

荧光陶瓷研制及其照明与显示应用进展

凌军荣^{1,2}, 周有福^{1,2}, 洪茂椿^{1,2}

(1. 闽都创新实验室, 福州 350108; 2. 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

摘 要: 第四代发光二极管(LED)光源具有节能、环保、高效、长寿命等特性, 随着经济社会的发展, 在海洋、港口、体育场馆等大空间大照度应用场合日益增多。荧光陶瓷具有内在散热好、光效高、物化稳定等优点, 解决了传统荧光粉胶 LED 大功率化“散热困难”和“封装失效”以及光源体积大的技术瓶颈, 成为新型 LED 照明以及激光(LD)照明的优选荧光体。教育、展厅和医疗等照明场所对高光效、高显指、低色温等高品质 LED 照明需求旺盛, 新一代 MiniLED 等 RGB 显示模组迅速发展, 对光效、体积、色纯度提出更高要求, 高性能荧光陶瓷研究方兴未艾。本文回顾了 LED/LD 照明/显示用荧光陶瓷的研究进展和应用情况, 并展望了未来荧光陶瓷性能提升策略和发展趋势。

关键词: 大功率发光二极管; 荧光陶瓷; 钇铝石榴石; 发光调控

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-1023-20

网络出版时间: 2024-02-07



纵观人类文明发展历程, 照明历经了火、油、电等方式变迁, 电灯的发明开启了现代第一代照明光源, 避免了过去光源存在明火危险、时间不足等问题。自 21 世纪以来, 半导体照明 LED 技术因其高光效(LE)、能耗低、寿命长、环境友好等优点被誉为第四代照明光源, 越来越多地应用于照明、显示等领域。传统白光 LED 主要采用蓝光芯片激发由荧光黄粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce)+有机胶混合的封装方案(图 1a)^[1]。随着经济发展和社会进步, 海洋、港口、体育场馆、机场、道路等大空间高照度照明场所日益增多, LED 光源大功率化成为 LED 照明产业重要发展趋势之一, 如单颗 1 000 W 的大功率 COB 光源, 为满足配光和实用需求, 数百颗 LED 芯片最好集成在直径约 $\phi 50\text{ mm}$ 发光面。荧光粉胶、荧光玻璃等荧光体因其热导率低[约 $1\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]、散热困难, 封装的 COB 光源工作时易导致光衰、色漂移、甚至封装失效(死灯)等问题^[2]。荧光晶体因其生产成本低、掺杂浓度受限等问题不常用作荧光体。荧光陶瓷因其内在易掺杂、耐高温、光效高、高透光等优点, 成为大功率 LED 照明的优选荧光体。国内中国科学院福建物质结构研究所(福建物构所)、

中国科学院上海硅酸盐研究所(上硅所)、中国科学院上海光学精密机械研究所(上海光机所)、中国科学院宁波材料技术与工程研究所(宁波材料所)、江苏师范大学等院校较早系统开展荧光陶瓷及其 LED/LD 照明的应用研究, 研制了系列 YAG 基荧光陶瓷作为 LED 光源光转换荧光体, 解决了 LED 传统荧光粉胶封装方案大功率化导致的“散热困难”和“封装失效”等实用化技术瓶颈, 在激光 LD 照明领域也取得长足进展。YAG 基荧光陶瓷/激光 LD 光源相比于荧光粉胶和荧光玻璃等, YAG:Ce 封装 LED 光源可实现更大功率、更高密度、更长寿命, 技术发展亦日益成熟。福建物构所洪茂椿院士团队和福建中科芯源光电科技有限公司产研合作, 突破了荧光陶瓷稳定量产和大功率 COB 光源配套等关键技术, 全球率先推出实用化单颗 1 000 W 荧光陶瓷封装 COB 光源(K-COB), 新型 LED 照明灯具获得美国 LM-80 能源之星、韩国 KCC, 日本 PSE 等国产品认证, 销往世界各地, 在港机、体育、道交等照明领域获得规模化实际应用(图 1b~图 1d)。

目前荧光陶瓷 LED 光源仍处于上升发展阶段, 逐渐进入铁路照明、海洋捕鱼、新型显示等新兴市

收稿日期: 2023-07-25。 修订日期: 2023-08-24。

基金项目: 中国科学院弘光专项(KFJ-HGZX-028); 闽都创新实验室自主部署项目(2020ZZ109)。

第一作者: 凌军荣(1993—), 男, 博士。

通信作者: 周有福(1973—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-07-25. Revised date: 2023-08-24.

First author: LING Junrong (1993—), male, Ph.D.

E-mail: lingjunrong@fjirsm.ac.cn

Correspondent author: ZHOU Youfu (1973—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yfzhou@fjirsm.ac.cn

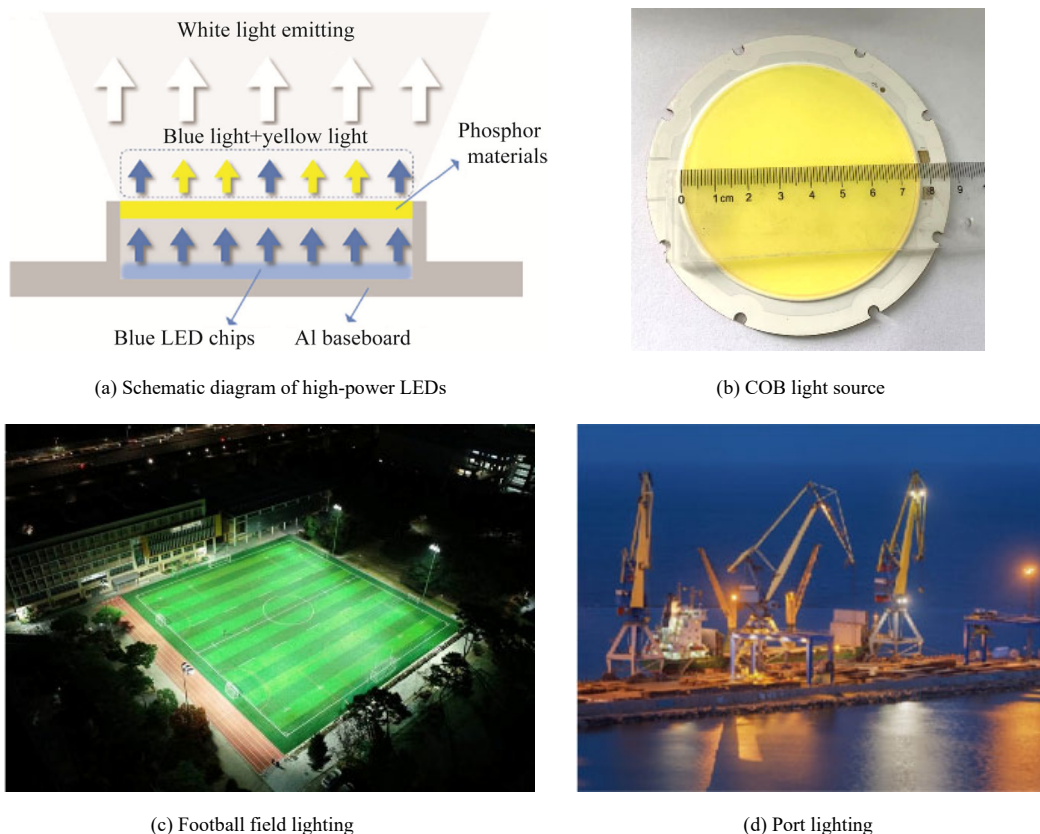


图 1 (a) 大功率 LED 示意图; (b) 荧光陶瓷封装 COB 光源; (c) 足球场照明和(d) 港口照明

Fig. 1 (a) Schematic diagram of high-power LEDs; (b) COB light source encapsulated by phosphor ceramic; (c) Football field lighting and (d) Port lighting

场, 对其光效、显色指数(显指, CRI)等光色性能提出更高要求。YAG:Ce 荧光陶瓷发射光谱以黄光发射为主、缺少红光成分, 导致 LED 显指偏低、色温(CCT)偏高, 不适用于博物馆、教室、医院等室内照明场所。本文基于荧光陶瓷的研究报道, 概述国内外研究人员通过掺杂光谱调控、微观结构调控、制备工艺优化等途径实现荧光陶瓷的发光增强、显指提高等目标, 并对其未来发展趋势进行展望。

1 LED/LD 照明荧光体使役要求

荧光陶瓷具有诸多内在性能优势, 为了适应不同使役环境, 对其各方面的性能提出越来越高的要求。

1.1 光谱易调控

LED 和 LD 通常采用单波段蓝光或紫外光激发荧光陶瓷的封装模式, 荧光陶瓷的发光特性决定了 LED 和 LD 器件的光色性能, 因此要求荧光陶瓷应满足以下要求: 1) 荧光陶瓷的发射光谱具有宽谱或全光谱发射特性, 发光波段尽量覆盖 380~780 nm 可见光, 满足高显指($R_a > 80$, $R_9 > 0$)发光需求, YAG:Ce 荧光陶瓷半峰宽约 110 nm, 具备宽谱发射特性^[3];

2) 荧光陶瓷 YAG:Ce 可通过离子取代等方式制备单相结构功能一体化荧光陶瓷, 避免多相易造成陶瓷失透、照明光衰等问题, 即通过晶体场设计改变单色发光荧光陶瓷的发光颜色, 或共掺激活离子补偿红、绿波段发光。

1.2 抗热猝灭性强

大功率密度 LED/LD 在电-光或光-光转换过程中, 因能量转化效率问题, 产热大导致工作温度急剧攀升, 尤其是在稳态照明状态, 工作温度达到 150~200 °C。温度升高加剧了激活离子非辐射跃迁几率, 导致荧光陶瓷发光强度下降。目前报道 YAG:Ce 荧光陶瓷在 200 °C 的发光强度仍高于 90%, 表现出良好的抗热猝灭性能, 然而在 YAG:Ce 荧光陶瓷中引入 Ga^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Mn^{2+} 等离子进行发光改性后, 抗热猝灭性能呈现下降趋势^[4-5]。提高荧光陶瓷的热导率和热稳定性是促进大功率密度 LED/LD 应用的催化剂。

1.3 优异机械性能

大功率密度 LED/LD 点亮瞬间, 工作温度急剧攀升, 荧光粉胶、荧光玻璃等低导热、不耐热的荧

光材料难以承受热冲击, 易出现材料开裂、碳化、老化、光衰、封装失效等问题。YAG:Ce 荧光陶瓷热导率约 9~14 W/(m·K), 兼具陶瓷耐高温、高导热的特性, 在耐热冲击表现出色。

1.4 高发光均匀性

传统 LED 采用 YAG:Ce 荧光粉作为荧光转换材料, 荧光粉受工艺限制易分布不均, 造成在不同出光方向的蓝光与黄光掺混比例不一致, 继而导致 LED 空间色彩分布、发光亮度不一致、易炫光, 影响 LED 在投影显示或汽车大灯等发光均匀性高要求的场景应用。荧光陶瓷的发光离子掺杂均匀、掺杂量高, 且通过控制烧结工艺抑制晶粒生长, 获得晶粒尺寸小、分布窄的微观结构, 有助于稳定不同出光方向色彩比例和发光强度, 提高荧光陶瓷的发光均匀性。

荧光陶瓷具有耐高温、易散热、物化性能好等内有优势, 兼具透光、发光、调光等改性空间, 是大功率 LED 的理想荧光体材料。

2 石榴石基荧光陶瓷

YAG:Ce 荧光陶瓷已成为商用成熟度高的荧光转换体, 其实 YAG:Ce 仅是石榴石基荧光陶瓷家族的典型代表。石榴石属于立方晶系, 空间群为 $Ia\bar{3}d$, 化学通式为 $A_3B_2C_3O_{12}$, 其中, A、B、C 分别为十二面体、八面体、四面体阳离子格位, 这 3 种格位提高了离子取代包容度, 丰富了发光改性的可能性(图 2)。目前研究表明, A 位能被 Y^{3+} 、 Ce^{3+} 、 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Lu^{3+} 等稀土离子或 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 等碱土金属离子取代, B 位能被 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Sc^{3+} 、 In^{3+} 和 Cr^{3+} 等三价离子或 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 等二价离子取代, C 位能被 Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 和 Ge^{4+} 等离子取代。近年来, 石榴石基荧光陶瓷因其独特的晶体结构和优异的光色性能而备受关注。YAG:Ce 作为其中的典型代表, 尽管拥有优异光色性能, 但因自身发黄光、光谱缺红/绿光成分等因素限制, 使得其在低色温、高显指等高品质白光照明或者 RGB 单色照明显示领域缺乏竞争力。

荧光陶瓷的发光性质, 一方面取决于发光离子的本征能级特性; 另一方面取决于发光离子在基质材料的晶体场强度和荧光陶瓷内部微观结构。近几年, 研究人员围绕这两方面, 开展高品质白光照明、RGB 单色照明和显示等应用匹配工作, 针对石榴石基独特的晶体结构, 提出了晶体场调控、发光离子共掺、微观结构设计、缺陷诱导工程策略对荧光陶

瓷进行发光改性研究, 并衍生出了许多高性能荧光陶瓷。

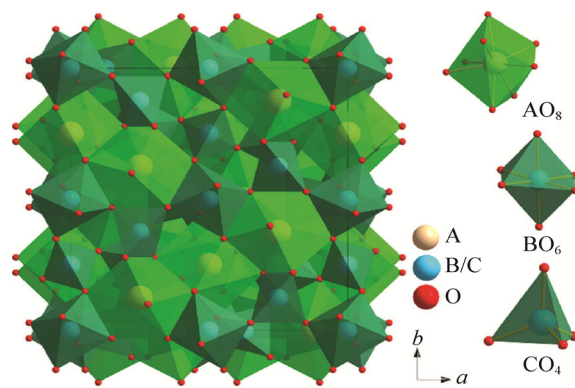


图 2 石榴石晶体结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of garnet crystal structure

2.1 基于晶体场调控制备单色发光荧光陶瓷

稀土 Ce^{3+} 作为 YAG:Ce 荧光陶瓷的发光离子, 其 4f 能级有 2 个能态: $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$, 当电子从 4f 态激发至 5d 态, 由于 5d 态寿命短至纳秒级, 因此电子很快从 5d 态跃迁回 4f 态, 并伴随光子发射。由于 5d 轨道劈裂程度受晶体场强度影响大, 根据式 (1) 计算多面体畸变率(D):

$$D = 1 / n \sum_{i=1}^n |d_i - d_{av}| / d_{av} \quad (1)$$

式中: d_i 为多面体阳离子到配位氧离子的键长; d_{av} 为平均键长。在石榴石 A、B、C 3 个阳离子格位掺杂不同离子半径的基质离子, 改变 Ce—O 键长, 从而影响 CeO_8 多面体畸变率和 5d 态($5d^1$ 和 $5d^2$) 劈裂程度, 调控 Ce^{3+} 发射峰蓝移或红移发光(图 3), 实现荧光陶瓷绿光或红光发射。

