



$\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光玻璃陶瓷及其在高功率固态照明中的应用

岳相铭, 林航, 林世盛, 程遥, 徐桔, 王元生

引用本文:

岳相铭, 林航, 林世盛, 等. $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光玻璃陶瓷及其在高功率固态照明中的应用[J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1529–1537.

YUE Xiang-ming, LIN Hang, LIN Shi-sheng, et al. $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ Luminescent Glass Ceramics Applicable to High-power Solid-state Lighting[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(12): 1529–1537.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200232>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于荧光玻璃的高效LED白光技术

High-efficiency Technology of LED White Light Based on Phosphor Glass

发光学报. 2016, 37(6): 637–643 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163706.0637>

紫色发光二极管激发下钐掺杂的重金属硅酸盐玻璃的辐射通量与光通量

Radiant and Luminous Fluxes of Sm³⁺ Doped Heavy Metal Silicate Glass under The Excitation of Violet Light Emitting Diode

发光学报. 2013, 34(1): 49–53 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133401.0049>

Ho³⁺/Yb³⁺共掺氟氧化物玻璃陶瓷的上转换发光特性

Up-conversion Luminescence Properties of Ho³⁺/Yb³⁺ Co-doped Glass Ceramic

发光学报. 2019, 40(7): 857–864 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194007.0857>

发光层位置对白光有机发光二极管的影响

Influence of Light-emitting Layer Position on White Organic Light-emitting Diodes

发光学报. 2015(7): 821–828 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153607.0821>

LEDs用K₂Sr₄(BO₃)₃:Eu²⁺+荧光粉的发光性质

Luminescence Properties of K₂Sr₄(BO₃)₃:Eu²⁺ for Light-emitting Diodes

发光学报. 2014(12): 1432–1436 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143512.1432>

文章编号: 1000-7032(2020)12-1529-09

La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺ 荧光玻璃陶瓷及其在 高功率固态照明中的应用

岳相铭^{1,2,3}, 林 航^{1,2,3*}, 林世盛^{2,3}, 程 遥^{2,3}, 徐 桔^{2,3}, 王元生^{1,2,3*}

(1. 福州大学 化学学院, 福建 福州 350108;

2. 中国科学院 福建物质结构研究所, 中国科学院功能纳米结构设计与组装重点实验室, 福建 福州 350002;

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: 面向市场对高功率照明的强烈需求,兼具优良光学和热/化学稳定性的全无机荧光玻璃陶瓷正蓬勃发展。本文基于低温共烧技术制备了一种镶嵌 La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺ (LSN:Ce) 荧光粉的硅基氮化物玻璃陶瓷荧光转换材料。研究表明,共烧时玻璃组分对 LSN:Ce 荧光粉侵蚀作用较小,荧光粉结构未受明显破坏,因而其荧光特性基本得以保持——量子效率为 79%,150 °C 下荧光积分强度仅下降 ~14%。构建的高功率白光 LED 光源在 350 mA 电流驱动下,光效为 54.8 lm/W,色温为 5 712 K,显指为 70.1,色坐标为(0.328 0,0.369 0)。构建的激光照明光源在 0.8 W 蓝光激光激发下,光通量为 118.48 lm,色温为 7 427 K,显指为 56.2,色坐标为(0.298 2,0.322 6)。我们推断,在高功率蓝光激光激发时,LSN:Ce 荧光玻璃陶瓷中发生了热饱和与光饱和现象。经进一步的材料组分、制备工艺以及器件结构优化,LSN:Ce 荧光玻璃陶瓷可望应用于高功率照明领域,如汽车大灯和探照灯等。

关键词: 玻璃陶瓷; 白光; 发光二极管; 激光照明

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20200232

La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺ Luminescent Glass Ceramics Applicable to High-power Solid-state Lighting

YUE Xiang-ming^{1,2,3}, LIN Hang^{1,2,3*}, LIN Shi-sheng^{2,3}, CHENG Yao^{2,3}, XU Ju^{2,3}, WANG Yuan-sheng^{1,2,3*}

(1. School of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. CAS Key Laboratory of Design and Assembly of Functional Nanostructures,

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

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

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

Abstract: Towards the strong market demand for high power lightings, the all-inorganic fluorescent glass ceramics with excellent optical property and thermal/chemical stability are booming. In this work, a silicon-based nitride glass ceramic fluorescent conversion material embedded with La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺ (LSN:Ce) phosphor was prepared based on a low temperature co-sintering method. It was demonstrated that LSN:Ce phosphor was less corroded by glass components during co-sintering, with its structure showing no obvious change, and so, good luminescent properties were retained with quantum efficiency of 79% and fluorescence integral intensity decreased only by ~14% at 150 °C.

收稿日期: 2020-08-03; 修订日期: 2020-08-25

基金项目: 国家自然科学基金(11774346,51972303,51872288); 中科院海西院春苗人才(CMZX-2017-002)资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China(11774346,51972303,51872288); Chunmiao Project of The Haixi Institute of The Chinese Academy of Sciences(CMZX-2017-002)

The fabricated high-power white LED lighting source yields luminous efficacy of 54.8 lm/W, CCT of 5 712 K, CRI of 70.1, and chromaticity coordinate of (0.328 0, 0.369 0), upon 350 mA current driven. The constructed laser lighting source yields luminous flux of 118.48 lm, CCT of 7427 K, CRI of 56.2, and chromaticity coordinate of (0.298 2, 0.322 6), under 0.8 W excitation power. It was speculated that the thermal and light saturation phenomena occur in LSN: Ce fluorescent glass ceramics upon high-power blue laser excitation. After further optimization of material composition, preparation process, and device structure, LSN: Ce fluorescent glass ceramics are expected to be applicable to high-power lighting fields, such as automobile headlights and searchlights, and so on.

