



白光照明用YAG：Ce荧光薄膜研究进展

吕清洋, 薛秉国, 王婷婷, 刘丽娜, 王世立, 朱海澄, 刘绍宏, 孙旭东

引用本文:

吕清洋, 薛秉国, 王婷婷, 等. 白光照明用YAG：Ce荧光薄膜研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41(11): 1323–1334.

LYU Qing-yang, XUE Bing-guo, WANG Ting-ting, et al. Research Progress of YAG: Ce Fluorescent Films for White Lighting[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(11): 1323–1334.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200231>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于YAG:Ce³⁺荧光粉复合Eu³⁺ 掺杂荧光玻璃的激光照明器件

Laser Lighting Device Based on YAG:Ce³⁺ Phosphor Composite Eu³⁺ Doped Phosphor-in-glasses

发光学报. 2019, 40(7): 842–848 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194007.0842>

LED柔性照明及显示用超弹性柔性荧光膜

Highly Elastic and Flexible Phosphor Film for Flexible LED Lighting and Display Applications

发光学报. 2017, 38(11): 1493–1502 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173811.1493>

白光LED用新型MgAl₂O₄/Ce：YAG透明陶瓷的发光性能

Luminescent Properties of New MgAl₂O₄/Ce：YAG Transparent Ceramics for White LED Applications

发光学报. 2013, 34(2): 133–138 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133402.0133>

CeYAG透明陶瓷的制备及性能研究

Preparation and Properties of CeYAG Transparent Ceramics

发光学报. 2016, 37(6): 650–654 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163706.0650>

基于荧光玻璃的高效LED白光技术

High-efficiency Technology of LED White Light Based on Phosphor Glass

发光学报. 2016, 37(6): 637–643 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163706.0637>

文章编号: 1000-7032(2020)11-1323-12

白光照明用 YAG:Ce 荧光薄膜研究进展

吕清洋, 薛秉国, 王婷婷, 刘丽娜, 王世立, 朱海澄, 刘绍宏*, 孙旭东
(东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: YAG:Ce 荧光薄膜发光效率高、热稳定性好、散热快, 在高功率高亮度白光照明, 尤其是激光驱动白光照明 (Laser-driven white lighting) 领域具有广阔的应用前景。本文综述了近年来国内外 YAG:Ce 多晶薄膜、单晶薄膜以及复合薄膜的制备技术及其性能特点, 并展望了其在高性能白光 LED 和高功率激光驱动白光照明领域的应用前景。

关键词: 薄膜; YAG:Ce; 单晶; 多晶; 激光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20200231

Research Progress of YAG:Ce Fluorescent Films for White Lighting

LYU Qing-yang, XUE Bing-guo, WANG Ting-ting, LIU Li-na, WANG Shi-li,
ZHU Hai-cheng, LIU Shao-hong*, SUN Xu-dong

(School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

* Corresponding Author, E-mail: liush@smm.neu.edu.cn

Abstract: YAG:Ce fluorescent films have high luminous efficiency, good thermal stability, and fast heat dissipation, which have broad practical application prospects in the field of high-power white lighting and laser-driven white lighting. This article reviews the recent research on the preparation and performances of YAG:Ce polycrystalline films, single crystal films, and composite films. The future applications of YAG:Ce films in high performance WLED and laser-driven white lighting are also proposed.

Key words: films; YAG:Ce; single crystal; polycrystalline; laser

1 YAG:Ce 材料概述

白光 LED 作为新一代固态照明光源, 广泛应用于移动电话、汽车灯、交通灯、景观灯、液晶背光源和室内照明等领域^[1-3]。与传统照明相比, LED 具有低功耗、低驱动电压、长寿命 (约 100 000 h)、快速响应、节能环保等优点^[4-6], 并逐渐成为一种越来越重要的光源。目前, YAG:Ce 在白光 LED

荧光材料中具有最高的量子产量, 且发光效率达 150 lm/W, 在白光 LED 应用中占据着绝对主导地位^[7-9]。传统白光 LED 是将 YAG:Ce 荧光粉与环氧树脂混合均匀后涂抹于蓝光 InGaN 芯片上^[10-12], 这种组合存在以下缺点:

(1) 随着功率的增加, p-n 结产生的热量也会增加, 由于环氧树脂散热性差, 导致荧光层的温度上升, 使 YAG:Ce 产生热猝灭, 发光强度降低。

收稿日期: 2020-08-03; 修订日期: 2020-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(51977027); 教育部基本科研业务费项目(N182508026)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(51977027); Fundamental Research Funds for The Central Universities(N182508026)

(2)在与环氧树脂混合时,荧光粉体颗粒会发生沉淀,且荧光粉体颗粒尺寸不同,导致发光不均匀。

(3)环氧树脂耐热性不够好^[13],随着荧光层温度上升,环氧树脂会泛黄甚至脱落,严重影响白光 LED 的性能和可靠性^[14]。

与 YAG:Ce 荧光粉-环氧树脂组合相比,YAG:Ce 荧光薄膜导热散热好,出光均匀,发光性能稳定,能够克服树脂和荧光粉组合的上述缺点^[15-16],在高性能白光 LED 领域具有广阔应用前景。此外,蓝色激光作为激发光源越来越受重视,可以实现高功率、高亮度白光照明。YAG:Ce 荧光薄膜优异的性能使其在激光驱动白光照明领域应用前景广阔。

1.1 YAG:Ce 的结构

钇铝石榴石(Yttrium aluminum garnet, YAG)属于立方晶系,其空间群为 $O_h(10)-I_a3d$,晶格常数为 $a_0 = 1.2001 \text{ nm}$,它的分子结构通常写成 $A_3B_2(CO_4)_3$,其中,A、B、C 分别代表 3 种格位。YAG 的单个晶胞内包含 8 个 $Y_3Al_5O_{12}$ 分子, Y^{3+} 有 24 个, Al^{3+} 有 40 个, O^{2-} 有 96 个。其中, Y^{3+} 均位于 O 十二面体的中心,形成 Y 十二面体;40% 的 Al^{3+} 位于 O 八面体的中心,形成 Al 八面体;60% 的 Al 位于 O 四面体的中心,形成 Al 四面体。Al 四面体及 Y 十二面体处于晶胞立方体的面等分线上,而 Al 八面体位于立方体体心,其结构见图 1^[17]。

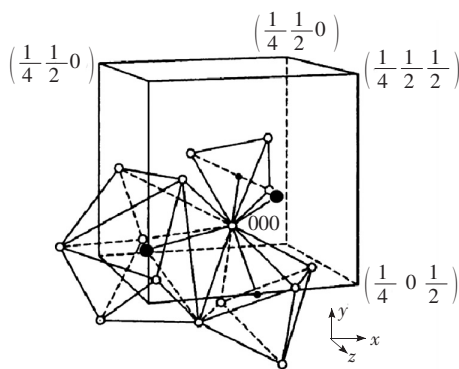


图 1 石榴石晶体单胞的结构模型^[17]

Fig. 1 Structure model of garnet crystal unit cell^[17]

YAG 具有高密度 (4.56 g/cm^3)、高熔点 ($1970 \text{ }^\circ\text{C}$) 以及高化学稳定性^[18],并且 YAG 为立方结构,其晶格常数为 1.2001 nm ,很适宜掺入各种类型的稀土离子,允许从近红外到紫外的波

长发射^[19]。基于以上这些特点,YAG 被认为是很好的基质材料。当 Ce^{3+} 掺杂 YAG 时, Ce^{3+} 取代部分 Y^{3+} ,即得到 YAG:Ce 材料。

