

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2021.01.002

透明陶瓷在固态照明中的应用进展

何 宇^{1,3}, 刘凯歌¹, 肖卓豪², 张 玲¹, 周超兰¹, 曾绍忠¹,
项炳锡¹, 翟剑庞¹, 孔令兵¹

(1. 深圳技术大学 新材料与新能源学院, 广东 深圳 518118;

2. 景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403;

3. 深圳大学 应用技术学院, 广东 深圳 518000)

摘 要: 透明陶瓷相较于单晶, 制备工艺简单、生产成本较低; 而与玻璃相比, 又具有散热性能好、转化效率高、色彩易调节等优点, 因此, 透明陶瓷被认为是下一代固态照明领域的重要材料。目前, 用于固态照明的主要材料是铈掺杂钇铝石榴石, 同时也包括其他氧化物(如尖晶石等)和氟化物(如萤石)。本文首先对照明器件的类型进行简单的介绍, 然后从透明陶瓷发光性能的影响因素出发, 分析了离子掺杂种类及浓度、样品厚度、第二相等因素对固态照明参数的影响情况, 并对透明陶瓷荧光材料的发展趋势进行简单的分析和展望。

关键词: 透明陶瓷; 发光二极管; 固体荧光; 激光二极管; 显色指数; 相关色温; 发光效率; 热管理

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2021)01-0021-15

Applications of Transparent Ceramics in Solid State Lighting

HE Yu^{1,3}, LIU Kaige¹, XIAO Zhuohao², ZHANG Ling¹, ZHOU Chaolan¹, ZENG Shaozhong¹,
XIANG Bingxi¹, ZHAI Jianpang¹, KONG Lingbing¹

(1. College of New Materials and New Energies, Shenzhen Technology University, Shenzhen 518118, Guangdong, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;

3. College of Applied Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518000, Guangdong, China)

Abstract: As compared with single crystals, transparent ceramics have advantages of simple processing and cost-effectiveness, as the phosphors of next generation solid state lighting. Also, transparent ceramics are superior to glass-based phosphors, due to their stronger mechanical properties, higher heat dissipation capacity, higher conversion efficiency and more available color adjustments. Currently, cerium-doped yttrium aluminum garnets have been the most widely studied as the solid state phosphors, although there are other types of materials, such as oxides (such as spinel) and fluorites (such as CaF₂). This paper is aimed to offer a brief introduction on transparent ceramics in the applications of solid-state lighting. Starting from the factors that have strong influence on the luminescence performance of transparent ceramics, the effects of ion doping and second phase on the current solid state phosphors will be overviewed, while the development trend of transparent ceramic phosphors is also prospected. It is strongly believed that, with appropriate modifications, transparent ceramics should be promising candidates as solid state phosphors for next generation lighting and display technologies.

Key words: transparent ceramics; LED; solid state phosphors; LD; color rendering index; correlated color temperature; luminous efficacy; thermal management

收稿日期: 2020-09-11。

修订日期: 2020-10-09。

基金项目: 江西省重点研发计划项目(20192ACB80007, 20192ACB-80004, 20201BBE51011); 深圳技术大学新引进高端人才财政补助科研启动项目 (2019010801002); 深圳技术大学启动研究经费(2018)。

通信联系人: 孔令兵(1963-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2020-09-11.

Revised date: 2020-10-09.

Correspondent author: KONG Lingbing (1963-), Male, Ph.D., Professor.

E-mail: konglingbing@sztu.edu.cn

0 引言

随着照明技术的进步, 荧光材料得到了极大的发展。目前, 发光二极管(Light Emitting Diode, LED)技术已经相当成熟, 下一代将主要是激光二极管(Laser Diode, LD)。第一款商用 LED 是由蓝光芯片和铈掺杂钇铝石榴石($\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Ce:YAG)荧光粉封装而成的, 其中, Ce:YAG 荧光粉分散在环氧树脂或硅胶中^[1-4]。但有机树脂和硅胶的散热性能较差, 热导率一般为 $0.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ~ $0.4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ^[5], 这样器件内部容易积累大量的热量, 反过来使得聚合物发生老化, 从而引起光转换效率急剧下降, 颜色质量和寿命也同时降低^[6-8], 导致严重的稳定性问题, 极大地阻碍了其在大功率、高亮度固态照明中的应用。因此, 单晶、透明陶瓷、玻璃或玻璃-陶瓷^[9]固态荧光材料得到了广泛研究, 如掺有 Eu^{2+} 的 BaGdF_5 玻璃陶瓷是紫外激发 LED 的潜在发蓝光荧光材料^[10]。然而, 玻璃或玻璃-陶瓷的热导率和光学性能仍不够理想^[11], 并且由于它们较低的热机械性能, 难以获得几百微米的薄板, 因为厚度较大时透光率会下降; 另外, 玻璃基质的高声子能量易导致较低的量子效率^[12, 13], 当其与 LD 或 LED 芯片结合时, 光的转化率将会降低。单晶材料没有散射中心, 大多数激发光无法转换或捕获, 导致光提取效率低。相比之下, 透明陶瓷材料同时具有良好的导热性能和发光特性, 而且成型容易、生产周期短、成本低、尺寸大、离子掺杂容易^[14], 被认为是下一代固态照明重要的荧光材料。

透明陶瓷材料有氧化物和非氧化物两大类。常见的氧化物陶瓷包括 Al_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 、 YAG 等, 其中, 稀土掺杂石榴石透明陶瓷因具有较高的量子效率和较长的工作寿命, 得到了广泛的研究^[15-17]。2008 年, 以 Ce:YAG 透明陶瓷作为荧光剂的白色发光二极管(WLED)问世, 主要是基于 Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow 5d_2$ 和 $4f \rightarrow 5d_1$ 跃迁^[18], 在 340 nm 和 440 nm~470 nm 附近形成两个吸收带, 而 $5d_1 \rightarrow 4f$ 的跃迁表现出典型的黄色发射, 蓝光芯片和黄光的结合就形成了白光。常见的非氧化物陶瓷^[19-23]包括 AlN 、 ZnS 、 ZnSe 、 MgF_2 和 CaF_2 等。与氧化物透明陶瓷相比, 非氧化物透明陶瓷的原料粉体烧结活性较低、杂质含量较多, 对制备工艺的要求相对较高。另外, 稀土掺杂 Sialon 陶瓷(即 Si_3N_4 和 Al_2O_3 的固溶体)^[24-26]也可以用作荧光剂, 但 Sialon 陶瓷透明度低、发光效率低, 所以相应的报

道较为少见。

除了上述特点外, 透明陶瓷的制备工艺具有相当程度的多样性。其中, 粉体的制备方法包括固相反应法、化学沉淀法、溶胶-凝胶法、燃烧合成法、水热法等; 陶瓷烧结方法包括热压烧结、热等压烧结、真空烧结、火花等离子体(SPS)烧结、微波烧结等^[14]。本文从透明陶瓷的光学性能出发, 综述了影响其光学性能的要害和机理。其中, 掺杂离子的种类和浓度对透明陶瓷荧光材料发光性能的影响最为明显。

1 发光的影响因素

中村修二在 1993 年实现了 InGaN 基蓝色发光, 从而开启了 LED 新纪元。蓝光和 Ce:YAG 发射的黄光^[27, 28]组合形成白光, 成为 WLED 的基础^[29]。WLED 具有节能、环保、体积小、寿命长的特点^[30, 31], 目前已成为照明和显示主流固态光源^[32]。但这种 WLED 在低电流下才会获得高效率, 当电流密度增大时, 转换效率下降, 因而难以获得高光通量。而这一问题可以通过 LD 加以解决。

激光方向性良好、传播距离远, 可以很大程度上减小器件面积, 而小面积的 LD 更加美观、占用空间更少。更为重要的是, LD 输出功率大, 发射亮度高, 可以用在大功率照明中。如大众公司的新款 Audi A8L 汽车就使用了激光大灯, 照明强度提高近 10 倍。据报道, 当 GaN 基 LD 接近最先进的 GaAs 基 LD 的电光转化效率($\sim 70\%$)时, 发光效率就有可能达到 200 lm/W 以上^[33]。但 LD 的发光光谱窄, 显色性能较差, 科研人员正在努力提高其发光性能, 如 Balci 等^[34]采用 455 nm 的蓝色 LD 获得了 CRI 为 80 的光源。此外, 由于 LD 芯片的光功率较大, 产生的热量较多, 会导致荧光剂发生热淬灭, 所以传统的荧光粉-聚合物复合技术必须被固态荧光所取代。而透明陶瓷荧光材料的散热性能良好, 将在 LD 固态照明领域得到广泛的应用。

发光性能可以用各种参数加以表征, 包括显色指数(Color Rendering Index, CRI)、发光效率、色坐标(Chromaticity Coordinate, CIE)、相关色温(Correlated Color Temperature, CCT)、导热系数等。CRI 是描述光源对物体自身颜色表现能力一个参数, 其数值在 0-100 之间。理论上来说, 太阳光的 CRI 为 100, 所以, CRI 值越大, 在可见光区光谱

分布越均匀^[35]，颜色的表现能力越好。虽然白炽灯和荧光灯的 CRI 较高(> 90)，但电光转化效率较低，存在不可避免的能源浪费。据不完全统计，人类照明用能源超过了总消耗的 20%^[36]，如果可以提高转换效率，将大大减少能源消耗和 CO₂ 排放，这对缓解温室效应也会起到重要的作用。发光效率与人眼有关，人眼可见光的波长范围在 380 nm-780 nm 之间，其中，对 555 nm 的绿光最为敏感^[28]。Yao 等人^[37]报道的 LD 达到了 223 lm/W 的发光效率；Liu 等人^[38]设计的 LED 的发光效率达到了 387.5 lm/W，这是目前报道的最高值。CIE 用于精准地定性发光颜色，每种颜色对应的 CIE 是唯一的，白光的理论 CIE 为(0.33, 0.33)^[39]。而 CCT 有冷白色和暖白色之分，不同 CCT 的器件适用于不同场合。例如，家庭照明中，卧室中使用最多的是较暖的白光，CCT 值较低，为 2700 K-3200 K^[40]，使人易进入睡眠状态；而在电影录制过程中会常用到 5600 K 的白光。

