

激光照明用荧光材料的研究进展

李 强¹, 郑静霞¹, 杨永珍¹, 刘旭光^{1,2}, 许并社¹

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 半导体激光器具有亮度高、传输距离远等优点, 特别适用于特殊照明领域(如激光车灯、投影显示等)。简述激光照明的实现方式以及目前存在的主要问题, 重点综述稀土、半导体、碳点 3 种荧光材料在激光照明中的研究进展。稀土作为目前最常用的激光照明用荧光材料, 主要有稀土荧光粉、荧光陶瓷、荧光玻璃 3 种形式, 具有光热稳定性高等优点, 但资源不可再生和价格昂贵等限制了其进一步应用; 半导体荧光材料主要有以 CdSe 和 ZnS 为代表的第二代半导体量子点材料、以 SiC 和 AlN 为代表的第三代半导体材料和钙钛矿材料, 第二代半导体量子点材料和第三代半导体材料具有发光效率高、性能稳定等优点, 但受限于成本和工艺, 钙钛矿材料具有带隙可调、可获得稳定的自发辐射等优点, 但含有毒性元素且对环境的高度敏感性导致其稳定性较差; 碳点荧光材料具有发光波长可调、低毒性等优点, 主要有光转换材料和增益介质 2 种形式, 但目前在激光下的热稳定性欠缺。最后, 对未来激光照明用荧光材料的发展前景进行展望。

关键词: 激光; 高亮度; 荧光材料; 照明; 光热稳定性

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)04-0343-10

引用格式: 李强, 郑静霞, 杨永珍, 等. 激光照明用荧光材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(4): 343-352.

LI Q, ZHENG J X, YANG Y Z, *et al.* Research Progress of Fluorescent Materials for Laser Lighting[J]. Materials China, 2023, 42(4): 343-352.

Research Progress of Fluorescent Materials for Laser Lighting

LI Qiang¹, ZHENG Jingxia¹, YANG Yongzhen¹, LIU Xuguang^{1,2}, XU Bingshe¹

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials Ministry of Education,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: With the advantages of high brightness and long transmission distance, semiconductor laser is especially suitable for special lighting fields (such as laser car lights, projection display). In this review, the realization methods of laser lighting and its main problems are briefly discussed. The research progress of rare earth, semiconductor, and carbon dots fluorescent material in laser lighting is emphatically summarized. As the most commonly used fluorescent material for laser illumination at present, rare earth fluorescent materials mainly include rare earth phosphors, fluorescent ceramic, and fluorescent glasses, which have high photo-thermal stability. But their further application is restricted because of their non-renewable resources and high price. Semiconductor fluorescent materials mainly include the second-generation semiconductor quantum dot materials represented by CdSe and ZnS, the third-generation semiconductor materials represented by SiC and AlN, and perovskite materials. The second-generation semiconductor quantum dot materials and third-generation semiconductor materials have the advantages of high luminous efficiency and stable performance, but are limited by their cost and

process. Perovskite materials exhibit adjustable band gap and stable spontaneous radiation, however, they contain toxic elements and are highly sensitive to the environment resulting in poor stability. Carbon dots phosphors with tunable emission wavelength and low toxicity, are mainly in two forms of light conversion materials and gain media, nevertheless, their thermal stability under laser is poor. At last, the development of fluorescent materials for laser lighting in the future is prospected.

Key words: laser; high brightness; fluorescent materials; lighting; photothermal stability

收稿日期: 2021-06-20 修回日期: 2021-09-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51972221); 山西省回国
留学人员科研资助项目(2020-051, HGKY2019027)

第一作者: 李 强, 男, 1995 年生, 硕士研究生

通讯作者: 郑静霞, 女, 1987 年生, 讲师, 博士,

Email: zhengjingxia@tyut.edu.cn

杨永珍, 女, 1969 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yyzttyut@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202106019

1 前言

固态照明光源具有节能环保、光效高、寿命长、体积小等优点^[1-3],是最具发展潜力的光源之一,大力发展固态照明产业已成为世界各国的共识。目前应用于照明领域的固态光源主要是白光发光二极管(light emitting diode, LED),但是由于 LED 光源存在严重的光衰和光色不稳定等问题,再加上产能过剩,国内不少 LED 企业发展遭遇瓶颈。近几年,半导体激光器(laser diode, LD)作为新一代固态照明光源,可以通过提高单个芯片的发光强度来降低成本,并且激光元件的体积更小、亮度更高,可使终端设计拥有更多的选择,而且更加节能和方便生产,特别适用于特殊照明领域(如激光车灯、投影显示等),有望在高亮度领域取代超高功率光源,实现节能环保^[4-7]。2016 年,作为 LED 照明的标杆人物,诺贝尔物理学奖获得者中村修二预测,未来 10 年,激光照明将会代替 LED 照明。

白光 LD 同白光 LED 产生白光的原理基本一致,目前主要通过 2 种途径^[8-11]:① 芯片组合型,即将红绿蓝三基色 LD 芯片或红绿蓝黄四基色 LD 芯片组合在一起,通过电流控制 3 种或 4 种芯片的发光强度,三基色或四基色光混合实现白光,可以通过控制各个激光器的功率得到不同色温的白光,该方法获得的白光光电转换效率很高,可大大减少光对波长的溢出^[12],但因为成本和安全性问题,限制了该方法的应用。② 光转换组合型,是通过蓝光 LD 芯片或近紫外 LD 芯片远程激发不同种类的荧光材料来获得白光,这种获得白光的方法成本较低,而且工艺简单^[13],是目前发展激光照明最常用的方式。目前发展激光照明的关键问题是寻找合适的荧光材料^[14, 15],常用的荧光材料为稀土、半导体^[16]和碳点。

本文综述近年来稀土、半导体和碳点这 3 种激光照明用荧光材料的研究进展,详细介绍每种荧光材料不同的应用形式,并对激光照明未来的发展趋势进行展望。

2 激光照明用荧光材料

2.1 稀土荧光材料

稀土荧光材料是由作为材料主体的化合物(基质)和掺入的微量杂质原子即发光中心(激活剂)所组成^[17-19],例如典型的发光物质 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 。稀土荧光材料具有吸收能力强、光电转换效率高、物理化学性质稳定以及在可见光区具有强发射能力等优点^[20-23]。对于稀土荧光材料在激光照明中的应用,已经有了较为深入的研究。目前应用于激光照明的稀土荧光材料主要有 3 种形式^[24-26],分别是稀土荧光粉、荧光陶瓷和荧光玻璃。虽然形式不

