第 49 卷第 4 期
2021 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 4
April，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200823

综 合 评 述

白光 LED 用定向凝固 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷研究进展

刘 园，苏海军，刘海方，赵 迪，申仲琳，张 军，刘 林，傅恒志

(西北工业大学，凝固技术国家重点实验室，西安 710072)

摘 要：白色发光二极管(WLED)具有长寿命、高光效、节能环保等独特优势，是目前公认的第四代绿色照明光源，在照明等高技术领域具有重要的应用前景。目前，WLED 的主要实现形式为蓝光芯片搭配 YAG:Ce^{3+}荧光粉，封装荧光粉的树脂导热性较差，导致 LED 的发光性能随温度的升高逐渐下降，难以应用于大功率照明。因此，如何获得高质量、高稳定性、无需树脂的块体荧光材料成为提升 WLED 发光效率和应用可靠性的关键。近年来，利用定向凝固方法制备的高性能 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}块体共晶荧光复合陶瓷以其优良的发光性能、高温强度、热稳定性以及低的背散射损失和高量子效率，被认为是一种有望替代荧光粉、用于大功率 WLED 照明的新型块体荧光材料。总结了近年来发展的定向凝固 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷的主要制备方法，阐述了共晶荧光复合陶瓷的凝固组织、发光机理以及影响发光性能的主要因素，展望了白光 LED 用 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷的发展趋势。

关键词：氧化铝/掺铈钇铝石榴石；定向凝固方法；发光性能；白光发光二极管
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0708–15
网络出版时间：2021–03–16

Research Progress on Directionally Solidified Al_2O_3/YAG:Ce^{3+} Eutectic Composite Ceramic Phosphor for White Light Emitting Diode

LIU Yuan, *SU Haijun*, *LIU Haifang*, *ZHAO Di*, *SHEN Zhonglin*, *ZHANG Jun*, *LIU Lin*, *FU Hengzhi*
(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi′an 710072, China)

Abstract: White light emitting diode (WLED) is considered as a fourth-generation green light source and presents some applications in lighting fields due to its advantages of long service life, high luminous efficiency, and free environmental pollution. The exisiting main commercialization use of WLED is a blue chip combined with YAG:Ce^{3+} phosphor. However, the luminescence performance of the WLED gradually declines with the increase of temperature due to a poor thermal conductivity of the resin encapsulating the phosphor, thus becoming difficult to apply to high-power lighting. It is necessary to obtain the superior phosphor materials with high quality and stability. In recent years, directionally solidified Al_2O_3/YAG:Ce^{3+} eutectic phosphor composite is considered as a novel bulk phosphor material for a high-power WLED lighting, which is expected to substitute conventional phosphors, due to its excellent luminous properties, high temperature strength and thermal stability, low power consumption as well as superior quantum efficiency. This review summarized the main preparation technologies of Al_2O_3/YAG:Ce^{3+} eutectic phosphor composite. Meanwhile, the microstructure, luminescence mechanism, and influential factors of the Al_2O_3/YAG:Ce^{3+} eutectic phosphor composite were analyzed. In addition, the future development direction was also discussed.

Keywords: alumina/cerium-doped yttrium aluminum garnet; directional solidification; luminous performance; white light emitting diode

收稿日期：2020–11–02。　修订日期：2020–11–14。
基金项目：国家重点研发计划(2018YFB1106600，2017YFB1103500)；国家优秀青年科学基金(51822405)；陕西省重点研发计划项目(2018ZDCXL-GY-09-04)；航空动力基金(6141B09050337)；装备发展部预研基金(61409230402)；凝固技术国家重点实验室自主课题(2019-QZ-02)资助。
第一作者：刘 园(1994—)，女，博士研究生。
通信作者：苏海军(1981—)，男，教授。

