

## 大功率固态照明用荧光陶瓷研究进展

彭星淋<sup>1,2</sup>, 李淑星<sup>3</sup>, 刘泽华<sup>4</sup>, 姚秀敏<sup>1,2</sup>, 解荣军<sup>3</sup>, 黄政仁<sup>1,2,4</sup>, 刘学建<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049; 3. 厦门大学 材料学院, 厦门 361005; 4. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

**摘要:** 固态照明具有功率大、亮度高、体积小、节能环保等优点, 已成为 21 世纪最有前景的照明技术。作为固态照明关键材料, 荧光材料的性能直接决定固态照明器件的显色指数、流明效率和可靠性等技术参数。相较于荧光单晶、荧光玻璃、荧光薄膜及量子阱, 荧光陶瓷因具有优异的热学和光学性质及微观结构易调控等特点, 被认为是综合性能最优的大功率固态照明用荧光材料。未来, 荧光陶瓷将在汽车大灯、户外照明、激光电视、激光影院等领域得到更广泛的应用和发展, 具有广阔的市场前景。本文探讨了大功率固态照明用荧光陶瓷的设计原则, 重点介绍了目前研究相对较多的氧化物荧光陶瓷(主要指钇铝石榴石结构)和氮(氧)化物荧光陶瓷的研究进展, 最后对大功率固态照明用荧光陶瓷的未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 固态照明; 荧光陶瓷; 钇铝石榴石; 氮(氧)化物; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Phosphor Ceramics for High-power Solid-state Lighting

PENG Xinglin<sup>1,2</sup>, LI Shuxing<sup>3</sup>, LIU Zehua<sup>4</sup>, YAO Xiumin<sup>1,2</sup>, XIE Rongjun<sup>3</sup>,  
HUANG Zhengren<sup>1,2,4</sup>, LIU Xuejian<sup>1,2</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 4. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**Abstract:** Due to high power, high brightness, small size, energy saving, and environment friendliness, solid-state lighting has been becoming the most promising lighting technology in this century. As the key material of solid-state lighting, the luminescent properties of phosphors directly determine the crucial parameters such as the color rendering index, luminous efficacy and reliability of solid-state lighting devices. Compared with single crystals, phosphor glasses, phosphor films and quantum-well LEDs, phosphor ceramics have become the most excellent phosphor materials for high-power solid-state lighting due to its excellent thermal and optical properties and easy control of microstructure. In the future, phosphor ceramics are expected to be more widely used and developed in automotive headlights, outdoor lighting, laser TVs, laser cinema projectors, and other fields, and have a broad market prospect. In this review, design principles of high-power solid-state lighting phosphor ceramics are put forward firstly, and then research progress of oxide phosphor ceramics (mainly referring to  $Y_3Al_5O_{12}$ ) and

收稿日期: 2020-11-12; 收到修改稿日期: 2020-12-24; 网络出版日期: 2021-03-01

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB0406700) National Key R&D Program of China (2018YFB0406700)

作者简介: 彭星淋(1995-), 男, 博士研究生. E-mail: pengxinglin@student.sic.ac.cn

PENG Xinglin(1995-), male, PhD candidate. E-mail: pengxinglin@student.sic.ac.cn

通信作者: 刘学建, 研究员. E-mail: xjliu@mail.sic.ac.cn; 李淑星, 讲师. E-mail: lishuxing@xmu.edu.cn

LIU Xuejian, professor. E-mail: xjliu@mail.sic.ac.cn; LI Shuxing, lecturer. E-mail: lishuxing@xmu.edu.cn

nitrogen/oxyinitride phosphor ceramics is reviewed mainly. Finally, the development of phosphor ceramics for high-power solid-state lighting is prospected.

**Key words:** solid-state lighting; phosphor ceramics; yttrium aluminum garnet; nitrogen/oxyinitrides; review

固态照明是一种基于半导体芯片的全新照明技术,具有光电转换效率高、节能、环保、全固态、使用寿命长等优点,被认为是21世纪的新型绿色光源<sup>[1]</sup>。根据不同的激发芯片,固态照明分为发光二极管(LED)照明和激光(LD)照明。LED相比于传统的荧光灯和白炽灯,具有节能环保、亮度高、色域广及寿命长等优点,已广泛应用于室内照明、显示屏及交通信号灯等低功率照明和显示领域。但在高功率密度下,LED存在难以解决的“效率下降”难题<sup>[2]</sup>。与LED相比,LD不仅效率更高、亮度更强、照射距离更远,而且克服了LED固有的高功率下“效率下降”问题,在汽车大灯、户外照明、激光影院等领域有着广阔的应用前景<sup>[3]</sup>。

对于LD照明,很难由一种装置同时发射红绿蓝(RGB)三色激光,通过RGB三色激光混合方式合成白光存在一定的困难<sup>[4]</sup>。借鉴LED芯片和荧光粉一起封装实现白光的方法,采用蓝光LD或近紫外LD光源搭配荧光粉来实现白色LD照明,受到科研人员的广泛关注。传统LED封装用硅胶,在用于LD封装时常常产生“黄化”问题,荧光粉热导率很低( $0.1\sim 0.2\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),很容易因温度升高而产生热猝灭。因此,LD照明通常采用不同于LED的远程封装技术,优选具有高热导率的荧光材料,从而保证LD器件优异的热稳定性。

LD照明用荧光材料主要包括荧光陶瓷、荧光单晶、荧光玻璃、荧光薄膜及量子阱等。其中,荧光单晶因制备困难、周期长、成本高及相对较低的光提取效率等缺点,应用受到限制;荧光玻璃的热导率较低(约 $1\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),在较低功率密度下易产生发光饱和;荧光薄膜存在致密度低及表面润湿不匹配等不足;量子阱则存在量子效率、光提取效率和热导率偏低等问题<sup>[3]</sup>。相比之下,荧光陶瓷具有优异的热学(热导率和热稳定性高)、光学(量子效率和光提取效率高)性能及微观结构易调控等特点,成为综合性能最佳和最有应用潜力的大功率固态照明用荧光材料<sup>[3,5]</sup>。

目前,已有大功率固态照明用荧光材料及荧光玻璃的综述报道,尚缺乏荧光陶瓷研究进展的专题综述。基于此,本文探讨了大功率固态照明用荧光陶瓷的设计原则,重点综述了研究相对较多的氧化物荧光陶瓷(主要指钇铝石榴石结构)和氮(氧)化物

荧光陶瓷的近期研究进展,最后展望了大功率固态照明用荧光陶瓷的未来发展方向。

## 1 大功率固态照明用荧光陶瓷的设计原则

大功率固态照明器件的应用环境非常苛刻,对荧光材料的光学、热学及机械性能都提出了更高的要求。为满足大功率固态照明、特别是激光照明的实际应用需求,亟需对荧光陶瓷进行剪裁设计和结构优化,使其具有优异的发光饱和特性、较高的光提取效率和一致性、较高的显色指数及良好的机械性能<sup>[3]</sup>。

### 1.1 发光饱和特性

随着激光功率密度的升高,发光材料的光通量出现先增加后保持不变甚至显著降低的现象称为发光饱和,是激光照明荧光材料的重要特性之一。发光饱和分为热饱和与光饱和。其中,光饱和的原因有两种:1)发光中心的数量有限,随着激发光子数的增加,没有多余的发光中心吸收更多的入射光子;2)发光中心的衰减时间长,间接导致发光中心的饱和。例如相比于寿命较长的 $\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ 发光中心的衰减时间较短(20~60 ns), $\text{Ce}^{3+}$ 通常在更高的功率密度下才会发生发光饱和<sup>[6]</sup>。而热饱和机理较为复杂,一般可从产热、散热及耐热三方面解释,分别阐述如下。

产热与吸收率、内量子效率及斯托克斯位移有关,其定量关系如式(1)所示<sup>[7]</sup>:

$$\text{GH} = A \cdot P_{\text{in}} \left( 1 - \frac{\text{IQE} \cdot \lambda_{\text{ex}}}{\lambda_{\text{em}}} \right) \quad (1)$$

其中,GH为产热, $A$ 为吸收率, $P_{\text{in}}$ 为入射激光功率,IQE为内量子效率, $\lambda_{\text{ex}}$ 表示激发波长, $\lambda_{\text{em}}$ 为发射波长。

从式(1)可知,在入射激光功率保持不变的情况下,吸收率越高,内量子效率越低,斯托克斯位移(激发和发射波长的差值)越大,则产热越多,发光饱和阈值越低。具体来说:1)吸收率随发光中心浓度增大而升高。以 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce)荧光陶瓷为例,随着 $\text{Ce}^{3+}$ 浓度增大,吸收率升高,产热增加,导致发光饱和阈值降低<sup>[8]</sup>。2)提高内量子效率可减少

无辐射跃迁过程的产热。需要指出的是, 量子效率越低, 产热越高, 则材料温度越高, 温度升高又进一步降低量子效率, 由此引发恶性循环。内量子效率与荧光材料的晶体结构、发光中心浓度及种类等本征特性有关。以  $\text{Gd}_3\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:\text{Ce}$ (GAGG) 荧光陶瓷为例, 随着  $\text{Ga}^{3+}$  浓度增大, 晶格占位发生改变, 内量子效率下降, 产热增多<sup>[8]</sup>。3) 小斯托克斯位移可以降低波长转换过程的产热。这意味着发射波长较短的荧光陶瓷一般具有较少的产热和相对较高的发光饱和阈值, 例如绿色  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (LuAG:Ce)、黄色 YAG:Ce 和红色  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$  荧光陶瓷的发射波长分别约为 520、540 和 650 nm, 对应的发光饱和阈值分别为 49、31.94 以及  $1.5 \text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$ <sup>[6,8]</sup>。

散热与热导率、热管理及几何结构有关。具体来说: 1) 荧光材料热导率越高, 散热越好。YAG:Ce 的热导率约为  $9\sim 14 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 通过引入较高热导率的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $32\sim 35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 制备出  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG:Ce 复相荧光陶瓷, 可以改善散热效果, 从而提高发光饱和阈值<sup>[9-12]</sup>。2) 有效的热管理可以提高散热。例如: 将荧光陶瓷与高热导的 Al 基板组合利用热传导来散热<sup>[13-14]</sup>, 或采用旋转荧光色轮来促进散热<sup>[14]</sup>。3) 几何结构对散热的影响较复杂。一方面, 荧光材料的吸收率随样品厚度的增加而增大, 产热随之增加; 另一方面, 激光光斑的温度分布曲线随厚度的增加而展宽, 有利于散热<sup>[8]</sup>。

