

激光照明用荧光陶瓷研究进展

庞淇瑞, 李淑星, 解荣军

(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘 要: 激光二极管照明具有效率更高、亮度更强、照射距离更远的优点, 逐渐成为当前最具发展前景的大功率固态照明技术。荧光陶瓷作为激光照明用关键光转换材料, 具有热导率高、光学性能好、显微结构易调整等优点, 因而备受关注。本文综述了激光照明用荧光陶瓷的成型方法、烧结工艺、组分选择和结构设计等方面的研究现状, 并对荧光陶瓷目前的研究瓶颈与未来发展方向进行了展望。

关键词: 激光照明; 荧光陶瓷; 成型方法; 陶瓷烧结

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0906-18

网络出版时间: 2024-02-08



固态照明技术是 21 世纪最具发展前景的新技术之一, 具有发光效率高、响应速度快、节能、环保、寿命长等优点, 主要依靠固态电子元件, 即半导体芯片作为发光材料, 实现电能向光能的转换^[1]。其中, 发光二极管(LED)照明是一种基于 P-N 结的固态照明技术, 具有节能环保、高亮度、宽色域、长寿命等优点, 已率先在室内照明、汽车照明、建筑幕墙、信号灯等低功率照明和显示领域实现商业化。但随着市场对照明设备高亮度、小体积、轻量等需求的发展, 现有 LED 由于俄歇效应, 其发光效率会随着输入功率的增加而下降, 无法实现更高光效的输出, 难以在大功率或超高亮度的场合下使用^[2-5]。而激光二极管(LD)照明的效率更高、亮度更强、照射距离更远, 克服了 LED 芯片在高功率密度下“效率滚降”等问题。

LD 照明是在 LED 结构的基础上引入“光谐振腔”, 从而利用单一波长、光斑面积小的激光束实现照明的固态照明技术^[6]。目前实现 LD 照明的方法有 2 类, 一是利用红、绿、蓝(RGB)等激光二极管混合实现白光^[7], 但在同一装置中实现三色激光束存在困难, 且激光光束在单位面积上的能量高, 会对人眼造成伤害。二是借鉴 LED 芯片与荧光粉结合实现白光的方法, 利用短波长激光激发荧光材料,

再将不同波长的光混合, 从而实现高质量白光, 这一方法得到了各国学者的广泛关注。

由于 LD 的功率密度比 LED 大几个数量级, 这也对荧光材料提出了新的设计要求。目前可用于 LD 照明的荧光材料有荧光单晶、荧光陶瓷、荧光玻璃、荧光薄膜等。其中, 荧光单晶主要包括 YAG:Ce、LuAG:Ce 等^[8-9], 其制备工艺复杂、晶体生长周期长、生产成本低, 且发光效率相对较低, 进而推广应用受到限制; 荧光玻璃主要包括荧光粉与玻璃基质两部分, 非晶态玻璃基质的热导率较低, 所耐受的功率密度也较低^[10]; 荧光薄膜在荧光玻璃的基础上引入了高导热基板来增强散热, 但由于薄膜本身的致密度较低, 其散热仍存在困难^[11-12]; 荧光陶瓷作为热导率高、光学性能好、显微结构易调整的荧光材料^[13], 成为了最有应用潜力的 LD 照明用荧光材料。

1 激光照明对荧光陶瓷的设计要求

1.1 热饱和特性

在高密度激光的激发下, 荧光材料的光通量随入射光功率密度的增加先上升后不变甚至下降, 普遍认为这一发光饱和现象主要是由热猝灭造成的, 也被称为热饱和特性。以 Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 为例, 其作为

收稿日期: 2023-08-29。 修订日期: 2023-10-13。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFE0108800)。

第一作者: 庞淇瑞(1996—), 女, 博士研究生。

通信作者: 解荣军(1969—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-08-29. Revised date: 2023-10-13.

First author: PANG Qirui(1996—), female, Doctorial candidate.

E-mail: pangqirui@stu.xmu.edu.cn

Correspondent author: XIE Rongjun (1969—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: rxie@xmu.edu.cn

发光中心时的热猝灭现象通常归因于基态和激发态之间存在较大的斯托克位移以及光离子化等^[14]。此外, 热饱和特性还受到荧光材料的内量子效率和散热能力的影响^[15]。

1.2 光饱和特性

随着学者对发光饱和现象的深入分析, 光饱和特性逐渐进入人们的视野。基于光的波粒二象性, 随着入射光功率密度的增加, 一方面荧光陶瓷内部发光中心数量有限, 无法吸收多余的入射光子; 另一方面, 被激发的发光中心产生能量传递上转换效应, 其荧光寿命越长, 光猝灭效应越大^[16]。以 Ce^{3+} 为例, 其荧光寿命较短, 在 18~27 ns 左右^[17]。而 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 的荧光寿命均较长^[18-19], 更易产生光饱和现象。

1.3 发光效率

发光效率又称光效, 指的是光源发出的光通量与输入功率之比, 单位是 $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。发光效率值越高, 表明照明器件将电能转化为光能的能力越强。不同于 LED 照明的大面积蓝光芯片作激发光, LD 照明利用波长单一、光斑面积小的激光束作为激发光, 这就使得荧光陶瓷被激发的面积小, 发光中心的光提取效率、激发光的利用率受限。故有效地提高被激发面积、增加蓝光的散射是实现荧光陶瓷对激发光的高吸收、高提取、光束均匀化的有效途径之一。

1.4 显色指数

显色指数代表着照明光源对被照物体真实颜色的还原能力。显色指数越接近 100, 照明光源对物体的颜色的还原能力越强。为了实现高显色指数, LED 照明通常利用红、绿、蓝的荧光粉实现对光学三原色的调控, 在 400~800 nm 波长范围内对发射光谱进行有效调控, 使其接近于太阳光谱^[20]。目前, LD 照明光谱的发射峰位单一、半峰宽较窄, 发射光谱缺少红光光谱波段, 且可应用于 LD 照明的红色荧光陶瓷的种类较少, 不利于连续发射光谱的调控。故进一步提高以上性能, 是获得高显色指数 LD 照明光源的关键。

1.5 机械性能

荧光陶瓷不仅需要具有优异的发光性能, 而且还要兼具良好的机械性能。荧光陶瓷受到大功率密度激发光激发时, 光斑中心产生较多的热量, 短时间内使光斑的温度快速上升至几百摄氏度^[21], 进而使光斑与周边产生一定的温差, 导致陶瓷易受到内部热应力的破坏^[22]。荧光陶瓷作为脆性材料, 其导热能力是决定是否发生热应力失效的主要因素, 这与荧光陶瓷的热导率密切相关^[23]。

2 荧光陶瓷的制备技术

2.1 原料粉体的制备方法

荧光陶瓷的制备大多选用商用粉体做原料, 粉体对于荧光陶瓷烧结的显微结构、光学性能和机械性能等具有显著的影响。陶瓷烧结是利用毛细管力促进原子扩散并消除颗粒间空隙的过程, 依靠物质的传递与迁移, 最终实现致密化, 其烧结驱动力源于粉体的表面能降低和系统自由能降低。粉体粒度越小, 其表面活性越高, 表面能越高, 越易于陶瓷烧结^[24]。因此除了直接选择商用高纯氧化物或氮化物为原料, 部分学者对原料的制备进行了研究。

2.1.1 化学共沉淀法 化学共沉淀法是将多种金属盐溶解在溶液中, 并利用沉淀剂, 制备得到成分均一的沉淀产物, 再经干燥和低温煅烧得到多种金属元素的复合氧化物。Nishiura 等^[13]学者将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等金属盐原料溶解于蒸馏水中, 并以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为成核剂、 NH_4HCO_3 为沉淀剂制备得到沉淀产物, 再经 80 °C 干燥、200 °C 烘干、800 °C 排胶、1 200 °C 烧结、球磨制备得到粒径在 200~300 nm 的 YAG:Ce 荧光粉, 并以此为原料制备 YAG:Ce 荧光陶瓷。

2.1.2 水热法 水热法是将粉体分散于水溶液中并利用密封的压力容器实现粉体的溶解和再结晶, 得到最终的纳米粉体。Yao 等^[25]以 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 原料, NH_4OH 为沉淀剂, 搅拌均化后转移至高压釜中 120 °C 水热反应 24 h (产物称为 LRH), 再加入 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ 水热反应 24 h 制备得到 LRH 纳米片, 研究发现六方纳米片的横向尺寸约为 300 nm, 表面光滑, 边缘清晰, 用以制备 YAG:Eu 荧光陶瓷薄膜。

2.1.3 溶胶凝胶法 溶胶凝胶法是将多种金属盐溶解于溶液中制备得到成分均一的凝胶产物, 再经干燥和低温煅烧得到多种金属元素的复合氧化物。Feng 等^[26]将 Sc_2O_3 溶解于硝酸中后, 混合于 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中, 加入三乙酸铵水溶液后得到凝胶产物, 再经 500 °C 排胶、1 200 °C 烧结制得粒径为 50~100 nm 的棕褐色粉体, 并以此为原料制备 YSAG:Ce 荧光陶瓷。Zhu 等^[27]以 Y_2O_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备的凝胶产物经 500 °C 排胶后与 Ga_2O_3 混合, 经 1 400 °C 制备烧结得到晶粒小于 5 μm 的 YAGG:Ce 荧光粉以制备 YAGG:Ce-YAG 荧光陶瓷。

2.2 荧光陶瓷的成型方法

2.2.1 干压成型法 干压成型法是陶瓷制备中常

用的一种成型方法,其过程是将一定质量的原料置于模具中,并利用轴向压力排出气孔,使原料颗粒发生位移、相互靠近,得到具有一定形状的陶瓷坯体。Pricha 等^[28]以 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 荧光粉为原料制备红色荧光陶瓷,在无黏结剂的条件下进行干压成型,发现所制备的 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 荧光陶瓷相对密度仅为 80%,存在较多的气孔,进而降低了 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 荧光陶瓷的发光效率。

2.2.2 冷等静压成型法 仅靠干压成型很难获得结构致密的陶瓷坯体,不利于致密化荧光陶瓷的烧结,故干压成型法与冷等静压成型法一般联用。冷等静压成型法是将坯体放入密封袋或模具中,通过油泵实现坯体各向同等的高压作用,最终制得致密的陶瓷坯体。Dai 等^[29]使干压成型后的陶瓷坯体在 250 MPa 压力下进行冷等静压成型,经过真空烧结制备得到 YAG:Tb 荧光陶瓷。研究发现,陶瓷显微结构中的气泡随着烧结温度的提高,逐渐减少,最终获得结构致密的 YAG:Tb 荧光陶瓷。Choi 等^[30]通过干压成型及冷等静压成型制备陶瓷坯体,仅利用无压烧结就制备得到了结构致密的 YAG:Ce 荧光陶瓷。

2.2.3 注浆成型法 注浆成型法是将粉体原料与溶剂、分散剂球磨后注入石膏模型中,利用石膏的吸水性制备得到与模具形状一致的陶瓷坯体,可利用酸或碱调节料浆的 pH 值,以控制料浆悬浮液的稳定性。Li 等^[31]以自制 YAG:Ce 荧光粉为原料,水为溶剂,聚丙烯酸铵为分散剂制备料浆,发现固含量、pH 值对料浆的 Zeta 电位、流变性能的影响较大。当固含量为 60% (质量分数)、pH 值为 10 时,所制荧光陶瓷的显微结构致密且均匀。

2.2.4 流延成型法 流延成型法是将粉体原料、溶剂、分散剂、黏结剂、增塑剂等组分球磨混合制得组分均匀的料浆,利用刮刀在基带上获得厚度一定的平整薄膜,经干燥、排胶后得到陶瓷坯体。Zhang 等^[32]以 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等粉体为原料,TEOS (正硅酸乙酯)、MgO 为烧结助剂,乙醇、二甲苯为溶剂,PEI (聚乙烯亚胺)为分散剂,PVB (聚乙烯醇缩丁醛酯)为黏结剂,PAG (聚亚烷基二醇)、BBP (邻苯二甲酸丁苄酯)为增塑剂,通过流延成型、真空烧结制备 YAG:Ce 荧光陶瓷。研究发现,YAG:Ce 陶瓷的微观结构致密、无残留气孔,晶粒尺寸在 $5.40\ \mu\text{m}$ 左右,且大小、分布均匀。