同,但 3 种材料都是利用了稀土离子的荧光性能,通过将稀土荧光粉添加到不同基质中,利用烧结等方法制备出荧光陶瓷和荧光玻璃,可使它们获得比稀土荧光粉更优异的光热性能。

2.1.1 稀土荧光粉

稀土荧光粉是指在外界能量激发下可发射荧光的含稀土元素的无机粉末材料^[27-31]。稀土荧光粉应用于激光照明一般是通过激光远程激发实现的,这样有助于改善荧光粉的工作环境,以提高发光效率,同时稀土荧光粉的制备技术非常成熟,目前已经工业化生产(如已经商业化的 YAG 荧光粉),且生产工艺相对固定,制备的产品性质均一,适合用于科学研究及实际应用。关于稀土荧光粉的研究由来已久,中国科学院半导体研究所的 Xu 等^[32]将近紫外光激发呈蓝色发射的含 Eu^{2+} 荧光粉和蓝光激发呈黄色发射的含 Ce^{3+} 荧光粉混合,在波长为 405 nm 的近紫外激光激发下,实现了稳定的白光发射,并讨论了白光的光通量和发光效率与输入电流的关系,如图 1a 所示。当超过阈值电流(~ 40 mA)时,随着输入电流的增加,白光的光通量和发光效率呈线性增加,当电流为 80 mA 时,其光通量和发光效率分别为 5.7 lm 和 13 lm/W,这初步证明了稀土荧光粉在激光照明领域具有巨大的应用潜力。美国加州大学的 Denault 等^[33]先利用蓝色激光激发黄光 YAG:Ce 荧光粉,得到相关色温为 4400 K、显色指数为 57、光通量为 252 lm、发光效率为 76 lm/W 的白光;再利用近紫外激光激发红绿蓝三基色稀土荧光粉,得到了相关色温为 2700 K、显色指数为 95、光通量为 53 lm、发光效率为 19 lm/W 的白光。与蓝色激光激发黄光 YAG:Ce 荧光粉相比,该近紫外激光激发荧光粉虽然发光效率有所下降,但显色指数有了很大的提升。另外,通过模拟计算验证了可以通过改变激光和荧光粉的发射比例来提高器件的发光效率,这为后来研究器件发光效率提供了相当有力的依据。美国俄亥俄大学的研究人员^[34]研究了 3 种分别含有 Eu^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Eu^{2+} 的稀土荧光粉的发光特性,在波长为 404 nm 激光激发下,分别发出红、绿、蓝 3 种颜色,研究人员将这 3 种荧光粉混合制成可以发射白光的混合荧光粉,在不同功率密度的激光下进行了激发实验,结果表明,随着入射功率和工作温度的增加,稀土荧光粉的荧光性能基本没有变化,这一结果表明稀土荧光粉具有良好的热稳定性。由此可见,优异的光热稳定性使稀土荧光粉在作为激光照明用荧光材料方面前景广阔。

2.1.2 荧光陶瓷

荧光陶瓷是直接將稀土荧光粉和其他基质材料烧结致密化制备成陶瓷,使稀土荧光粉以陶瓷的形式充当荧

光转换中心^[35]。与其他形式的荧光材料相比, 荧光陶瓷具有热学性能优异、力学性能稳定、化学稳定性好和掺杂发光离子种类多等优点^[36], 且其制备工艺简单, 通常制备出的荧光陶瓷微观结构可调。鉴于以上优点, 使得荧光陶瓷在激光照明领域拥有巨大的应用潜力, 目前常用的激光照明用荧光陶瓷按照发光材料种类主要分为钇铝石榴石和氮化物 2 种。

钇铝石榴石类荧光材料易于烧结致密化, 且是目前研究最为成熟的荧光材料, 如常用的 YAG 荧光粉, 因此研究人员将此类荧光材料制备成荧光陶瓷用于激光照明拥有极大的兴趣。韩国世宗大学的 Song 等^[37]将荧光陶瓷用于激光照明, 首先通过化学法合成纳米级荧光粉 (nano-YAG:Ce³⁺), 再利用高温固相法合成微米级荧光

粉 (bulk-YAG:Ce³⁺), 然后通过真空烧结的方法分别制备出 2 种 YAG:Ce 荧光陶瓷, 其微观结构如图 1b 和 1c 所示, 当原料粉体为纳米级时, 荧光陶瓷表面晶粒尺寸分布均匀, 且没有较为明显的气孔和杂质。在波长为 445 nm 的蓝光激光激发下, nano-YAG:Ce³⁺ 荧光陶瓷发射出明亮的白光 (图 1d)。由图 1e 和 1f 可以看出, 当蓝光激光的输入能量比较低时, 2 个样品单位面积的发光强度都随着蓝光激光输入能量密度的增加而呈线性增加, 但是当蓝光激光的输入能量密度增加到一定值时, 2 种材料单位面积的发光强度开始下降, 即出现发光饱和和现象; 当蓝光激光的入射功率增加时, 2 个样品的转换效率均逐渐降低。