1.2 YAG:Ce 的发光机理

在 YAG:Ce 中, Ce^{3+} 取代了 Y^{3+} 位置,且 Ce^{3+} 半径大于 Y^{3+} ,导致 Ce^{3+} 所在的十二面体产生畸变, Ce^{3+} 所受的晶体场增大^[20]。 Ce^{3+} 的 4f 能级电子吸收紫外或蓝光光子的能量后跃迁到 5d 能级,其从 5d 能级返回基态时发射光子。当电子从 4f 态被激发到 5d 态后,由于 5d 态的弛豫时间很短,一般在纳秒级别,因此,电子很快从 5d 态跃迁回 4f 态。由于 5d-4f 跃迁是宇称选择定律允许的跃迁,不受选择定律约束,所以这种跃迁强度比较大,且 5d-4f 发射呈现为宽谱带^[21-26]。

2 YAG:Ce 薄膜制备及性能

2.1 YAG:Ce 多晶薄膜制备及性能

2.1.1 脉冲激光沉积

脉冲激光沉积法(Pulsed-laser deposition, PLD)是用高能激光束烧蚀靶材从而产生等离子态的原子,飞溅到基底表面,迁移成核,聚集成膜。脉冲激光沉积作为一种新兴的薄膜沉积技术,与其他薄膜沉积技术如化学气相沉积(CVD)或物理气相沉积(PVD)相比,具有许多优点。与以复杂前驱体为起始材料的化学气相沉积工艺不同,PLD 采用预压实心靶,通过激光沉积工艺制备薄膜。通过改变激光器的激光参数、气体成分和压力、靶基距等,易于控制薄膜的生长速率。PLD 方法的主要特点是可实现复杂无机靶向薄膜的化学计量转移,且沉积薄膜均匀^[27]。用 PLD 法制备的 YAG:Ce 薄膜的原子比与目标材料的原子比非常接近,产物具有较高的结晶度和良好的物理及光学性能。

Choe^[28]采用脉冲激光沉积技术制备 YAG:Ce 薄膜,实验以 YAG:Ce 为靶材,石英玻璃为基底,氧气压为 0.467 Pa (3.5 mtorr),KrF 准分子激光器 (248 nm ,脉冲宽度 20 ns) 为溅射源,激光频率为 50 Hz ,薄膜沉积速率为 13 nm/min ,退火温度为 $800 \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。实验结果表明沉积的薄膜为非晶态薄膜,晶化需要 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上退火处理。图 2 为薄膜的光致发光光谱,光谱中薄膜在 340 nm 和 460 nm 处被激发,分别对应于 Ce^{3+} 离子从 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$ 和 ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$ 之间的跃迁,并且在

570 nm 处出现了强而宽的发射带, $5d^1$ 与基态 $4f^1$ ($^2F_{7/2}, ^2F_{5/2}$) 之间的能隙非常大, 因此从 $5d^1$ 跃迁到 $4f^1$ 产生光子。对薄膜进行了 EDX 分析, 得到了与靶材几乎相同的信息, 说明采用脉冲激光沉积技术制备薄膜时对靶材的化学计量复制效果较好。

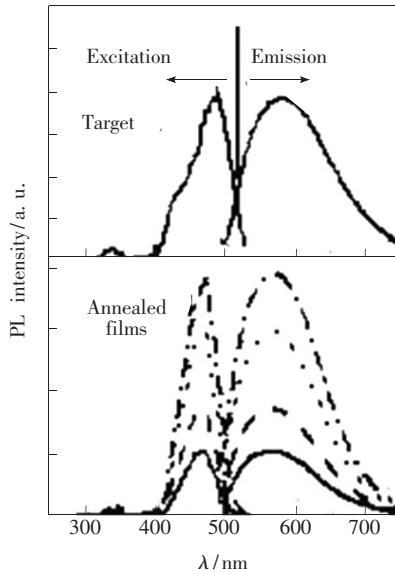


图 2 用于沉积的 YAG: Ce 靶材和不同厚度(实线 1.2 μm , 虚线从下往上分别为 1.4, 2.8, 3.1 μm)的 YAG: Ce 薄膜的 PL 光谱^[28]

Fig. 2 PL spectra of YAG: Ce target used for deposition and annealed films of different thickness (solid line 1.2 μm , dashed line 1.4 μm , dotted line 2.8 μm , dashed dot line 3.1 μm)^[28]

Ma 等^[29] 基于脉冲激光沉积技术成功制备了 YAG: Ce 透明荧光薄膜。实验中采用含 2% Ce 的 YAG: Ce 靶材, 用 Nd: YAG 激光(1 064 nm, 脉冲宽度 20 ns) 作为溅射源, 单脉冲能量为 200 mJ, 频率为 10 Hz, 靶基距为 4 ~ 6 cm, 镀膜时间 4 h, 石英玻璃基底加热温度为 25 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$, 基础压力为 1.1×10^{-3} Pa, 得到的薄膜再在空气或氮气气氛下 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 退火 1 ~ 9 h。该实验主要研究了衬底温度、靶基距、退火工艺等对 YAG: Ce 薄膜的结构和光学性能的影响。实验结果表明, 随着衬底温度的升高, 薄膜的结晶度和发光强度均先增加后减小。在衬底温度为 350 $^{\circ}\text{C}$ 时, YAG: Ce³⁺ 荧光薄膜的结晶度最好, 发光强度最高。随着靶基距的增加, 薄膜的结晶度和发光强度逐渐降低。随着退火时间的延长, 薄膜的结晶度和发光强度先增大后减小, 样品退火 5 h 时, 结晶度最好且发光强

度最强。在氮气中退火可以防止 Ce³⁺ 被氧化成 Ce⁴⁺, 因此较空气中退火发光强度增强, 但结晶度较空气中退火降低。图 3 为激光溅射 4 h、衬底温度 350 $^{\circ}\text{C}$ 、1 100 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛退火 5 h、靶基距 4 cm 时所制备薄膜的 EDX 图。如表 1 所示, 薄膜中 (Y + Ce): Al: O 原子比接近 3: 5: 12, 这表明薄膜对靶材具有良好的化学计量复制效果。

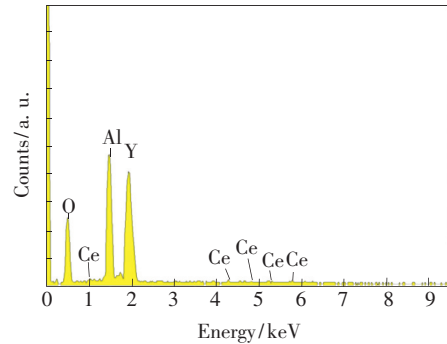


图 3 ($\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}$)₃Al₅O₁₂ 靶激光溅射 4 h、衬底温度 350 $^{\circ}\text{C}$ 、退火时间 5 h、靶基距 4 cm 时所制备薄膜的 EDX 图^[29]。

Fig. 3 EDX spectra of the thin films prepared with ($\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}$)₃Al₅O₁₂ phosphor target by laser sputtering for 4 h at 350 $^{\circ}\text{C}$ with 4 cm target-substrate distance and an annealing time of 5 h under air atmosphere^[29]

表 1 EDX 检测的薄膜主要元素含量^[29]

Tab. 1 Contents of main elements of the thin films monitored from EDX^[29]

元素	原子百分比
Y	14.967
Ce	0.003
Al	24.332
O	60.698

卢兵^[30] 采用脉冲激光沉积法在石英基底上沉积得到 YAG: Ce 薄膜, 并在 N₂ 环境中不同温度下退火。图 4 为不同温度退火和未退火的 YAG: Ce 薄膜的透过率曲线, 从图中可以看出, 未退火的薄膜在可见光范围的透过率为 20% 左右。随着退火温度的上升, 薄膜的透过率也随之增加, 当温度升至 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜的透过率达到最大, 在 400 ~ 800 nm 的平均透过率为 66%。这说明随着退火温度升高, 薄膜的结晶度提高, 薄膜生长更加均匀致密, 对光线的散射减弱, 增大了光线的透射。当温度升至 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜的透过率急剧下降, 这是石英基底受热破裂造成的。

