

文章编号: 1000-7032(2021)05-0580-25

固态照明/显示用荧光陶瓷研究进展

李 江^{1*}, 李万圆^{1,2}, 刘 欣¹, 刘 强²

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 透明光功能无机材料重点实验室, 上海 201899;

2. 江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 固态照明作为第四代照明光源因其高效、环保的优势在近30年来得到了飞速发展,广泛应用于各种场景(例如汽车大灯、投影显示、工业生产和远距离照明)。而大功率、高亮度的白色发光二极管(W-LED)及激光照明技术对颜色转换材料的服役稳定性提出了新的要求,荧光陶瓷以其能承受高功率激发密度的独特优势应运而生。本文综合评述了固态照明/显示用荧光陶瓷的最新研究进展,阐明了光源的评估标准,总结了白光及几种单色发光荧光陶瓷在大功率照明和投影显示领域的发展和應用。并阐述了荧光陶瓷中光提取效率、显色指数(CRI)和相关色温(CCT)的提升策略,讨论了激光照明中的发光饱和与发光均匀性问题。最后对荧光陶瓷在固态照明/显示应用中的前景和挑战进行了展望。

关键词: 颜色转换; 荧光陶瓷; 高发光效率; 高发光品质

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20200402

Research Progress on Phosphor Ceramics for Solid-state Lighting/Display

LI Jiang^{1*}, LI Wan-yuan^{1,2}, LIU Xin¹, LIU Qiang²

(1. Key Laboratory of Transparent Opto-Functional Inorganic Materials,

Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

* Corresponding Author, E-mail: lijiaang@mail.sic.ac.cn

Abstract: As the fourth-generation lighting source, solid-state lighting has developed rapidly in the past 30 years due to its advantages of high efficiency and environmental protection. It is widely used in various scenes such as automobile headlights, projection displays, industrial production, and long-distance lighting. High-power, high-brightness white light-emitting diodes (W-LED) and laser lighting technology put forward new requirements for the service stability of color conversion materials. Phosphor ceramics have emerged with their unique advantages of withstanding high power excitation density. This article comprehensively reviews the latest research progress of phosphor ceramics for solid-state lighting/display, clarifies the evaluation criteria of light sources, summarizes the development and application of white light and several monochromatic fluorescent ceramics in high-power lighting and projection displays. The improvement strategies of light extraction efficiency, color rendering index (CRI) and correlated color temperature (CCT) in phosphor ceramics are described. And the problems of luminous saturation and light uniformity in laser illumination are discussed. Finally, the prospects and challenges of fluorescent ceramics in solid-state lighting/display applications are envisioned.

收稿日期: 2020-12-27; 修订日期: 2021-01-21

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0310500); 中国科学院前沿基础研究重点项目(QYZDB-SSW-JSC022)资助

Supported by National Key R&D Program of China (2017YFB0310500); Key Research Project of The Frontier Science of The Chinese Academy of Sciences (QYZDB-SSW-JSC022)

Key words: color conversion; phosphor ceramics; high luminous efficiency; high luminous quality

1 引言

照明技术的进步始终伴随着人类社会的发展^[1]。从最原始的取火照明,到爱迪生发明白炽灯,再到上世纪开始的第三代光源荧光灯^[2],人类的照明技术不断进步。由于传统的照明方式往往存在着高污染、高能耗、低效率、短寿命及不环保等种种弊端,固态照明(SSL)技术以其环境友好、节约能源的特性正在现代工业世界中逐渐普及^[3-5]。本世纪初,随着蓝光发光二极管(Light-emitting-diode, LED)技术的逐渐成熟,人们利用氮化镓(GaN)基蓝光LED作为基础光源,结合黄色荧光粉制成了荧光转换型白光LED,随后该方案得到了快速发展。但受限于LED存在的“效率下降”以及光学扩展量(Etendue)大的问题,自1999年蓝光半导体激光器(Laser diodes, LD)诞生以来,基于LD的激光白光光源作为一种新型的固态照明器件,其以可视光距离远、颜色稳定性好^[6]、高亮度、小尺寸、光学扩展量小的优势^[7-10],逐渐取代LED成为未来工业照明和道路照明的发展方向。

随着新一代光源照明技术的快速发展,汞灯等传统光源在背光显示和投影行业的应用也受到了强烈的冲击。近年来,红绿蓝三基色激光开始被用作投影显示光源,与传统的灯泡光源相比,亮度有很大提升。同时激光显示技术还具备高分辨率等优良特征,可实现完美的色彩还原^[11-13]。但由于激光是相干光源,使用红绿蓝三色激光作为光源的投影显示系统的显示画面会存在严重的散斑问题^[14-15]。此外,三基色激光中绿激光技术不成熟,存在成本较高、效率较低等问题,这些都限制了三基色激光作为光源在投影显示领域的应用。为解决三基色激光作为投影显示光源的缺点,深圳光峰科技股份有限公司首先提出荧光激光光源的概念,该光源使用激光作为激发源激发荧光材料,将激光的高亮度和较小的光学扩展量与荧光的高光效和无散斑的优点相结合,是一种颠覆性的新品类光源,极大地推动了投影显示技术的发展^[16]。以目前红绿激光器发展的趋势来看,未来10年内蓝光激光器作为激发光源应用于激光激发显示技术,仍然是行业发展的主流方

向^[17-18]。由荧光转换近紫外光或蓝光LD,可以产生高亮度、低成本、无斑点噪声的白光^[19-28],广泛应用于各商业显示领域,如激光电视、电影放映机和高端家庭影院等。因此,开发和研究应用于激光激发荧光体显示(LPD)技术的荧光转换材料具有广泛的应用前景。

目前市面上常见的荧光粉封装材料为硅胶或环氧树脂,导热性差($0.1 \sim 0.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),耐热性差(低于 $150 \text{ }^\circ\text{C}$)^[29-31]。为了解决这一问题,人们研究了许多新型荧光转换材料,如玻璃^[32-41]、玻璃陶瓷^[42-50]、玻璃荧光体(PiG)^[51-72]、单晶^[73-83]等。其中PiG由于制备工艺简单、荧光粉含量易于调节、烧结温度较低,被认为是一种很有前途的替代材料。PiG荧光玻璃主要有两种制备方法:(1)低熔点玻璃复合荧光粉^[84]; (2)SPS固相烧结介孔氧化硅粉体复合荧光粉^[85-86]。对于传统玻璃复合荧光粉制备方法,熔融玻璃的高温会使嵌入的荧光粉变质,在熔体淬火过程中遭受热损伤,从而导致转换效率的损失。具有多价金属离子的玻璃呈现出高可见光吸收和较低的发光效率,此外,嵌入的不稳定性荧光粉会导致实际复合物浓度不准确,这阻碍了PiG在WLED的实际应用。而SPS固相烧结介孔氧化硅粉体复合荧光粉作为PiG合成的一种新的技术路线,可以保护内部荧光粉免受化学反应和热损伤,很好地保留了嵌入的荧光粉的原始发射特性,且浓度调节比较便利。

但是,由于PiG中荧光粉含量较低,稀土发光中心的数量有限,导致PiG的蓝光吸收率比较低,且存在导热系数低、耐热性差等问题。当激发功率密度超过 $1.0 \text{ W}/\text{mm}^2$,由于热猝灭效应或发光饱和的影响,PiG荧光转换材料的光通量逐渐减少^[87-88],不适合作为高功率密度二极管泵浦的荧光转换材料。而荧光陶瓷具有较高的吸收系数和折射率,且其透明性好、硬度高、耐腐蚀、耐高温,制作工艺简单、生产成本低,可以大批量生产;掺杂浓度易于控制, Ce^{3+} 掺杂在陶瓷中能比较均匀的分布。并且具有以下优点:(1)荧光陶瓷颜色转换器具有更小的光谱位移和高色彩稳定性;(2)在高通量激光辐射下和热冲击下具有更好的热稳定性;(3)通过调节第二相可以控制折射率,

严格控制散射和吸收过程。因此,具有高导热系数、良好热猝灭性能的荧光陶瓷是最有前景的大功率照明/显示用荧光转换材料。

2 照明/显示用荧光陶瓷

2.1 白光 LED/LD 的实现方法

利用 LED/LD 器件实现白光照明主要有 3 种方法:三基色芯片组合发光型白光 LED/LD、紫外光转换以及蓝光芯片激发黄色荧光粉。

三基色芯片组合发光型白光 LED/LD:将红绿蓝(RGB)三基色 LED/LD 芯片组合到一起,调节各颜色发光强度配比,混色实现白光输出。目前这种技术多用于屏幕背光显示,其优点是色彩可调节,显色性极好(CRI > 95)^[89],能量散耗低,发光效率高。缺点是结构复杂,成本高,且存在高能激光泄漏的安全问题。

紫外光转换的方法:以紫光 LED/LD 作为基础光源激发红、绿、蓝三种颜色的荧光材料,通过荧光转换得到白光。这种制备方法具有成本低、显色性好的优点。但由于采用的是下转换,导致器件的整体光效较低,且有可能产生紫外污染。

蓝光芯片激发黄色荧光体:以蓝光 LED/LD 激发黄色荧光体发出黄光,与透过的蓝光混合形成白光。这种方式因具有成本较低、工艺简单、转换效率高、且不会造成紫外辐射污染的优势而占据了市场主导地位,是目前制作白光 LED/LD 的主要方向。

2.2 固态照明的主要性能参数

2.2.1 色坐标

1931 年,国际照明委员会(CIE)根据人眼对照明光源各波长的感光能力,对不同光色以数学量化的方式,通过坐标系变换在一个直角坐标系中绘制出一幅马蹄形区域图,即 CIE 色度图,用色坐标(x, y)描述光源的颜色。标准白光光源的色坐标 x 的范围在 0.29 ~ 0.32 之间, y 的范围在 0.29 ~ 0.35 之间^[90]。

2.2.2 相关色温

当光源发射出的光色和某一温度下的黑体辐射的光色相一致时,对应的黑体的温度称为光源的色温。不同温度下的黑体辐射在色度图内对应有一条弧线,称为黑体曲线。实际上,绝大多数照明光源的色度坐标并不在黑体辐射线上,因此将与某一光源的色度坐标点相距最近的黑体的绝对温度

定义为该光源的相关色温(CCT),单位为 K。

2.2.3 显色指数

光源使被照射物体呈现出其真实颜色的程度称为该光源的显色性,显色指数(CRI)是光源显色性的量化表示。显色指数是一种无单位指数,用于测量光源与具有相同色温下的参考光(白炽灯或日光)相比时准确呈现其所有光谱频率的能力。显色指数是评价照明光源的重要品质标准,选用具有宽带发射光谱的荧光材料可获得比较高的显色指数。

2.2.4 流明效率

流明效率是指光源发出的光通量与辐射通量之比,单位:流明/瓦(lm/W)。其中,光通量反映了光源对人眼视觉刺激的强度,单位为流明(lm)。流明效率和显色指数之间通常存在一种相互限制的关系,需要通过合适的调控以实现照明光源的平衡。

2.3 荧光陶瓷

2.3.1 黄光发射 YAG: Ce

YAG: Ce 荧光陶瓷作为白光 LED 的彩色转换器已被广泛研究,而单一 YAG: Ce 荧光陶瓷的光谱较窄,缺少红光成分,得到的光源往往色温较高、显指低。对 YAG: Ce 荧光陶瓷进行光谱调控、引入红光成分已有很多研究。2015 年,韩国成均馆大学将 YAG: Ce 荧光陶瓷板与红色荧光粉层相结合,在蓝光 LED 激发下,获得了 CRI 值为 82, CCT 为 3 952 K 的暖白光^[91]。中国科学院上海光学精密机械研究所制备了白光 LED 用 YAG: Ce/YAG: Cr 复合荧光陶瓷, CCT 为 4 905 K,最大发光效率为 76 lm/W。通过控制 Cr^{3+} 含量和陶瓷厚度,所制备的 YAG: 0.1% Ce, 0.3% Cr 透明陶瓷的 CCT 为 4 329 K,与市售白光 LED 相当^[92]。中国科学院上海硅酸盐研究所设计了一种双层复合结构 YAG: Ce/(Gd, Y) AG: Ce 荧光陶瓷,获得了 CCT 可调(3 100 ~ 3 600 K)的白光 LED,发光效率达到 109.9 lm/W^[93]。中国科学院宁波材料技术与工程研究所采用固相反应-真空烧结法制备了发光效率达 89.3 lm/W、CRI 接近 80 的 YAG: Ce, Pr, Cr 透明陶瓷。 Cr^{3+} 和 Pr^{3+} 的掺入将 YAG: Ce 透明陶瓷的光谱扩展至 500 ~ 750 nm 范围^[94]。中国科学院福建物质结构研究所先后通过凝胶注法^[95]和固相反应结合真空烧结法^[96]制备了 YAG: Ce, Mn 透明陶瓷, Mn^{2+} - Si^{4+} 对可补偿宽的橙红色和红色光谱分量(590, 745 nm 处发射峰),得到 3 723

K 低 CCT、发光效率为 96.54 lm/W 的暖白光发射。中国科学院宁波材料技术与工程研究所首次采用真空烧结法制备了 $Y_3Mg_xAl_{5-2x}Si_xO_{12}:Ce$ 透明陶瓷, 通过 $[Mg^{2+}]-(Si^{4+})$ 双取代 $[Al^{3+}]-(Al^{3+})$ 导致 YAG 晶格常数增大, 发射带红移, 实现了从 533 ~ 598 nm 的宽范围光谱调节, 结合蓝光 LED 获得了 95 lm/W 的高光效及 3 762 K 的低 CCT^[97]。

德国欧司朗公司对 LED 照明用荧光陶瓷内气孔率对发光的影响做了详细研究^[98]。通过控制荧光陶瓷内散射和吸收系数、厚度以及通过转换器的所有角度的光路长度, 可实现发光蓝/黄比的调控, 进而改变器件的发射颜色。欧司朗的研究表明, 通过控制烧结条件, 不同孔隙率的陶瓷可得到不同的蓝黄发射比, 如图 1(a) 所示。色坐标和发射亮度也随孔隙率变化。如图 1(b) 所示, 低温短时烧结、孔隙率最高的样品的色坐标偏离了 LED 主波长和陶瓷转换主波长之间的转换线。随着烧结的进行, 陶瓷孔隙率降低, 色坐标首先向上移动到转换线, 然后逐渐地移动到更蓝的位置。如图 1(c) 所示, 高孔隙率的样品显示出低亮度, 这是由于散射多的样品中存在强的重吸收, 这导致在发光光谱的短波侧丢失光子, 从而导致整体

发光效率较低和红移(较高的色角偏移 C_x 值)。随着孔隙率降低, 发光效率先增加达到峰值, 然后随着发光颜色变蓝而降低。图 1(d)、(e) 显示, 随着孔隙率增大, 蓝光透射降低, 黄光发射最初增加, 达到峰值, 然后持续减少。这是由于在孔隙率最低时, 蓝光吸收少导致黄光发射比较低。随着孔隙率增大, 散射增强, 更多的蓝光被吸收, 黄光发射变强。而高孔隙率的陶瓷中存在蓝光和黄光的高度后向散射以及内腔损失, 因此发光最弱。陶瓷内孔隙率还影响了发光的颜色均匀性。如图 1(f) 所示, 高孔隙率陶瓷样品的 C_x 值几乎不随测量角度改变, 而低孔隙率的陶瓷随着观察角度增加, 颜色变黄。视角变化时发光颜色的变化归因于 LED 转换器中从正常角度到大角度的光路长度差异。高孔隙率陶瓷可通过气孔散射增加蓝光的光路长度, 可以减小这种光路长度差, 从而获得更均匀的光源。