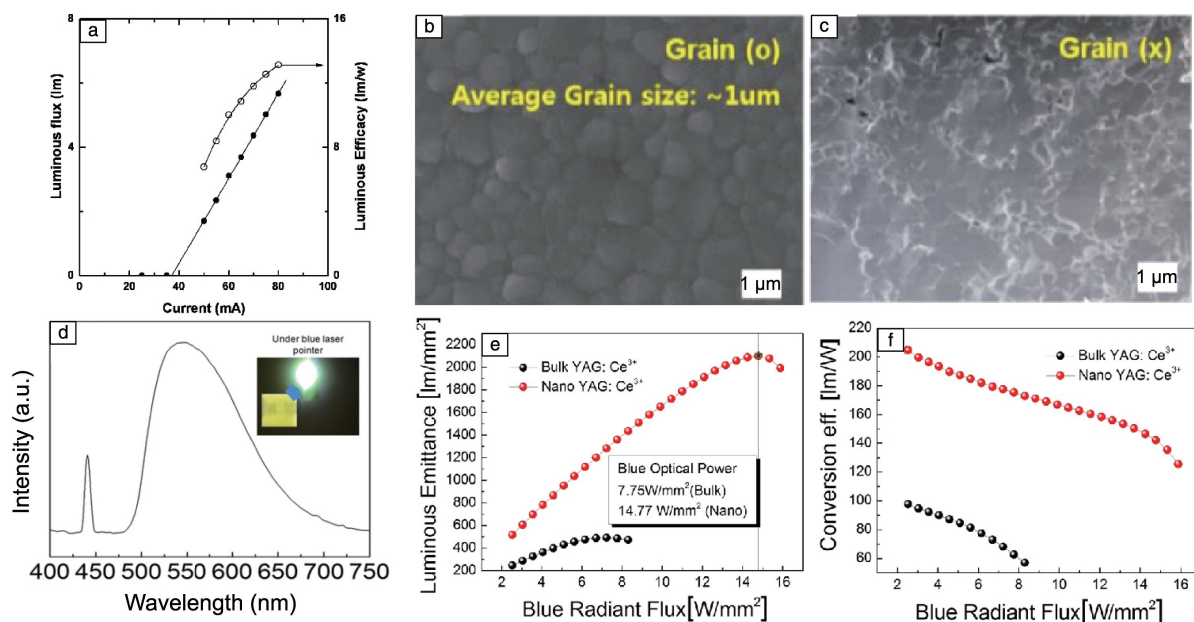


图1 稀土荧光粉基激光器件白光光通量和发光效率随电流变化关系(a)^[32]; nano-YAG:Ce³⁺(b)和 bulk-YAG:Ce³⁺(c)荧光陶瓷的表面微观形貌, nano-YAG:Ce³⁺荧光陶瓷在蓝光激光激发下的发射光谱(d), YAG:Ce 荧光陶瓷在 445 nm 蓝光激发下的发光发射特性(e)和电光转换效率(f)与蓝光激光输入能量密度的关系^[37]

Fig. 1 The relation of luminous flux and luminous efficiency of white light with current (a)^[32]; surface micromorphology of nano-YAG:Ce³⁺(b) and bulk-YAG:Ce³⁺(c) fluorescent ceramics, emission spectrum of nano-YAG:Ce³⁺ fluorescent ceramics excited by blue light laser (d), luminous emittance properties (e) and conversion efficiency (f) in relation to blue radiant fluxes of YAG:Ce³⁺ fluorescent ceramic under a blue laser diode at 445 nm, respectively^[37]

虽然钇铝石榴石类型的荧光粉具有独特的荧光性能且易于烧结制备成荧光陶瓷, 但此类荧光材料用于激光照明时显色指数偏低, 所以除钇铝石榴石类型的荧光材料外, 另一种显色指数好、光学性能优异的氮化物荧光材料引起了研究者的关注。

中国科学院上海硅酸盐研究所的 Li 等^[38]利用 SiO₂ 和 α-Si₃N₄ 做烧结添加剂, 制备出一种致密的半透明的 CaAlSiN₃:Eu²⁺ 红色荧光陶瓷。由于 SiO₂ 和 Si₃N₄ 反应生

成的 Si₂N₂O 具有和 CaAlSiN₃ 一样的晶格结构, 2 种材料可以实现互溶, 并形成独特的核壳结构, 因此制备出的这种红色荧光陶瓷具有很高的量子产率 (高达 60%) 和优异的热稳定性 (比荧光粉的热稳定性高出 15% 左右), 进一步表明了荧光陶瓷在固态激光照明中应用前景广阔。

另外, 将钇铝石榴石荧光粉和一些热稳定性好的氧化物结合一起烧结得到的荧光陶瓷具有色度纯、热导率高等优点, 因而开始进入研究者的视野。美国加州大

学的 Cozzan 等^[39]发明了一种利用放电等离子烧结技术快速制备荧光陶瓷的方法, 通过将经典的黄光 YAG:Ce 荧光粉和化学相容性、热稳定性好的氧化物 α - Al_2O_3 一起烧结得到荧光陶瓷, 并研究了该荧光陶瓷的荧光粉密度和热导率之间的关系(图 2)。研究结果表明, 通过选择适当的荧光粉密度可以提高所制备荧光陶瓷的热导率, 从而缓解体系的热猝灭。

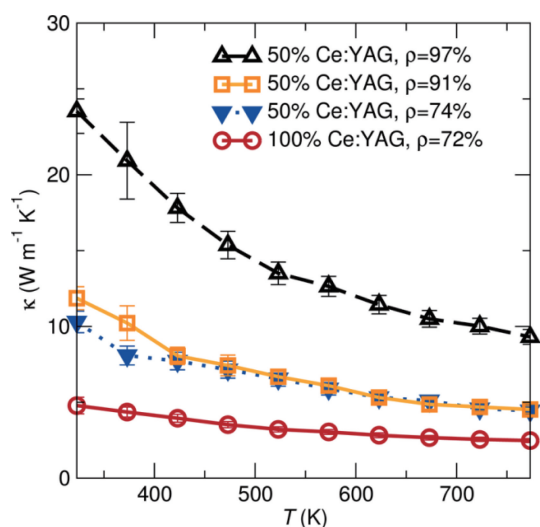


图 2 不同陶瓷样品在 323~723 K 温度范围内的热导率变化^[39]

Fig. 2 Variation of thermal conductivity of different ceramic samples in the temperature range of 323~723 K^[39]

2.1.3 荧光玻璃

玻璃基质与稀土离子荧光粉烧结而成的荧光玻璃不仅能有效避免荧光粉的热猝灭, 而且还保留了玻璃材料的透明性、耐热性、抗腐蚀性等优点^[40], 可长时间工作在温度比较高的环境中, 近年来也逐渐被应用于激光照明领域, 目前荧光玻璃在照明中的应用按照掺杂的稀土离子类型主要分为 Ce^{3+} 和 Eu^{3+} 这 2 种。

中山大学的 Zhang 等^[41]制备的 YAG:Ce³⁺ 基荧光玻璃(YAG-PiG)表现出优异的热稳定性和良好的防潮性, 在 488 nm 的激光激发下, 发出均匀的黄光, 其中荧光颗粒均匀分布在玻璃基质中(图 3a)。将该荧光玻璃与 455 nm 的蓝色激光二极管复合, 获得的 LD 器件发白光(图 3b), 其色坐标为(0.329, 0.333), 接近理论白光, 验证了将稀土离子和玻璃结合的可行性。大连理工大学的 Wang 等^[42]通过将 Eu^{3+} 掺杂在氟磷酸盐(Eu^{3+} doped fluorophosphate, NBFP)玻璃中, 获得了从 530 到 720 nm 波长范围内高效发射的荧光玻璃, 这是因为 NBFP 玻璃具有优异的稀土离子溶解性、优秀的热稳定性、高透射率和高激光损伤阈值等优点, 而且其中含有的氟化物可以有效减少氢离子和羟基离子的存在, 从而使荧光玻璃产