耐热与荧光材料的热猝灭直接相关, 而热猝灭又受材料热激活能及掺杂元素的影响。热激活能  $\Delta E$  是指激发态和基态位形曲线的交叉点与激发态最低能级之间的能量差, 热激活能越高, 荧光材料的热猝灭越小, 耐热性越佳。Xu 等<sup>[8]</sup>的研究表明, 采用 Lu 取代 Y 可以降低 YAG 的热猝灭, 提高其耐热性, 进而提高材料的发光饱和阈值, 而采用 Gd 取代 Y 则产生相反的结果。

## 1.2 光提取效率和一致性

激光是一种具有比 LED 功率密度更高的点光源, 因此 LD 照明需要更有效的散射中心来增加光的吸收, 使蓝色激光束均匀化<sup>[14]</sup>。散射中心对提高光的吸收和提取效率、均匀混合泵入光和转换光以及限制光斑直径实现高亮度照明具有重要作用<sup>[3]</sup>。未经散射和转化的入射蓝光会直接穿过荧光材料造成“黄环效应”(Yellow Ring Effect), 影响出光一致性<sup>[15]</sup>。提高光提取效率和一致性的关键在于提高荧光材料对光的散射, 常见方法有引入气孔<sup>[14,16]</sup>、引入不发光的第二相<sup>[17-18]</sup>、表面粗糙化<sup>[19-20]</sup>及表面修饰<sup>[21-22]</sup>等。

Zhang 等<sup>[16]</sup>采用不同烧结温度制备了不同气孔

率的 LuAG:Ce 荧光陶瓷, 并研究了气孔率对荧光陶瓷发光性能的影响。研究表明, 经  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$  烧结后含 2.88% 气孔率的荧光陶瓷, 发光强度最高, 在 450 nm 蓝光照射下的光通量随入射光功率密度增大而线性增大, 流明效率达  $200 \text{ lm/W}$ , 在动态和静态模式下的转换效率分别高达 50.2% 和 44.4%, 这表明引入适量气孔有利于提升发光性能。Zheng 等<sup>[14]</sup>采用造孔剂方法制备了气孔尺寸约  $2 \mu\text{m}$ 、体积分数 8.0%~24.6% 的 YAG:Ce 荧光陶瓷。研究发现通过气孔可调控荧光陶瓷的散射性能, 有助于限制光斑直径、提高亮度、降低光束发散度, 最终获得了超高亮度和一致性的白光, 提高了光提取效率。这似乎颠覆了人们对荧光陶瓷的传统认知, 即荧光陶瓷应是透明或半透明的。Zheng 等制备的含有体积分数 15% 气孔的 YAG:Ce 荧光陶瓷是不透明的, 但却获得了 7199 lm 的超高光通量, 高于目前已报道的所有 YAG:Ce 荧光陶瓷。由此可见, 在激光照明用荧光陶瓷中引入合适的气孔来提高光散射, 进而提高其发光性能的效果十分显著。

与引入气孔类似, 通过引入不发光的第二相也可以提高荧光陶瓷的散射, 这是由于引入第二相作为散射中心改变了激发光在陶瓷中的传播路径, 从而提高了光提取效率<sup>[23-24]</sup>。例如, Liu 等<sup>[18]</sup>制备了性能优异的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -GdYAG:Ce 复相荧光陶瓷, 得益于  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  第二相粒子对光的散射, 改变了光线传播路径, 增加了荧光陶瓷对蓝光的吸收和对黄光的提取, 其示意图如图 1 所示。除此之外, 更多的研究则是添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为基质来提高荧光陶瓷的光提取效率<sup>[10-12]</sup>。

Wagner 和 Sun 等<sup>[19-20]</sup>研究了荧光陶瓷表面粗糙度对发光性能的影响, 发现粗糙表面有利于减弱“全内反射效应”, 从而提高其光提取效率。Sun 等<sup>[19]</sup>通过机械研磨处理制备了具有不同表面粗糙度的 YAG:Ce 荧光陶瓷, 由于全反射效应在粗糙表面作

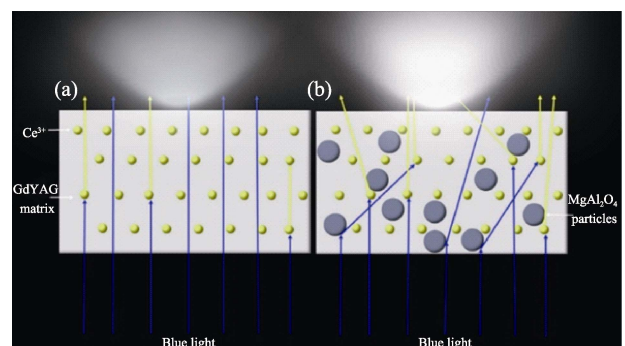


图 1 单相陶瓷(a)和复相陶瓷(b)的光传播和转化示意图<sup>[18]</sup>  
Fig. 1 Schematic of light conversion and propagation in monolithic (a) and composite (b) ceramics<sup>[18]</sup>

用下减弱,这使得更多的转换黄光可以透过陶瓷表面,通过控制陶瓷的厚度和表面粗糙度,显著提高了光提取效率和转换效率,最终获得流明效率为 85.57 lm/W,色温为 4358 K 的荧光陶瓷。Wagner 等<sup>[20]</sup>通过砂纸打磨处理制备出表面粗糙度  $R_a$  在 30~1570 nm 范围变化的 YAG:Ce 荧光陶瓷,发光强度和外量子效率随  $R_a$  的增大分别增大了 60%和 100%。

通过在荧光陶瓷表面制备二维光子晶体等表面修饰技术也可以提高荧光陶瓷的光提取效率和光一致性。例如, Park 等<sup>[21]</sup>通过在 YAG:Ce 荧光陶瓷表面制备纳米孔状结构的  $\text{SiN}_x$  二维光子晶体涂层,将蓝光吸收率和黄光提取效率分别提高了 34%和 29%,使荧光陶瓷发射强度提高了 72%,流明效率提高了 55%(44.2 → 68.8 lm/W)。随后,该研究团队<sup>[22]</sup>通过在 YAG:Ce 荧光陶瓷表面制备纳米碗状结构的  $\text{TiO}_2$  二维光子晶体涂层,进一步将荧光陶瓷的流明效率提高了 54%,达到 119 lm/W。然而,荧光陶瓷表面修饰的工艺非常复杂,包括薄膜沉积、光刻掩模、自组装、硬掩模沉积和干蚀刻或湿蚀刻等过程,这极大制约了该方法的实际应用<sup>[19]</sup>。

### 1.3 显色指数

目前大功率固态照明用荧光陶瓷普遍存在的难题之一是显色指数偏低,这主要是因为荧光陶瓷往往缺少长波段的红色成分。LD 比 LED 的发射峰更加尖锐,半峰全宽更窄( $\text{LD} \approx 1 \text{ nm}$ ,  $\text{LED} \approx 20 \text{ nm}$ ),因此激光照明的显色指数往往更低(约 60)<sup>[3]</sup>。通过调控基质化学成分<sup>[25-27]</sup>、改变发光中心种类<sup>[28-31]</sup>、复合红色荧光材料<sup>[32-35]</sup>等方法来优化荧光陶瓷的发射峰位和半峰全宽,进而提高显色指数,成为近年来荧光陶瓷材料研究的重点方向之一。具体研究进展将在第 2 部分详细阐述。

### 1.4 机械性能

对于大功率固态照明尤其是激光照明用荧光陶瓷而言,在使用过程中长时间经受高能光束的照射,产生巨大的热应力,致使荧光材料容易开裂或损坏,因此良好的机械性能对于提高照明器件的稳定性和使用寿命至关重要。目前有关荧光陶瓷机械性能研究的报道并不多<sup>[12,36-37]</sup>。为提高照明器件在实际使用过程中的稳定性和寿命,荧光陶瓷应具有高强度、高断裂韧性及良好的抗热震性能。

## 2 大功率固态照明用荧光陶瓷的材料体系

近年来,研究人员在大功率固态照明用荧光陶

瓷领域开展了卓有成效的研究,涉及的材料体系主要包括氧化物荧光陶瓷(钇铝石榴石体系)和氮(氧)化物荧光陶瓷两大类,具体研究进展综述如下。

### 2.1 氧化物荧光陶瓷

YAG:Ce 是目前技术最成熟、应用最广泛、价格最低廉的荧光粉材料体系,YAG:Ce 荧光粉和蓝光 LED 芯片的组合也是目前最普遍采用的白光实现方式。YAG 钇铝石榴石结构属于典型的立方晶系,没有双折射效应,所以,理论上可以制成高透过率的透明陶瓷。科研人员以 YAG:Ce 荧光粉为原料来烧结制备 YAG:Ce 荧光陶瓷<sup>[38-39]</sup>,得到的材料往往存在光提取效率、热导率和显色指数较低以及色温偏高等缺点<sup>[26,40]</sup>。目前,多采用以下四种方法来解决上述问题:通过引入不发光第二相来解决光提取效率和热导率偏低问题,通过调整基质化学组成、发光中心种类或复合红色荧光材料等方式来解决显色指数和色温方面的问题。具体研究进展分述如下。

