经干燥、研磨后, 制备出玻璃粉体。玻璃粉体形貌如图 1 (b) 中 SEM 插图所示, 其中值粒径 (D_{50}) 约为 9 μ m。

将玻璃粉体与发光波长为 550 nm 的 Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ (YAG) 或发光波长为 535 nm 的 Y₃(Al_{5-x}Ga_x)O₁₂: Ce³⁺ (YAGG) 黄绿荧光粉和 660 nm 的 CaAlSiN₃: Eu²⁺ (CASN) 红色荧光粉按一定比例混合后, 加入 30% 的粘结剂 (50% 乙酸乙酯, 20% 松油醇, 30% 乙基纤维素), 混合搅拌均匀, 形成混合物浆料。再采用丝网印刷的方式, 将混合物浆料刷在蓝宝石片上。然后将刷好膜的蓝宝石片放置于马弗炉中, 500 °C 烧结 30 min, 制备出 PiG 薄膜 (PiGF)。

2.2 样品表征

采用日本 Hitachi 的 SU3500 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察粉体和 PiGF 的断面形貌及粉

体分布等。使用 PANalytical 的 X'Pert³ Powder 型 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffraction, XRD) 对粉体和 PiGF 样品进行物相分析, 靶材为铜靶, X 射线放射源 $\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$, 测试时电压为 30 kV, 电流为 10 mA, 2θ 扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$, 步长为 0.013° 。采用英国爱丁堡 FLS1000 型荧光光谱仪对荧光粉体和 PiGF 进行荧光光谱和荧光量子产率 (Photoluminescence quantum yield, PLQY) 测试, 激发光源为氙灯, 测试温度均为室温。使用日立 U-3900H 型紫外/可见分光光度计测量了样品的透过率曲线。测量波长范围为 300 ~ 800 nm, 步长为 0.5 nm, 扫描速度为 600 nm/min。将所制备的 PiGF 与蓝光 455 nm 激光二极管进行透过式封装, 激光照射在样品表面的光斑面积约为 $0.8\ \text{mm}^2$, 并利用虹谱光电公司 HP8000 高精度光色测试系统进行激光照明性能测试。

3 结果与讨论

图 1(a) 是未做任何处理的蓝宝石片与未添加荧光粉时所制备玻璃薄膜的实物图, 两者均有很高的透过率。如图 1(b) 所示, 在未添加荧光粉时, 将玻璃粉和蓝宝石烧结成玻璃薄膜后, 平均膜厚约为 $16.3\ \mu\text{m}$, 膜与蓝宝石片连接紧密且气孔较少。从图 1(c) 中的透过率曲线可知, 蓝宝石片的透过率在 400 ~ 800 nm 几乎一致, 而烧结所得玻璃薄膜在 400 ~ 800 nm 相较蓝宝石片透过率只有略微降低。玻璃薄膜和蓝宝石在 400 nm 处的透过率分别为 82.2% 和 85.7%, 而在 800 nm 处的透过率分别为 83.7% 和 86.6%。从图 1(d) 的 XRD 中可以看到, 因蓝宝石片为单晶 ($\langle 0001 \rangle$ 晶向), 其峰位仅在一处出现; 而玻璃薄膜则表现出了玻璃的非晶宽峰。