生更强的稀土离子荧光发射。当激光($\lambda_{\text{em}} = 465 \text{ nm}$)的激发功率为 53.46 mW 时, 6.0%(质量分数)的 Eu_2O_3 掺杂 NBFP 玻璃的净发射功率为 6.48 mW, 荧光量子产率达到 54.03%; 当激发功率增加到 561 mW 时, 光通量达到 31.21 lm, 可满足实际照明的要求, 这说明 Eu^{3+} 掺杂的 NBFP 玻璃是一种很有潜力的激光照明用荧光材料, 也进一步说明了稀土荧光玻璃在激光照明中的应用前景广阔。

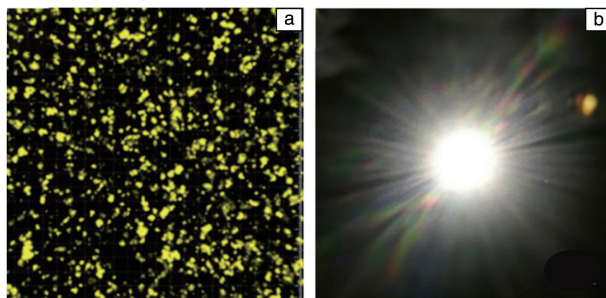


图 3 YAG:Ce³⁺ 基荧光玻璃(YAG-PiG)的表面荧光分布照片(a), 蓝光半导体激光器芯片与 YAG-PiG 复合得到的白光半导体激光器器件照片(b)^[41]

Fig. 3 Surface fluorescence distribution image of YAG:Ce³⁺ based phosphor-in-glass (YAG-PiG) (a), photographs of white laser diode combining blue laser diode and YAG-PiG (b)^[41]

综上所述, 稀土荧光材料不仅没有降低稀土离子本身优异的荧光性能, 而且通过它与基质的相互作用, 使荧光陶瓷/荧光玻璃的发光性能得到增强。但由于稀土元素属于不可再生资源, 而且稀土的开采和提纯比较复杂, 因此不少研究者们开始把目光投向其他发光材料。

2.2 半导体荧光材料

半导体材料是一类具有半导体性能(导电能力介于导体和绝缘体之间, 电阻率在 $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}$ 范围内)、可用来制作半导体器件和集成电路的电子材料^[43, 44], 在照明领域的应用由来已久, 不过之前大部分半导体材料是作为 LED 照明荧光材料和用于制作 LD。近年来, 随着激光照明的迅速发展, 半导体材料开始作为激光照明用荧光材料登上固态照明领域的舞台。目前用于激光照明的半导体荧光材料主要有第二代半导体量子点材料、第三代半导体材料和钙钛矿材料。

2.2.1 第二代半导体量子点材料

以 CdSe 和 ZnS 为代表的第二代半导体量子点材料因具有高荧光量子产率、制备方法简便等优点而被用于激光照明领域。这类半导体材料用于激光照明时常需与其他材料相结合, 以弥补它在激光激发下稳定性差导致的光效不强等问题^[45]。

河南理工大学的 Xu 等^[46]将红色发光量子点层(QDs)

涂敷在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ 复合陶瓷(CC)表面,在功率为 5 W 的蓝光激光激发下,系统的表面工作温度维持在安全的 68 ℃ 左右,并且通过调整量子点层厚度,得到了显色指数为 80、发光效率为 91 lm/W(表 1)、色温可调的荧光陶瓷和半导体量子点复合材料(CC-QDs),初步验证了第二代半导体量子点材料用于激光照明领域的可行性。

表 1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ 复合陶瓷(CC)和 CC-量子点(CC-QDs)的色度和光度参数^[46]

Table 1 Chromatic and photometric parameters of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ composite ceramic (CC) and CC-quantum dots (CC-QDs) samples^[46]

Samples	Commission internationale de l'Eclairage/ (<i>x</i> , <i>y</i>)	Correlated color temperature/ K	Color rendering index	Luminous efficiency/ (lm/W)
CC	(0.321, 0.338)	6035	67	116
CC+15 μm QD	(0.369, 0.367)	4245	76	97
CC+30 μm QD	(0.413, 0.378)	3161	80	91

台湾大学的 Wang 等^[47]采用硒化镉和硫化镉(CdSe/ZnS)核壳量子点掺杂聚二甲基硅氧烷制备了一种荧光薄膜,并在紫外 LD 激发下得到白光光源,其色温、显色指数和色坐标分别为 6389 K、63.3 和(0.3214, 0.2755),该工作有效证明了 CdSe/ZnS 核壳量子点通过快速辐射复合,可以有效将紫外光转换为白光,而且通过调整掺杂量子点的比例可得到暖白色、冷白色和日光色 3 种不同色温的光来满足不同的应用场景,表明该材料在激光照明领域应用潜力巨大。

2.2.2 第三代半导体材料

除了上述介绍的第二代半导体量子点材料可用于激光照明外,以 SiC 和 AlN 为代表的第三代半导体材料不仅发光效率高,而且具有热导率高、化学稳定性好和抗腐蚀等特性^[48, 49],作为荧光材料应用于激光照明领域时,同样引起了广大研究者的密切关注。

美国加州大学的 Wieg 等^[50]通过电流活化压力辅助致密化(current activated pressure assisted densification, CAPAD)法制备了 Ce:AlN 陶瓷,该陶瓷在 375 nm 波长的激光激发下无需添加其他额外发光物质即可发出理想的白光,而且可以通过调节 Ce^{3+} 浓度和 CAPAD 温度等工艺参数来改变 Ce:AlN 陶瓷光致发光发射峰的强度。但这种方法成本较高,制备条件较为苛刻(1600 ℃, 105 MPa),而且烧结过程中还要避免 AlN 的氧化,对反应环境的真空度要求较高,制备工艺较为复杂。北京科技大学的 Wang 等^[51]通过对 6H-SiC 进行表面处理改善其发光性能,6H-SiC 处理前后在激光下的照片如图 4a~4c 所示。在 325 nm 激光激发下,该材料获得了与太阳光相似的全谱