Key words: glass ceramics; white light; light emitting diode; laser lighting

1 引 言

近年来,高功率固态照明光源在照明细分市场中所占份额日益增加。其实现方案有两个:发光二极管(Light-emitting diode, LED)芯片集成和激光二极管(Laser diode, LD)驱动的激光照明。众所周知,LED光源具有环境友好、效率高、寿命长、可靠性高等优点,已广泛应用于照明和背光显示领域^[1-4]。但是,单芯片LED的输入功率难以达到1 W以上,且随着输入功率的增加,存在严重的“效率骤降”现象^[5-6]。为了满足高功率照明高亮度的要求,不得不采用多LED芯片集成的方式,而这势必会带来稳定性降低、光效牺牲、灯具设计复杂等一系列问题。2005年,日亚公司提出了高亮度白光照明的新方案——采用蓝光LD作为黄色荧光粉的激发源,基于远程激发方式获得新一代激光驱动白光照明光源^[7]。蓝光LD不存在效率骤降现象,在高输入功率密度下的能效远优于蓝光LED,且单位芯片面积上光产额更高,使用寿命更长;由其构建的白光光源出光方向性好、结构更紧凑,特别适合于高亮度定向光源(如探照灯、汽车远光灯等)^[8-11]。但必须指出,目前激光照明白光光源(白光LD)的价格还远高于白光LED。

无论是LED还是LD光源,实现白光发射均基于“蓝光芯片+黄色荧光粉”的策略,即荧光粉将蓝光激发光转换为黄光,与未被吸收的蓝光复合生成白光。按照传统的封装方式,黄色荧光粉分散在环氧树脂或硅胶中,而后直接涂覆于蓝光芯片表面。这一封装方式显然不适用于高功率照明光源,其原因在于:芯片工作时产生高温环境,长期使用将引起有机封装材料老化和黄化,导致

光源光衰和色漂移,从而显著降低白光质量^[12-13]。为了解决这一问题,研究者力图采用全无机荧光块材作为光转换材料,包括单晶、陶瓷和玻璃陶瓷。这些材料中,玻璃陶瓷的制造成本低廉,且合成简便;最重要的是,通过低温共烧,可将多种发光颜色荧光粉与玻璃基质复合,因而在光谱的“宽幅”可调性方面具有优势^[14-16]。

荧光玻璃陶瓷的发光性能取决于镶嵌的荧光粉,抗热性则源于玻璃紧密的网络结构。为了迎合高功率照明对荧光转换材料的严格要求,玻璃陶瓷设计应考虑以下两个方面:一方面,荧光粉须具有优异的抗热猝灭性能。因此,具有较强结构刚性的氮化物荧光粉是非常理想的选择^[8,17]。在种类繁多的氮化物荧光粉中, $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ (LSN: Ce)黄色荧光粉尤为引人注目,其量子效率高(>80%),发光带宽大(半高宽~120 nm),热稳定性好(200 °C下其发光强度可保持室温发射强度的~95%);特别是其光谱中相当的橙红光成分可显著改善所构建白光光源的色温和显指^[18]。另一方面,玻璃基体优选富Si组分,这是因为硅氧四面体构成的玻璃网络结构刚性大,在高热辐射环境下,玻璃结构不易弛豫;而且,据文献报道,Si基玻璃对荧光粉的热侵蚀作用较小,低温共烧后荧光粉的荧光性能可基本保持^[19]。2018年,解荣军团队首次报道了一种LSN: Ce玻璃陶瓷基复合材料,LSN: Ce以PIG(Phosphor-in-glass)薄膜形式承载于双面蒸镀光子晶体膜的蓝宝石基板上^[17]。该结构设计的优点在于,便于实现热场与光场调控,从而获得高发光饱和阈值、高亮度激光照明;但不足之处在于,材料成本昂贵,而且由于制备过程中使用有机浆料粘结LSN: Ce荧光粉和低熔点玻璃粉,烧结时容易在PIG薄膜

内残留大量气孔,形成光散射中心。

本文将 LSN:Ce 荧光粉和低熔点硅硼酸盐玻璃粉压片后进行共烧结,形成 LSN:Ce 荧光玻璃陶瓷块材;基于这一技术路线,材料成本低廉;并且结构致密,气孔少,光散射小。我们评估了该材料在高功率 LED 和 LD 照明光源中的应用潜力:其适用于高功率 LED 照明;而对于激光照明,由于受制于玻璃基体热导率不高 ($< 1 \text{ W/mK}$),与 LSN:Ce PIG 薄膜相比^[17],其发光饱和阈值较低,白光发射亮度也不够高。