Received date: 2020–11–02.　**Revised date:** 2020–11–14.
First author: LIU Yuan (1994–), female, Doctorial candidate.
E-mail: 754747991@qq.com
Correspondent author: SU Haijun (1981–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: shjnpu@nwpu.edu.cn

在科学技术迅速发展的推动下，照明产业从早期的白炽灯(15 lm/W)、荧光灯(70 lm/W)、汞灯、钠灯(200 lm/W)等低光效或对环境有害的照明光源，逐渐向节能环保的半导体发光二极管发展。白光 LED (White light-emitting diode，WLED)以其高光效、低耗能、长寿命、安全实用、绿色环保等特性，被广泛认为是 21 世纪具有核心发展潜力的第四代节能环保照明光源。近年来，WLED 在大型城市建筑照明、景观特殊照明、汽车行驶照明以及医疗设备照明中均得到了广泛应用，特别是面对当今全球资源短缺的形势，WLED 作为低能耗、环境友好型照明光源的应用前景更是吸引了众多研究者们的关注。

1993 年，日本日亚化学公司研究团队研发出蓝色 GaN LED[1]，揭开了半导体发光二极管的新序幕。1996 年，中村修二又研发制备了白色发光二极管(White light emitting diode，LED)[2−3]，一经推出便备受瞩目，在照明高新技术领域扮演起重要角色。目前，商业化的白光 LED 主要以蓝光 LED 芯片搭配 YAG:Ce^{3+}荧光粉的形式实现[4]。1997 年，Shimizu 等[5]报道了以 $Y_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+} (YAG:Ce^{3+})为光转换材料，结合蓝光 InGaN 芯片的白光 LED 发射装置。原理是采用 InGaN 二极管为激发光源，激发出波长为 430 nm 的蓝光，一部分被光转换材料 YAG:Ce^{3+}吸收，产生波长位于 540 nm 左右处的黄光宽带发射，一部分与光转换材料产生的黄光复合形成白光，从而开启了 LED 照明新进程。

封装 LED 的光学性能(发光效率、色坐标、色温及显色指数)与荧光粉性能的优劣密切相关。目前，掺 Ce^{3+}荧光粉多采用固态反应法[6]制备，一般是将含铈的粉体与氧化铝和氧化钇粉体均匀混合，在 1 600 ℃以上的温度长时间处理获得 YAG 荧光基质相，工艺简单易行，然而较长的反应时间、较高的反应温度和颗粒后处理过程都会降低其发光性能。采用 YAG:Ce^{3+}荧光粉封装的 LED 器件存在的主要问题有[7−8]：1) 光转换效率低，导致封装后的白光 LED 光效不高；2) 涂覆不均匀，导致白光 LED 光学均匀性差；3) 荧光胶封装的比例、位置、形状等多因素影响整个 LED 最终的出光效率；4) 树脂封装 LED 导热性能差，影响器件的光衰特性，尤其当多芯片 LED 集成封装，聚集的热量对荧光粉光学性能影响更严重；5) 商业荧光粉中红光成分的缺失，导致封装后白光 LED 的显色指数低。为了克服以上传统封装结构的缺陷，解决荧光粉性能不稳定的问题，同时满足激光二极管照明(LD)和高功率密度照明等更多特殊照明需求，研究者们近年来开始探索新型“无粉、无胶”的高性能块体荧光材料，如以 YAG 单晶[9]、YAG 微晶玻璃[10]、Al_2O_3/YAG 复合陶瓷[11−12]、定向凝固 Al_2O_3/YAG 共晶复合陶瓷[13−14]等为发光基质的荧光材料，并将其应用于生活照明、智能照明、农业、渔业、医疗、军工等各个领域[15]。YAG:Ce 单晶由于晶体内较低的活化剂浓度使得外部量子效率(EQE)仅有 47%[9]，YAG:Ce 微晶玻璃的发光效率仅有 65 lm/W[10]，且 YAG:Ce 单晶及微晶玻璃的微观结构缺乏光散射中心，导致其光提取效率较差。此外，热导率的提高是有效促进高功率激光照明散热的关键[16]，Al_2O_3 相的引入不仅提高了材料导热率而且提高荧光基质的光散射。Li 等[11]制备的 YAG:Ce-Al_2O_3 [60% (质量分数)]复合陶瓷具有高的热导率(18.5 $W·m^{-1}K^{-1}$)，在 45 W 的蓝光激发下荧光陶瓷光通量高达 2 000 lm，Song 等[12]讨论了 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}荧光陶瓷中 Al_2O_3 相和微孔对激光照明颜色均匀性的影响。近年来，定向凝固 Al_2O_3/YAG 二元共晶复合陶瓷以其优异的高温性能而受到科研人员的广泛关注，主要应用于高温结构材料。后来，Sakata 等[13−14]提出了用 Ce^{3+}代替 Y^{3+}，引领了世界范围内将 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷应用于 GaN/InGaN 基白光 LED 的研究[17−18]，实现了材料的结构功能一体化应用。Liu 等[19]制备了完全致密、相界面洁净、光滑且无晶界的定向凝固 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷，独特的三维网状结构和强的界面结合使其相较于烧结荧光陶瓷具有更高的热稳定性，发光效率高达 112.8 lm/W，显色指数为 75.0，明显优于 YAG:Ce 单晶及微晶玻璃封装的 LED。