除气孔外, 在陶瓷中引入 Al_2O_3 第二相也有研究。中国科学院上海光学精密机械研究所制备了 Al_2O_3 -YAG:Ce 半透明复合荧光陶瓷, 并研究了复合陶瓷中 Al_2O_3 第二相对白光 LED 发光效率的影响^[99]。如图 2(a) 所示, Al_2O_3 的引入降低

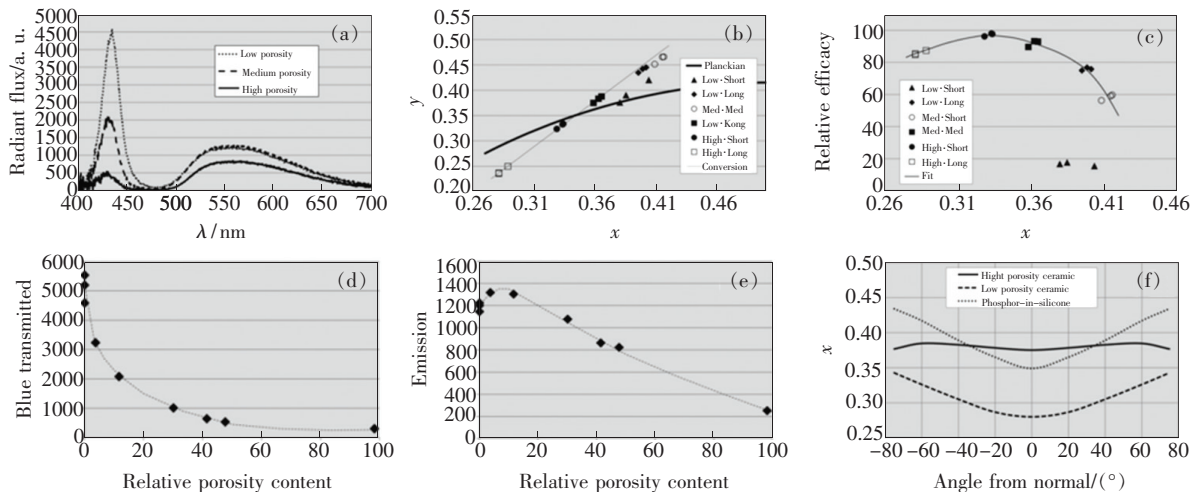


图 1 (a) 不同孔隙率的 Ce 掺杂稀土石榴石陶瓷的光谱; (b) 不同条件下烧结的荧光陶瓷的 CIE (1931) 色坐标; (c) 不同条件下烧结的荧光陶瓷的效率与色坐标 (CIE 1931 C_x 值) 的函数; Ce 掺杂石榴石陶瓷转换器的蓝光透射 (d) 和荧光发射峰值 (e) 随孔隙率的变化; (f) 色角偏移 (CIE 1931 C_x 值) 相对于视角的函数, 0° 垂直于转换器-LED 组件表面^[98]。

Fig. 1 (a) Spectra of Ce-doped rare earth garnet ceramics with different porosities. (b) CIE (1931) color coordinates of ceramic phosphor converters sintered at different conditions. (c) Efficiency of ceramic phosphor converters sintered under different conditions as a function of color coordinates (CIE 1931 C_x value). The blue light transmission (d) and phosphor emission peak values (e) of Ce-doped garnet ceramic converter as a function of the porosity content. (f) Color angular shift (in CIE 1931 C_x value) as a function of viewing angle, 0° being normal to the converter-LED assembly surface^[98].

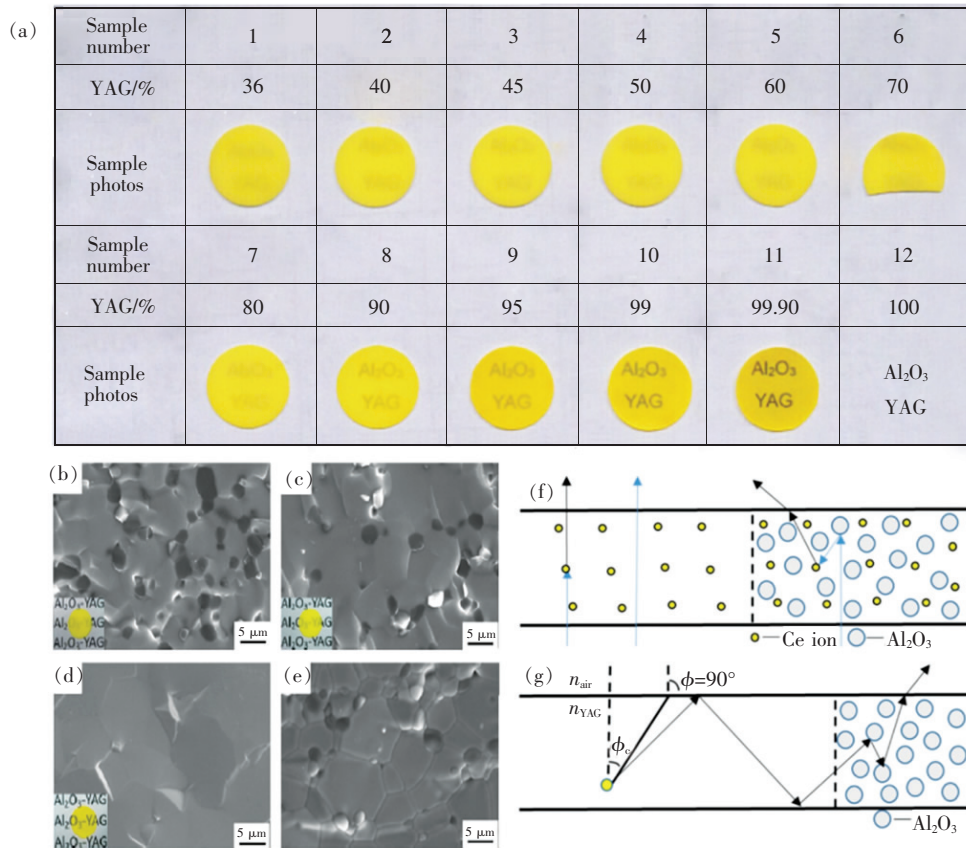


图 2 (a)不同 Al_2O_3 添加量制备得到的 Al_2O_3 -YAG:Ce 复合荧光陶瓷;(b)~(e)不同 Al_2O_3 -YAG:Ce 和 Ce/Y 量比的 Al_2O_3 -YAG:Ce 荧光陶瓷表面热腐蚀后的形貌照片;入射蓝光在纯相的 YAG:Ce (f) 和 Al_2O_3 -YAG:Ce 复合材料 (g) 中的直线传播、吸收以及被转换为黄光的过程(入射蓝光在 YAG:Ce 基质中发生全反射的临界角为 33°)^[99]。

Fig. 2 (a) Al_2O_3 -YAG:Ce composite ceramic phosphors prepared with different Al_2O_3 additions. (b)~(e) Morphology photos of Al_2O_3 -YAG:Ce ceramic phosphor with different Al_2O_3 -YAG:Ce and Ce/Y molar ratios after thermal etching. The process of linear propagation, absorption and conversion of incident blue light in pure phase YAG:Ce (f) and Al_2O_3 -YAG:Ce composite materials (g) (The critical angle for total reflection of incident blue light in the YAG:Ce matrix is 33°)^[99].

了复合荧光陶瓷的透明度。从图 2(b)~(e) 可以看出, Al_2O_3 ($2 \sim 3 \mu\text{m}$) 小颗粒弥散分布在 YAG:Ce ($5 \sim 15 \mu\text{m}$) 基质中。如图 2(g) 所示, 在 YAG:Ce 中引入适量 Al_2O_3 (10%) 可优化入射蓝光在荧光陶瓷中的传播路径, 增加被发光中心吸收的概率, 提高其输出光通量和发光效率。在 150 mA 的驱动电流下, 复合荧光陶瓷封装得到的白光 LED 最佳光效达到 95 lm/W, YAG:Ce 透明荧光陶瓷仅为 60 lm/W。

此外, 该研究团队还制备了 MgAl_2O_4 -YAG:Ce 复合荧光陶瓷, 并将其与蓝光 LED 芯片封装实现白光 LED^[100]。 MgAl_2O_4 作为第二相, 对 YAG:Ce 的晶粒尺寸进行了调控, 优化了复合荧光陶瓷的微观结构, 当 MgAl_2O_4 和 YAG:Ce 的体积比为

0.07 时, 两者的晶粒尺寸分别为 $1.8 \mu\text{m}$ 和 $4.4 \mu\text{m}$ 。在 150 mA 的驱动电流下, 复合荧光陶瓷封装获得了色温为 5 000 K、流明效率达 99 lm/W 的白光 LED。

除了 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 外, 江苏师范大学探索了 CaF_2 作为基质的可行性, 通过热压法在 700°C 制备得到 CaF_2 -YAG:Ce 半透明复相荧光陶瓷^[101]。虽然 CaF_2 的热导率不及 Al_2O_3 , 但其在制备上存在一定优势。

现有荧光陶瓷 (PiCs) 中过多的光散射会导致巨大的荧光转换光损耗, 降低了 PiCs 颜色转换器的发光效率。东华大学以介孔羟基磷灰石 (HA) 纳米棒和 YAG:Ce 荧光粉为原料, 在 850°C 条件下 SPS 制备了 HA-YAG:Ce 复合荧光陶瓷^[102]。

通过在荧光陶瓷中引入纳米波片结构以消除 HA 晶界双折射引起的光散射, 获得了高透过率(在可见光范围内的透光率大于 88%)。且发现控制 HA 的晶粒尺寸能增加入射蓝光的瑞利-米氏散射, 如图 3(d) 所示, 这有助于将一部分激发光偏转到荧光粉颗粒的背面, 提高了入射光的转换效

率。如图 3(b) 所示, HA 基质与 YAG 荧光粉折射率的良好匹配使得 HA-YAG: Ce 复合荧光陶瓷保留了原始荧光粉量子产率的 90% (原始荧光体和 HA-YAG: Ce 陶瓷的 EQE 分别为 71.7% 和 66.3%), 封装的 WLEDs 的发光效率为 170 lm/W, 相关色温低于 4 500 K, 色纯度为 90%。

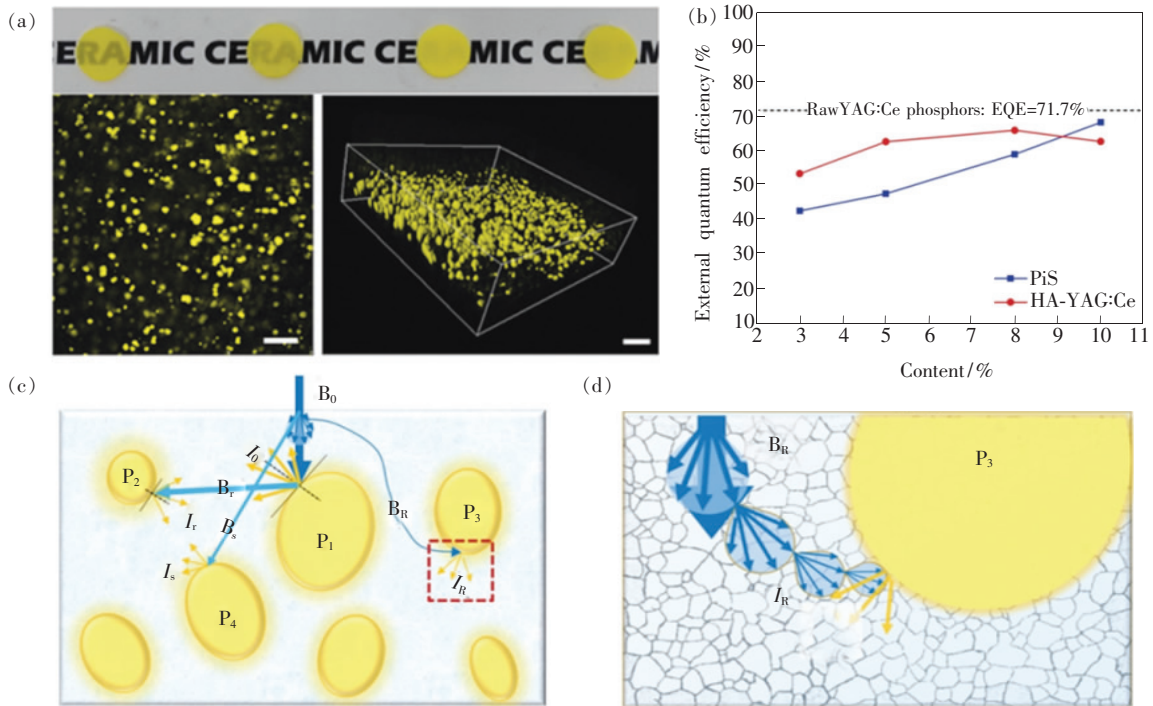


图 3 (a) 不同质量比的 HA-YAG: Ce 样品的照片, 从左到右分别为 3%、5%、8% 和 10% (厚度为 1 mm), 3% HA-YAG: Ce 样品的 2D (左下) 和 3D (右下) 激光扫描共聚焦图像 (比例尺, 100 μm); (b) 不同荧光粉含量的 HA-YAG: Ce 样品与 PiS 样品的内量子效率; (c) 荧光陶瓷复合材料中的光传播路径, P_i 代表嵌入的荧光体, B_i 代表内部的蓝光传播路径; (d) 纳米晶体基质中瑞利散射示意图^[102]。

Fig. 3 (a) Photos of the HA-YAG: Ce samples with different mass ratios: from left to right are 3%, 5%, 8% and 10%, respectively (thickness of 1 mm), the 2D (down left) and 3D (down right) LSCM images of the 3% HA-YAG: Ce sample (scale bar, 100 μm). (b) EQEs of the HA-YAG: Ce samples and the PiS samples with varied contents of phosphor. (c) Light propagation path in fluorescent ceramic composites. P_i represents the embedded phosphors, and B_i is the blue light paths inside. (d) Schematic diagram of Rayleigh scattering in the nanocrystalline matrix^[102].