2 透明陶瓷发光特性的影响因素

产生白光的方法有三种。一是紫外(UV)激发红绿蓝荧光剂^[41]，所获得的光源 CRI 较高，但由于发生了从紫光波段向更长波段的转化，导致体系能量损耗较大，转换效率降低；第二种是蓝光芯片与黄色荧光的结合^[42]，该技术最为成熟，其光效高、成本低，但因光谱单一而导致 CRI 较低；

第三种是红、绿、蓝芯片的组合，其光谱几乎覆盖了整个可见光区域，CRI 较高，不足之处是三基色光衰不同会导致 CCT 不稳定、控制电路较复杂、发光效率低。

2.1 掺杂离子种类和浓度

目前，用作透明陶瓷荧光材料的主要为石榴石，其中报道最多的是 Ce:YAG 透明陶瓷。另外，还有少量的研究是关于尖晶石(MgAl₂O₄)、萤石(CaF₂)、氧化钇(Y₂O₃)和 Sialon 陶瓷的。荧光材料中的掺杂离子主要有 Ce³⁺、Gd³⁺、Mn²⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Pr³⁺、Cu²⁺等，掺杂离子的种类和浓度都会影响透明陶瓷的发光性能，离子掺杂是调节发光性能的主要途径。

2.1.1 石榴石透明陶瓷

石榴石透明陶瓷荧光材料主要包括 Ce:YAG 和其他离子掺杂的石榴石，表 1 列举出了几种透明陶瓷的制备方法和发光参数，可以看出在 Ce 掺杂的基础上，有更多的研究工作掺入了 Gd 离子来增大 CRI 和改善 CIE；使用最多的陶瓷制备方法是固相反应结合真空烧结法(VS)，这种方法操作简单且成本低；只有极少数透明陶瓷 CIE 能接近 (0.33, 0.33)，CRI 普遍较低；由于影响照明质量的因素很多，目前尚未得出各种参数之间的关联性，接下来将详细说明离子掺杂种类和浓度对每种透明陶瓷的影响。Hu 等人^[43]采用固相反应法制备了不同 Ce³⁺掺杂浓度的 Ce:YAG 透明陶瓷，目的是通过改变 Ce³⁺离子的浓度来改善白光质量。

表 1 透明陶瓷荧光材料的性能
Tab. 1 Performances of transparent ceramics

Ceramics	Doping ion	Preparation	CCT /K	CIE /(x, y)	CRI
Ce:YAG ^[43]	Ce ³⁺	Solid state reaction	/	(0.3356, 0.3785)	61.6
Ce:YAG ^[45]	Ce ³⁺	Coprecipitation	4144	/	/
Ce:YAG ^[46]	Ce ³⁺	Tape casting (VS)	/	(0.3378, 0.3851)	/
Ce, Cu:YAG ^[39]	Ce ³⁺ , Cu ²⁺	Solid state reaction	5050	(0.3335, 0.3412)	/
Ce, Mn, Si:YAG ^[47]	Ce ³⁺ , Mn ²⁺ , Si ⁴⁺	Solid state reaction	3152	(0.4740, 0.5070)	/
Ce, Cr, Pr:YAG ^[16]	Ce ³⁺ , Cr ³⁺ , Pr ³⁺	Solid state reaction (VS)	/	(0.3500, 0.4000)	78.0
Ce:(Y, Gd)AG ^[48]	Ce ³⁺ , Gd ³⁺	Solid state reaction (VS)	3714	/	67.2
Ce:(Y, Gd)AG ^[49]	Ce ³⁺ , Gd ³⁺	Solid state reaction (VS)	/	(0.3286, 0.3388)	/
Ce:(Y, Gd)AG ^[50]	Ce ³⁺ , Gd ³⁺	Solid state reaction	/	(0.3566, 0.3562)	/
Dy:YAG ^[5]	Dy ³⁺	Coprecipitation	/	(0.3300, 0.3500)	/
Dy:YAG ^[51]	Dy ³⁺	Solid state reaction (VS)	4137	(0.3647, 0.3299)	/
(Ce:GGAG) ^[52]	Ce ³⁺ , Gd ³⁺ , Ga ³⁺	Solid state reaction	3053	/	78.9
Ce:LuAG ^[53]	Ce ³⁺	Tape casting (VS)	4789	(0.3755, 0.5483)	55.8

实验发现, Ce^{3+} 的浓度越高, 黄光发射越强, CRI 越小。随着 Ce^{3+} 浓度从 0.05 at.% 增加到 1.0 at.%, CIE 从 (0.2498, 0.2201) 变化到 (0.4640, 0.5251), 当 Ce^{3+} 掺杂为 0.1 at.% 时, CIE 为 (0.3356, 0.3785), 非常接近理想白光。低掺杂样品的光吸收因子较小, 而高掺杂会出现热淬灭问题。Yuan 等人^[44]发现, 当 YAG 透明陶瓷中 Ce^{3+} 离子浓度超过 0.5 at.% 时, LD 激光功率的增加不会使光通量增加, 这是因为只有一部分能量以荧光的形式发出, 其他能量最终通过晶格振动转化为热能以致淬灭。

Ce:YAG 透明陶瓷的红光发射较弱, 与理想白光的 CIE 有较大偏差, 产生的光偏冷色调, 为了改善 Ce:YAG 透明陶瓷基 LED 或 LD 的白光颜色质量, 通常掺杂其他离子来使光致发光 (Photoluminescence, PL) 谱向波长更长的波段移动, 以增强红光发射^[39, 49, 54-58]。在 325 nm 附近的 UV 光照射下, Cu^{2+} 可以发射约 483 nm 的可见光^[59]。Ma 等^[39]采用固相反应法制备不同浓度的 $(\text{Y}_{0.998}\text{Ce}_{0.002})_3(\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x)_5\text{O}_{12}$ 透明陶瓷, 研究了 Cu^{2+} 浓度对 Ce:YAG 透明陶瓷光学性能的影响。将陶瓷与蓝光芯片封装后, 发现红光成分先随 Cu^{2+} 的增加而增强, Cu^{2+} 达到 1.5 at.% 时, 白光的 CCT 为 5450 K、CRI 为 70, CIE 为 (0.3335, 0.3412)。

Ling 等^[47]采用固相反应法制备了 $\text{Y}_{2.994}\text{Al}_{5-2x}\text{O}_{12}:0.006\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}, x\text{Si}^{4+}$ 透明陶瓷, 有效弥补了 Ce:YAG 中红色不足的问题, 实现了可见光波段的全发射。结果表明, 与蓝光芯片组合后, 随着 x 的增大, 透明陶瓷发射颜色趋近于红色, LED 的 CCT 由 4044 K 降到了 3152 K, 但发光效率还有待提高。

在 Ce^{3+} 和 Pr^{3+} 共掺杂的 YAG 透明陶瓷中, 由于两种离子之间存在能量转移, Ce^{3+} 发光会发生红移, 有利于 LED 向高 CRI 方向发展。Tang 等^[60]发现 $(\text{Ce}_x\text{Pr}_y\text{Y}_{1-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 中的 Pr^{3+} 掺杂浓度必须控制在 0.5 at.% 以内, 才能避免 Pr^{3+} 离子的浓度淬灭。吸收光谱显示, Ce^{3+} 在 457 nm 处有较大吸收截面, 与 Pr^{3+} 的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_j$ ($j=2, 3, 4$) 跃迁吸收相重合。另外, 不掺 Pr^{3+} 离子样品的半高宽 (FWHM) 小于掺杂 Pr^{3+} 样品的 FWHM, 说明掺杂 Pr^{3+} 后有利于激发光的吸收。当 Ce^{3+} 离子含量一定时, CRI 随 Pr^{3+} 离子浓度的增加而增加, 这是由 Pr^{3+} 在 609 nm 处的红光发射和 Ce^{3+} 的发射红移共同导致的。但由于短波长激发到长波长发射造成了能量损失, Pr^{3+} 掺杂样品的发光效率有所降低。

众所周知, 白光 LED 光谱分布范围越宽则越

接近太阳光, 显色性越好。Feng 等^[16]采用固相反应-真空烧结法制备了不同配比的 Cr^{3+} 、 Pr^{3+} 共掺杂 Ce:YAG 透明陶瓷。发光光谱范围为 500 nm-750 nm, 几乎涵盖了整个可见光区域。在 450 nm 光的照射下, 随着掺杂浓度的增加, 陶瓷在 500 nm-750 nm 的发光强度先增强后下降。图 1 为能量传递示意图, 可以看出能量传递过程是 Ce^{3+} 的 $^2\text{D}_{3/2}$ 态的电子转移到了 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2$ 和 Cr^{3+} 的 $^4\text{T}_{2g}$ 态上, 这显著提高了 Ce, Pr, Cr:YAG 的能量转换效率。 $\text{Y}_{2.9865}\text{Ce}_{0.006}\text{Pr}_{0.0075}\text{Al}_{4.9875}\text{Cr}_{0.0125}\text{O}_{12}$ 透明陶瓷可以获得将近 80 的 CRI。

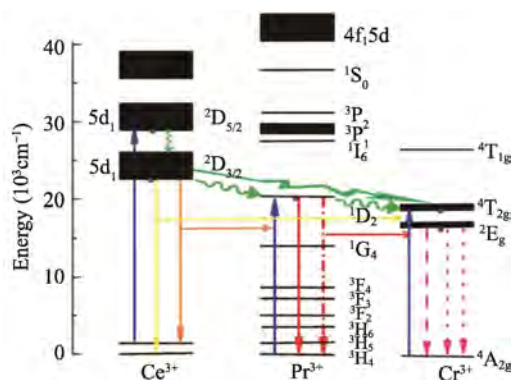


图 1 (Ce, Pr, Cr):YAG 透明陶瓷能量传递过程示意图^[16]
Fig. 1 Energy transitions of (Ce, Pr, Cr):YAG transparent ceramics^[16]