2 实 验

2.1 样品制备

采用熔体急冷法制备了组分为 $30\text{SiO}_2\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}25\text{ZnO}\text{-}15\text{K}_2\text{O}\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ (%) 的前驱玻璃。将 SiO_2 (A. R.)、 H_3BO_3 (A. R.)、 ZnO (A. R.)、 K_2CO_3 (A. R.)、 Al_2O_3 (A. R.) 等原料按化学计量比称量,总质量约 20 g。而后,将原料在玛瑙研钵中研磨混合均匀,装入刚玉坩埚,于 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 电阻炉中保温 1 h,使之熔融。将熔体倒入水中急冷得到前驱玻璃。前驱玻璃敲碎后,于行星球磨机中球磨得到粒径均匀的玻璃粉末;随后,加入相对于玻璃粉末总质量 3% 的 LSN:Ce 荧光粉(北京有研新材料),进一步球磨使之混合均匀。将混匀的粉体置于压片模具中,于液压机 20 MPa 压力下压成圆柱型胚体,置于 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 30 min 烧结成型,于 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火消除内应力后,制得 LSN:Ce 荧光玻璃陶瓷块体。最后,将块体圆锭切片、抛光,得到一定厚度的玻璃陶瓷荧光片,将其与蓝光 LED 或蓝光 LD 耦合、封装,测试器件发光性能。

2.2 样品表征

采用 X 射线粉末衍射仪 (Rigaku, Miniflex600, Cu $\text{K}\alpha$) 分析物相。采用紫外-可见分光光度计 (PerkinElmer Lambda 365) 测试前驱玻璃的透过谱。使用配有 X 射线能谱仪 (EDS) 的扫描电子显微镜 (SEM, JEOL, JSM-7600F) 进行显微形貌观察与组成分析。利用配备氙灯和 375 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)。利用配备直径 50 cm 积分球的白光 LED 综合测试系统 (HAAS-2000, Everfine

Photo-E-Info Co. Ltd.) 测量白光 LED 的光色度参数,如光效 (Luminous efficacy, LE)、色温 (Correlated color temperature, CCT)、显色指数 (Color rendering index, CRI) 和色坐标 (Chromaticity coordinate) 等。利用自主搭建的激光照明测试系统测量蓝光激光激发下的光色度参数。该测试系统包含直径 10 cm 的定制积分球、20 W 蓝光激光器 (宁波远明光电, LSR455CP-20W) 和光纤光谱仪 (海洋光学, QEpro)。样品表面温度由红外热像仪 (TIS75, Fluke) 测量。

3 结果与讨论

3.1 结构分析

根据透过谱分析(图 1),前驱玻璃在可见光范围内具有 75% 以上的高透过率,可预见对 LED/LD 芯片的蓝光以及荧光粉受激发射的橙黄光无明显光吸收。玻璃基质的可见光高透明性是荧光微晶玻璃具有良好光学性能的前提。

前驱玻璃、LSN:Ce 荧光粉和 LSN:Ce PIG 的 XRD 测试结果如图 2 所示。前驱玻璃样品的 XRD

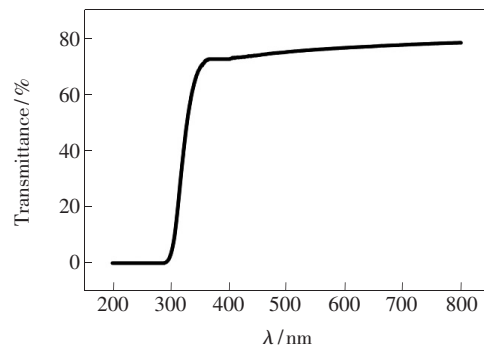


图 1 前驱玻璃的透过谱

Fig. 1 Transmittance spectrum of the precursor glass

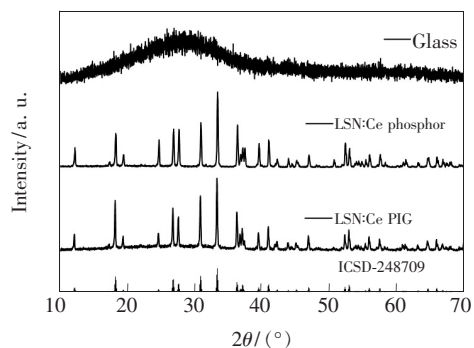


图 2 前驱玻璃、LSN:Ce 荧光粉、和 LSN:Ce PIG 的 XRD 图谱。

Fig. 2 XRD patterns of precursor glass, LSN:Ce phosphor and LSN:Ce PIG.

图谱显示了玻璃特有的无定形峰结构。在 LSN: Ce PIG 样品的 XRD 图谱中,可同时观察到玻璃的无定形峰和 LSN: Ce 的晶体衍射峰 (ICSD-248709);此外,未发现杂相信号。上述结果表明,经低温共烧后,LSN: Ce 荧光粉与前驱玻璃基体已成功复合。

为了进一步观察 LSN: Ce 玻璃陶瓷的微观结构,对样品的断面进行了 SEM 和 EDS 分析,如图 3 所示。可以清晰地看到,LSN: Ce 荧光粉颗粒均匀嵌入玻璃基质中,且其尺寸、形状与初始荧光粉相比无明显差别。该结果表明,荧光粉在低温共烧过程中受玻璃组分的热侵蚀作用较小,其荧光特性可望得以保持。同时,样品中仅观察到数量较少的气泡。根据米氏散射理论,气泡是可见光的散射中心,因而较低的气泡含量有助于获得更高的光提取效率。根据 EDS 面扫分析,LSN: Ce 的特征元素 La、Si 和 N 主要富集于荧光粉颗粒区域,而来自于玻璃基质的特征元素 Al、K、O 则分布在荧光粉颗粒周围。该结果可以佐证玻璃基质中镶嵌 LSN: Ce 荧光粉的微观结构。鉴于荧光颗粒与玻璃基质之间界限清晰,可推断彼此之间没有发生化学反应,荧光粉结构并未发生破坏。