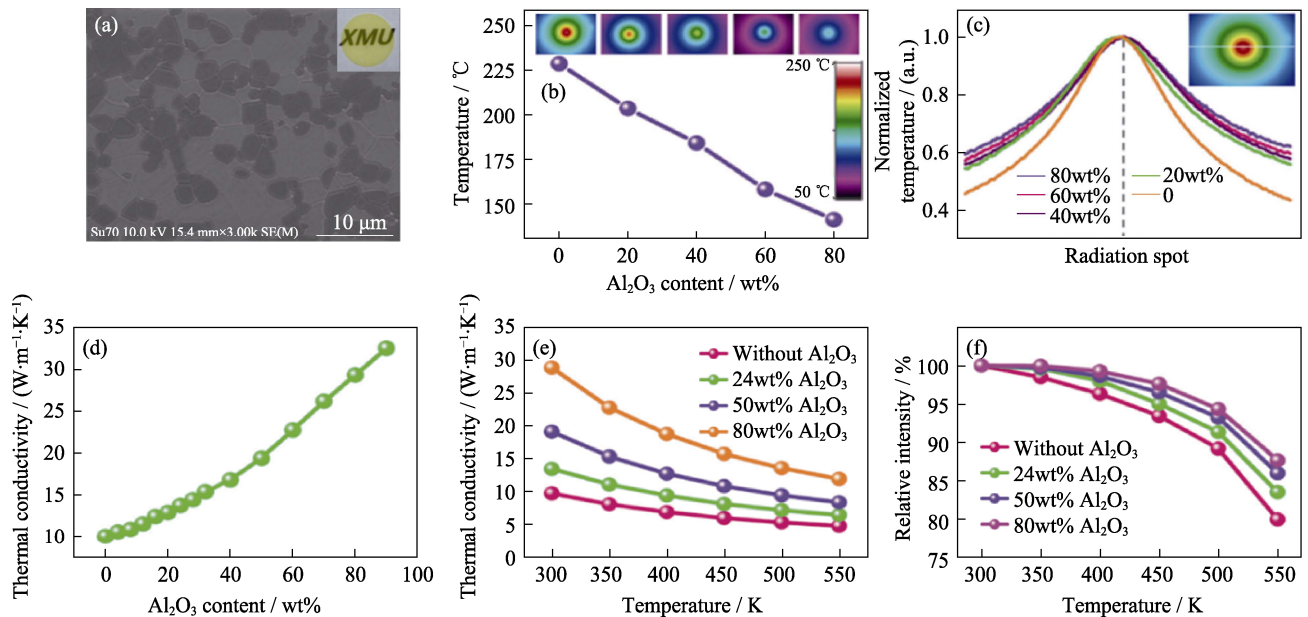
#### 2.1.1 引入不发光第二相

引入不发光第二相的目的一般是为了提高光提取效率和(或)热导率,其中引入不发光第二相提高光提取效率的机理上文已讨论(1.2 节,图 1)。而通过引入高热导基质来提高热导率的主要理论基础是双组分麦克斯韦-加内特模型(Two-component Maxwell Garnett Model),如式(2)所示:

$$K_{\text{eff}} = K_1 \frac{K_2(1+2V) - K_1(2V-2)}{K_1(2+V) + K_2(1-V)} \quad (2)$$

其中  $K_{\text{eff}}$ 、 $K_1$  和  $K_2$  分别指复相陶瓷、连续相和分散相的热导率, $V$  指分散相的体积分数<sup>[41]</sup>。

对于钇铝石榴石体系荧光陶瓷来说,最常见的基质材料为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,这是由于: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3$  热导率( $32\sim 35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )高于 YAG( $9\sim 14 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ); 2) $\text{Al}_2\text{O}_3$  热膨胀系数( $8.4\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )与 YAG( $8.0\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )相近; 3) $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 YAG 之间不发生化学反应,化学相容性好; 4) $\text{Al}_2\text{O}_3$  禁带宽度为 7~8 eV,本征吸收位于远紫外区域,不会对 YAG:Ce<sup>3+</sup> 荧光材料在可见光区的吸收产生影响; 5)尽管  $\text{Al}_2\text{O}_3$  属于六方晶系,存在双折射效应,但仍可制备成半透明陶瓷,且烧结温度较低; 6) $\text{Al}_2\text{O}_3$  成本较低<sup>[10]</sup>。因此, $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG:Ce 复相荧光陶瓷成为目前研究最广泛和最深入的大功率固态照明用荧光陶瓷材料<sup>[9-12]</sup>。例如, Wang 等<sup>[11]</sup>制备了可用于高亮度激光照明透射模式的“热自我管理” $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG:Ce 复相荧光陶瓷,即通过引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  提高热导率从而避免安装散热片。如图 2 所示,复相荧光陶瓷具有致密的显微结构,热导率最高达  $32.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (图 2(d))。热导率虽然随温度升高逐

图 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG:Ce 复相荧光陶瓷<sup>[11]</sup>Fig. 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG:Ce composite phosphor ceramics<sup>[11]</sup>

- (a) SEM image of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG:Ce composite ceramics; (b) Laser irradiation spot temperature of the ceramics varies with different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents; (c) Temperature distribution curves; (d) Thermal conductivity as a function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content; (e) Thermal conductivity as a function of the temperature; (f) Temperature-dependent integrated emission intensity of the composite ceramics
- Colorful figures are available on website

渐下降(图 2(e)), 但在 500 K 的发光强度仍能保持室温的 90%以上(图 2(f)); 随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加, 激光辐照光斑的温度逐渐降低(图 2(b)), 且温度梯度逐渐减小(图 2(c)), 非常利于散热; 通过调控 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量及样品厚度, 在 20.1 W·mm<sup>-2</sup> 的功率密度下获得了光通量为 1367 lm、流明效率为 135.32 lm/W、亮度为 982 Mcd·m<sup>-2</sup> 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG:Ce 复相荧光陶瓷。

除 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外, 部分研究还引入了 CaF<sub>2</sub>、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA)等作为基质材料<sup>[17-18,42]</sup>。例如, Huang 等<sup>[17]</sup>以水热合成的 HA 介孔纳米棒和 YAG:Ce 荧光粉为原料, 采用 SPS 烧结工艺在较低温度下(850 °C)制备了外量子效率为原始荧光粉 90%以上的 HA-YAG:Ce 复相荧光陶瓷; 在 SPS 高压下, HA 产生明显的取向生长, 形成纳米波片机制, 消除了双折射的影响; 通过晶粒尺寸调控和纳米波片结构设计, 巧妙利用瑞利散射进一步提高了蓝光转换效率, 从而获得了发光效率达 170 lm/W 的透射式 WLED 器件。Gu 等<sup>[42]</sup>采用热压烧结工艺在较低温度下(700 °C)制备出 CaF<sub>2</sub>-YAG:Ce 复相荧光陶瓷; 引入 CaF<sub>2</sub> 提高了光提取效率, 内量子效率达 83.2%, 具有较低的热猝灭特性(150 °C 下发光强度仅损失 9%); 相应 WLEDs 器件的光通量达到 359.7 lm。

### 2.1.2 调整基质化学组成

Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(YAG)属于立方晶系, 空间群为 Ia $\bar{3}$ d, 分子式可以写为 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, 其中, A、B、C 代表

三个不同的格位。Y<sup>3+</sup>离子处于 A 格位, 与周围的八个 O<sup>2-</sup>离子组成十二面体; B 和 C 的位置被 Al<sup>3+</sup>离子所占据, 分别与周围的六个和四个 O<sup>2-</sup>离子构成八面体和四面体<sup>[43-44]</sup>。对于大部分石榴石体系荧光陶瓷来说, 发光中心一般选择 Ce<sup>3+</sup>, 当 Ce<sup>3+</sup>的晶体场受到晶体结构变化的影响时, 其发光性能也会由于晶体场劈裂效应(Crystal-field Splitting)而发生变化<sup>[25-26]</sup>。一般情况下, 离子在十二面体位置上(A 格位)的直径增大或八面体位置上(B 格位)的直径减小都会导致晶体场强增大, 发射光谱红移, 从而提高显色指数和降低相关色温<sup>[25,44]</sup>。如表 1 所示, 目前已报道的石榴石体系荧光陶瓷中, 取代 YAG:Ce 中十二面体位置(A 格位)Y<sup>3+</sup>的离子种类有 Tb<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>、Lu<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Sc<sup>3+</sup>等, 取代八面体位置(B 格位)Al<sup>3+</sup>的离子种类有 Ga<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Sc<sup>3+</sup>等, 取代四面体位置(C 格位)Al<sup>3+</sup>的离子种类有 Si<sup>4+</sup>等<sup>[25-27]</sup>。占据十二面体位置的 Gd<sup>3+</sup>和 Tb<sup>3+</sup>的离子半径大于 Y<sup>3+</sup>, 因此在 YAG 中掺杂 Gd<sup>3+</sup>或 Tb<sup>3+</sup>会引起晶体场强增大、光谱红移, 且 Gd<sup>3+</sup>半径大于 Tb<sup>3+</sup>, 掺杂 Gd<sup>3+</sup>引起的光谱红移更显著。有趣的是, 八面体位置上的 Mg<sup>2+</sup>半径大于 Al<sup>3+</sup>, 采用 Mg<sup>2+</sup>取代 Al<sup>3+</sup>理应引起光谱蓝移, 但 Mg-Si 共掺却引起光谱红移。Tian 等<sup>[27]</sup>采用位形坐标曲线分析了 Y<sub>3</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>5-2x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>12</sub>:Ce(YMASG:Ce)荧光陶瓷红移的主要原因是斯托克斯位移增大。可以认为, 石榴石体系荧光陶瓷中的 Mg-Si 共掺杂会同时影响晶体场劈裂和斯托克斯位移, 且两

表 1 石榴石体系荧光陶瓷不同格位掺杂离子及离子半径汇总表

Table 1 Doping ions and ionic radii of garnet phosphor ceramics at different lattice positions

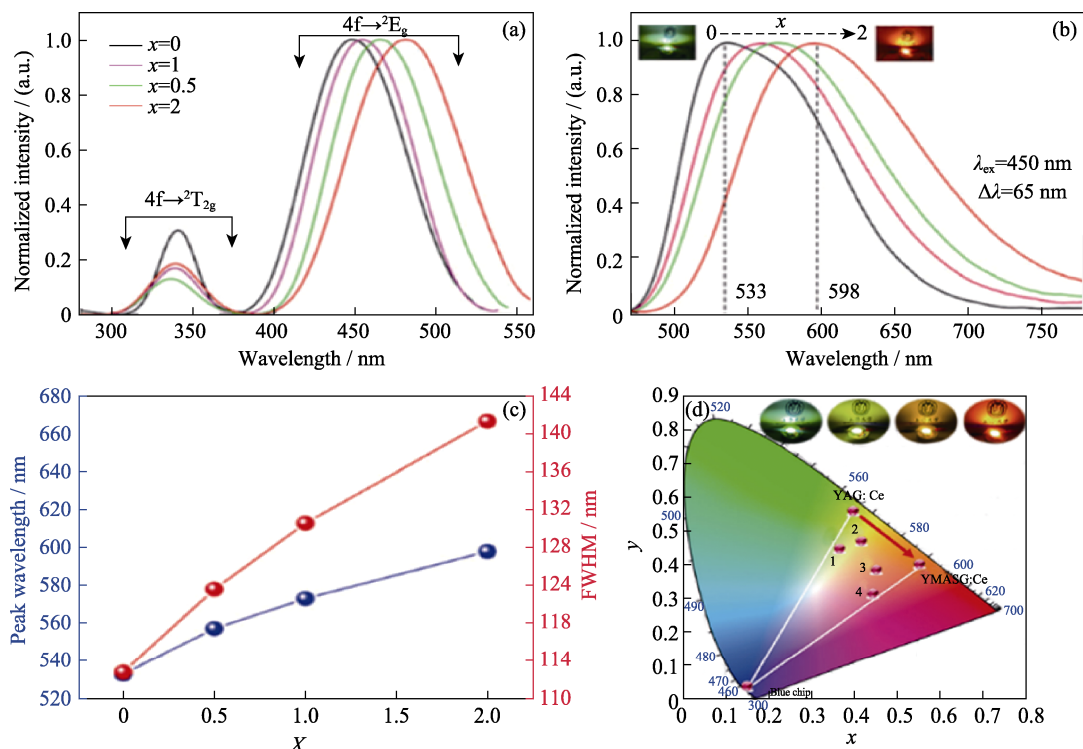
Doped ions	Ion radius/nm	Occupied lattice	Ref.
Y <sup>3+</sup>	0.1019	A	[38]
Gd <sup>3+</sup>	0.1053	A	[26]
Tb <sup>3+</sup>	0.104	A	[45]
Lu <sup>3+</sup>	0.0977	A	[46]
Mg <sup>2+</sup>	0.089	A	[27]
Sc <sup>3+</sup>	0.087	A	[43]
Al <sup>3+</sup>	0.0535	B	[38]
Sc <sup>3+</sup>	0.0745	B	[43]
Mg <sup>2+</sup>	0.072	B	[44]
Ga <sup>3+</sup>	0.062	B	[26]
Al <sup>3+</sup>	0.039	C	[38]
Si <sup>4+</sup>	0.026	C	[44]