一般情况下, Gd^{3+} 离子用来替代 Ce:YAG 透明陶瓷中的 Y^{3+} 离子, 使发光红移^[61-63], 因此, 改变 Gd^{3+} 含量可以实现对 LED 发光性能的调控, 如 Gd^{3+} 掺杂浓度会影响蓝光封装 LED 的 CRI 和 CCT。Liu 等^[48]发现随着 Gd^{3+} 含量的增加, 陶瓷的颜色由绿黄色变为了橙黄色, 且透射率下降。将图 2(b)中 Ce:($\text{Gd}_{0.4}\text{Y}_{0.6}$)AG 与图 2(a)中 Ce:YAG 的发光光谱进行比较, 显示在 454 nm 光照射下, 光谱红光的成分明显增强了。这是由于 Gd^{3+} 的加入会使 Ce^{3+} 的发射带红移和展宽。在图 2(c)色度图中, 可以看出加入 Gd^{3+} 后, CCT 发生了从冷光到暖光的转变, 其中, Ce:($\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}$)AG 透明陶瓷的 CRI 为 67.2, CCT 为 3714 K, 且位于普朗克轨迹附近, 可用作白光照明。

进行离子掺杂后, 利用能级压缩和轨道杂化效应, 可以有效调整 Ce^{3+} 的能带结构。Hu 等^[49]通过固相反应-真空烧结法制备了 $(\text{Y}_{0.998-x}\text{Gd}_x\text{Ce}_{0.002})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0-0.8$) 透明陶瓷, 实验结果显示, 随着 Gd^{3+} 浓度的增加, 陶瓷颜色从黄色变为橙黄色, 且 Ce^{3+} 吸收带也发生了较

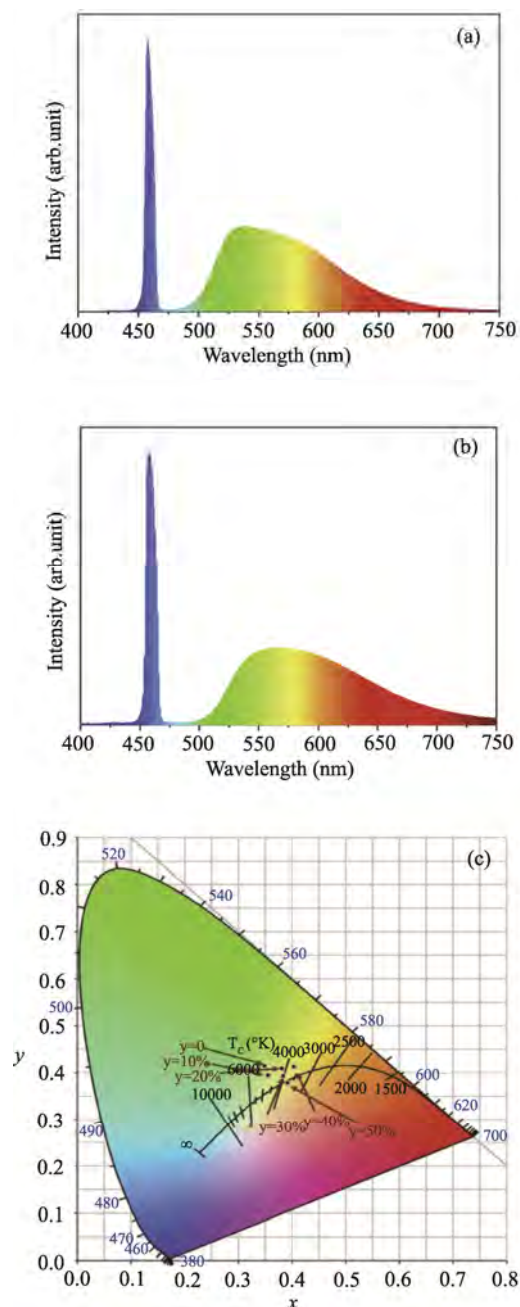


图 2 厚度为 1 mm 的 (a) Ce:YAG 和 (b) Ce:(Gd_{0.4}Y_{0.6})AG 陶瓷在 454 nm 波长照射下的光谱性能以及 (c) CIE-1931 色彩空间色度图中 Ce:(Gd_yY_{1-y})AG 基 LED 器件的色坐标^[48]

Fig. 2 Spectral performance of the Ce:YAG (a) and Ce:(Gd_{0.4}Y_{0.6})AG (b) ceramics under the wavelength of 454 nm with a thickness of 1 mm. (c) Color coordinate of Ce:(Gd_yY_{1-y})AG based LED device in CIE-1931 color space chromaticity diagram^[48]

大变化,这可能是因为 $4f \rightarrow 5d_1$ 的吸收带向长波长方向移动,而 $4f \rightarrow 5d_2$ 的吸收带移向较短的波长,表明 Ce^{3+} 离子 $5d_1$ 和 $5d_2$ 态的分裂随着 Gd^{3+} 掺杂量的增加而增强;此外发光颜色也随着 Gd^{3+} 的增加从黄色转变至白色,再变为蓝色,其中, $x = 0.1$

时,得到了较理想的 CIE,为(0.3286, 0.3388);但是 Gd^{3+} 含量的增加导致了发射强度的降低,可能是由于晶格变大,声子能量和非辐射能量传递也随之增加^[64, 65]。根据费米-狄拉克分布^[66],当电子从 $4f$ 能级激发到 $5d_1$ 能级时,会有一定数量的电子将被激发到 $5d_2$ 态,而由于 Gd^{3+} 掺杂导致两个能级之间的能隙变大,从而 $5d_2$ 能级到 $5d_1$ 能级的非辐射跃迁变得效率较低,发射强度因此减小。

Qian 等^[67]研究了 Gd^{3+} 掺杂对 $(\text{Ce}_{0.001}\text{Gd}_x\text{Y}_{0.999-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 热稳定性和光学性能的影响,发现随着 Gd^{3+} 浓度的增加,PL 发射带(460 nm 光激发)变宽,主发光峰从 542 nm 红移至 575 nm。红移现象可以用晶体场效应来解释, Gd^{3+} 的引入导致 Ce^{3+} 离子的 $5d$ 能级晶体场分裂增加,有效配位场增大,减小了 $5d_1$ 和 $4f_1$ 的能量质心之差^[68]。实验中将所有陶瓷在 -40°C 、1 h 和 150°C 、1 h 轮流存放 8 次后,PL 强度均有所下降,可能是陶瓷经过热循环后透过率降低,进而降低了陶瓷的外量子效率^[69];此外,陶瓷基 LED 在高温高湿环境下 PL 强度也有所减弱,可能是高湿度使水分进入陶瓷导致透射率降低,也有可能是高温导致了淬灭;实验还测量了陶瓷表面的温度,当 $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.45$ 和 0.5 时,陶瓷表面的温度分别为 105.2°C 、 105.8°C 、 109.4°C 、 112.6°C 、 119.9°C 、 124.7°C 和 126.6°C ,这验证了导热系数随 Gd^{3+} 浓度增大而降低^[70]。Wen 等^[71]制备了 Ce 掺杂 $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0-1$) 透明陶瓷,发现热导率强烈依赖于 Gd^{3+} 掺杂浓度,热导率先随 x 的增加而减小,在 $x = 0.4-0.6$ 时达到最小值,之后又随 x 的增大而变大,曲线整体呈“U”型,这可能是因为 Gd^{3+} 取代 Y^{3+} 引起额外的声子散射,导致热阻增加或热导率降低^[72]。

Shao 等^[50]采用固相反应法制备了不同 Gd^{3+} 掺杂浓度的 Ce:(Y, Gd)AG 透明陶瓷,实现了 Ce:(Y, Gd)AG 陶瓷的发光红移、LED 的蓝黄发射可调。实验发现电致发光(Electroluminescent, EL)光谱对 Gd^{3+} 的浓度有很强的依赖性,随着 Gd^{3+} 浓度从 0 at.% 增加到 30 at.%,发射光谱发生了从 525 nm 到 540 nm 的红移,发光颜色由蓝白色变为黄白色,色度坐标范围从(0.3585, 0.4333)变化到了(0.3566, 0.3562),更加接近理想白光的 CIE,这是由于 Gd^{3+} 使晶体场诱导 Ce^{3+} 离子的能级结构发生了改变,此外,随着 Gd^{3+} 浓度的增大,蓝黄光的比值会逐渐降低。图 3(a)展示了用 Ce:(Y, Gd)AG 透明陶瓷封装白光 LED 器件的远场发射模式,白

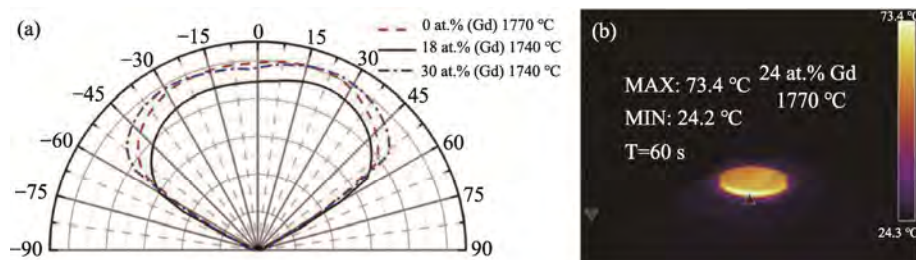


图 3 (a) 用 Ce:(Y, Gd)AG 透明陶瓷组装的白色 LED 器件的远场发射模式和(b) 1770 °C 烧结的陶瓷(24 at.% Gd^{3+}) 封装白光 LED 器件在 60 s 光照后的温度场分布图^[50]