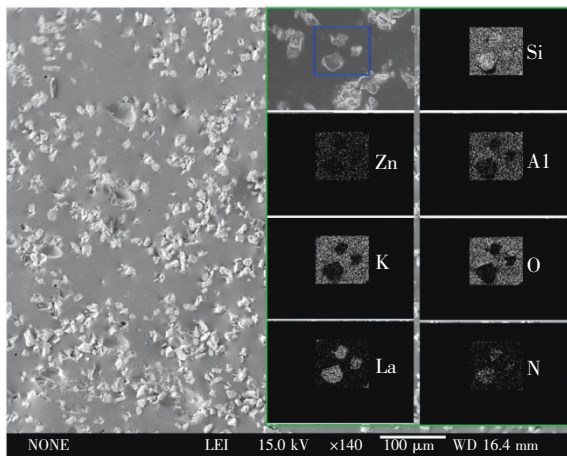


图 3 LSN: Ce PIG 的 SEM 照片,插图为 EDS 面扫分析结果。

Fig. 3 SEM observation on the LSN: Ce PIG, the inset shows the EDS mapping results.

3.2 光谱性能分析

LSN: Ce 荧光粉的稳态荧光光谱测试结果如图 4(a) 所示,其光谱特征与文献报道中基本一致。450 nm 蓝光激发下,发射光谱位于 535 nm

和 580 nm 的两个发射峰可分别归属于 $Ce^{3+}; 5d$ 激发态能级向 $Ce^{3+}; 4f$ 能级 ${}^2F_{5/2}$ 和 ${}^2F_{7/2}$ 的跃迁。监测 535 nm 发射,在激发谱中观测到 $Ce^{3+}; 4f \rightarrow 5d_{1-5}$ 跃迁的宽激发带,最佳激发波长位于 450 nm 附近,与蓝光 LED 和 LD 芯片的激发波长匹配^[17,20-21]。LSN: Ce PIG 的光谱基本保持了荧光粉的光谱特征,但其激发谱在 200 ~ 400 nm 波段的激发强度明显减弱,这是由于玻璃基体对短波紫外光吸收引起的。经测试,LSN: Ce^{3+} 荧光粉的量子效率为 85%, LSN: Ce^{3+} PIG 的量子效率略微下降至 79%。

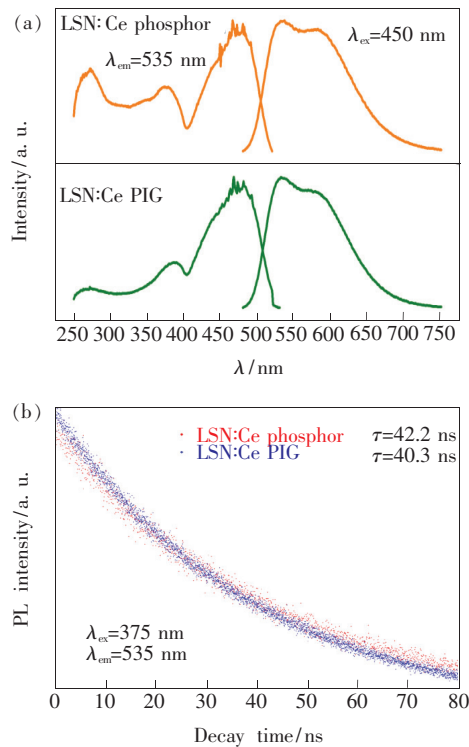


图 4 LSN: Ce 荧光粉和 LSN: Ce PIG 的激发发射谱 (a) 和荧光衰减曲线 (b)

Fig. 4 Emission and excitation spectra (a) and luminescent decay curves (b) for LSN: Ce^{3+} phosphor and LSN: Ce^{3+} PIG

图 4(b) 所示为 LSN: Ce 荧光粉及 LSN: Ce PIG 的荧光衰减曲线,可采用双指数公式进行拟合:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (1)$$

其中, $I(t)$ 为样品在 t 时刻的荧光强度, A_1 和 A_2 为常数, τ_1 和 τ_2 为拟合的寿命。样品的平均寿命 τ 可通过公式 (2) 计算:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (2)$$

计算得到 LSN: Ce 和相应 LSN: Ce PIG 中 Ce^{3+} 离子的平均荧光寿命分别为 42.2 ns 和 40.3 ns。荧光寿命的微小变化进一步证实荧光粉受到的热侵蚀效应较弱。

如引言中所述, 高功率照明的高温环境极易导致荧光材料发生热猝灭, 降低其发光效率。因此, 荧光材料的热稳定性是判断其是否可应用于高功率照明的重要指标。图 5 显示了 LSN: Ce 荧光粉及相应荧光玻璃陶瓷的受激积分发射强度随温度的变化趋势。可以看出, 相较于 LSN: Ce 荧光粉, LSN: Ce PIG 的热稳定性略有下降, 但其热稳定性依然优异: 150 °C 下其荧光积分强度仍保持了室温积分强度的 86%。