2.2.5 凝胶注模成型法 凝胶注模成型是将粉体原料加入到由溶剂、有机单体、交联剂、引发剂、

催化剂制备的预混液注入模具内,利用温度诱导料浆中的有机单体发生聚合反应而固化,经脱模、干燥、排胶后得到陶瓷坯体。Wang 等^[33]以 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 、MnO 为原料,丙烯酰胺为有机单体,N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,四甲基乙二胺为催化剂,过硫酸铵为引发剂,通过凝胶注模成型、真空烧结制备得到 YAG:Ce,Mn 荧光陶瓷。研究发现,当固含量为 55% (体积分数)、黏度为 $280\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ (剪切速率为 $60\ \text{s}^{-1}$)、丙烯酰胺为 2.5% (质量分数)、pH 为 9.5 时,料浆的性能最佳,所制备荧光陶瓷的相对密度达 99.97%,具有致密的显微结构。

2.2.6 3D 打印成型法 3D 打印成型法是将陶瓷粉体与不同类型的溶剂混合得到的料浆,注入料槽内,通过 3D 打印设备制备得到陶瓷坯体。Hu 等^[34]利用 3D 打印成型与光固化技术,以 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、TEOS、MgO 为原料,与光固化树脂、己二醇二丙烯酸酯混合制备得到 3D 打印用料浆,经过建模、打印、排胶、真空烧结、激光切割得到 Al_2O_3 -YAG:Ce 荧光陶瓷。研究发现,料浆具有 77.8% 的高固含量,所制备的 Al_2O_3 -YAG:Ce 荧光陶瓷具有致密的显微结构,饱和阈值达为 $20.7\ \text{W}\cdot\text{mm}^{-2}$ 。

2.3 荧光陶瓷的烧结方法

2.3.1 无压烧结法 无压烧结是一种在常压环境中,利用高温液相传质实现颗粒结合,最终获得致密化陶瓷的烧结工艺。Feng 等^[26]制备的 YAG:Ce 荧光粉、YSAG:Ce 荧光粉,通过 N_2 气氛下无压烧结制备得到 YAG:Ce 与 YSAG:Ce 荧光陶瓷。研究发现,陶瓷晶粒大小在 $10\sim 20\ \mu\text{m}$,且不存在明显的第二相。相同 Ce^{3+} 掺杂浓度下,YSAG:Ce 荧光陶瓷的热猝灭性能更佳。Yao 等^[25]以 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 原料,通过界面反应及无压烧结在透明非晶氧化铝衬底表面制得 YAG:Eu 荧光陶瓷薄膜。研究发现,随着温度由 $800\ ^\circ\text{C}$ 到 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$,Al 元素逐渐扩散到稀土氧化物侧进行界面反应的程度越高。所制备的荧光陶瓷薄膜在 $150\ ^\circ\text{C}$ 下保持了室温下 85% 以上的发射强度,具有良好的热稳定性。

2.3.2 气压烧结法 气压烧结是一种在高温、无氧、正压的环境下,利用高温下液相传质促进颗粒结合,最终获得致密化陶瓷的烧结工艺,一般用于氮(氧)化物荧光陶瓷的烧结。Aminaka 等^[35]以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、AlN、 Lu_2O_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 为原料,在 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 、0.9 MPa 的 N_2 环境下气压烧结 4 h,制备得到 Lu- α -SiAlON:Ce 荧光陶瓷。研究发现,添加 Lu^{3+} 后高温下体系中的液相黏度比添加 Y^{3+} 更高,有利于抑制晶粒的长大,

且 Lu^{3+} 会导致其发光光谱蓝移。

2.3.3 真空烧结法 真空烧结是一种在高温、无氧、负压的环境下, 促进陶瓷坯体中气孔的排出, 减少颗粒间的接触, 增强颗粒间的液相传质, 最终获得致密化陶瓷的烧结工艺。此外, 部分样品为了进一步消除真空烧结过程中可能引入的内应力和氧空位, 还需在空气中进行退火。Zych 等^[36]以自制 YAG:Ce 荧光粉为原料, 通过真空烧结制备得到 YAG:Ce 荧光陶瓷。研究发现, Ce^{3+} 在 YAG:Ce 单晶与 YAG:Ce 陶瓷中具有相同的发射效率。Shi 等^[37]以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Y_2O_3 、 CeO_2 为原料, TEOS 为烧结助剂, 通过真空烧结制备得到 YAG:Ce 荧光陶瓷。研究发现, YAG:Ce 荧光陶瓷经真空烧结并退火后呈明亮的黄绿色, 在 500~900 nm 可见光波长范围内的透过率达 80% 左右。Chen 等^[38]以 Y_2O_3 、 MgO 、 Eu_2O_3 为原料, 通过真空烧结制备得到 $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 陶瓷。发现 MgO 与 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 的晶界清晰, 且随烧结温度的增加, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 陶瓷晶粒大小由 2 μm 增加到 10.8 μm 。

2.3.4 等离子体烧结法 等离子体烧结是一种将陶瓷粉装入模具内, 利用上、下压头及通电电极将特定电流和压力施于模具, 通过快速升温、降温制备致密化陶瓷的烧结工艺。Li 等^[39]以 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 荧光粉、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 SiO_2 为原料, 在 60 MPa、1 500 $^\circ\text{C}$ 的条件下保温 5 min, 通过等离子体烧结制备得到透明 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 荧光陶瓷。研究发现, $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu-Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 核壳结构中两相的折射率相近, 可以直接从核发射出强烈的红光, 且有效减少了 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 晶粒的表面缺陷, 获得了发光效率为 $42.2 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 的红色荧光陶瓷。Sun 等^[40]以自制 YAG:Ce 荧光粉、 Al_2O_3 、尖晶石为原料, 在 80 MPa、1 300 $^\circ\text{C}$ 条件下保温 5 min, 通过等离子体烧结制备得到 YAG:Ce- Al_2O_3 /尖晶石复相荧光陶瓷。研究发现, 等离子体烧结可以制备得到界面清晰的复相荧光陶瓷, 并且复相结构有效增强了荧光陶瓷的散热能力。

2.3.5 热压烧结法 热压烧结是一种将陶瓷粉体装入模具内, 利用上、下压头对模具施加轴向压力, 同时高温加热, 促进陶瓷粉体的塑性流动及颗粒重排, 制备致密化陶瓷的烧结工艺。Pang 等^[41]以 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 为原料并利用 BN 作隔离粉, 在 1 600 $^\circ\text{C}$ 、50 MPa 的真空环境下保温 1 h, 通过热压烧结制备得到 YAG:Ce 荧光陶瓷。研究发现, 陶瓷断面晶粒大小在 1.29 μm 左右, 晶界清晰, 只含少量闭孔, 且 BN 可以有效抑制压头引起的碳污染。

Joshi 等^[42]以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 AlN 、 Eu_2O_3 、 MgO 为原料, Y_2O_3 为烧结助剂, 在 1 850 $^\circ\text{C}$ 、30 MPa 的氮气环境下保温 1 h, 通过热压烧结制备得到 $\text{Mg-}\alpha/\beta\text{-Sialon:Eu}$ 荧光陶瓷。研究发现, 等轴 $\alpha\text{-Sialon}$ 晶粒比棒状 $\beta\text{-Sialon}$ 晶粒组成陶瓷的透明度更高。随着 Eu_2O_3 含量的增加, 陶瓷在高温下会形成更多的玻璃相。玻璃相与主晶相的折射率不同使光发生过度散射, 陶瓷透明度下降。

2.3.6 热等静压烧结法 热等静压烧结是一种将陶瓷粉体装入模具内, 利用气体介质(如氩气等), 通过高温和各向均衡高压的共同作用, 在烧结的同时显著降低陶瓷的孔隙率, 实现致密化陶瓷的烧结工艺。Liu 等^[43]以自制 MgAlON 粉、 CeO_2 为原料, 在 1 875 $^\circ\text{C}$ 、200 MPa 的 N_2 环境下保温 24 h, 通过热等静压烧结制备得到 MgAlON:Ce 荧光陶瓷。研究发现, 陶瓷断面晶粒大小在 20~50 μm , 且随 Ce^{3+} 含量的增加, 原料引入的 Ca^{2+} 与 Ce^{3+} 在陶瓷中形成第二相, 陶瓷的发射光谱红移, 热稳定性下降。

2.3.7 激光烧结法 激光烧结是一种以激光束为热源对成型后的陶瓷坯体进行加热, 实现快速高温烧结, 最终获得致密化陶瓷的烧结工艺。Chen 等^[44]以 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过激光烧结制备得到 YAG:Ce 荧光陶瓷。研究发现, 坯体经激光加热后形成液相, 冷却凝固后形成 YAG:Ce 荧光陶瓷, 发现陶瓷表面具有周期性孔结构, 粗糙度较大, 可避免光的反向散射。但随激光烧结功率的提高, 坯体发生表面烧蚀现象。

2.3.8 其他+热等静压烧结法 通常情况下, 选用一种烧结方法可以满足荧光陶瓷的制备需求, 但为了获得显微结构更致密、性能更佳的荧光陶瓷, 部分学者会选用一种以上的烧结方法进行荧光陶瓷的制备。Hostasa 等^[45]以 CeO_2 、 Ga_2O_3 、 Gd_2O_3 为原料, TEOS、 MgO 、 CaO 为烧结助剂, 通过无压烧结和热等静压烧结制备得到 GAGG:Ce 荧光陶瓷, 并对比不同烧结助剂对荧光陶瓷性能的影响。研究发现, TEOS 是促进荧光陶瓷致密化的最佳烧结助剂。Takahashi 等^[46]以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 AlN 、 Y_2O_3 、 CeO_2 为原料, 在 1 600 $^\circ\text{C}$ 、0.9 MPa 的 N_2 环境下气压烧结 2 h, 再通过 1 600 $^\circ\text{C}$ 或 1 800 $^\circ\text{C}$ 、100 MPa 的 N_2 环境下热等静压处理 1 h 制备得到 $\text{Y-}\alpha\text{-SiAlON:Ce}$ 荧光陶瓷, 发现随着热等静压处理温度提高, 晶粒随之长大。Zhou 等^[47]以 YGAG:Ce 荧光粉、 MgO 、 CaO 为原料, 通过真空烧结和热等静压烧结制备得到 CaO-MgO-YGAG:Ce 荧光陶瓷。研究发现, CaO 有效减少了

陶瓷内部、外部的大孔隙,进一步促进致密化,增强了散热性能。 CaO-MgO-YGAG:Ce 荧光陶瓷的饱和阈值高达 $26.33 \text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$ 。由此可见,通过在其他烧结方法之后引入的热等静压烧结法,可进一步促进晶粒的长大,减少气孔率,促进致密化,进一步提高荧光陶瓷的散热能力,改善其光学性能。

3 研究现状

3.1 原料的选择与优化

3.1.1 高活性粉体的制备 高活性粉体更有利于制备得到显微结构均匀致密、光学性能优异、机械性能稳定的荧光陶瓷。为了获得粒径更小,表面活性更高的粉体原料,Nishiura 等^[13]以 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, NH_4HCO_3 为沉淀剂,利用化学共沉淀得到的高活性粉体。研究发现,粉体的平均粒径在 $200\sim 300 \text{ nm}$ 时,制备的 YAG:Ce 荧光陶瓷具有较好的透明度。Song 等^[48]通过分步共沉淀法、无压烧结得到纳米 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 荧光粉,发现与传统氧化物作原料相比,纳米 YAG:Ce 荧光粉粉体的纯度高、均匀性好、团聚度低、结晶度好,所制备的荧光陶瓷具有更精细、更均匀的显微结构,且光通量和光转化效率等光学性能较佳。Wang 等^[49]通过化学共沉淀法、无压烧结得到纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ 粉体,经过真空烧结制备得到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ 荧光陶瓷,发现随 Al 元素增加,溶液中 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相趋转换为 YAlO_3 相,粉体形貌由蠕虫状变为片状。当 Al_2O_3 含量为 $30\%\sim 40\%$ 时, Al_2O_3 与 YAG:Ce 在陶瓷中的尺寸分布较为均匀。