Note: A stands for dodecahedron, B for octahedron and C for tetrahedron

者的影响趋势恰好相反, 斯托克斯位移增大导致的光谱红移占主导作用, 因此晶体场劈裂减小导致的光谱蓝移现象被掩盖。

调整石榴石体系荧光陶瓷的化学组成, 主要是为了通过增加晶体场劈裂效应或者增大斯托克斯位移来使光谱红移, 从而提高荧光陶瓷的显色指数, 降低相关色温。例如, Liu 等<sup>[47]</sup>制备了 GAGG: Ce 荧

光陶瓷, 引入 Gd<sup>3+</sup>使发射光谱红移, 因此采用该荧光陶瓷封装的 COB(Chips on Board)器件发出了相关色温低于 2800 K 的暖白光, 具有高达 2100 lm 的光通量, 388 lm/W 的流明效率为目前已报道的大功率 LED 照明器件的最高值。Chen 等<sup>[25]</sup>制备了性能优异的(Tb,Gd)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> (TGAG: Ce)荧光陶瓷, 通过引入 Gd<sup>3+</sup>取代十二面体位置的 Tb<sup>3+</sup>, 使晶体场强度进一步增大, 光谱进一步红移, 进而提高显色指数, 降低相关色温; 随着 Gd<sup>3+</sup>掺杂量的增加, 发射峰位从 550 nm 红移至 570 nm, 发光强度也大大增加, 最终制备出相关色温 3681 K、显色指数 74.7 的暖白光固态照明器件。Du 等<sup>[44]</sup>通过在 YAG:Ce 荧光陶瓷中共掺杂 Mg<sup>2+</sup>和 Si<sup>4+</sup>, 增大了 Ce<sup>3+</sup>的 5d 态能级晶体场劈裂程度, 使发射光谱发生较大红移, 制备出性能优异的 YMASG: Ce 荧光陶瓷; 如图 3 所示, 随着 Mg-Si 共掺杂含量提高(x=0→2), YMASG: Ce 荧光陶瓷的发射峰位从 533 nm 红移至 598 nm(图 3(b)), 半峰全宽从 115 nm 扩大到 143 nm (图 3(c)); 发射峰位的红移和半峰全宽的增大都有利于提高固态照明器件的显色指数, 色坐标向红色区域位移也证实了 Mg-Si 共掺杂可以有效降低色温(图 3(d)); 和商用蓝色 LED 芯片封装后, 最终制备出相关色温 3762 K 的暖白光 LED 器件。最近, Yao 等<sup>[5]</sup>利用真空烧结制备了 YAG:Ce 荧光陶瓷, 通过引入

图 3 YMASG:Ce 荧光陶瓷<sup>[44]</sup>Fig. 3 YMASG:Ce phosphor ceramics<sup>[44]</sup>

(a) PLE spectra; (b) PL spectra; (c) Peak wavelength and FWHM; (d) Chromaticity color coordinates  
Colorful figures are available on website

纳米 MgO 和 SiO<sub>2</sub> 并结合氧化处理消除了氧空位, 使流明效率从 106 lm/W 提高到 223 lm/W, 达到了目前已报道的 LD 照明器件的最高值, 优化后的荧光陶瓷的显色指数和相关色温分别为 73 和 7293 K。

### 2.1.3 调整发光中心种类

石榴石体系荧光陶瓷最常见的发光中心是 Ce<sup>3+</sup>, 主要基于以下考虑: 1) 按照选择定则, 4f<sup>n</sup>→4f<sup>n-1</sup>5d<sup>1</sup> 跃迁是允许的, 这决定其具有高振子强度的特性 (强的吸收和发射); 2) Ce<sup>3+</sup> 离子的 5d 能级暴露在晶体场中, 极易受局域配位环境的影响, 通过改变基质或者晶格结构可对其吸收和发射光谱产生较大的影响, 具有可设计与调控的特点; 3) 20~60 ns 的衰减时间大大减弱了光饱和现象。YAG:Ce 是典型的黄色荧光陶瓷, 除了上文述及的通过调整基质化学成分可以使发射光谱红移外, 还可以通过掺杂或者共掺杂其他发光中心来引入红光成分, 从而提高显色指数和降低相关色温。目前, 已报道的石榴石体系荧光陶瓷的发光中心主要包括: Ce<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>、Ce<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup>等<sup>[28-31]</sup>。例如, Ao 等<sup>[28]</sup>制备了 YAG:Ce<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>/Si<sup>4+</sup> 荧光陶瓷, 随 Mn<sup>2+</sup>-Si<sup>4+</sup> 掺杂量的增加, 显色指数逐渐提高 (61.8→82.5), 相关色温也随之降低 (5196 K→3870 K), 但是流明效率却大幅降低 (115.08 lm/W→14.00 lm/W)。Feng 等<sup>[29]</sup>制备了 YAG:Ce<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> 荧光陶瓷, 如图 4 所示, 当 Ce<sup>3+</sup> 和 Pr<sup>3+</sup> 共掺杂时, 可以增加橘红色波段光的发射; 当 Ce<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 共掺杂时, 可以增加深红色波段

光的发射; 当 Ce<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 共掺杂时, 荧光陶瓷同时包含 530、609 和 689 nm 等发射峰, 获得了 500~750 nm 的超宽发射光谱范围, 这得益于 Ce<sup>3+</sup>→Pr<sup>3+</sup> 以及 Ce<sup>3+</sup>→Cr<sup>3+</sup> 之间能量跃迁过程。有效补充的红光成分, 使最终发光器件的显色指数高达 78。

### 2.1.4 复合红色荧光材料

对于黄色/绿色石榴石体系荧光陶瓷而言, 提高显色指数和降低相关色温的更为直接的方法是复合红色荧光材料。根据不同的复合方式, 可分为均匀复合、层状复合和薄膜复合三种类型<sup>[32-35,48-50]</sup>。

均匀复合型荧光陶瓷是指把黄色荧光粉 (如 YAG:Ce<sup>3+</sup>) 或绿色荧光粉 (如 LuAG:Ce<sup>3+</sup>) 与红色荧光粉 (如 CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>、K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> 等) 均匀混合后制备出的复相荧光陶瓷。例如, Krasnoshchoka 等<sup>[48]</sup>将 LuAG:Ce<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>2+</sup> 掺杂的氮化物红粉均匀混合制备出激光照明用复相荧光陶瓷, 其在高输入功率下, 色坐标发生了显著变化, 且发射光谱红移, 最终获得了转换效率 140.8 lm/W、显色指数 89.4 的复相荧光陶瓷。该方法的局限性在于不同种类的荧光粉在高温下容易发生界面反应乃至化学反应, 使荧光粉结构遭到破坏进而影响材料的发光性能。

层状复合型荧光陶瓷是指把黄色或绿色荧光粉以及红色荧光粉分别堆积成不同的层, 从而制备出双层或多层复相荧光陶瓷。例如, Bicanic 等<sup>[32]</sup>采用 YAG:Ce<sup>3+</sup> 和 K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> 制备了双层复相荧光陶瓷, 并建立了多荧光粉颜色校正分析模型, 计算材料的散射和发光饱和。Yi 等<sup>[50]</sup>采用 YAG:Ce 和 YAG:Ce/Cr

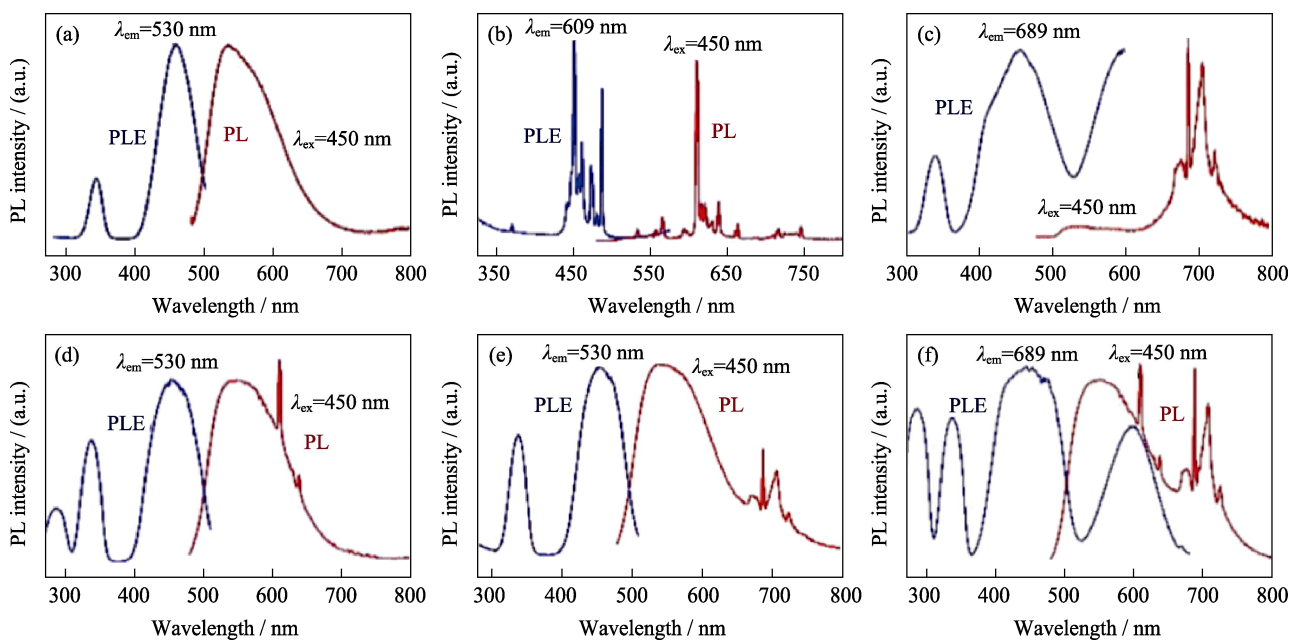


图 4 YAG:Ce<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> 荧光陶瓷的激发和发射光谱<sup>[29]</sup>