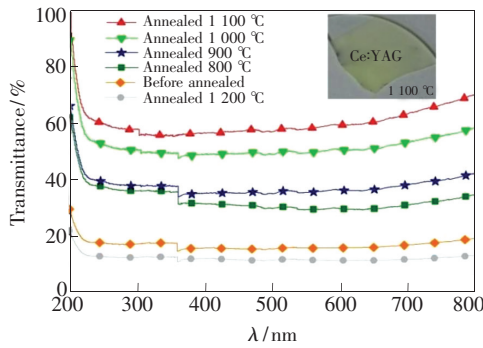


图 4 不同温度退火和未退火 YAG:Ce 薄膜的透过率曲线^[30]

Fig. 4 Transmittance curve of YAG:Ce films at different annealed temperature and unannealed films^[30]

2.1.2 射频磁控溅射

射频磁控溅射(RF magnetron sputtering)就是用高能离子轰击靶材表面,高能离子与靶材原子产生碰撞,靶材粒子被高能离子冲击飞出靶材,在衬底的表面沉积,从而形成薄膜。

Kim 等^[31]采用射频磁控溅射法,以商业 YAG:Ce 荧光粉作为溅射靶材,分别在石英和蓝宝石衬底沉积 YAG:Ce 荧光薄膜。实验研究了溅射工艺、退火条件和衬底对薄膜结晶度和发光性能的影响。实验结果显示,在氧气比为 50% 的条件下,可以获得化学计量比接近理论值的多晶 YAG:Ce 薄膜。在 c 面蓝宝石衬底上制备的薄膜具有优异的结晶度,其光致发光强度高于在石英衬底上制备的薄膜。图 5 为不同氧气比下的 Al/Y 原子比,随着溅射气体中氧分压的增加,Al/Y 原子比减小,逐渐接近理论原子比。由于等离子体在 50% 氧分压以上不稳定,所以氧分压不能超过 50%。图 6 为不同氧气比下 YAG:Ce 薄膜的 XRD 图谱,在氧分压为 20%、30%、40% 和 50% 时,

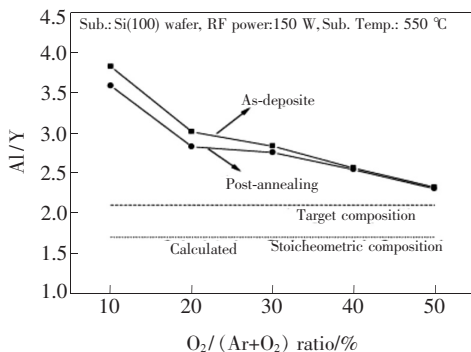


图 5 不同氧气比下 YAG:Ce 薄膜中的 Al/Y 原子比^[31]

Fig. 5 Atomic ratio of Al/Y as a function of $O_2/(Ar + O_2)$ ^[31]

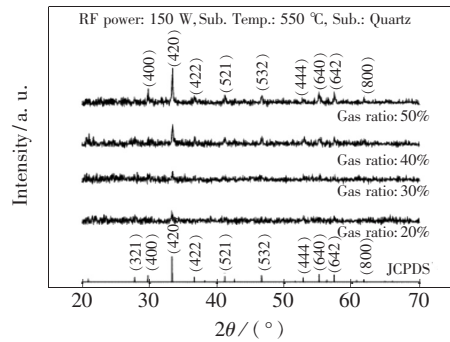


图 6 不同氧分压下 YAG:Ce 薄膜的 XRD 图谱^[31]

Fig. 6 XRD patterns of YAG:Ce thin films deposited as a function of $O_2/(Ar + O_2)$ ^[31]

XRD 中(420)主峰的半峰宽度分别为 0.3, 0.26, 0.25, 0.18。这表明在较高的氧分压下可以制备出性能良好的 YAG:Ce 多晶薄膜。退火处理后, YAG:Ce 非晶薄膜转变为多晶薄膜,且在 450 nm 光激发时,在 550 nm 处出现黄色发射峰。

Chao 等^[32]根据 Kim 的研究结果,对 YAG:Ce 荧光薄膜的溅射参数进行了优化。溅射过程中氧气的引入显著降低了薄膜的溅射速率。衬底的原位加热可以加速溅射过程,但会改变 Al/Y 原子比。较高的衬底温度和较高的氧分压会导致溅射过程中薄膜生长速率降低,生长成本增加。Chao 等在室温条件下利用射频磁控溅射制备了 YAG:Ce 荧光薄膜,并研究了溅射参数和退火条件对薄膜结构的影响。图 7 为分别在空气和 N_2 中退火所得 YAG:Ce 薄膜中 Ce 3d 电子的 XPS 光电子谱。Ce XPS 光电子谱具有 4 个峰,分别为 $Ce^{4+} 3d_{5/2}$

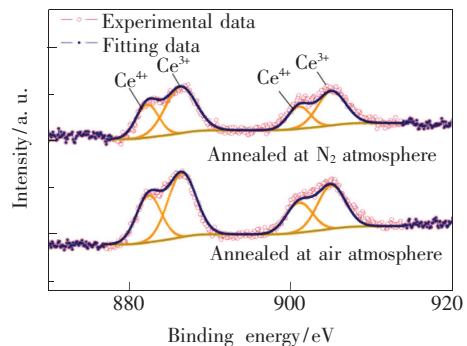


图 7 YAG:Ce 薄膜分别在空气和氮气气氛中退火后 Ce 3d 电子的 XPS 谱,开圆和闭圆分别为实验结果和拟合结果^[32]。

Fig. 7 XPS spectra of Ce 3d electron in YAG:Ce thin films that were annealed in air and N_2 . Opened and closed circles plot experimental and fitted results, respectively^[32].

在 882.26 eV 处, $Ce^{3+} 3d_{5/2}$ 在 886.39 eV 处, $Ce^{4+} 3d_{3/2}$ 在 901.04 eV 处, $Ce^{3+} 3d_{3/2}$ 在 905.05 eV 处。在空气、 N_2 气氛退火时, 薄膜中的 Ce^{3+}/Ce^{4+} 原子比分别为 1.54 和 1.92。在 N_2 中退火的薄膜 Ce^{3+} 浓度高于在空气中退火的薄膜。这是因为在退火过程中 N_2 可以保护 Ce^{3+} 离子免于氧化, 因此空气中退火的薄膜具有高结晶度和较低的发光强度。

赵昀云^[33]采用磁控溅射沉积法制备 YAG: Ce 薄膜, 并研究了不同溅射功率对薄膜性能的影响。图 8 为不同溅射功率下所沉积薄膜在氩气氛 1 100 °C 烧结 10 h 后的 XRD 图谱。从图中可以看出, 在低溅射功率条件下, 薄膜的 XRD 衍射峰除了在 22° 左右出现石英基片的衍射峰外并没有出现别的衍射峰, 说明低功率溅射所沉积的薄膜经退火后还是非晶态; 溅射功率为 250 W 时出现了 YAG 相的衍射峰, 且没有中间相出现; 溅射功率为 300 W 时, YAG 相衍射峰更强, 表明大功率溅射有利于提高薄膜结晶度。这是因为在大功率溅射时, 能量足够大可以使 Y 和 Al 同时脱离靶材, 所沉积的薄膜有着更高的厚度且原子比更接近 YAG 晶体的 Y/Al 比 0.6, 在退火后可形成 YAG 纯相。