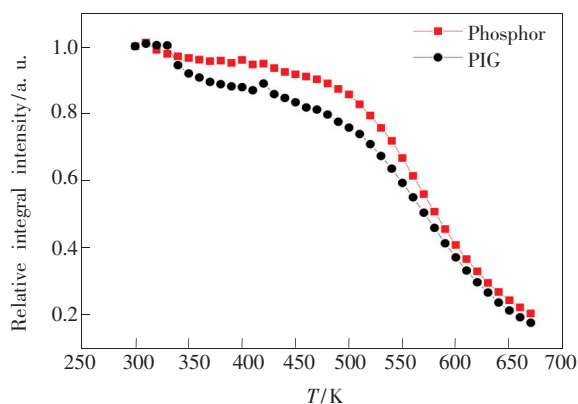


图 5 发射光谱的积分强度与温度的关系

Fig. 5 Normalized integrated PL intensity versus temperatures

3.3 器件制备与性能分析

3.3.1 高功率 LED 性能测试

为了验证荧光玻璃陶瓷在高功率白光照明中的应用, 将含 3% LSN: Ce^{3+} 荧光粉的 PIG 与市售 450 nm 蓝光 LED 芯片封装成原型器件。在 350 mA 电流驱动下 (输入电功率 1 W), 测试了白光 LED 器件的电致发光光谱, 如图 6(a) 所示。LSN: Ce PIG 受蓝光 LED 芯片激发, 产生峰值位于 535 nm 和 580 nm 的橙黄光, 与未被吸收的蓝光混合得到均匀白光。当样品厚度调整至 0.7 mm 时, 其白光色坐标为 (0.328 0, 0.369 0), 接近于正白光发射 (0.333 3, 0.333 3) (图 6(b))。该色坐标位于普朗克曲线附近, 可满足美国国家标准 (ANSI C78.377) 对通用白光照明色坐标的要求。白光 LED 的色温为 5 712 K, CRI 为 70.1, 光效为 54.8 lm/W。

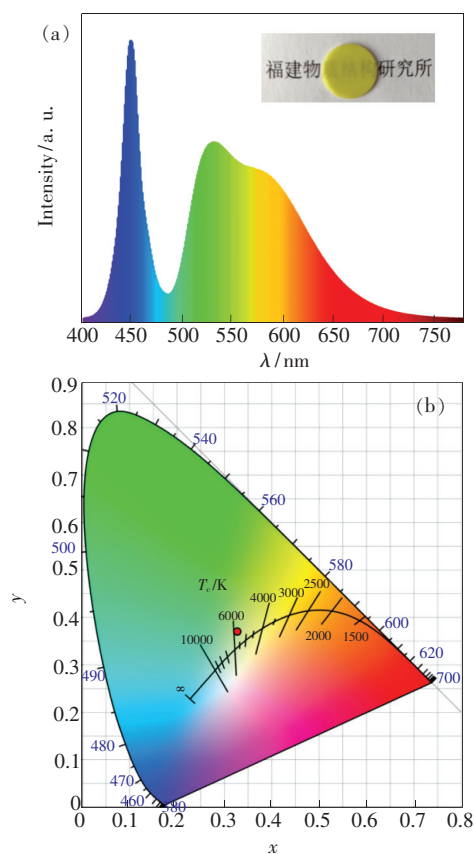


图 6 (a) 350 mA 电流驱动下, 3% LSN: Ce PIG 荧光片 (厚度 0.7 mm) 耦合 450 nm 蓝光芯片构建白光 LED 的电致发光光谱, 插图为 LSN: Ce PIG 荧光片的实物照片; (b) 350 mA 电流驱动下, 白光 LED 在 CIE 1931 色度空间中的色坐标。

Fig. 6 (a) EL spectra of the w-LED using 3% LSN: Ce^{3+} PIG plate with thickness of 0.7 mm to couple with 450 nm blue LED chip, upon 350 mA current driven. The inset shows the physical photographs of the PIG plate. (b) Corresponding chromaticity coordinate of white LED on state in the CIE 1931 color space.

3.3.2 激光照明性能测试

为了验证 LSN: Ce PIG 荧光片是否适用于激光照明, 我们在自主搭建的激光照明测试系统中对样品进行了测试, 如图 7 所示。

众所周知, 高功率密度蓝光激光激发产生的热效应十分严重, 因而, 适当的系统热管理十分必要。图 8 中, 我们对比了 LSN: Ce PIG 荧光片分别贴合于镀银铝板和聚四氟乙烯板时, 其光斑中心温度随蓝光 LD 激发光功率的变化。由图 8 可知, 在相同功率下前者中心温度均不到后者温度的二分之一, 这表明镀银铝板有效地改善了 LSN: Ce PIG 样品的散热性, 有利于缓解样品在

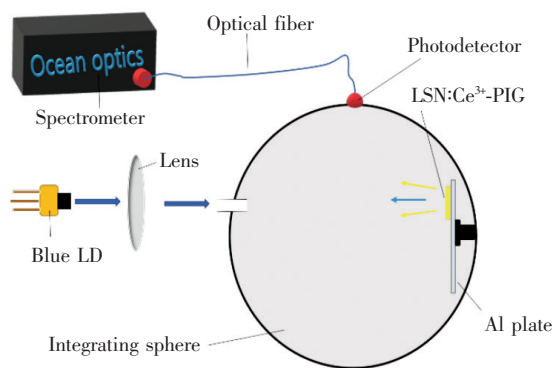


图 7 自主搭建的反射式激光照明测试系统示意图
Fig. 7 Schematic illustration of the home-made laser lighting measurement system based on a reflective mode