段白光,发射光谱如图 4d 所示,相应的色坐标为(0.338, 0.340),色温为 5227 K(图 4e),接近于标准白光,但这种方法需要对材料进行预处理,成本较高,还有待改进。

2.2.3 钙钛矿材料

近年来兴起的钙钛矿材料因其发光可调、发光效率高、低阈值且可获得稳定的自发辐射等特点在激光器领域崭露头角^[52]。可用作激光器增益介质的钙钛矿材料目前主要有钙钛矿量子点、纳米线和纳米片 3 种。

钙钛矿量子点作为激光增益材料具有多功能性,如高量子产率、简单的合成工艺和可调谐的带隙,近年来备受关注。美国华盛顿大学的 Huang 等^[53]报道了一种由钙钛矿量子点薄膜和 2 个布拉格反射器组成的混合垂直腔表面发射激光器(图 5a),该激光器激光阈值为 0.39 μJ/cm²(图 5b),钙钛矿量子点的加入有效提高了该激光器运行的稳定性(图 5c),表明钙钛矿量子点适用于构建低阈值、高稳定的钙钛矿基激光器。加拿大多伦多大学的 Sutherland 等^[54]利用层沉积法获得了一层厚度为(75±18.7) nm 的钙钛矿量子点薄膜,形成了一种具有回音壁模式的球形微腔,在波长为 355 nm 的纳秒激光激发下,其激光阈值为(75±11) μJ/cm²,品质因子高达 10³。总体来看,钙钛矿量子点在低阈值、高品质因子激光器领域拥有极大的发展潜力。

钙钛矿纳米线由于尺寸小,可以自然形成法布里-波罗腔,可作为增益材料实现激光发射。哥伦比亚大学的 Zhu 等^[55]采用溶液法制备了长度约为 20 μm 的钙钛矿纳米线,该纳米线在波长为 402 nm 的飞秒激光激发下,品质因子为 3600,但激光阈值为 220 μJ/cm²。新加坡南洋理工大学的 Xing 等^[56]在 Si/SiO₂ 衬底上利用气相沉积方法制得钙钛矿纳米线(图 5d),该钙钛矿纳米线长度为 20 μm,在波长为 400 nm 的飞秒激光激发下,品质因子为 405,激光阈值为 11 μJ/cm²,其激光阈值相比溶液法制得的钙钛矿纳米线有了大幅度减小,但合成过程却复杂了许多。

钙钛矿纳米片是二维纳米材料,除了具有高的量子产率、窄的半峰宽等特性,同时在特定条件下可得到高质量的单晶,也是制作微型激光器的良好选择^[57]。新加坡南洋理工大学的 Zhang 等^[58]利用气相沉积法制备了钙钛矿纳米片,该钙钛矿纳米片厚度为 10~300 nm,在波长 400 nm 的飞秒激光激发下,激光阈值为 37 μJ/cm²,半峰宽为 1.2 nm,品质因子为 650(图 5e)。哈尔滨工业大学的 Wang 等^[59]通过简单的溶液法合成了钙钛矿纳米片,该钙钛矿纳米片在波长为 400 nm 的飞秒激光激发下,激光阈值为 21 μJ/cm²,半峰宽为 0.38 nm,品质因子为 1460,相比于新加坡南洋理工大学的 Zhang 等^[58]制备的钙钛矿纳米片,其性能参数均得到了提升。

钙钛矿材料因具有低阈值、可调谐、容易制备等优点,在激光器领域应用发展迅速,近年来受到广大研究者的密切关注,但材料本身大多含有毒性元素,且因对环境的高度敏感性导致稳定性较差^[60],阻碍了其进一步发展。对钙钛矿材料进行离子掺杂、表面钝化和表面包覆,可大幅提高钙钛矿的稳定性。此外,大部分金属卤化物钙钛矿纳米材料含有 Pb,还需要通过开发不含有毒重金属的钙钛矿材料来解决它的毒性问题。

综上所述,半导体材料由于本身具有的优异发光性能,在作为荧光材料用于激光照明领域具有巨大的应用前景。虽然目前由于成本、工艺以及材料安全性和稳定性的限制^[61],将半导体材料作为荧光材料应用于激光照明领域还处于研究阶段,关于其制备以及性能上还有许多方面需要改善,但随着研究的深入,半导体材料将成为激光照明领域一种重要的荧光材料。

2.3 碳点荧光材料

碳点是一种近似球型且直径小于 10 nm 的零维纳米晶材料,通常由 C, H, O, N 这 4 种元素组成^[62]。碳点作为一种新型发光材料,一经发现就引起了人们的极大关注,而且因其发光范围可调、易于功能化、光稳定性好和生物相容性好等优点,在光电转换、催化、照明以及生物成像和标记等领域已经有了初步的应用^[63]。目前碳点在白光 LED 领域已经展现出了良好的商业前景,因此有科研工作者预测碳点在激光照明领域也将有潜在的应用前景。

中国科学院长春应用化学研究所的 Zhou 等^[64]首先

采用柠檬酸和氨水在微波炉中制备了一种蓝色发射的碳点,然后使用过氧化氢对这些碳点进行处理得到 ox-碳点粉末,并将 ox-碳点粉末在波长为 450 nm 的激光激发下,得到色坐标为 (0.34, 0.37)、色温为 5240 K、显色指数为 79 的白光发射。这类通过对制备的碳点进行相应处理而后再用于激光照明的方法操作简便,此外,还可以通过对碳点表面进行包覆等处理,提高它在激光下的稳定性。华南理工大学的 Song 等^[65]首先利用柠檬酸和尿素通过水热法合成了具有多色发射的碳点,通过改变 2 种原料的反应比例、反应溶剂、反应时间和温度,得到了从蓝到红的荧光发射,几乎覆盖了整个可见光光谱;然后通过反相乳液法制备了碳点@SiO₂ 固态荧光粉,该荧光粉在激光激发下,得到了色坐标为 (0.3497, 0.3045) 的稳定白光。另外,作者课题组的何品一等^[66, 67]以氧化石墨烯为原料,得到高荧光量子产率(47.09%)的蓝光石墨烯量子点,而后将该碳点材料与硅烷偶联剂 KH792 混合成膜用于激光照明。