Fig. 3 (a) Far field emission modes of the white LED devices assembled with Ce:(Y, Gd)AG transparent ceramics. (b) Temperature field distribution of the LED devices packaged with ceramics (24 at.% Gd^{3+}) sintered at 1770 °C after irradiation for 60 s^[50]

色 LED 器件的发光强度在向前方向上是均匀的。可以看到 18 at.% Gd 掺杂样品发光强度最低, 30 at.% Gd 掺杂样品的发光强度最高。图 3(b)展现了用 24 at.% Gd 陶瓷封装的 WLED 在 1770 °C 烧结 60 s 后的温度场分布图, 其最高温度仅为 73.4 °C, 远低于发光淬灭温度~200 °C。因此, Ce:YAG 透明陶瓷在 LED 器件的产业化进程可以加快, 特别是在大功率照明领域。

随着透明陶瓷荧光材料的发展, 研究人员还发现了其他几种石榴石透明陶瓷可用于固态照明领域中, 如非 Ce 离子掺杂 YAG、 $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG)、 $Gd_3Al_4GaO_{12}$ (GGAG) 等。前文提到蓝光激发黄色荧光粉 LED 中存在红色发射较弱的问题, 并且人眼视网膜中的色觉锥对绿光(波长 555 nm)最敏感, 绿色组分不足会导致低的发光效率, 因此, 关于荧光粉的大多数研究都集中在绿、黄、红波段。

UV 激发荧光粉在大功率照明中具有广阔的应用前景。由于 Tb^{3+} 离子在 UV 光的激发下存在 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁, 会表现出强绿色发射, 因此 Tb^{3+} 离子通常用作绿色荧光粉。Dai 等^[73]用固相反应法制备出的 5 at.% Tb:YAG 透明陶瓷在 323 nm UV 光照射下最强发射峰位于 544 nm, 其 PL 强度比其他发射峰高出一倍多, 实验还发现荧光寿命和 Tb^{3+} 的浓度也有关, 其随 Tb^{3+} 掺杂浓度的增加而降低, 这可能是由于活性离子之间的非辐射能量转移引起的。Zheng 等^[5]通过共沉淀法制备了 Dy^{3+} :YAG 透明陶瓷, 其在 UV 光照射下实现了 CIE ($x=0.33$, $y=0.35$) 的白光发射。

对于 RGB(红, 绿, 蓝)三色荧光粉 UV-LED, 尽管可以容易地获得高 CRI, 但是发光效率是折中的, 原因是红色和绿色荧光粉存在对蓝色发射的重吸收。Hu 等^[51]制备的 $(Lu_{1-x}Dy_x)_3Al_5O_{12}$ 透明陶

瓷在 352 nm UV 光照射下可以产生 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 的蓝光(482 nm)、 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 的黄光(583 nm) 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ 的红光(675 nm)。如图 4 所示, PL 光谱在 583 nm 出现最强峰, 光致发光激发 (Photoluminescence Excitation, PLE) 谱在 352 nm 处有最大值。此外, 发现在 583 nm 处的发射强度首先随 Dy^{3+} 掺杂浓度的增加而增强, 由于浓度淬灭效应, 在 $x=0.01$ 时达到饱和点, 此时发光效率最高, 在 482 nm 处的光谱强度也显示出同样的趋势。但是, Dy^{3+} 离子浓度的改变对 CIE 影响很小, 该研究将 Yb 原子掺入 $(Lu_{0.99}Dy_{0.01})_3Al_5O_{12}$ 透明陶瓷以取代 Lu 原子, 以达到调控 CIE 的目的。随着 Yb^{3+} 离子的增加, 实现了 CIE 坐标从 (0.4107, 0.4037) 到 (0.3647, 0.3299)、CCT 从 3485 K 到 4137 K 的转变。

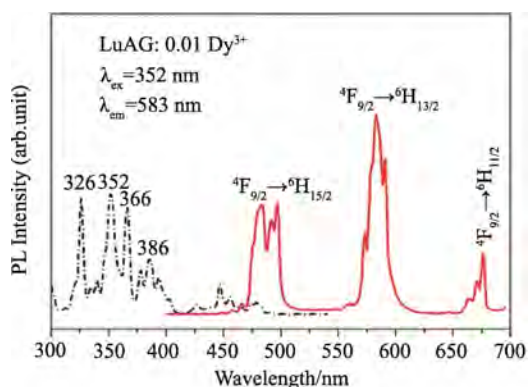


图 4 0.01 Dy^{3+} :LuAG 透明陶瓷的 PLE 和 PL 光谱^[51]
Fig. 4 PLE and PL spectra of the 0.01 Dy^{3+} : LuAG transparent ceramics^[51]

Ce:LuAG 材料可用作 WLED 的黄绿色荧光粉。Ma 等^[53]通过流延法结合真空烧结技术制备了不同 Ce^{3+} 浓度的 Ce:LuAG 透明陶瓷。由于 Ce:LuAG 化合物中同时存在 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} , 在进行

真空烧结时, LuAG 基质中的部分 Ce^{3+} 离子会被氧化成 Ce^{4+} 离子, 导致 Ce^{3+} 的浓度下降^[74]。将 Ce:LuAG 透明陶瓷、蓝色芯片和红色荧光粉封装到一起后发现, 随着 Ce^{3+} 的增加, 发射峰发生了从 513 nm 到 548 nm 的红移, CCT 从 6527 K 降低到 4789 K, 这样就得到了三色可调谐 LED。

Zhang 等^[75]研究了 Mn:LuAG 透明陶瓷的红色发光特性, 发现在退火后, 部分 Mn^{2+} 被氧化成了 Mn^{4+} , 而 Mn^{4+} 在 340 nm 和 469 nm 处存在强激发带, 会发射出波长为 668 nm 的红光, 这展现了退火工艺改善荧光粉 CRI 的潜力。

上文提到 Gd^{3+} 对 Ce^{3+} 的能态调控具有重要影响。Huang 等^[52]采用固相反应法制备了 $\text{Gd}_{3-x}\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:x\text{Ce}^{3+}$ (Ce:GGAG)透明陶瓷, 发现该样品的发射光谱相对于 Ce:YAG 具有更多的红光成分。Ce:GGAG 在 254 nm UV 光照射下, 有明显的黄色发射, 随着 x 的增大, 其透过率减小, 这归因于 Ce^{3+} 的掺杂引入了缺陷和孔隙, 增加了散射中心。570 nm 处的 PLE 光谱显示, 随着 x 从 0.25% 增加到 1.00%, FWHM 从 83.0 nm 增加到 99.7 nm, FWHM 的增宽有利于蓝光的吸收。而在 PL 光谱中观察到 FWHM 约为 133 nm-137 nm, 比 Ce:YAG 的 100 nm 宽的多, 这说明 Ce:GGAG 发射光谱中包含更多的红光。此外, 随着 x 的增大, 谱线发生了细微红移, 一个原因是晶格参数 a 增大, 透明陶瓷的禁带宽度减小, 降低了 Ce^{3+} 的 $5d_1$ 能级, 导致红移; 另一个原因是 Ce^{3+} 离子间距离缩短, 增强了相邻两个 Ce^{3+} 离子之间的能量传递或重吸收。Ce:GGAG 透明陶瓷可以在蓝色二极管照射下产生 CCT 为 3053 K、CRI 为 78.9 的暖白光。

2.1.2 非石榴石透明陶瓷

虽然对非石榴石透明陶瓷荧光粉的报道很少, 但这并不代表其光学性能差, 其中, 有几种立方晶系透明陶瓷可以运用到荧光材料中, 如尖晶石、萤石、氧化钇等。当 Mn^{2+} 占据 MgAlON 尖晶石晶格的四面体位置时, 就可以变成绿色发光中心。Li 等^[76]使用固相反应法制备了 $0.03\text{Mn}^{2+}:\text{Mg}_{0.21}\text{Al}_{2.57}\text{O}_{3.80}\text{N}_{0.21}$ 透明陶瓷, 样品在 800 nm 处的透过率为 82%, 且具有高致密单相尖晶石结构, 在 445 nm 蓝色激光的激发下, 会发出强烈绿光且色域较广, 将发绿光样品与红色荧光粉结合起来可得到高显色性的白光。Yi 等^[77]通过热压工艺制备了 0.2 at.%–5.0 at.% 的 Pr^{3+} 掺杂 CaF_2 透明陶瓷, 在 496 nm(蓝绿色)和 656 nm(红色)处有

两个发射峰, 分别对应于 Pr^{3+} 离子的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 跃迁。Lu 等^[78]制备了 $\text{Eu}:\text{Y}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_3$ 透明陶瓷, 用 466 nm 的光激发样品时, 会发射 613 nm 的红光。Sun 等^[79]制备了 $(\text{Pr}_x\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ ($x = 0.5$ at.%, 1 at.%, 5 at.%) 透明陶瓷, 发现 0.5 at.% 样品在 246 nm UV 下有最强的蓝光发射, 在 470 nm 蓝光(GaInN 基)激发下有最强红色发射。

2.2 厚度

研究证明陶瓷厚度对发光效率、CIE 和 CCT^[7, 80, 81]等参数有影响。Liu 等^[7]采用固相反应法制备了 Ce:YAG 透明陶瓷, 并用蓝光激发样品, 发现通过改变厚度(0.2 mm, 0.3 mm, 0.5 mm, 0.8 mm, 1.5 mm), 可以将发光颜色从冷白光调整到暖白光: 厚度为 0.2 mm 的样品呈冷白色发射; 厚度大于或等于 0.8 mm 的样品显现暖白光, 这与商用 LED (标号#)的(0.32, 0.33)CIE 还有差距, 如表 2 所示。另外, PL 光谱显示在 460 nm 附近发射峰的强度随着厚度的增加而减小, 而在 535 nm 附近的强度呈相反趋势。实验中还对样品散热性能进行了测试, 在用蓝光照射 12 min 后, 商用 LED 的表面温度高达 165 °C, 0.5 mm 厚样品表面温度约为 150 °C, 而 1.5 mm 厚样品表面温度仅仅为 135 °C, 说明较大厚度的样品散热效果好, 但是太大的厚度会影响陶瓷的透明度, 因此, 还需要做大量实验来实现 LED 最佳性能。