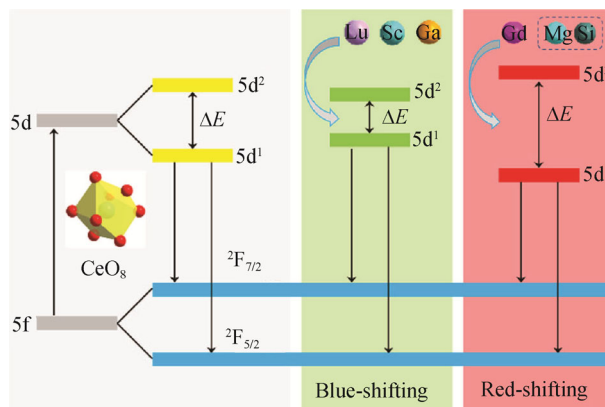


图 3 Ce^{3+} 能级劈裂图

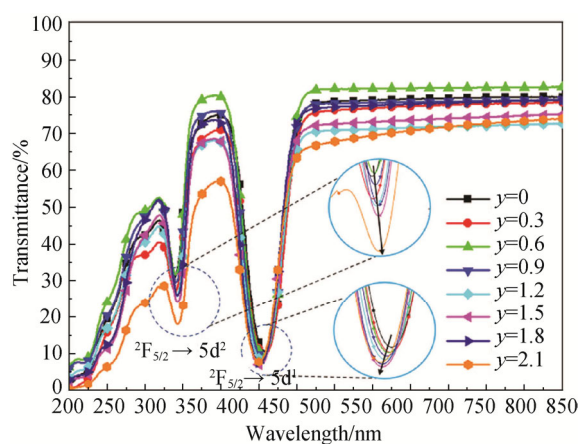
Fig. 3 Energy level splitting diagram of Ce^{3+}

在石榴石晶格十二面体格位引入 Lu^{3+} 或八面体格位引入 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Cu^{2+} 等离子, 减小 5d¹

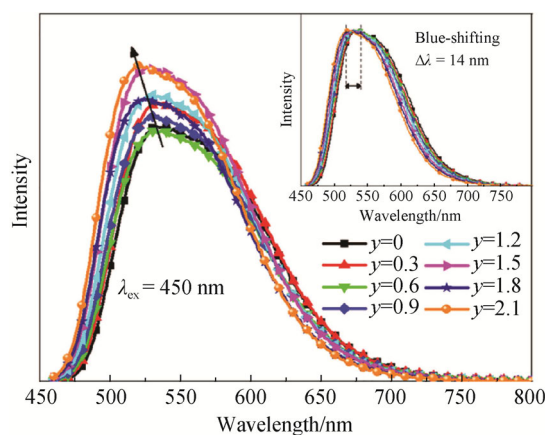
和 $5d^2$ 能级劈裂程度, 增加 $5d^1 \rightarrow 2F_{5/2}$ 和 $5d^1 \rightarrow 2F_{7/2}$ 跃迁的能量, 调控 Ce^{3+} 发射峰蓝移, 研制绿光陶瓷^[6–10], 一是解决 MiniLED 和抬头显示器(HUD)等新型显示 RGB 模组中, 绿光 LD 光源性能达不到货架产品要求的瓶颈; 二是补偿蓝光和 Ce^{3+} 发光之间缺失的绿光。蒋俊课题组在 YAG:Ce 中引入 Ga^{3+} 部分取代 Al^{3+} , 采用“氧气预烧+热等静压烧结”的两步烧结法制备 YAGG:Ce 绿光陶瓷, 有效避免 Ga^{3+} 在高温真空环境下挥发, 畸变率由 2.50% 降低至 1.89%, 发射峰从 565 nm 蓝移至 515 nm, 获得了绿光发射, 但 LED 器件光效由 124.48 lm/W 降至 5.61 lm/W, 难满足实际应用^[7]。张乐课题组尝试在 YAG:Ce 荧光陶瓷八面体格位共掺 Cu^{2+} , 调控 Ce^{3+} 发射峰蓝移至 522 nm 绿光, 但 Y(Al, Cu)AG:Ce 荧光陶瓷的发光强度仅为 YAG:Ce 的 0.7 倍^[10]; 后来在 YAG:Ce 中引入 Sc^{3+} ($r=0.075$ nm, CN=6) 制备了 YASG:Ce 绿光透明陶瓷, 由于 Sc^{3+} 半径大于 Al^{3+}

($r=0.053$ nm, CN=6), 多面体畸变率有所降低, 峰波长从 541 nm 蓝移至 520 nm, 内量子效率达 84.2%, 将其应用于 LD 封装, 获得了 218.00 lm/W 的高光效, 具有应用潜力^[8]。

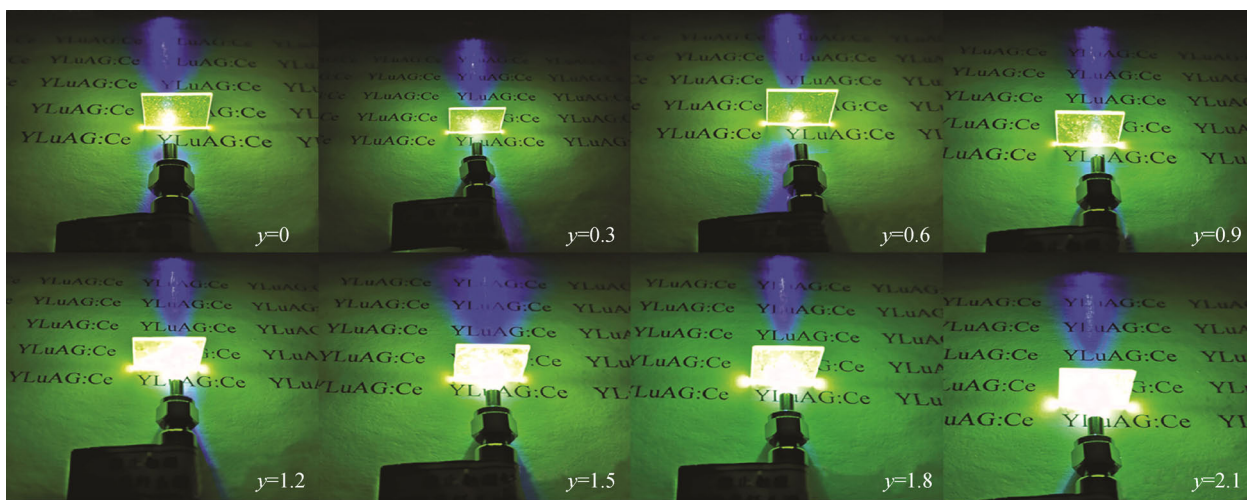
与 YAG:Ce 相比, LuAG:Ce 是性能优异的绿色荧光材料, 具有更高的光效和热猝灭性能。Yoon 团队采用固相反应法合成了 LuAG:Ce 绿色荧光粉, 再在氢气还原气氛中将其烧结致密化为荧光陶瓷, 在 452 nm 蓝光激发下发出 516 nm 强绿光^[11]; 考虑到荧光陶瓷的发光性能与晶粒尺寸相关, 该团队随后采用溶胶-凝胶法合成 LuAG:Ce 纳米荧光粉(粒径 200 nm)再真空烧制成陶瓷, 发光强度增强 6.5%^[12]。与此同时, 国内相关科研机构也开展了 LuAG:Ce 绿色荧光陶瓷的改性研究和性能优化。周有福课题组采用反应烧结法制备了不同 Lu^{3+} 含量的 YLuAG:Ce 绿光陶瓷。如图 4 所示, Rietveld 精修表明 Lu^{3+} 固溶取代 Y^{3+} 并减小了 CeO_8 畸变率, 发光波



(a) Transmittance spectra



(b) Photoluminescent spectra



(c) Actual lighting of the YLuAG:Ce green-emitting ceramic

图 4 YLuAG:Ce 绿光陶瓷: (a) 透过率曲线; (b) 450 nm 蓝光激发下的发射光谱; (c) 激发效果^[6]Fig. 4 (a) Transmittance spectra; (b) Photoluminescent spectra under the excitation 450 nm blue light and (c) Actual lighting of the YLuAG:Ce green-emitting ceramic^[6]

长由 533 nm 蓝移至 519 nm, 同时揭示了 Lu 细化陶瓷晶粒、诱导晶界光散射增强的作用, 荧光陶瓷 LED 光效由 129.11 lm/W 提高到 148.88 lm/W^[6], 成为大功率绿光 LED 照明和显示新型荧光体的新选择。海水在蓝绿光波段(450~550 nm)存在低损耗窗口, 该波段光在水下传输穿透能力强、方向性好、延时低, 相关水下捕鱼或水下光通信等研发具有广阔应用前景^[13~16]; 该课题组进一步在 LuAG:Ce 绿光陶瓷中引入 Sc^{3+} , 采用真空固相烧结法制备了 LuASG:Ce 荧光透明陶瓷, 获得了 510~501 nm 绿光可控发光, 封装的大功率 LED 光效为 127.59~151.95 lm/W, 提高了实用化水平^[4]。

相比发射峰蓝移, 调控 Ce^{3+} 发射峰红移可引入 Gd^{3+} 、 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 等离子(对)取代 Y^{3+} 或 $\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}$, 增强 5d 态劈裂, 降低 $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 和 $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 跃迁能量进而发射更长波长, 其主要目的在于补偿红光成分, 以降低色温和提高显指, 获得高品质白光 LED/LD^[3, 17~19]。如图 5a~图 5c 所示, 李江课题组采用真空固相烧结法制备了 GdYAG:Ce 荧光陶瓷, Gd^{3+} 部分占据 Y^{3+} 格位, 使 Stokes 位移

由 3619 cm^{-1} 变为 4258 cm^{-1} , 峰波长红移有效补偿红光成分, 其封装的 LED 发光颜色由冷白光向暖白光转变(色温: 5 026 K→3 688 K), 然而, Gd^{3+} 掺杂降低了荧光陶瓷的热导率和光效^[17]。张乐课题组面向芯片级 LED 封装需求, 制备了尺寸 $2.5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 的 GdYAG:Ce 荧光陶瓷, 获得了色温 6 266 K、显指 70.0 和光通量 2000 lm 的芯片级白光 LED, 相比于白光 LED 阵列, 芯片级 LED 点光源具有更好性能、更小尺寸和更高亮度, 在汽车头灯、高速道路照明等大功率密度照明领域具有良好应用前景^[20]。江浩川课题组设计引入 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 离子对取代 $\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}$, 采用真空固相烧结法制备了 YMASG:Ce 荧光陶瓷, 由于 CeO_8 多面体畸变率增大, Ce^{3+} 峰值波长发生巨大红移(533 nm→598 nm), LED 实现暖光照明(色温 2 018 K), 但光效由 127.00 lm/W 降低至 36.00 lm/W^[3]。后续该课题组以 LuAG:Ce 绿光陶瓷为基质, 通过引入 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 宽化光谱和补偿红光成分, 在 455 nm 激光激发下, $\text{Lu}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (LMAS:Ce) 荧光陶瓷显指达 76.0~78.0, 显指高于 YAG:Ce 荧光陶瓷(55.0~65.0), 光效为 122.60 lm/W^[19]。

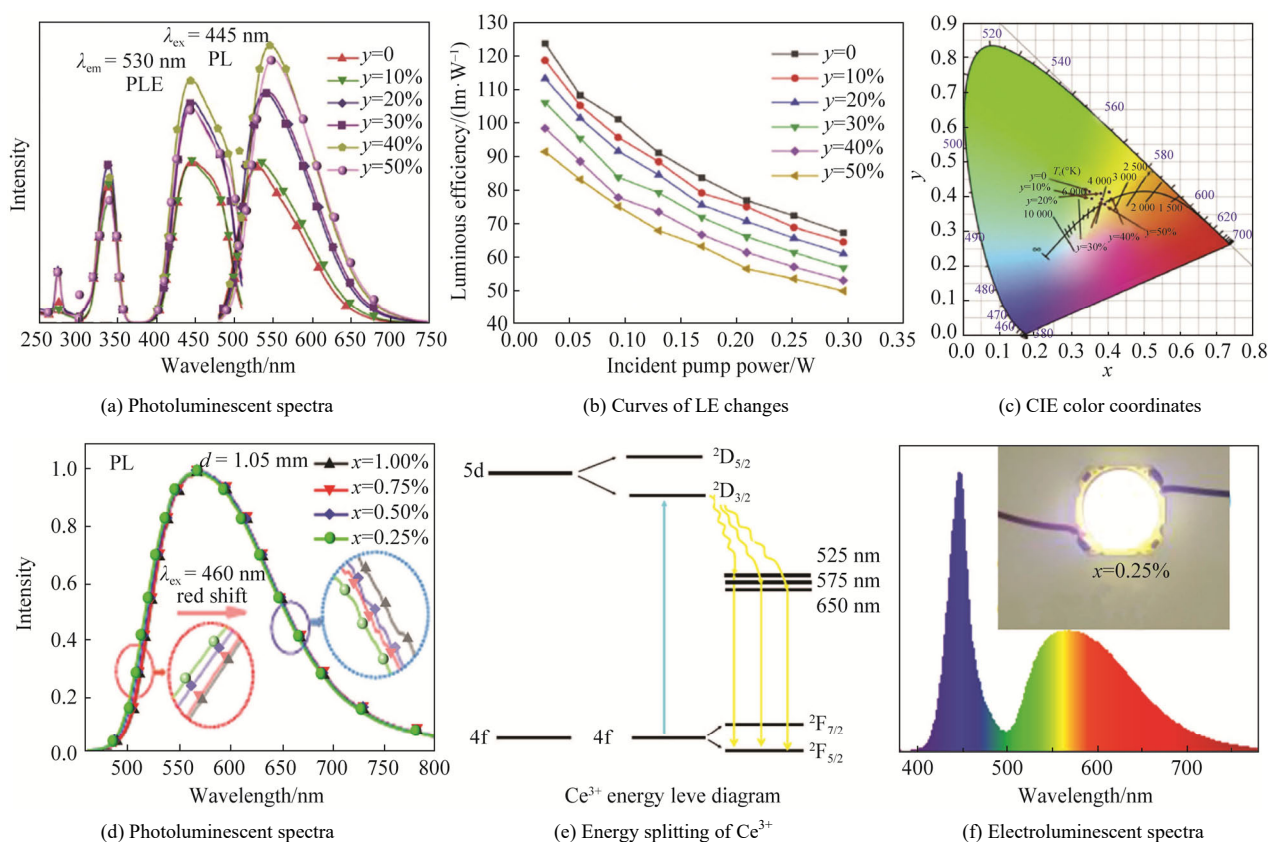


图 5 GdYAG:Ce 荧光陶瓷: (a) 光致发光光谱, (b) 光效变化曲线和(c) CIE 色坐标图^[17]; GAGG:Ce 荧光陶瓷: (d) 光致发光光谱, (e) Ce^{3+} 能级劈裂图和(f) 电致发光光谱^[22]

Fig. 5 GdYAG:Ce phosphor ceramic: (a) Photoluminescent spectra, (b) Curves of LE changes and (c) CIE color coordinates diagram^[17]; GAGG:Ce phosphor ceramic: (d) Photoluminescent spectra, (e) Energy splitting of Ce^{3+} and (f) Electroluminescent spectra^[22]

尽管 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 离子对被设计取代 $\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}$, 但是由于离子半径相似性和含量限制, 实际上 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 的占位情况相对复杂。为了研究 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 占位情况, 周圣明课题组分别制备了 MYASG:Ce 和 YMASG:Ce 荧光陶瓷, 通过 Rietveld 精修、Raman 光谱、发射光谱性质和荧光寿命曲线等分析, 认为峰波长红移机理不同的原因在于 Mg^{2+} 在 Y^{3+} 和 Al^{3+} 占位不同^[21]。相对来说, YAG:Ce (约 115 nm)^[3] 或 LuAG:Ce (约 99 nm)^[4] 荧光陶瓷的半峰宽较小, 不利于补偿红光成分, 近年来人们开发了具有更佳光谱展宽(半峰宽>130 nm)的石榴石晶体构型的荧光透明陶瓷, 比如 $\text{Gd}_3\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (GAGG:Ce)、 $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (GSAG:Ce)、 $(\text{Tb}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TGAG:Ce)^[22–24]。如图 5d~图 5f 所示, 江浩川课题组采用氧气氛围烧制了 GAGG:Ce 荧光陶瓷, 半峰宽拓展到 133~137 nm, 有效补偿了红光成分获得暖白发光, 显指达到 78.9, 光效 58.90 lm/W^[22]。