本工作总结了定向凝固 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷的主要制备方法，介绍了 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷的凝固组织特征、发光性能及其影响因素，展望了未来 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷在 WLED 中的发展方向。

1　共晶复合陶瓷的基本原理

定向凝固技术使材料的凝固组织在特定热流驱动下按照一定方向排列，可获得择优取向并具有优异性能的单晶结构晶体，能够通过对晶体织构的调控明显改善材料的力学和物理性质，已被广泛应用于航空发动机叶片、激光晶体、红外晶体、高温超导等结构及功能材料。

突破传统陶瓷烧结技术，共晶自生复合陶瓷的制备引入定向凝固技术，基体与第二相在凝固过程中从熔体中共生复合，界面光滑洁净，无界面非晶相[20]，并能够通过对凝固工艺参数的优化，获得组织细化、织构取向度高、性能优异的复合材料。

在力学性能方面，定向凝固 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷以其独特的熔体生长方式消除了粉末烧结过程中产生的孔洞和界面非晶相，大幅提高了材料的致密度以及微观组织的稳定性，表现出优异的高温强度，抗蠕变特性，良好的高温(甚至接近熔点)结构稳定性，以及杰出的抗氧化和抗腐蚀特性[21]。此外，Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷还具有比单晶材料更好的断裂韧性[22]，有利于延长 LED 的使用寿命。

在荧光特性方面，定向凝固 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷相比于传统荧光粉具有以下优势：1) Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷无晶界，相界面处结合良好且无玻璃相等缺陷，提高了出光效率，是一种很有潜力的荧光材料；2) 发光中心 Ce^{3+}严格处于 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷中 Y^{3+}的稳定晶格，在共晶荧光体中均匀分布，并在封装过程中不会出现分散不均等现象，有效解决了荧光粉的涂覆不均匀问题；3) 具有高的热导率，可应用于对耐热性要求特别高的汽车前照灯和户外大功率照明等场合[8]，而传统的荧光粉和树脂封装的 LED 结构最高使用温度只有 150 ℃[15]；4) 可以通过在基质中共掺杂其它具有红光发射的发光中心离子(如 Cr^{3+}、Eu^{3+}、Pr^{3+})[15]，利用能量传递和转移，从而实现红光调控。

基于上述优异的力学和光学特性，Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷，有效弥补了现有荧光粉稳定性以及树脂封装所存在的不足，解决了传统固相反应法制备荧光粉技术中存在的发光中心分布不均、光转化效率低以及导热性能差等问题。因此，无需树脂封装的块体共晶荧光陶瓷有望推进新型大功率白光 LED 照明的应用进程，为发展大功率白光 LED 照明带来了新的契机，受到了世界各国研究学者的广泛关注。