表 2 不同厚度样品的颜色坐标^[7]
Tab. 2 Color coordinates of the samples with different thicknesses^[7]

Thickness /mm	Color coordinate /(x, y)
0.2	(0.29, 0.31)
0.3	(0.29, 0.34)
0.5	(0.35, 0.38)
0.8	(0.36, 0.43)
1.5	(0.39, 0.49)
#	(0.32, 0.33)

高度透明的荧光粉可以让光线透过更大的厚度, 从而激发更多的活性离子, 增加整体的白光通量和发光效率^[80]。Liu 等^[38]制备了高度透明的 2 at.% Ce:GGAG 透明陶瓷, 研究显示样品在 460 nm 左右的激发 FWHM 约为 90 nm, 且激发带随厚度增加而略微展宽, 较宽的激发带有利于 Ce:GGAG 透明陶瓷吸收蓝光。当厚度从 0.4 mm 增加到 1.0 mm 时, CCT 从 2882 K 降至 2794 K, 其中,

0.8 mm 厚透明陶瓷的光通量为 2098 lm, 发光效率为 387.5 lm/W, 这是目前报道的最高值。

2.3 第二相

在透明陶瓷荧光材料中引入第二相可以增加光子的吸收, 并提高发光效率和散热性能。如 Al_2O_3 -YAG:Ce 复合相透明陶瓷就在大功率小型化方面有广阔的应用前景, Li 等^[15]制备的薄样品(0.1 mm)在 45 W 高功率蓝色激光照射下, 产生了 5200 K 的 CCT 和 2000 lm 的光通量。Zhao 等^[82]通过热压法制备了高导热率 Al_2O_3 -YAG:Ce 复合陶瓷荧光粉, 实验发现在引入 Al_2O_3 相后, 陶瓷的透明度降低, 光吸收率提高; 样品在保持高复合密度的同时还促进了 Al_2O_3 晶粒的生长, 其热导率明显高于 Ce:YAG 粉末(0.1 W/m·K-0.4 W/m·K)和 Ce:YAG 陶瓷(9.6 W/m·K)^[15]; 使用大功率的蓝色 LED 芯片(1 mm × 1 mm)封装后, 产生了 639 lm 的高光通量, 接近汽车近光灯所需的 700 lm^[83], 这实现了高亮度 WLED 的小型化。

Tang 等^[84]在 Ce:YAG 透明陶瓷中引入了 α - Al_2O_3 相, 其中, Al_2O_3 的直径为 2 μm -3 μm , Ce:YAG 基体晶粒尺寸 5 μm -15 μm , 研究发现摩尔比为 0.65 的 Al_2O_3 / YAG 透明陶瓷在 452.6 nm 的蓝光激发下的 CCT 为 5585 K; 如图 5(a)所示, Al_2O_3 颗粒和晶界会改变光在陶瓷中的传播方向, 从而增加蓝光的吸收几率; 从图 5(b)可以看出, Al_2O_3 -Ce:YAG 陶瓷的结构使光的传播方向发生改变, 从而提高了提取效率, 这说明 YAG 基体中 Al_2O_3 颗粒的大小和分布密度对陶瓷荧光粉的发光效率有很大的影响。 Al_2O_3 -Ce:YAG 透明陶瓷虽然可以提高光提取效率, 但改变烧结温度和两相的相对含量并不能有效地优化晶粒尺寸。因此, Tang 等又加入 MgO 来控制晶粒尺寸和样品微观结构^[85], XRD 图谱中可观察到立方 MgAl_2O_4 和立方 YAG 的特征峰; SEM 显示 MgAl_2O_4 -Ce:YAG 复合相晶粒尺寸较 Ce:YAG 相有所增大, 这是由于 Y_2O_3 和 MgO 与 Al_2O_3 的结合存在竞争, 且 MgO 含量越高越容易与 Al_2O_3 生成晶粒尺寸更大的 MgAl_2O_4 ; MgAl_2O_4 -Ce:YAG 的最大发光效率高于 Al_2O_3 -Ce:YAG 陶瓷。Tang 等^[60]还在 Ce, Pr:YAG 透明陶瓷中加入 Al_2O_3 作为第二相来打破全内反射的路径, 随着 Al_2O_3 含量的增加, 发光效率明显增加, 最重要的是 CRI 并没有下降, 这表明引入 Al_2O_3 作为第二相不会影响 YAG 相中 Pr^{3+} 和 Ce^{3+} 离子分布。 Al_2O_3 -Ce, Pr:YAG 透明陶瓷因此成为很有前途的 WLED 荧光粉材料。

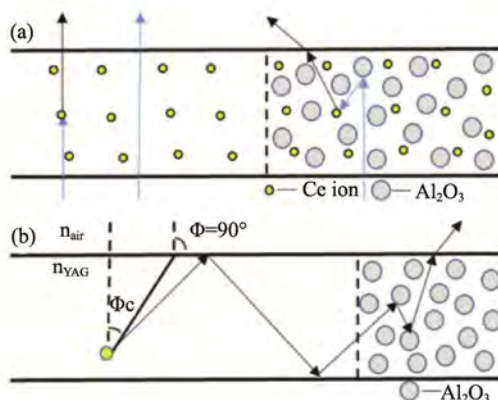


图 5 (a) Ce^{3+} 对蓝光的吸收和转换作用和 (b) 在单个 Ce:YAG 基体和含有 Al_2O_3 颗粒的 Ce:YAG 基体中的光传播, 临界角 $\Phi_c = 33^\circ$ ^[84]

Fig. 5 (a) Absorption and conversion of blue light of Ce^{3+} , (b) Light travelling behaviors in Ce:YAG and Al_2O_3 containing Ce:YAG ($\Phi_c = 33^\circ$)^[84]

Shen 等^[86]利用 SPS 技术在不到 4 h 的时间内就实现了从粉末合成到 MgAl_2O_4 -Ce:YAG 透明陶瓷超快制备。与 Ce:YAG 陶瓷相比, MgAl_2O_4 -Ce:YAG 透明陶瓷中 YAG 和 MgAl_2O_4 都是立方相, 没有氧化铝相, 比含有氧化铝相的陶瓷具有更好的透光率和相位兼容性, 并且还降低了生产成本和实现了发射颜色可调。

由于 CaF_2 具有优异的光学性能^[23]和较高的热导率^[87], Gu 等^[88]将发黄光的 Ce:YAG 颗粒嵌入了不发光的 CaF_2 陶瓷基体中, 用热压法在 700 $^\circ\text{C}$ 的极低烧结温度下制造出了复合相透明陶瓷。研究发现在 465 nm 光激发下, 复合陶瓷表现出典型的 Ce^{3+} 离子 $5d_1 \rightarrow 4f$ 黄色发射, 峰值位于 552 nm 处, 这表明烧结后 Ce^{3+} 离子周围的环境没有改变, CaF_2 基质没有对 Ce:YAG 的发光行为产生影响。此外, 测得 CaF_2 -YAG:Ce 透明陶瓷的内量子效率为 83.2%, 比 Ce:YAG 粉末的内量子效率(99.5%)有所下降, 这可归因于 Ce:YAG 的浓度减小^[89]。该研究还根据 Maxwell Garnett 模型^[90]计算出复合陶瓷的热导率为 9.46 W/m·K, 这有效降低了高温造成的发光淬灭, 另外, 研究发现冷却后 PL 强度恢复到初始值, 这表明 CaF_2 -YAG:Ce 荧光板陶瓷具有优异的热稳定性。

2.4 残余孔隙率

透明陶瓷中的残余孔隙会成为激发光和 PL 的散射中心, 过多的孔隙将导致散射现象严重, 降低发光效率, 过少的孔隙将导致对入射光的吸收减少, 只有合适的孔隙率才能有效增加光的吸收率; 此外, 孔隙数量越少, 透明陶瓷的散热性能

越好。而孔隙的数量与烧结温度直接相关,因此可以通过控制烧结温度来调控透明陶瓷的发光性能^[91]。

Wagner 等^[92]在 1300 °C 烧结制备了 Ce:YAG 透明陶瓷,这种透明陶瓷在 530 nm(绿黄色光)处的透过率达到了 82%,孔隙率只有 0.008%。Liu 等^[93]将 Ce:YAG 生坯在真空下于 1650 °C、1700 °C 和 1750 °C 烧结 5 h 制备出了 Ce:YAG 透明陶瓷,实验结果显示,随着烧结温度的升高,透明陶瓷的孔隙率降低,其在 600 nm 处的透过率增加。经 1650 °C 和 1750 °C 烧结样品的发射强度小于 1700 °C 烧结的样品,说明存在适量光散射中心的样品才能有效地增加对蓝光的吸收,产生更多黄光,若样品的孔隙过少,则透明度过高,将减少对光的吸收。图 6 是样品表面温度分布图,热平衡时间为 1800 s; 1650 °C、1700 °C、1750 °C 烧结样品的平衡温度分别为 144.6 °C、137.1 °C 和 126.8 °C,产生这种现象的原因是残留的孔隙降低了透明陶瓷的散热性。色度图显示不同残余孔隙率样品的 CIE 也会发生变化,其中在 1750 °C 烧结的透明陶瓷发光更加偏向暖白色。