2.2 共掺发光离子展宽光谱

尽管采用晶体场调控峰波长红移的方法有效补偿红光成分, 荧光陶瓷的显指和色温等光色性能明显改善, 但是荧光陶瓷的显指基本低于 80, 不满足更高品质白光 LED/LD 应用, 主要可能原因在于 600~700 nm 的红光成分缺失。因此, 研究人员提出了另一种策略—共掺红光离子来补偿红光成分。常用的红光离子有 Cr^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Sm^{3+} , 但这些离子难以被蓝光激发, 其发光的能量主要来源于 Ce^{3+} 能量传递。

周圣明课题组采用真空固相烧结法制备 YAG:Ce, Cr 透明荧光陶瓷, 在 Ce^{3+} 534 nm 发射外, 补偿 Cr^{3+} 的 677、688、706 nm 和 725 nm 的等红光波段, 白光 LED 显指 R_a (约 65.0→72.0) 和 R_9 (约 -90.0→50.0) 明显提升, 然而 Ce^{3+} 不仅作为发光离子, 同时也是敏化离子, 由于 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 能量转移的原因, 光效严重衰减至 35.04 lm/W^[25]。该课题组将 Cr^{3+} 替换为 Pr^{3+} 制备了 YAG:Ce, Pr 荧光陶瓷, Pr^{3+} 补偿了 609 nm 和 637 nm 红光, 因 Pr^{3+} 发射峰半峰宽窄, 显指提升不明显($R_a=60.6\sim66.9$)且导致光效下降(70.00→50.30 lm/W)^[26]。蒋俊课题组在 YAG:Ce 中共掺 Pr^{3+} 和 Cr^{3+} , 通过双红光离子协同发光特性补偿 600~700 nm 红光波段, 将其用于 LED 封装, 获得了显指 78.0 和光效 89.30 lm/W 的高品质白光^[27]。周有福课题组利用 Mn^{2+} 在 590 nm 和 750 nm 红光宽峰特征发射, 真空固相烧结法制备了 YAG:Ce, Mn 暖白荧光陶瓷, 封装的 LED 获得暖白发光(CCT=

3 723 K)且光效达 96.54 lm/W^[28], 同时采用注凝成型+真空固相烧结制备的 YAG:Ce, Mn 荧光陶瓷显指达到 74.0^[29]。相比于 YAG:Ce, Cr、YAG:Ce, Pr, Cr 等荧光陶瓷, YAG:Ce, Mn 荧光陶瓷表现出较好发光品质。如图 6a~图 6c, 张乐课题组结合 Mn^{2+} 宽峰和 Pr^{3+} 的尖峰特征发射, 报道了单一结构高显指 YAG:Ce, Mn, Pr 荧光陶瓷, 发射光谱半峰宽 102.2 nm, 应用于 LED 封装, 其显指高达 84.4, 光效 28.70 lm/W 不理想^[30]。蒋俊课题组在 YAG:Ce 荧光陶瓷中共掺 Mn^{2+} 和 Cr^{3+} , 设计 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 双能量转移通道, 利用 Mn^{2+} 和 Cr^{3+} 补偿红光, 然而, Cr^{3+} 深红发光偏离人眼敏感程度, YAG:Ce, Mn, Cr 荧光陶瓷的显指仅 75.3^[31]。

YAG:Ce 黄光陶瓷引入红光离子, 伴随一定的光效降低, 显指等品质参数得到提高, 但黄光与芯片蓝光波段间仍缺失绿光, 限制了 YAG:Ce 荧光陶瓷发光品质提升空间。为了弥补绿光缺失, 可调控 Ce^{3+} 发射峰蓝移到黄绿波段。张乐课题组和张龙课题组分别将 Cr^{3+} 和 $\text{Sm}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 固溶进 LuAG:Ce 荧光陶瓷, 制备了 LuAG:Ce, Cr 和 LuAG:Ce, Sm, Mn 高显指荧光陶瓷^[32–33]。重庆文理学院制备的 LuAG:0.02Ce, yMn 陶瓷样品用于 LD 封装, 显指达 80.1, 光效 68.00 lm/W, 并成功应用于博物馆照明^[34]; 上海光机所采用纯氧气氛烧结的 LuAG:Ce, Mn 荧光陶瓷, 通过调控 Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 含量, 获得了色温 4 238~3 534 K 的暖黄色发光, 光效 78.52~55.70 lm/W^[35]。根据评价光源显色性的 15 种标准色样, 显指包含普通显指 R_a 和特殊显指 R_9 , 如果 $R_9 < 0$, R_a 即使高于 80.0, 光源对红光波段(约 650 nm)的色彩还原性仍不理想。从以上研究分析发现, 目前, 荧光陶瓷提高光源发光品质基本依赖提高 R_a 而忽略 R_9 。周有福课题组在前期 LuAG:Ce 绿光陶瓷基础上, 利用 Mn^{2+} 宽峰特性来补偿约 650 nm 红光, 构建了绿光($\lambda_{em}=510$ nm)和红光($\lambda_{em}=590$ nm 和 750 nm)协同发光体系, 如图 6d~图 6f, 通过调控 Mn^{2+} 掺杂量, 一定程度上补偿约 650 nm 红光, 色坐标从绿光区移动到白光区, 最终获得了色坐标(0.332 9, 0.344 6)、显指 $R_a=91.0$ 、 $R_9=37.9$ 和光效 85.07 lm/W 的高品质白光 LED^[5]。

2.3 微观结构设计提高光效

根据以上 YAG:Ce 基荧光陶瓷研究进展分析, 在牺牲部分光效的前提下, 采用晶体场调控或红光离子共掺等方法, 解决了 LED/LD 红绿光成分不足、发冷光、色彩还原性低等问题。随着 LED/LD 照明

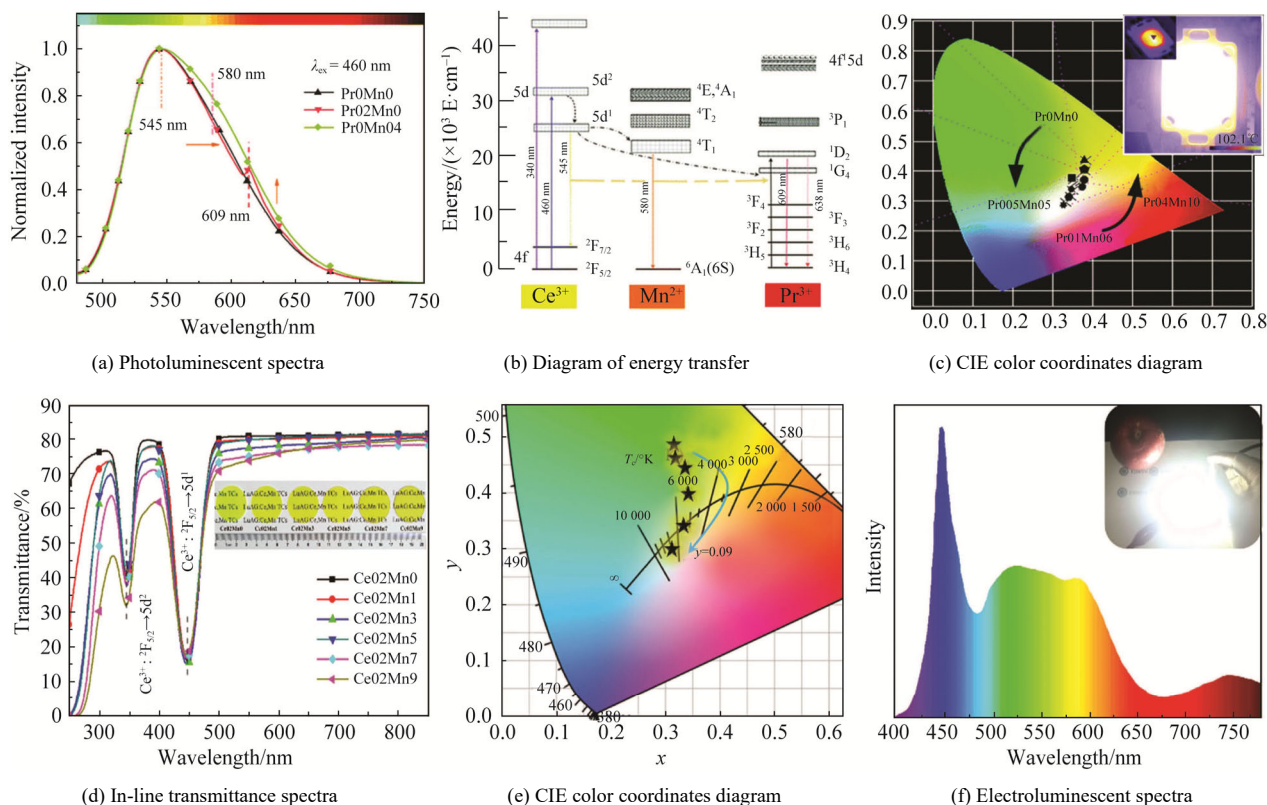


图 6 YAG:Ce, Mn, Pr 荧光陶瓷: (a) 发射光谱, (b) $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}/\text{Pr}^{3+}$ 能量转移示意图, (c) CIE 色坐标图^[30]; LuAG:Ce, Mn 荧光陶瓷: (d) 直线透过率曲线, (e) CIE 色坐标图和(f) 电致发光光谱^[5]

Fig. 6 YAG:Ce, Mn, Pr phosphor ceramic: (a) Photoluminescent spectra, (b) Diagram of energy transfer of $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}/\text{Pr}^{3+}$, (c) CIE color coordinates diagram^[30]; LuAG:Ce, Mn phosphor ceramic: (d) In-line transmittance spectra, (e) CIE color coordinates diagram and (f) Electroluminescent spectra^[5]

往大功率密度、高亮度、高品质等趋势发展,在兼顾热稳定性和高品质发光情况下,增强荧光陶瓷的光效显得尤为重要。引入第二相和微气孔来调控陶瓷内部的微观结构增强发光的有效手段之一,

其原理在于第二相或微气孔与荧光陶瓷晶粒的界面存在折射率差异,诱导光散射效应,增强 Ce^{3+} 被激发的几率,延长光致发光路径,从而增强光效(图 7)^[36]。

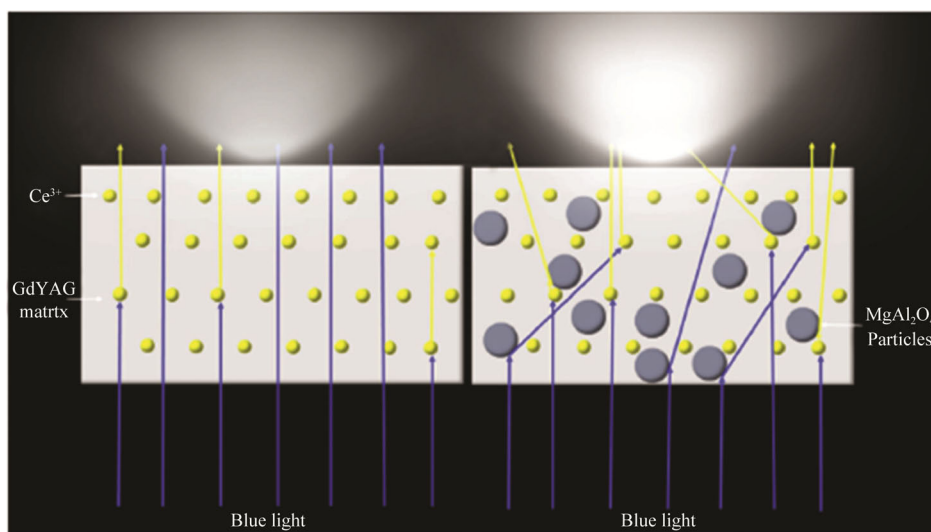


图 7 复相陶瓷光散射增强效应示意图^[36]

Fig. 7 Schematic diagram of "light-scattering enhanced" effect in composite phosphor ceramic^[36]

荧光陶瓷第二相材料的选择一般遵循以下原则：1) 第二相材料具有高热导率，如 Al_2O_3 的热导率达 $32\sim 35\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，根据 Maxwell-Eucken 公式 ($=k_1 \frac{2k_1+k_2-2(k_1-k_2)V_2}{2k_1+k_2+2(k_1-k_2)V_2}$)，引入高热导率第二相有利于提高热导率；2) k_e 第二相热膨胀系数与荧光陶瓷主相相近，如 Al_2O_3 陶瓷为 $8.4\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ，YAG 陶瓷为 $8.0\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ，有利于降低复合陶瓷材料烧结过程膨胀开裂的可能性；3) 属于高对称晶系，与 YAG:Ce 基荧光陶瓷复合后不失透，保持高透光性。 Al_2O_3 作为广泛使用的第二相材料，被成功应用于 YAG:Ce、GdYAG:Ce、LuAG:Ce 等石榴石体系^[37–42]。

如图 8 所示，王士维课题组在 YAG:Ce 引入不同质量分数的 Al_2O_3 作光散射中心， Al_2O_3 小晶粒弥散钉扎分布，抑制 YAG:Ce 晶粒生长，有效提高蓝

光吸收效率，20% (质量分数) Al_2O_3 -YAG:0.4% (摩尔分数) Ce 复相陶瓷的发光强度高于无第二相荧光陶瓷 4.3 倍^[39]。解荣军课题组同样制备了 Al_2O_3 -YAG:Ce 复相陶瓷，发现当 Al_2O_3 含量由 0 增加到 90% (质量分数)，热导率从 $10.2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高到 $32.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，导热性能明显提高，而且在 LD 激发下光效最高达 $157.00\text{ lm}/\text{W}$ ，光效比 YAG:Ce 荧光陶瓷高出 27.3%^[43]。李江课题组针对 GdYAG:Ce 暖白荧光陶瓷光效低的问题，分别制备了 Al_2O_3 -GdYAG:Ce 和 MgAl_2O_4 -GdYAG:Ce 复相陶瓷，通过第二相光散射增强效应提高光效^[36, 41]。郭旺课题组也对 Al_2O_3 -GdYAG:Ce 复相陶瓷展开了研究，发现 Al_2O_3 相不仅有利于提高热稳定性和降低 LED 工作温度 ($141.0\rightarrow 132.2\text{ }^\circ\text{C}$)，还能提高 LED 光效 ($100.88\rightarrow 109.49\text{ lm}/\text{W}$)^[44]。