2 共晶荧光复合陶瓷的主要制备方法

随着科学技术的不断发展，近年来研究者们基于单晶生长制备技术开发了多种制备共晶荧光复合陶瓷的定向凝固方法[21, 23–24]。包括：垂直布里奇曼法(VB 法)[25]、提拉法(CZ 法)[26]、水平定向凝固法(HDS 法)[27]、光学浮区法(OFZ 法)[28]、微下拉法(μ-PD 法)[29]以及激光悬浮区熔法(LFZM 法)[30]。

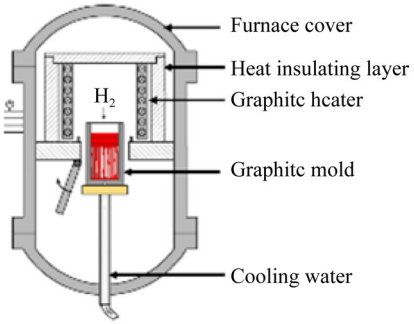
2.1 Vertical Bridgman 法(VB 法)

垂直 Bridgman 法又称坩埚下降法(VB 法)，原理是将装有预制体的坩埚依次通过加热区、温度梯度区、冷却区，原材料随着坩埚的移动不断熔化、结晶，直至晶体生长结束[31]。图 1 为 VB 法的简图。该方法的优点是技术简单，操作容易，可实现程序控制生长[32]，但是晶体生长过程中易与坩埚反应或因膨胀系数的差异产生较大的应力破坏坩埚，以及晶体易存在较多凝固缺陷。

1969 年，Viechnical 等[33]率先采用 Bridgman 法制备了 Al_2O_3/YAG 共晶复合陶瓷，并通过控制定向凝固工艺参数实现调控共晶组织的目的。1998 年，Waku 等[22]采用该方法通过优化生长工艺获得了由单晶相组成的 Al_2O_3/YAG 共晶复合陶瓷，材料具有优异的高温强度、抗氧化性、高温结构稳定性，因此受到了世界各国学者的广泛关注。



(a) Equipment photos of VB



(b) Equipment schematic of VB

图 1 垂直布里奇曼法简图[34–36]

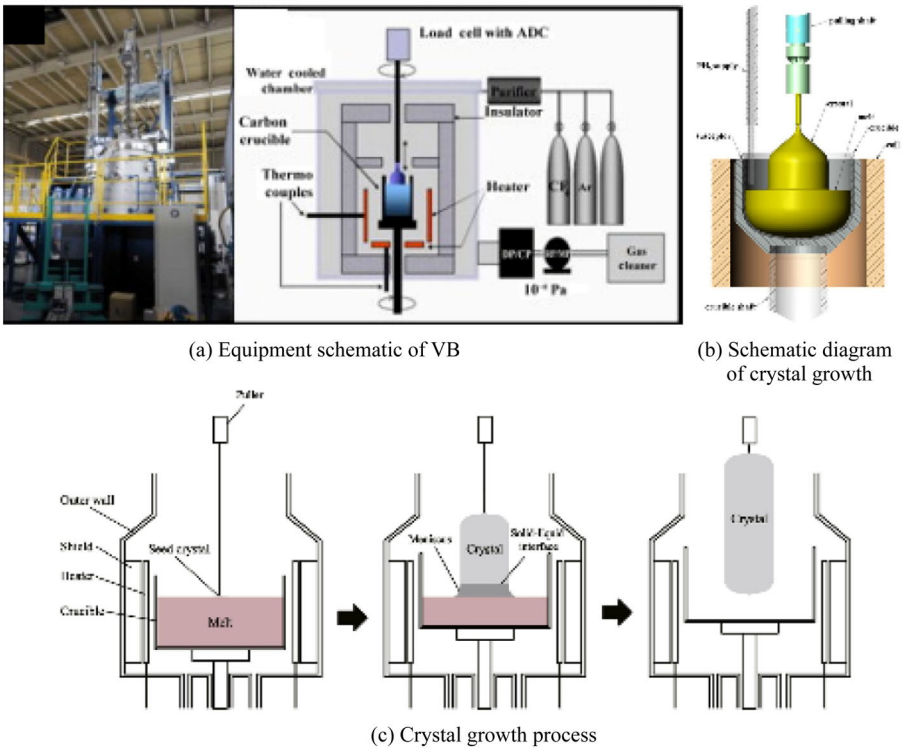
Fig. 1 Schematic diagram of the Vertical Bridgman (VB) directional solidification[34–36]