3.1.2 烧结助剂的选择 为了进一步促进烧结过程中物质的传递与迁移,通常会加入烧结助剂来促进荧光陶瓷的烧结。烧结助剂的作用主要包括以下 3 个方面: 1) 促进液相传质。烧结助剂与原料在低温下易形成多元低共熔物,形成液相促进传质过程; 2) 形成固溶体。在高温下与主晶相形成固溶体,产生晶格畸变,进一步促进物质的扩散; 3) 抑制烧结后期晶粒的异常长大,促进气孔的排出,提高陶瓷的致密度^[50]。Nien 等^[51]选用 SiO_2 为烧结助剂,通过无压烧结制备 YAG:Ce 荧光陶瓷。研究发现,与未添加 SiO_2 相比,添加 SiO_2 的 YAG:Ce 荧光陶瓷的量子效率高出 15%,主要归因于高温烧结过程中 SiO_2 促进了液相传质,进而促进了荧光陶瓷的致密化。Ji 等^[52]以 MgO 、 SiO_2 为烧结助剂,发现适量的烧结助剂有利于荧光陶瓷的发光强度和热稳定性的提高,且 MgO 与 Al_2O_3 形成的镁铝尖晶石,进一步

限制了晶粒的长大,促进了气孔的排出,更利于 LuAG:Ce 荧光陶瓷发光性能的提高。Joshi 等^[42, 53]选用 MgO 、 Y_2O_3 为烧结助剂,发现 MgO 、 Y_2O_3 的添加促进了高温烧结过程中的液相传质,显著提高了 Sialon 陶瓷的发光强度。

3.2 荧光陶瓷组成的设计

3.2.1 调整基质的化学组成 基质晶格对发光中心会产生重要影响,相同的发光中心在不同的基质中表现出不同的发光行为。根据不同的基质组成,可将荧光陶瓷分为氧化物荧光陶瓷和氮(氧)化物荧光陶瓷两大类,其中氧化物荧光陶瓷基质主要以钇铝石榴石结构为主,是目前应用最广泛的荧光材料体系。钇铝石榴石(YAG)属于立方晶系,改变晶格中的元素种类可以实现发光中心的掺杂以及基质化学组成的调整,从而影响荧光陶瓷的光学性能。以发光中心 Ce^{3+} 为例, Li 等^[54]以 LuAG 为基质, Ce^{3+} 为发光中心制备得到 LuAG:Ce 黄绿色荧光陶瓷。研究发现, LuAG:Ce 荧光陶瓷的热导率比 YAG:Ce 荧光陶瓷高,其光转换效率高达 $101.3 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$,输出光通量为 $1\,540 \text{ lm}$ 。Chen 等^[55]以 Tb_4O_7 、 Gd_2O_3 、 Al_2O_3 、 CeO_2 为原料制备得到 TGAG:Ce 荧光陶瓷,发现随着 Gd 含量的增加,陶瓷发射光谱中的红色部分显著增加,陶瓷实现从 $3\,681 \text{ K}$ 至 $5\,053 \text{ K}$ 的色温调节。Liu 等^[56]通过热压烧结制备得到 YMASG:Ce 荧光陶瓷。研究发现, $\text{Mg}^{2+}\text{-Si}^{4+}$ 共掺杂使得 Ce^{3+} 的发射光谱红移。Arredondo 等^[57]以 $\text{Sr}_{2.53}\text{Ba}_{0.47}\text{AlO}_4\text{F}$ 为基质, Ce^{3+} 为发光中心制备得到 SBASOF:Ce 荧光陶瓷,发现 Ce^{3+} 占据了 Sr^{2+} 在主晶格中的两种位置,使其被激发时产生 2 种不同的发射峰,且观察到 Ce^{3+} 的发射光谱出现红移。Liu 等^[58]通过真空烧结制备得到 GdYAG:Ce 荧光陶瓷,发现在 YAG:Ce 中掺杂 Gd^{3+} 后,其发射光谱变宽,强度有所增加,其发射光谱红移源于 Gd^{3+} 取代 Y^{3+} 时, Ce^{3+} 周围局部结构的畸变,使 5d 轨道上的有效配位场增加。Liu 等^[59]通过真空烧结制备得到 GAGG:Ce 荧光陶瓷,发现 GAGG 作基质有效促进 Ce^{3+} 发射光谱红移,其光通量为 $2\,100 \text{ lm}$,发光效率达 $388 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。Wu 等^[60]通过真空烧结制备得到 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (CSS:Ce) 荧光陶瓷,研究发现 CSS:Ce 具有青绿色发射带,峰值为 504 nm ,内量子效率和外量子效率分别达 91% 和 62%。Ye 等^[61]通过真空烧结制备 ($\text{Y}_{0.897-x}\text{Lu}_x\text{Gd}_{0.1}$) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光陶瓷。研究发现,随着 Lu^{3+} 掺杂浓度的提高,荧光陶瓷的发射光谱蓝移,且量子效率有所提高。

氮(氧)化物荧光陶瓷的基质种类包括 AlN 、 MgAlON 、 CaAlSiN_3 、 Sialon 等。氮(氧)化物的共价键性更强, 使得发光中心的电子云膨胀和晶体场劈裂效应显著增强, 促进发射光谱的红移。Wieg 等^[62]以 AlN 为基质, Ce^{3+} 为发光中心制备得到 $\text{AlN}:\text{Ce}$ 荧光陶瓷, 发现 $\text{AlN}:\text{Ce}$ 荧光陶瓷的色温为 5 985 K, 接近于白光光源且具有高热稳定性。Liu 等^[63]以透明 MgAlON 为基质, Ce^{3+} 为发光中心制备得到 $\text{MgAlON}:\text{Ce}$ 荧光陶瓷, 发现 MgAlON 尖晶石结构

中与 Ce^{3+} 配位的氧被氮部分取代会导致发光中心的能级劈裂, 发射光谱红移。Liu 等^[43]通过热等静压烧结制备 $\text{MgAlON}:\text{Ce}$ 荧光陶瓷, 发现 MgAlON 晶格中发光中心周围的局部结构唯一, 有利于缩短荧光寿命, 最短仅为 4.5 ns, 进一步改善了荧光陶瓷的发光饱和现象, 其中 $\text{MgAlON}:\text{Ce}_{0.01}$ 具有 42% 的内量子效率。Li 等^[39]、Peng 等^[64]以 CaAlSiN_3 为主要基质制备了 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{AlN}-\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 荧光陶瓷, 进一步填补了红色荧光陶瓷的空白。

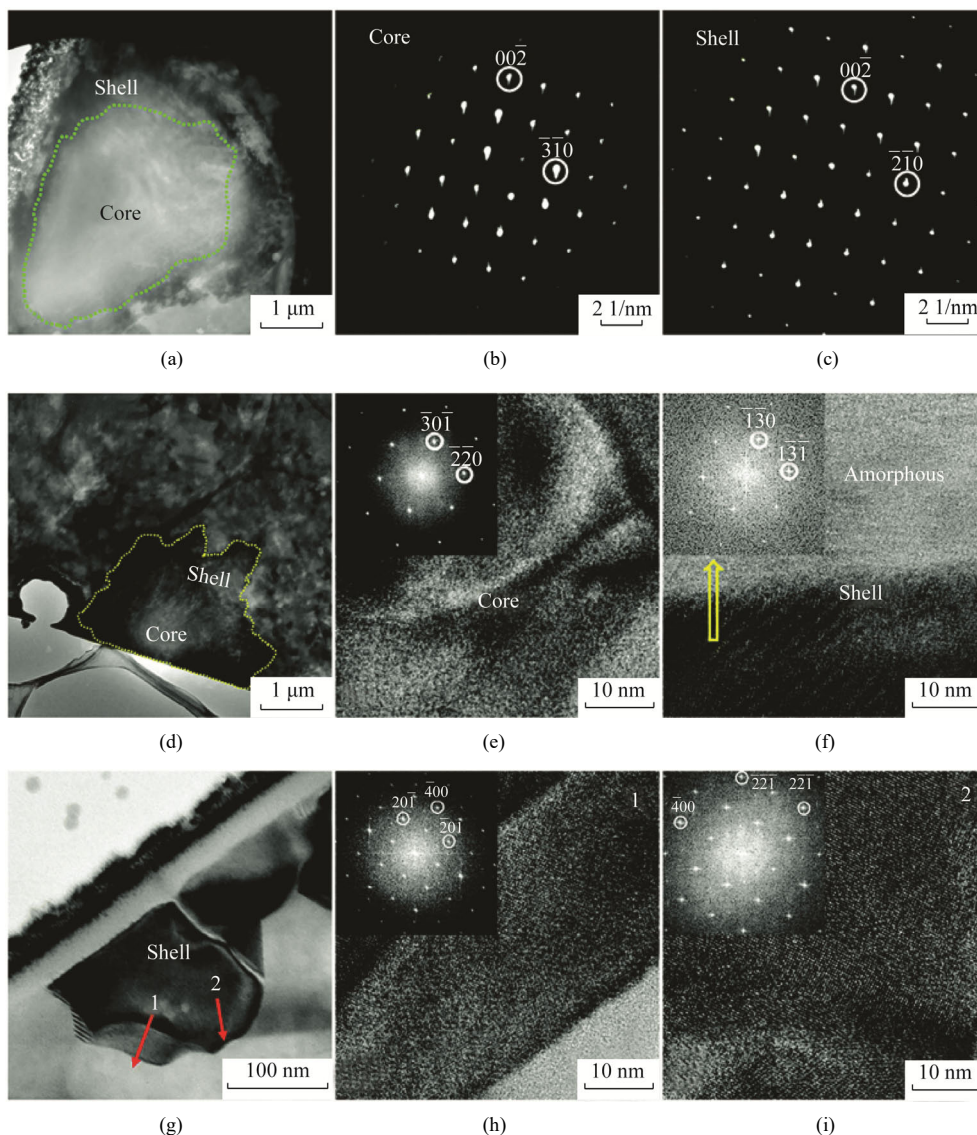


图 1 图 3b 中用绿色虚线圈出的大颗粒的 TEM 照片(a), 以及核心区域(b)和壳层区域(c)的选区电子衍射(SAED)图。(d)图 3b 中用黄色虚线圈出的中颗粒的 TEM 照片(d), 以及核心区域(e)和壳层区域(f)的 HRTEM 照片; 图中用红色虚线圈出的小颗粒的 TEM 照片(g), 以及区域 1(h)和区域 2(i)的 HRTEM 照片; (e~f)以及(h~i)中的插图为相应的快速 Fourier 变换(FFT)结果^[39]

Fig. 1 (a) TEM image of the large particle circled with a green dotted line in Fig. 3(b), and the selected area electron diffraction (SAED) patterns of (b) core area and (c) shell area. (d) TEM image of the medium particle circled with a yellow dotted line in Fig. 3(b), and HRTEM images of (e) core area and (f) shell area. (g) TEM image of the small particle circled with a red dotted line in Fig. 3(b), and HRTEM images of (h) area 1 and (i) area 2. The insets in (e and f) and (h and i) show the corresponding fast Fourier transform (FFT) patterns^[39]

3.2.2 调整发光中心的种类 发光中心通过占据主晶格位置或间隙位进入到基质中, 其种类众多, 如 Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Pr^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Dy^{3+} 等。不同种类发光中心的能级结构不同, 被激发后发生辐射跃迁所发射的光也不同。Li 等^[65]通过真空烧结制备得到 YAG:Ce,Mn,Cr 荧光陶瓷, 发现 Mn^{2+} 和 Cr^{3+} 分别取代了 Y^{3+} 和 Al^{3+} 的晶格位置, 且 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 作发光中心可以实现红光(${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$)和橙光的发射(${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$)。Li 等^[66]通过真空烧结制备得到 MgAlON:Mn 荧光陶瓷, 发现 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 间的能量转移使陶瓷在 513 nm 处有强烈的吸收峰, 陶瓷的热导率为 $10.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 热稳定性好。Liu 等^[67]通过无压烧结制备得到 GAGG:Ce 荧光陶瓷, 发现其发射光为黄橙色, 峰值在 568~574 nm, 半峰宽为 133~137 nm, 且其发光效率随 Ce^{3+} 掺杂浓度和陶瓷厚度的增加而增加。Zhang 等^[68]通过无压烧结制备得到 MgAl_2O_4 :Mn 红色荧光陶瓷, 发现 Mn^{2+} 占据了四面体中 Mg^{2+} 晶格位置。随 Mg^{2+} 含量的增加, Mn^{2+} 转变为 Mn^{4+} , 倾向于占据八面体中 Al^{3+} 位置。所制备的陶瓷在 177 °C 条件下发射强度保持在 66%。