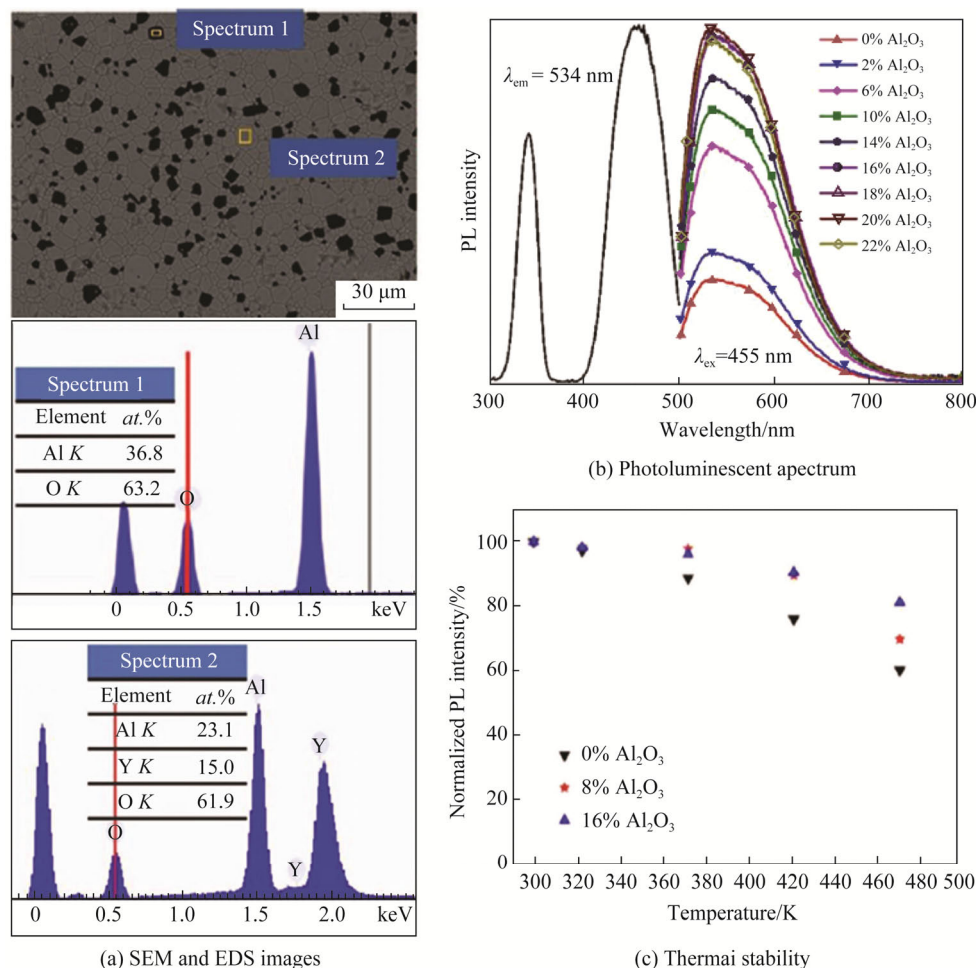


图 8 Al_2O_3 -YAG:Ce 复相陶瓷的 SEM 照片、发射光谱和耐热猝灭性能^[39]

Fig. 8 SEM, photoluminescent spectrum and thermal stability of Al_2O_3 -YAG:Ce composite phosphor ceramic^[39]

韦玮课题组在绿光陶瓷 LuAG:Ce 引入 Al_2O_3 相，制备了薄型(厚度 $0.2\sim 0.6\text{ mm}$) Al_2O_3 -LuAG:Ce

陶瓷，热导率达 $18.9\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，发光强度仅衰减 3.2% @200 $^\circ\text{C}$ ，对蓝光吸收增强了约 2.3 倍，光效高于单

相 LuAG:Ce 陶瓷^[42]。上硅所李江课题组研究了 Al_2O_3 含量对 LuAG:Ce 绿光陶瓷光色性能的影响规律, 发现 Al_2O_3 均匀地分布于 LuAG:Ce 基质, 有效提高热稳定性、光效和激发功率饱和阈值, LED 光效从 147.00 lm/W 提高到 $155.00 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, 当 Al_2O_3 含量为 40%, LD 光效高达 280.00 lm/W ^[45]。

除 Al_2O_3 外, 研究人员也尝试将 MgO 、 BaAl_2O_4 、HA、 CaF_2 、 AlN 等材料用作第二相材料^[46-50]。孙旭东课题组采用热压烧结法制备了 MgO -YAG:Ce 复合陶瓷, 其热导率达 $25.3 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, LD 光效达 292.00 lm/W , 热导率和光效优于 Al_2O_3 -YAG:Ce 复

相陶瓷^[46]。郭旺课题组采用“真空预烧+热等静压烧结”两步法制备透过率达 70.78% @600 nm 的 MgO 透明陶瓷, 热导率达 $53.2 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, 引入荧光基元 (GdYAG:Ce), 获得致密度 99.1% 、热导率 $32.6 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 的 MgO -GdYAG:Ce 复相荧光陶瓷, 450 nm 激光激发下光通量达 $1\,924 \text{ lm}^{[51]}$ 。上海光机所周圣明课题组在 YAG:Ce 中引入 BaAl_2O_4 , 当 BaAl_2O_4 的含量为 20% 时, 光效最高为 112.00 lm/W ^[47]。江莞课题组利用介孔羟基磷灰石(HA)烧结温度低的特性, 采用放电等离子烧结法 (SPS) 在 850°C 制备了 HA-YAG:Ce 复相荧光陶瓷, 如图 9 所示, 通过调

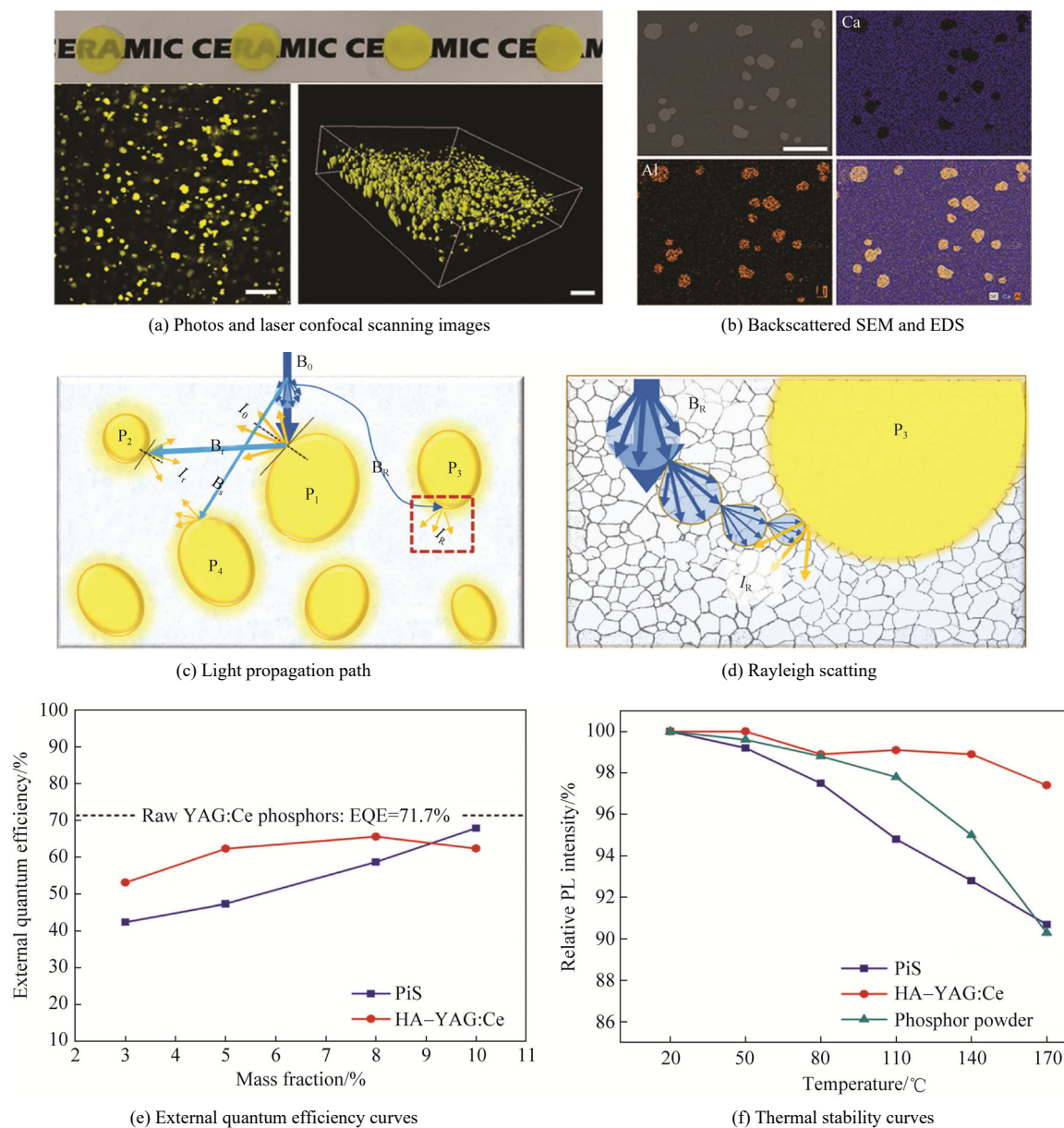


图 9 HA-YAG:Ce 复合荧光陶瓷的(a) 实物图和激光共聚焦扫描图, (b) 背散射 SEM 和 EDS, (c) 内部光传播路径, (d) Rayleigh 散射示意图, (e) 内量子效率和(f) 热稳定性曲线^[48]

Fig. 9 (a) Photos and laser confocal scanning images, (b) Backscattered SEM and EDS mapping, (c) Light propagation path, (d) Rayleigh scattering, (e) External quantum efficiency and (f) Thermal stability of HA-YAG:Ce ceramic^[48]

整 HA 的晶粒尺寸和取向, 获得量子效率>90%的 HA-YAG:Ce 透明陶瓷, 控制 HA 的粒径有效增加入射蓝光的 Rayleigh-Mie 散射从而增强发光, LED 光效达 170.00 lm/W, 色温低于 4 500 K^[48]。

加入造孔剂和控制烧结工艺促成荧光陶瓷内部存留微气孔, 可用于增强光散射及提高光效。王士维课题组采用 SPS 制备半透明 LuAG:Ce 绿光陶瓷, 其发光强度仅衰减 4.1% @200 °C, 热导率为 6.3 W/(m·K)^[52]; 进一步控制烧结温度以调控孔隙率, 发现 1 650 °C 烧制的 LuAG:Ce 绿光陶瓷其孔隙率为 2.88%, 发光强度高于 1 600、1 700 °C 和 1 750 °C 烧结的样品, LD 光效最高达 200.00 lm/W^[53]。Ratzker 等采用 SPS 制备 YAG:Ce 陶瓷, 并通过热处理工序诱导陶瓷内部孔隙残留的高压气体膨胀, 实现孔径尺寸的受控生长, 进而提高发光强度^[54]。李江课题组以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球为造孔剂, 根据 PMMA 的含量和尺寸调控 YAG:Ce 荧光陶瓷内部气孔的体积分数和孔径, 发现孔隙率 10% (体积分数) 和气孔尺寸 5 μm 时, YAG:Ce 荧光陶瓷光效最高

为 268.00 lm/W, 为制备高亮度荧光陶瓷提供了新的设计思路^[55](图 10)。

2.4 缺陷诱导发光增强

石榴石基荧光陶瓷在真空进行烧结往往产生氧空位缺陷, 导致荧光陶瓷光效降低。因此目前的处理方法主要是采用高温空气退火消除氧空位, 但高温退火亦会导致 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ 氧化, 如何有效消除氧空位缺陷并保持高 Ce^{3+} 比例是研究人员密切关注的科学问题。张乐课题组对比了 YAG:Ce 荧光陶瓷在不同退火温度、不同退火气氛(空气和氢气)对发光性能的影响, 发现在空气中 1 350 °C 退火, 有效平衡 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比例和氧空位之间的关系, YAG:Ce 荧光陶瓷 LED 获得了 222.80 lm/W 光效^[56]。硅酸四乙酯(TEOS)是 YAG:Ce 基陶瓷常用烧结助剂, 蒋俊课题组在 YAG:Ce 荧光陶瓷烧制过程中引入 MgO 和 SiO_2 , $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 离子对取代 $\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ 离子对, 避免了电荷失配(图 11), 制得高透明度荧光陶瓷(79% @800 nm), 同时纳米缺陷增强入射蓝光 Rayleigh-Mie 散射效应, 455 nm 激光激发下光效从 106.00 lm/W

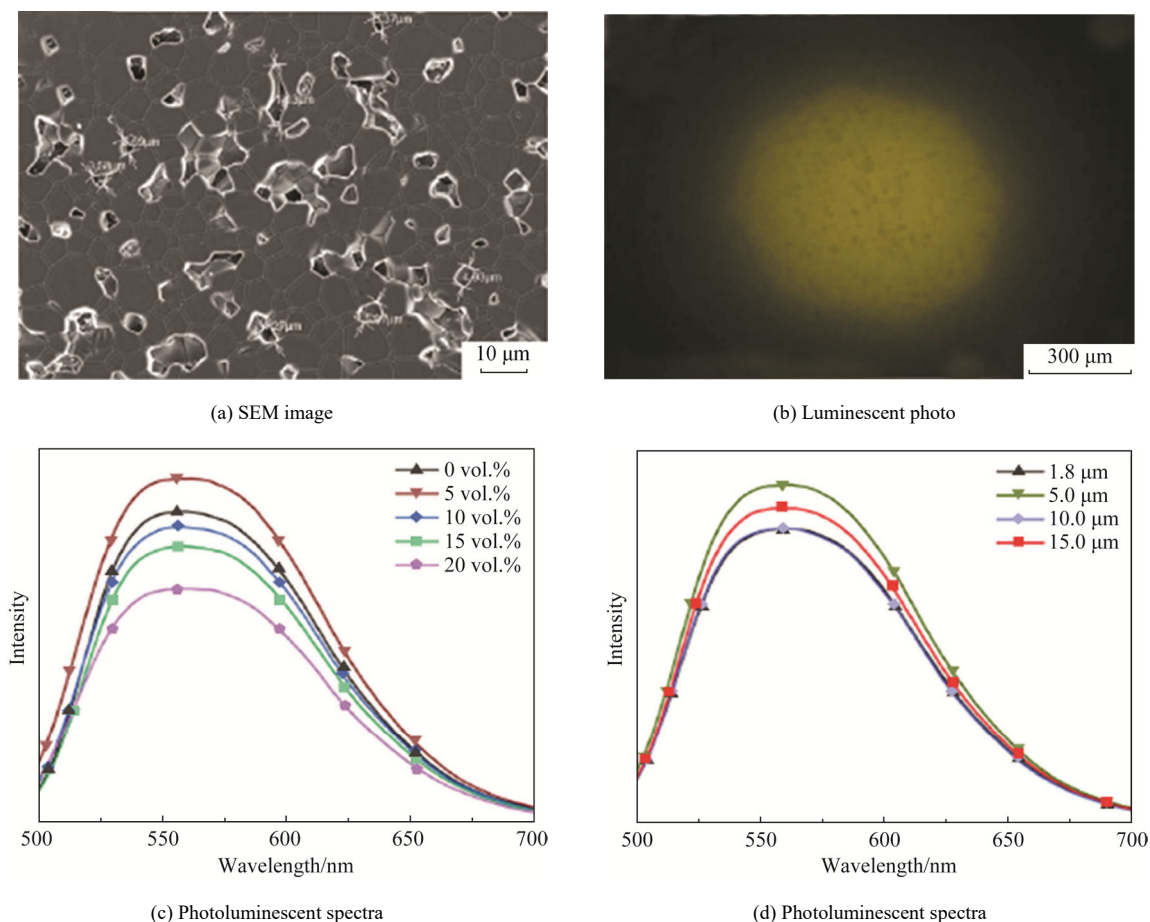


图 10 引入 PMMA 作造孔剂的 YAG:Ce 荧光陶瓷: (a) SEM 照片; (b) 蓝光激发的发光照片; (c~d) 发射光谱^[55]