2015 年，Yoshimura 等[37]用此方法生长出了 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷，并比较了采用 Mo 坩埚和 Ir 坩埚生长 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复

合陶瓷的优缺点。随后，该团队[38]又利用取向为[11–20]的蓝宝石晶体作为籽晶，采用 Mo 坩埚进行定向凝固，制备出 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷[Al_2O_3:Y_2O_3:CeO_2=81.10:18.53:0.37%（摩尔分数)]，黄光发射波长峰值为 557 nm，发光效率为 61.00±1.00 lm/W。Bridgman 是目前制备大体积共晶复合陶瓷的主要方法，但温度梯度(<373 K/cm)[39]和制备效率低(凝固速率<100 mm/h)，凝固组织粗大(共晶间距 10~20 μm)，坩埚成本高以及易于熔体反应等特点，限制了其广泛应用和材料性能的进一步提高。

2.2　Czochralski 法(CZ 法)

提拉法(Czochralski，CZ 法)是俄国科学家 Czochralski 于 1918 年提出的晶体制备方法，如图 2 所示。原理是将原材料置于坩埚里熔化，当温度接近熔点附近时，通过籽晶提拉杆将籽晶缓慢下降至熔体表面，先预抽拉一定距离，随后按照设定的提拉速率及转速向上提拉晶杆，晶体即可在籽晶表面完成生长，该方法的优点是能够实时观察晶体的生长过程，且晶体位于熔体中心并不与坩埚壁直接接触，降低了晶体生长过程产生的残余应力，提高了晶体的质量，但是籽晶的旋转运动产生对流作用，极易造成晶体的扰动，且坩埚价格昂贵，成本较高，生长工艺复杂，周期较长。然而，由于其能够精确控制生长条件及晶体取向，并能有效降低晶体缺陷，现已成为最主要的大尺寸、高质量、高效率的单晶晶体生长技术。



(a) Equipment schematic of VB　　(b) Schematic diagram of crystal growth

(c) Crystal growth process

图 2　提拉法生长示意图[40–42]

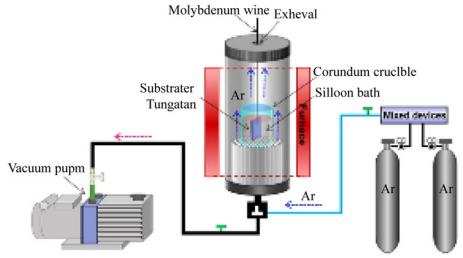
Fig. 2　Schematic diagram of the Czochralski method[40–42]

2013 年，Sai 等[26]以(001)晶面族的 Al_2O_3 单晶作为籽晶，通过控制提拉法工艺参数，并将生长的晶体进行退火处理，最终得到了半透明无裂纹的 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+} 共晶荧光复合陶瓷[Al_2O_3:Y_2O_3:CeO_2=81.50:(18.32~17.95):(0.18%~0.55%)]。通过特定的晶体织构控制光传播通道，进而改善荧光复合陶瓷的综合光学性能，然而，明确的影响机制仍需要研究者们探索。