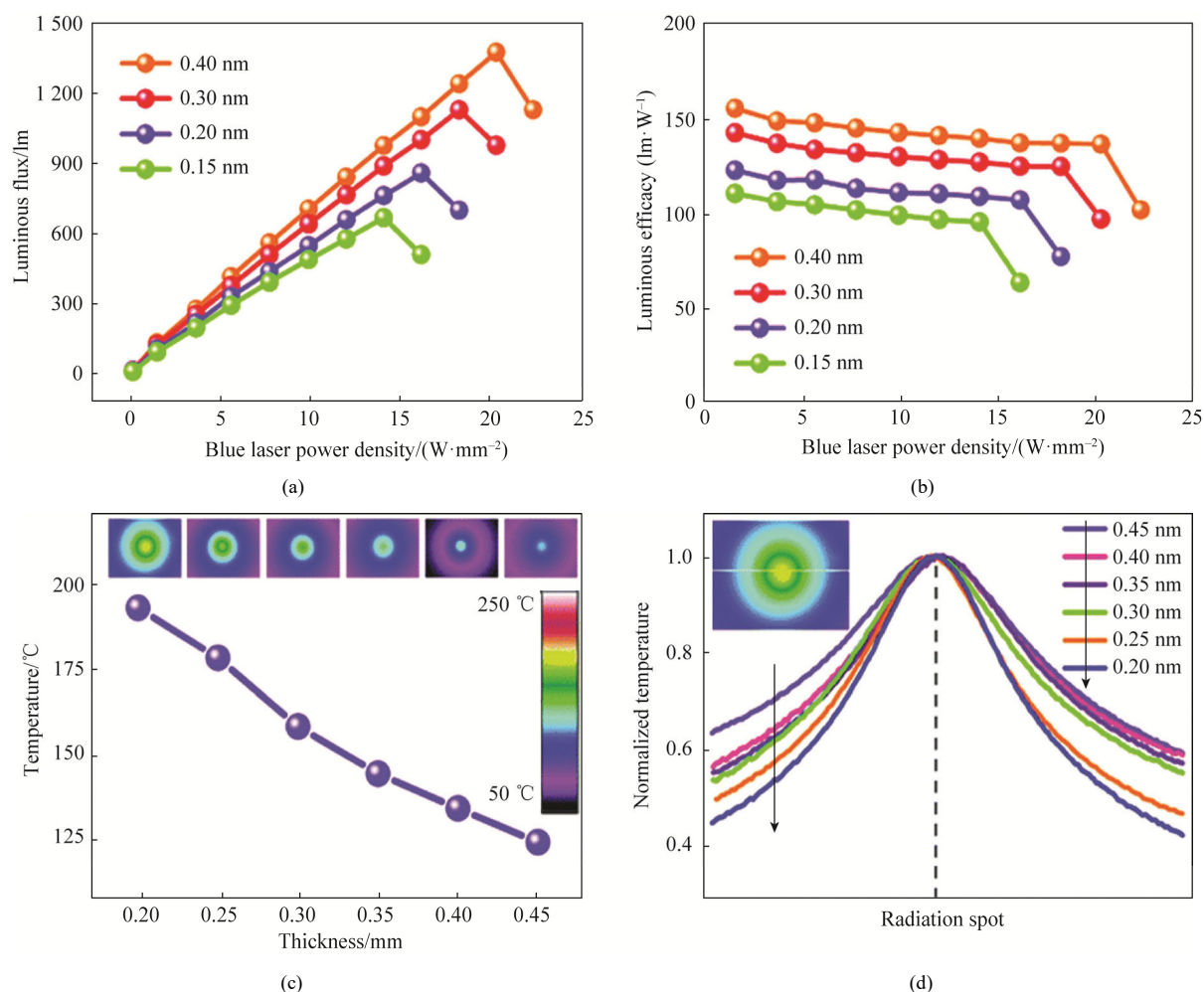
除了单一的发光中心, 众多学者选择 2 种或 2 种以上的发光中心以改善发光光谱的范围, 进一步提高其显色指数。Zheng 等^[69]通过真空烧结制备得到 Dy^{3+} 、 Ce^{3+} 共掺杂 YAG 荧光陶瓷。研究发现, Dy^{3+} 、 Ce^{3+} 作为发光中心可以有效调节荧光陶瓷的色温及色坐标, 其中 Ce^{3+} 可显著增强 Dy^{3+} 的发光强度。Tang 等^[70]通过真空烧结制备得到 YAG:Ce,Pr 荧光陶瓷, 发现 Pr^{3+} 的掺杂使陶瓷在 609 nm 处产生红光发射峰, 提高了传统 YAG:Ce 荧光陶瓷的显色指数。此外, 引入的 Al_2O_3 增强了陶瓷的热稳定性。Hu 等^[71]通过真空烧结制备得到 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Dy,Yb 荧光陶瓷, 发现 $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 间存在能量转移, 且随 Yb^{3+} 含量的增加, 荧光陶瓷的色坐标由黄到白。Ao 等^[72]通过真空烧结制备得到 YAG:Ce,Mn 荧光陶瓷。研究发现, 在蓝光激发下, Ce^{3+} 核外电子被激发至激发态后发射黄光, 部分被激发的电子返回基态 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 和 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 时, 与 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ 发生能量转移, 使其在 587 nm 处产生发射峰, 改善了 YAG:Ce 荧光陶瓷光谱中红光不足的缺点。

Joshi 等^[53]通过热压烧结分别制备得到 Eu^{2+} 、 Gd^{3+} 、 Pr^{3+} 掺杂的 Sialon 荧光陶瓷。研究发现, Eu^{2+} 、 Gd^{3+} 、 Pr^{3+} 作为发光中心时, 其发射峰分别位于 570、470、507 nm, 其中 SiAlON:Eu 荧光陶瓷的透明度和发光强度最佳。该学者^[73]还发现低温下烧结的

Sialon 荧光陶瓷的主晶相为 α/β -Sialon, 呈橙色。高温下其主晶相为 β -Sialon, 呈黄绿色。在 Pr^{3+} 、 Gd^{3+} 共掺杂时, 其实现从青色到红色的宽发射范围。Feng 等^[74]通过真空烧结制备得到 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Cr^{3+} 共掺杂的 YAG 荧光陶瓷。研究发现, YAG:Ce,Pr,Cr 荧光陶瓷通过 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 间的能量传递实现了 500~750 nm 范围内的宽谱发射, 且随发光中心浓度的增加, 其发射强度先增加后下降。

3.2.3 设计荧光陶瓷复相组成 相较于传统的 LED 照明, LD 照明所利用激发光的光斑尺寸更小, 因此 LD 照明的光通量更高, 荧光陶瓷具有较高的热负荷, 也对荧光陶瓷的散热能力提出了更高的需求。为了更好地改善荧光陶瓷的光饱和特性与热饱和特性, 提高荧光陶瓷的机械性能, 学者通过引入不发光的第二相如 Al_2O_3 、AlN、 CaF_2 、YAG、 MgAl_2O_4 等, 达到对激发蓝光的散射以及散热增强的目的。其中 Al_2O_3 常用于氧化物复相荧光陶瓷、AlN 常用于氮(氧)化物荧光陶瓷, 二者的导热系数较高, 分别为 $32 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $150 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[75]。Tang 等^[76]通过固相反应结合真空烧结制备得到 Al_2O_3 -YAG:Ce 复相荧光陶瓷, 发现 Al_2O_3 晶粒可以改变激发蓝光的光路, 增加 Ce^{3+} 对蓝光的吸收, 提高其发光效率。Hu 等^[77]通过同一制备方法发现, Al_2O_3 提高了 YAG:Ce 的热稳定性, 且 Al_2O_3 作为散射中心通过改变入射蓝光的传播路径使荧光陶瓷的发光性能的提高。

Li 等^[78]以商用 YAG:Ce 荧光粉、 α - Al_2O_3 为原料, 通过等离子体烧结制备得到 Al_2O_3 -YAG:Ce 复相荧光陶瓷, 发现复相荧光陶瓷的热导率提高到了 $18.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 外量子效率为 76%, 饱和阈值达 $50 \text{ W} \cdot \text{mm}^{-2}$, 极大地提高了其热稳定性。Cozzan 等^[79]制备的 Al_2O_3 -YAG:Ce 复相荧光陶瓷的热导率是单晶 YAG:Ce 的 3 倍, 有效减少了热猝灭, 提高其饱和阈值, 且 Al_2O_3 作为散射介质使得激发蓝光与发射黄光的混合更充分。Liu 等^[80]发现荧光陶瓷的光学性能与第二相的比例密切相关, 当 YAG:Ce 荧光粉添加量低于 20% 时, 其热导率、透过率、量子效率较高, 饱和阈值为 $11.73 \text{ W} \cdot \text{mm}^{-2}$, 当 YAG:Ce 荧光粉添加量提高到 50% 时, 其饱和阈值下降到 $9.6 \text{ W} \cdot \text{mm}^{-2}$, 透明度、热导率有所下降。Wang 等^[81]发现当 Al_2O_3 添加量为 60% 时, 其饱和阈值为 $20.1 \text{ W} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。复相荧光陶瓷的最佳光通量为 1367 lm , 发光效率为 $135.32 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。Jiang 等^[82]发现 Al_2O_3 的引入可以同时提高荧光陶瓷的热猝灭阈值和 Ce^{3+} 浓度猝灭阈值。



Insets are the corresponding temperature mappings.

Fig. 2 (a)掺杂有 60% Al_2O_3 的不同厚度 YAG:Ce- Al_2O_3 陶瓷的光通量及(b)发光效率与入射蓝色激光功率密度的关系;(c)掺杂有 60% Al_2O_3 的不同厚度荧光陶瓷的激光照射点温度, 以及(d)在 $16.03 \text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$ 蓝光激发下的温度分布曲线^[81]

Fig. 2 (a) Luminous flux and (b) luminous efficacy of the YAG:Ce- Al_2O_3 composite ceramics with 60% Al_2O_3 and different thicknesses as a function of the incident blue laser power density. (c) The laser irradiation spot temperature of the ceramics with 60% Al_2O_3 and varying thicknesses, and (d) the temperature distribution curve under $16.03 \text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$ blue laser excitation^[81]

Al_2O_3 不仅作为 YAG:Ce 荧光陶瓷的第二相, 在其他荧光陶瓷中 Al_2O_3 作为第二相可以起到同样的作用。Chen 等^[83]发现引入 Al_2O_3 后, Al_2O_3 -TAG:Ce 复相荧光陶瓷的发光效率提高了 40%, 为 $73.6 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。Liu 等^[84]发现与 GdYAG:Ce 陶瓷相比, 复相陶瓷的光通量和发光效率均有更佳, 其发光效率达 $112.6 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$, 显色指数达 71.4。Cheng 等^[85]发现 Al_2O_3 -LuAG:Ce 荧光陶瓷具有高饱和阈值, 即使功率密度达到 $20.5 \text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$, 也未发生饱和。除了 Al_2O_3 , Chen^[86] 等通过真空烧结制备得到 MgAl_2O_4 -GdYAG:Ce 复相荧光陶瓷, 发现高导热 MgAl_2O_4 作为第二相引入荧光陶瓷, 同样起到了散射中心和高导热第二相的作用, 其发光效率达 $108.4 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$, 显色指数达 70。Gu 等^[87]通过热压烧结制备得到 CaF_2 -YAG:Ce 复相荧光陶瓷, 发现

CaF_2 的高热导率使得 CaF_2 -YAG:Ce 荧光陶瓷在 150°C 时保持了室温下 91% 的发射强度, 内量子效率达 83.2%。为了改善荧光陶瓷的透明度, Zhu 等^[27]选用折射率相近的 YAG 作为不发光的第二相, 以 YAGG:Ce 荧光粉、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 为原料, 制备得到 YAGG:Ce-YAG 复相绿色荧光陶瓷, 发现由于两相的折射率相似, 所制备的荧光陶瓷在 $500\sim 800 \text{ nm}$ 范围内的透射率可达 62%。此外, 由于 AlN 的导热系数是 Al_2O_3 的 4 倍多, 散热能力强, Sawada 等^[75]以 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ce_2O_3 、AlN 为原料, 制备得到 AlN-YAG:Ce 复相陶瓷。研究发现, 反应过程中 AlN 将消耗体系中的氧化物生成副产物 $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, 降低其导热性能。随着 AlN 含量的提高, 晶相中 $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ 的比例也随之下降。总之, 加入具有高导热性的 AlN