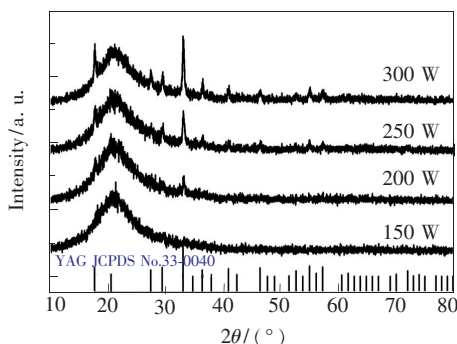


图 8 不同溅射功率所制备 YAG: Ce^{3+} 荧光膜的 XRD 图^[33]

Fig. 8 XRD patterns of YAG: Ce^{3+} films that were deposited at different sputtering power^[33]

Shao 等^[34]利用射频磁控溅射法在石英玻璃表面沉积了 YAG: Ce 薄膜。图 9 为 YAG: Ce 薄膜在 900, 1 000, 1 100 °C 三种不同退火温度处理后的光致激发和发射光谱。图 9 表明, 激发光谱包括 340 nm 和 460 nm 两个峰, 分别对应从 4f 能级到 5d 能级的跃迁。电子被激发到 5d 态后, 弛豫到最低 5d 能级, 然后从最低 5d 能级返回 4f 能级

时发出黄光, 其波长在 540 nm 左右。在图 9 中可以看到, 随着退火温度的升高, 薄膜的激发和发射强度增加。

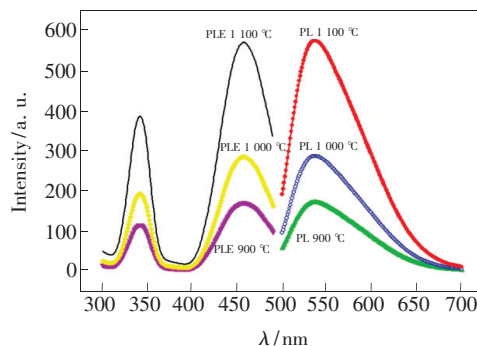


图 9 不同退火温度下 YAG: Ce 的 PLE 和 PL 光谱^[34]
Fig. 9 PLE and PL spectra of YAG: Ce films annealed at different temperatures^[34]

2.1.3 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法 (Sol-gel method) 是制备无机薄膜材料一种重要且广泛的方法。将反应物在液相均匀混合, 再通过水解、缩合等化学反应形成稳定且具有一定粘度的溶胶, 将溶胶旋涂在基片上, 烘干后继续匀胶至预定层数, 即可得到不同厚度的薄膜。

该方法具有以下优点: (1) 将原料制备成溶液, 可达到原子级别均匀混合; (2) 微量元素可在溶液中实现均匀定量掺入; (3) 设备简单, 不需要精密设备或者高真空技术; (4) 制备的薄膜具有良好的均匀性和强附着力。

Liu 等^[35]以自制掺 Ga^{3+} 的 YAG: Ce 荧光粉为原料, 与络合剂混合搅拌陈化后得到前驱体凝胶, 采用旋转涂覆法在玻璃基板上反复涂覆直到所需厚度, 在烘箱中 80 °C 烘烤 20 min 直到微固化状态, 再在 150 °C 下烘烤 40 min, 最终得到所需含 Ga^{3+} 的 YAG: Ce 薄膜。对荧光粉薄膜热稳定性和可靠性的研究表明, 低掺杂量的 Ga^{3+} 可以改善荧光粉的晶体结构, 进而提高荧光粉薄膜的热稳定性和可靠性。

高康等^[36]采用溶胶凝胶法, 在石英基片上成功制备了 YAG: Ce 薄膜。实验按照 $Y_{2.94}Ce_{0.06}-Al_5O_{12}$ 化学式配比称料, 匀胶后置于 300 °C 的干燥板上烘烤 15 ~ 20 min, 然后反复匀胶至预定层数, 最后在空气中 800 ~ 1 200 °C 退火 3 h。实验结果显示, 随着匀胶层数的增加, 即荧光薄膜厚度的增加, 薄膜结晶度和发光强度不断提高。随着

退火温度的升高,薄膜的结晶度和发光强度也增强。

2.2 YAG:Ce 单晶薄膜

Zorenko 等^[37-39]比较了 YAG:Ce 单晶和单晶薄膜的发光性能。单晶采用改进的 Bridgman 法制备,用钼坩埚分别在 Ar 气氛中和还原($\text{CO} + \text{H}_2$)气氛中,在 5 ~ 15 Pa 条件下,生长了 2 个高质量的 YAG:Ce 单晶样品,样品中 Ce^{3+} 离子含量分别为 0.15% ~ 0.2% 和 0.08% ~ 0.1%。另外,采用液相外延法,在 960 ~ 1 000 °C,以 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 为助熔剂,在 YAG 单晶衬底上生长 YAG:Ce 单晶薄膜,单晶薄膜中 Ce^{3+} 的浓度为 0.03% ~ 0.07%^[40]。图 10 为 YAG:Ce 单晶和单晶薄膜的发射光谱。从图 10 可以看出 Y_{Al} 和 F^+ 反位缺陷中心形成的发射带与 Ce^{3+} 吸收带重叠,并在 340 nm 和 460 nm 处达到峰值。

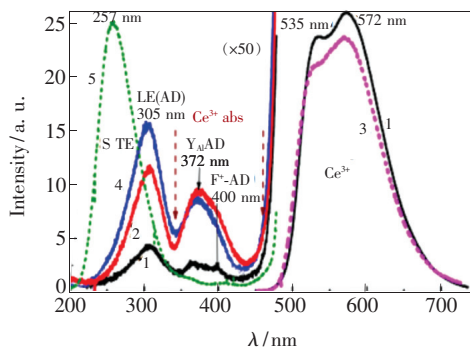


图 10 在带间跃迁(1~3)和激子范围(4,5)内通过 13.45 eV(1,2,3)、7.55 eV(4)、7.71 eV(5)的同步辐射在 300 K(1~4)和 8 K(5)下激发 YAG:Ce(Ar)(1,4,5)、YAG:Ce($\text{CO} + \text{H}_2$)单晶(2)和 YAG:Ce 单晶薄膜(3)的发射光谱^[40]。

Fig. 10 Emission spectra of YAG:Ce(Ar)(1, 4, 5), YAG:Ce($\text{CO} + \text{H}_2$) single crystal(2) and YAG:Ce single crystalline film(3) at 300 K(1-4) and 8 K(5) under excitation by synchrotron radiation with energies of 13.45 eV(1, 2, 3), 7.55 eV(4) and 7.71 eV(5) in the range of interband transition (1-3) and exciton range(4, 5)^[40].

此外,Zorenko 等^[41]还比较了 BaO 基和 PbO 基助熔剂对 YAG:Ce 单晶薄膜生长及发光性能的影响。通过液相外延法分别以 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$ 为助熔剂在 YAG 单晶衬底上生长 13 ~ 55 μm 厚的 YAG:Ce 单晶薄膜。实验结果显示,使用 PbO 基助熔剂时单晶薄膜生长速率为 0.48 ~ 1.33

$\mu\text{m}/\text{min}$,而采用 BaO 基助熔剂时单晶薄膜生长速率为 0.045 ~ 0.075 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。并且以 PbO 基助熔剂生长的单晶薄膜,其光电子产额高于以 BaO 基助熔剂生长的单晶薄膜的光电子产额。