除了上述将单一碳点用于激光照明外,还有研究者将碳点和其他类型荧光材料(如稀土荧光材料)结合用于激光照明。复旦大学的 Chen 等^[68]以丙烯酸和乙二醇为原料,采用微波法制备了亲水性的蓝光碳点,然后将该蓝光碳点与红光和绿光稀土荧光粉结合(图 6a),以甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为基质制备了混合荧光粉复合物薄膜,并通过调整 3 种荧光粉的添加比例,在 400 nm 波长激光激发下得到白光发射,色坐标为 (0.31, 0.32),接近于标准白光(图 6b)。

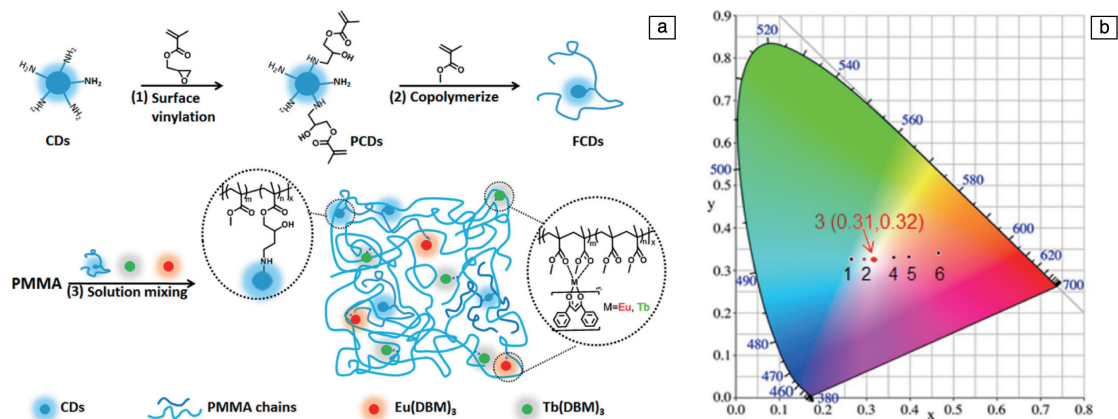


图 6 碳点和稀土荧光粉复合物结构示意图(a),白光半导体激光器器件色坐标(b)^[68]

Fig. 6 Structure schematic diagram of carbon dot and rare earth phosphor complex (a), the color coordinate of white semiconductor laser device (b)^[68]

将碳点作为激光增益介质应用于激光照明近年来也有了一定的研究。中国科学院长春应用化学研究所的 Zhang 等^[69]以尿素为原料,加入氢氧化钠后再利用电解得到了具有自发放大辐射(amplified spontaneous emis-

sion, ASE)的碳点,从图 7a 和 7b 中可以看出,随着泵浦通量的增加,碳点的最大半峰宽随之减小,输出强度则先保持不变,当泵浦通量达到 80 kW/cm² 时输出强度急剧增大,表现出明显的 ASE 现象。这表明碳点有很强

的 ASE 特性,可作为一种潜在的固态增益介质应用于激光器件。中国科学院长春应用化学研究所的 Qu 等^[70]以柠檬酸和尿素为原料,利用微波法制备了碳点,通过调整 2 种原料的添加比例,使荧光量子产率最高可达 36%,然后将该碳点溶解在乙醇溶液中,在法布里-玻罗腔内实现了绿色激光发射,表明此类碳点具有作为激光增益介质的潜力。中国科学院的 Liu 等^[71]将碳点掺入 NaCl 中获得的 NaCl 杂化晶体在 365 nm 紫外灯下最佳发射波长为 510 nm,而且将该杂化晶体中的微小立方晶体(图 7c)作为光学增益介质制作得到了回音廊道模式谐振腔激光器,该激光器阈值为 0.08 mW,品质因子为 447,为制备激光材料提

供了新的思路。

目前,碳点在激光照明中的应用还处于初步阶段,热稳定性较差是目前碳点面临的主要问题,通常表面态发光的碳点具有丰富的官能团,这些官能团在激光高能量产生的高温下容易被破坏,导致碳点的荧光性能降低^[72],所以表面态发光碳点的热稳定性比较差,用于激光照明的效果有限。而碳核态发光的碳点发光是依靠内部的碳核发光^[73],具有较高的晶化程度,热稳定性较好,因此用于激光照明时,激光导致的热量聚集对该类型碳点的发光性能影响较小。

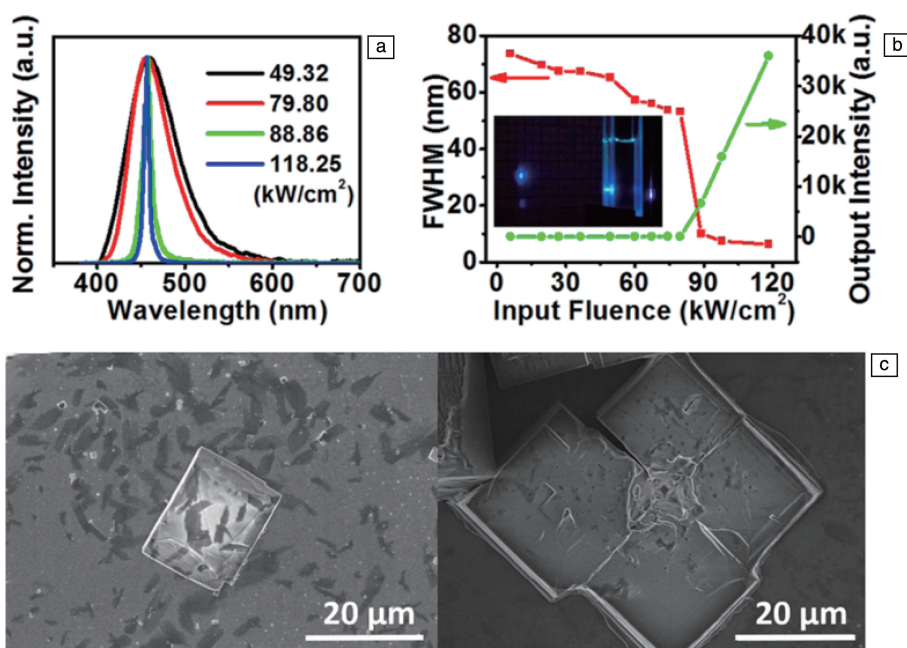


图 7 碳点溶液在不同泵浦通量下的归一化发射光谱(a),碳点溶液的输出强度和最大半峰宽与泵浦通量的关系,图 7b 中插图
为碳点溶液在 355 nm 泵浦下的工作装置照片(b)^[69];碳点-NaCl 杂化晶体的 SEM 照片(c)^[71]