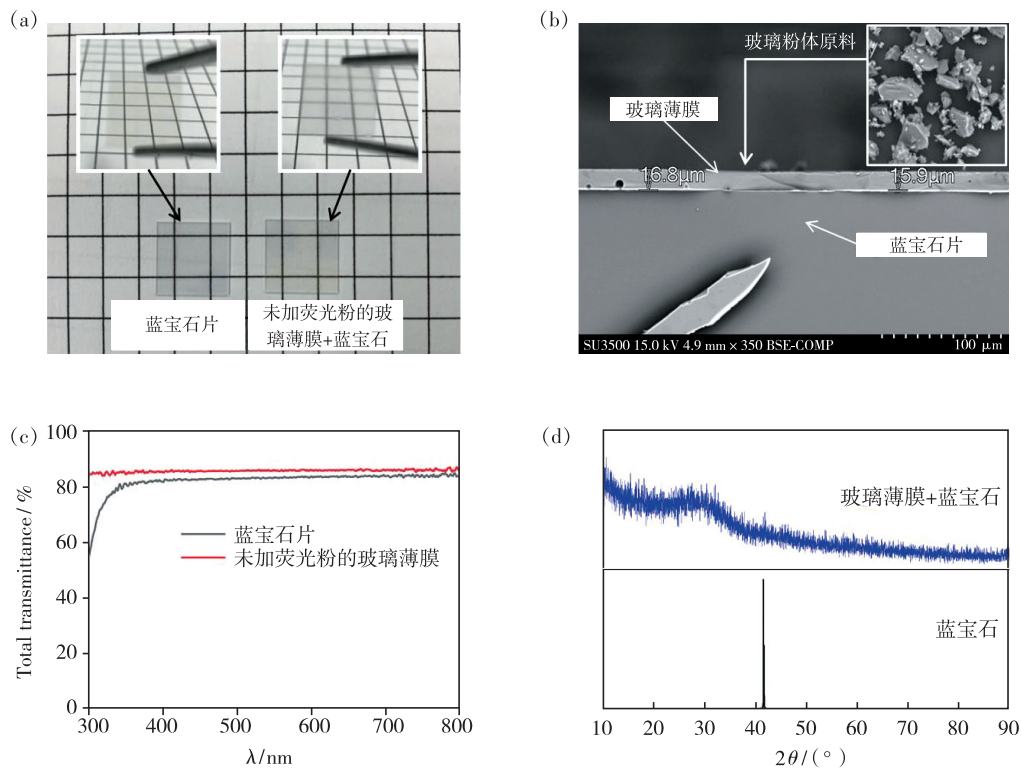


图 1 蓝宝石片与未添加荧光粉时所制备玻璃薄膜的实物图(a)、形貌 SEM(b)、透过率曲线(c)和 XRD 图谱(d)。

Fig. 1 Photographs(a), SEM images(b), transmittance curves(c) and XRD patterns(d) of sapphire wafer and the prepared glass film without phosphor.

加入不同量的黄绿色 YAG:Ce 荧光粉后所制备的 PiGF 结果如图 2 和 3 所示, 其实物图如图 3(a) 所示。图 2(a) 为所使用的 YAG:Ce 荧光粉, 其形貌为类球形, 中值粒径 D_{50} 为 $16\ \mu\text{m}$ 。PiGF 相关断面 SEM 如图 2(b) ~ (f) 所示。当玻璃粉:

YAG 荧光粉 (%) 比例为 1:2、1:3、1:4、1:5 和 1:6 时, 烧结所得的 PiGF 膜平均厚度分别约为 49.4, 43.9, 50.8, 54.2, 89.2 μm 。并且可以看出荧光玻璃薄膜层与蓝宝石片的粘结较为紧密, 但随着荧光粉含量的增多, 薄膜中所含气孔也增多。从

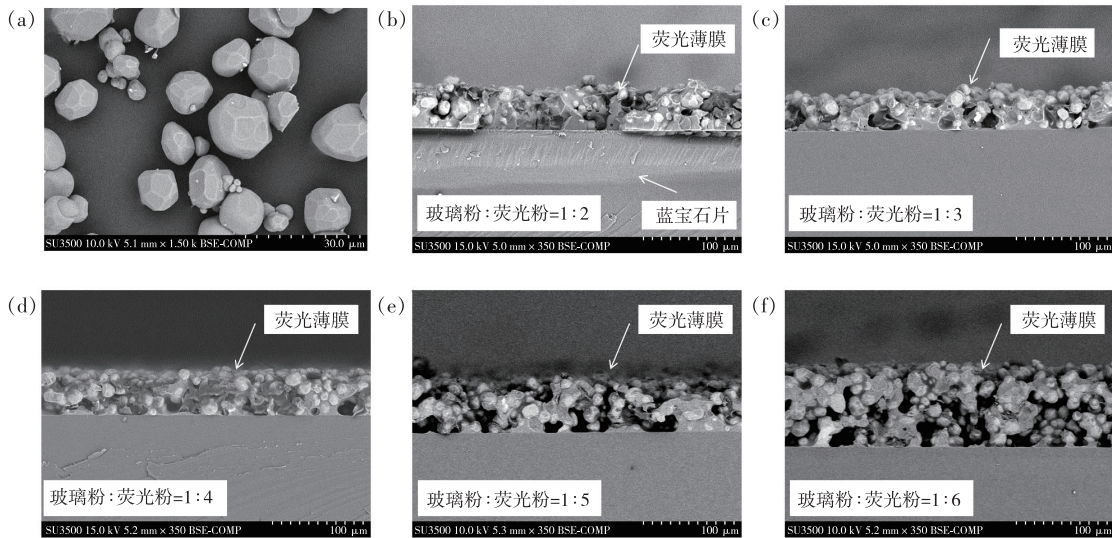


图 2 (a)所用 YAG 荧光粉 SEM 图;(b) ~ (f) 按不同玻璃粉: YAG 荧光粉质量比烧结所得 PiGF 的形貌 SEM。

Fig.2 SEM image of the YAG phosphor(a) and prepared PiGFs under different mass ratio of glass/YAG phosphor((b) - (f))