透明荧光陶瓷的制备通常需要在高温、长时间下真空烧结, 并且由于陶瓷的脆性难以后续加工成需要的形状, 因此很大程度上依赖于成型/烧结设备和模具。东北大学通过在透明的蓝宝石衬底上涂覆 LRH (层状稀土氢氧化物) 纳米片, 利于蓝宝石衬底与 LRH 的界面反应, 在无需真空条件下低温共烧制备了 YAG: Ce 透明陶瓷膜^[103]。所制得的透明陶瓷膜具有 97% 的高透光率, 且可根据工业和民用需求灵活设计出各种形状的荧光陶瓷。

YAG: Ce 陶瓷的厚度与 Ce 掺杂浓度对 WLED

性能的影响也得到广泛研究。德国弗劳恩霍夫陶瓷研究所制备了最佳 Ce 掺杂量为 0.5%、厚度为 0.8 mm 的 YAG: Ce 陶瓷, 最高光通量为 276 lm, 效率为 76.6 lm/W。发现 Ce 掺杂浓度和样品厚度增加时, 透射蓝光强度降低^[104]。因此, WLED 的色坐标会随着激活剂的含量和转换器的厚度而发生强烈的变化。中国科学院上海硅酸盐研究所通过改变 YAG: Ce 透明陶瓷的厚度, 可以将与 LED 组装后的色坐标从冷白光区调整到暖白光区, 发现厚度较高的 YAG: Ce 透明陶瓷的表面工作温度比商用白光 LED 更低^[105]。中国科学院上

海硅酸盐研究所发现通过改变 Ce^{3+} 浓度和样品厚度, 可以将 LED 器件的色坐标调整为白光区域。随着 Ce^{3+} 掺杂浓度和样品厚度的降低, LED 器件的显色指数 (CRI) 也随之升高。同时, Ce^{3+} 浓度对 CRI 的影响比样品厚度的影响更显著^[106]。此外, 中国科学院上海硅酸盐研究所研究了 YAG:Ce 陶瓷的厚度和表面粗糙度对发光性能的影响^[107]。发现陶瓷表面存在一定粗糙度可有效提高原型器件的发光性能, 其中用粗糙度为 322.86 nm 的 YAG:Ce 透明陶瓷组装的原型器件分别获得了 93.6 lm/W (蓝光 LED 激发) 和 178.5 lm/W (蓝光 LD 激发) 的高光电转换效率。

然而, 由于较高的工作电流, YAG:Ce 荧光体在白光 LED 中显示出与热猝灭相关的问题。因此由于热猝灭导致效率骤降问题, YAG:Ce 荧光体在大功率 LED 中的应用比较困难。而激光二极管的输出功率和外部量子效率 (EQE) 随工作电流线性增加, 保持了激光发射峰的颜色稳定性。且 YAG:Ce 荧光陶瓷具有适合蓝光激发、效率高等诸多优点。因此, 通过与蓝光 LD 结合, YAG:Ce

荧光陶瓷成为激光照明中的研究热点, 并得到快速的发展^[108]。

韩国成均馆大学首次提出将荧光陶瓷应用于大功率激光驱动汽车大灯照明^[109], 分别对纳米级和微米级原料粉末制备的 YAG:Ce 陶瓷的发光性能进行了对比研究。如图 4(a)、(b) 所示, 利用纳米粉制备的荧光陶瓷的饱和功率密度、光通量和转换效率远高于微米粉。比较了在 445 nm 蓝色激光二极管下 Ce^{3+} 浓度对光通量的影响。如图 4(c) 所示, Ce^{3+} 含量为 0.5% 的 YAG:Ce 荧光陶瓷光通量最高, 饱和功率密度为 19.1 W/mm², 获得光通量高达 2 733 lm/mm² (1 424.6 lm)。而由于热活化引起的浓度猝灭, 当 Ce^{3+} 掺杂浓度为 1.0% 时, 猝灭功率密度降低到 15.0 W/mm²。如图 4(d) 所示, 当蓝光入射功率为 19.1 W/mm² 时, 由于热猝灭效应, 转换效率从 218 lm/W 急剧下降到 120 lm/W。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所通过使用纳米级原料, 在真空环境中制备了 YAG:Ce 透明荧光陶瓷。在空气中进一步退火消除氧空位

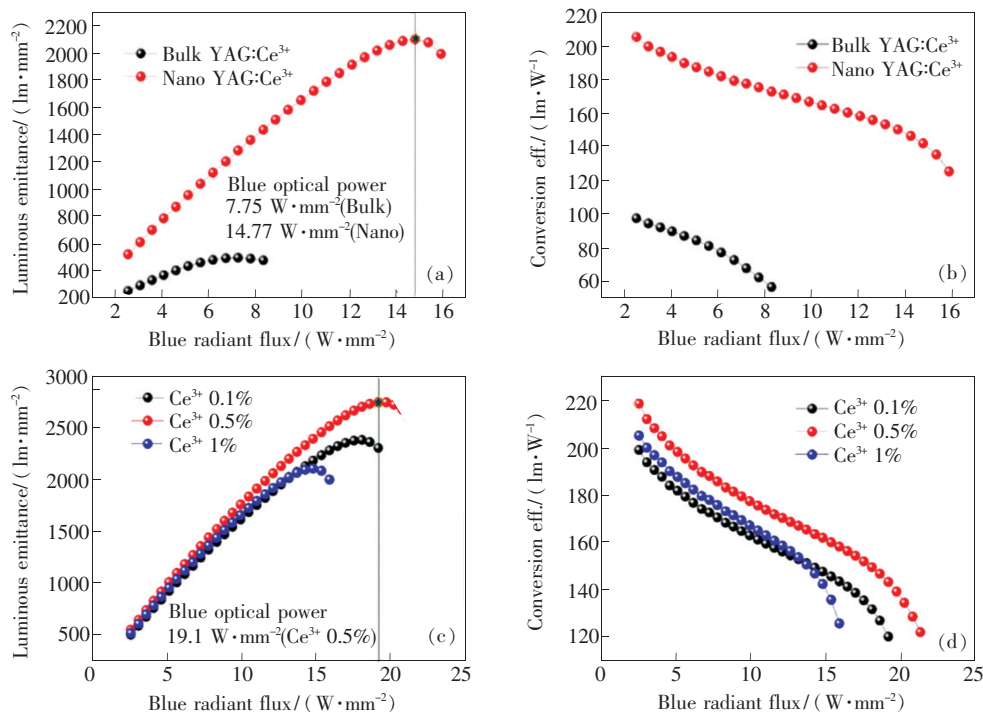


图 4 YAG:Ce 荧光陶瓷在蓝色激光二极管作用下的发光性能:(a)发射特性,(b)转换效率;在蓝色激光二极管作用下,随着 Ce^{3+} 离子浓度的增加,YAG:Ce 荧光陶瓷的发光性能:(c)发射特性,(d)转换效率^[109]。

Fig. 4 Luminous properties of YAG:Ce ceramic phosphor plate under a blue laser diode at 445 nm: (a)emittance properties, (b)conversion efficiency, respectively. Luminous properties of YAG:Ce ceramic phosphor plate with increasing the Ce^{3+} ion concentration under a blue laser diode at 445 nm: (c)emittance properties, (d)conversion efficiency, respectively. (a. u. ; arbitrary unit)^[109].

并控制缺陷后,发光性能得到了大幅改善,从蓝光 LD 到白光的转换效率提高到 55%, $Y_{2.995}Mg_{0.005}Al_{4.99}Si_{0.05}O_{12}:0.005Ce$ 陶瓷的发光效率达到 223 lm/W,这是目前报道的 LD 照明的最佳结果^[110]。

为了应对高功率密度激光激发下的热猝灭问题,需要进一步提高 YAG:Ce 陶瓷的导热率,以增强器件的热猝灭性能。中国科学院上海硅酸盐研究所和日本国立材料研究所设计了复合结构的 Al_2O_3 -YAG:Ce 荧光陶瓷,其中黄色发光的 YAG:Ce 颗粒嵌入在具有高导热性的 Al_2O_3 基体中^[111]。YAG 的热导率通常为 $9 \sim 14 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$,而 Al_2O_3 在室温下的热导率较高,为 $32 \sim 35 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ^[112-114]。此外, Al_2O_3 和 YAG 具有相似的热膨胀系数($Al_2O_3: 8.4 \times 10^{-6} K^{-1}$, YAG: $8.0 \times 10^{-6} K^{-1}$)^[115-116],不会造成机械接触或界面分离,因此 Al_2O_3 和 YAG 可以有效复合,提升 YAG 陶瓷的导热性能。采用放电等离子烧结技术 (SPS) 制备的复相陶瓷的热导率高达 $18.5 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$,热稳定性显著提高(200 °C 仅降低 8%)。如图 5(d) 所示,在 445 nm 蓝光 LD

激发下,即使在 $50 W/mm^2$ 的高功率密度下,荧光陶瓷也没有表现出发光饱和。

进一步研究发现,通过改变不同的陶瓷厚度和不同的探测器角度,可获得不同混合比例的蓝光和蓝光,以调节白光的色温和色坐标。如图 5(a) 所示,将 Al_2O_3 -YAG:Ce 荧光陶瓷与铝制散热器组成器件,结合一组蓝色激光进行测试。以厚度为 0.1 mm 的陶瓷为例,如图 5(b) 所示,当角度从 10° 增加到 90° 时,黄光的含量单调增加,产生的白光的色坐标由 (0.321 6, 0.370 4) 逐渐偏移到 (0.363 0, 0.458 8),色温相应地从 5 914 K 降到 4 812 K。如图 5(c) 所示,固定检测角度为 10° ,当厚度从 0.6 mm 减小到 0.1 mm 时,白光的色坐标由 (0.312 5, 0.303 7) 移动到 (0.337 8, 0.402 7),色温从 6 760 K 降低至 5 347 K。

由于 YAG:Ce ($n = 1.82$) 与空气 ($n = 1$) 间较大的折射率差值,蓝光 LD 激发出的转换光受内全反射效应影响向两侧发射,导致白光均匀性和发光质量的恶化,即所谓的“黄圈效应”。韩国成

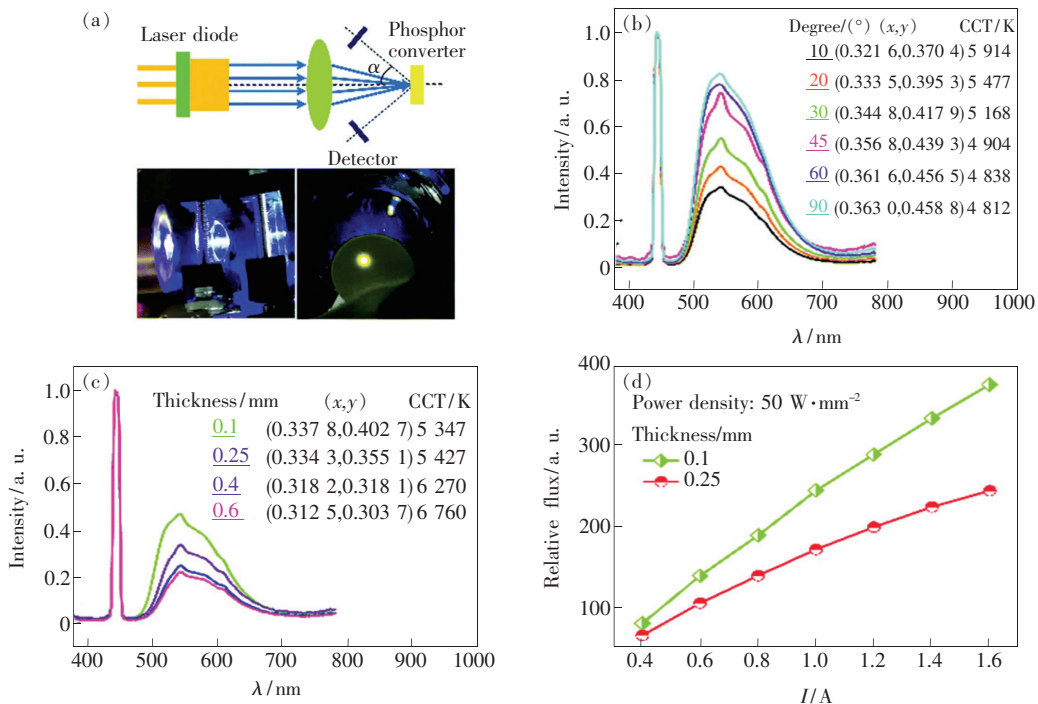


图 5 (a) 反射模式下,探测角可调的光学测试系统;不同条件下陶瓷的光学特性:(b) 不同检测角度 ($10^\circ \sim 90^\circ$)、固定厚度为 0.1 mm, (c) 不同厚度 (0.1 ~ 0.6 mm)、固定检测角度 10° ; (d) 两种不同厚度的荧光陶瓷在 $50 W \cdot mm^{-2}$ 高功率密度下的发光饱和度评价^[111]。

Fig. 5 (a) Optical test system with adjustable detection angle in reflection mode. Optical characteristics of the white light under different detect angles from 10° to 90° at a constant phosphor ceramic thickness of 0.1 mm (b), and with different thickness from 0.1 to 0.6 mm at a fixed detect angle of 10° (c). (d) Luminescence saturation evaluation under a high power densities of $50 W \cdot mm^{-2}$ for phosphor ceramics with two different thicknesses^[111].

均馆大学研究了 Al_2O_3 含量对白光均匀性的影响^[117]。发现 Al_2O_3 作为第二相可消除白光光斑不均匀的问题,最佳第二相 Al_2O_3 含量为 60%, Ce 掺杂浓度为 1.0%, Al_2O_3 -YAG: Ce 复合陶瓷的发光效率为 770 lm/mm^2 , 色坐标接近白光(0.318, 0.340)

2.3.2 绿光发射荧光陶瓷

2.3.2.1 LuAG: Ce 荧光陶瓷

LuAG: Ce 荧光陶瓷具有低热猝灭、高热导率和高量子效率($>90\%$),非常适合用作高功率密度泵浦的照明与显示。而具有宽色域、超高亮度和长寿命的激光光源(LLS)在大屏幕投影和显示器等应用中独具优势;获得 LLS 的最有效方法之一是使用激光远程激活荧光体(LARP)技术,因为人眼对绿光比红光和蓝光更敏感,所以提高绿光强度是提高显示器整体亮度的最有效方法。LuAG: Ce 荧光陶瓷是作为蓝光 LD 泵浦绿色荧光体的很有前景的候选材料。

韩国成均馆大学制备了大功率白光 LED 用 LuAG: Ce 荧光陶瓷。研究发现添加 5% 的 MgO 作烧结助剂烧结的荧光陶瓷的热稳定性较好, CCT 随厚度的增加而减小^[118]。随后又在 LuAG: Ce 荧光陶瓷中添加不同量的 AlN 和 Al_2O_3 作为烧结助剂。加入 AlN 后,随着 AlN 用量的增加,材料的光学和热性能逐渐恶化。然而,加入 Al_2O_3 的 LuAG: Ce 荧光陶瓷提高了热稳定性,但其光学性能受到了负面影响^[119]。韩国国民大学和江苏师范大学合作制备了白光 LED 用 LuAG: Ce 绿光发射透明荧光陶瓷。通过在 LuAG: Ce³⁺ 荧光陶瓷的上方覆盖一层二维的 SiN_x 光子晶体,将 (Sr, Ca) AlSiN₃: Eu²⁺ 红色荧光粉薄膜置于 LuAG: Ce³⁺ 荧光陶瓷的正下方,并结合蓝光 LED 封装。增强了荧光陶瓷的 CRI 和特殊 CRI (R9);增加了红光发射成分,降低了相关色温。在 350 mA 的输入电流下,封装得到白光 LED 的显色指数高达 94,相关色温为 4 450 K, 流明效率为 71.1 lm/W ^[120]。长春理工大学采用固相烧结法制备了透明 LuAG: Ce 陶瓷,对不同温度烧结和空气退火后的 LuAG: Ce 陶瓷的直线光学透过率和吸收光谱进行了比较研究。与 InGaN-GaN LED 芯片结合获得最大 CRI 值为 55.8, LE 高达 223.4 lm/W ^[121]。

此外, LuAG: Ce 陶瓷作为激光泵浦黄绿光发射荧光材料在激光显示技术(LDT)的应用得到了广泛研究。南京邮电大学采用固相烧结法制备了一种具有高发光效率和热稳定性的 glass-in-LuAG (GIP) 陶瓷^[122]。采用经过特别设计的硼硅酸盐玻璃作为粘结剂的 GIP 陶瓷具有较高的导热系数 ($2.8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$)、热稳定性 ($T_g = 711 \text{ }^\circ\text{C}$) 和可靠性 (300 $^\circ\text{C}$ 下 100 h 后,光通量仅下降 0.5%)。采用 455 nm 蓝光二极管 (4.5 W/mm^2) 泵浦 GIP 陶瓷,发光效率为 205 lm/W 。在 17.1 W/mm^2 功率密度激励下, GIP 陶瓷未达到发光饱和。中国科学院上海硅酸盐研究所通过激光泵浦 LuAG: Ce 陶瓷获得了低展宽 (6.1 nm^2) 的黄绿色固态光源,其光转换效率高达 101.3 lm/W ^[123],适用于激光投影和内窥镜检查。在蓝光 LD 泵浦功率为 15.2 W、激光工作电流为 4.0 A 下没有出现发光饱和。