Fig. 7 Normalized emission spectra of carbon dots solution under different pumping fluences (a), dependence of the output peak intensity and full-width at half-maximum on the pumping fluence for carbon dot solution, the inset in fig. 7b is the operating device pumped at 355 nm for carbon dot solution (b)^[69]; SEM images of carbon dots-NaCl hybrid crystals (c)^[71]

3 结 语

激光照明因具有高亮度、发光性能稳定等优点受到广大研究者的青睐,但激光照明用荧光材料还存在许多问题。现在激光照明常用的荧光材料有稀土(包括稀土荧光粉、荧光陶瓷和荧光玻璃)、半导体(包括第二代半导体量子点材料、第三代半导体材料和钙钛矿材料)和碳点。目前发展比较成熟的稀土荧光材料虽然光热稳定性比较好,能够满足激光苛刻的工作环境,但稀土材料不可再生且价格昂贵,限制了稀土荧光材料应用,而且随着近年来我国对稀土开采的管控,稀土材料的价格势必

会进一步提高。在半导体材料中,第二代半导体量子点材料、第三代半导体材料虽然性能优异,但受限于工艺的复杂程度以及成本,还有待进一步研究;钙钛矿材料虽然具有低阈值、发光可调、发光效率高等优点,但大多含有有毒元素且通常不太稳定,难以实现性能的长期稳定,也限制了其应用;碳点具有低廉的价格和良好的荧光性能,近年来被广泛研究及应用于激光照明领域,但在激光高能量产生的高温下碳点发光性能会降低。综上所述,激光照明用荧光材料的合成和性能提升还需从以下几方面开展:

(1) 优化合成工艺:通过对制备工艺的优化提高材

料的性能,如第三代半导体材料,光热稳定性良好,可通过简化生产工艺,降低生产成本,从而实现其在激光照明荧光材料中的应用。

(2)提高材料稳定性:激光的高能量会使得材料工作温度过高,导致半导体和碳点荧光材料不稳定,性能发生改变,最终影响发光器件工作运行。针对这种情况,对于半导体材料,尤其是钙钛矿材料,可以选用合适的材料对它进行包覆,提高其物化稳定性及环境友好性;对于碳点,可从制备方面入手,通过合理设计实验方案制备得到稳定性较好的碳核态发光碳点,还可以通过选用热导率好的材料(如蓝宝石、荧光陶瓷等)作为碳点的工作载体,降低碳点用于激光照明时的工作温度,保持其荧光性能。

参考文献 References

- [1] DUBEY A K, KUMAR V, GUPTA M, *et al.* Laser Physics Letters [J], 2020, 17(12): 126001.
- [2] LI S X, WANG L, HIROSAKI N, *et al.* Laser & Photonics Review [J], 2018, 12(12): 1800173.
- [3] 徐竞, 蒋福春, 柴广跃, 等. 光源与照明[J], 2017, 4: 11-13.
XU J, JIANG F C, CHAI G Y, *et al.* Light Source and Illumination [J], 2017, 4: 11-13.
- [4] ZHANG R H, CHUNG H S H. IEEE Transactions on Power Electronics[J], 2015, 30(12): 6948-6965.
- [5] KWON S B, KIM B Y, JANG I S, *et al.* Current Applied Physics [J], 2020, 20(7): 862-865.
- [6] 杨晶晶. 半导体激光白光照明关键技术研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2015.
YANG J J. Research on Key Technology of Semiconductor Laser White Light Illumination[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2015.
- [7] WANG J, ZHAO X J, CAI Y X, *et al.* IEEE Transactions on Components Packaging & Manufacturing Technology [J], 2015, 5(5): 641-649.
- [8] DING X, LI M, LIANG Y, *et al.* International Communications in Heat and Mass Transfer[J], 2020, 114: 104552.
- [9] XU G, FUJII K I, NAKAYAMA S. The Review of Laser Engineering [J], 1997, 25(6): 431-433.
- [10] TRIVELLIN N, YUSHCHENKO M, BUFFOLO M, *et al.* Materials [J], 2017, 10(10): 1166-1185.
- [11] WU H J, HAO Z D, PAN G H, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2020, 40(6): 2439-2444.
- [12] 康健, 张乐, 甄方正, 等. 化学进展[J], 2019, 31(2/3): 322-336.
KANG J, ZHANG L, ZHEN F Z, *et al.* Progress in Chemical [J], 2019, 31(2/3): 322-336.
- [13] LIU W N, YANG T, CHEN J H, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics [J], 2016, 18(39): 27572-27576.
- [14] HAN T, VAGANOV V, CAO S X, *et al.* Scientific Reports [J], 2017, 7(1): 45944.
- [15] SUN Q, WANG S Y, SUN L L, *et al.* Materials Today Energy [J], 2020, 17: 100448.
- [16] 夏梦玲, 刘超, 赵修建, 等. 中国材料进展[J], 2017, 36(7/8): 541-549.
XIA M L, LIU C, ZHAO X J, *et al.* Materials China [J], 2017, 36(7/8): 541-549.
- [17] 刘博林. 稀土发光材料的研究进展[D]. 长春: 东北师范大学, 2007.
LIU B L. Research Progress of Rare Earth Luminescent Materials [D]. Changchun: Northeast Normal University, 2007.
- [18] LIU J, KACZMAREK A M, DEUN R V, *et al.* Chemical Society Reviews [J], 2018, 47(19): 7225-7238.
- [19] NEACSU I A, STOICA E A, VASILE B S, *et al.* Nanomaterials [J], 2019, 9(2): 239-260.
- [20] ZHANG H, ZHANG H Q, PAN A Z, *et al.* Advanced Materials Technologies [J], 2020, 6(1): 2000648.
- [21] YANG C, LI X, LIU Q S, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics [J], 2020, 31(2): 1057-1064.
- [22] YUAN R, HUANG M, ZHENG F, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2019, 7(42): 13070-13079.
- [23] AUZEL F. Journal of Luminescence [J], 2019, 223: 116900.
- [24] BOONSIN R, CHADEYRON G, ROBLIN J P, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2015, 3(37): 9580-9587.
- [25] FU Y T, ZHAO L J, GUO Y, *et al.* Journal of Luminescence [J], 2019, 217: 116790.
- [26] SONG X, CHANG M H, PECHT M. JOM [J], 2013, 65(10): 1276-1282.
- [27] KUMAR V, NITWAEABORWA O M, SOGA T, *et al.* ACS Photonics [J], 2017, 4(11): 2613-2637.
- [28] VERMA S, VERMA K, KUMAR D, *et al.* Physica B: Condensed Matter [J], 2018, 535: 106-113.
- [29] ZHANG K Y, KLEIT A N, NIETO A. Renewable and Sustainable Energy Reviews [J], 2017, 77: 899-915.
- [30] ZHONG T, GOLDNER P. Nanophotonics [J], 2019, 8(11): 2003-2015.
- [31] RICCI P C. Crystals [J], 2020, 10(7): 559-585.
- [32] XU Y, CHEN L H, LI Y Z, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2008, 92(2): 021129.
- [33] DENAULT K A, CANTORE M, NAKAMURA S, *et al.* AIP Advances [J], 2013, 3(7): 072107.
- [34] AL-WAISAWY S, JADWISIENCZAK W M, WRIGHT J, *et al.* Journal of Luminescence [J], 2016, 169: 196-203.
- [35] AKIYAMA J, SATO Y, TAIRA T. Optics Letters [J], 2010, 35(21): 3598-3600.
- [36] TANABE S, HAYASHI H, HANADA T, *et al.* Optical Materials [J], 2002, 19(3): 343-349.
- [37] SONG Y H, JI E K, JEONG B W, *et al.* Scientific Reports [J],