2.3 YAG:Ce 复合薄膜

2.3.1 TiO_2 -YAG:Ce 复合薄膜

Revaux 等^[42]制备了 TiO_2 -YAG:Ce 复合薄膜。第一步采用糖热法,合成了 YAG:Ce 纳米颗粒胶体悬浮液。第二步在 TiO_2 溶胶中加入 YAG:Ce 纳米颗粒的乙醇溶液,蒸发掉乙醇,将所得溶胶旋涂在硅基片上。原有的 YAG:Ce 纳米颗粒在乙醇中分散良好,因此保持了颗粒的良好分散性。最后一步是薄膜表面图案化,以控制从转换层中提取光并补偿散射的缺失。图 11 为掺杂 YAG:Ce 纳米粒子的 TiO_2 薄膜的 SEM 图像,从图中可以看出,YAG:Ce 颗粒很好地分散在薄膜中,这表明颗粒并没有在 TiO_2 溶胶中聚集,并且即使在薄膜沉积和溶剂蒸发期间它们仍保持良好的分散状态。 TiO_2 -YAG:Ce 复合薄膜相比于 YAG:Ce 多晶薄膜,其优点在于能够减小光散射,提高发光效率。因为多晶薄膜中晶界和裂纹会导致光散射,而 TiO_2 -YAG:Ce 复合薄膜中 TiO_2 基体和 YAG 颗粒之间折射率的相对匹配,使复合薄膜的透过率提高,减少了光散射从而提高了发光效率。

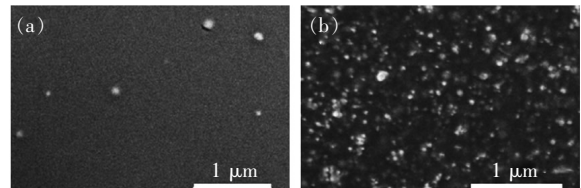


图 11 掺杂 YAG:Ce 纳米粒子的 TiO_2 薄膜的 SEM 图。(a) 低浓度: $n_{\text{YAG}}/n_{\text{Ti}} = 0.4\%$, $V_{\text{YAG}}/V_{\text{TiO}_2} = 2\%$; (b) 高浓度: $n_{\text{YAG}}/n_{\text{Ti}} = 15\%$, $V_{\text{YAG}}/V_{\text{TiO}_2} = 68\%$ ^[42]。

Fig. 11 SEM imaging of TiO_2 films charged with YAG:Ce nanoparticles. (a) Diluted: $n_{\text{YAG}}/n_{\text{Ti}} = 0.4\%$, $V_{\text{YAG}}/V_{\text{TiO}_2} = 2\%$. (b) Concentrated: $n_{\text{YAG}}/n_{\text{Ti}} = 15\%$, $V_{\text{YAG}}/V_{\text{TiO}_2} = 68\%$ ^[42].

2.3.2 SiO_2 -YAG:Ce 复合薄膜

Xu 等^[43]采用旋涂法制备 SiO_2 -YAG:Ce 复合薄膜,研究了基板材料和薄膜厚度对复合薄膜的性能影响。以 1 200 r/min 的速度旋涂 30 s 将 SiO_2 -YAG:Ce 溶胶涂覆在蓝宝石、石英玻璃和钠钙硅酸盐玻璃基板上。涂覆后,将样品置于真空烘箱中并在 65 °C 下干燥 12 h,随后在马弗炉中

500 °C 下烧结 2 h。图 12 为 SiO₂-YAG: Ce 薄膜的横截面扫描电镜图和相对应位置的 EDX 光谱。EDX 分析表明,图 12(a) 中 EDX-1 部位出现 Y、Al 和 O 信号,表明该区域是 YAG: Ce 粒子。EDX-2 部

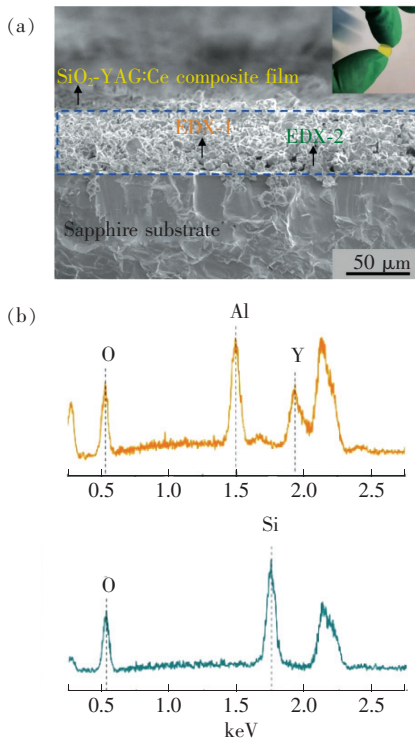


图 12 (a) SiO₂-YAG: Ce 薄膜的横截面扫描电镜图, 插图为 SiO₂-YAG: Ce 薄膜照片; (b) 与 (a) 相对应位置的 EDX 光谱^[43]。

Fig. 12 (a) Cross-sectional SEM image of the SiO₂-YAG: Ce, inset is the photograph of the SiO₂-YAG: Ce film. (b) EDX spectra of the positions marked corresponding to (a)^[43].

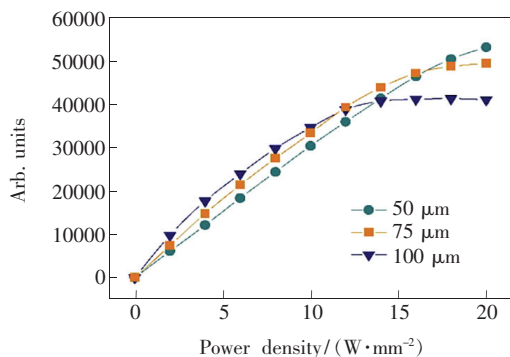


图 13 不同厚度复合薄膜的发光饱和现象与功率密度的函数关系曲线^[43]

Fig. 13 Luminescence saturation evaluation as a function of power densities corresponding to different thicknesses of composite thick film^[43]

位出现 Si 和 O 信号,表明该部位是 SiO₂。图 13 为不同厚度复合薄膜的发光饱和现象与功率密度的关系,从图中可以看出膜厚较大的复合薄膜在较低辐射功率下有着更高的发射强度,但在较高辐射功率密度下,厚的复合薄膜出现了明显的发光饱和现象,说明薄膜厚度对复合薄膜的发光饱和有显著影响。从该实验的结果中发现合成的 SiO₂-YAG: Ce 复合薄膜较 YAG: Ce 粉体在热稳定性和耐久性方面都有显著的改善, SiO₂-YAG: Ce 复合薄膜作为黄光转换材料在大功率固态激光照明方面有巨大的应用潜力。

3 YAG: Ce 薄膜的应用

3.1 蓝光 LED 芯片 + YAG: Ce 薄膜组合

目前商用白光 LED 是将 YAG: Ce 荧光粉与蓝光 LED 芯片组合,其封装是将荧光粉与环氧树脂混合然后涂覆到 LED 芯片表面。这种组合中,近 60% 的蓝光被荧光粉颗粒反射回 LED 芯片^[44],并且环氧树脂长时间工作后容易变黄老化,这些都会导致发光效率降低,色度改变。学者们积极研究蓝光 LED 芯片 + YAG: Ce 荧光薄膜组合,以期克服上述缺点。蓝光 LED 芯片 + YAG: Ce 荧光薄膜组合的优点如下:

(1) 封装效率更高,因为相比 YAG: Ce 荧光粉,荧光薄膜对透射的蓝光和发射的黄光的散射和反射损失更少^[45]。

(2) YAG: Ce 荧光薄膜晶粒分布更加规则,出光均匀。

(3) YAG: Ce 荧光薄膜的耐热性好,导热散热快,发光性能稳定,使用寿命长,可靠性高。

3.2 激光驱动白光照明

最先进的 LED 的效率可以超过 80%^[46-48]。然而,这种高功率转换效率只能在非常低的电流密度下才能实现。电流密度高会导致“效率下降”(Efficiency droop),例如,当输入功率密度为 20 kW/cm² 时,蓝光 LED 的功率转换效率降到仅仅 10%^[49-52]。这个问题使得 LED 芯片不适用于超高功率或高亮度固态照明。学者们将目光转向了激光二极管(Laser-diodes, LD)。相比 LED 芯片,激光二极管具有以下优点:

(1) 更高的阈值,其效率随着电流密度的增加呈线性增加。

(2) 功率高且发射面积小。为实现高功率,

WLED 需要多个低功耗 LED 组合,而多 LED 结构制备复杂,并且大的架构无法满足设备日趋薄、小的需求。

(3) 无“效率下降”问题。

蓝光 LD 高效且稳定,可以替代蓝光 LED 芯片^[53-54]。但激光工作时会产生强光照射和热量

的大量积累,而传统的荧光粉与环氧树脂组合不能承受这种辐照,其不适合与激光组合。为了发挥激光的优势,高导热高散热光转换材料是大功率激光照明所迫切需要的。

Xu 等^[55]采用溶胶凝胶工艺,以石英玻璃为基底制备 YAG:Ce 荧光薄膜。图 14(a)为在 1.2 W

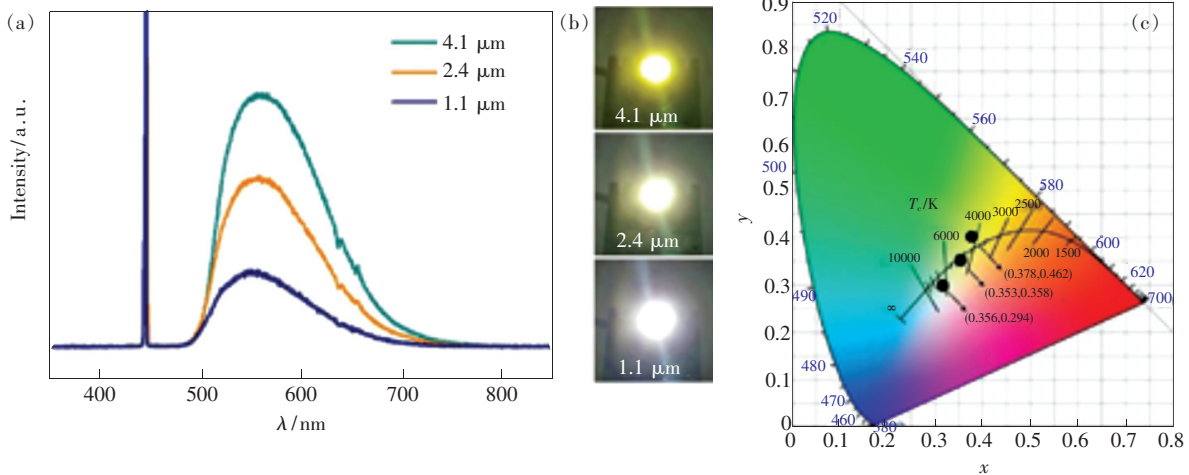


图 14 (a) 由 1.2 W 蓝色激光驱动的不同膜厚 YAG:Ce 薄膜的电致发光(EL)光谱;(b)~(c)相应的照明效果和 CIE 色坐标^[55]。

Fig. 14 (a) Electroluminescent(EL) spectra for YAG:Ce thick films with different thicknesses, driven by a 1.2 W blue laser.

(b) - (c) Corresponding lighting effects and CIE color coordinate^[55].

蓝光激光驱动下,不同膜厚 YAG:Ce 荧光膜的电致发光光谱,470~720 nm 的宽带黄光发射与 YAG:Ce 5d→4f 发射相对应。随着薄膜厚度增加,黄光发射强度增大,色温从高温(6 525 K)转移到低温(4 213 K)(见图 14(c))。从图 14(b)中可以更直观地看出 YAG:Ce 荧光膜在激光驱动下发出耀眼的白光,并随着膜厚的增加色温逐渐变“暖”。该研究表明激光驱动 YAG:Ce 荧光薄膜用于高功率白光照明是可行的。

Wei 等^[56]为了解决高功率蓝光激光驱动白光照明中饱和度的问题,在蓝宝石衬底上涂覆制备了 YAG:Ce 荧光玻璃薄膜,研究了不同功率蓝色激光照射下不同膜厚 YAG:Ce 荧光玻璃薄膜的发光特性。图 15(a)表明当蓝色激光功率增大时,所有样品的色坐标均接近黑体曲线,说明只需改变输入激光功率即可得到白色激光。从图 15(b)~(e)可以观察到样品在蓝色激光的激发下得到了明亮的白光,这说明基于 YAG:Ce 的玻璃薄膜可以实现高功率蓝色激光驱动白光照明。

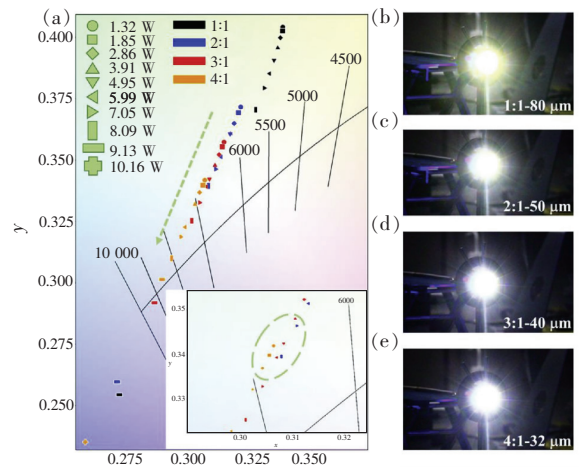


图 15 (a)在不同功率激光照射下不同 $n(\text{phosphor})/n(\text{glass})$ 比值的 YAG:Ce 薄膜的色坐标,插图是重叠的放大区域;(b)~(e)在 1.32 W 激光激发下薄膜的发光效果图^[56]。

Fig. 15 (a) CIE color coordinates of the films with different phosphor-glass ratios fixed 1:1 - 80 μm , 2:1 - 50 μm , 3:1 - 40 μm and 4:1 - 32 μm varying laser power. The insets are the magnified area of overlap. (b) - (e) Luminescent images of the films under 1.32 W laser excitation^[56].

4 YAG: Ce 薄膜研究中存在的问题

尽管 YAG: Ce 薄膜的研究已经取得了重大进展,但仍存在一些问题。YAG: Ce 薄膜需要高温煅烧来提高结晶度,提高发光强度,但是薄膜在高温煅烧时会收缩产生应力,使薄膜表面开裂,膜层不致密也会导致界面散射,出光不均匀等问题^[55]。

YAG: Ce 荧光薄膜的发光强度与 Ce^{3+} 的含量有关,如何保证 Ce^{3+} 在高温煅烧过程中不被氧化,并同时形成石榴石结构是关键。Xu 等^[55] 使用 H_2/N_2 混合气氛 (10% H_2) 对 YAG: Ce 薄膜进行高温煅烧处理,煅烧温度 975 °C。Wang 等^[57] 对比了在空气气氛和氢气气氛中煅烧的薄膜性能,氢气气氛煅烧的薄膜的结晶度低于空气气氛煅烧的薄膜,但氢气气氛煅烧的薄膜 Ce^{3+} 含量较高,因此显示出了更高的发光强度。Wang 认为,在结晶度和 Ce^{3+} 的含量这两种影响因素中, Ce^{3+} 含量占主导地位。还原性气氛可以保证 Ce^{3+} 不被氧化,但是还原性气氛处理会产生氧空位,形成陷阱,捕获自由电子,形成色心,色心会降低发光离子的有效吸收,增强非辐射过程从而减弱发光^[58]。并且目前没有关于 Ce^{3+} 转化为 Ce^{4+} 问题的系统研究,氧化温度、结构变化等问题尚不明确,在未来需要深入研究。

YAG: Ce 薄膜的厚度越厚,发光强度增大但蓝光透过会减少;薄膜的厚度越薄,则发光强度降低同时蓝光透过增多,产生的光则偏蓝。所以在保证薄膜厚度提高发光强度的前提下,提高薄膜