后, 光斑温度显著降低, 耐热性有所提高。

由此可见, 氮化物与氧化物在高温下极易发生化学反应, 消耗原料的同时引入杂相, 故为了提高氮化物荧光陶瓷的热导率, 减少氮化物荧光陶瓷在高温下发生化学反应, 产生不良消耗, 常选用 AlN 做高导热的第二相。Peng 等^[88]以 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 荧光粉、AlN、 Y_2O_3 为原料, 在 1700°C 、10 MPa 的 N_2 环境下气压烧结, 再通过热等静压处理制备得到 AlN– $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 复相荧光陶瓷。研究发现, 样品的热导率达到 $53.5\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, 发光饱和时其蓝光入射功率为 4.2 W, 且陶瓷显微结构具有一定的取向性, 其样品正面的发光强度比侧面的发光强度高 24.2%。文献[64]利用等离子烧结制备得到 AlN– $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 复相荧光陶瓷。发现, AlN 晶粒较大、孔隙较少的 AlN– $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 复相荧光陶瓷具有较高的热导率和一定的光散射能力, 其所耐受的蓝光激光功率由 7.0 W 增加到 10.8 W, 光通量由 32.3 lm

增加到 51.0 lm。除了 AlN, 为了提高氮化物红色荧光陶瓷的透明度, Li 等^[39]通过实验设计, 利用等离子烧结制备得到高热稳定性、60%外量子效率、 $4\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 热导率的高致密度透明 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ – $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 红色荧光陶瓷, 进一步推动了红色荧光陶瓷的发展与应用。

3.3 荧光陶瓷的结构设计

3.3.1 引入孔隙作为散射中心 通常认为致密化烧结有利于提高荧光陶瓷的热导率, 即增强散热来提高荧光陶瓷的发光性能, 但通过复相荧光陶瓷的制备可以发现, 添加不发光第二相引入的散射中心不仅提高了光吸收效率, 降低了掺杂剂浓度, 还增强内部光的散射, 有利于发光中心捕获激发蓝光, 实现光提取效率的提高。由此, 曾作为致密化烧结陶瓷中的不良影响因素—气孔, 逐渐作为散射中心进入到学者的视野中。Zhang 等^[89]以 Lu_2O_3 、 Al_2O_3 、 CeO_2 为原料, 通过改变烧结温度制备得到含气孔的

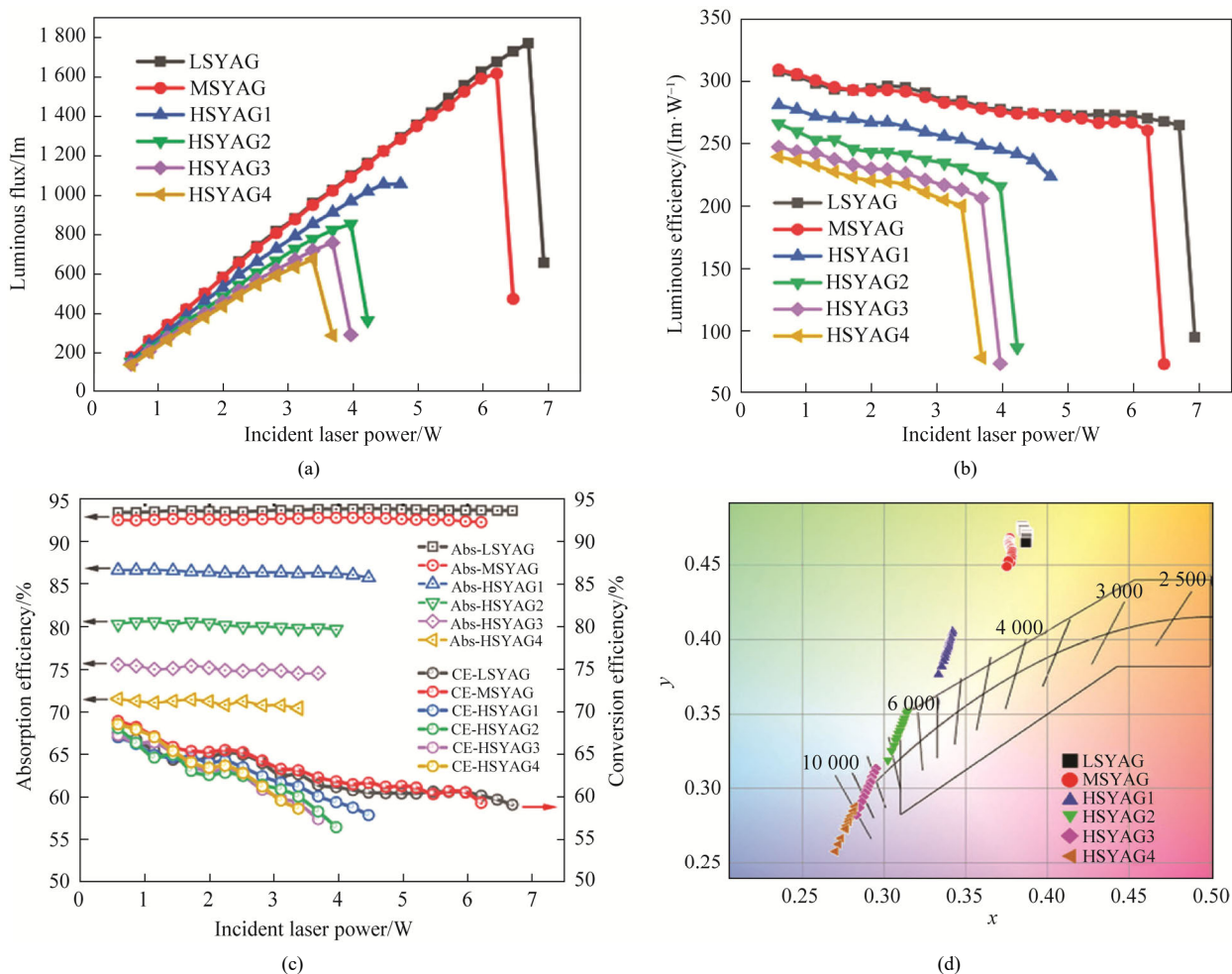


图3 在入射激光功率递增下激发的多孔 YAG:Ce 荧光陶瓷的光通量(a)、发光效率(b)、吸收效率(CE) (Abs)和转换效率(CE) (c) 以及色坐标(d)^[90]

Fig. 3 Luminous flux (a), luminous efficiency (b), absorption efficiency (Abs) and conversion efficiency (CE) (c) and CIE 1931 color coordinates (d) of YAG–Al plates under the excitation of increasing incident laser powers^[90]

LuAG:Ce 荧光陶瓷, 发现经 1 650 °C 真空烧结的样品在孔隙率为 2.88% 时的发光强度最高, 且随着激光蓝光入射功率密度的增加而线性增加, 发光效率超过 $200 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, 其热稳定性较佳, 在 450 °C 工作温度下其发光强度为室温下的 90% 左右。Zheng 等^[90]以 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、PMMA 为原料, 通过 1 800 °C、 N_2 气氛下无压烧结制备得到多孔 YAG:Ce 荧光陶瓷。研究发现, 通过在微观结构中引入气孔得到了超高亮度和光均匀性优异的 YAG:Ce 陶瓷, 其在 15% 的高孔隙率下光通量达 7 199 lm。由此可见, 适当地引入气孔不仅有利于提高荧光陶瓷的光学性能, 而且可以通过色轮技术减少其热导率变低的影响。

3.3.2 设计多层荧光陶瓷结构 为了获得显色指数、色温更佳的高质量白光, 各国学者通过对荧光陶瓷进行结构设计, 进一步改善其发射光谱范围, 提高发光性能。Yi 等^[91]利用真空烧结制备得到双层复合 YAG:Ce/YAG:Ce,Cr 荧光陶瓷。研究发现, 双层复合荧光陶瓷具有良好的透明度, 这一结构有效改善了 YAG:Ce 荧光陶瓷单独使用时显色指数不足的问题, 但由于层间界面的反射使得其发光效率略有下降。Hu 等^[92]制备得到的双层复合 YAG:Ce/(Gd,Y)AG:Ce 荧光陶瓷拓宽了发射光谱中红光发射范围, 改善了白光的色温, 并通过控制厚度和 Gd^{3+} 的掺杂浓度实现了白光色温范围可调。Liu 等^[93]制备得到的 YAG:Ce/YAG:Cr/YAG:Pr 多层荧光陶瓷, 晶粒尺寸约为 3.3 μm , 晶界干净, 晶界中的少量气孔是重要的散射中心, 且随着 YAG:Cr 和 YAG:Pr 厚度比的增加, 发射光谱中的红光成分显著增加。为了获得显色指数更高的荧光陶瓷, Pricha 等^[94]以 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 与 YAG:Ce 荧光粉为原料, 制备 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu/YAG:Ce}$ 双层复合荧光陶瓷, 并将 Si_3N_4 作为中间层以减少二者发生化学反应产生杂相。研究发现, Si_3N_4 作为两相间的钝化层起到了一定效果, 在两相之间形成富铝、氮的玻璃相, 但二者反应生成了挥发性产物并产生大气孔, 且随烧结温度的提高, 中间层厚度逐渐增大, 发光性能下降。故直接通过高温烧结制备氮化物/氧化物双层复合陶瓷易产生杂相并降低了二者的发光性能。

3.3.3 荧光陶瓷表面结构的修饰 除了增加显色指数而设计制备的层状复合荧光陶瓷, 其表面结构修饰也是荧光陶瓷重要的研究方向之一。Zhou 等^[95]以 LuYAG:Ce 荧光陶瓷、 $\text{SrAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉、透明油墨为原料, 通过丝网印刷、激光烧结制备得到覆盖有 $\text{SrAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉层的 LuYAG:Ce 复合荧

光陶瓷, 发现激光烧结可有效除去 $\text{SrAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉油墨层中的有机物, 所制备的复合荧光陶瓷在 460 nm 蓝光的激发下, 实现了 500~675 nm 的宽发射带, 其最大发光效率可达 $148 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。Ye 等^[96]以 LuYAG:Ce 荧光陶瓷、 $\text{SrAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ 荧光玻璃为基础制备得到 $\text{SrAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}/\text{LuYAG:Ce}$ 复合荧光陶瓷, 发现复合荧光陶瓷的显色指数为 85, 发光效率达 $110 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

此外, 加工镀膜技术也是修饰其表面结构的重要方法之一。Park 等^[97]利用纳米球光刻工艺, 在 YAG:Ce 陶瓷板表面沉积一层 SiN_x 纳米孔。研究发现, SiN_x 纳米孔使 YAG:Ce 荧光陶瓷的蓝光吸收增强 1.34 倍, 光提取效率提高了 1.29 倍。此外, 文献 [98] 还利用 ALD (原子层沉积) 等技术在 YAG:Ce 陶瓷板表面实现自主装 TiO_2 纳米碗结构, 所利用的 TiO_2 的折射率远高于先前的 SiN_x 。研究发现, TiO_2 纳米碗结构有效减少了 Bragg 散射, 提高了光提取效率。Wagner 等^[99]通过改变 YAG:Ce 荧光陶瓷的表面粗糙度实现对其光学性能的调控, 发现当陶瓷表面粗糙度由 60% 增加到 100% 时, 其发光强度和外部量子效率显著增加。

4 挑战及展望

本文综述了荧光陶瓷在成型技术、烧结工艺、材料设计等方面的研究进展。由表 1 可以看出, 虽然目前研究人员对于激光照明用荧光陶瓷的研究较多, 但相较于 LED 照明材料体系的丰富性, 目前激光照明用荧光陶瓷仍存在制备方法单一、种类较少、热饱和与光饱和现象明显、散热能力局限等缺点, 仍需进一步的深入研究。