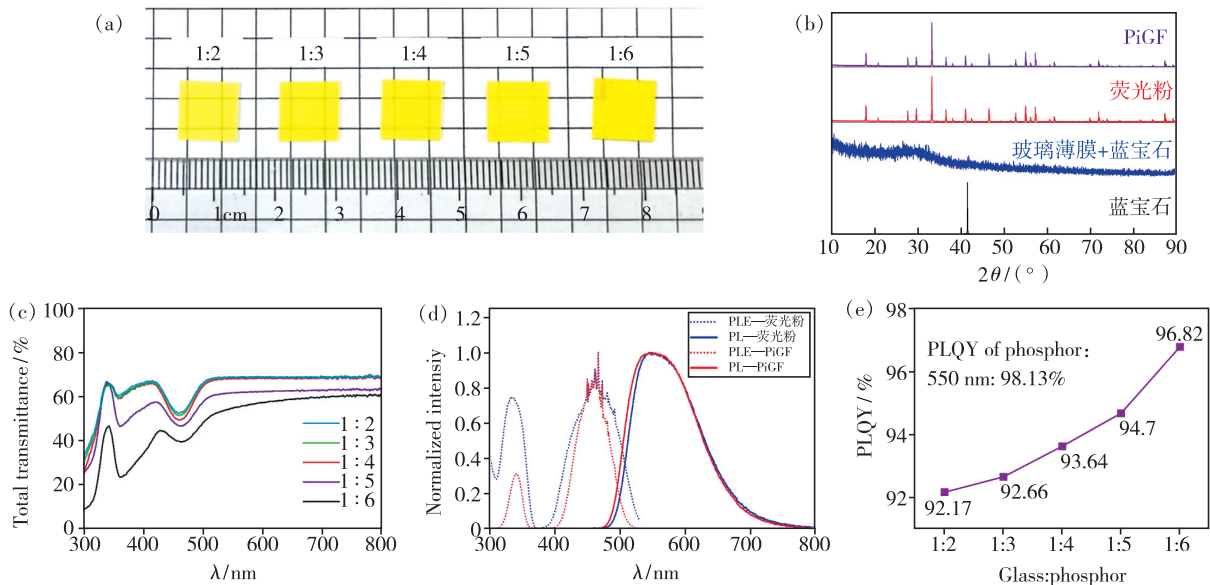


图 3 烧结所得 PiGF 的实物图(a)、XRD(b)、透过率曲线(c)、PLE(d)以及 PLQY 值(e)。

Fig.3 Photographs(a), XRD(b), transmittance curves(c), PLE & PL(h) and PLQY(e) of prepared PiGFs.

图 3(b)的 XRD 图谱中可以看到,采用不同玻璃粉: YAG 荧光粉的质量比例所制备的 PiGF, YAG 荧光粉的峰位(PDF#33-0040)与最终烧结而成的 PiGF 近乎一致,相较于烧结了玻璃薄膜的蓝宝石片以及单一的蓝宝石片,加入了荧光粉的 PiGF 不会表征出玻璃薄膜或蓝宝石的特征峰,而是直接表征所加入荧光粉的峰位。图 3(c)的透过率曲线在 365 nm 与 460 nm 附近的吸收对应于 YAG: Ce 荧光粉中 Ce^{3+} 离子的 4f-5d 的吸收^[26-27]。从透过率曲线中可以看出,随着荧光粉占比增加,在荧光粉和玻璃基质的吸收处,

透过率逐渐降低。PiGF 的 PLE 与 PL 如图 3(d)所示,其峰位和 YAG: Ce 荧光粉的峰位几乎保持不变,但是在 PiGF 中,PLE 半高宽减少,而 PL 变宽,详细原因还有待更多分析。PLQY 的结果如图 3(e)所示,随着荧光粉占比增加,其值从 92.17% 逐渐上升至 96.82%。

将所制备不同玻璃粉与荧光粉比例的 PiGF 进行激光照明测试,其结果如表 1 和图 4 所示。在 12.5 W 左右电功率下,所测量的不同玻璃粉/荧光粉样品的激光照明结果显示,随着荧光粉含

表 1 在 12.5 W 左右电功率下不同玻璃粉/荧光粉样品的激光照明详细测试结果

Tab.1 Detailed test results of the laser-driven EL of different glass/phosphor samples tested under an electric power of about 12.5 W

玻璃粉: 荧光粉 (%)	色温/ K	显色指数	1931 CIE 色坐标 (x,y)	光通量/ lm	电功率/ W	光电转化效率/ (lm · W ⁻¹)
1:2	12 315	75.2	(0.274 9, 0.270 2)	677.87	12.60	53.80
1:3	11 802	73.7	(0.275 5, 0.273 9)	692.66	12.68	54.63
1:4	9 985	74.5	(0.281 0, 0.288 0)	702.61	12.50	56.21
1:5	7 021	72.3	(0.304 8, 0.322 6)	713.43	12.44	57.35
1:6	4 779	64.6	(0.359 4, 0.417 4)	754.37	12.44	60.64