2.5 晶粒尺寸

在透明陶瓷荧光材料中,晶粒尺寸^[94]对发光效率和抗热淬灭性能有重要影响。Wen 等^[95]用 24.75 W 蓝色光源照射含有不同晶粒尺寸(6 μm 、9 μm 和 36 μm)的 Ce:YAG 透明陶瓷,结果表明,透射率、发光效率与晶粒尺寸的倒数呈负线性相关,具有较大晶粒尺寸的透明陶瓷不仅对蓝光更具透过性,还具有更高的发光效率(晶粒尺寸从 6 μm 增大至 36 μm ,发光效率从 213.02 lm/W 增加到 309.81 lm/W),这是由于较小的晶粒尺寸导致更多的晶界(晶体缺陷),晶界散射较强,使得晶界处或晶界周围的发光效率较低。实验还研究了在不同晶粒尺寸条件下,PL 强度对温度的依赖性。在 460

nm 的蓝光激发下,随着温度的升高,发射强度降低,平均晶粒尺寸为 6 μm 、9 μm 和 36 μm 的样品,发射强度分别降低了 21%、19% 和 15%。大晶粒透明陶瓷的减幅较小,这表明大晶粒透明陶瓷还具有更好的抗热淬灭^[96]性能。

2.6 表面粗糙度

透明陶瓷的表面粗糙度(Ra)会对 PL 性能和外量子效率产生显著影响,Wagner 等^[97]采用 SPS 烧结制备了平均 Ra 为纳米级到微米级(30 nm-1570 nm)的 Ce:YAG 透明陶瓷。样品一侧用不同的 SiC 砂纸均匀研磨(砂纸粒度为 120、320、600、1200、2500、4000,这些值表示特定区域的颗粒数量,数值越大包含砂纸的颗粒越细,产生的抛光表面就越平滑),最终得到了 1570 nm、840 nm、530 nm、260 nm、122 nm、30 nm 级的 Ra,使用这种低成本方法得到 Ra 变化范围很大,这种方法还可以验证 Ra 对漫反射^[98-101]的孤立影响。PL 测量结果如图 7 所示,可以清楚地看到,Ra 的增加使 PL 的强度和均匀性加大,PL 各向同性更加明显,这接近理想的朗伯表面模型和 Zhu 等^[102]描述的漫反射模型。此外由于粗糙化增加了 Ce:YAG 透明陶瓷的表面积,使得发射光子离开材料的可能性更大,使的 LED 的外量子效率提高了 100%。这种抛光方法的优点在于可以降低成本,可以在生产过程中使用。

Zhang 等^[45]使用流延法制备了 Ce:YAG 平面透明陶瓷,然后将陶瓷研磨和抛光以获得不同的厚度和表面条件。在 600 nm 波长处,双面抛光样品的透射率约为 80.1%;单面抛光样品只有约 10% 的透过率,而未抛光样品几乎是不透明的。对于单面抛光的样品,当入射面为粗糙面时,有最强的发射强度和光转化效率,一方面是由于粗糙面增强了对入射光的捕获,另一方面是因为抛光面增加了激发光的透过率;当发射面为粗糙面时,

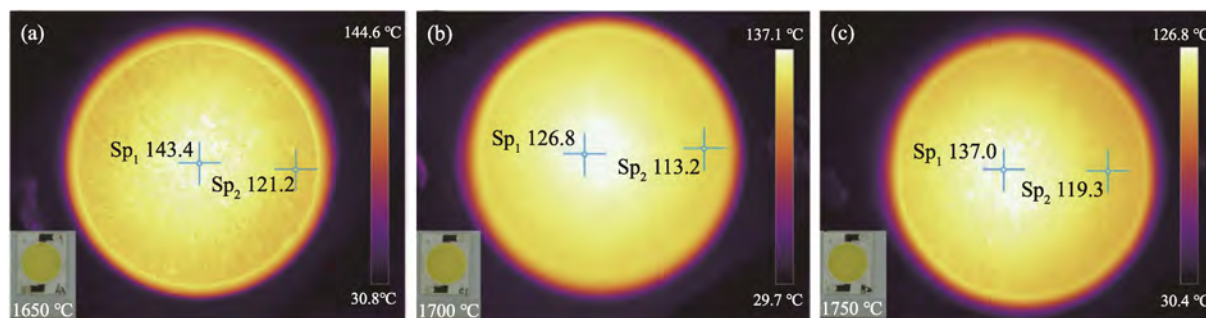


图 6 (a) 1650 °C, (b) 1700 °C 和 (c) 1750 °C 烧结的 Ce³⁺:YAG 透明陶瓷片封装 WLED 表面的温度分布^[93]
Fig. 6 Surface temperature field distribution of the WLEDs with Ce³⁺:YAG transparent ceramics sintered at different temperatures: (a) 1650 °C, (b) 1700 °C and (c) 1750 °C^[93]

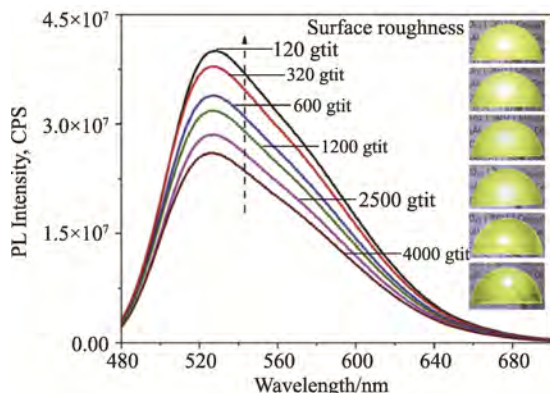


图 7 不同表面粗糙度 Ce:YAG 样品的 PL 发射光谱, 插图显示了放置在商业 460 nm 蓝色 LED 顶部的样品外观^[97]

Fig. 7 PL emission spectra of the Ce:YAG ceramics with different surface roughness. The insert shows sample appearances when placed on top of a commercial 460 nm blue LED^[97]

照射到粗糙面的黄光会满足全内反射效应, 导致透过率和发光效率的降低。而发光效率最低的是双面抛光样品, 因为其大大减少了对入射光的吸收, 因此选择合适的 Ra 将光增强捕获效应和降低全内反射效应。实验结果显示 0.8 mm 厚的 Ce:YAG 透明陶瓷有约 93.0 lm/W 的发光效率和 4144 K 的 CCT。带有表面纹理的 Ce:YAG 透明陶瓷极大地促进了其在 WLED 中的应用。

2.7 其他因素

除了改变陶瓷的组分、厚度和粗糙度, 还可以采用其他手段(如激光图案化, 改变封装结构和改变陶瓷面积)来增强光提取, 扩大发光角度和改善热性能。

Wang 等^[103]用激光在 Ce:YAG 透明陶瓷上打出几排微孔阵列, 将光转化效率提高了 7.6%, 显著增强了向前发射光的提取, 且 CCT 均匀性良好, 这种技术对透明陶瓷荧光材料的改性提供了新思路, 但是激光图案化技术昂贵且尚不成熟。

之前报道 WLED 的最大发光角度仅为 120°^[104], 这不能满足特定场所下的照明需求, 如户外和运动场。为了得到更广的发光角度, Li 等设计了玉米结构的 LED^[105], 但其重吸收和反射现象比较严重, 散热性能较差, 这减少了 LED 的使用寿命。而 Sun 等^[46]采用新型六面体陶瓷结构封装 LED, 其中, 蓝光芯片置于透明陶瓷六面体结构中央, 陶瓷进行过机械研磨以提高发射能力。结果显示, 采用这种封装结构不仅增强了光提取, 还得到了 360°范围的发光角度, 此外 LED 的散热

性能也得到很大提升。通过对陶瓷厚度和 Ra 的优化, 得到了 CIE 为(0.3378, 0.3851)的白光。这种六面体封装结构具有简单、高效、低成本的优势, 可用来改善户外照明用大功率 LED 的性能。

在高功率 LED 中, 斯托克斯位移和量子效率损耗是产生热量的主要原因, 热性能的管理非常重要^[44, 106]。Yao 等^[107]使用凝胶浇铸和真空烧结法批量制备了 Ce:YAG 透明陶瓷, 发现散热性能与荧光粉的面积密切相关。实验通过 ANSYS 有限元软件^[108]分析了 Ce:YAG 透明陶瓷热、温度变化。在稳定热状态下, 直径 Φ 16 mm 的 Ce:YAG 透明陶瓷的热导率约为 15 W/m·K, 且温度分布均匀(平均温度 130 °C-150 °C), 比传统的荧光树脂低 40 °C-50 °C。而 Φ 20 mm 的 Ce:YAG 透明陶瓷的平均温度为 100 °C-130 °C, 比 Φ 16 mm 样品的平均温度低约 20 °C-30 °C, 温度在直径方向上的分布约为 5 °C/mm-8 °C/mm。所以增加陶瓷面积是一种简单有效减轻 LED 热集中的方法。

3 结 语

单晶和玻璃荧光材料在发光性能和散热性能的优化等方面还现存着多种问题, 而透明陶瓷荧光材料的发展为解决这些问题提供了新的途径。通过合适的离子掺杂不仅可以使 PL 谱发生红移以增强显色性, 而且还会使器件的热导率增大。样品厚度的增大会增强光提取和散热性能, 但将导致透明度下降, 因此要选择合适的厚度。在透明陶瓷荧光材料中, 第二相的引入可以提高光通量并改善 CRI, 且发光效率不会发生变化。残留的孔隙可以增加光的散射, 增大 PL 强度, 但会降低透光率和散热性能, 因此要权衡这两种因素找到孔隙率的最佳值。增大晶粒尺寸不仅可以增加发光效率, 而且还会强化抗热淬灭性能。控制透明陶瓷表面的粗糙度可以成倍地增加量子效率, 而且这种方法简单、成本低, 同时可获得高发射强度。对陶瓷表面进行激光修饰可以增加向前光的提取。对陶瓷基 LED / LD 封装结构进行合理的设计可以获得更广的发光角度和更好的散热性能, 因此有望在大功率照明中得到应用。增加透明陶瓷面积, 可明显提升器件的散热性能。当然, 目前透明陶瓷荧光材料的光学性能和散热性能还有待进一步提高, 研究的重点应该是系统地探究离子掺杂的影响情况, 同时结合控制晶粒尺寸、调节

样品厚度、粗糙度等技术手段, 以达到理想地控制 CRI、CCT、发光效率等性能指标的目的。

参考文献:

- [1] 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]. *Ceramics International*, 2014, 40(5): 7043-7047.
- [2] DI X X, HE X L, JIANG J T, et al. Facile fabrication of Eu^{3+} activated YAG: Ce^{3+} glass ceramics exhibiting high thermal stability and tunable luminescence for warm white LEDs [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(12): 8611-8620.
- [3] WANG Z M, ZOU J, LI Y, et al. The study of luminescence properties on Ce:YAG phosphor in glass co-sintered at different temperatures [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(22): 16633-16638.
- [4] ZHAO Y Y, XU H R, ZHANG X Y, et al. Facile synthesis of YAG: Ce^{3+} thick films for phosphor converted white light emitting diodes [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(13): 3761-3764.
- [5] ZHENG R L, DING J Y, ZHANG Q, et al. Dy^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramic for high efficiency ultraviolet excited single-phase white-emitting phosphor [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(6): 3510-3516.
- [6] ARJOCA S, VILLORA E G, INOMATA D, et al. Temperature dependence of Ce:YAG single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs [J]. *Materials Research Express*, 2015, 2(5): 055503.
- [7] LIU G H, ZHOU Z Z, SHI Y, et al. Ce:YAG transparent ceramics for applications of high power LEDs: Thickness effects and high temperature performance [J]. *Materials Letters*, 2015, 139: 480-482.
- [8] YANG Y G, LI J, LIU B, et al. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} , $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ and Gd^{3+} codoped YAG: Ce^{3+} phosphors and their potential applications in warm white light-emitting diodes [J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 685: 89-94.
- [9] XIAO Z H, YU S J, LI Y M, et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review [J]. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2020, 139: 100518.
- [10] ZHANG W H, ZHANG Y P, OUYANG S Y, et al. Luminescent properties of Eu^{2+} -doped BaGdF_5 glass ceramics a potential blue phosphor for ultra-violet light-emitting diode [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(2): 023113.
- [11] ZHOU Y, CHEN D Q, TIAN W D, et al. Impact of Eu^{3+} dopants on optical spectroscopy of $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -embedded transparent glass-ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(8): 2445-2450.
- [12] ZHU Q Q, WANG X J, WANG L, et al. Beta-sialon:Eu phosphor-in-glass: A robust green color converter for high power blue laser lighting [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(41): 10761-10766.
- [13] CHEN D Q, XIANG W D, LIANG X J, et al. Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes-A review [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(3): 859-869.
- [14] WANG S F, ZHANG J, LUO D W, et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2013, 41(1-2): 20-54.
- [15] LI S X, ZHU Q Q, TANG D M, et al. Al_2O_3 -YAG:Ce composite phosphor ceramic: A thermally robust and efficient color converter for solid state laser lighting [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(37): 8648-8654.
- [16] 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]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(10): 3403-3409.
- [17] MA X G, LI X Y, LI J Q, et al. Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1175.
- [18] ZHONG J S, CHEN D Q, ZHOU Y, et al. Stable and chromaticity-tunable phosphor-in-glass inorganic color converter for high-power warm white light-emitting diode [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(7): 1705-1713.
- [19] XIE R J, HIROSAKI N. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs-A review [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, 8(7-8): 588-600.
- [20] PIAO X, MACHIDA K, HORIKAWA T, et al. Preparation of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphors by the self-propagating high-temperature synthesis and their luminescent properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(18): 4592-4599.
- [21] 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 [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(23): 5578-5583.
- [22] HECHT C, STADLER F, SCHMIDT P J, et al. $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ -a nitridoalumosilicate phosphor for warm white light (pc) LEDs with edge-sharing tetrahedra [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(8): 1595-1601.

- [23] HE Y, LIU K G, XIANG B X, et al. An overview on transparent ceramics with pyrochlore and fluorite structures [J]. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2020, 10(03): 2030001.
- [24] WANG L, XIE R J, SUEHIRO T, et al. Down-conversion nitride materials for solid state lighting: Recent advances and perspectives [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(4): 1951-2009.
- [25] JOSHI B, KSHETRI Y K, GYAWALI G, et al. Transparent Mg-alpha/beta-Sialon:Eu²⁺ ceramics as a yellow phosphor for pc-WLED [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 631: 38-45.
- [26] JOSHI B, HOON J S, KSHETRI Y K, et al. Transparent sialon phosphor ceramic plates for white light emitting diodes applications [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(18): 23116-23124.
- [27] ZHANG Q, WANG J, ZHANG M, et al. Tunable bluish green to yellowish green Ca_{2(1-x)}Sr_{2x}Al₂SiO₇:Eu²⁺ phosphors for potential LED application [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2008, 92(2): 195-198.
- [28] HUMPHREYS C J. Solid-state lighting [J]. *MRS Bulletin*, 2008, 33(4): 459-470.
- [29] NAKAMURA S. Biography of nobel laureate Shuji Nakamura [J]. *Annalen Der Physik*, 2015, 527(5-6): 350-357.
- [30] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart [J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1274-1278.
- [31] HUANG X Y. Solid-state lighting red phosphor converts white LEDs [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(10): 748-749.
- [32] 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]. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2010, 71(1): 1-34.
- [33] CANTORE M, PFAFF N, FARRELL R M, et al. High luminous flux from single crystal phosphor-converted laser-based white lighting system [J]. *Optics Express*, 2016, 24(2): A215-A221.
- [34] BALCI M H, CHEN F, CUNBUL A B, et al. Comparative study of blue laser diode driven cerium-doped single crystal phosphors in application of high-power lighting and display technologies [J]. *Optical Review*, 2018, 25(1): 166-174.
- [35] FELDMANN C, JUSTEL T, RONDA C R, et al. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application [J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13(7): 511-516.
- [36] PIMPUTKAR S, SPECK J S, DENBAARS S P, et al. Prospects for LED lighting [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(4): 180-182.
- [37] YAO Q, HU P, SUN P, et al. YAG:Ce³⁺ transparent ceramic phosphors brighten the next-generation laser-driven lighting [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(19): 1907888.
- [38] LIU Y F, LIU S, SUN P, et al. Transparent ceramics enabling high luminous flux and efficacy for the next-generation high-power LED light [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(24): 21697-21701.
- [39] MA Y L, ZHANG L, ZHANG L, et al. Fabrication and optical properties of divalent Cu²⁺ ions incorporated Ce:YAG transparent ceramics for white LEDs [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(4): 4817-4823.
- [40] MEYER J, TAPPE F. Photoluminescent materials for solid-state lighting: State of the art and future challenges [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(4): 424-430.
- [41] MUELLER-MACH R, MUELLER G O, KRAMES M R, et al. High-power phosphor-converted light-emitting diodes based on III-nitrides [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2002, 8(2): 339-345.
- [42] KRAMES M R, SHCHEKIN O B, MUELLER-MACH R, et al. Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting [J]. *Journal of Display Technology*, 2007, 3(2): 160-175.
- [43] HU S, LU C H, ZHOU G H, et al. Transparent YAG:Ce ceramics for WLEDs with high CRI: Ce³⁺ concentration and sample thickness effects [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(6): 6935-6941.
- [44] YUAN Y, WANG D Z, ZHOU B J, et al. High luminous fluorescence generation using Ce:YAG transparent ceramic excited by blue laser diode [J]. *Optical Materials Express*, 2018, 8(9): 2760-2767.
- [45] 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]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 425-432.
- [46] SUN B H, ZHANG L, HUANG G C, et al. Surface texture induced light extraction of novel Ce:YAG ceramic tubes for outdoor lighting [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(1): 159-171.
- [47] LING J R, ZHOU Y F, XU W T, et al. Red-emitting YAG:Ce, Mn transparent ceramics for warm WLEDs application [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, 9(1): 45-54.
- [48] LIU X, ZHOU H Y, HU Z W, et al. Transparent Ce:GdYAG ceramic color converters for high-brightness white LEDs and LDs [J]. *Optical Materials*, 2019, 88: 97-102.
- [49] HU S, QIN X P, ZHOU G H, et al. Luminescence characteristics of the Ce³⁺-doped garnets: The case of Gd-admixed Y₃Al₅O₁₂ transparent ceramics [J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(12): 2902-2910.
- [50] SHAO C, ZHANG L, ZHOU T Y, et al.