河南理工大学研究了 LuAG: Ce 半透明陶瓷作为大功率激光驱动照明的绿光发射转换器^[124]。通过 SPS 烧结,使用 LiF 为烧结助剂,将 LuAG: Ce 粉体制成结构致密的荧光陶瓷。其热导率为 $6.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 可用作高流明密度激光照明光转换材料;在 445 nm 蓝光激发下,外量子效率为 77%,发射主波长在 523 nm 处;当工作温度为 220 $^\circ\text{C}$ 时,发光强度仅下降了 4.1%;连续运行 1 000 h 后,发光强度仅下降了 1.9%。在高功率密度的蓝光 LD 激发下,光通量高达 472.0 lm ,且未达到饱和,电光转换效率稳定在 54.3% ~ 56.6%,证实了其是一种具有低热猝灭和高热稳定性的光转换材料。

中国科学院上海硅酸盐研究所研究了气孔率对 LuAG: Ce 陶瓷发光性能的影响^[125]。如图 6(a)所示,通过改变烧结温度控制陶瓷的孔隙率,导致不同程度的散射,可以有效地改变激发的传播路径并被激活离子吸收实现光转换,提高了陶瓷的光提取效率。如图 6(b)所示,荧光陶瓷热稳定性测试中,在 450 K 下发光强度较室温仅降低 10%。从图 6(c)可以看出,在 1 650 $^\circ\text{C}$ 下真空烧结出孔隙率为 2.88% 的样品的发光效率超过 200 lm/W ,随着入射光功率的提高始终保持稳定。在 LARP 系统中应用时,陶瓷荧光轮的转换效率达到 50.2%。

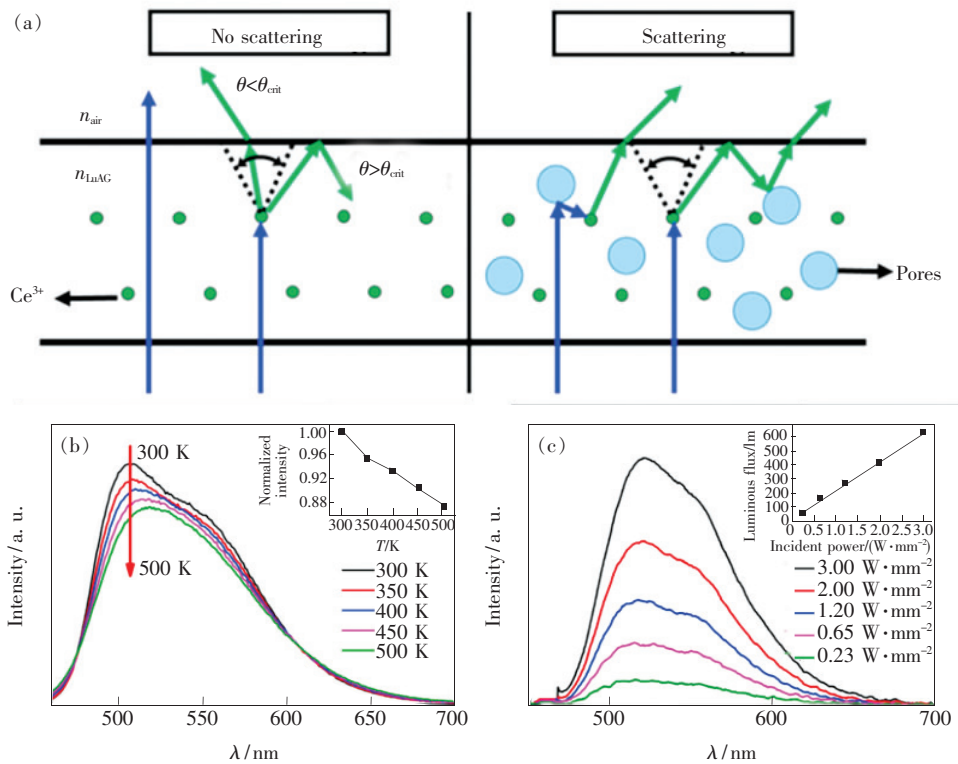


图 6 (a)气孔作为散射中心对 LuAG:Ce 陶瓷内部光传播路径的影响;(b)不同温度下陶瓷的发光强度;(c)不同功率密度下陶瓷的发射光谱^[125]。

Fig. 6 (a)Effect of pores as the scattering center on the light propagation path inside LuAG:Ce ceramics. (b)Luminous intensity of the ceramics at different temperatures. (c)Emission spectra of the ceramics at different power densities^[125].

2.3.2.2 其他绿光发射荧光陶瓷

华南理工大学报道了由溶胶-凝胶法合成的 Eu^{2+} 掺杂 $Ba_2Si_3O_8$ 荧光陶瓷,具有 300 ~ 410 nm 的宽激发波段,与紫外光 LEDs 很好地匹配^[126]。在 380 nm 紫外光激发下, $Ba_{1.93}Eu_{0.07}Si_3O_8$ 荧光陶瓷呈现出以 500 nm 为中心的蓝绿色发射,半高宽为 126 nm,色坐标($x = 0.25, y = 0.40$)。

武汉大学以 $Mg_{0.21}Al_{2.57}O_{3.80}N_{0.20} : 0.03Mn^{2+}$ ($MgAlON:Mn$) 粉末为原料,采用无压烧结结合热等静压工艺合成了一种新型的 Mn^{2+} 活化绿光发射 $MgAlON$ 透明荧光陶瓷^[127]。陶瓷在 800 nm 处的紫外-可见区保持较高的透光率(高达 82%),具有优异的热力学性能。在 445 nm 的光激发下,陶瓷在 513 nm 处表现出强烈的绿光发射。与粉末相比, $MgAlON:Mn$ 荧光陶瓷表现出更高的绿色纯度、更高的内量子效率(47%)和更低的热猝灭。

上海科技大学报道了通过火花等离子烧结(SPS)制备尖晶石/ $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ /尖晶石夹层结构的半透明荧光陶瓷材料,该材料具有良好的机械强度,在 UV 或蓝光 LED/LD 激发下,主发射峰位于 506 nm 处,室温

下的导热系数为 $3.05 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ^[128]。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所采用固相反应法结合两步烧结技术制备了一系列 YAGG:Ce 透明陶瓷^[129]。在 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 基体中引入 Ga,实现了发射带从 565 nm 到 515 nm 的蓝移,在蓝光 LED 激发下可获得高质量的绿光。YAGG:Ce 荧光陶瓷在应用于彩色显示的高功率绿光 LED 中可能具有很大的前景。

2.3.3 蓝光: $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$

美国加利福尼亚大学的中村修二等^[130]制备了用于大功率激光驱动应用的热稳定的 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 陶瓷。首先合成了高纯 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 粉末,再经 SPS 烧结成热稳定的陶瓷。但制备的陶瓷相对密度仅为 91.5%。 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 陶瓷在紫外区有很强的吸收,在 445 nm 处有一个宽的发射带。对应的 CIE1931 坐标为 (0.15, 0.15)。所制备的陶瓷经过 11s 的紫外 LD 照射后,陶瓷表面温度仅达到 70 °C,而有机硅结合的 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 荧光粉(PiS)表面温度超过 360 °C 并碳化。显然, $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 陶瓷热性能远

高于荧光粉。优异的散热性能使 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 陶瓷可作为大功率激光驱动白光的蓝光发射元件。

2.3.4 红光发射荧光陶瓷

2.3.4.1 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 荧光陶瓷

$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光陶瓷在高显色或宽色域的激光照明和显示方面具有潜在的重要应用。然而,制备完全致密化的 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 陶瓷存在着诸多难题。2015年,德国西门子公司^[131]尝试采用无压烧结法在 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 下将商用的 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 红色荧光粉烧结为荧光陶瓷,得到荧光陶瓷的极限相对密度仅为 80%。2016年,德国西门子公司^[132]又尝试在 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 陶瓷表面印刷一层 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$,再共烧制备出 $\text{YAG}:\text{Ce}/\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 层状复合荧光陶瓷,即使在二者之间添加一层 Si_3N_4 薄膜作为钝化层,仍然不能阻止界面化学反

应的发生。

中国科学院上海硅酸盐研究所首次成功地使用 Si_3N_4 和 SiO_2 作为烧结添加剂合成了具有复合微结构的半透明 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 陶瓷^[133]。如图 7(d) 所示,具有核-壳结构的红色发光荧光颗粒均匀地嵌在不发光的 α -sialon 基体中。在 450 nm 蓝光 LD 激发下,荧光粉陶瓷显示出以 655 nm 为中心的预期强红色发射带,这是由于 Eu^{2+} 的 5d-4f 电子跃迁产生的。当受到 $0.75\text{ W}/\text{mm}^2$ 的蓝色激光照射时, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 陶瓷在热稳定性(较粉体增加 15%)和热导率($4\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)方面优于相应的荧光粉。在 450 nm 蓝光激发下,其外部量子效率高达 60%(粉体为 87%),发光效率为 $10.6\text{ lm}/\text{W}$ 。因此,在新兴的激光照明和显示技术中,半透明的 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 陶瓷有望成为潜在的红光颜色转换材料。

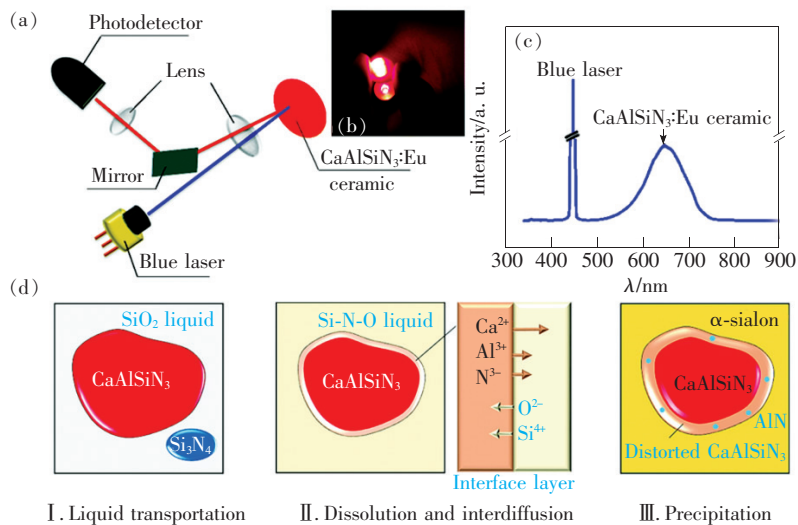


图 7 (a) $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 陶瓷发射模式下通过蓝光 LD 激发;(b)在蓝光照射下,荧光粉陶瓷发出强烈的红光;(c)蓝色激光通量密度为 $0.75\text{ W}/\text{mm}^2$,红色荧光粉陶瓷的发光效率为 $10.6\text{ lm}/\text{W}$;(d) $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 陶瓷复合材料微观结构的形成过程^[133]。

Fig. 7 (a) $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ceramic emission mode is excited by blue LD. (b) Under blue light irradiation, the phosphor ceramic emits a strong red light. (c) Flux density of the blue laser is $0.75\text{ W}/\text{mm}^2$, and the luminous efficiency of the red phosphor ceramic is $10.6\text{ lm}/\text{W}$. (d) $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ceramic composite microstructure formation process^[133].

2.3.4.2 其他红光发射荧光陶瓷

中国人民大学通过高温固相反应法制备了一种新型的 Pr^{3+} 掺杂 $\text{Ba}(\text{Sn},\text{Zr},\text{Mg},\text{Ta})\text{O}_3$ (BMT: Pr^{3+}) 透明荧光陶瓷,在 650 nm 处的直线透射率为 59%^[134]。2% BMT: Pr^{3+} 陶瓷在 447 nm 蓝光的激发下可以发射 650 nm 的红光,与广泛使用的商业 450 nm 蓝光芯片相匹配。在温度达到 380 K 之前,其发

光强度仍超过其室温强度的 70%,说明其热稳定性良好。白光 LED 封装测试结果表明,荧光陶瓷的光电转换效率是粉末荧光粉的两倍。

上海科技大学报道了在氧气气氛中烧结的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+},\text{Mg}^{2+}$ 红色发光荧光陶瓷,比在空气中烧结的陶瓷具有更高的透光率和更大的发光强度,能有效地受到紫外线和蓝光的激发,更适合 LED 应用^[135]。

在460 nm的激发下,0.5% Mn^{4+} 和0.5% Mg^{2+} 的陶瓷在678 nm处呈现出深红色的发射峰值。在395 nm紫外光的激发下,1700 °C烧结的 $Al_2O_3:0.5\%Mn^{4+}, 0.5\%Mg^{2+}$ 荧光陶瓷的发射量子产率为46%。

中国科学院上海硅酸盐研究所采用固相反应法合成了 $Lu_3Al_{5-x-y}Mn_xMg_yO_{12}$ 荧光陶瓷^[136]。当 Mg^{2+} 含量 $y \geq 0.04$ 时,陶瓷达到了99%左右的相对密度,使陶瓷由不透明变为半透明。此外,随着 Mn^{4+} 浓度的增加,紫光区域的激发带也会展宽。优化后的样品($x/y: 0.003/0.04$)在460 nm蓝光激发下,呈现出以668 nm为中心的强烈红色发射,色坐标为(0.719 8, 0.280 2),QE值为47.8%。此后又通过加入过量的 Mg^{2+} 作为电荷补偿,获得了发红光的 Mn^{4+} 掺杂尖晶石荧光陶瓷^[137]。 $Mg_{1+x}Al_2O_4: Mn^{4+}$ 陶瓷主要表现为200~500 nm的两个激发带,随着Mn含量的增加,出现了一个新的激发带并逐渐增强。在450 nm蓝光激发下,在652 nm处可以得到红色的发射峰。

2.3.5 白光发射荧光陶瓷

ABC_3O_7 是一种著名的发光材料结构^[138-139]。碱土、稀土、铝或镓元素可以分别占据其正方骨架的A、B、C位点。此外,黄长石家族中一些材料的

弱双折射和低熔点使其更容易获得透明陶瓷。法国国家科学研究中心研究了透明 $SrREGa_3O_7$ ($RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y$)陶瓷,是可用于可调固态照明应用的潜在荧光材料^[140]。结果表明,在 $SrGdGa_3O_7$ 透明陶瓷中掺杂 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 可以产生色坐标随 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 含量可调的白光。在 (273 ± 2) nm光激发下,1.5% Tb^{3+} 和0.5% Eu^{3+} 掺杂陶瓷的CIE色坐标($x = 0.32, y = 0.29$)与理论白光点非常接近。

另一种制备白色发光荧光陶瓷的方法是在适当的单相基质中掺杂一种稀土离子。 AlN 具有导热系数高($300 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)^[141]、德拜温度高($1150 K$)^[142]和优异的抗热震性能^[143]等优点,是一种很有前途的用于解决大功率白光LED/LDs热管理问题的荧光粉基质。然而,由于 Ce^{3+} 离子半径明显大于 Al^{3+} 离子半径,使得在 AlN 透明陶瓷中掺杂 Ce^{3+} 比较困难。美国加利福尼亚大学利用基于电流活化压力辅助致密化(CAPAD)技术,在105 MPa单轴压力下,采用商业 AlN 和氮化铈金属粉末制备了 $AlN: Ce$ 荧光陶瓷^[144],最高烧结温度为1600 °C或1700 °C。如图8(a)所示,与商用UV-LED(365 nm)结合后,