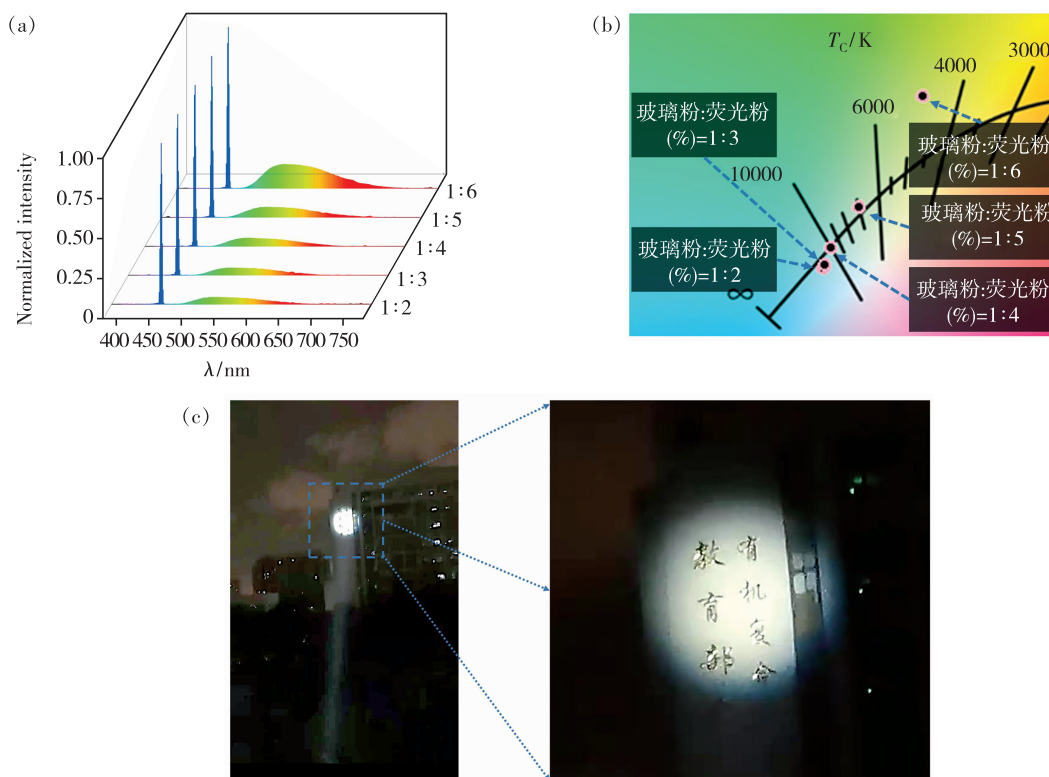


图 4 在 12.5 W 左右电功率下测得的不同玻璃粉/荧光粉质量比样品的激光照明光谱(a)及 1931 CIE 坐标图(b)、以及比例为 1:3 时室外激光照明手电效果图(手电照射距离为 150 m)(c)。

Fig.4 EL spectra (a) and the corresponding 1931 CIE coordinate diagram (b) of PiGF samples with different mass ratio of glass/YAG phosphor under the excitation of blue laser diodes with an electric power of about 12.5 W. (c) Lighting photographs of manufactured laser-driven flashlight when the ratio of glass/YAG is 1:3 (The flashlight irradiation distance is 150 m).

量的增加,色温从比例为 1:2 时的 12 000 K 左右降低至 1:6 时的 4 800 K 左右;光电转换效率也从 1:2 时 53.80 lm/W 提升至 1:6 时的 60.64 lm/W;其相应的激光照明光谱和 1931 CIE 色坐标如图 4(a)和 4(b)所示。随着荧光粉含量增加,黄绿光逐渐增多,其色坐标也从冷白光区域逐渐移动至黄绿色光区域。图 4(c)展示了玻璃粉与 YAG 荧光粉质量比为 1:3 时,在室外距离手电出光处

150 m 外的激光照明手电效果图,可以观察到,远处的白光光斑也能很好地聚集,并照射出清晰的文字图案。该结果显示,所制备的 PiG 在白光激光照明手电中具有很好的应用前景。

在不同电功率下,不同玻璃/YAG 荧光粉配比的光效变化如图 5(a)所示,可以看出,随着电功率从 2 W 左右上升至 12.5 W 左右,所有玻璃和荧光粉不同比例制备的 PiGF 均呈现出光电转

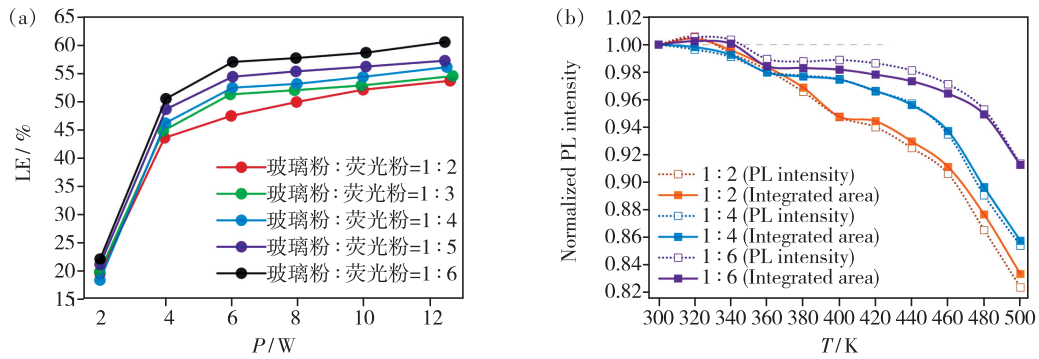


图 5 不同电功率下,不同玻璃粉/YAG 荧光粉配比的光效走势图(a)与变温发光强度(b)。

Fig. 5 Luminous effect change diagram of different glass powder/phosphor ratios under different electric power(a) and different PL intensity under variable temperature(b)

换效率提高的趋势。玻璃与 YAG 荧光粉配比为 1:2、1:4 和 1:6 时,不同温度下的发光强度如图 5(b)所示,随着荧光粉含量的增多, PiGF 的热猝灭逐渐减弱。当玻璃与 YAG 荧光粉配比为 1:6 时,测试温度为 500 K 时的发光强度和亮度分别为常温(300 K)下的 91.37% 和 91.28%,仅下降 8%~9%,展示出该 PiGF 非常优异的热稳定性。