Fig. 4 PL and PLE spectra of YAG:Ce<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> phosphor ceramics<sup>[29]</sup>

(a) YAG:Ce; (b) YAG:Pr; (c) YAG:Cr; (d) YAG:Ce,Pr; (e) YAG:Ce,Cr; (f) YAG:Ce,Pr,Cr

制备出双层复相荧光陶瓷, 获得了相关色温 4905 K、  
 流明效率 76 lm/W 的照明光源。该方法的局限性在于  
 红色荧光材料往往会再吸收绿/黄荧光材料发射的  
 绿光或者黄光, 造成流明效率下降。

薄膜复合型荧光陶瓷是指以黄色或者绿色荧光  
 陶瓷为衬底, 在上面再制备一层红色荧光薄膜(包括  
 Phosphor in Silicone (PiS)、Phosphor in Glass (PiG)、  
 Phosphor in Ceramic (PiC)及量子点薄膜等)<sup>[33-35,49]</sup>。  
 例如, Park 等<sup>[33]</sup>通过在 LuAG:Ce 绿色荧光陶瓷表面  
 复合二维 SiN<sub>x</sub> 光子晶体层以及(Sr,Ca)AlSiN<sub>3</sub>:Eu 红  
 色 PiS 薄膜制备出复合荧光陶瓷; 随着薄膜中红粉  
 含量的增加, 样品的流明效率逐渐下降, 相关色温  
 降低, 显色指数和 R9 显著提高; 其中, 流明效率的  
 下降是由于随着红光比例的增加, 人眼最为敏感的  
 绿光比例降低所致; 当薄膜中红粉质量百分比含量  
 为 7.5%时, 封装的白光 LED 器件显色指数、相关色  
 温和流明效率分别为 94、4450 K 和 71.1 lm/W。  
 Pricha 等<sup>[34]</sup>通过在 YAG:Ce 黄色荧光陶瓷表面制备  
 一层约 25 μm 的 CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu 红色 PiC 薄膜得到相

应的复合荧光陶瓷; 但由于 Si-N 和 Si-O 键的键能  
 不同, 以及不同浓度梯度引起的元素扩散, 这导致  
 两界面处容易发生化学反应, 严重影响了复合陶瓷  
 的发光性能; 为此, 他们通过等离子增强化学气相  
 沉积(PECVD)在 YAG 荧光陶瓷表面先制备一层  
 SiN<sub>x</sub> 薄膜作为表面钝化层, 然后再利用丝网印刷工  
 艺涂敷一层 CaAlSiN<sub>3</sub> 薄膜, 最后高温烧结得到复合  
 荧光陶瓷。该工艺在一定程度上抑制了两者之间的  
 界面反应, 增强了复合荧光陶瓷的发光性能。

综上, 石榴石体系荧光陶瓷降低相关色温和提  
 高显色指数的三种主要方法分别是: 调整基质化学  
 组成、调整发光中心种类和复合红色荧光材料。表 2  
 汇总了三种方法的相关研究进展。对于单纯的  
 YAG:Ce 荧光陶瓷, 尽管不同文献资料报道的实验  
 结果不完全相同, 但总体差异不大, 其发射峰位约  
 为 540 nm, 相关色温约为 5994 K, 显色指数约为  
 54.2<sup>[38-39]</sup>。由表 2 可以看出, 相比于传统 YAG:Ce  
 荧光陶瓷, 采用上述三种方法优化的石榴石体系荧  
 光陶瓷性能明显改善, 几乎全部实现了发射光谱

表 2 石榴石型荧光陶瓷提高显色指数及降低相关色温的三种方法研究进展汇总表

Table 2 Summary of three methods for improving CRI and reducing CCT of garnet type phosphor ceramics

Methods	Composition	Emission peak position/nm	CCT/K	CRI	Ref.
Adjust matrix chemical composition	GdYAG:Ce	525–554	2968–4299	64.8	[40]
	GdYAG:Ce	528–550	3688–4782	67.1	[51]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GdYAG:Ce	550*	5010	71.4	[52]
	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -GdYAG:Ce	550*	4543	70	[18]
	TbAG:Ce	556–564	4000–4900	–	[45]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TbAG:Ce	555	3580	63	[53]
	TGAG:Ce	550–570	3681	74.7	[25]
	GAGG:Ce	568–574	3000	78.9	[26]
	GAGG:Ce	570	2800	58.7	[47]
	YMASG:Ce	537–577	4384	81	[27]
	YMASG:Ce	533–598	2018–4516	–	[44]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -YMASG:Ce	552–610	4860	82.5	[54]
	Adjust the luminescence center	YAG:Ce <sup>3+</sup> /Pr <sup>3+</sup>	535, 564, 609, 637	–	66.9
YAG:Ce <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup>		534, 677, 688, etc.	–	72	[31]
YAG:Ce <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup>		530, 690, 705	4329	–	[50]
YAG:Ce <sup>3+</sup> /Pr <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup>		530, 609, 689, etc.	–	78	[29]
YAG:Ce <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>		520–590	3870–5196	82.5	[28]
YAG:Ce <sup>3+</sup> /Dy <sup>3+</sup>		496, 582, etc.	5609	–	[55]
LuAG:Dy <sup>3+</sup>	482, 583, 675, etc.	3485–3619	–	[56]	
Composite red fluorescent material	LuAG:Ce/(Sr,Ca)AlSiN <sub>3</sub> :Eu	515, 640	4450	94	[33]
	LuAG:Ce/Eu-doped nitride	565–587	5800	89.4	[48]
	YAG:Ce/Sr <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub> :Eu	610*	3952	82	[35]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -YAG:Ce/red QD	552, 634	3161–6035	80	[49]

Note: the data with “\*” refers to the value that can be roughly obtained from the PL spectrum without giving the emission peak position directly in the original text; the cell with “–” means that the relevant data cannot be found in the original text



红移、相关色温降低和显色指数提高。

## 2.2 氮(氧)化物荧光陶瓷

氮(氧)化物荧光材料兼具颜色丰富、光谱可调、转化效率高和热猝灭小等优点, 成为目前最具发展前景的荧光材料之一<sup>[57]</sup>。一方面, 氮(氧)化物荧光材料晶体结构的多样性使其发光颜色涵盖从蓝色到红色整个可见光范围; 另一方面, 由于氮和氧相比具有更小的电负性、更大的形式电荷和更高的极化率, 与氧化物相比, 氮(氧)化物的共价键性更强, 电子云膨胀和晶体场劈裂效应显著增强, 5d 能级激发能量降低, 导致光谱红移, 从而使得氮(氧)化物比氧化物更适合制备性能优异的红色荧光材料<sup>[57]</sup>。相比于石榴石体系氧化物荧光陶瓷, 氮(氧)化物荧光陶瓷的研究深度和广度均相对薄弱, 主要原因在于氮(氧)化物陶瓷具有低扩散系数、高饱和蒸气压和在高温下容易发生化学反应等缺点使其难以烧结致密, 而且装备要求高、制备工艺复杂、技术难度高<sup>[58]</sup>。截止目前, 有关的氮(氧)化物荧光陶瓷材料体系主要包括:  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 红色荧光陶瓷,  $\alpha\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$  黄色荧光陶瓷,  $\beta\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{MgAlON}:\text{Mn}^{2+}$  绿色荧光陶瓷,  $\text{MgAlON}:\text{Ce}^{3+}$  蓝色荧光陶瓷以及  $\text{AlN}:\text{Ce}^{3+}$  白色荧光陶瓷等<sup>[58-65]</sup>。相关研究进展分述如下。

$\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 是一种性能优异的代表性氮化物红色荧光粉<sup>[66]</sup>。针对汽车大灯等大功率固态照明应用需求, 荷兰飞利浦(Philips Lumileds)和德国欧司朗(Osram)等先后制备了  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$

( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 红色荧光陶瓷并和 LED 芯片封装成照明器件<sup>[63, 65]</sup>。 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  是另一种代表性的氮化物红色荧光粉<sup>[66]</sup>。与  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  相比,  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  在热稳定性、量子效率等方面具有独特优势, 不仅可广泛应用于高显色指数白光 LED 照明光源, 还可应用于广色域白光 LED 背光源<sup>[58]</sup>。2015 年, 德国西门子公司 Pricha 等<sup>[62]</sup>率先研究了  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  荧光陶瓷的烧结, 但是其致密度仅为 80%。2016 年, 本研究团队巧妙地采用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{SiO}_2$  作为双助熔剂, 通过放电等离子体烧结 (SPS) 技术制备了半透明  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  红色荧光陶瓷<sup>[6, 58]</sup>; 如图 5 所示,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{SiO}_2$  可与  $\text{CaAlSiN}_3$  发生反应生成  $\text{CaAlSiN}_3\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}$  固溶体, 不会对发光性能造成破坏, 由于  $\text{SiO}_2$  熔点较低, 可在较低温度下熔化生成液相促进致密化烧结。研究表明, 具有核( $\text{CaAlSiN}_3$ )–壳( $\text{CaAlSiN}_3\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ) 结构的红色发光荧光颗粒均匀弥散在新生成的不发光  $\text{Ca-}\alpha\text{-sialon}$  基质中, 得到的荧光陶瓷具有优异的热稳定性(热猝灭性能较荧光粉提高 15%)和热导率 ( $4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), 在 450 nm 激发光下其外量子效率达 60%(是粉体的 87%)。在蓝色辐照激光的功率密度为  $1.5 \text{ W}/\text{mm}^2$  时, 开始发生发光饱和现象, 此时的光通量和流明效率分别为 200 lm 和  $42.2 \text{ lm}/\text{W}$ 。