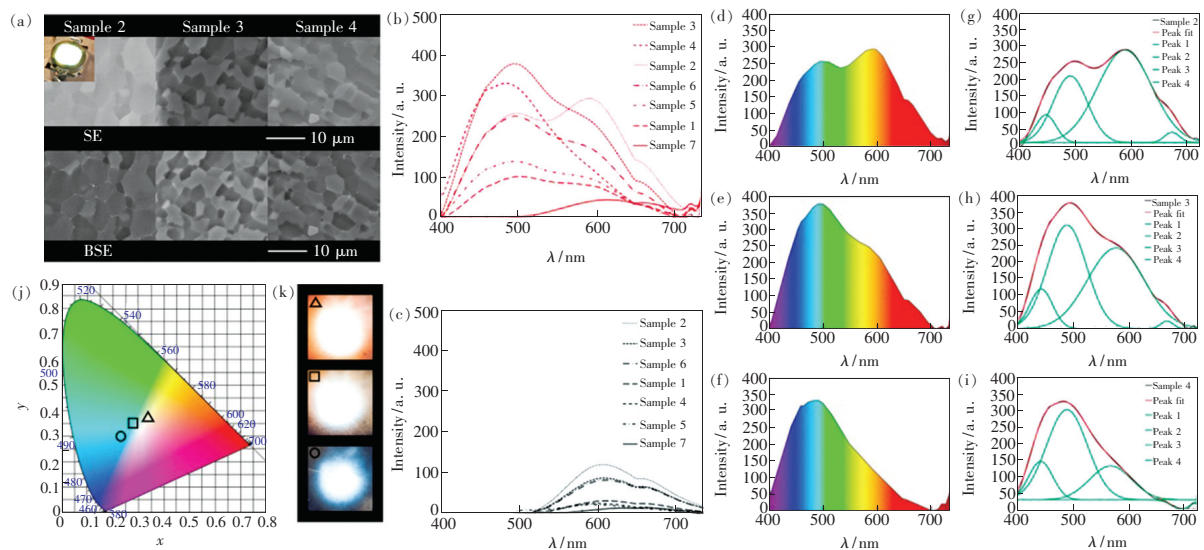


图8 (a)样品2,3,4的二次和反向散射检测器的SEM显微图;在375 nm(b)和465 nm(c)激发下所列样品的室温发光光谱;375 nm激发下样品2,3,4((d)、(e)、(f))的发射光谱;样品2,3,4((g)、(h)、(i))发射光谱的高斯反卷积;(j)375 nm激发下样品PL光谱计算的CIE色度图;(k)由三倍频脉冲Nd:YAG激光器耦合到355 nm激发下的样品照片^[144]。

Fig. 8 (a) Secondary and backscatter detector SEM micrographs for samples 2, 3 and 4. Room temperature luminescence spectra for the samples listed in under 375 nm excitation(b) and 465 nm excitation(c). Emission spectra for samples 2, 3 and 4((d), (e), (f)) under 375 nm excitation. Gaussian deconvolution of the emission spectra of samples 2, 3 and 4((g), (h), (i)). (j) CIE chromaticity diagram calculated from PL spectra of samples using 375 nm excitation. (k) Photographs of the samples coupled to 355 nm excitation by a pulsed frequency tripled Nd:YAG laser^[144].

相对密度大于 99% 的 AlN: Ce 陶瓷发出的光为白光。样品中的掺杂剂在晶界上存在一定的偏析, 平均晶粒尺寸较小。陶瓷的导热系数有望大于 $90 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在 465 nm 和 375 nm 的光激发下, 记录了 AlN: Ce 样品的室温光谱; 掺杂和未掺杂的样品都具有相似的发射波段, 峰值在 610 nm 左右, 而掺杂 AlN: Ce 样品在 375 nm 的激发下有一个宽的重叠峰, 范围在 400 ~ 700 nm 之间。Ce 浓度最高的陶瓷在 590 nm 处强度最高 (图 8(b)、(c)), 与其他样品相比, 其发射最为平衡 (图 8(d) ~ (f))。为了更好地理解发射峰的性质, 所选样本的发射光谱的高斯反卷积如图 8(g) ~ (i) 所示。研究发现, 在 430, 490, 610 nm 处的发射峰分别归因于深能级 Al 间隙、Ce 掺杂剂的 5d 到 4f 跃迁以及由氮空位和 Al 间隙组成的缺陷复合物。

670 nm 左右的小肩峰表明另一个研究较少的 AlN 缺陷或陷阱。评估了这些样品同时用于白光 LED 和 LD 的可能性, 所选样品的色坐标落在 CIE 色度图的中间。具有最高 Ce 浓度的陶瓷发出 CCT 为 4 776 K 的暖白光发射。如图 8(j)、(k) 所示, 当与 Nd: YAG 激光器结合时, 这些陶瓷产生的发射颜色与从 PL 光谱计算出的 CIE 坐标很好地匹配。所有的结果表明, AlN: Ce 是可用于白色 LED 和 LD 的单相白光发射荧光陶瓷。

目前用于固态照明/显示的白光及几种单色发光陶瓷已得到了广泛的探索和研究, 表 1 总结了部分研究工作所达到的性能指标。对于大功率、高亮度的激光照明/显示应用, 荧光陶瓷还面临诸多问题亟待解决, 需要对其进行光学设计和优化。

表 1 LED/LD 照明用荧光陶瓷相关研究工作

Tab. 1 Corresponding research of fluorescent ceramics for LED/LD

单位	陶瓷样品	发光效率/ ($\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$)	CCT/K	CRI
韩国成均馆大学 ^[91]	YAG: Ce	-	3 952	82
中国科学院上海光学精密机械研究所 ^[92]	YAG: Ce/YAG: Cr	76	4 905	-
中国科学院上海硅酸盐研究所 ^[93]	YAG: Ce/(Gd, Y)AG: Ce	109.9	3 100 ~ 3 600	-
中国科学院宁波材料技术与工程研究所 ^[94]	YAG: Ce, Pr, Cr	89.3	-	80
中国科学院福建物质结构研究所 ^[95-96]	YAG: Ce, Mn	96.54	3 723	-
中国科学院宁波材料技术与工程研究所 ^[97]	$\text{Y}_3\text{Mg}_x\text{Al}_{5-2x}\text{Si}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$	95	3 762	-
中国科学院上海光学精密机械研究所 ^[100]	$\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-YAG: Ce}$	99	5 000	-
韩国成均馆大学 ^[109]	YAG: Ce	219	5 994	52.4
中国科学院宁波材料技术与工程研究所 ^[110]	$\text{Y}_{2.995}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{4.99}\text{Si}_{0.05}\text{O}_{12}:0.005\text{Ce}$	223	-	-
中国科学院上海硅酸盐研究所和日本国立材料研究所 ^[111]	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG: Ce}$	-	4 812 ~ 5 914	-
韩国国民大学与江苏师范大学 ^[120]	LuAG: Ce	71.1	4 450	94
长春理工大学 ^[121]	LuAG: Ce	223.4	-	55.8
南京邮电大学 ^[122]	Glass-in-LuAG(GIP)	205	-	-
中国科学院上海硅酸盐研究所 ^[125]	LuAG: Ce	200	-	-
美国加利福尼亚大学 ^[130]	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$	-	-	-
中国科学院上海硅酸盐研究所 ^[133]	$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$	10.6	-	-
美国加利福尼亚大学 ^[144]	AlN: Ce	-	-	-

3 光学设计与性能提升

3.1 高流明密度荧光陶瓷的发光饱和探究

荧光材料的发光强度会随温度的升高逐渐降低, 引起这种发光性能劣化的因素有很多, 主要有热猝灭 (Thermal quenching) 和热离子化 (Thermal

ionization) 两种机制进行解释。通常是由于温度的升高引起了晶格振动的加剧, 从而增强了发光中心的晶格弛豫, 最终导致无辐射跃迁的几率增大, 影响发光性能^[145]。

荧光陶瓷在应用于激光照明系统时, 在高通量密度激光的激发下, 激光照射的地方会产生大

量的热量,这升高了发光材料(或彩色转换器)的温度,最终导致热致发光饱和。到目前为止,热饱和和一直是实现高亮度激光驱动白光的主要障碍。因此,研究热饱和机理和热管理在激光照明中至关重要。

国内外研究人员对热饱和的产生原因进行了探索。韩国成均馆大学发现不同的饱和阈值主要是由激活剂的浓度引起^[117];河南工业大学发现饱和行为在很大程度上取决于荧光陶瓷的厚度^[124];东南挪威大学认为热猝灭是光通量降低的一个重要因素^[146];德国欧司朗公司的研究表明随着温度的升高,量子效率降低,会产生热“逃逸效应”,最终导致热饱和^[147]。

然而,仍没有具有说服力的实验数据足以支持对热饱和现象的解释或分析。随后,厦门大学进行了系统实验设计,以探究发光热饱和的影响因素^[148]。通过研究产热、抗热和散热,采用定量

分析方法对热饱和度进行分析。

图 9(a)为不同 Ce 掺杂浓度的 YAG:Ce 陶瓷在功率密度不超过其各自的饱和阈值时,荧光陶瓷的光通量呈线性增加,达到饱和阈值后急剧下降。当 Ce 浓度增加,饱和阈值从 35.86 W/mm² 降至 13.46 W/mm²,说明低浓度的发光中心更不易产生发光饱和。如图 9(b)所示,随着 Ce 掺杂量的增加,相同时间内产热增多,热积累诱导了量子效率下降,激光辐照点的温度升高的速率明显变快(41 s→9 s),从而降低了饱和阈值。基质组成对饱和阈值和最大光通量有显著影响。如图 9(c)所示,当 Gd 含量从 0 增加到 45% (即 y=0~1.35),饱和功率密度从 25.98 W/mm² 下降至 7.04 W/mm²,随着 Lu 含量从 0 增加到 100%,饱和功率密度显著增加至 49 W/mm²。LuYAG 具有比 YAG 更大的饱和阈值,控制和调节 YAG 晶格中的化学取代物,可以显著改善荧光陶瓷的抗热性能。

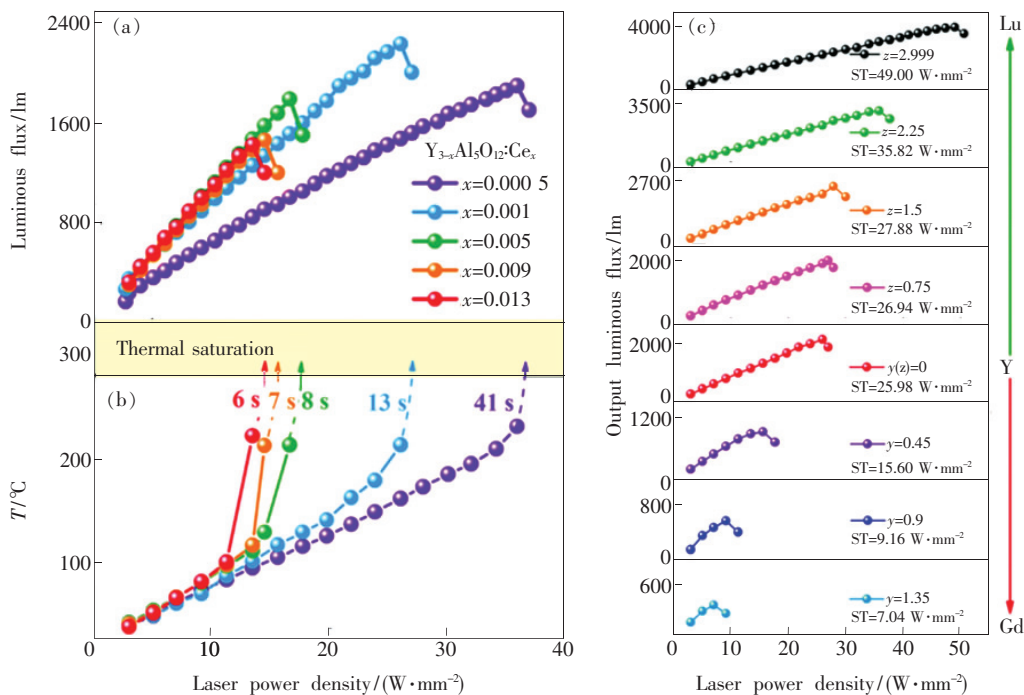


图 9 (a)输出光通量与入射激光功率密度的关系;(b)测得的温度随入射功率的增大而急剧升高;(c)不同基质 Gd_yY_{2.999-y}-Al₅O₁₂ (y=0~1.35)、Lu_zY_{2.999-z}Al₅O₁₂ (z=0~2.999)陶瓷输出光通量与入射激光功率密度的关系^[148]。

Fig. 9 (a) Relationship between output luminous flux and incident laser power density. (b) Measured temperature rises sharply with the increase of incident power. (c) Relationship between Gd_yY_{2.999-y}Al₅O₁₂ (y=0~1.35), Lu_zY_{2.999-z}Al₅O₁₂ (z=0~2.999) ceramics with different substrates and the incident laser power density^[148].

此外,几何尺寸(如厚度)决定样品的产热和散热过程。如图 10(a)所示,随着陶瓷厚度增加,吸收增强,产热也增加。而激光光斑温度分布曲

线随着厚度增加变宽说明散热能力也得到增强,如图 10(b)所示。产热和散热的竞争效应导致了一个复杂的热饱和行为(图 10(c)),随着样品厚

度增大(0.49 ~ 1.25 mm),饱和阈值先增大后减小,再增大。图 10(d)所示的激光光斑温度、饱和阈值随厚度的变化说明了不同厚度下产热和散热

的主导作用,研究表明厚度为 0.74 mm 的陶瓷饱和阈值最高达 31.94 W/mm²,获得了 2 347.9 lm 的高光通量。

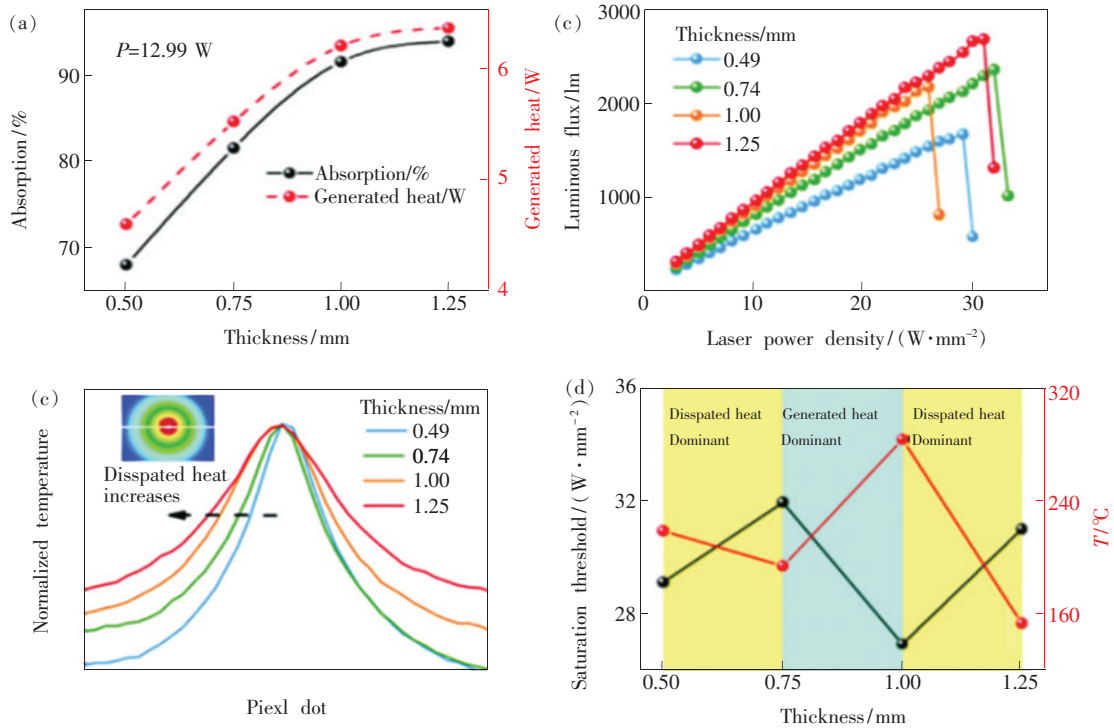


图 10 (a)不同厚度陶瓷的吸收和产热;(b)随着陶瓷厚度的增加,散热增强;(c)不同厚度陶瓷的输出光通量与入射激光功率密度的关系;(d)不同厚度陶瓷的饱和阈值和激光光斑温度^[148]。

Fig. 10 (a) Absorption and heat generation of different thickness ceramics. (b) With the increase of ceramic thickness, heat dissipation is enhanced. (c) Relationship between the output luminous flux of different thickness ceramics and the incident laser power density. (d) Saturation threshold and laser spot temperature of different thickness ceramics^[148].