在上文制备荧光薄膜的步骤基础上,采用玻

璃粉:YAG 荧光粉(%)=1:4 的条件,并将添加的 YAG:Ce 荧光粉改为发光波长为 535 nm 的 $Y_3(Al_{5-x}Ga_x)O_{12}:Ce^{3+}$ (YGaG) 黄绿荧光粉和 660 nm 的 $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ (CASN) 红色荧光粉的组合,然后按不同发光波段荧光粉质量比制备了 PiGF,由此观察色温、显指、发光效率等性能的变化。图 6(a)、(b) 分别展示了 535 nm 和 660 nm 荧光粉的 SEM 形貌,535 nm 荧光粉为类球形形

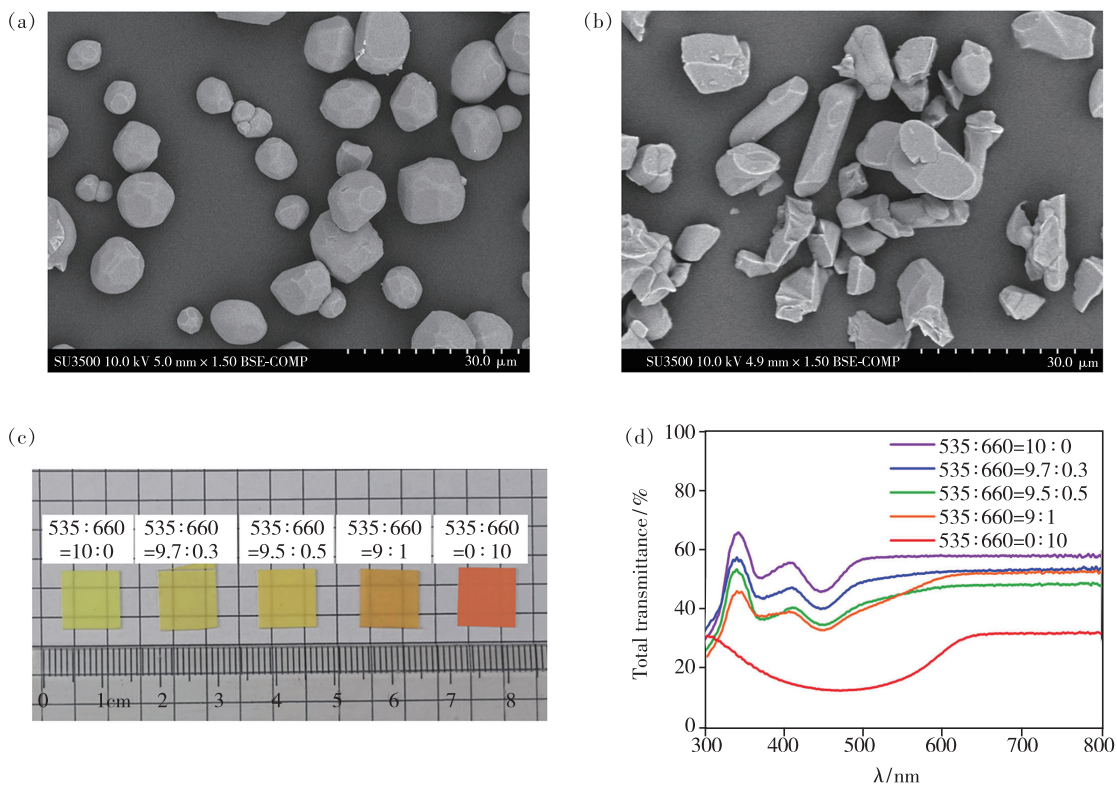


图 6 发光波长为 535 nm(a) 和 660 nm(b) 荧光粉的 SEM 形貌图;不同配比荧光粉所制备的 PiGF 实物图(c) 和相应的透过率曲线(d)。

Fig. 6 SEM images of phosphors with emission peak of 535 nm(a) and 660 nm(b). Photographs of PiGFs prepared with different proportion of phosphors(c) and the corresponding transmittance curves(d).

貌, 中值粒径 D_{50} 为 $12\ \mu\text{m}$; $660\ \text{nm}$ 荧光粉呈现为片状和棒状形貌, 中值粒径为 $13\ \mu\text{m}$ 。

图 6(c) 实物图为 $535\ \text{nm}$ 与 $660\ \text{nm}$ 荧光粉质量比分别为 $10:0$ 、 $9.7:0.3$ 、 $9.5:0.5$ 、 $9:1$ 、 $0:10$ 时所制备的 PiGF, 可观察到在加入的 $660\ \text{nm}$ 荧光粉占比逐渐提高后, 所制得的 PiGF 颜色逐渐由黄绿色变为黄色, 最后趋向橙红色和红色。通过图 6(d) 所示透过率曲线可观察到, 随着 $660\ \text{nm}$ 荧光粉的加入, PiGF 透过率逐渐下降。并且由于 $660\ \text{nm}$ 荧光粉为宽带吸收, 因而, 在 $350\sim 500\ \text{nm}$ 的吸收峰随着 $660\ \text{nm}$ 荧光粉的加入逐渐宽化。该结果也说明红色荧光粉能与玻璃粉混合烧结,