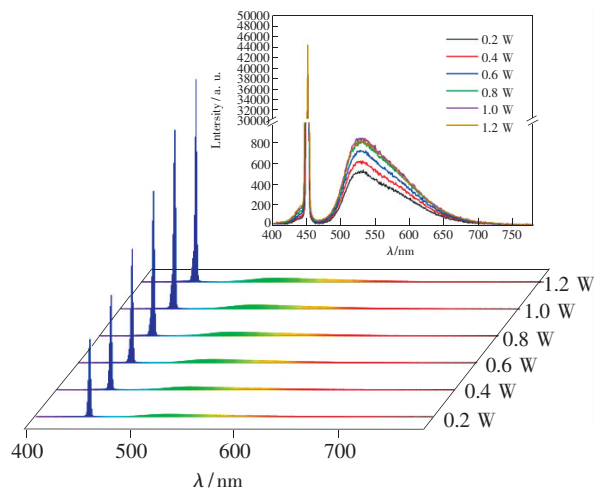


图 9 不同功率蓝光激光激发下 LSN: Ce PIG 荧光片的发射光谱, 插图为橙黄光区域的局域放大图。

Fig. 9 Excitation power dependent luminescent spectra of the LSN: Ce PIG plate upon blue laser excitation, the inset shows the corresponding magnified image in the yellow-orange emission region.

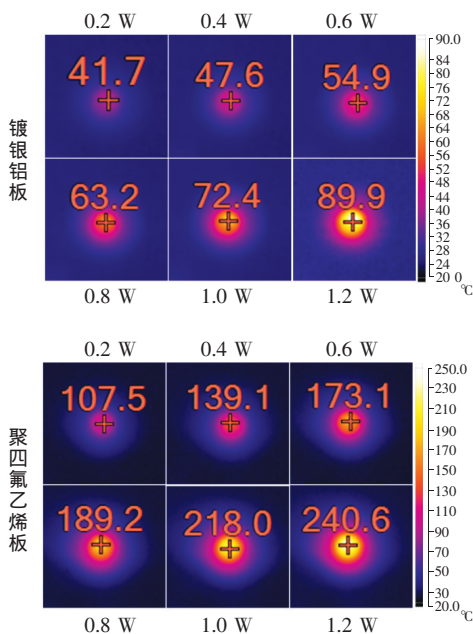


图 8 LSN: Ce PIG 荧光片分别贴合于镀银铝板和聚四氟乙烯板时, 光斑中心温度随蓝光 LD 激发光功率变化的对比。

Fig. 8 Comparison made for the LSN: Ce PIG plate adhered to silver-coated aluminum plate or to the teflon plate

蓝光激发下因热猝灭引起的效率下降。

图 9 所示为贴合镀银铝板的 LSN: Ce PIG 荧光片在不同功率蓝光 LD 激发下的发射光谱。可以看出, 随着蓝光功率从 0.2 W 增加至 1.2 W, 蓝光激光的强度不断增强, 而荧光片的橙黄光发射则呈现先增强后减弱的现象(图 9 插图)。测得的光色度参数列于表 1 中。为了更清晰地反映光色度参数随蓝光功率的变化规律, 分别绘制了光功率依赖的光通量、显指-色温, 以及色坐标的

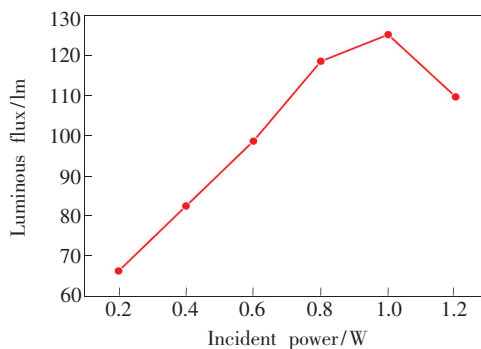


图 10 LSN: Ce PIG 基白光 LD 的光通量随不同功率蓝光激光激发的变化

Fig. 10 Variation of luminous flux for the LSN: Ce PIG based white LD dependent on the excitation power of blue laser

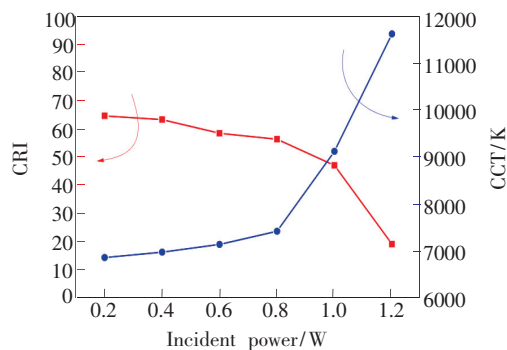


图 11 LSN: Ce PIG 基白光 LD 的显指和色温随不同功率蓝光激光激发的变化

Fig. 11 Variations of CRI and CCT for the LSN: Ce PIG based white LD plate dependent on the excitation power of blue laser

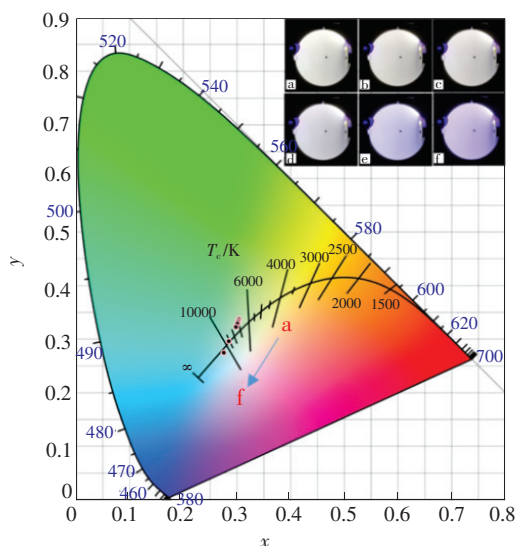


图12 LSN: Ce PIG 基白光 LD 的色坐标随不同功率蓝光激光激发的变化, 插图(a~f)分别对应于样品在积分球中受激发后(0.2~1.2 W)的发光照片。

Fig. 12 Variations of chromaticity coordinate for the LSN: Ce PIG based white LD dependent on the excitation power of blue laser. The insets (a-f) show the luminescent photographs of samples in the integrated sphere, upon 0.2-1.2 W blue laser excitation.