$\alpha\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$  黄色荧光粉和  $\beta\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$  绿色荧光粉也是性能优异的两种代表性氮(氧)化物荧光粉<sup>[67-68]</sup>。 $\text{Eu}^{2+}$  的离子半径较大, 很难得到单一的  $\alpha\text{-Sialon}$  相, 需要添加一些较小的阳离子(如  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Y}^{3+}$  或一些稀土离子等)作为稳定剂<sup>[60]</sup>。

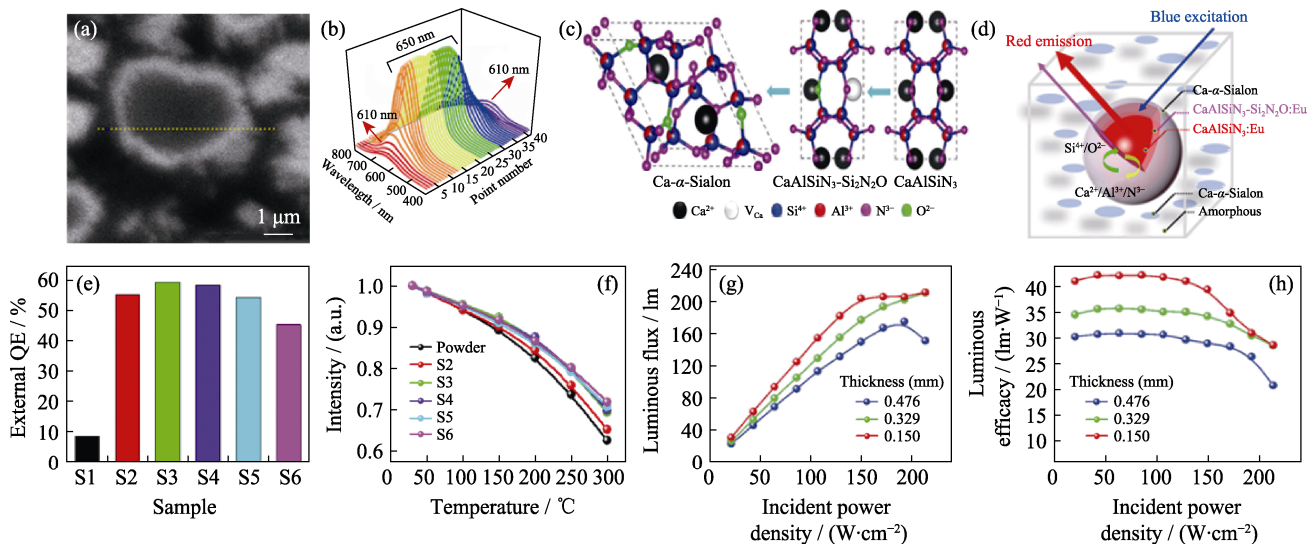


图 5  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  荧光陶瓷<sup>[6, 58]</sup>

Fig. 5  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  phosphor ceramics<sup>[6, 58]</sup>

(a) Single  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  grain CL spectral line scan; (b) CL spectra; (c) Crystal structure transition; (d) Core-shell structure schematic diagram;

(e) Quantum efficiency of samples; (f) Thermal stability of samples with different  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{SiO}_2$  contents;

(g) Influence of incident power density on luminous flux; (h) Luminous efficiency of samples

Colorful figures are available on website

韩国鲜文大学 Joshi 等<sup>[59-60]</sup>开展了 Sialon 荧光陶瓷的深入研究; 采用热压烧结法制备出 Mg- $\alpha$ -Sialon:Eu 透明黄色荧光陶瓷, 在 350~450 nm 紫外-蓝光激发下的发射波长为 570 nm, 流明效率最高可达 88.59 lm/W<sup>[60]</sup>; 此外还研究了 Eu<sup>2+</sup>/Gd<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> 掺杂及共掺杂 Sialon 荧光陶瓷, 通过 Gd<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup> 共掺杂可提高  $\alpha$ -Sialon 相含量, 并提高荧光陶瓷的透明度, 通过 Pr<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup> 共掺杂则使发射光谱在红色波段显示出肩峰; 所制备的  $\beta$ -Sialon:Eu 绿色荧光陶瓷在蓝光激发下发射 552 nm 的绿色光, 流明效率最高达 58.78 lm/W, 相关色温为 5097 K<sup>[59]</sup>。

被研究的氮(氧)化物荧光陶瓷还有 MgAlON:Ce<sup>3+</sup> 蓝色荧光陶瓷、MgAlON:Mn<sup>2+</sup> 绿色荧光陶瓷和 AlN:Ce<sup>3+</sup> 白色荧光陶瓷。Liu 等<sup>[36]</sup>采用无压烧结制备了 MgAlON:Ce<sup>3+</sup> 蓝色荧光陶瓷, 在 320 nm 的紫外光激发下, 荧光陶瓷发射 410 nm 的蓝光; 当 Ce<sup>3+</sup> 原子掺杂浓度为 0.01% 时, 荧光陶瓷保持较高的透过率, 维氏硬度 13.7 GPa, 内量子效率 42%; 当 Ce<sup>3+</sup> 原子掺杂浓度高于 0.01% 时, 因形成第二相而严重影响荧光陶瓷的透过率、机械性能和热稳定性。Li 等<sup>[61]</sup>采用无压烧结结合热等静压处理(HIP)制备出 MgAlON:Mn<sup>2+</sup> 绿色荧光陶瓷, 研究表明 Mn<sup>2+</sup> 占据了 MgAlON 尖晶石晶格的四面体位置; 由于 Mn<sup>2+</sup> 的 <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub> 能级跃迁, 荧光陶瓷在 445 nm 蓝光激发下发射出 513 nm 绿光, 内量子效率 47%, 具有良好的热稳定性。Wieg 等<sup>[64]</sup>采用电流活化压力辅助致密化(CAPAD)方法制备出 AlN:Ce<sup>3+</sup> 白色荧光陶瓷, 在 375 nm 紫外光激发下其发射光谱覆盖了几乎整个可见光范围, 因此不需颜色混合即可直接获得白光; 光致发光是源于 AlN 的本征缺陷及 Ce<sup>3+</sup> 的电子跃迁, 可通过改变 Ce<sup>3+</sup> 浓度和工艺参数(如 CAPAD 温度)来调节发光强度; 样品的最佳发光非常接近太阳光, 色坐标为(x=0.3547, y=0.3810), 相关色温为 4776 K。

### 3 未来发展方向

针对大功率固态照明的应用需求, 尚需进一步提高荧光陶瓷材料的热稳定性、光提取效率以及显色指数等性能, 基于此, 本综述对大功率固态照明用荧光陶瓷材料未来的发展方向进行如下几点展望。

#### 3.1 提高光提取效率

不同于普通 LED 照明, 激光是一种高度聚焦的点光源, 在激光照明中需要通过提高光提取效率来解决“黄环效应”(Yellow Ring Effect)。本文已经详细

分析了提高大功率固态照明用荧光陶瓷光提取效率的几种方法, 主要包括引入不发光第二相、引入气孔、表面粗糙化和表面修饰等。其中, 最具有普适性的方法是通过引入不发光第二相来改变激发光在材料中的传播路径, 从而提高荧光陶瓷的光提取效率。但需要指出的是, 对于透射模式的封装器件, 为保证复相荧光陶瓷具有较高的透过率, 所引入的第二相应为透明或半透明陶瓷, 在蓝光波段应具有高透过率(即几乎不吸收蓝光), 且要与荧光粉的折射率相匹配。对于最常用的 YAG:Ce 荧光陶瓷( $n=1.84$ ) 搭配蓝光 LED 芯片的封装模式, 按照上述原则可选择第二相材料包含在图 6 中的阴影区域内, 主要包括 AlN、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 和羟基磷灰石<sup>[17]</sup>。同时, 提高光提取效率必将增加产热, 这在一定程度上会影响热稳定性, 因此需要平衡好二者之间的关系。

#### 3.2 提高显色指数

由于缺少红光成分, 目前大功率固态照明用荧光陶瓷材料的显色指数普遍较低。本文分析讨论了提高大功率固态照明用荧光陶瓷显色指数的三种方法, 分别是调整基质化学组成、调整发光中心种类和复合红色荧光材料等。尽管这些方法可在一定程度上提高荧光陶瓷的显色指数, 但前两种方法补充的红光成分有限, 并且通过调整基质化学组成或发光中心必然引起不同程度的晶格畸变, 往往会引起流明效率和透明度一定程度降低; 而对于复合红色荧光材料而言, 引入的红色荧光材料通常会再吸收绿/黄色荧光材料发射的绿/黄光, 也会造成流明效率的降低。因此, 设计、开发性能优异的新型红色荧光陶瓷至关重要。但截止目前, 已报道的红色荧光陶瓷种类非常有限, 主要有 Eu<sup>2+</sup> 掺杂氮化物荧光陶瓷和 Mn<sup>4+</sup> 掺杂石榴石体系荧光陶瓷两类, 其性能都有待进一步提高。相比于 LuAG:Mn<sup>4+</sup>

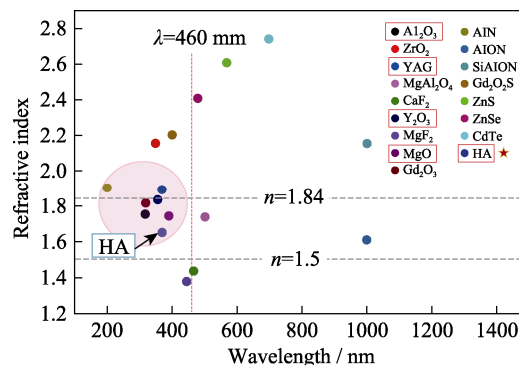


图 6 常见透明陶瓷的透光区域和折射率<sup>[17]</sup>

Fig. 6 Light-transmitting area and refractive index of common transparent ceramics<sup>[17]</sup>

Colorful figures are available on website

红色荧光陶瓷,  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  红色荧光陶瓷的性能更加优异, 但氮化物低扩散系数和高饱和蒸气压的特性使高致密氮化物荧光陶瓷的制备非常困难。因此, 制备性能优异的大功率固态照明用红色荧光陶瓷也必将未来一段时期的研究重点和难点。