成功制备出红光 PiGF。

当激光所接 $12.5\ \text{W}$ 左右的电功率时, 其测试结果如图 7(a) 和表 2 所示。随着 $660\ \text{nm}$ 红色荧光粉占比的逐步增加, 红光发光面积逐步增大, 从 $10:0$ 时的 13% 逐步上升到 $9:1$ 时的 34.3% , 再到 $0:10$ 时的 91.5% ; CCT 从 $9\ 400\ \text{K}$ 左右逐步降低到 $9:1$ 时的 $5\ 500\ \text{K}$ 左右, 再到 $0:10$ 时的 $1\ 000\ \text{K}$ 附近, 而 CRI 也逐步从 $10:0$ 时的 70 左右提升至 $9:1$ 时的 92 左右; 光电转化效率则由 $10:0$ 的 $59.31\ \text{lm/W}$ 降到 $9:1$ 时的 $38.28\ \text{lm/W}$ 。图 7(b) 为不同荧光粉配比 PiGF 在不同电功率下所对应的 $1913\ \text{CIE}$ 色坐标与激光照明效果图, 可以很明

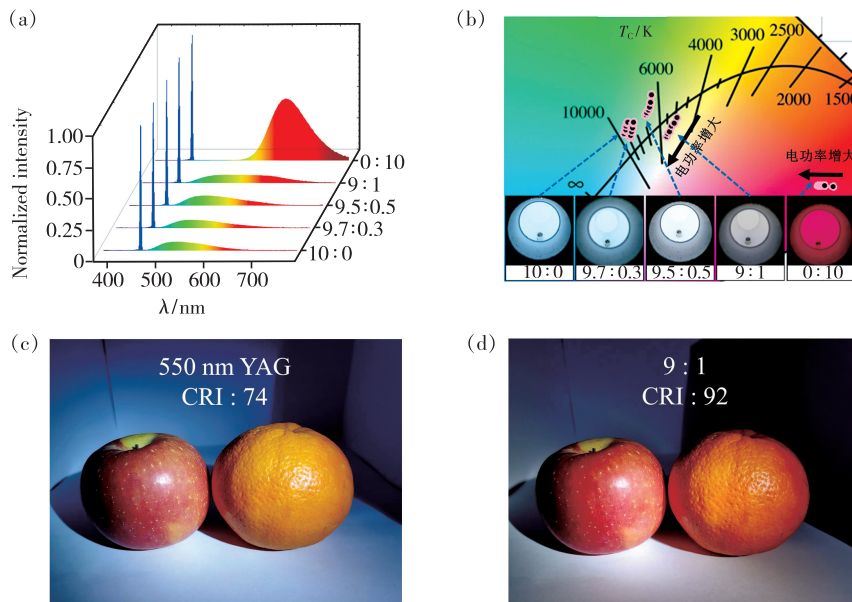


图 7 在 $12.5\ \text{W}$ 左右电功率下, 测得的不同 $535/660\ \text{nm}$ (%) 荧光粉配比 PiGF 的激光照明光谱 (a) 及相对应的 $1913\ \text{CIE}$ 色坐标和激光照明效果图 (b); 只添加 YAG 荧光粉 (c) 和使用混合荧光粉 (d) 的室内白光激光照明效果对比图。

Fig. 7 EL spectra (a) and the corresponding $1913\ \text{CIE}$ coordinate diagram (b) of PiGF samples with different mass ratio of $535\ \text{nm}$ and $660\ \text{nm}$ phosphors with an electric power of about $12.5\ \text{W}$. Comparison of photographs under white laser-driven lighting with only using YAG phosphor (c) and using mixed phosphor (d).

表 2 在 $12.5\ \text{W}$ 左右电功率下不同荧光粉比例样品的激光照明详细测试结果

Tab. 2 Detailed results of the laser-driven EL of samples with different phosphor contents tested under the electric power of about $12.5\ \text{W}$

535 nm/660 nm (%) (wt)	色温/ K	显指	色坐标 (x, y)	光通量/ lm	电功率/ W	光电转化效率/ ($\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$)
10:0	9 413	69.8	(0.271 4, 0.320 1)	742.575	12.52	59.31
9.7:0.3	8 808	76.8	(0.281 0, 0.315 1)	642.77	12.44	51.67
9.5:0.5	6 852	78.4	(0.303 2, 0.346 6)	628.19	12.60	49.86
9:1	5 529	92	(0.331 7, 0.316 5)	483.07	12.62	38.28
0:10	1 017	40.8	(0.545 5, 0.247 2)	82.45	12.60	6.54

显地观察到,随着红色荧光粉加入量的增多,色坐标基本是朝向色温低、红色区域方向移动;从其激光照明效果图(图7(b)中插图)也可以明显看出发光颜色从偏蓝光向白光、再到红光的变化趋势。

不同激光电功率下测试的激光照明结果如图8所示。不添加红色荧光粉的 PiGF 有着最高的发光效率,可达 59.31 lm/W。在同时添加 535 nm 和 660 nm 的荧光粉后,不同激光电功率下,随着 660 nm 荧光粉含量的增多,均存在色温降低、显