Fig. 10 YAG:Ce phosphor ceramic with PMMA as pore-forming agents: (a) SEM image; (b) Luminescent photo excited by blue light; (c~d) Photoluminescent spectra with different porosities and particle size^[55]

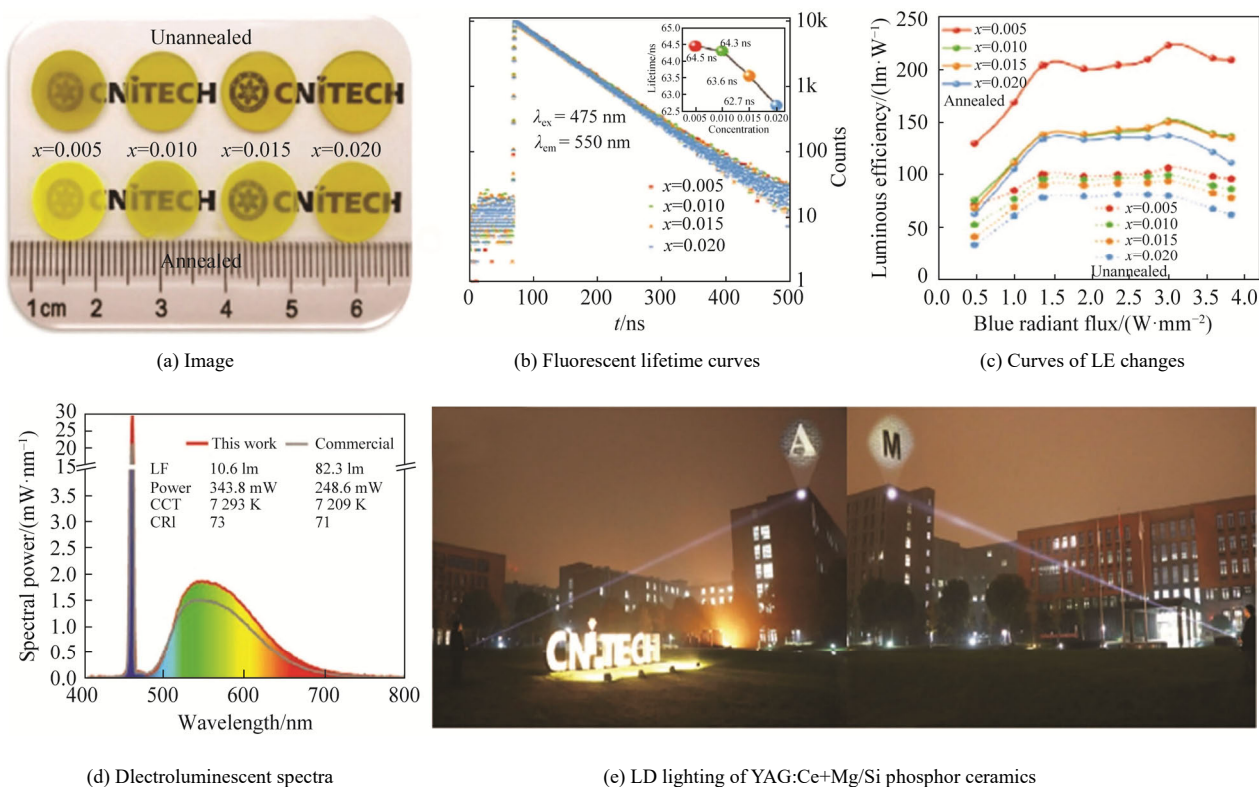


图 11 YAG:Ce+Mg/Si 荧光陶瓷的(a) 实物图, (b) 荧光寿命曲线, (c) 光效变化曲线, (d) 电致发光光谱和(e) 激光照明效果^[57]
 Fig. 11 (a) Image, (b) Fluorescent lifetime curves, (c) Curves of LE changes (d) Electroluminescent spectra and (e) LD lighting of YAG:Ce+Mg/Si phosphor ceramics^[57]

提高到 223.00 lm/W, 性能优于商业竞品^[57]; 进一步以 $\text{Ba}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 离子对取代 $\text{Lu}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ 制得 $\text{LuAG:Ce}+x\text{Ba/Si}$ 绿光陶瓷, Si^{4+} 促进烧结, Ba^{2+} 平衡电荷, 其热稳定性和光效明显提高, 用于 LD 封装获得 216.90 lm/W 高光效^[58]。

2.5 表面处理提高光提取效率

研究人员也发现荧光陶瓷表面粗糙度对荧光陶

瓷发光强度和光效具有明显影响, 如图 12a 所示, 荧光陶瓷属于光功能材料, 激发光如蓝光在荧光陶瓷内部传播, 激发 Ce^{3+} 后转化的黄光穿透陶瓷内部出射。若荧光陶瓷出光面经镜面抛光处理, 粗糙度小, 出射光受全内反射效应影响, 在界面处折射回陶瓷内部, 被陶瓷捕获, 降低光提取效率。不同于光滑表面, 荧光陶瓷表面粗糙更有利于降低光“全内

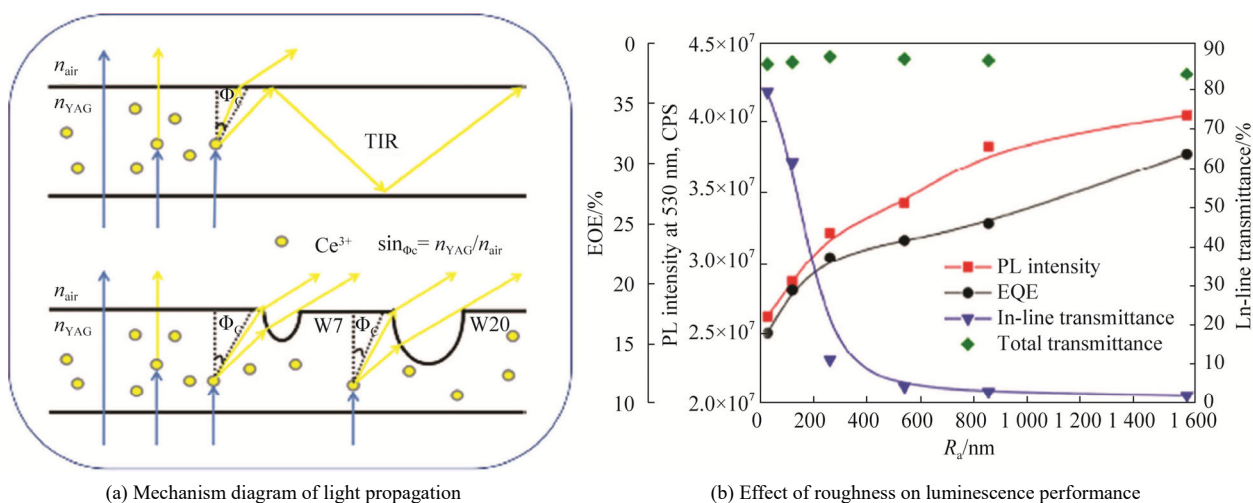


图 12 (a) 光在荧光陶瓷内部传播机理图^[60]和(b) 粗糙度对 YAG:Ce 陶瓷发光性能的影响^[62]
 Fig. 12 (a) Mechanism diagram of light propagation in phosphor ceramic^[60] and (b) Effect of roughness on luminescence performance of YAG:Ce ceramics^[62]

反射效应”，提高光提取效率^[59–61]。张乐课题组采用不同粒径(7 μm 和 20 μm)的 B_4C 磨料在荧光陶瓷表面进行花纹织构处理，并建立粗糙度和发光性能的影响规律，结果表明，研磨处理后光的全内反射效应降低，用粒径 20 μm 的 B_4C 磨料研磨 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 荧光陶瓷，具有最高发光效率^[60]。Wagner 等发现，用不同粒径的 SiC 磨料对荧光陶瓷进行简单的表面粗糙化处理可以有效增强发光，结果如图 12b, $\text{YAG}:\text{Ce}$ 荧光陶瓷发光强度和外量子效率分别提高 60% 和 100%^[62]。

3 其它体系荧光陶瓷

除了石榴石基荧光体，其它氧化物、氮(氧)化物、氟化物等荧光体拥有独特发光性能，主要有荧光红粉 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{K}, \text{Na}, \text{Cs})_2(\text{Si}, \text{Ti})\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、荧光蓝粉 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 等，理论上上述荧光体系可致密化制成荧光陶瓷，但受限于非理想的立方晶系和易挥发偏析等困难，其他体系荧光陶瓷研究远少于其荧光粉。

Eu^{2+} 常用作氮化物的发光离子，因其宇称允许的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁，具有发射波段宽谱可调、量子效率

高和热稳定性好等优点，由于氮化物为强共价键，造成传质速率较慢和烧结致密化较难，常需高温($>1800^\circ\text{C}$)和氮气氛围中烧结^[63]，苛刻的烧结条件阻碍了氮化物荧光陶瓷的研制。目前氮化物荧光材料研究仍局限于 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ 等红色荧光粉，关于氮化物红光陶瓷的研究几乎空白。解荣军课题组采用 SPS，以 Si_3N_4 和 SiO_2 为烧结助剂，制得首例氮化物红光陶瓷(图 13)， $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 红粉分布于 α -Sialon 基质，450 nm 蓝光激发下发 647 nm 红光，光效为 42.20 lm/W ^[64–65]；针对 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 红光陶瓷的热导率低问题，引入高热导率 AlN [约 $130 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$] 第二相，采用 SPS 制备 $\text{AlN}-\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 复相红光陶瓷，将热导率提高到 $53.5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ，但由于碳污染，量子效率和光效不高^[66]。由于稀土离子的发光特性受晶体场环境影响，不同于氮化物体系， Eu^{2+} 在 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 体系中发蓝光。Cozzan 等采用微波辅助加热的方法研制了致密化的半透明 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 蓝色荧光陶瓷，在 340 nm 紫外光激发下，发出 445 nm 蓝光^[67]。不同于 Eu^{2+} ， Eu^{3+} 可固溶在 Y_2O_3 、 Lu_2O_3 等氧化物基质，因 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$

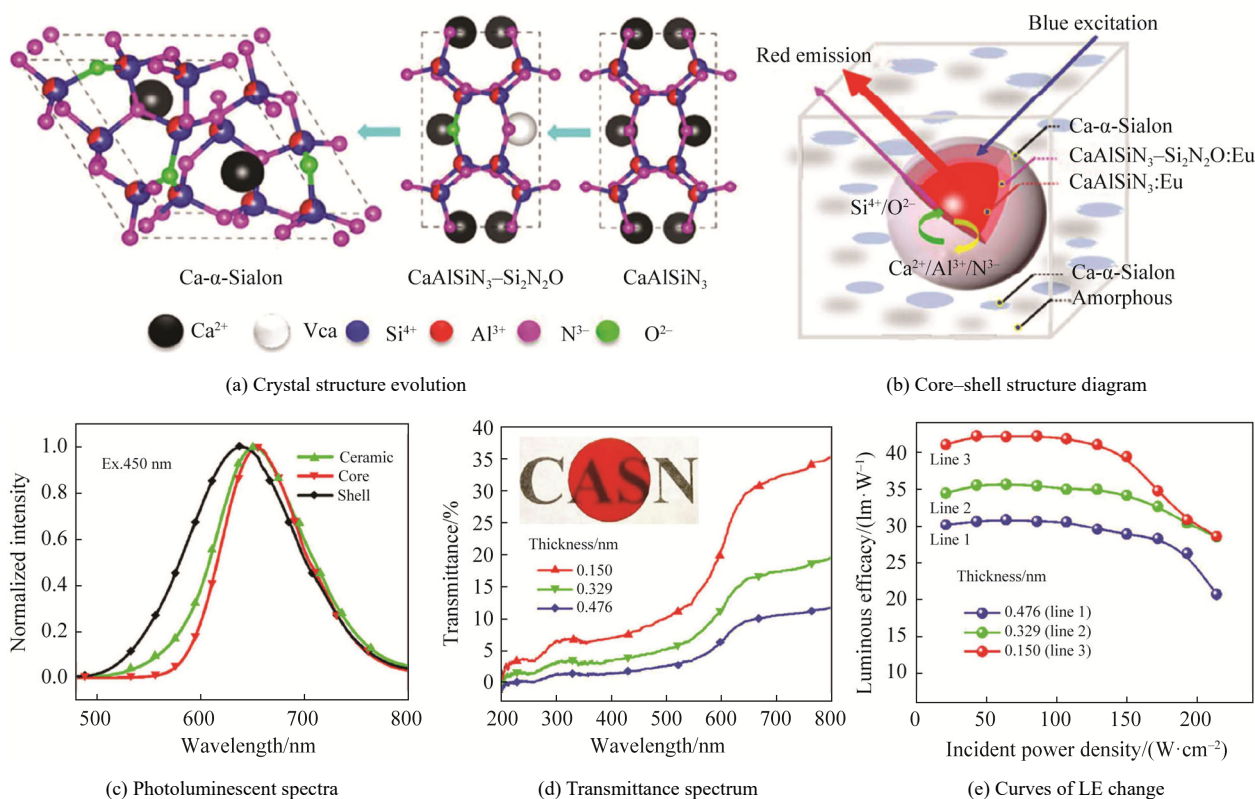


图 13 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 红光陶瓷(a) 晶体结构演变和(b) 核壳结构示意图，(c) 光致发光光谱，(d) 透过率曲线和(e) 光效变化曲线^[65]

Fig. 13 (a) Crystal structure evolution, (b) Core-shell structure diagram, (c) Photoluminescent spectra, (d) Transmittance spectrum and (e) Curves of LE change of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ red-emitting phosphor ceramic^[65]

跃迁, 发出 611 nm 左右的红光。中国计量大学采用低温预烧和热等静压烧结的两步烧结法, 制备了 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 透明陶瓷, 热导率为 $10.9 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 在 395 nm 紫外光激发下, 发出 615 nm 红光^[68]。由于 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 陶瓷热导率随稀土含量升高而降低, 最近, 福建物构所郭旺课题组基于 MgO 高热导率特性, 采用真空固相烧结法制备 $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 陶瓷, 其热导率达 $29.65 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 量子效率高于 70%, 在大功率密度 LED/LD 照明和显示领域具有广阔应用前景^[69]。

Mn 作为过渡金属离子, 不同的价态对应不同的发光性质。 Mn^{4+} 在近紫外与蓝光区域由于自旋允许跃迁 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 产生强宽带吸收, 因 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁产生窄线状红光发射, 但因具有未满的 3d^3 电子壳层, 其外层无闭壳层的屏蔽, 电子运动受晶体场晶格振动影响较大, 例如 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的共价性比 $\text{Mn}^{4+}-\text{F}^-$ 强, 掺 Mn^{4+} 含氧酸盐的发光波长比氟化物更长, 具体表现为掺 Mn^{4+} 含氧酸盐的发光波长为约 650 nm, 掺 Mn^{4+} 氟化物发光波长为约 630 nm^[70]。 $\text{A}_2\text{BF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{B}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Hf}$) 红色荧光粉的优点在于: 1) 半峰宽窄 ($<30 \text{ nm}$), 峰值固定在约 630 nm; 2) 内量子效率高, 最高达 99.83%。根据过去认知, 窄带发射红色荧光粉更容易获得广色域背光源, 以 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$