### 3.3 采用新型荧光粉材料制备荧光陶瓷

截止目前, 研究人员已经对以  $\text{YAG}:\text{Ce}$  为代表的石榴石体系荧光陶瓷开展了大量卓有成效的研究, 部分成果已转入半商业化应用阶段, 大规模商业化生产和应用指日可待。然而, 受制于  $\text{YAG}:\text{Ce}$  基荧光陶瓷难以克服的低显色指数等不足, 尚难以满足高端照明的商业应用需求, 因此, 研发或采用性能优异的新型荧光粉材料制备性能优异的荧光陶瓷必将是未来大功率固态照明发展的重要方向之一。20 世纪末以来, 科研人员已经开发出成百上千种新型荧光粉, 从中优选或研发新的荧光粉材料以制备荧光陶瓷是一种重要思路。从遴选原则来看, 具有高量子效率、小的热猝灭性、尤其是属于立方晶系的荧光粉材料体系应成为关注的重点, 其中高量子效率和小的热猝灭性有利于提高荧光陶瓷的光学性能, 而立方晶系材料更容易实现透明或半透明的结构。例如, Zhang 等<sup>[69]</sup>采用高温固相反应烧结制备了  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$  尖晶石体系红色透明荧光陶瓷。虽然此前有将  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  作为第二相引入  $\text{YAG}$  基荧光粉制备复相荧光陶瓷的研究, 但还没有尖晶石体系单相荧光陶瓷的研究报道<sup>[18]</sup>。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  同为立方晶系, 均可烧结为透明陶瓷, 因此  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  体系荧光陶瓷有望像石榴石体系荧光陶瓷一样获得更加广泛的重视和研究。近期, Arredondo 等<sup>[70]</sup>制备了一种新型  $\text{Sr}_{2.53}\text{Ba}_{0.47}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$  氟化物荧光陶瓷, 这暗示了其他氟化物或氧氟化物荧光粉在大功率固态照明用荧光陶瓷领域的潜在应用前景。此外, 采用纳米级荧光粉或第二相, 特别是采用液相法合成的具有特殊显微结构的纳米级荧光粉或第二相所制备的荧光陶瓷, 在光学和机械性能方面往往优于传统的采用微米级荧光粉或第二相制备的荧光陶瓷<sup>[12,17,39]</sup>。

### 3.4 采用新型技术工艺制备荧光陶瓷

荧光陶瓷的制备工艺过程主要包括混料、过筛、干压成型、冷等静压、脱粘、烧结和加工, 也有少量通过制备浆料、流延成型等工艺制备荧光陶瓷的研究报道, 这些均属于陶瓷材料的传统制备工艺。随着材料制备新技术、新工艺的不断发展, 采用先进的新技术、新工艺制备大功率固态照明用荧光陶瓷也是一个可行的研究思路。例如, 近期 Hu 等<sup>[71]</sup>首次尝试将 3D 打印增材制造技术用于荧光陶瓷的

制备, 制备出亚毫米级圆柱形  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}:\text{Ce}$  复相荧光陶瓷, 其饱和功率密度 ( $20.7 \text{ W/mm}^2$ ) 优于采用传统工艺制备的样品; 借助 3D 打印新工艺可以通过设计和调控荧光陶瓷的显微结构使其获得优异的发光性能, 具有快速、高效、低成本、高精度控制等优点, 是制备大功率固态照明用荧光陶瓷的未来发展方向之一。

### 3.5 加强复相荧光陶瓷的研究

与  $\text{YAG}:\text{Ce}$  单相荧光陶瓷相比,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}:\text{Ce}$  复相荧光陶瓷具有更小的热猝灭性、更高的发光饱和阈值和流明效率, 这是由于引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  显著提高了荧光陶瓷的热导率从而增强了散热, 还可以作为散射中心提高光提取效率<sup>[9,11]</sup>。针对激光照明的应用需求, 引入第二相显得更为重要。激光是典型的高方向性的点光源, 光斑面积小, 光线直接穿过单相透明陶瓷会导致光提取效率较低, 而第二相作为散射中心可以改变光线的传播路径从而提高光一致性、光提取效率和流明效率。激光又是高能量光源, 激光照射的样品表面可以达到  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  以上, 这需要样品具有良好的热导率来增强散热, 而引入高热导第二相可以在很大程度上缓解这个问题, 从而提高器件的热稳定性和发光饱和阈值。目前, 已报道的荧光陶瓷的第二相局限于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CaF}_2$ 、HA 等少数化合物, 因此探索更合适的第二相来制备复相荧光陶瓷将成为未来大功率固态照明用荧光陶瓷另外一个重要的发展方向。

### 3.6 加强激光照明透射模式荧光陶瓷的研究

针对激光照明产生热量高的特点, 激光照明多采用远程封装, 主要包括反射模式和透射模式两种类型。目前报道的研究多采用反射模式, 这是由于反射模式对荧光陶瓷的透明度要求相对较低, 且荧光陶瓷可以粘贴在高导热基板上增强散热效果。但反射模式存在封装结构复杂、发光器件的体积和结构较大、光学性能的可调性难以满足不同应用场合需求等缺点<sup>[11,17]</sup>。相比之下, 透射模式对于发光器件光学性能的裁剪设计更加简便, 未来发展的潜力巨大。近期, Huang 等<sup>[17]</sup>采用所制备的  $\text{HA-YAG}:\text{Ce}$  复相荧光陶瓷, 通过透射封装模式获得了流明效率  $170 \text{ lm/W}$ 、相关色温低于  $4500 \text{ K}$  且色纯度高达 90% 的 WLED 器件。

### 3.7 加强模拟计算和实验相结合的研究

现有的研究报道基本都是实验研究的结果, 将模拟计算和实验研究有机结合也将是未来的发展趋势之一。通过模拟计算获得大功率固态照明器件的最大辐射通量、发光饱和阈值、光提取效率和一致

性、色度坐标、相关色温、显色指数等技术参数是推动大功率固态照明未来快速发展的重要途径。同时,模拟计算还将为遴选合适的发光材料及其组合以及材料设计提供重要指导。此外,开展实验结果与模拟计算的比较研究,也将有助于更加深入地揭示其它未知因素及其影响规律<sup>[3]</sup>。例如, Bicanic 等<sup>[32]</sup>针对荧光材料的散射和发光饱和问题设计开发了一个多荧光粉颜色校正分析的荧光层模型(Color Correction Analysis for Multiple Phosphors),采用该模型预测并证实了通过 YAG:Ce<sup>3+</sup>和 K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>两种荧光粉均匀混合制备出的荧光陶瓷要比层状复合结构的荧光陶瓷性能更佳,并优化了两种荧光粉的配比,这在很大程度上克服了 K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>荧光粉因荧光寿命长(4.8 ms)容易产生发光饱和的缺点。

## 4 结束语

本文探讨了大功率固态照明用荧光陶瓷的设计原则,介绍了固态照明用荧光陶瓷的材料体系及其研究进展,并展望了未来的发展方向。荧光陶瓷在综合性能方面优于荧光玻璃、荧光薄膜、荧光单晶以及量子阱,被认为是综合性能最优、最有发展前景的大功率固态照明用荧光材料。未来,荧光陶瓷材料将在汽车大灯、户外照明、激光电视、激光影院、可见光通信、激光雷达等领域得到更广泛的应用和发展。期望通过本文的报道和总结,可以吸引更多的科研人员投入到荧光陶瓷的研究之中,为大功率固态照明的蓬勃发展贡献力量。

## 参考文献:

- [1] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart. *Science*, 2005, **308**(5726): 1274–1278.
- [2] WIERER J J, TSAO J Y, SIZOV D S. Comparison between blue lasers and light-emitting diodes for future solid-state lighting. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, **7**(6): 963–993.
- [3] LI S, WANG L, HIROSAKI N, *et al.* Color conversion materials for high-brightness laser-driven solid-state lighting. *Laser & Photonics Reviews*, 2018, **12**(12): 1800173.
- [4] FAN F, TURKDOGAN S, LIU Z, *et al.* A monolithic white laser. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, **10**(9): 796–803.
- [5] YAO Q, HU P, SUN P, *et al.* YAG:Ce<sup>3+</sup> transparent ceramic phosphors brighten the next-generation laser-driven lighting. *Adv. Mater.*, 2020, **32**(19): 1907888.
- [6] LI S X, TANG D M, TIAN Z F, *et al.* New insights into the microstructure of translucent CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor ceramics for solid-state laser lighting. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(5): 1042–1051.
- [7] LENEFF A, KELSO J, ZHENG Y, *et al.* Radiance limits of ceramic phosphors under high excitation fluxes. *Proceedings of SPIE*, 2013, **8841**: 884107.
- [8] 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. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7**(37): 11449–11456.