色指数上升的情况。在 2 ~ 12.5 W 左右的电功率下,光电转换效率基本上是随着 660 nm 荧光粉含量的增多而降低。而随着激光电功率的提高, PiGF 的 CCT 上升, CRI 上升,光电转化效率也上升。这是由于激光的电功率越大,产生的蓝光激光强度增加,吸收蓝光和转换成的黄绿光越多,未被吸收的蓝光也越多所引起的。其 PLQY 如图8(d)所示,可观察到,随着 660 nm 荧光粉含量的增多,其 PLQY 也逐渐降低。

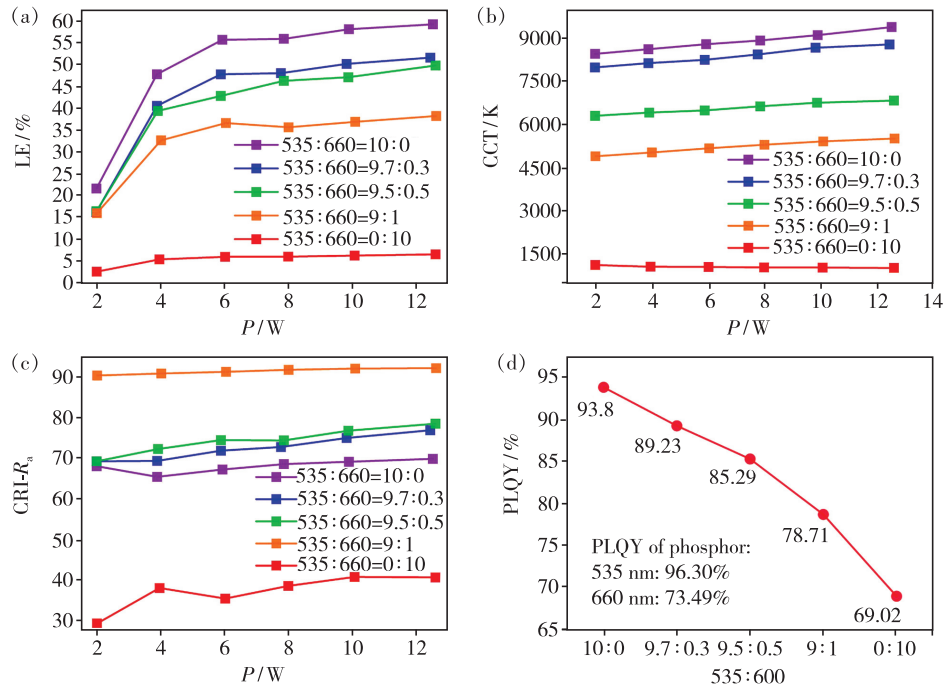


图8 不同功率下,不同 535 nm 和 660 nm 粉体配比下 PiGF 的光效、CCT、CRI 变化图((a) ~ (c)) 和相对应 PiGF 的 PLQY 值(d)。

Fig. 8 (a) - (c) LE, CCT and CRI change diagrams of PiGFs under different electric power and different ratios of 535 nm and 660 nm phosphors. (d) Relative PLQY value of PiGFs.

从图7可发现,535:660(%)=9:1的 PiGF,绿光发射部分(~39%)基本等同红光发射部分(33%~34%),整体光谱半高宽有效增大。同时 CIE 色坐标靠近黑体辐射线中心部分,已经非常接近于自然白光。在激光电功率为 12.5 W 时, PiGF 的色温为 5 500 K 左右,显指达 92 左右,成功得到了高显指白光激光照明的 PiGF。图7(c)、(d)分别展示了上文中只使用 550 nm 波长 YAG 荧光粉和同时使用 535, 660 nm 混合荧光粉的 PiGF 室内白光激光照明效果图,能明显观察到两者在照明成像上有着较大的差别。使用混合荧光粉后,使得 CRI 从 74 显著提升至 92,图片中水果的颜色也呈现出更加细腻、饱满的色彩,使其显得

更加新鲜、更接近真实色彩。

4 结 论

本文将玻璃粉和荧光粉相结合,通过丝网印刷法将浆料涂刮在蓝宝石片上,加热至 500 °C 制备出 PiGF,在对其中不同玻璃粉/荧光粉粉体比例、不同波段荧光粉配比分析后得到以下结果:

- (1)随着 PiGF 中荧光粉含量占比的增加,色温降低,光电效率提高,热稳定性也提高。
- (2)通过改变黄绿色荧光粉和红色荧光粉的配比制得的 PiGF,发现随着红色荧光粉比例的增大,CCT、CRI 也增加,同时光电转换效率降低。
- (3)所制得的 PiGF 随电功率在 2 ~ 12.5 W

内提高, CCT 上升, CRI 上升, 光电转化效率上升。

(4) 当玻璃粉: 荧光粉质量比为 1: 4、535 nm 与 660 nm 荧光粉质量比为 9: 1、激光电功率为 12.5 W 时, 可实现高显指白光激光照明, 其 CRI 可达到 92, CCT 值为 5 500 K, 发射光覆盖 460 ~ 740 nm, 红光部分和绿光部分发射峰几乎持平, 所

得的色坐标已接近自然白光, 表明成功制备出了高显指白光 PiGF。

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.20210138>。

参 考 文 献:

- [1] YAO Q, HU P, SUN P, *et al.* YAG: Ce³⁺ transparent ceramic phosphors brighten the next-generation laser-driven lighting [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(19): 1907888-1-7.
- [2] WIERERJR J J, 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.
- [3] 喻彬, 周世斌. 亮眼、节能的激光灯——激光照明技术简介 [J]. *中国照明电器*, 2017(7): 36-39.
YU B, ZHOU S B. Brisk and energy saving laser lighting——introduction of laser-lighting [J]. *China Light Lighting*, 2017(7): 36-39. (in Chinese)
- [4] PENG Y, MOU Y, SUN Q L, *et al.* Facile fabrication of heat-conducting phosphor-in-glass with dual-sapphire plates for laser-driven white lighting [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 790: 744-749.
- [5] XU J, WANG J, GONG Y X, *et al.* Investigation of an LuAG: Ce translucent ceramic synthesized *via* spark plasma sintering: towards a facile synthetic route, robust thermal performance, and high-power solid state laser lighting [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, 38(1): 343-347.
- [6] KIM J S, KWON O H, JANG J W, *et al.* Long-term stable, low-temperature remote silicate phosphor thick films printed on a glass substrate [J]. *ACS Comb. Sci.*, 2015, 17(4): 234-238.
- [7] 朱宁. 白光激光照明对荧光材料的要求 [J]. *照明工程学报*, 2018, 29(3): 58-61.
ZHU N. Requirements identification on phosphor materials to laser illumination systems [J]. *China Illumin. Eng. J.*, 2018, 29(3): 58-61. (in Chinese)
- [8] YUAN R, HUANG M, ZHENG F, *et al.* Rapid, convenient and low-energy preparation of spherical rare earth doped YAG phosphors by a laser sintering method [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(42): 13070-13079.
- [9] ZHANG Y J, ZHANG Z L, LIU X D, *et al.* A high quantum efficiency CaAlSiN₃: Eu²⁺ phosphor-in-glass with excellent optical performance for white light-emitting diodes and blue laser diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 401: 125983.
- [10] LIU S, SUN P, LIU Y F, *et al.* Warm white light with a high color-rendering index from a single Gd₃Al₄GaO₁₂: Ce³⁺ transparent ceramic for high-power LEDs and LDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(2): 2130-2139.
- [11] HUA H, FENG S W, OUYANG Z Y, *et al.* YAGG: Ce transparent ceramics with high luminous efficiency for solid-state lighting application [J]. *J. Adv. Ceram.*, 2019, 8(3): 389-398.
- [12] LING J R, ZHOU Y F, XU W T, *et al.* Red-emitting YAG: Ce, Mn transparent ceramics for warm WLEDs application [J]. *J. Adv. Ceram.*, 2020, 9(1): 45-54.
- [13] 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.
- [14] LIU Z H, LI S X, HUANG Y H, *et al.* Composite ceramic with high saturation input powder in solid-state laser lighting: microstructure, properties, and luminous emittances [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(16): 20232-20238.
- [15] LIU X, QIAN X L, HU Z W, *et al.* Al₂O₃-Ce: GdYAG composite ceramic phosphors for high-power white light-emitting-diode applications [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, 39(6): 2149-2154.
- [16] ZHAO H Y, LI Z, ZHANG M W, *et al.* High-performance Al₂O₃-YAG: Ce composite ceramic phosphors for miniaturization of high-brightness white light-emitting diodes [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(1): 653-662.
- [17] XU J, YANG Y, GUO Z Q, *et al.* Comparative study of Al₂O₃-YAG: Ce composite ceramic and single crystal YAG: Ce phosphors for high-power laser lighting [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(11): 17923-17928.

- [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] 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.
- [20] 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.
- [21] WEI R, WANG L, ZHENG P, *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.
- [22] WU H J, HAO Z D, PAN G H, *et al.* Phosphor- SiO_2 composite films suitable for white laser lighting with excellent color rendering [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, 40(6):2439-2444.
- [23] XU J, YANG Y, GUO Z Q, *et al.* Design of a $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ /glass composite film: facile synthesis, high saturation-threshold and application in high-power laser lighting [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, 40(13):4704-4708.
- [24] 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.
- [25] LIU Z H, HU P, JIANG H J, *et al.* $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}/\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ phosphor-in-glass film with high luminous efficiency and CRI for laser diode lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(10):3522-3530.
- [26] XIA Z G, MEIJERINK A. Ce^{3+} -doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(1):275-299.
- [27] GRINBERG M, SIKORSKA A, KACZMAREK S. Photoacoustic spectroscopy of YAG crystals doped with Ce [J]. *J. Alloys Compd.*, 2000, 300-301:158-164.



袁瑞(1994 -),男,四川成都人,硕士,2021年于上海大学获得硕士学位,主要从事激光照明/显示、高功率LED照明相关材料的研究与器件开发(包括陶瓷、玻璃、薄膜材料及其相关器件)的研究。

E-mail: yr_roger@163.com



张志军(1982 -),男,安徽绩溪人,博士,教授,2009年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事无机光功能材料与器件的制备及应用的研究。

E-mail: zhangzhijun@shu.edu.cn