为代表的红粉在广色域背光显示领域逐渐取代 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ^[70]。如图 14 所示, Osborne 采用热压烧结法首次制备 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红光陶瓷, 在 450 nm 蓝光激发下, 获得了 630 nm 的强红光发射^[71]。王士维课题组以 Mg^{2+} 为电荷补偿剂, 高温固相反应制备得到 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 红光陶瓷, 在 450 nm 蓝光激发下发出 652 nm 红光^[72]。 Mn^{4+} 也被掺杂在 LuAG 、 Al_2O_3 、 Mg_2TiO_4 、 ZnAl_2O_4 等氧化物陶瓷体系, 发约 650 nm 红光^[73-77]。除了常规的 Mn^{4+} 外, Mn^{2+} 也可用于激活离子, 其通过 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁, 发出绿光。王皓课题组结合氮气高温预烧和热等静压烧结两步法制备得到透过率达 82% @800 nm 的 $\text{MgAlON}:\text{Mn}^{2+}$ 绿光陶瓷, 在 445 nm 蓝光激发下, 发 513 nm 绿光, 量子效率为 47%^[78]。

正如前面所述, 稀土 Ce^{3+} 因其 $5\text{d}-4\text{f}$ 跃迁, 广泛用作石榴石荧光陶瓷的发光中心, 但其实, 掺 Ce^{3+} 氮化物、氟化物荧光陶瓷也表现出优异的光致发光性能。Garay 等采用电流激活压力辅助致密化技术制备了 $\text{AlN}:\text{Ce}$ 荧光陶瓷, 在 375 nm 紫外光激发下, 发 490 nm 光, 通过改变 Ce^{3+} 含量, LED 发出白光^[79]。墨西哥光学研究中心报道了氟化物荧光陶瓷 $\text{Sr}_{2.53}\text{Ba}_{0.47}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$, 其量子效率为 76%, 显指 74.0, 但光效仅 $64.00 \text{ lm}/\text{W}$ ^[80]。

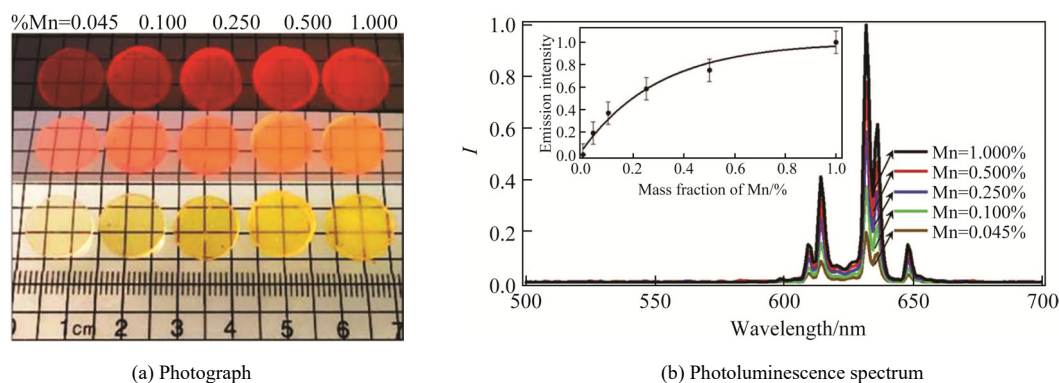


图 14 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红光陶瓷的(a) 实物图和(b) 发射光谱^[71]

Fig. 14 (a) Photograph and (b) Photoluminescence spectrum of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red-emitting phosphor ceramic^[71]

综合上述研究进展, 尽管以 Eu 、 Mn 为发光离子的氮(氧)化物、氟化物、氧化物荧光陶瓷已初具成效, 但 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 基荧光陶瓷的研究仍占据主流地位, 国内相关科研单位在这方面的研究较为系统和全面。目前针对 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 基荧光陶瓷红/绿光成分缺失、色温偏高、显指低等不足, 主要采用晶体场调控发射波段、引入红光离子等策略进行改善, 表 1 总结了目前单一结构型掺 Ce^{3+} 石榴石基荧光陶瓷的光色参数。相比于 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 荧光陶瓷, 优化的石榴

石基荧光陶瓷显指和色温等光色性能明显改善, 但也会导致荧光陶瓷的光效和热稳定性下降。

4 未来发展方向

针对 LED/LD 照明和显示市场越来越高的功率密度、亮度、品质等性能指标, 需进一步挖掘荧光陶瓷性能, 研制出满足不同细分市场和新型应用的荧光陶瓷材料, 对其未来发展方向简单展望如下。

表 1 LED/LD 用荧光陶瓷发光改性研究进展

Table 1 Corresponding research on luminescent modification of phosphor ceramics for LED/LD

Organization	Ceramics	LE/(lm·W ⁻¹)	CRI	CCT/K	Mode	Reference
Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering	YAGG:Ce	5.61	/	/	LED	[7]
Jiangsu Normal University	YASG:Ce	218.00	/	4 000	LD	[8]
Fujian Institute of Research on the Structure of Matter,	YLuAG:Ce	148.88	56.4	5 613	LED	[6]
Fujian Institute of Research on the Structure of Matter,	LuASG:Ce	127.59	39.6	7 273	LED	[4]
Shanghai Institute of Ceramics	GdYAG:Ce	91.37	67.2	3 714	LED	[17]
Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering	YMASG:Ce	95.00	/	3 762	LED	[3]
Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering	LMAS:Ce	122.60	77.7	5 962	LD	[19]
Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering	GAGG:Ce	58.90	78.9	3 062	LED	[22]
Jiangsu Normal University	GSAG:Ce	/	69.5	7 766	LD	[23]
Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics	TGAG:Ce	97.20	74.7	3 681	LED	[24]
Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics	YAG:Ce, Cr	35.04	72.0	/	LED	[25]
Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics	YAG:Ce, Pr	50.31	66.9	/	LED	[26]
Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering	YAG:Ce, Pr, Cr	89.30	78.0	/	LED	[27]
Fujian Institute of Research on the Structure of Matter,	YAG:Ce, Mn	96.54	74.0	3 723	LED	[28–29]
Jiangsu Normal University	YAG:Ce, Mn, Pr	28.70	84.4	5 450	LED	[30]
Jiangsu Normal University	LuAG:Ce, Cr/YAG:Ce	/	88.0	/	LED	[32]
Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics	LuAG:Ce, Sm, Mn	/	78.5	/	LD	[33]
Chongqing University of Arts and Sciences	LuAG:Ce, Mn	68.00	80.1	3 298	LD	[34]
Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics	LuAG:Ce, Mn	55.70	/	3 534	LED	[35]
Fujian Institute of Research on the Structure of Matter,	LuAG:Ce, Mn	85.07	91.0	/	LED	[5]
Shanghai Institute of Ceramics	Al ₂ O ₃ -GdYAG:Ce	112.60	71.4	5 010	LED	[41]
Shanghai Institute of Ceramics	MgAl ₂ O ₄ -GdYAG:Ce	108.40	70.0	4 534	LED	[36]

LE: Luminous efficiency; CRI: Color rendering index; CCT: Correlated color temperature.

4.1 荧光陶瓷性能提升

YAG 基荧光陶瓷仍是未来主要研究体系，随着 LED/LD 照明和显示对荧光陶瓷提出更高性能要求，下一代荧光陶瓷发展趋势主要有：

1) 高综合性能复相荧光陶瓷研究。研究人员提出了第二相增强发光、散热性能、气孔增强发光等方法，主要应用于 YAG:Ce、LuAG:Ce 等单掺荧光陶瓷，如何在 LuAG:Ce, Mn、YAG:Ce, Mn, Pr 等高显指共掺荧光陶瓷中引入第二相、气孔等以提高光效、散热性能，实现综合性能突破对于提高荧光陶瓷实用性和拓展应用领域具有重要意义。

2) 大尺寸高质量荧光陶瓷的制备研究。目前石榴石基荧光陶瓷的制备多数采用固相反应烧结法，晶粒尺寸大、粒径分布宽，不利于发光和机械性能提高；着手细化粉体粒径、优化粒径级配等途径制备晶粒小、粒径分布合理的大尺寸荧光陶瓷，通过晶界散射和折射、界面能量传递和小尺寸效应，延

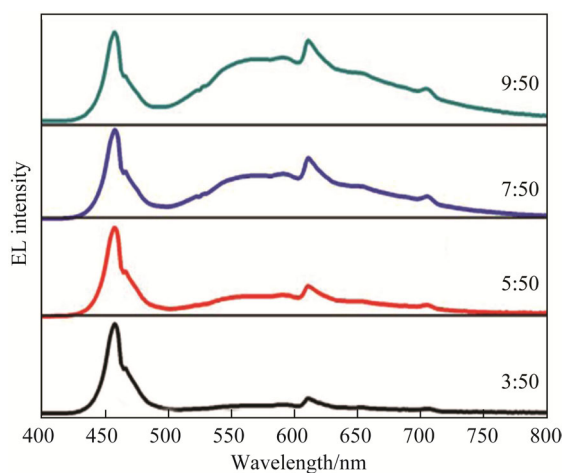
长光致发光路径以提高光效、增加散热能力和机械性能，同时大尺寸荧光陶瓷有助于提高材料利用率和满足更大功率照明/显示需求。如东北大学孙旭东课题组基于复相荧光陶瓷光散射增强理论，设计了一种晶粒尺寸呈双峰分布的 YAG:Ce 荧光陶瓷，其中大晶粒 YAG:Ce 起发光作用，小晶粒 YAG:Ce 兼起改变光传播方向以增强发光和提高 Ce³⁺含量增强蓝光吸收作用，粒径双峰分布 YAG:Ce 荧光陶瓷光效优于 Al₂O₃-YAG:Ce 复相陶瓷^[81]。

3) 新型制备工艺开发。针对 YAG:Ce 基荧光陶瓷性能提升问题，研究人员着手于制备或烧结工艺改进和探索，开发出了两步烧结法、冷烧结法、常温高压致密化等方法。福建物构所周有福课题组采用两步烧结法制备 YAG:Ce-Al₂O₃ 复相陶瓷，获得了 YAG:Ce 微米和 Al₂O₃ 纳米晶粒尺寸均匀分布的结构，晶界数量增加从而增强了光散射效应，延长光致发光路径和提高光效^[82]。江莞课题组联合夏志

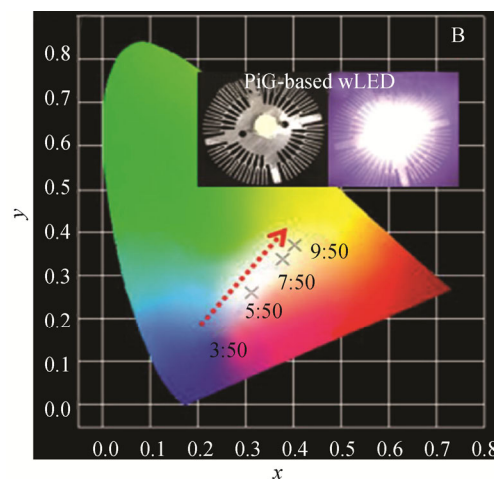
国课题组采用冷烧结技术在 350 °C 成功制备得到 CaF_2 纳米透明陶瓷, 并基于 CaF_2 立方晶系的光学各向同性和低温烧结特性, 复合 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 和 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉, 制备的荧光陶瓷光效高达 190 lm/W, 显指达 92.0, 色温低于 3 000 K, 这种冷烧结方法保留了 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 氮化物荧光粉的发光特性和高量子效率, 省去了氮化物荧光陶瓷高温烧结工序, 为其它氮化物、氟化物荧光陶瓷的制备提供了新方法^[83]。Takahashi 等采用高压常温的技术实现了 MgO 陶瓷的致密化, 致密度达 96%, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\beta\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ 氮化物荧光粉均匀弥散分布在 MgO 基体, 发光强度无衰减^[84]。这些新方法为独特的微观结构和光色性能设计提供了新方

向, 避免氮化物、氟化物荧光粉的高温分解, 有效保留发光特性, 提高了氮化物、氟化物陶瓷致密化的可行性和应用性。

4) 新型荧光材料体系探究。以 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 基荧光陶瓷为代表的石榴石基荧光陶瓷体系取得了大量研究成果并规模化应用, 但受制于以上所述缺点, 难以满足类太阳光高品质 LED/LD 照明应用需求, 因此开发新的荧光材料体系是未来发展趋势之一。Deng 课题组报道了 $\text{CaO}:\text{Ce}^{3+}$ 、 Li^+ 、 F^- 荧光粉复合 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}:\text{Eu}^{3+}$ 玻璃基质的 PiG 荧光体, 实现色温 3 774 K、显指 82.5、光效 73.10 lm/W 的高品质白光^[85] (图 15)。因此, $\text{CaO}:\text{Ce}^{3+}$ 等新荧光体系的筛选与改进是未来荧光陶瓷发展重要方向。



(a) Electroluminescent spectra



(b) CIE color coordinates diagram

图 15 (a) $\text{CaO}:\text{Ce}^{3+}$ 玻璃陶瓷封装的白光 LED 发射光谱和 (b) CIE 色坐标图^[85]

Fig. 15 (a) Electroluminescent spectra and (b) CIE color coordinates diagram of white LED encapsulated by $\text{CaO}:\text{Ce}^{3+}$ PiG^[85]

4.2 加强材料理论计算

目前荧光陶瓷的开发仍然以试错法为主, 研究报道多数建立在实验研究结果上, 新材料耗时、费力、盲目性大, 缺乏理论计算指导, 这种材料开发方式无法满足高品质 LED/LD 照明和显示领域快速发展的应用需求。因此, 革新材料设计与制备方法, 加速从研究到应用的进程, 已成为高性能荧光陶瓷材料领域的迫切需求。材料计算学已广泛应用于电池、催化、能源等领域, 将材料理论计算与实验研究有机结合也将是荧光陶瓷材料未来的发展趋势之一。如 Mn^{2+} 常用于 YAG 基荧光陶瓷补偿红光成分, 但其多重占位问题仍无定论, Cai 课题组通过密度泛函理论(DFT)计算了 Mn^{2+} 在不同格位(CN=8 和 6)形成能, 理论计算表明, 低 Mn^{2+} 掺杂量时, Mn^{2+} 倾向于占据八面体 Al^{3+} 位, 当 Mn^{2+} 掺杂量 $x>0.007$

时, Mn^{2+} 逐渐取代 Y^{3+} , 随 Mn^{2+} 掺杂浓度升高先后出现 590 nm 和 750 nm 发射峰^[86] (图 16)。因此理论计算可以为荧光陶瓷材料的成分设计、实验结果提供理论支撑, 有助于光效、光通量、色温和显指等性能预测; 反之实验结果可以验证理论模型和计算的科学合理性。理论计算和科学实验相结合将为陶瓷材料这门古老学科注入新的活力。

4.3 推动荧光陶瓷显示行业应用

大功率荧光陶瓷 LED/LD 照明技术日益成熟, 产业化初见成效, 但荧光陶瓷 LED/LD 在背光源、激光投影、智能座舱等显示市场仍方兴未艾。传统液晶显示(LCD)的背光源—白光 LED 通常用黄粉 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 或绿粉 $\text{LuAG}:\text{Ce}$ 搭配红粉 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 进行封装, 但这些荧光粉的半峰宽大, 导致 LCD 色域仅为 72%~76% NTSC 值(即美国国家电视标准委

员会制定的色域标准), 色彩显示不够细腻和逼真^[87]。由于绿光对人眼较为敏感, 为了提高 NTSC 值, 研究人员致力于研发 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 等半峰宽窄、量子效率高的红色荧光粉。Chen 课题组合成了 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉, 将其与绿粉 $\beta\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ 共同封装后, 白光 LED 应用于 LCD, 获得了 98.61% NTSC 值的广色域^[88]。Song