- [9] COZZAN C, LHEUREUX G, O'DEA N, *et al.* Stable, heat-conducting phosphor composites for high-power laser lighting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**(6): 5673–5681.
- [10] LI S, ZHU Q, TANG D, *et al.* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG:Ce composite phosphor ceramic: a thermally robust and efficient color converter for solid state laser lighting. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**(37): 8648–8654.
- [11] WANG J C, TANG X Y, ZHENG P, *et al.* Thermally self-managing YAG:Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> color converters enabling high-brightness laser-driven solid state lighting in a transmissive configuration. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7**(13): 3901–3908.
- [12] MA X G, LI X Y, LI J Q, *et al.* Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics. *Nature Communications*, 2018, **9**(1): 1175.
- [13] PARK J, KIM J, KWON H. Phosphor-aluminum composite for energy recycling with high-power white lighting. *Advanced Optical Materials*, 2017, **5**(19): 1700347.
- [14] ZHENG P, LI S, WEI R, *et al.* Unique design strategy for laser-driven color converters enabling superhigh-luminance and high-directionality white light. *Laser & Photonics Reviews*, 2019, **13**(10): 14930–14940.
- [15] ZHANG L, SUN B, GU L, *et al.* Enhanced light extraction of single-surface textured YAG:Ce transparent ceramics for high power white LEDs. *Applied Surface Science*, 2018, **455**: 425–432.
- [16] ZHANG Y, HU S, WANG Z, *et al.* Pore-existing Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce ceramic phosphor: an efficient green color converter for laser light source. *Journal of Luminescence*, 2018, **197**: 331–334.
- [17] HUANG P, ZHOU B, 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. *Advanced Materials*, 2019, **32**(1): 1905951.
- [18] LIU X, QIAN X, ZHENG P, *et al.* Preparation and optical properties of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ce:GdYAG composite ceramic phosphors for white LEDs. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(15): 4965–4971.
- [19] SUN B H, ZHANG L, HUANG G C, *et al.* Surface texture induced light extraction of novel Ce:YAG ceramic tubes for outdoor lighting. *Journal of Materials Science*, 2019, **54**(1): 159–171.
- [20] WAGNER A, RATZKER B, KALABUKHOV S, *et al.* Enhanced external luminescence quantum efficiency of ceramic phosphors by surface roughening. *Journal of Luminescence*, 2019, **213**: 454–458.
- [21] PARK H K, OH J R, DO Y R. 2D SiN<sub>x</sub> photonic crystal coated Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> ceramic plate phosphor for high-power white light-emitting diodes. *Optics Express*, 2011, **19**(25): 25593–25601.
- [22] PARK H K, YOON S W, CHOI D Y, *et al.* Fabrication of wafer-scale TiO<sub>2</sub> nanobowl arrays via a scooping transfer of polystyrene nanospheres and atomic layer deposition for their application in photonic crystals. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, **1**(9): 1732–1738.
- [23] TANG Y, ZHOU S, CHEN C, *et al.* Composite phase ceramic phosphor of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce:YAG for high efficiency light emitting. *Opt. Express*, 2015, **23**(14): 17923–17928.
- [24] HU S, ZHANG Y, WANG Z, *et al.* Phase composition, microstructure and luminescent property evolutions in “light-scattering enhanced” Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> ceramic phosphors. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(9): 3268–3278.
- [25] CHEN J, TANG Y, YI X, *et al.* Fabrication of (Tb,Gd)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphor ceramics for warm white light-emitting diodes application. *Optical Materials Express*, 2019, **9**(8): 3333–3341.
- [26] LIU S, SUN P, LIU Y, *et al.* Warm white light with a high color rendering index from a single Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>GaO<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> transparent ceramic for high-power LEDs and LDs. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **11**(2): 2130–2139.
- [27] TIAN Y, TANG Y, YI X, *et al.* The analyses of structure and luminescence in (Mg<sub>y</sub>Y<sub>3-y</sub>)(Al<sub>5-y</sub>Si<sub>y</sub>)O<sub>12</sub> and Y<sub>3</sub>(Mg<sub>x</sub>Al<sub>5-2x</sub>Si<sub>x</sub>)O<sub>12</sub> ceramic phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **813**: 152236.
- [28] AO G, TANG Y, YI X, *et al.* Red emission generation in Ce<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> co-doping Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> phosphor ceramics for warm white lighting emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **798**: 695–699.
- [29] FENG S, QIN H, WU G, *et al.* Spectrum regulation of YAG:Ce

- transparent ceramics with Pr, Cr doping for white light emitting diodes application. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(10)**: 3403–3409.
- [30] TANG Y, ZHOU S, YI X, *et al.* The characterization of Ce/Pr-doped YAG phosphor ceramic for the white LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **745**: 84–89.
- [31] 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. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100(6)**: 2590–2595.
- [32] BICANIC K T, LI X Y, SABATINI R P, *et al.* Design of phosphor white light systems for high-power applications. *ACS Photonics*, 2016, **3(12)**: 2243–2248.
- [33] PARK H K, OH J H, KANG H, *et al.* Hybrid 2D photonic crystal-assisted  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  ceramic-plate phosphor and free-standing red film phosphor for white LEDs with high color-rendering index. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7(8)**: 4549–4559.
- [34] PRICHA I, ROSSNER W, MOOS R, *et al.* Layered ceramic phosphors based on  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$  and YAG:Ce for white light-emitting diodes. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99(1)**: 211–217.
- [35] SONG Y H, HAN G S, JI E K, *et al.* The novel design of a remote phosphor ceramic plate for white light generation in high power LEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3(24)**: 6148–6152.
- [36] LIU X, CHEN B, TU B, *et al.* Variation of structure and photoluminescence properties of  $\text{Ce}^{3+}$  doped  $\text{MgAlON}$  transparent ceramics with different doping content. *Materials*, 2017, **10(7)**: 792.
- [37] JOSHI B, LEE S W. Luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  doped translucent Sialon phosphors. *Journal of Rare Earths*, 2015, **33(11)**: 1142–1147.
- [38] NISHIURA S, TANABE S, FUJIOKA K, *et al.* Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED. *Optical Materials*, 2011, **33(5)**: 688–691.
- [39] 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. *Sci. Rep.*, 2016, **6**: 31206.
- [40] 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. *Optics Express*, 2015, **23(14)**: 18243–18255.
- [41] ANGLE J P, WANG Z J, DAMES C, *et al.* Comparison of two-phase thermal conductivity models with experiments on dilute ceramic composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96(9)**: 2935–2942.
- [42] GU C, WANG X J, XIA C, *et al.* A new  $\text{CaF}_2$ -YAG: Ce composite phosphor ceramic for high-power and high-color-rendering WLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7(28)**: 8569–8574.
- [43] LIU Y, HU S, ZHANG Y, *et al.* Crystal structure evolution and luminescence property of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$  ternary ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(3)**: 840–846.
- [44] DU Q P, FENG S W, QIN H M, *et al.* Massive red-shifting of  $\text{Ce}^{3+}$  emission by  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Si}^{4+}$  doping of YAG:Ce transparent ceramic phosphors. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6(45)**: 12200–12205.
- [45] BI J, LI J G, ZHU Q, *et al.* Yellow-emitting  $(\text{Tb}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  phosphor powder and ceramic ( $0 \leq x \leq 0.05$ ): phase evolution, photoluminescence, and the process of energy transfer. *Ceramics International*, 2017, **43(11)**: 8163–8170.
- [46] 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. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3(48)**: 12390–12393.
- [47] LIU Y, LIU S, SUN P, *et al.* Transparent ceramics enabling high luminous flux and efficacy for the next-generation high-power LED light. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11(24)**: 21697–21701.
- [48] KRASNOSHCHOKA A, THORSETH A, DAM-HANSEN C, *et al.* Investigation of saturation effects in ceramic phosphors for laser lighting. *Materials*, 2017, **10(12)**: 1407.
- [49] XU J, HU B F, XU C, *et al.* A unique color converter geometry for laser-driven white lighting. *Optical Materials*, 2018, **86**: 286–290.
- [50] YI X, ZHOU S, 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. *Ceramics International*, 2014, **40(5)**: 7043–7047.
- [51] LIU X, ZHOU H, HU Z, *et al.* Transparent Ce:GdYAG ceramic color converters for high-brightness white LEDs and LDs. *Optical Materials*, 2019, **88**: 97–102.
- [52] LIU X, QIAN X, HU Z, *et al.*  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:GdYAG}$  composite ceramic phosphors for high-power white light-emitting-diode applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(6)**: 2149–2154.
- [53] CHEN J, TANG Y, YI X, *et al.*  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  composite ceramic phosphors for high efficiency warm white light illumination. *Optical Materials*, 2019, **97**: 109384.
- [54] TIAN Y, TANG Y, YI X, *et al.* Study of composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:Y}_3\text{Mg}_{1.8}\text{Al}_{1.4}\text{Si}_{1.8}\text{O}_{12}$  ceramic phosphors. *Opt. Lett.*, 2019, **44(19)**: 4845–4848.
- [55] ZHENG R, LUO D, YUAN Y, *et al.*  $\text{Dy}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  codoped YAG transparent ceramics for single-composition tunable white-light phosphor. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98(10)**: 3231–3235.
- [56] HU S, LU C H, QIN X P, *et al.* Color tuning of  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$  ceramic-based white light-emitting phosphors via Yb incorporation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(1)**: 229–237.
- [57] WANG L, XIE R J, SUEHIRO T, *et al.* Down-conversion nitride materials for solid state lighting: recent advances and perspectives. *Chemical Reviews*, 2018, **118(4)**: 1951–2009.
- [58] LI S X, ZHU Q Q, WANG L, *et al.*  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  translucent ceramic: a promising robust and efficient red color converter for solid state laser displays and lighting. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4(35)**: 8197–8205.
- [59] JOSHI B, HOON J S, KSHETRI Y K, *et al.* Transparent Sialon phosphor ceramic plates for white light emitting diodes applications. *Ceramics International*, 2018, **44(18)**: 23116–23124.
- [60] JOSHI B, KSHETRI Y K, GYAWALI G, *et al.* Transparent  $\text{Mg-}\alpha/\beta\text{-Sialon:Eu}^{2+}$  ceramics as a yellow phosphor for pc-WLED. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **631**: 38–45.
- [61] LI K, WANG H, LIU X, *et al.*  $\text{Mn}^{2+}$  activated  $\text{MgAlON}$  transparent ceramic: a new green-emitting transparent ceramic phosphor for high-power white LED. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(13)**: 4229–4233.
- [62] PRICHA I, ROSSNER W, MOOS R. Pressureless sintering of luminescent  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$  ceramics. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2015, **6(1)**: 63–67.
- [63] RAUKAS M, KELSO J, ZHENG Y, *et al.* Ceramic phosphors for light conversion in LEDs. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2013, **2(2)**: R3168–R3176.
- [64] 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. *Appl. Materials*, 2016, **4(12)**: 126105.
- [65] SCHNICK W. Shine a light with nitrides. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2009, **3(7/8)**: A113–A114.
- [66] XIE R J, HIROSAKI N, SUEHIRO T, *et al.* A simple, efficient synthetic route to  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ :  $\text{Eu}^{2+}$ -based red phosphors for white light-emitting diodes. *Chemistry of Materials*, 2006, **18(23)**: 5578–5583.
- [67] LI S X, WANG L, TANG D M, *et al.* Achieving high quantum efficiency narrow-band  $\beta\text{-Sialon:Eu}^{2+}$  phosphors for high-brightness LCD backlights by reducing the  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence killer. *Chemistry of Materials*, 2018, **30(2)**: 494–505.
- [68] XIE R J, HIROSAKI N, MITOMO M, *et al.* Wavelength-tunable and thermally stable Li- $\alpha$ -sialon: $\text{Eu}^{2+}$  oxynitride phosphors for white light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 2006, **89(24)**: 241103.
- [69] ZHANG Y, LIU Y, YANG L, *et al.* Preparation and luminescence properties of thermally stable  $\text{Mn}^{4+}$  doped spinel red-emitting ceramic phosphors. *Journal of Luminescence*, 2020, **220**: 117016.
- [70] ARREDONDO A, DESIRENA H, MORENO I, *et al.* Dual color tuning in  $\text{Ce}^{3+}$ -doped oxyfluoride ceramic phosphor plate for white LED application. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(3)**: 1425–1434.
- [71] HU S, LIU Y, ZHANG Y, *et al.* 3D printed ceramic phosphor and the photoluminescence property under blue laser excitation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(8)**: 2731–2738.