4.1 选择适合体系的原料粉体

陶瓷烧结通过原料间物质的传递与迁移实现系统自由能降低, 从而获得理想的烧结产物。原料的反应活性直接决定着荧光陶瓷的结构与性能。制备高活性纳米粉体的方法有许多, 如化学共沉淀法、水热法、溶胶凝胶法等。选择高活性的粉体做原料, 将使陶瓷在烧结过程中反应更充分, 有利于提高荧光陶瓷的性能。此外, 烧结助剂作为原料之一, 其在陶瓷烧结过程中具有不可替代的作用, 促进液相传质的同时也会对基质晶格的结构产生影响。目前用到的烧结助剂有 TEOS、 SiO_2 、 MgO 、 Y_2O_3 等。对不同体系的荧光陶瓷, 烧结助剂促进烧结的效果也大相径庭, 烧结助剂的合适与否直接决定了反应的充分性, 关系到荧光陶瓷的光学性能与机械性能。

表 1 荧光陶瓷制备方法研究进展汇总表
Table 1 Summary of preparation methods of phosphor ceramics

Color	Forming methods	Atmosphere	Sintering processes	Composition	Reference
Yellow	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Tb	29
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	Air	Pressureless sintering	YAG:Ce	30
	Moulding by slip casting process	—	Vacuum sintering	YAG:Ce	31
	Tap casting	—	Vacuum sintering	YAG:Ce	32
	Gel casting	—	Vacuum sintering	YAG:Ce,Mn	33
	3D printing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce–Al ₂ O ₃	34
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	Air	Pressureless sintering	YAG:Ce	26
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	Air	Pressureless sintering	YSAG:Ce	26
	Dry pressing	N ₂	Vacuum sintering	YAG:Ce	36
	Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce	37
	—	—	Spark plasma sintering	YAG:Ce–Al ₂ O ₃ /spinel	40
	—	—	Hot pressed sintering	YAG:Ce	41
	—	N ₂	Hot pressed sintering	Mg– α / β -Sialon:Eu	42
	Dry pressing	Air	laser sintering	YAG:Ce	43
	Gel casting	—	Vacuum sintering	YAG:Ce	13
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce	48
	Dry pressing	Air	Pressureless sintering	YAG:Ce	51
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce–Al ₂ O ₃	49
	—	N ₂	Hot pressed sintering	SiAlON:Eu	53
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	TGAG:Ce	55
	Dry pressing	—	Hot pressed sintering	YMASG:Ce	56
	Dry pressing	H ₂	Pressureless sintering	SBASOF:Ce	57
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	GdYAG:Ce	58
	Dry pressing	O ₂	Vacuum sintering	GAGG:Ce	59
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	Air	Pressureless sintering	GAGG:Ce	67
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	N ₂	Pressureless sintering	Ce:YAG–AlN	75
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce–Al ₂ O ₃	76
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce–Al ₂ O ₃	77
	—	—	Spark plasma sintering	YAG:Ce–Al ₂ O ₃	78
	—	—	Spark plasma sintering	YAG:Ce–Al ₂ O ₃	79
	—	—	Spark plasma sintering	YAG:Ce–Al ₂ O ₃	80
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce–Al ₂ O ₃	81
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce–Al ₂ O ₃	82
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce–Al ₂ O ₃	83
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	GdYAG:Ce–Al ₂ O ₃	84
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	MgAl ₂ O ₄ –GdYAG:Ce	86
	—	—	Hot pressed sintering	YAG:Ce–CaF ₂	87
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAGG:Ce–YAG	27
	Dry pressing	N ₂	Pressureless sintering	YAG:Ce	90
	Reactive ion etching	—	—	SiN _x /YAG:Ce	97
	Reactive ion etching	—	—	TiO ₂ /YAG:Ce	98
	—	—	Spark plasma sintering	YAG:Ce	99
Red	Dry pressing	N ₂	Pressureless sintering	CaAlSiN ₃ :Eu	28
	Interface reaction	Air	Pressureless sintering	YAG:Eu	25
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	Y ₂ O ₃ :Eu–MgO	38

Continued from above table					
	—	—	Spark plasma sintering	CaAlSiN ₃ :Eu	39
	—	N ₂	Hot pressed sintering	SiAlON:Pr	53
	—	—	Spark plasma sintering	CaAlSiN ₃ :Eu—AlN	64
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	Air	Pressureless sintering	MgAl ₂ O ₄ :Mn	68
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	N ₂	Gas pressure sintering; Hot isostatic pressing	CaAlSiN ₃ :Eu—AlN	88
Blue	Dry pressing; Cold isostatic pressing	N ₂	Gas pressure sintering	Lu- α -SiAlON:Ce	35
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	N ₂	Hot isostatic pressing	MgAlON:Ce	43
	—	N ₂	Hot pressed sintering	SiAlON:Gd	53
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	N ₂	Pressureless sintering	MgAlON:Ce	63
Green	Dry pressing	Ar	Pressureless sintering; Hot isostatic pressing	GAGG:Ce	45
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	N ₂ , Ar	Gas pressure sintering; Hot isostatic pressing	Y- α -SiAlON:Ce	46
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	N ₂ , Ar	Gas pressure sintering; Hot isostatic pressing	YGAG:Ce—CaO—MgO	47
	Dry pressing	N ₂	Pressureless sintering	LuAG:Ce	52
	—	—	Vacuum sintering	LuAG:Ce	54
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YLuGdAG:Ce	60
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	MgAlON:Mn	61
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	LuAG:Ce—Al ₂ O ₃	85
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	LuAG:Ce	89
Turquoise	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	CSS:Ce	58
	—	—	Hot pressed sintering	AlN:Ce	62
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce,Mn,Cr	65
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce,Dy	69
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce, Pr	70
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	LuYAG:Dy,Yb	71
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce,Mn	72
	—	N ₂	Hot pressed sintering; Gas pressure sintering	SrAlSiN:Gd,Pr	73
Other	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce,Pr,Cr	74
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce/YAG:Ce,Cr	91
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce/GdYAG:Ce	92
	Tap casting; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	YAG:Ce/YAG:Cr/YAG:Pr	93
	Tap casting; Silk screen printing	N ₂ ; H ₂	Pressureless sintering	CaAlSiN ₃ :Eu/YAG:Ce	94
	Dry pressing; Cold isostatic pressing; Silk screen printing	—	Vacuum sintering	SrAlSiN ₃ :Eu/LuYAG:Ce	95
	Dry pressing; Cold isostatic pressing	—	Vacuum sintering	SrAlSiN ₃ :Eu/LuYAG:Ce	96

4.2 提高陶瓷坯体的堆积密度

由上述讨论可知, 荧光陶瓷的致密度直接影响着陶瓷的光学性能。陶瓷的成型方法直接决定了粉体原料的堆积情况, 进而影响其烧结致密度。陶瓷成型的目的包括以下 2 个方面: 1) 根据应用需求制备得到组分均匀、形状一定、强度一定的陶瓷坯体; 2) 提高颗粒的堆积密度, 使颗粒间连接紧密, 促进烧结过程中的物质传递与转移。目前, 所应用到的成型方法有干压成型法、冷等静压成型法、注浆成

型法、流延成型法、凝胶注模成型法、3D 打印成型法等, 其中干法成型技术中干压成型法是最普遍的成型方法之一, 通常与冷等静压机联用, 但由于粉体间摩擦力大、颗粒流动性差, 即使进一步提高施加压力, 坯体内部气孔及颗粒堆积情况不会发生较大的改变^[100]。其他湿法成型技术通过引入分散剂、溶剂等添加剂, 进一步提高了颗粒间的流动性, 改善颗粒的堆积密度, 同时为荧光陶瓷形状的可塑性提供了更多的可能性。

4.3 改善热工设备的使用性能

荧光陶瓷的烧结不仅需要较高的温度,也需要一定的烧结环境,如还原气氛、氧化气氛、真空环境等。其中等离子体烧结法、热压烧结法、热等静压烧结法等方法在高温烧结的同时还需要一定的高压作用力。烧结工艺直接决定着陶瓷显微结构及其性能,每种烧结方法都离不开特定的热工设备。热工设备所能提供的烧结条件也就限制了荧光陶瓷烧结条件的设计与选择。用于气压烧结与真空烧结的气压炉、真空炉,除了对气氛控制系统有严格的要求,还对炉体的加热电阻与保温材料有耐高温、抗热震性好等要求,以满足炉体快速升温、降温的需求。此外,热压烧结与等离子体烧结通常选用耐高温的高纯石墨材料作模具,在烧结过程中会产生碳污染,降低荧光陶瓷的发光性能,故有学者选用 BN 来减少高温反应中的碳污染^[41]。由此可见,热工设备的选择不仅对荧光陶瓷的烧结过程影响较大,而且决定着其烧结条件的选择范围,进一步推动热工设备的技术进步对于提升与改善荧光陶瓷性能起到决定性作用。

4.4 改善荧光陶瓷的显色指数

荧光陶瓷组分的设计是荧光陶瓷制备的第一步,也是构建荧光陶瓷体系的关键。目前荧光陶瓷的发射光谱中仍缺少红色光谱成分,发光中心 Ce^{3+} 掺杂于 YAG 中发射黄光、掺杂于 LuAG 发射黄绿色,掺杂于 AlN 中发射黄白光,合理地调整基质的组分,如石榴石体系 GAGG 可以实现 Ce^{3+} 发光光谱的红移,以增加发射光谱中红色光谱的部分,提高光源的显色指数。但由于同一发光中心,其能级结构固定,即使受到基质晶体场的影响产生能级劈裂,其能级结构变化程度也有限,电子发生辐射跃迁时发射光的颜色变化不大。故可通过在同一基质中引入不同发光中心以改善此类问题,如 Dy^{3+} 、 Ce^{3+} 共掺杂、 Ce^{3+} 、 Mn^{3+} 共掺杂、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Cr^{3+} 共掺杂 YAG 荧光陶瓷等,使荧光陶瓷的发光光谱中出现多个发射峰位,实现对发光光谱成分的有效调控。发光中心的荧光寿命越短、基质的热导率越高,越有利于减少荧光陶瓷使用时产生光饱和与热饱和现象等不良影响。但受限于发光中心间的能量传递,多离子掺杂并未有效增加发射光谱中红色光谱成分。除此以外,引入红色荧光陶瓷将直接提高 LD 照明光源的显色指数如 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ 红色荧光陶瓷。但氮化物荧光陶瓷的制备条件苛刻,且 Mn^{2+} 的荧光寿命较长,在高功率密度的激发下易出

现发光饱和,故进一步拓展红色荧光陶瓷种类必然会有效提高荧光陶瓷的显色指数。

4.5 提高荧光陶瓷的发光效率

为了提高大功率密度激发下荧光陶瓷的发光性能,研究人员通过引入气孔、不发光第二相、设计荧光陶瓷结构及改善表面粗糙度等方法有效实现激发蓝光的散射,提高发光中心对激发蓝光的捕获效率。其中 Al_2O_3 、AlN、 CaF_2 、YAG、 MgAl_2O_4 等作为第二相,还能够提高荧光陶瓷的热导率,增强荧光陶瓷的散热能力,不仅有利于减少热饱和现象,提高荧光陶瓷的饱和阈值,改善光通量及发光效率,还提高了荧光陶瓷的机械性能。故选择合适的非发光第二相制备复相荧光陶瓷将有利于荧光陶瓷发光效率的提高。

4.6 提高数字仿真模拟的渗透率

目前,荧光陶瓷的组分及结构设计的调整的依据以实验结果为主,受限于实验的周期较长、成本较高,可参考的数据量有限。Li 等^[101]通过计算预测 Eu^{2+} 的能隙并通过高通量筛选并结合实验证实了其计算结果的准确性。Hu 等^[34]利用 3D 打印模型对荧光陶瓷结构实现精细化的设计。说明引入数字仿真模拟一方面可以实现大数据的测算,降低实验成本;另一方面,拓宽了荧光陶瓷的组分设计、第二相选择、结构设计等思路,通过计算得到针对性的修改意见,进一步推进荧光陶瓷的应用与发展。

4.7 高性能荧光陶瓷的社会需求

照明深入生活的方方面面,包括日常照明、投影显示、汽车照明等行业。各行各业对照明器件的要求越来越高,逐渐朝着高功率、高亮度的方向发展^[20]。如投影显示行业要求显示器件具有高亮度、高色域、高透光率,以最大程度的还原实物的真实颜色,满足身临其境的观影需求;汽车照明行业更是要求光源具有高可见度,满足远距离驾驶的需求^[30]。其中色轮技术的发展一定程度上改善了高功率发光器件散热的需求,但是发光材料本身的强散热性能及发光性能仍是其广泛应用的关键。荧光陶瓷的散热效果极佳,是未来最受关注的发光材料之一。

参考文献:

- [1] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart[J]. Science, 2005, 308(5726): 1274–1278.
- [2] AKASAKI I. Key inventions in the history of nitride-based blue LED and LD[J]. J Cryst Growth, 2007, 300(1): 2–10.
- [3] CRAWFORD M H. LEDs for solid-state lighting: Performance challenges and recent advances[J]. IEEE J Sel Top Quantum Electron, 2009, 15(4): 1028–1040.