课题组将绿粉 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 与红粉 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 共同封装白光 LED, 获得了 116% NTSC 值的广色域, 远高于 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}+(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 组合(80% NTSC); 将白光 LED 用作 19 英寸 LCD 电视的背光源, 成像更真实、色彩更丰富(图 17)^[89]。目前, $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\beta\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ 等绿色荧光粉和 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红粉均已烧结致密化为荧光陶瓷, 同时

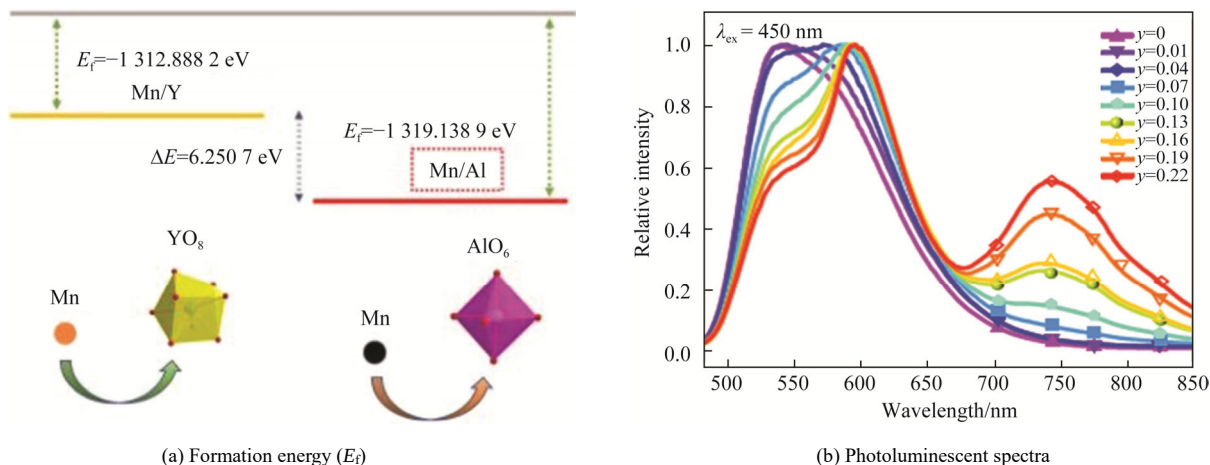
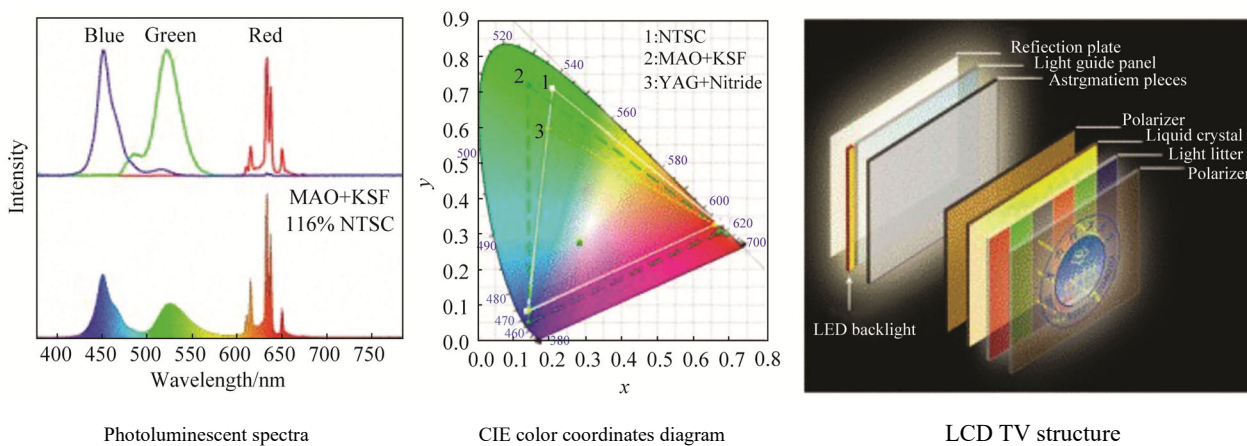


图 16 (a) Mn^{2+} 在不同格位的形成能和 (b) YAG:Ce, Mn 荧光陶瓷发射光谱^[86]

Fig. 16 (a) Formation energy (E_f) of different substitution of Mn^{2+} and (b) The photoluminescent spectra of YAG:Ce, Mn phosphor ceramic^[86]



White LED strip light

Application demonstrations in 19-inch LCD TV

图 17 绿粉 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 与红粉 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 封装白光 LED 的发光性能和其应用 19 in LCD 电视背光^[89]

Fig. 17 Luminescence performance of white LED encapsulated by green-emitting $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ and red-emitting $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$; Real application in 19 in LCD TV by using the fabricated LED backlights^[89]

微(异)型切割和超薄研磨等后加工配套技术趋近成熟。随着 LED 往大功率、高亮度、小体积等方向发展, 荧光陶瓷取代荧光粉用于 LCD 背光源大有前途。

激光投影技术相继突破了高亮度、长寿命、低能耗、小体积等诸多技术难题, 在激光电影、商业投影等产品领域得到广泛应用, 其采用蓝色激光+荧光色轮的技术克服了 RGB 三色激光光源散斑(激光相干性)和成本高的问题^[90]。Osram、Schott 等公司基于荧光陶瓷高耐热性、高可靠性、高亮度等优势, 研发出了陶瓷荧光色轮, 将其代替传统荧光粉胶制备的荧光色轮, 保证了投影机的高亮度、高可靠性表现, 提高了使用寿命。福建物构所等院校在荧光陶瓷领域研究积累丰富, 亦有相关储备技术, 未来有望加速荧光陶瓷色轮的推广应用。

随着汽车智能化, 比亚迪、大众、奥迪等知名汽车厂商纷纷布局车内智能显示。增强显示抬头显示(AR-HUD)成为汽车智能座舱的重要部件, 目前产品存在 2 个弊端: 亮度低和体积大^[91-92]。未来 AR-HUD 将集成显示、导航、巨幕投影、自动驾驶等功能, 并实现小体积和轻量化, 其关键核心技术之一是研发高亮度、小尺寸的 miniLED。高性能荧光陶瓷结合微型切割, 是制造高亮度、微型化、长寿命等 miniLED 显示 RGB 光源模组的重要发展方向之一。

5 结束语

荧光陶瓷内在优良特性成为 LED/LD 照明和显示的优选荧光体, 与荧光粉胶等荧光体相比具有差异化技术优势, 在大功率照明等细分市场具有较强竞争力。本文探讨了大功率密度 LED/LD 用荧光陶瓷的使役要求和设计原则, 初步概述了国内外研究人员采用晶体场调控、红光离子共掺、微结构设计、表面处理等方法改性 YAG 基荧光陶瓷, 以提高显指、光效等性能和应用领域的拓展, 同时介绍了常用 Eu、Mn 激活离子其它荧光陶瓷体系的研究, 最后对荧光陶瓷的发展方向进行展望。随着新方法、新工艺的引入, 未来新型荧光陶瓷将更好满足现有大功率照明等领域的性能需求, 同时拓展至航空航天照明、海洋光通信、高性能显示等照明/显示领域, 得到更广泛更深入应用。

参考文献:

[1] ZHAI B G, CHEN L L, LI M Y, et al. A survey of Ce^{3+} activated yttrium aluminum garnet phosphors[J]. *Optoelectron. Mater*, 2017, 2: 8-18.

[2] NAIR G B, SWART H C, DHOBLE S J. A review on the advancements in phosphor-converted light emitting diodes (pc-LEDs): Phosphor synthesis, device fabrication and characterization[J]. *Prog Mater Sci*, 2020, 109: 100622.

[3] 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.

[4] ZHANG Y, LING J R, LI Y N, et al. Blue-green emitting LuAG:Ce phosphor ceramics with high luminous efficacy for high-power LEDs[J]. *J Lumin*, 2022, 247: 118886.

[5] LING J R, ZHANG Y, YANG J A, et al. A single-structured LuAG:Ce, Mn phosphor ceramics with high CRI for high-power white LEDs[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(9): 5738-5750.

[6] LING J R, XU W T, YANG J, et al. The effect of Lu^{3+} doping upon YAG:Ce phosphor ceramics for high-power white LEDs[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(12): 5967-5976.

[7] 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.

[8] MA Y L, ZHANG L, ZHOU T Y, et al. Weak thermal quenching and tunable luminescence in $\text{Ce:Y}_3(\text{Al}, \text{Sc})_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics for high power white LEDs/LDs[J]. *Chem Eng J*, 2020, 398: 125486.

[9] MA Y L, ZHANG L, ZHOU T Y, et al. High quantum efficiency $\text{Ce:}(\text{Lu}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Sc})_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ transparent ceramics with excellent thermal stability for high-power white LEDs/LDs[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(46): 16427-16435.

[10] MA Y L, ZHANG L, ZHANG L, et al. Fabrication and optical properties of divalent Cu^{2+} ions incorporated Ce:YAG transparent ceramics for white LEDs[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(4): 4817-4823.

[11] LEE M J, PARK S H, SONG Y H, et al. Fabrication of phosphor ceramic plate using green-emitting $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor for high power LEDs[J]. *Mater Lett*, 2015, 161: 708-711.

[12] BIN KWON S, CHOI S H, YOO J H, et al. Fabrication of LuAG:Ce³⁺ ceramic phosphors prepared with nanophosphors synthesized by a sol-gel-combustion method[J]. *Micromachines*, 2022, 13(11): 2017.

[13] 王博, 吴琼, 刘立奇, 等. 水下无线光通信系统研究进展[J]. *激光技术*, 2022, 46(1): 99-109.

WANG Bo, WU Qiong, LIU Liqi, et al. *Laser Technol*, 2022, 46(1): 99-109.

[14] 迟楠, 王超凡, 李伟萍, 等. 基于蓝绿光 LED 的水下可见光通信技术研究进展[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2019, 58(5): 537-548.

CHI Nan, WANG Chaofan, LI Weiping, et al. *J Fudan Univ: Nat Sci*, 2019, 58(5): 537-548.

[15] 陈清香, 熊正烨, 谭中明, 等. 2 种 LED 灯光诱蓝圆鲈和竹筴鱼的渔获比较[J]. *南方水产科学*, 2013, 9(3): 80-84.

CHEN Qingxiang, XIONG Zhengye, TAN Zhongming, et al. *South China Fish Sci*, 2013, 9(3): 80-84.

[16] 李好, 郑伟波, 崔钊. 通过 LED 集鱼灯光效标准确定最佳光色[J]. *湖北农业科学*, 2017, 56(13): 2536-2539.

LI Yu, ZHENG Weibo, CUI Zhao. *Hubei Agric Sci*, 2017, 56(13): 2536-2539.

[17] LIU X, ZHOU H Y, HU Z W, et al. Transparent Ce:GdYAG ceramic color converters for high-brightness white LEDs and LDs[J]. *Opt Mater*, 2019, 88: 97-102.

[18] LEE J H, LI J G, KIM B N, et al. Effect of annealing on microstructure and luminescence characteristics in spark plasma sintered Ce^{3+} -activated (Gd, Lu)₃Al₅O₁₂ garnet ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*,

- 2021, 41(2): 1586–1592.
- [19] SUN P, HU P, LIU Y F, et al. Broadband emissions from $\text{Lu}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ plate ceramic phosphors enable a high color-rendering index for laser-driven lighting[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(4): 1405–1412.
 - [20] XI X Q, ZHANG L, KANG J, et al. Chip-level Ce:GdYAG ceramic phosphors with excellent chromaticity parameters for high-brightness white LED device[J]. *Opt Express*, 2021, 29(8): 11938–11946.
 - [21] TIAN Y N, TANG Y R, YI X Z, et al. The analyses of structure and luminescence in $(\text{Mg}_y\text{Y}_{3-y})(\text{Al}_{5-y}\text{Si}_y)\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3(\text{Mg}_x\text{Al}_{5-2x}\text{Si}_x)\text{O}_{12}$ ceramic phosphors[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 813: 152236.
 - [22] LIU S, SUN P, LIU Y F, et al. Warm white light with a high color-rendering index from a single $\text{Gd}_3\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ transparent ceramic for high-power LEDs and LDs[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(2): 2130–2139.
 - [23] MA Y L, ZHANG L, HUANG J, et al. Broadband emission $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ transparent ceramics with a high color rendering index for high-power white LEDs/LDs[J]. *Opt Express*, OE, 2021, 29(6): 9474–9493.
 - [24] CHEN J E, TANG Y R, YI X Z, et al. Fabrication of (Tb, Gd) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor ceramics for warm white light-emitting diodes application[J]. *Opt Mater Express*, 2019, 9(8): 3333.
 - [25] TANG Y R, ZHOU S M, YI X Z, et al. The Cr-doping effect on white light emitting properties of Ce:YAG phosphor ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(6): 2590–2595.
 - [26] TANG Y R, ZHOU S M, YI X Z, et al. The characterization of Ce/Pr-doped YAG phosphor ceramic for the white LEDs[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 745: 84–89.
 - [27] 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.
 - [28] 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.
 - [29] 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.
 - [30] MA Y L, ZHANG L, ZHOU T Y, et al. High recorded color rendering index in single Ce, (Pr, Mn):YAG transparent ceramics for high-power white LEDs/LDs[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(13): 4329–4337.
 - [31] LI Y K, LIU Y F, LUO Z H, et al. Ce/Mn/Cr:Y $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphor ceramics for white LED and LD lighting with a high color rendering index[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(15): 24703–24711.
 - [32] ZHOU T Y, HOU C, ZHANG L, et al. Efficient spectral regulation in Ce:Lu $_3(\text{Al}, \text{Cr})_5\text{O}_{12}$ and Ce:Lu $_3(\text{Al}, \text{Cr})_5\text{O}_{12}/\text{Ce}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics with high color rendering index for high-power white LEDs/LDs[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(5): 1107–1118.
 - [33] SUN B H, JIANG B X, ZHANG L. Samarium and manganese incorporation to improve color rendering of LuAG:Ce $^{3+}$ phosphor ceramics for laser-driven lighting: A Color-tunable and energy transfer study[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(46): 16468–16476.
 - [34] YANG J Y, HAN T, CAO Y F, et al. Photoluminescent transparent ceramics with an adjustable spectrum for high-color rendering laser lighting[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(46): 16483–16488.
 - [35] ZHAO C Y, DUAN Y T, LIN H, et al. Synthesis and luminescence properties of color-tunable Ce, Mn co-doped LuAG transparent ceramics by sintering under atmospheric pressure[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(7): 9156–9163.
 - [36] LIU X, QIAN X L, ZHENG P, et al. Preparation and optical properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--Ce:GdYAG}$ composite ceramic phosphors for white LEDs[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(15): 4965–4971.
 - [37] LI S X, ZHU Q Q, TANG D M, et al. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YAG:Ce}$ 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.
 - [38] XU M, CHANG J, WANG J, et al. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YAG:Ce}$ composite ceramics for high-brightness lighting[J]. *Opt Express*, 2019, 27(2): 872.
 - [39] HU S, ZHANG Y L, WANG Z J, et al. Phase composition, microstructure and luminescent property evolutions in “light-scattering enhanced” $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ceramic phosphors[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(9): 3268–3278.
 - [40] ZHAO H Y, LI Z, ZHANG M W, et al. High-performance $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YAG:Ce}$ composite ceramic phosphors for miniaturization of high-brightness white light-emitting diodes[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(1): 653–662.
 - [41] LIU X, QIAN X L, HU Z W, et al. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce:GdYAG}$ composite ceramic phosphors for high-power white light-emitting-diode applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(6): 2149–2154.
 - [42] ZHANG Q, ZHENG R L, DING J Y, et al. High lumen density of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--LuAG:Ce}$ composite ceramic for high-brightness display[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(7): 3260–3268.
 - [43] WANG J C, TANG X Y, ZHENG P, et al. Thermally self-managing YAG:Ce– Al_2O_3 color converters enabling high-brightness laser-driven solid state lighting in a transmissive configuration[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(13): 3901–3908.
 - [44] LI X Y, CHEN J, LIU Z G, et al. (Ce, Gd):YAG– Al_2O_3 composite ceramics for high-brightness yellow light-emitting diode applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(3): 1121–1131.
 - [45] CHENG Z Q, LIU X, CHEN X R, et al. Composition and luminescence properties of highly robust green-emitting LuAG:Ce/ Al_2O_3 composite phosphor ceramics for high-power solid-state lighting[J]. *J Adv Ceram*, 2023, 12(3): 625–633.
 - [46] ZHAO H Y, YU H Q, XU J, et al. Novel high-thermal-conductivity composite ceramic phosphors for high-brightness laser-driven lighting[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(32): 10487–10496.
 - [47] TIAN Y N, CHEN J, YI X Z, et al. A new $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{--YAG:Ce}$ composite ceramic phosphor for white LEDs and LDs lighting[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(7): 4343–4348.
 - [48] 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): e1905951.
 - [49] GU C, WANG X J, XIA C, et al. A new $\text{CaF}_2\text{--YAG:Ce}$ composite phosphor ceramic for high-power and high-color-rendering WLEDs[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(28): 8569–8574.
 - [50] PENG X L, LI S X, ZHANG B H, et al. Microstructure tailoring of red-emitting $\text{AlN--CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ composite phosphor ceramics with higher optical properties for laser lighting[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(7): 3339–3344.
 - [51] ZHOU Z H, LI X Y, HUANG Q F, et al. Effect of CaO additive on the densification of MgO and MgO–YAG:Ce ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(11): 17340–17347.
 - [52] 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.
 - [53] ZHANG Y L, HU S, WANG Z J, et al. Pore-existing $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