透过率是进一步优化薄膜发光性能的关键。提高薄膜透过率主要的方向有:(1)控制缺陷^[58],因为缺陷会导致光散射,从而降低透过率;(2)调节 YAG: Ce 薄膜与基片之间的折射率,使其达到最佳匹配,降低光散射^[59]。

5 结 论

近年来,YAG: Ce 多晶薄膜、单晶薄膜以及复合薄膜的制备技术及其性能研究取得了重要进展。尤其是已有研究证实了 YAG: Ce 荧光薄膜导热散热好、发光效率高、热稳定性好、出光均匀等性能优点,这对接下来开发高功率高亮度白光固态照明,尤其是激光驱动白光照明,具有重要意义。

然而,已有研究也揭示了一些问题。一是薄膜开裂问题。薄膜均需高温煅烧提高结晶度和发光性能,而高温煅烧会导致膜层收缩,收缩不一致会导致膜层开裂,裂纹会造成光性能下降等一系列问题。二是 Ce^{3+} 氧化问题。薄膜要生成石榴石结构,需要在含氧气氛高温煅烧,但高温含氧气氛会使 Ce^{3+} 转变为 Ce^{4+} ,从而导致发光性能下降。三是薄膜厚度与蓝光匹配问题。薄膜厚度及质量影响光的透过,太厚的薄膜阻止蓝光透过,无法形成白光;太薄的薄膜蓝光透过太多,使最终发出的光偏蓝。

未来的研究不仅要继续探索高效制备高质量 YAG: Ce 荧光薄膜的工艺,更要重点解决上述三方面问题,最终制备出高质量 YAG: Ce 荧光薄膜,实现高功率高亮度白光固态照明。

参 考 文 献:

- [1] GONG M G, XIANG W D, LIANG X J, *et al.*. Growth and characterization of air annealing Tb-doped YAG: Ce single crystal for white-light-emitting diode [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 639: 611-616.
- [2] LIU S X, LI X Y, YU X L, *et al.*. A route for white LED package using luminescent low-temperature co-fired ceramics [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 655: 203-207.
- [3] SHI H L, ZHU C, HUANG J Q, *et al.*. Luminescence properties of YAG: Ce, Gd phosphors synthesized under vacuum condition and their white LED performances [J]. *Opt. Mater. Express*, 2014, 4(4): 649-655.
- [4] NISHIURA S, TANABE S, FUJIOKA K, *et al.*. Properties of transparent Ce: YAG ceramic phosphors for white LED [J]. *Opt. Mater.*, 2011, 33(5): 688-691.
- [5] JUNG H C, PARK J Y, RAJU G S R, *et al.*. Enhancement of red emission in aluminum garnet yellow phosphors by Sb^{3+} substitution for the octahedral site [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94(2): 551-555.
- [6] YE S, XIAO F, PAN Y X, *et al.*. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties [J]. *Mater. Sci. Eng., R: Rep.*, 2010, 71(1): 1-34.
- [7] LEE S, SEO S Y, SOHN K S, *et al.*. Optical optimization of $(Gd_{2-x-y}Al_x)O_3: Eu^{3+y}$ red phosphors for displays and YAG:

- Ce phosphors for white LEDs by combinatorial chemistry [C]. *Proceedings of The Solid State Lighting and Displays, San Diego, CA*, 2001,4445:82-92.
- [8] YUM J H,SEO S Y,LEE S,*et al.*. $Y_3Al_5O_{12}:Ce_{0.05}$ phosphor coatings on gallium nitride for white light emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2003,150(2):H47-H52.
- [9] YUM J H,KIM S S,SUNG Y E. $Y_3Al_5O_{12}:Ce_{0.05}$ phosphor coatings on a flexible substrate for use in white light-emitting diodes [J]. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004,251(1-3):203-207.
- [10] XIA Z G,MEIJERINK A. Ce^{3+} -doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017,46(1):275-299.
- [11] 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]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2017,28(12):8611-8620.
- [12] 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]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2017,28(22):16633-16638.
- [13] 阳范文,赵耀明. 电子封装用环氧树脂的研究现状与发展趋势 [J]. 电子工艺技术, 2001,22(6):238-241.
YANGF W,ZHAO Y M. Situation and development of epoxy resins for electronic packaging [J]. *Electron. Process Technol.*, 2001,22(6):238-241. (in Chinese)
- [14] JIANG J T,CHENG Y Z,CHEN W,*et al.*. Mn^{4+}/Zn^{2+} : YAG glass ceramic for light emitting devices [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2018,105:277-285.
- [15] REVAUX A,DANTELE G,GEORGE N,*et al.*. A protected annealing strategy to enhanced light emission and photostability of YAG: Ce nanoparticle-based films [J]. *Nanoscale*, 2011,3(5):2015-2022.
- [16] CAO X,SUN S C,LU B,*et al.*. Spectral photoluminescence properties of YAG: Ce, $R(R:Gd^{3+},Pr^{3+},Gd^{3+}$ and $Pr^{3+})$ transparent fluorescent thin film prepared by pulse laser deposition [J]. *J. Lumin.*, 2020,223:117222-1-9.
- [17] 赵爱平. 超声辅助共沉淀法制备 YAG: Ce 荧光粉及发光性能研究 [D]. 成都:电子科技大学, 2012.
ZHAO A P. *Ultrasonic-assisted Coprecipitation Method for Preparation of YAG: Ce Phosphor and Its Luminescence Properties* [D]. Chengdu:University of Electronic Science and Technology, 2012. (in Chinese)
- [18] TOUS J,BLAZEK K,KUCERA M,*et al.*. Scintillation efficiency and X-ray imaging with the RE-doped LuAG thin films grown by liquid phase epitaxy [J]. *Radiat. Meas.*, 2012,47(4):311-314.
- [19] BOUKERIKA A,GUERBOUS L,CHELEF H,*et al.*. Preparation and characterization of bright high quality YAG: Eu^{3+} thin films grown by sol-gel dip-coating technique [J]. *Thin Solid Films*, 2019,683:74-81.
- [20] 邵国键. 提高太阳能电池转换效率的研究 [D]. 南京:东南大学, 2016.
SHAO G J. *Investigation on The Enhancement of Conversion Efficiency of Solar Cell* [D]. Nanjing:Southeast University, 2016. (in Chinese)
- [21] 夏李斌,王令,王林生,等. 纳米 YAG: Ce^{3+},Mn^{+} ($Mn^{+} = Ca^{2+},Gd^{3+}$) 荧光粉的结构与发光性能 [J]. 光谱学与光谱分析, 2018,38(9):2681-2687.
XIA L B,WANG L,WANG L S,*et al.*. Structure and optical properties of YAG: Ce^{3+},Mn^{+} ($Mn^{+} = Ca^{2+},Gd^{3+}$) nanoporphor [J]. *Spectrosc. Spectral Anal.*, 2018,38(9):2681-2687. (in Chinese)
- [22] JACOBS R R,KRUPKE W F,WEBER M J. Measurement of excited-state-absorption loss for Ce^{3+} in $Y_3Al_5O_{12}$ and implications for tunable $5d \rightarrow 4f$ rare-earth lasers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1978,33(5):410-412.
- [23] JIA N T,ZHANG X D,HE W,*et al.*. Property of YAG: Ce phosphors powder prepared by mixed solvothermal method [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011,509(5):1848-1853.
- [24] MINISCALCO W J,PELLEGRINO J M,YEN W M. Measurements of excited-state absorption in Ce^{3+} : YAG [J]. *J. Appl. Phys.*, 1978,49(12):6109-6111.
- [25] PAN Y X,WU M M,SU Q. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG: Ce phosphor [J]. *Mater. Sci. Eng. :B*, 2004,106(3):251-256.
- [26] ROTMAN S R,WARDE C. Defect luminescence in cerium-doped yttrium aluminum garnet [J]. *J. Appl. Phys.*, 1985,58(1):522-525.
- [27] LOWNDES D H,GEOHEGAN D B,PURETZKY A A,*et al.*. Synthesis of novel thin-film materials by pulsed laser deposition