- 2016, 6: 31206.
- [38] LI S X, TANG D M, TIAN Z F, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2017, 5(5): 1042–1051.
- [39] COZZAN C, LHEUREUX G, O'DEA N, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(6): 5673–5681.
- [40] KAWAMURA S, IKEDA T, JIN W G. Journal of the Physical Society of Japan[J], 2020, 89(5): 055002.
- [41] ZHANG X J, YU J B, WANG J, *et al.* ACS Photonics[J], 2017, 4(4): 986–995.
- [42] WANG B, LI D S, SHEN L F, *et al.* Optical Materials Express[J], 2019, 9(4): 1749–1762.
- [43] ROIZ M, MONAKHOV A M, KUNITSYNA E, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2020, 127(17): 173105.
- [44] ZHANG L P, JARONIEC M. Applied Surface Science[J], 2017, 430(1): 2–17.
- [45] LIU W, LUSTIG W P, LI J. EnergyChem[J], 2019, 1(2): 100008.
- [46] XU J, HU B F, XU C, *et al.* Optical Materials[J], 2018, 86: 286–290.
- [47] WANG W C, WANG H Y, CHEN T Y, *et al.* Nanophotonics[J], 2019, 8(12): 2189–2201.
- [48] AMJAD A A, AMJAD R T, MANE M, *et al.* Applied Optics[J], 2020, 59(17): 5197–5204.
- [49] CHEN Z L, LIU Z Q, WEI T B, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(23): 1807345.
- [50] WIEG A, PENILLA E H, HARDIN C, *et al.* APL Materials[J], 2016, 4(12): 126105.
- [51] WANG S C, JI L F, LI L, *et al.* Scientific Reports[J], 2018, 8: 257–266.
- [52] CHEN J, WU Y, LI X M, *et al.* Advanced Materials Technologies[J], 2017, 2(10): 1700132.
- [53] HUANG C Y, ZOU C, MAO C Y, *et al.* ACS Photonics[J], 2017, 4(9): 2281–2289.
- [54] SUTHERLAND B R, HOOGLAND S, ADACHI M M, *et al.* ACS Nano[J], 2014, 8(10): 10947–10952.
- [55] ZHU H M, FU Y P, MENG F, *et al.* Nature Materials[J], 2015, 14: 636–642.
- [56] XING J, LIU X F, ZHANG Q, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(7): 4571–4577.
- [57] KONG W M, LI G H, LIANG Q B, *et al.* Physica E Low-Dimensional Systems and Nanostructures[J], 2017, 97: 130–135.
- [58] ZHANG Q, HA S T, LIU X F, *et al.* Nano Letters[J], 2014, 14(10): 5995–6001.
- [59] WANG K Y, SUN W Z, LI J K, *et al.* ACS Photonics[J], 2016, 3(6): 1125–1130.
- [60] DONG H Y, ZHANG C H, LIU X L, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2020, 49: 951–982.
- [61] 王占国. 中国材料进展[J], 2009, 28(1): 26–30.
WANG Z G. Materials China[J], 2009, 28(1): 26–30.
- [62] 刘晓惠. 碳点的结构调控及其光催化氧化性能研究[D]. 开封: 河南大学, 2018.
LIU X H. Structure Control of Carbon Dot and Its Photocatalytic Oxidation Performance[D]. Kaifeng: Henan University, 2018.
- [63] 曲松楠, 孙铭鸿, 田震, 等. 发光学报[J], 2019, 40(5): 557–580.
QU S N, SUN M H, TIAN Z, *et al.* Journal of Luminescence[J], 2019, 40(5): 557–580.
- [64] ZHOU Z J, TIAN P F, LIU X Y, *et al.* Advanced Science[J], 2018, 5(8): 1800369.
- [65] SONG X Q, GUO Q Y, CAI Z L, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(14): 17387–17394.
- [66] 杨永珍, 何品一, 郑静霞, 等. 一种石墨烯量子点荧光薄膜及其制备方法: CN111170311A[P]. 2020–02–28.
YANG Y Z, HE P Y, ZHENG J X, *et al.* A Graphene Quantum Dot Fluorescent Film and Its Preparation Method: CN111170311A[P]. 2020–02–28.
- [67] HE P Y, YANG S, LIU X H, *et al.* Journal of Luminescence[J], 2021, 238: 118275.
- [68] CHEN B, FENG J C. The Journal of Physical Chemistry C[J], 2015, 119(14): 7865–7872.
- [69] ZHANG Y Q, HU Y S, LIN J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(38): 25454–25460.
- [70] QU S N, LIU X Y, GUO X Y, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2014, 24(18): 2689–2695.
- [71] LIU H Z, WANG F, WANG Y P, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(21): 18248–18253.
- [72] 许并社, 许佳聪, 郑静霞, 等. 科学通报[J], 2019, 64(14): 1441–1455.
XU B S, XU J C, ZHENG J X, *et al.* Chinese Science Bulletin[J], 2019, 64(14): 1441–1455.
- [73] RIAZ R, ALI M, MAIYALAGAN T, *et al.* Applied Surface Science[J], 2019, 483: 425–431.

(编辑 费蒙飞)