- ceramic phosphor: An efficient green color converter for laser light source[J]. *J Lumin*, 2018, 197: 331–334.
- [54] RATZKER B, WAGNER A, KALABUKHOV S, et al. Controlled pore growth for enhanced photoluminescence of ceramic phosphors[J]. *Scr Mater*, 2021, 202: 114008.
- [55] CHENG Z Q, WANG Y B, LI W Y, et al. Porous Ce:YAG ceramics with controllable microstructure for high-brightness laser lighting [J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(14): 4057–4065.
- [56] SUN B H, ZHANG L, ZHOU T Y, et al. Protected-annealing regulated defects to improve optical properties and luminescence performance of Ce:YAG transparent ceramics for white LEDs[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(14): 4057–4065.
- [57] 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): e1907888.
- [58] DING H, LIU Z H, HU P, et al. High efficiency green-emitting LuAG:Ce ceramic phosphors for laser diode lighting[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(8): 2002141.
- [59] ZHANG L, SUN B H, GU L C, et al. Enhanced light extraction of single-surface textured YAG:Ce transparent ceramics for high power white LEDs[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 455: 425–432.
- [60] SUN B H, ZHANG L, HUANG G C, et al. Surface texture induced light extraction of novel Ce:YAG ceramic tubes for outdoor lighting[J]. *J Mater Sci*, 2019, 54(1): 159–171.
- [61] ZHANG L, YAO Q, MA Y L, et al. Taguchi method-assisted optimization of multiple effects on the optical and luminescence performance of Ce:YAG transparent ceramics for high power white LEDs[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(37): 11431–11440.
- [62] WAGNER A, RATZKER B, KALABUKHOV S, et al. Enhanced external luminescence quantum efficiency of ceramic phosphors by surface roughening[J]. *J Lumin*, 2019, 213: 454–458.
- [63] 章伟, 何梦婷, 乔旭升, 等. Mn(4+)激活的典型 LED 红色荧光粉研究进展[J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1345–1364.
- ZHANG W, HE M T, QIAO X S, et al. *Chin J Lumin*, 2021, 42(9): 1345–1364.
- [64] LI S X, ZHU Q Q, WANG L, et al. CaAlSiN₃:Eu²⁺ 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.
- [65] LI S X, TANG D M, TIAN Z F, et al. New insights into the microstructure of translucent CaAlSiN₃:Eu²⁺ phosphor ceramics for solid-state laser lighting[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 5(5): 1042–1051.
- [66] PENG X L, LI S X, LIU Z H, et al. Highly thermal conductive red-emitting AlN–CaAlSiN₃:Eu²⁺ composite phosphor ceramics for high-power laser-driven lighting[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(11): 5650–5657.
- [67] COZZAN C, BRADY M J, O'DEA N, et al. Monolithic translucent BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ phosphors for laser-driven solid state lighting[J]. *AIP Adv*, 2016, 6(10): 105005.
- [68] ZHU Q Q, YANG P F, WANG Z Y, et al. Additive-free Y₂O₃:Eu³⁺ red-emitting transparent ceramic with superior thermal conductivity for high-power UV LEDs and UV LDs[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(6): 2426–2431.
- [69] CHEN S M, YANG S H, CHEN L, et al. MgO–Y₂O₃:Eu composite ceramics with high quantum yield and excellent thermal performance[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(8): 3553–3562.
- [70] 周亚运, 王玲燕, 邓婷婷, 等. Mn⁴⁺掺杂氟化物窄带发射红色荧光粉的研究进展[J]. *中国科学: 技术科学*, 2017, 47(11): 1111–1125.
- ZHOU Yayun, WANG Lingyan, DENG Tingting, et al. *Sci Sin Technol*, 2017, 47(11): 1111–1125.
- [71] OSBORNE R A, CHEREPY N J, SEELEY Z M, et al. New red phosphor ceramic K₂SiF₆:Mn⁴⁺[J]. *Opt Mater*, 2020, 107: 110140.
- [72] ZHANG Y L, LIU Y L, YANG L, et al. Preparation and luminescence properties of thermally stable Mn⁴⁺ doped spinel red-emitting ceramic phosphors[J]. *J Lumin*, 2020, 220: 117016.
- [73] ZHANG Y L, HU S, LIU Y L, et al. Red-emitting Lu₃Al₅O₁₂:Mn transparent ceramic phosphors: Valence state evolution studies of Mn ions[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(18): 23259–23262.
- [74] ZHANG Y L, HU S, LIU Y L, et al. Influences of thermal post-treatment on the Mn valence states and luminescence properties of red-emitting Lu₃Al₅O₁₂:Mn⁴⁺ transparent ceramic phosphors[J]. *Opt Mater*, 2020, 101: 109705.
- [75] TIAN C, LIN H, ZHANG D W, et al. Mn⁴⁺ activated Al₂O₃ red-emitting ceramic phosphor with excellent thermal conductivity[J]. *Opt Express*, 2019, 27(22): 32666–32678.
- [76] WANG Z X, LIN H, ZHANG D W, et al. Deep-red emitting Mg₂TiO₄:Mn⁴⁺ phosphor ceramics for plant lighting[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(1): 88–97.
- [77] KHAIDUKOV N M, BREKHOVSKIKH M N, KIRIKOVA N Y, et al. Luminescence of MgAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ spinel ceramics containing some 3d ions[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(13): 21351–21359.
- [78] LI K, WANG H, LIU X, et al. Mn²⁺ 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.
- [79] 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*, 2022, 10(5): 2903–2910.
- [80] ARREDONDO A, DESIRENA H, MORENO I, et al. Dual color tuning in Ce³⁺-doped oxyfluoride ceramic phosphor plate for white LED application[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(3): 1425–1434.
- [81] SUN Y S, ZHAO H Y, QIN Z X, et al. Significant enhancement of luminescence properties of YAG:Ce ceramics by differential grain sizes control[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(10): 16156–16163.
- [82] JIN M, CHENG A P, XU W T, et al. Two-step sintered phosphor ceramics for high-power LED applications: Fine microstructure and luminescent property[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(16): 27631–27640.
- [83] GAO J, XIA Z G, DING Q, et al. Cold sintering of highly transparent calcium fluoride nanoceramic as a universal platform for high-power lighting[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(33): 2302088.
- [84] TAKAHASHI E, TAKAHASHI T, TATAMI J. Room-temperature densification of MgO bulk ceramics with dispersed nitride phosphor particles[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(4): 5013–5018.
- [85] DENG J K, ZHANG H R, ZHANG X J, et al. Enhanced luminescence performance of CaO:Ce³⁺, Li⁺, F⁻ phosphor and its phosphor-in-glass based high-power warm LED properties[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(15): 4077–4086.
- [86] CAI M S, FANG S Q, HAN T, et al. Selectivity of Mn²⁺ ion occupancy and energy transfer of Ce³⁺→Mn²⁺ ions in garnet solid solution[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(41): 14507–14514.
- [87] OH J H, KANG H, KO M, et al. Analysis of wide color gamut of green/red bilayered freestanding phosphor film-capped white LEDs for LCD backlight[J]. *Opt Express*, 2015, 23(15): A791–A804.
- [88] CHEN L, CHENG P, ZHENG G F, et al. A new path for the synthesis of high quantum efficiency narrow-band-emitting K₂TiF₆:Mn⁴⁺

- phosphor for wide-gamut displays[J]. Chem Eng J, 2021, 407: 127161.
- [89] SONG E H, ZHOU Y Y, WEI Y, et al. A thermally stable narrow-band green-emitting phosphor $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ for wide color gamut backlight display application[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(27): 8192–8198.
- [90] CHANG Y P, CHANG J K, CHENG W C, et al. New scheme of a highly-reliable glass-based color wheel for next-generation laser light engine[J]. Opt Mater Express, OME, 2017, 7(3): 1029–1034.
- [91] WANNINGER M. LED light sources for head-up displays[C]//Proc SPIE 5663, Photonics in the Automobile, 2005, 5663: 225–229.
- [92] BLANKENBACH K, BUCKLEY E. Perceptual effects of laser-based HUDs[J]. J Display Technol, 2012, 8(4): 194–197.

Application of Phosphor Ceramics with Lighting and Display

LING Junrong^{1,2}, ZHOU Youfu^{1,2}, HONG Maochun^{1,2}

(1. Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108, China; 2. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Extended Abstract

With the development of economy and society, the fourth-generation light emitting diodes (LEDs) have gained a popularity for the large space and high illumination application in ocean, port and gymnasium due to their advantages (*i.e.*, energy saving, eco-friendly, high luminous efficiency (LE) and long lifetime). The typical LEDs are assembled by blue LED chips and phosphor converters, such as yellow phosphor $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ (YAG:Ce) mixed with organic glue. For the popularization in large space lighting, high-power LEDs (hp-LEDs) become popular. Phosphors, phosphor in glasses (PiGs), phosphor crystals and phosphor ceramics are developed as color-converters. Among them, phosphor ceramics have attracted more attentions as an advanced color-converter for hp-LED and laser diode (LD) lighting due to their merits of high temperature resistance, high thermal conductivity, high LE and fine stability, which can solve some problems regarding the application bottleneck of heat dissipation difficulty and packaging failure as well as large light source volume. YAG:Ce ceramics and mass production of practical single-Kilowatt chip-on-board (COB) light source can be produced in a large scale. High quality hp-LED lighting with a high LE and a high color rendering index (CRI) is needed. In addition, RGB display modules for developed display technologies such as Mini-LED, and head up display (HUD) also require a higher LE and a more compact volume. Research on phosphor ceramics with a high luminescence performance is ascendant.

Summary and prospects Ce^{3+} -doped garnet (YAG:Ce-based) phosphor ceramic is an ideal convertor for hp-LED/LD lighting and display. To improve its luminescence performance, many efforts have been proposed. In general, there are five main strategies. 1) The doping of Lu^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Gd^{3+} or $\text{Mg}^{2+}\text{--Si}^{4+}$ into YAG:Ce regulates the crystal field and changes the splitting of Ce^{3+} 5d energy levels, resulting in a shift of Ce^{3+} emission for compensating blue or red component. For instance, YLuAG:Ce^{3+} green-emitting ceramics show an obvious blue-shifting from 533 nm to 519 nm and a higher thermal stability as well as LE via the substitute of Y^{3+} with Lu^{3+} . 2) Co-doping red-emitting ions, such as Mn^{2+} , Pr^{3+} and Cr^{3+} , is an effective method to broaden the spectrum and compensate more red emission to improve CRI. A significant enhancement of CRI for LuAG:Ce, Mn ceramics is achieved by regulating Mn^{2+} content ($R_a=91.0$, $R_g=37.9$), which effectively adds the red emission peaked at 590 nm and 750 nm respectively. 3) Introducing secondary phase or pores into the matrix can prolong the photoluminescence pathway and induce an enhanced light-scattering effect due to the difference in refractive index. Al_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4 , BaAl_2O_4 , HA, CaF_2 and AlN are usually chosen as secondary phases. Compared to Al_2O_3 -free YAG:Ce ceramics, the LE of Al_2O_3 -YAG:Ce composite is increased by 27.3%, and its thermal conductivity grows from 10.2 up to 32.5 W/(m·K). 4) Ce^{3+} is possibly oxidized to Ce^{4+} , resulting in a decrease of emission intensity. Controlling sintered temperature and doping of $\text{Ba}^{2+}\text{--Si}^{4+}$ pair are beneficial to eliminating oxidation and maintaining Ce^{3+} value state. The replace of $\text{Lu}^{3+}\text{--Al}^{3+}$ by $\text{Ba}^{2+}\text{--Si}^{4+}$ pair is favorable for less Ce^{4+} . Consequently, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}\text{+Ba}^{2+}\text{/Si}^{4+}$ ceramic has a high LE of 216.9 lm/W. 5) Surface treatment by grinding and polishing can yield different roughness and increase a light extraction efficiency. Based on the strategies above, high performance YAG:Ce-based phosphor ceramics are developed. To address multifunctional and multiscenario applications of LEDs, other nitride, oxide or fluoride phosphor ceramics are being investigated, such as $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$, $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$ and $(\text{K}, \text{Na}, \text{Cs})_2(\text{Si}, \text{Ti})\text{F}_6\text{:Mn}^{4+}$. These developed phosphor ceramics provide unique properties and good candidates for certain applications.

In near future, phosphor ceramics, especially for YAG:Ce-based, will play an important role in LED/LD lighting and display. In response to the requirement of higher performance, involving power density, brightness and quality, it is also necessary to explore and optimize some phosphor ceramics. For phosphor ceramic material, several main methods are outlined to improve the luminescence performance, *i.e.*, the introduction of secondary phases or pores; investigating and developing new phosphor ceramic system; utilizing theoretical calculation to accelerate research progress and optimize photoluminescence properties; extending the application to emerging lighting and display (*i.e.*, laser projection and AR-HUD). In this review, recent research progress and application of phosphor ceramics for LED/LD lighting and display were summarized, and optimizing strategies and development trends of phosphor ceramics were also prospected.

Keywords high-power light emitting diode; phosphor ceramics; yttrium aluminum garnet; luminescence modification