- [4] YE S, XIAO F, PAN Y X, et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties[J]. *Mater Sci Eng R Rep*, 2010, 71(1): 1–34.
- [5] LUO X B, HU R, LIU S, et al. Heat and fluid flow in high-power LED packaging and applications[J]. *Prog Energy Combust Sci*, 2016, 56: 1–32.
- [6] NAKAMURA S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes[J]. *Science*, 1998, 281(5379): 955–961.
- [7] NEUMANN A, WIERER J J, DAVIS W, et al. Four-color laser white illuminant demonstrating high color-rendering quality[J]. *Opt Express*, 2011, 19(Suppl 4): A982–A990.
- [8] 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.
- [9] XU J, THORSETH A, XU C, et al. Investigation of laser-induced luminescence saturation in a single-crystal YAG:Ce phosphor: Towards unique architecture, high saturation threshold, and high-brightness laser-driven white lighting[J]. *J Lumin*, 2019, 212: 279–285.
- [10] FUJITA S, SAKAMOTO A, TANABE S. Luminescence characteristics of YAG glass–ceramic phosphor for white LED[J]. *IEEE J Sel Top Quantum Electron*, 2008, 14(5): 1387–1391.
- [11] YOSHIMURA K, ANNEN K, FUKUNAGA H, et al. Optical properties of solid-state laser lighting devices using SiAlON phosphor–glass composite films as wavelength converters[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2016, 55(4): 042102.
- [12] DENG T L, HUANG L H, LI S X, et al. Thermally robust orange–red-emitting color converters for laser-driven warm white light with high overall optical properties[J]. *Laser Photonics Rev*, 2022, 16(6): 2100722.
- [13] NISHIURA S, TANABE S, FUJIOKA K, et al. Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(5): 688–691.
- [14] DORENBOS P. Thermal quenching of Eu^{2+} 5d–4f luminescence in inorganic compounds[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2005, 17(50): 8103–8111.
- [15] BACHMANN V, RONDA C, MEIJERINK A. Temperature quenching of yellow Ce^{3+} luminescence in YAG:Ce[J]. *Chem Mater*, 2009, 21(10): 2077–2084.
- [16] ZHENG P, LI S X, TAKEDA T, et al. Unraveling the luminescence quenching of phosphors under high-power-density excitation[J]. *Acta Mater*, 2021, 209: 116813.
- [17] ALLISON S W, GILLIES G T, RONDINONE A J, et al. Nanoscale thermometry via the fluorescence of YAG:Ce phosphor particles: Measurements from 7 to 77C[J]. *Nanotechnology*, 2003, 14(8): 859–863.
- [18] MARCEDDU M, ANEDDA A, CORPINO R, et al. Energy transfer in Ce and Eu co-doped Barium thiogallate: A photoluminescence characterization[J]. *Mater Sci Eng B*, 2008, 146(1/3): 216–219.
- [19] MÜLLER M, JÜSTEL T. Energy transfer and unusual decay behaviour of $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} phosphor[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44(22): 10368–10376.
- [20] LI S X, WANG L, HIROSAKI N, et al. Color conversion materials for high-brightness laser-driven solid-state lighting[J]. *Laser Photonics Rev*, 2018, 12(12): 1800173.
- [21] YU J B, SI S C, LIU Y, et al. High-power laser-driven phosphor-in-glass for excellently high conversion efficiency white light generation for special illumination or display backlighting[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(30): 8212–8218.
- [22] 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.
- [23] HENCKE H, THOMAS JR J R, HASSELMAN D P H. Role of material properties in the thermal-stress fracture of brittle ceramics subjected to conductive heat transfer[J]. *J Am Ceram Soc*, 1984, 67(6): 393–398.
- [24] CHEN I W, WANG X H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth[J]. *Nature*, 2000, 404(6774): 168–171.
- [25] YAO J, ZHU Q, LI J G. Garnet transparent ceramic film of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ fabricated through an interface reaction of layered rare-earth hydroxide nanosheets on amorphous alumina[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 579: 152226.
- [26] FENG T, SHI J L, JIANG D Y. Preparation of transparent Ce:YAG ceramic and its optical properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(13): 2539–2543.
- [27] ZHU Q Q, MENG Y, ZHANG H, et al. YAGG:Ce phosphor-in-YAG ceramic: An efficient green color converter suitable for high-power blue laser lighting[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2020, 2(8): 2644–2650.
- [28] PRICHA I T, ROSSNER W, MOOS R. Pressureless sintering of luminescent $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ ceramics[J]. *J Ceram Sci Technol*, 2015, 6(1): 63–68.
- [29] DAI J W, CAO M Q, KOU H M, et al. Fabrication and properties of transparent Tb:YAG fluorescent ceramics with different doping concentrations[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(12): 13812–13818.
- [30] CHOI S, BIN K S, JUNGHYEON Y, et al. Fabrication and analysis of luminous properties of phosphor ceramic for laser headlamp in automotive application[J]. *J Korean Cryst Growth Cryst Technol*, 2020, 30(2): 73–77.
- [31] LI X, LI Q. YAG ceramic processed by slip casting via aqueous slurries[J]. *Ceram Int*, 2008, 34(2): 397–401.
- [32] 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.
- [33] WANG B, LING J R, ZHOU Y F, et al. YAG:Ce³⁺, Mn²⁺ transparent ceramics prepared by gel-casting for warm white LEDs[J]. *J Lumin*, 2019, 213: 421–426.
- [34] HU S, LIU Y L, ZHANG Y L, et al. 3D printed ceramic phosphor and the photoluminescence property under blue laser excitation[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(8): 2731–2738.
- [35] AMINAKA K, TATAMI J, IJIMA M, et al. Transparency and photoluminescence of gas-pressure sintered Lu– α -SiAlON:Ce³⁺ ceramics[J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2022, 11(7): 076001.
- [36] ZYCH E, BRECHER C, LINGERTAT H. Depletion of high-energy carriers in YAG optical ceramic materials[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 1998, 54A(11): 1771–1777.
- [37] 石云, 潘裕柏, 冯锡淇, 等. Ce³⁺掺杂 YAG 透明陶瓷的制备与光性能研究[J]. *无机材料学报*, 2010, 25(2): 125–128.
- SHI Yun, PAN Yubai, FENG Xiqi, et al. *J Inorg Mater*, 2010, 25(2): 125–128.

- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] SUN J, LIN H, ZHANG D W. YAG:Ce–Al₂O₃ composite/spinel dual-layer ceramic phosphor for high luminous density light converting application[J]. *Mater Res Express*, 2019, 6(11): 116212.
- [41] PANG Q L, LIU W L, SHEN J X, et al. Improved optical properties of BN powder shielded Ce:YAG ceramics prepared by hot pressing[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(16): 23821–23827.
- [42] JOSHI B, KSHETRI Y K, GYAWALI G, et al. Transparent Mg- α -Sialon:Eu²⁺ ceramics as a yellow phosphor for pc-WLED[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 631: 38–45.
- [43] LIU X, CHEN B W, TU B T, et al. Variation of structure and photoluminescence properties of Ce³⁺ doped MgAlON transparent ceramics with different doping content[J]. *Materials*, 2017, 10(7): 792.
- [44] CHEN Y C, NIEN Y T. Microstructure and photoluminescence properties of laser sintered YAG:Ce phosphor ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(1): 223–227.
- [45] HOSTAŠA J, COVA F, PIANCASTELLI A, et al. Fabrication and luminescence of Ce-doped GGAG transparent ceramics, effect of sintering parameters and additives[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(17): 23283–23288.
- [46] TAKAHASHI T, SANO Y, TATAMI J, et al. Transparent Y- α SialON:Ce³⁺ ceramics fabricated by low-temperature liquid phase sintering technique[J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2021, 10(8): 086008.
- [47] ZHOU Z H, LI X Y, HUANG Q F, et al. Effect of CaO additive on the densification of MgO and MgO–YGAG:Ce ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(11): 17340–17347.
- [48] SONG Y H, JI E K, JEONG B W, et al. High power laser-driven ceramic phosphor plate for outstanding efficient white light conversion in application of automotive lighting[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 31206.
- [49] WANG Y B, HUANG X Y, CHENG Z Q, et al. Al₂O₃–Ce:YAG composite phosphor ceramics for white laser lighting: Novel preparation and regulatable properties[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(10): 5933–5943.
- [50] SMOTHERS W J, REYNOLDS H J. Sintering and grain growth of alumina[J]. *J Am Ceram Soc*, 1954, 37(12): 588–595.
- [51] NIEN Y T, YOU J K. Improved thermal quenching of Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphor ceramics with silica addition[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 678: 1–4.
- [52] 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.
- [53] JOSHI B, LEE S W. Luminescence properties of Eu²⁺, Gd³⁺ and Pr³⁺ doped translucent Sialon phosphors[J]. *J Rare Earths*, 2015, 33(11): 1142–1147.
- [54] 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 Photonics Technol Lett*, 2018, 30(10): 939–942.
- [55] CHEN J E, TANG Y R, YI X Z, et al. Fabrication of (Tb, Gd)₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphor ceramics for warm white light-emitting diodes application[J]. *Opt Mater Express*, 2019, 9(8): 3333.
- [56] LIU W L, SHEN J X, PANG Q L, et al. Optical properties of YMASG:Ce fluorescent ceramics prepared by hot-pressure sintering[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(13): 21941–21946.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] LIU Y F, LIU S A, SUN P, et al. Transparent ceramics enabling high luminous flux and efficacy for the next-generation high-power LED light[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(24): 21697–21701.
- [60] WU H J, WU H, PAN G H, et al. Cyan–green-emitting Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Ce³⁺ transparent ceramics: A promising color converter for high-brightness laser lighting[J]. *J Adv Ceram*, 2023, 12(9): 1731–1741.
- [61] YE S R, YIN X M, CHAO J M, et al. Effect of Lu³⁺ doping on photoluminescence characteristics of Y_{2.691}Gd_{0.3}Al₅O₁₂:0.3%Ce phosphor ceramics[J]. *Opt Mater*, 2023, 143: 114210.
- [62] 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.
- [63] LIU X, CHEN B W, TU B T, et al. Characterization in activators' distribution and photoluminescence properties of Ce³⁺ doped MgAlON transparent fluorescent ceramic[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(11): 2801–2805.
- [64] 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.
- [65] LI Y K, LIU Y F, LUO Z H, et al. Ce/Mn/Cr:Y₃Al₅O₁₂ phosphor ceramics for white LED and LD lighting with a high color rendering index[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(15): 24703–24711.
- [66] 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.
- [67] LIU S, SUN P, LIU Y F, et al. Warm white light with a high color-rendering index from a single Gd₃Al₄GaO₁₂:Ce³⁺ transparent ceramic for high-power LEDs and LDs[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(2): 2130–2139.
- [68] 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.
- [69] ZHENG R L, LUO D W, YUAN Y, et al. Dy³⁺/Ce³⁺ codoped YAG transparent ceramics for single-composition tunable white-light phosphor[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(10): 3231–3235.
- [70] 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.
- [71] HU S, LU C H, QIN X P, et al. Color tuning of Lu₃Al₅O₁₂:Dy³⁺ ceramic-based white light-emitting phosphors via Yb incorporation[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(1): 229–237.
- [72] AO G, TANG Y R, YI X Z, et al. Red emission generation in Ce³⁺/Mn²⁺ co-doping Y₃Al₅O₁₂ phosphor ceramics for warm white