3.2 光均匀性探究

成均馆大学研究了第二相含量对光均匀性的影响,发现陶瓷内第二相的存在能减轻 TIR 效应,在第二相 Al_2O_3 含量达 60% 时, Al_2O_3 对出射光的散射作用使得发光效率和光分布的均匀性有较大提升^[117]。

中村修二课题组研究了表面粗化处理后的 $\text{YAG:Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 荧光陶瓷在激光激发后各个角度的发射均匀性。研究表明,反射模式下 LD 激发的 $\text{YAG:Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 荧光陶瓷的粗糙表面可以对蓝光和激发出的黄光进行混色并散射,得到各方向发射均匀、亮度相同的白光,发光均匀性明显优于 YAG:Ce 单晶,如图 11 所示^[149]。

此外,激光驱动的白光的光束定向性和均匀性在实际应用中是一个重要指标,如汽车激光大灯、激光投影等。然而,入射激光光斑内的局部发

射通常会扩展到陶瓷的整个表面,这就使得获得高亮度、高方向性的白光变得非常困难。厦门大学通过引入均匀球形孔隙($\approx 2 \mu\text{m}$ 直径)作为光的散射中心,制备高散射率 15% 孔隙率的荧光陶瓷,光斑直径减小了 46%,中心照度增加了 156%^[150]。如图 12(a)~(n)所示,反射模式下,相较于 LSYAG(低孔隙率的 YAG:Ce 陶瓷)和 MSYAG(中等孔隙率的 YAG:Ce 陶瓷),HSYAGs(高孔隙率的 YAG:Ce 陶瓷)中散射较强,中心亮度随着孔隙率的增大而增大。对应的发射谱的峰值强度呈上升趋势,如图 12(o)所示。由于陶瓷的量子效率相近,更高的中心亮度说明光约束能力变强。图 12(p)、(q)表明,随着孔隙率增大,发光光斑尺寸明显减小。并且高散射降低了光的侧向发射,呈现强后向发射,这意味着成功设计了定向发射的白光。

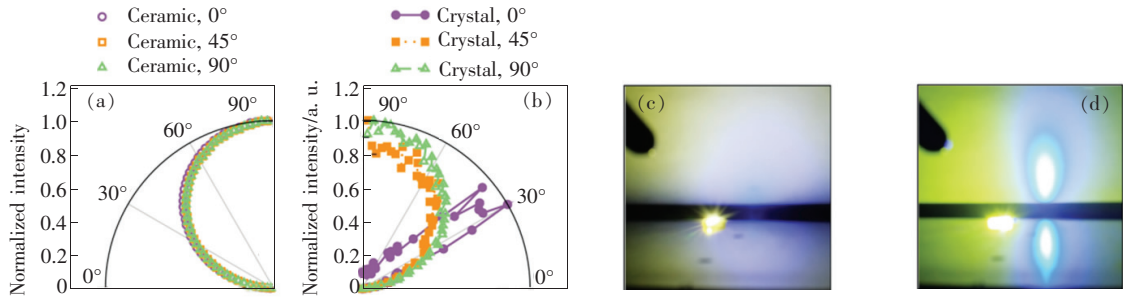


图 11 蓝光 LD 激发下,发射强度随不同 $\cos\theta$ 的变化。(a) YAG: Ce/ Al_2O_3 陶瓷复合材料;(b) YAG: Ce 单晶;(c) 陶瓷复合材料充分散射蓝光,呈现出均匀的白光;(d) 粗糙处理后的单晶以与入射 LD 相同的角度反射蓝光,导致不均匀发射^[149]。

Fig. 11 Under blue light LD excitation, the emission intensity changes with different $\cos\theta$. (a) YAG: Ce/ Al_2O_3 ceramic composite material. (b) YAG: Ce single crystal. (c) Ceramic composite material fully scatters blue light and presents uniform white light. (d) Roughened single crystal reflects blue light at the same angle as the incident LD, resulting in uneven emission^[149].

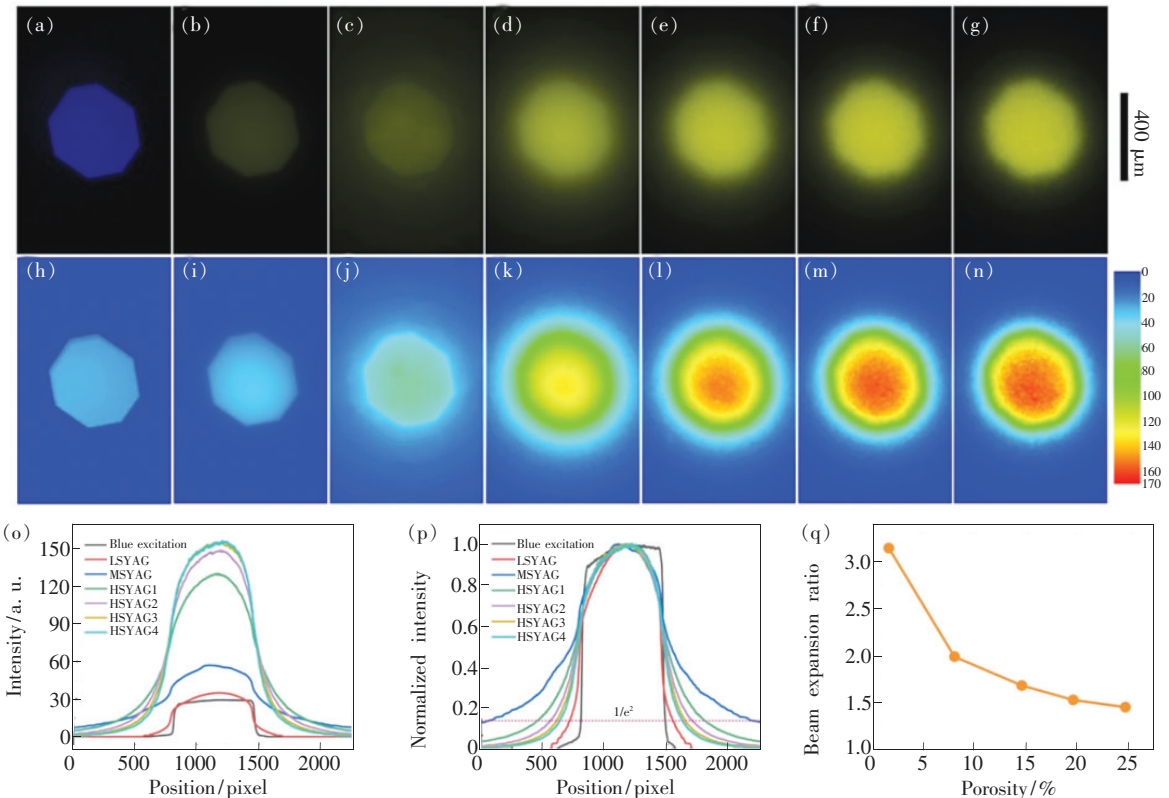


图 12 (a) ~ (g) 入射蓝光 LED 和陶瓷的发光照片;(h) ~ (n) 入射的蓝光 LED 光和不同孔隙率 YAG: Ce 陶瓷发射的相应二维轮廓图像,从左至右分别为蓝光 LED、LSYAG、MSYAG、HSYAG1、HSYAG2、HSYAG3、HSYAG4;(o) 轮廓发射强度;(p) 沿蓝光 LED 和 YAG: Ce 陶瓷对角线的归一化轮廓强度;(q) 光束扩展率与孔隙率的关系^[150]。

Fig. 12 (a) - (g) True luminescent images. (h) - (n) Corresponding 2D contour images of the incident blue LED light and the emission of YAG: Ce ceramics with varied porosity. From left to right are blue LED, LSYAG, MSYAG, HSYAG1, HSYAG2, HSYAG3 and HSYAG4, respectively. (o) Contour profiles. (p) Normalized contour profiles along the diagonal lines of blue LED and YAG: Ce ceramics. (q) Beam expansion ratio as a function of porosity^[150].

3.3 引入第二相散射中心提升光提取效率

由于荧光陶瓷与空气间较大的折射率差,造

成陶瓷中的光传播路径中存在一个临界锥角,大于该角的光会被界面反射而无法出射。因此,引

入第二相散射中心能够散射那些被内全反射的激发光,以合适的角度射出。此外,散射中心还能增加发光中心与入射蓝光接触的概率,进一步提升荧光陶瓷的发光效率。引入散射中心主要的手段为:(1)控制真空烧结的温度在陶瓷内部留下气孔^[125]; (2)在原料粉体中加入造孔剂,并结合 N_2 气氛烧结^[150]; (3)引入第二相 Al_2O_3 作为散射中心,同时进一步提高陶瓷热导率,有效促进高功率激光照明应用中陶瓷的散热。虽然第二相散射中心的引入会减少发光中心的数量,但总的来说对荧光陶瓷发光效率的提升起到了积极促进作用^[99,117,151]。

3.4 CCT、CRI、显示色域的提升策略

由于 YAG: Ce、LuAG: Ce 荧光陶瓷在吸收蓝光后的发射为黄绿光,再结合蓝光合成白光,因此相对于太阳光 ($Ra = 100$) 光谱分布较窄,缺失的红光成分导致了高 CCT 和低 CRI。改善该问题的主流方式为:(1)掺杂稀土离子如 Gd^{3+} , 或通过 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 取代 Al^{3+} 、 Al^{3+} , 影响 Ce^{3+} 存在的晶格环境,使得晶格常数增大,从而导致 Ce^{3+} 的 5d 能级结构劈裂,实现 Ce^{3+} 发射峰红移;(2)掺杂 Pr^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} , 与 Ce^{3+} 间的能量转移产生红光发射峰,并使光谱发生红移;(3)增加红色荧光陶瓷以补充红光发射, $CaAlSiN_3: Eu^{2+}$ 荧光陶瓷结合 YAG: Ce 可获得高显色指数的白光。

与一般照明用的荧光转换材料不同,用于激光显示器的荧光材料要求发射光谱与滤色镜匹配良好。要实现大色域,荧光体应既具有超窄发射带,又具有适当的发射最大值。

4 前沿应用

4.1 激光投影显示

白光激光已广泛应用于汽车前大灯、机场照明、军用手电筒、多媒体投影仪、激光电视等高亮度照明及显示领域。其中,当前的激光投影显示采用新型的激光荧光技术,激光束的方向性使投影光源具有更小的光学扩展量,且由于从荧光粉层发出的光相干性较低,由荧光粉转换的白色激光不存在典型的散斑噪声。结合了激光的单色性和光方向性与荧光的无散斑优点的新型光源迅速取代了传统投影光源,在国内外商业投影机中得到广泛应用。国外 NEC 推出了其高端投影仪,成本低,图像质量好,寿命长,可达 20 000 h; 卡西欧

也将这一技术应用于高亮度投影仪(3 000 ~ 4 000 lm)。国内光峰、中视中科等利用激光荧光技术开发了高流明亮度的激光投影仪。短焦激光显示方面, LG、海信相继推出大屏幕激光电视。从高端影院大功率投影,到便携式投影仪、激光显示,激光投影显示有着相当广阔的应用前景。

4.2 医疗应用

传统医疗内窥镜采用氙灯光源,存在转换效率低、光缆末端温度高、照明不均匀及产生无影图像的弊端。激光激发荧光光源被用于内窥镜照明,将蓝色激光束发射到光纤中,在光纤的末端涂有合适的荧光粉成分,产生的白色激光能有效避免氙灯光源的缺点。激光可以聚焦在光纤上远距离传输,而不会造成严重的光损耗。Nadeau 等^[152-153]设计了一个采用光纤耦合蓝紫色 LD (500 mW, $\lambda_{em} = 445$ nm) 和一个黄色荧光体的白光激光源,与目前的标准内窥镜光源相比,照明更均匀,阴影更明显。

4.3 可见光通信

可见光通信(VLC)是使用 LED 或 LD 进行数据通信的新兴技术。这项技术为航空飞行、医院和室内无线网络中的应用提供了更高的灵活性。基于 LED 的 VLC 系统的数据速率会受到 LED 有限的直接调制带宽的限制(通常来自数十到数百 MHz)。相比之下,基于 LD 的 VLC 具有体积小、带宽窄、直接调制速度高以及无效率下降的优点。采用 LD 泵浦荧光粉或纳米晶体进行数据通讯,具有大于 1 Gb/s 的惊人传输速率。对于 VLC 应用,仍然迫切需要开发具有短衰减时间、高效的荧光体。

5 总结与展望

白光 LD/LED 固态照明技术作为第四代光源,处于照明应用的前沿领域。实际应用中,对光源的亮度、光的质量(包括均匀性、显色指数、相关色温等)、服役稳定性等都有着较高的要求。荧光陶瓷作为一种高效稳定的波长转换材料,允许通过离子掺杂、微结构设计(如孔隙、第二相、晶粒尺寸)、改变厚度和表面状态等手段实现不同应用场景下性能的调控。例如,白光 LED 应用中,通过在 Ce: YAG 荧光陶瓷中引入 Pr^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 等取代离子,提升显色指数并实现从暖白到冷白不同色温范围内可调,以满足工厂、办公室照

明及汽车 LED 大灯等不同的色温需求。孔隙有助于改善光线传输路径,提高发光效率。 Al_2O_3 作为陶瓷第二相,增加散射提升光提取效率的同时,提高荧光陶瓷的热导率,显著改善高功率密度下的热饱和问题。通过改变荧光陶瓷厚度,可调节蓝光和激发光的比例,实现色坐标的移动。

目前已报道的基于 YAG: Ce、LuAG: Ce 的荧光陶瓷,由于缺乏红光成分显示出较低的 CRI。而对于一般的激光照明,要求光源在 400 ~ 800 nm 波长范围内的宽带发射,因此需要增加红光发射的荧光陶瓷来弥补。 $\text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{2+}$ 作为氮化物,具有较低的扩散速率,不利于烧结成致密的陶瓷,制备工艺复杂;且红光发射在较深的光谱范围 (R9),发射光谱较宽,影响陶瓷发光效率的提升。因此,开发宽带发射的荧光陶瓷是实现高显指激光照明的有效途径。而对于激光投影显示,为实

现大的显示色域,荧光转换材料的发光光谱需要具有一个超窄的发射带和一个合适的发射最大值,以配合彩色滤光片。目前已开发出了窄带发射的红、绿荧光粉,如 $\beta\text{-Sialon}: \text{Eu}^{2+}$ 、 $\gamma\text{-AlON}: \text{Mn}^{2+}$ 、 Mg^{2+} 绿色荧光粉, $\text{K}_2\text{SiF}_6: \text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉等,然而还没有超窄发射的荧光陶瓷的相关报道;已有 $\beta\text{-Sialon}: \text{Eu}^{2+}$ 等的 PIG 材料热导率和荧光粉含量低,不能满足大功率密度激光的照射。可以认为窄带发射的红绿荧光陶瓷材料的研究在激光投影显示领域具有很大的应用前景。

应用于激光照明的荧光陶瓷面临着高温热负荷的巨大挑战,根据对热饱和机理的探索,产热少、散热好且热稳定性高是新型荧光转换材料的重要标准。设计和制备出高量子效率、低热猝灭性能的荧光陶瓷,实现在更高功率密度下不发生发光饱和的稳定发光,还需要进一步的研究。

参 考 文 献:

- [1] 崔元日,潘苏予. 第四代照明光源——白光 LED [J]. 灯与照明, 2004,28(2):31-34.
CUI Y R, PAN S Y. The fourth generation lighting source—daylight LED [J]. *Lamps Light.*, 2004,28(2):31-34. (in Chinese)
- [2] KAZIMIERCZUK M K, SZARANIEC W. Electronic ballast for fluorescent lamps [J]. *IEEE Trans. Power Electron.*, 1993,8(4):386-395.
- [3] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart [J]. *Science*, 2005,308(5726):1274-1278.
- [4] PUST P, SCHMIDT P J, SCHNICK W. A revolution in lighting [J]. *Nat. Mater.*, 2015,14(5):454-458.
- [5] PHILLIPS J M, COLTRIN M E, CRAWFORD M H, et al. . Research challenges to ultra-efficient inorganic solid-state lighting [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2007,1(4):307-333.
- [6] MASUI S, YAMAMOTO T, NAGAHAMA S I. A white light source excited by laser diodes [J]. *Electr. Commun. Jpn.*, 2015,98(5):23-27.
- [7] WEICHMANN U, BELLANCOURT A R, MACKENS U, et al. . Solid-state lasers for projection [J]. *J. Soc. Inf. Display*, 2010,18(10):813-820.
- [8] CANDRY P, MAXIMUS B. Projection displays: new technologies, challenges, and applications [J]. *J. Soc. Inf. Display*, 2015,23(8):347-357.
- [9] PASCHKE K, BLUME G, WERNER N, et al. . Compact RGBY light sources with high luminance for laser display applications [J]. *Opt. Rev.*, 2018,25(1):149-159.
- [10] BASU C, MEINHARDT-WOLLWEBER M, ROTH B. Lighting with laser diodes [J]. *Adv. Opt. Technol.*, 2013,2(4):313-321.
- [11] 张岳,郝丽,柳华,等. 激光显示的原理与实现 [J]. 光学精密工程, 2006,14(3):402-405.
ZHANG Y, HAO L, LIU H, et al. . Principle and realization of laser display technique [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006,14(3):402-405. (in Chinese)
- [12] EDGAR G K, EDGAR H E, WARD P A. The effect of viewing a laser-scanned display on colour perception and the visual accommodation response [J]. *Displays*, 2008,29(2):100-105.
- [13] 王延伟,毕勇,王斌,等. 大屏幕激光投影与激光电视 [J]. 物理, 2010,39(4):232-237.
WANG Y W, BI Y, WANG B, et al. . Large screen laser projection display and laser television [J]. *Physics*, 2010,39(4):

232-237. (in Chinese)

- [14] 常宏. 激光显示中散斑抑制和主观散斑跟踪的研究 [D]. 合肥:中国科学技术大学, 2010.
CHANG H. *Research on Speckle Suppression in Laser Display and Speckle Tracking in the Image Plane* [D]. Hefei:University of Science and Technology of China, 2010. (in Chinese)
- [15] GOODMAN J W. *Speckle Phenomena in Optics:Theory and Applications* [M]. Englewood:Roberts and Company Publishers, 2007.
- [16] HU F,LI Y. Laser and phosphor hybrid source for projection display [C]. *Proceedings of SPIE 8599,Solid State Lasers XXII:Technology and Devices,San Francisco,CA*, 2013:85991K.
- [17] NAKAMURA S,CHICHIBU S F. *Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes* [M]. London: CRC Press, 2000.
- [18] NAKAMURA S,PEARTON S,FASOL G. *The Blue Laser Diode:The Complete Story* [M]. 2nd ed. Berlin:Springer Science & Business Media, 2000.
- [19] XU Y,CHEN L H,LI Y Z,*et al.*. Phosphor-conversion white light using InGaN ultraviolet laser diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008,92(2):021129-1-3.
- [20] RYU H Y,KIM D H. High-brightness phosphor-conversion white light source using InGaN blue laser diode [J]. *J. Opt. Soc. Korea*, 2010,14(4):415-419.
- [21] DENAULT K A,CANTORE M,NAKAMURA S,*et al.*. Efficient and stable laser-driven white lighting [J]. *AIP Adv.*, 2013,3(7):072107.
- [22] LEDRU G,CATALANO C,DUPUIS P,*et al.*. Efficiency and stability of a phosphor-conversion white light source using a blue laser diode [J]. *AIP Adv.*, 2014,4(10):107134.
- [23] 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.
- [24] TRAN T K T,CHEN X Y,SVENSEN Ø,*et al.*. Speckle reduction in laser projection using a dynamic deformable mirror [J]. *Opt. Express*, 2014,22(9):11152-11166.
- [25] DENG Q L,LIN B S,WU P J,*et al.*. A hybrid temporal and spatial speckle-suppression method for laser displays [J]. *Opt. Express*, 2013,21(25):31062-31071.
- [26] KOERS G,OCKET I,FENG Q,*et al.*. Study of active millimeter-wave image speckle reduction by Hadamard phase pattern illumination [J]. *J. Opt. Soc. Am. A*, 2008,25(2):312-317.
- [27] TRAN T K T,SVENSEN Ø,CHEN X Y,*et al.*. Speckle reduction in laser projection displays through angle and wavelength diversity [J]. *Appl. Opt.*, 2016,55(6):1267-1274.
- [28] TUTSCH R,HAN S D,DIERKE H. Reducing the influence of speckle structures on laser light sectioning sensors [J]. *Meas. Sci. Technol.*, 2016,27(12):124003-1-5.
- [29] DENG J K,LI W,ZHANG H R,*et al.*. Eu^{3+} -doped phosphor-in-glass:a route toward tunable multicolor materials for near-UV high-power warm-white LEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017,5(3):1600910.
- [30] YANAGISAWA T,KOJIMA T. Long-term accelerated current operation of white light-emitting diodes [J]. *J. Lumin.*, 2005,114(1):39-42.
- [31] IBRAHIM I A M. Structural,electronic and optical properties of prominent $M_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) from the ground-state and excited-state first principles calculations [J]. *J. Alloy Compd.*, 2019,775:30-38.
- [32] LI X P,ZHONG H,CHEN B J,*et al.*. Highly stable and tunable white luminescence from Ag- Eu^{3+} co-doped fluoroborate glass phosphors combined with violet LED [J]. *Opt. Express*, 2018,26(2):1870-1881.
- [33] QIU J R,SHIMIZUGAWA Y,IWABUCHI Y,*et al.*. Photostimulated luminescence in Eu^{2+} -doped fluoroaluminate glasses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997,71(6):759-761.
- [34] ZHOU S F,JIANG N,ZHU B,*et al.*. Multifunctional bismuth-doped nanoporous silica glass:from blue-green,orange,red, and white light sources to ultra-broadband infrared amplifiers [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008,18(9):1407-1413.
- [35] ROCHA A C P,ANDRADE L H C,LIMA S M,*et al.*. Tunable color temperature of $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+,3+}$ co-doped low silica aluminosilicate glasses for white lighting [J]. *Opt. Express*, 2012,20(9):10034-10041.
- [36] ZHANG X J,HUANG L,PAN F J,*et al.*. Highly thermally stable single-component white-emitting silicate glass for organic-

- resin-free white-light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014,6(4):2709-2717.
- [37] ZHANG X J, WANG J, HUANG L, *et al.*. Tunable luminescent properties and concentration-dependent, site-preferable distribution of Eu^{2+} ions in silicate glass for white LEDs applications [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015,7(18):10044-10054.
- [38] LAKSHMINARAYANA G, YANG H C, QIU J R. White light emission from $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped oxyfluoride germanate glasses under UV light excitation [J]. *J. Solid State Chem.*, 2009,182(4):669-676.
- [39] LOOS S, MUNGRA M, AHRENS B, *et al.*. Concentration-dependent luminescence and energy transfer in $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ doped borate and fluorozirconate glasses [J]. *J. Lumin.*, 2017,187:298-303.
- [40] SEGAWA H, OGATA S, HIROSAKI N, *et al.*. Fabrication of glasses of dispersed yellow oxynitride phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Opt. Mater.*, 2010,33(2):170-175.
- [41] GAO Y, QIU J B, ZHOU D C. Investigation of optical properties: Eu with Al codoping in aluminum silicate glasses and glass-ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017,100(7):2901-2913.
- [42] ZHANG W H, OUYANG S Y, ZHANG Z X, *et al.*. Luminescent properties of Eu^{3+} -doped glass ceramics containing BaGdF_5 nanocrystals under NUV-excitation for W-LEDs [J]. *Ceram. Int.*, 2015,41(10):14035-14040.
- [43] WANG L L, MEI L, HE G, *et al.*. Preparation of Ce: YAG glass-ceramics with low SiO_2 [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011,94(11):3800-3803.
- [44] HUANG J, LIANG X J, XIANG W D, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of Ce: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ glass ceramic by spontaneous crystallization [J]. *Mater. Lett.*, 2015,151:31-34.
- [45] CUI Z G, YE R G, DENG D G, *et al.*. $\text{Eu}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ ions co-doped white light luminescence SrSiO_3 glass-ceramics phosphor for white LED [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011,509(8):3553-3558.
- [46] AL-MANSOORI M H, AL-MUHANNA A A, ALAM S U, *et al.*. 2009 Index IEEE journal of selected topics in quantum electronics Vol. 15 [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 2009,15(6):1763-1805.
- [47] LEDEMI Y, TRUDEL A A, RIVERA V A G, *et al.*. White light and multicolor emission tuning in triply doped $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ novel fluoro-phosphate transparent glass-ceramics [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014,2(25):5046-5056.
- [48] WANG X F, LIU Q, CAI P Q, *et al.*. Excitation powder dependent optical temperature behavior of Er^{3+} doped transparent $\text{Sr}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ glass ceramics [J]. *Opt. Express*, 2016,24(16):17792-17804.
- [49] EDGAR A, SPAETH J M, SCHWEIZER S, *et al.*. Photostimulated luminescence in a rare earth-doped fluorobromozirconate glass ceramic [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999,75(16):2386-2388.
- [50] CHEN D Q, CHEN Y. Transparent $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ glass ceramic for organic-resin-free white-light-emitting diodes [J]. *Ceram. Int.*, 2014,40(9):15325-15329.
- [51] 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 Photonics Rev.*, 2014,8(1):158-164.
- [52] XIANG R, LIANG X J, LI P Z, *et al.*. A thermally stable warm WLED obtained by screen-printing a red phosphor layer on the LuAG: Ce^{3+} PiG substrate [J]. *Chem. Eng. J.*, 2016,306:858-865.
- [53] AHN S H, NAM Y H, HAN K, *et al.*. Phosphor-in-glass thick film formation with low sintering temperature phosphosilicate glass for robust white LED [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017,100(4):1280-1284.
- [54] ALLEN S C, STECKL A J. A nearly ideal phosphor-converted white light-emitting diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008,92(14):143309.
- [55] HUANG J, HU X L, SHEN J J, *et al.*. Facile synthesis of a thermally stable $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphor-in-glass for white LEDs [J]. *Crystengcomm*, 2015,17(37):7079-7085.
- [56] LEE Y K, LEE J S, HEO J, *et al.*. Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications [J]. *Opt. Lett.*, 2012,37(15):3276-3278.
- [57] CHEN L Y, CHENG W C, TSAI C C, *et al.*. Novel broadband glass phosphors for high CRI WLEDs [J]. *Opt. Express*, 2014,22(S3):A671-A678.
- [58] CHEN L Y, CHENG W C, TSAI C C, *et al.*. High-performance glass phosphor for white-light-emitting diodes *via* reduction of $\text{Si-Ce}^{3+}:\text{YAG}$ inter-diffusion [J]. *Opt. Mater. Express*, 2014,4(1):121-128.
- [59] LEE Y K, KIM Y H, HEO J, *et al.*. Control of chromaticity by phosphor in glasses with low temperature sintered silicate

- glasses for LED applications [J]. *Opt. Lett.*, 2014,39(14):4084-4087.
- [60] ZHU Q Q, XU X, WANG L, *et al.*. A robust red-emitting phosphor-in-glass (PiG) for use in white lighting sources pumped by blue laser diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017,702:193-198.
- [61] LEE J S, UNITHRATTIL S, KIM S, *et al.*. Robust moisture and thermally stable phosphor glass plate for highly unstable sulfide phosphors in high-power white light-emitting diodes [J]. *Opt. Lett.*, 2013,38(17):3298-3300.
- [62] ZHANG X J, YU J B, WANG J, *et al.*. All-inorganic light convertor based on phosphor-in-glass engineering for next-generation modular high-brightness white LEDs/LDs [J]. *ACS Photonics*, 2017,4(4):986-995.
- [63] CHEN H, LIN H, XU J, *et al.*. Chromaticity-tunable phosphor-in-glass for long-lifetime high-power warm w-LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015,3(31):8080-8089.
- [64] ZHANG R, WANG B Y, ZHU W F, *et al.*. Preparation and luminescent performances of transparent screen-printed $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphors-in-glass thick films for remote white LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017,720:340-344.
- [65] ZHANG Y, ZHANG X J, ZHANG H R, *et al.*. Improving moisture stability of $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ through phosphor-in-glass approach to realize its application in plant growing LED device [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019,545:195-199.
- [66] CHEN Z H, HOU C Y, ZHANG Q H, *et al.*. Reinforced heat dissipation by simple graphene coating for phosphor-in-glass applied in high-power LED [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019,774:954-961.
- [67] ZHONG J S, PENG Y Z, CHEN D Q, *et al.*. Highly efficient rare-earth-free deep red emitting phosphor $\text{La}_2\text{Li}_{1-y}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_6:x\text{Mn}^{4+},y\text{Mg}^{2+}$: application in high-power warm w-LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(48):13305-13315.
- [68] DENG J K, ZHANG H R, ZHANG X J, *et al.*. Enhanced luminescence performance of $\text{CaO}:\text{Ce}^{3+},\text{Li}^+,\text{F}^-$ phosphor and its phosphor-in-glass based high-power warm LED properties [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(15):4077-4086.
- [69] ZHONG J S, CHEN X, CHEN D Q, *et al.*. A novel rare-earth free red-emitting $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor-in-glass for warm w-LEDs: synthesis, structure, and luminescence properties [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019,773:413-422.
- [70] DENG J K, ZHANG H R, ZHANG X J, *et al.*. Ultrastable red-emitting phosphor-in-glass for superior high-power artificial plant growth LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(7):1738-1745.
- [71] LI M C, ZHANG X J, ZHANG H R, *et al.*. Highly efficient and dual broad emitting light convertor: an option for next-generation plant growth LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(12):3617-3622.
- [72] 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.
- [73] GU G R, XIANG W D, YANG C, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of a H_2 annealed Mn-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ single crystal for WLEDs [J]. *CrystEngComm*, 2015,17(24):4554-4561.
- [74] LATYNINA A, WATANABE M, INOMATA D, *et al.*. Properties of Czochralski grown Ce, Gd: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystal for white light-emitting diode [J]. *J. Alloys Compd.*, 2013,553:89-92.
- [75] REJMAN M, BABIN V, KUCERKOVÁ R, *et al.*. Temperature dependence of CIE- x,y color coordinates in YAG: Ce single crystal phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2017,187:20-25.
- [76] SALIMIAN A, SILVER J, FERN G R, *et al.*. Investigating the emission characteristics of single crystal YAG when activated by high power laser beams [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2016,5(10):R172-R177.
- [77] KANG T W, PARK K W, RYU J H, *et al.*. Strong thermal stability of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ single crystal phosphor for laser lighting [J]. *J. Lumin.*, 2017,191:35-39.
- [78] PARK K 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.
- [79] ARJOCA S, VÍLLORA E G, INOMATA D, *et al.*. Ce: $(\text{Y}_{1-x}\text{-Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single-crystal phosphor plates for high-brightness white LEDs/LDs with high-color rendering ($R_a > 90$) and temperature stability [J]. *Mater. Res. Express*, 2014,1(2):025041-1-13.
- [80] ZHOU Y, YU C, SONG E, *et al.*. Three birds with one stone: $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ single crystal phosphors for high-power and laser-driven lighting [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020,8(23):2000976.
- [81] ARJOCA S, VÍLLORA E G, INOMATA D, *et al.*. Temperature dependence of Ce: YAG single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs [J]. *Mater. Res. Express*, 2015,2(5):055503-1-9.
- [82] CANTORE M, PFAFF N, FARRELL R M, *et al.*. High luminous flux from single crystal phosphor-converted laser-based