- Tunable blue/yellow emission in high-power white LED devices packaged with Ce:(Y, Gd)AG transparent ceramics [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(11): 14420-14425.
- [51] 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 [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(1): 229-237.
- [52] LIU S, SUN P, LIU Y F, et al. Warm white light with a high color-rendering index from a single $\text{Gd}_3\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ transparent ceramic for high-power LEDs and LDs [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(2): 2130-2139.
- [53] MA C Y, TANG F, CHEN J D, et al. Spectral, energy resolution properties and green-yellow LEDs applications of transparent $\text{Ce}^{3+}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(16): 4205-4213.
- [54] XU J, UEDA J, KUROISHI K, et al. Fabrication of $\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ co-doped yttrium aluminium gallium garnet transparent ceramic phosphors with super long persistent luminescence [J]. *Scripta Materialia*, 2015, 102: 47-50.
- [55] JANG H S, BIN IM W, LEE D C, et al. Enhancement of red spectral emission intensity of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs [J]. *Journal of Luminescence*, 2007, 126(2): 371-377.
- [56] WANG B, LING J R, ZHOU Y F, et al. YAG: Ce^{3+} , Mn^{2+} transparent ceramics prepared by gel-casting for warm white LEDs [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 213: 421-426.
- [57] CHEN J, TANG Y R, YI X Z, et al. Fabrication of (Tb, Gd) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor ceramics for warm white light-emitting diodes application [J]. *Optical Materials Express*, 2019, 9(8): 3333-3341.
- [58] MA Y L, ZHANG L, ZHOU T Y, et al. High recorded color rendering index in single Ce,(Pr,Mn):YAG transparent ceramics for high-power white LEDs/LDs [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(13): 4329-4337.
- [59] WANG Y, DI SARCINA I, CEMMI A, et al. Enhanced, shortened and tunable emission in Eu^{3+} doped borosilicate glasses by Cu^{+} co-doping [J]. *Optical Materials*, 2019, 87: 80-83.
- [60] 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]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 745: 84-89.
- [61] CHEN J, DENG Z H, LIU Z G, et al. Optical enhancement brought by doping Gd^{3+} ions into Ce:YAG ceramics for indoor white light-emitting diodes [J]. *Optics Express*, 2015, 23(7): A292-A298.
- [62] 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]. *Optics Express*, 2015, 23(14): 18243-18255.
- [63] SHAO C, ZHANG L, ZHOU T Y, et al. Gd_2O_3 assisted densification of high quantity (Y, Gd)AG:Ce ceramic solid solutions and their luminescence characteristics [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(7): 8672-8678.
- [64] SHAO Q Y, LI H J, DONG Y, et al. Temperature-dependent photoluminescence studies on $\text{Y}_{2.93-x}\text{Ln}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.07}$ (Ln = Gd, La) phosphors for white LEDs application [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 498(2): 199-202.
- [65] LI J K, LI J G, LIU S H, et al. The development of Ce^{3+} -activated (Gd, Lu) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet solid solutions as efficient yellow-emitting phosphors [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2013, 14(5): 054201.
- [66] CHEN L, CHEN X L, LIU F Y, et al. Charge deformation and orbital hybridization: Intrinsic mechanisms on tunable chromaticity of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ luminescence by doping Gd^{3+} for warm white LEDs [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11514.
- [67] QIAN X L, SHI M M, YANG B B, et al. Thermostability and reliability properties studies of transparent Ce:GdYAG ceramic by Gd substitution for white LEDs [J]. *Optical Materials*, 2019, 94: 172-181.
- [68] ARJOCA S, INOMATA D, MATSUSHITA Y, et al. Growth and optical properties of $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ single crystal phosphors for high-brightness neutral white LEDs and LDs [J]. *CrystengComm*, 2016, 18(25): 4799-4806.
- [69] KIM Y H, VISWANATH N S M, UNITHRATTIL S, et al. Review-phosphor plates for high-power LED applications: Challenges and opportunities toward perfect lighting [J]. *Ecs Journal of Solid State Science and Technology*, 2018, 7(1): R3134-R3147.
- [70] CHIANG C C, TSAI M S, HON M H. Luminescent properties of cerium-activated garnet series phosphor: Structure and temperature effects [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(6): B517-B520.
- [71] WEN B, ZHANG D F, JIANG B, et al. Thermal conductivity of Ce^{3+} doped (Y,Gd) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramic phosphor [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 221: 116886.
- [72] GAUME R, VIANA B, VIVIEN D, et al. A simple model for the prediction of thermal conductivity in pure and doped insulating crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(7): 1355-1357.

- [73] 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]. *Ceramics International*, 2016, 42(12): 13812-13818.
- [74] LIU S P, FENG X Q, MARES J, et al. Optical, luminescence and scintillation characteristics of non-stoichiometric LuAG:Ce ceramics [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 169: 72-77.
- [75] ZHANG Y L, HU S, LIU Y L, et al. Red-emitting $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ transparent ceramic phosphors: valence state evolution studies of Mn ions [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(18): 23259-23262.
- [76] LI K, WANG H, LIU X, et al. Mn^{2+} activated MgAlON transparent ceramic: A new green-emitting transparent ceramic phosphor for high-power white LED [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(13): 4229-4233.
- [77] YI G Q, LI W W, SONG J H, et al. Preparation and characterizations of $\text{Pr}^{3+}:\text{CaF}_2$ transparent ceramics with different doping concentrations [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(3): 3541-3546.
- [78] LU S Z, YANG Q H, WANG Y G, et al. Luminescent properties of $\text{Eu}:\text{Y}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_3$ transparent ceramics for potential white LED applications [J]. *Optical Materials*, 2013, 35(4): 718-721.
- [79] SUN Y, YANG Q H, WANG H Q, et al. Luminescence properties of Pr^{3+} doped $(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ transparent ceramics for potential applications in white LEDs and scintillators [J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 194: 452-455.
- [80] WEI N A, LU T C, LI F, et al. Transparent $\text{Ce}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramic phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(6): 061902.
- [81] NISHIURA S, TANABE S, FUJIOKA K, et al. Properties of transparent $\text{Ce}:\text{YAG}$ ceramic phosphors for white LED [J]. *Optical Materials*, 2011, 33(5): 688-691.
- [82] ZHAO H Y, LI Z, ZHANG M W, et al. High-performance $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ composite ceramic phosphors for miniaturization of high-brightness white light-emitting diodes [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 653-662.
- [83] STERANKA F M, BHAT J, COLLINS D, et al. High power LEDs-technology status and market applications [J]. *Physica Status Solidi*, 2002, 194(2): 380-388.
- [84] TANG Y R, ZHOU S M, CHEN C, et al. Composite phase ceramic phosphor of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:YAG}$ for high efficiency light emitting [J]. *Optics Express*, 2015, 23(14): 17923-17928.
- [85] TANG Y R, ZHOU S M, YI X Z, et al. Microstructure optimization of the composite phase ceramic phosphor for white LEDs with excellent luminous efficacy [J]. *Optics Letters*, 2015, 40(23): 5479-5481.
- [86] SHEN L, LI Y, HUANG Q. Ultrafast fabrication of solid phosphor based white light emitting diodes: From powder synthesis to devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(12): 121908.
- [87] ABALLEA P, SUGANUMA A, DRUON F, et al. Laser performance of diode-pumped Yb:CaF_2 optical ceramics synthesized using an energy-efficient process [J]. *Optica*, 2015, 2(4): 288-291.
- [88] GU C, WANG X J, XIA C, et al. A new $\text{CaF}_2\text{-YAG:Ce}$ composite phosphor ceramic for high-power and high-color-rendering WLEDs [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(28): 8569-8574.
- [89] WANG J C, TANG X Y, ZHENG P, et al. Thermally self-managing $\text{YAG:Ce-Al}_2\text{O}_3$ color converters enabling high-brightness laser-driven solid state lighting in a transmissive configuration [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(13): 3901-3908.
- [90] ANGLE J P, WANG Z J, DAMES C, et al. Comparison of two-phase thermal conductivity models with experiments on dilute ceramic composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(9): 2935-2942.
- [91] HASSAN Z, ABD H R, ALSULTANY F H, et al. Investigation of sintering temperature and Ce^{3+} concentration in YAG:Ce phosphor powder prepared by microwave combustion for white-light-emitting diode luminance applications [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 229: 22-31.
- [92] WAGNER A, RATZKER B, KALABUKHOV S, et al. Residual porosity and optical properties of spark plasma sintered transparent polycrystalline cerium-doped YAG [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(4): 1436-1442.
- [93] LIU Y, ZHANG M F, XU L J, et al. Enhanced luminous efficacy of transparent $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$ ceramics with "light-scattering centres" prepared by uniform $\text{Ce:Y}_2\text{O}_3$ submicron spheres for WLEDs [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 216: 116698.
- [94] KIM Y, KONG S. Effect of particle size on photoluminescence emission intensity in ZnO [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(8): 3024-3031.
- [95] WEN B, ZHANG D F, ZHANG N, et al. Effect of grain size on the luminescent properties of Ce^{3+} doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramic phosphor plates [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 10452-10456.
- [96] UEDA J, AISHIMA K, TANABE S. Temperature and compositional dependence of optical and optoelectronic properties in Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_{3-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 1, 2, 3$) [J]. *Optical Materials*, 2013, 35(11): 1952-1957.
- [97] WAGNER A, RATZKER B, KALABUKHOV S, et al. Enhanced external luminescence quantum efficiency of

- ceramic phosphors by surface roughening [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 213: 454-458.
- [98] NAYAR S K, IKEUCHI K. Surface reflection: Physical and geometrical perspectives [J]. *IEEE Transactions on Pattern Analysis & Machine Intelligence*, 1991, 13(7): 611-634.
- [99] BENNETT H E, PORTEUS J O. Relation between surface roughness and specular reflectance at normal incidence [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1961, 51(2): 123-129.
- [100] TORRANCE K E, SPARROW E M. Theory for off-specular reflection from roughened surfaces [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1967, 57(9): 1105-1114.
- [101] VAN GINNEKEN B, STAVRIDIS M, KOENDERINK J J. Diffuse and specular reflectance from rough surfaces [J]. *Applied Optics*, 1998, 37(1): 130-139.
- [102] ZHU W Q, WU X L, SUN W B, et al. A simple effective method to improve light out-coupling in organic light-emitting diodes by introducing pyramid-based texture structure [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(6): 1113-1119.
- [103] WANG S, LI Y F, FENG L G, et al. Laser patterning of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ceramic phosphor platelets for enhanced forward light extraction and angular color uniformity of white LEDs [J]. *Optics Express*, 2016, 24(15): 17522-17531.
- [104] YOON S W, PARK H K, OH J H, et al. Full extraction of 2D photonic crystal assisted $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ceramic plate phosphor for highly efficient white LEDs [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2014, 6(1): 8400110.
- [105] LI H, GAO Y M, ZHANG J H, et al. Luminescence properties of alternating current light-emitting diodes (AC LEDs) through operating circuit and electrical characteristics [J]. *Optik*, 2016, 127(2): 806-810.
- [106] YANG Y, ZHUANG S L, KAI B C. High brightness laser-driven white emitter for etendue-limited applications [J]. *Applied Optics*, 2017, 56(30): 8321-8325.
- [107] YAO Q, ZHANG L, ZHANG J, et al. Simple mass-preparation and enhanced thermal performance of $\text{Ce}:\text{YAG}$ transparent ceramics for high power white LEDs [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(5): 6356-6362.
- [108] ZHANG L, JIANG Z G, YAO Q, et al. Stirring speed assisted homogenization of precipitation reaction for enhanced optical performance of Y_2O_3 transparent ceramics [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(5): 4967-4972.