- [J]. *Science*, 1996, 273(5277): 898-903.
- [28] CHOE J Y. Luminescence and compositional analysis of $Y_3Al_5O_{12}$: Ce films fabricated by pulsed-laser deposition [J]. *Mater. Res. Innov.*, 2002, 6(5-6): 238-241.
- [29] MA R, LU B, CAO H Q, *et al.*. Preparation and characterization of YAG: Ce thin phosphor films by pulsed laser deposition [J]. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2017, 14(1): 22-30.
- [30] 卢兵. 稀土掺杂 YAG 荧光粉体及透明薄膜的制备和性能研究 [D]. 深圳: 深圳大学, 2016.
LU B. *Preparation and Properties of Rare Earth Doped YAG Phosphor Powder and Transparent Film* [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2016. (in Chinese)
- [31] KIM J W, KIM Y J. The effects of substrates and deposition parameters on the growing and luminescent properties of $Y_3Al_5O_{12}$: Ce thin films [J]. *Opt. Mater.*, 2006, 28(6-7): 698-702.
- [32] CHAO W H, WU R J, WU T B. Structural and luminescent properties of YAG: Ce thin film phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 506(1): 98-102.
- [33] 赵昀云. 稀土掺杂 YAG 荧光膜的制备与发光性能研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2016.
ZHAO Y Y. *Synthesis and Optical Performances of Rare-earth Doped YAG Phosphor Films* [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology, 2016. (in Chinese)
- [34] SHAO G J, LOU C G, KANG J, *et al.*. Luminescent down shifting effect of Ce-doped yttrium aluminum garnet thin films on solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 107(25): 253904-1-4.
- [35] LIU Y M, ZOU J, SHI M M, *et al.*. Effect of gallium ion content on thermal stability and reliability of YAG: Ce phosphor films for white LEDs [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(1): 1091-1098.
- [36] 高康, 朱归胜, 徐华蕊. Sol-gel 法制备 YAG: Ce 荧光薄膜 [J]. *材料导报*, 2012, 26(7): 36-38.
GAO K, ZHU G S, XU H R. Preparation of YAG: Ce thin phosphor film by sol-gel method [J]. *Mater. Rev.*, 2012, 26(7): 36-38. (in Chinese)
- [37] ZORENKO Y, GORBENKO V, KONSTANKEVYCH I, *et al.*. Single-crystalline films of Ce-doped YAG and LuAG phosphors: advantages over bulk crystals analogues [J]. *J. Lumin.*, 2005, 114(2): 85-94.
- [38] ZORENKO Y, ZYCH E, VOLOSHINOVSKII A. Intrinsic and Ce^{3+} -related luminescence of YAG and YAG: Ce single crystals, single crystalline films and nanopowders [J]. *Opt. Mater.*, 2009, 31(12): 1845-1848.
- [39] ZORENKO Y, VOLOSHINOVSKII A, SAVCHYN V, *et al.*. Exciton and antisite defect-related luminescence in $Lu_3Al_5O_{12}$ and $Y_3Al_5O_{12}$ garnets [J]. *Phys. Status Solidi B*, 2007, 244(6): 2180-2189.
- [40] ZORENKO Y, GORBENKO V, SAVCHYN V, *et al.*. Time-resolved luminescent spectroscopy of YAG: Ce single crystal and single crystalline films [J]. *Radiat. Meas.*, 2010, 45(3-6): 395-397.
- [41] ZORENKO Y, MARES J A, PRUSA P, *et al.*. Luminescence and scintillation characteristics of YAG: Ce single crystalline films and single crystals [J]. *Radiat. Meas.*, 2010, 45(3-6): 389-391.
- [42] REVAUX A, DANTELLE G, DECANINI D, *et al.*. Synthesis of YAG: Ce/TiO₂ nanocomposite films [J]. *Opt. Mater.*, 2011, 33(7): 1124-1127.
- [43] XU J, LIU B G, LIU Z W, *et al.*. Design of laser-driven SiO₂-YAG: Ce composite thick film: facile synthesis, robust thermal performance, and application in solid-state laser lighting [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 75: 508-512.
- [44] JIA J, LI D X, JIA H S, *et al.*. Effect of composition and package structure of bi-color flexible remote phosphor film on the properties of remote white LEDs [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 72: 602-611.
- [45] PARK B K, PARK H K, OH J H, *et al.*. Selecting morphology of $Y_3Al_5O_{12}$: Ce³⁺ phosphors for minimizing scattering loss in the pc-LED package [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, 159(4): J96-J106.
- [46] KIMURA S, YOSHIDA H, UESUGI K, *et al.*. Performance enhancement of blue light-emitting diodes with InGaN/GaN multi-quantum wells grown on Si substrates by inserting thin AlGaN interlayers [J]. *J. Appl. Phys.*, 2016, 120(11): 113104.
- [47] REINEKE S. Complementary LED technologies [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(5): 459-462.
- [48] HURNI C A, DAVID A, CICH M J, *et al.*. Bulk GaN flip-chip violet light-emitting diodes with optimized efficiency for high-power operation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 106(3): 031101-1-4.
- [49] KIM M H, SCHUBERT M F, DAI Q, *et al.*. Origin of efficiency droop in GaN-based light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(18): 183507-1-3.

- [50] CRAWFORD M H. LEDs for solid-state lighting: performance challenges and recent advances [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 2009, 15(4):1028-1040.
- [51] VERZELLESI G, SAGUATTI D, MENEGHINI M, *et al.*. Efficiency droop in InGaN/GaN blue light-emitting diodes: physical mechanisms and remedies [J]. *J. Appl. Phys.*, 2013, 114(7):071101-1-14.
- [52] WIERER JR J J, TSAO J Y, SIZOV D S. Comparison between blue lasers and light-emitting diodes for future solid-state lighting [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2013, 7(6):963-993.
- [53] FITZGERALD R J. Lighting with laser diodes [J]. *Phys. Today*, 2013, 66(9):18.
- [54] KEDAWAT K G, KUNDU P, SRIVASTAVA R, *et al.*. High power laser-driven Ce^{3+} -doped yttrium aluminum garnet phosphor incorporated sapphire disc for outstanding white light conversion efficiency [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2019, 216(18):1900110-1-10.
- [55] XU J, HU B F, XU C, *et al.*. Carbon-free synthesis and luminescence saturation in a thick YAG:Ce film for laser-driven white lighting [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, 39(2-3):631-634.
- [56] WEI R, WANG L, ZHENG P, *et al.*. On the luminance saturation of phosphor-in-glass (PiG) films for blue-laser-driven white lighting: Effects of the phosphor content and the film thickness [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, 39(5):1909-1917.
- [57] WANG B, QI H J, HAN H T, *et al.*. Structural, luminescent properties and chemical state analysis of YAG:Ce nanoparticle-based films [J]. *Opt. Mater. Express*, 2016, 6(1):155-165.
- [58] YAO Q, HU P, SUN P, *et al.*. YAG:Ce³⁺ transparent ceramic phosphors brighten the next-generation laser-driven lighting [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(19):1907888-1-7.
- [59] HUANG P, ZHOU B Y, ZHENG Q, *et al.*. Nano wave plates structuring and index matching in transparent hydroxyapatite-YAG:Ce composite ceramics for high luminous efficiency white light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(1):1905951-1-10.



吕清洋(1996-),女,河南信阳人,硕士研究生,2018年于河南科技大学获得学士学位,主要从事光功能材料的研究。

E-mail: 1870346@stu.neu.edu.cn



刘绍宏(1981-),男,湖北十堰人,博士,副教授,2010年于东北大学获得博士学位,主要从事光功能材料的研究。

E-mail: liush@smm.neu.edu.cn