- white lighting system [J]. *Opt. Express*, 2016,24(2):A215-A221.
- [83] SAI Q L, XIA C T. Tunable colorimetric performance of Al_2O_3 -YAG: Ce^{3+} eutectic crystal by Ce^{3+} concentration [J]. *J. Lumin.*, 2017,186:68-71.
- [84] CHUNG W J, NAM Y H. Review—a review on phosphor in glass as a high power LED color converter [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020,9(1):016010-1-15.
- [85] ZHOU B Y, LUO W, LIU S, *et al.*. Enhancing the performance of Ce: YAG phosphor-in-silica-glass by controlling interface reaction [J]. *Acta Mater.*, 2017,130:289-296.
- [86] HUANG P, ZHAO Y Y, WANG J C, *et al.*. Tunable chromaticity and high color rendering index of WLEDs with CaAlSiN_3 : Eu^{2+} and YAG: Ce^{3+} dual phosphor-in-silica-glass [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020,103(9):4989-4998.
- [87] ZHU Q Q, WANG X J, WANG L, *et al.*. β -sialon: Eu phosphor-in-glass: a robust green color converter for high power blue laser lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015,3(41):10761-10766.
- [88] TSAI C C, CHENG W C, CHANG J K, *et al.*. Ultra-high thermal-stable glass phosphor layer for phosphor-converted white light-emitting diodes [J]. *J. Disp. Technol.*, 2013,9(6):427-432.
- [89] CHHAJED S, XI Y, LI Y L, *et al.*. Influence of junction temperature on chromaticity and color-rendering properties of trichromatic white-light sources based on light-emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005,97(5):054506-1-8.
- [90] 肖志国, 石春山, 罗昔贤. 半导体照明发光材料及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- XIAO Z G, SHI C S, LUO X X. *Semiconductor Lighting Luminescent Materials and Applications* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008. (in Chinese)
- [91] SONG Y H, HAN G S, JI E K, *et al.*. The novel design of a remote phosphor ceramic plate for white light generation in high power LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015,3(24):6148-6152.
- [92] YI X Z, ZHOU S M, CHEN C, *et al.*. Fabrication of Ce: YAG, Ce, Cr: YAG and Ce: YAG/Ce, Cr: YAG dual-layered composite phosphor ceramics for the application of white LEDs [J]. *Ceram. Int.*, 2014,40(5):7043-7047.
- [93] HU C, SHI Y, FENG X Q, *et al.*. YAG: Ce/(Gd, Y)AG: Ce dual-layered composite structure ceramic phosphors designed for bright white light-emitting diodes with various CCT [J]. *Opt. Express*, 2015,23(14):18243-18255.
- [94] FENG S W, QIN H M, WU G Q, *et al.*. Spectrum regulation of YAG: Ce transparent ceramics with Pr, Cr doping for white light emitting diodes application [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017,37(10):3403-3409.
- [95] WANG B, LING J R, ZHOU Y F, *et al.*. YAG: Ce^{3+} , Mn^{2+} transparent ceramics prepared by gel-casting for warm white LEDs [J]. *J. Lumin.*, 2019,213:421-426.
- [96] 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.
- [97] DU Q P, FENG S W, QIN H M, *et al.*. Massive red-shifting of Ce^{3+} emission by Mg^{2+} and Si^{4+} doping of YAG: Ce transparent ceramic phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(45):12200-12205.
- [98] RAUKAS M, KELSO J, ZHENG Y D, *et al.*. Ceramic phosphors for light conversion in LEDs [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2012,2(2):R3168-R3176.
- [99] TANG Y R, ZHOU S M, CHEN C, *et al.*. Composite phase ceramic phosphor of Al_2O_3 -Ce: YAG for high efficiency light emitting [J]. *Opt. Express*, 2015,23(14):17923-17928.
- [100] TANG Y R, ZHOU S M, YI X Z, *et al.*. Microstructure optimization of the composite phase ceramic phosphor for white LEDs with excellent luminous efficacy [J]. *Opt. Lett.*, 2015,40(23):5479-5481.
- [101] GU C, WANG X J, XIA C, *et al.*. A new CaF_2 -YAG: Ce composite phosphor ceramic for high-power and high-color-rendering WLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(28):8569-8574.
- [102] HUANG P, ZHOU B Y, ZHENG Q, *et al.*. Nano wave plates structuring and index matching in transparent hydroxyapatite-YAG: Ce composite ceramics for high luminous efficiency white light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2020,32(1):1905951.
- [103] ZHU Q, DING S N, XIAHOU J Q, *et al.*. A groundbreaking strategy for fabricating YAG: Ce^{3+} transparent ceramic films via sintering of LRH nanosheets on a sapphire substrate [J]. *Chem. Commun.*, 2020,56(84):12761-12764.
- [104] WAETZIG K, KUNZER M, KINSKI I. Influence of sample thickness and concentration of Ce dopant on the optical properties of YAG: Ce ceramic phosphors for white LEDs [J]. *J. Mater. Res.*, 2014,29(19):2318-2324.

- [105] LIU G H, ZHOU Z Z, SHI Y, *et al.*. Ce: YAG transparent ceramics for applications of high power LEDs: thickness effects and high temperature performance [J]. *Mater. Lett.*, 2015, 139: 480-482.
- [106] HU S, LU C H, ZHOU G H, *et al.*. Transparent YAG: Ce ceramics for WLEDs with high CRI: Ce^{3+} concentration and sample thickness effects [J]. *Ceram. Int.*, 2016, 42(6): 6935-6941.
- [107] 郑哲涵, 张翔, 徐小科, 等. 基于 Ce^{3+} : YAG 透明陶瓷的大功率 LED 和 LD 照明原型器件的发光性能: 厚度和表面粗糙度的影响 [J]. *发光学报*, 2020, 41(11): 1411-1420.
ZHENG Z H, ZHANG X, XU X K, *et al.*. Thickness and surface roughness effect on lighting performance of Ce^{3+} : YAG transparent ceramics based high power LED and LD lighting prototype devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(11): 1411-1420. (in Chinese)
- [108] 胡盼, 丁慧, 刘永福, 等. YAG: Ce^{3+} 在激光照明应用中的研究进展 [J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1504-1528.
HU P, DING H, LIU Y F, *et al.*. Research progress of YAG: Ce^{3+} for white laser diode lighting application [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(12): 1504-1528. (in Chinese)
- [109] 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(1): 31206-1-7.
- [110] YAO Q, HU P, SUN P, *et al.*. YAG: Ce^{3+} transparent ceramic phosphors brighten the next-generation laser-driven lighting [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(19): 1907888.
- [111] LI SX, ZHU Q Q, TANG D M, *et al.*. Al_2O_3 -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.
- [112] PADTURE N P, KLEMENS P G. Low thermal conductivity in garnets [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80(4): 1018-1020.
- [113] KLEIN P H, CROFT W J. Thermal conductivity, diffusivity, and expansion of Y_2O_3 , $Y_3Al_5O_{12}$, and LaF_3 in the range 77 – 300 K [J]. *J. Appl. Phys.*, 1967, 38(4): 1603-1607.
- [114] BERMAN R, FOSTER E L, ZIMAN J M. Thermal conduction in artificial sapphire crystals at low temperatures I. Nearly perfect crystals [J]. *Proc. Roy. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 1955, 231(1184): 130-144.
- [115] CAI P Z, GREEN D J, MESSING G L. Constrained densification of alumina/zirconia hybrid laminates, I: experimental observations of processing defects [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80(8): 1929-1939.
- [116] GUPTA T K, VALENTICH J. Thermal expansion of yttrium aluminum garnet [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1971, 54(7): 355-356.
- [117] SONG Y H, JI E K, JEONG B W, *et al.*. Design of laser-driven high-efficiency Al_2O_3 /YAG: Ce^{3+} ceramic converter for automotive lighting: fabrication, luminous emittance, and tunable color space [J]. *Dyes Pigments*, 2017, 139: 688-692.
- [118] JI E K, SONG Y H, BAK S H, *et al.*. The design of a ceramic phosphor plate with functional materials for application in high power LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(48): 12390-12393.
- [119] LEE M J, ROH Y A, HUMAYOUN U B, *et al.*. The enhancement of thermal properties of phosphor ceramic plate as sintering aids [J]. *J. Ceram. Process. Res.*, 2016, 17(3): 144-147.
- [120] PARK H K, OH J H, KANG H, *et al.*. Hybrid 2D photonic crystal-assisted $Lu_3Al_5O_{12}$: Ce ceramic-plate phosphor and free-standing red film phosphor for white LEDs with high color-rendering index [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(8): 4549-4559.
- [121] MA C Y, TANG F, CHEN J D, *et al.*. Spectral, energy resolution properties and green-yellow LEDs applications of transparent Ce^{3+} : $Lu_3Al_5O_{12}$ ceramics [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, 36(16): 4205-4213.
- [122] ZHANG Q, ZHENG R L, DING J Y, *et al.*. Excellent luminous efficiency and high thermal stability of glass-in-LuAG ceramic for laser-diode-pumped green-emitting phosphor [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 43(15): 3566-3569.
- [123] LI K, SHI Y, JIA F Q, *et al.*. Low etendue yellow-green solid-state light generation by laser-pumped LuAG: Ce ceramic [J]. *IEEE Photonic Technol. Lett.*, 2018, 30(10): 939-942.
- [124] 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.
- [125] ZHANG Y L, HU S, WANG Z J, *et al.*. Pore-existing $Lu_3Al_5O_{12}$: Ce ceramic phosphor: an efficient green color converter

- for laser light source [J]. *J. Lumin.*, 2018,197:331-334.
- [126] XIAO F, XUE Y N, ZHANG Q Y. Bluish-green color emitting $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ceramic phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2009,74(3):758-760.
- [127] LI K, WANG H, LIU X, *et al.*. Mn^{2+} activated MgAlON transparent ceramic: a new green-emitting transparent ceramic phosphor for high-power white LED [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017,37(13):4229-4233.
- [128] SUN J, LIN H, ZHANG D W, *et al.*. Green emitting spinel/ $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ /spinel sandwich structure robust ceramic phosphor prepared by spark plasma sintering [J]. *Ceram. Int.*, 2019,45(17):23643-23650.
- [129] 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.
- [130] COZZAN C, BRADY M J, O'DEA N, *et al.*. Monolithic translucent $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for laser-driven solid state lighting [J]. *AIP Adv.*, 2016,6(10):105005.
- [131] PRICHA I, ROSSNER W, MOOS R. Pressureless sintering of luminescent $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ ceramics [J]. *J. Ceram. Sci. Technol.*, 2015,6(1):63-68.
- [132] PRICHA I, ROSSNER W, MOOS R. Layered ceramic phosphors based on $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ and YAG:Ce for white light-emitting diodes [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016,99(1):211-217.
- [133] 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.
- [134] WEN Z C, MA C Y, ZHAO C, *et al.*. Fabrication and optical properties of Pr^{3+} -doped $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ transparent ceramic phosphor [J]. *Opt. Lett.*, 2018,43(11):2438-2441.
- [135] TIAN C, LIN H, ZHANG D W, *et al.*. Mn^{4+} activated Al_2O_3 red-emitting ceramic phosphor with excellent thermal conductivity [J]. *Opt. Express*, 2019,27(22):32666-32678.
- [136] ZHANG Y L, HU S, LIU Y L, *et al.*. Preparation, crystal structure and luminescence properties of red-emitting $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ ceramic phosphor [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019,39(2-3):584-591.
- [137] ZHANG Y L, LIU Y L, YANG L, *et al.*. Preparation and luminescence properties of thermally stable Mn^{4+} doped spinel red-emitting ceramic phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2020,220:117016.
- [138] SHANG M M, LI C X, LIN J. How to produce white light in a single-phase host [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014,43(5):1372-1386.
- [139] FERNÁNDEZ-CARRIÓN A J, OCAÑA M, GARCÍA-SEVILLANO J, *et al.*. New single-phase, white-light-emitting phosphors based on $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ for solid-state lighting [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014,118(31):18035-18043.
- [140] BOYER M, CARRION A J F, ORY S, *et al.*. Transparent polycrystalline $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ melilite ceramics: potential phosphors for tuneable solid state lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016,4(15):3238-3247.
- [141] SLACK G A, TANZILLI R A, POHL R O, *et al.*. The intrinsic thermal conductivity of AlN [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1987,48(7):641-647.
- [142] LEVINSHTEIN M E, RUMYANTSEV S L, SHUR M S. *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* [M]. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [143] WIEG A T, KODERA Y, WANG Z, *et al.*. Thermomechanical properties of rare-earth-doped AlN for laser gain media: the role of grain boundaries and grain size [J]. *Acta Mater.*, 2015,86:148-156.
- [144] 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.
- [145] WANG S S, CHEN W T, LI Y, *et al.*. Neighboring-cation substitution tuning of photoluminescence by remote-controlled activator in phosphor lattice [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013,135(34):12504-12507.
- [146] BALCI M H, CHEN F, CUNBUL A B, *et al.*. Comparative study of blue laser diode driven cerium-doped single crystal phosphors in application of high-power lighting and display technologies [J]. *Opt. Rev.*, 2018,25(1):166-174.
- [147] LENEF 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, CA*, 2013:884107.
- [148] 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.

- [149] COZZAN C, LHEUREUX G, O'DEA N, *et al.*. Stable, heat-conducting phosphor composites for high-power laser lighting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(6):5673-5681.
- [150] 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.
- [151] WANG J C, TANG X Y, ZHENG P, *et al.*. Thermally self-managing YAG: Ce-Al₂O₃ color converters enabling high-brightness laser-driven solid state lighting in a transmissive configuration [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(13):3901-3908.
- [152] NADEAU V J, ELSON D S, NEIL M A A, *et al.*. Laser-pumped endoscopic illumination source [C]. *Proceedings of the 30th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, Vancouver, BC, Canada*, 2008:2059-2062.
- [153] 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.



李江(1977-),男,浙江绍兴人,工学博士,研究员,博士研究生导师,2007年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位。现任中国科学院上海硅酸盐研究所透明陶瓷研究中心副主任、美国陶瓷学会英文期刊 *International Journal of Applied Ceramic Technology* 副主编、*Magnetochemistry* 国际编委、《无机材料学报》编委、《中国稀土学报》(中、英文版)青年编委、中国激光杂志社青年编委、《人工晶体学报》青年编委、《发光学报》青年编委和 *Journal of Advanced Ceramics* 青年编委。目前主要从事光功能透明陶瓷(包括:激光陶瓷、闪烁陶瓷、磁光陶瓷、照明/显示用荧光陶瓷、长余辉发光陶瓷等)的基础与应用研究。受邀在国内外重要学术会议上作邀请报告 50 次,10 余次担任分会主席。以项目负责人承担 JPPT 项目、JG863 项目、国家自然科学基金项目、中国科学院前沿科学重点项目、装发预研公用技术项目等 20 余项。迄今在 *J. Am. Ceram. Soc.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, *Scripta Mater.*, *Phys. Rev. Applied* 等国内外重要学术期刊上发表论文 340 余篇(其中 SCI 收录 290 余篇,第一作者及通讯作者 200 余篇);合著科学出版社专著《高温结构陶瓷研究浅论》和《先进光功能透明陶瓷》2 部;合译高等教育出版社专著《发光材料》1 部;参与 2 部英文专著《*Modern Inorganic Synthetic Chemistry*》(Elsevier 出版社)和《*Breakthrough in Optical Ceramics*》(Wiley 出版社)部分章节的撰写。

E-mail: lijiaang@mail.sic.ac.cn