表 1 不同蓝光激光入射功率下 LSN: Ce PIG 基白光 LD 的光色度参数

Tab. 1 Photometric and chromaticity parameters for the LSN: Ce PIG based white LD

No.	P/W	CRI	CCT/K	CIE	Luminous flux/lm	Luminous efficacy/($\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$)
1	0.2	64.4	6 873	(0.304 5, 0.337 0)	66.4	332.1
2	0.4	63.1	6 986	(0.303 2, 0.333 0)	82.5	206.4
3	0.6	58.3	7 151	(0.301 1, 0.329 5)	98.7	164.4
4	0.8	56.2	7 427	(0.298 2, 0.322 6)	118.5	148.1
5	1.0	47.0	9 117	(0.285 7, 0.295 6)	125.1	125.1
6	1.2	19.3	11 595	(0.276 3, 0.274 7)	109.6	91.4

热/光饱和引起的光度、色度参数的恶化是同步的。

4 结 论

基于低温共烧技术, 将 LSN: Ce^{3+} 商用荧光粉与硅硼酸盐玻璃复合, 获得了一种兼具优良发光性能和物化稳定性的荧光玻璃陶瓷。样品与蓝光芯片耦合, 在 350 mA 电流驱动下, 白光 LED 的 LE 为 54.8 lm/W , CCT 为 5 712 K,

变化趋势图, 如图 10~12 所示。由图 10 可知, 在 0.2~0.8 W 范围内, 光通量稳定增加; 1.0 W 时光通量的增长幅度减小(最高可达 125.11 lm); 在 1.2 W 时光通量明显地降低, 甚至低于 0.8 W 时的光通量。这一变化趋势与图 9 电致发光光谱的变化趋势相一致。我们推测, 蓝光光功率大于 1.0 W 时, 镀银铝板对荧光片的散热效果已不足以弥补高功率密度激光激发带来的热效应; 当然, 另一种可能是, 在高光子密度激发的作用下, Ce^{3+} 离子的基态电子全部布居至激发态, 导致发光亮度无法进一步提升(即光饱和现象)。

由图 11 可知, 在入射光功率 0.2~0.8 W 范围内, CRI 与 CCT 的变化幅度较小(CRI: 56.2~64.4; CCT: 6 873~7 427 K), 当超过 0.8 W 时 CRI 开始急剧下降, CCT 开始急剧增加。图 12 中色坐标的变化规律也与上述规律基本一致: 0.2~0.8 W 时, 色坐标位于正白光区域附近; 但当超过 0.8 W 时, 色坐标开始向蓝光区域快速移动(图 12 插图)。上述色度变化是由于图 9 中蓝光和橙黄光相对比例变化所引起, 与图 10 中光度的变化规律亦可对应, 说明高功率密度蓝光激光激发下

CRI 为 70.1, 色坐标为 (0.328 0, 0.369 0)。与蓝光 LD 耦合, 在 0.8 W 蓝光功率激发下, 获得了光通量为 118.48 lm 、色温为 7 427 K、CRI 为 56.2、色坐标为 (0.298 2, 0.322 6) 的白光发射。本项工作证实了一种可望应用于高功率白光照明的新型荧光玻璃陶瓷材料; 材料性能的提升有待于材料组分和制备工艺的进一步优化; 而光源器件的性能提升则依赖于光场和热场的有效调控。

参 考 文 献:

- [1] YIN L J,JI W W,LIU S Y,*et al.*. Intriguing luminescence properties of $(\text{Ba,Sr})_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors *via* modifying synthesis method and cation substitution [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016,682:481-488.
- [2] PUST P,WEILER V,HECHT C,*et al.*. Narrow-band red-emitting $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material [J]. *Nat. Mater.*, 2014,13(9):891-896.
- [3] ZHAO M,LIAO H X,MOLOKEEV M S,*et al.*. Emerging ultra-narrow-band cyan-emitting phosphor for white LEDs with enhanced color rendition [J]. *Light Sci. Appl.*, 2019,8(1):38.
- [4] HUANG Y G,HSIANG E L,DENG M Y,*et al.*. Mini-LED,micro-LED and OLED displays:present status and future perspectives [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020,9(1):105-1-16.
- [5] 李德胜,史伟,刘选福,等. 激光白光的研究进展及关键技术分析 [J]. 激光杂志, 2015,36(7):1-4.
LI D S,SHI W,LIU X F,*et al.*. Progress of research for laser driven white light and analysis of its key technologies [J]. *Laser J.*, 2015,36(7):1-4. (in Chinese)
- [6] WIERER JR J J,TSAO J Y,SIZOV D S,*et al.*. Comparison between blue lasers and light-emitting diodes for future solid-state lighting [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2013,7(6):963-993.
- [7] NARUKAWA Y,NAGAHAMA S I,TAMAKI H,*et al.*. Development of high-luminance white light source using GaN-based light emitting devices [J]. *Oyo Buturi*, 2005,74(11):1423-1432.
- [8] 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.
- [9] 周磊,向卫东,袁荣荣,等. 激光照明研究现状及最新进展 [J]. 中国照明电器, 2017(9):28-32.
ZHOU L,XIANG W D,YUAN R R,*et al.*. Latest progress and research status of laser illumination [J]. *China Light Light.*, 2017(9):28-32. (in Chinese)
- [10] 王志平,曹银花,刘友强,等. 荧光粉层厚度对激光照明的影响 [J]. 发光学报, 2016,37(12):1484-1490.
WANG Z P,CAO Y H,LIU Y Q,*et al.*. Effect of phosphor layer thickness on laser illumination [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016,37(12):1484-1490. (in Chinese)
- [11] ZHU Q Q,WANG L,HIROSAKI N,*et al.*. Extra-broad band orange-emitting Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Si}_5\text{N}_9\text{O}$ phosphor for solid-state lighting:electronic,crystal structures and luminescence properties [J]. *Chem. Mater.*, 2016,28(13):4829-4839.
- [12] 林航,王波,王元生. 白光 LED 用荧光微晶玻璃设计制备、显微结构与发光特性研究进展 [J]. 应用化学, 2016,33(10):1126-1139.
LIN H,WANG B,WANG Y S. Research progress in the design,preparation,microstructure,and luminescent properties of the glass ceramics applicable to white light-emitting diode [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2016,33(10):1126-1139. (in Chinese)
- [13] 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.
- [14] LIN Z B,LIN H,XU J,*et al.*. A chromaticity-tunable garnet-based phosphor-in-glass color converter applicable in w-LED [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016,36(7):1723-1729.
- [15] XIANG X Q,WANG B,LIN H,*et al.*. Towards long-lifetime high-performance warm W-LEDs:fabricating chromaticity-tunable glass ceramic using an ultra-low melting Sn-P-F-O glass [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017,38(4):1990-1997.
- [16] ZHANG R,LIN H,YU Y L,*et al.*. A new-generation color converter for high-power white LED:transparent $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$ phosphor-in-glass [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2014,8(1):158-164.
- [17] 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 Photon. Rev.*, 2018,13(2):1800216-1-10.
- [18] CHEN Z H,ZHANG Q H,LI Y G,*et al.*. A promising orange-yellow-emitting phosphor for high power warm-light white LEDs:pure-phase synthesis and photoluminescence properties [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017,715:184-191.
- [19] 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.

- [20] DU F, ZHUANG W D, LIU R H, *et al.*. Synthesis, structure and luminescent properties of yellow phosphor $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ for high power white-LEDs [J]. *J. Rare Earths*, 2017, 35(11):1059-1064.
- [21] KIJIMA N, SETO T, HIROSAKI N. A new yellow phosphor $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ for white LEDs [J]. *ECS Trans.*, 2009, 25(9):247-252.



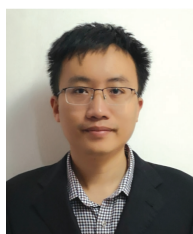
岳相铭(1997 -), 男, 山西忻州人, 硕士研究生, 2018 年于太原理工大学获得学士学位, 主要从事光功能玻璃陶瓷的研究。

E-mail: yuexiangming@fjirsm.ac.cn



王元生(1961 -), 男, 福建福州人, 博士, 研究员, 博士研究生导师, 1989 年于中国科学技术大学获得博士学位, 主要从事光功能玻璃陶瓷的研究。

E-mail: yswang@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

青年编委介绍:

林航,《发光学报》第一届青年编委, 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, 并留所任职至今。系统地开展了玻璃陶瓷组分设计、定向制备、结构优化和发光性能研究, 具体研究内容包括玻璃晶化动力学、特定发光微晶相的可控生长、活性离子(稀土/过渡族离子)掺杂分布与作用、微晶与玻璃界面调控、复合材料荧光特性及其与显微结构的关联等基础科学问题, 制备了一系列性能优异的稀土/过渡族金属掺杂的透明氧化物、卤氧化物与硫卤化物玻璃陶瓷, 探索了这些材料在白光 LED、光存储、温度传感、太阳能电池光频转换层等领域的应用, 开展了高功率白光 LED 用微晶玻璃荧光片的产业化工作。主持国家自然科学基金面上基金 2 项、青年基金 1 项、福建省自然科学基金面上基金 1 项, 并作为骨干成员参加了多项国家级和省部级项目。入选 2016 年中科院海西研究院“春苗”青年人才、2020 年中科院海西研究院“百人计划”。共发表 SCI 论文 70 余篇, 他引 3 300 余次, H 因子 33。其中, 作为第一作者或通讯作者在 *Light: Sci. Appl.*, *Laser Photon. Rev.*, *Chem. Mater.*, *Nano Res.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *J. Mater. Chem. C*, *Appl. Phys. Lett.*, *Opt. Lett.*, *J. Europ. Ceram. Soc.*, *J. Am. Ceram. Soc.* 等领域内知名期刊发表论文 41 篇, 高被引论文(ESI TOP 1%) 3 篇, 他引 2 000 余次, 单篇最高引用 263 次。以第一发明人获中国发明专利授权 5 项。