- lighting emitting diodes[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 798: 695–699.
- [73] JOSHI B, HOON J S, KSHETRI Y K, et al. Transparent Sialon phosphor ceramic plates for white light emitting diodes applications[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(18): 23116–23124.
- [74] 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.
- [75] SAWADA T, FUJI H, YAGASAKI K, et al. Thermal properties of AlN–Ce:YAG composite ceramic phosphor for laser lighting[J]. *Opt Rev*, 2022, 29(3): 276–285.
- [76] TANG Y R, ZHOU S M, CHEN C, et al. Composite phase ceramic phosphor of Al₂O₃–Ce:YAG for high efficiency light emitting[J]. *Opt Express*, 2015, 23(14): 17923–17928.
- [77] HU S, ZHANG Y L, WANG Z J, et al. Phase composition, microstructure and luminescent property evolutions in “light-scattering enhanced” Al₂O₃–Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ ceramic phosphors[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(9): 3268–3278.
- [78] LI S X, ZHU Q Q, TANG D M, et al. Al₂O₃–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.
- [79] 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.
- [80] LIU Z H, LI S X, HUANG Y H, et al. Composite ceramic with high saturation input powder in solid-state laser lighting: Microstructure, properties, and luminous emittances[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(16): 20232–20238.
- [81] 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.
- [82] JIANG R J, CHEN J, TIAN Y N, et al. Phase composition design of high performance Al₂O₃–YAG:Ce ceramic phosphors for high-power laser lighting[J]. *Opt Mater*, 2022, 133: 113014.
- [83] CHEN J, TANG Y R, YI X Z, et al. Al₂O₃–Ce:Tb₃Al₅O₁₂ composite ceramic phosphors for high efficiency warm white light illumination[J]. *Opt Mater*, 2019, 97: 109384.
- [84] LIU X, QIAN X L, HU Z W, et al. Al₂O₃–Ce:GdYAG composite ceramic phosphors for high-power white light-emitting-diode applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(6): 2149–2154.
- [85] CHENG Z Q, LIU A, CHEN X R, et al. Composition and luminescence properties of highly robust green-emitting LuAG:Ce/Al₂O₃ composite phosphor ceramics for high-power solid-state lighting[J]. *J Adv Ceram*, 2023, 12(3): 625–633.
- [86] LIU X, QIAN X L, ZHENG P, et al. Preparation and optical properties of MgAl₂O₄–Ce:GdYAG composite ceramic phosphors for white LEDs[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(15): 4965–4971.
- [87] GU C, WANG X J, XIA C, et al. A new CaF₂–YAG:Ce composite phosphor ceramic for high-power and high-color-rendering WLEDs[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(28): 8569–8574.
- [88] PENG X L, LI S X, ZHANG B H, et al. Microstructure tailoring of red-emitting AlN–CaAlSiN₃:Eu²⁺ composite phosphor ceramics with higher optical properties for laser lighting[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(7): 3339–3344.
- [89] ZHANG Y L, HU S, WANG Z J, et al. Pore-existing Lu₃Al₅O₁₂:Ce ceramic phosphor: An efficient green color converter for laser light source[J]. *J Lumin*, 2018, 197: 331–334.
- [90] 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.
- [91] 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.
- [92] 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.
- [93] LIU X, ZHU Y X, CHENG Z Q, et al. Spectrum regulation of YAG:Ce/YAG:Cr/YAG:Pr phosphor ceramics with barcode structure prepared by tape casting[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 23(14): 18243–18255.
- [94] PRICHA I, ROSSNER W, MOOS R. Layered ceramic phosphors based on CaAlSiN₃:Eu and YAG:Ce for white light-emitting diodes[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(1): 211–217.
- [95] ZHOU T, LIU X L, LIU Q S, et al. Highly thermal stable and color tunable composite fluorescent ceramics for high-power white LEDs[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(13): 18716–18722.
- [96] YE S R, LI Y K, QIANG M, et al. Color tunable composite phosphor ceramics based on SrAlSiN₃:Eu²⁺/Lu₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ for high-power and high-color-rendering-index white LEDs/LDs lighting[J]. *Materials*, 2023, 16(17): 6007.
- [97] PARK H K, OH J R, DO Y R. 2D SiN_x photonic crystal coated Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ ceramic plate phosphor for high-power white light-emitting diodes[J]. *Opt Express*, 2011, 19(25): 25593–25601.
- [98] PARK H K, YOON S W, CHOI D Y, et al. Fabrication of wafer-scale TiO₂ nanobowl arrays via a scooping transfer of polystyrene nanospheres and atomic layer deposition for their application in photonic crystals[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1(9): 1732–1738.
- [99] 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.
- [100] WOLFRUM S M. Dry pressing of surface-modified powders[J]. *J Mater Sci Lett*, 1988, 7(10): 1130–1132.
- [101] LI S X, AMACHRAA M, CHEN C, et al. Efficient near-infrared phosphors discovered by parametrizing the Eu(II) 5d-to-4f energy gap[J]. *Matter*, 2022, 5(6): 1924–1936.

Phosphor Ceramics for Laser-Driven Lighting

PANG Qirui, LI Shuxing, XIE Rongjun

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

Extended Abstract

Solid-state lighting is one of the most promising technologies in the 21st century due to its high luminous efficiency, faster responding, energy-saving, environmentally friendly, and longevity. It relies on solid-state electronic components to achieve the conversion of electrical energy to light energy. At present, solid-state lighting mainly includes light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes (LDs). The luminous efficiency of existing LEDs decreases with the Auger effect as the input power increases. They cannot achieve a higher light efficiency output. However, LDs have a higher efficiency, a stronger brightness and a longer lighting distance for the efficiency degradation of LEDs at high power densities. The existing color conversion materials that can be used for laser diodes are single crystals, phosphor ceramics, phosphor-in-glasses, phosphor films, *etc.* Phosphor ceramics are the most promising color conversion materials for LDs with high thermal conductivity, good optical properties, and controllable microstructures.

This review discussed the current research status of forming methods, sintering processes, component selection, and structural design of phosphor ceramics for laser diodes. This review summarized the design requirements of LDs for phosphor ceramics, such as thermal saturation characteristic, optical saturation characteristic, luminous efficiency, color rendering index, mechanical properties, *etc.* This review also elaborated the performance requirements of phosphor ceramics for practical applications. The preparation technologies of phosphor ceramics were summarized. The preparation methods of the powders included chemical coprecipitation method, hydrothermal method, sol gel method, *etc.* The forming methods of powder included dry pressing, cold isostatic pressing, molding by slip casting process, casting molding, gel casting, *etc.* The sintering methods of ceramics include pressureless sintering, gas pressure sintering, vacuum sintering, spark plasma sintering, hot pressed sintering, hot isostatic pressing, *etc.*

For selecting and optimizing raw materials, sintering aids are one of the important factors affecting the sintering of phosphor ceramics. In the design of the composition of phosphor ceramics, the luminescence performance is adjusted *via* designing the types of matrix elements in oxide and nitrogen (oxide) phosphor ceramics. The luminescence behavior of phosphor ceramics is analyzed *via* introducing different luminescent centers into the same matrix. In addition, the introduction of a second phase is also chosen to improve both the blue light absorption rate and the heat dissipation performance of ceramics in order to further enhance the luminescent performance of phosphor ceramics. In the structural design of phosphor ceramics, some methods such as introducing pores, multi-layer structures, and surface modifications are used to further improve the luminescence efficiency and color rendering index of phosphor ceramics.

Summary and prospects Lighting penetrates every aspect of life, *i.e.*, daily lighting, projection displays, automotive lighting, and other industries. The requirements for lighting devices in various industries are increasing and gradually moving towards to high power and high brightness. This review represented recent research progress on phosphor ceramics in molding technology, sintering process, material design, and other aspects. At present, there are still shortcomings in the preparation of phosphor ceramics, such as single preparation method, limited variety, obvious thermal and optical saturation phenomena. Further improvements are needed in the following areas: 1) Preparation of highly active nano-powders and sintering additives are related to optical and mechanical properties of phosphor ceramics. Sintering aids promote liquid-phase mass transfer during ceramic sintering process and also impact the structure of the matrix lattice; 2) The forming method of ceramics directly determines the stacking situation of powder raw materials, which in turn affects the sintering density. The appropriate molding methods can obtain ceramic bodies with uniform composition, constant shape, and strength, making the particles tightly being connected and promoting facilitated transport during the sintering process; 3) The sintering of phosphor ceramics requires a high temperature and a certain sintering environment, such as reduction atmosphere, oxidation atmosphere, vacuum environment, *etc.* The sintering conditions that thermal equipment can provide also affect the design and selection of sintering conditions for phosphor ceramics. The selection of thermal equipment has a significant impact on the sintering process of phosphor ceramics, and determines the range of sintering condition. Further promoting the technological progress of thermal equipment plays a decisive role in improving the performance of phosphor ceramics; 4) The emission spectrum of phosphor ceramics still lacks a red spectral component, so further expanding the types of red phosphor ceramics will inevitably effectively improve the color rendering index of phosphor ceramics; 5) The appropriate non-luminescent second phase preparation of multiphase phosphor ceramics is beneficial to

improving the luminescence efficiency of phosphor ceramics; and 6) The intense heat dissipation and luminescence performance of luminescent materials are still a key to their widespread application.

Keywords laser-driven lighting; phosphor ceramics; forming methods; ceramic sintering



※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

解荣军, 现任厦门大学材料学院院长、教授; 国家高层次人才(海外高层次人才), 福建省 A 类高层次人才。1995 年博士毕业于中科院上海硅酸盐研究所; 曾在 1998-2003 年期间分别在日本国立材料研究所、日本产业技术综合研究所和德国达姆斯塔特工业大学(洪堡学者)从事博士后研究工作。2003-2017 年曾就职于日本国立材料研究所, 历任主任、首席和主席研究员。2018 年 1 月全职加入厦门大学。现为中国稀土学会发光专业委员会委员, 中国光学学会光学材料专业委员会委员, 中国颗粒学会发光颗粒专业委员会副主任, 美国陶瓷学会 Journal of the American Ceramics Society 编辑, Journal of Luminescence 副主编, 美国电化学学会执委会委员、发光材料分会主席。目前研究领域包括稀土发光材料、量子点、半导体照明与显示器件等, 主持日本文部省科研费项目 3 项, 国家基金委重点项目、基金委国际合作项目和基金委海峡联合基金重点项目各 1 项, 主持科技部重点研发计划项目 2 项。已在 Chem. Rev., Adv. Mater., Adv. Funct. Mater., Light: Sci. & Appl. 等期刊发表论文 300 余篇, H 因子 72, 论文引用超过 2 万次; 出版英文专著《氮化物荧光粉与固态照明》1 部; 已获中国、美国、日本等国发明专利授权 50 余项; 荣获 2005 和 2008 年度日本荧光粉奖、2007 年度日本筑波奖励奖、2011 年度日本棚桥奖, 2012 年度日本文部省科学大臣授予的科学技术奖、2019 年日本陶瓷协会学术奖。



庞淇瑞, 厦门大学材料物理与化学在读博士、武汉理工大学无机非金属材料工程学士、材料工程硕士。曾申请 8 项国家发明专利, 1 项 PCT 专利。曾获研究生国家奖学金、2023 材料产业技术创新大赛三等奖、市三好学生、校三好学生、校优秀毕业生等荣誉, 现主要从事激光照明领域新材料的发光机理、制备工艺及性能调控的研究。



李淑星, 厦门大学材料学院副教授, 博士生导师。2017 年博士毕业于中国科学院上海硅酸盐研究所(日本国立材料研究所联合培养)。获博士后创新人才支持计划、中国稀土科学技术奖一等奖(排名第二)。担任 Journal of Advanced Ceramics、《稀土学报》(英文版)、《发光学报》学术期刊青年编委, 承担国家自然科学基金面上项目等。目前研究方向主要包括机器学习材料预测、先进功能陶瓷、激光照明与新型显示等。以第一作者或通讯作者发表学术论文 30 余篇, 包括 Matter、Materials Today、Materials Horizons、Accounts of Materials Research、Acta Materialia、Laser & Photonics Reviews 等, 授权发明专利 11 项。