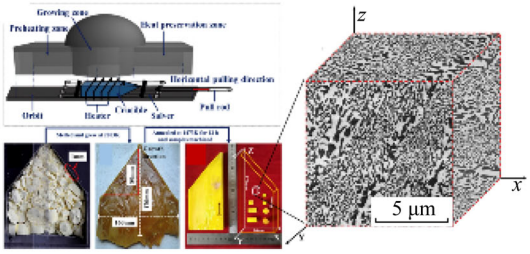
2.3　Horizontal Directional Solidification 法(HDS 法)

水平定向凝固法(Horizontal Directional Solidification，HDS 法)是由美国科学家 Bridgman 在 1925 年创立[27]。温度梯度(<473 K/cm)[39]较 VB 法稍有提高，是一种新兴的定向凝固技术。原理是将原料放入可移动的舟形坩埚中，设定牵引速率(1~100 mm/h)，使坩埚缓慢通过温度梯度不同的加热区，完成熔化、结晶过程[25, 27, 43]，如图 3 所示。该方法的优点是晶体尺寸可随坩埚形状而调控，生长过程平稳无振动，晶体缺陷少；缺点是熔体与坩埚紧密接触，容易寄生成核，影响晶体质量，且晶体生长状态不易观察，坩埚昂贵不可回收利用，生

产成本高。为了满足高温结构件高效大量制备的需求，该技术已成功应用于蓝宝石单晶、Nd:YAG、Yb:YAG、Ce:YAG 等激光晶体和氧化铝共晶复合陶瓷的制备。



(a) Device schematic diagram of HDS



(b) Schematic diagram of HDS and samples (c) SEM photograph

图 3 水平定向凝固法示意图[44–45]

Fig. 3 Horizontal directionally method[44–45]

张近等[46]采用水平定向凝固技术成功制备了 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷材料(Al_2O_3:Y_2O_3:CeO_2 的摩尔分数为 81.50:18.32:0.18%)，在 470 nm 的蓝光激发下，发射出中心波长为 550 nm 左右的黄光。2017 年，Liu 等[19]研究发现将 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷在空气气氛下退火有利于荧光复合陶瓷内部应力和氧空位的消除，同时也能够大幅度提高 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷在 LED 光色电方面的性能，发光效率高达 112.80 lm/W，明显优于传统商业 WLED (~80.00 lm/W)。此外，经过精细抛光后，Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷的发光效率(103.30 lm/W)较未经处理的荧光复合陶瓷(90.90 lm/W)提高了 13%[45]。退火后(1 273 K)的 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷(Al_2O_3:Y_2O_3:CeO_2 的摩尔分数为 81.50:18.45:0.05%)压缩强度达到 1 946 MPa，相较于 Al_2O_3/YAG 共晶复合陶瓷(~1 200 MPa)提高了 62%[47]。因此，为了改善荧光复合陶瓷的白光发光性能，应增强对共晶荧光复合陶瓷的凝固缺陷以及表面形貌的调控。

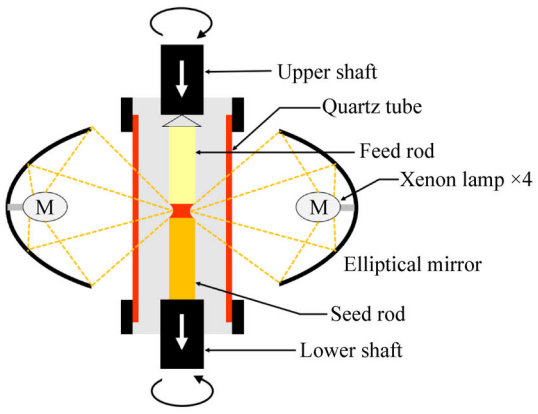
2.4 Optical Floating Zone 法(OFZ 法)

从 20 世纪 50 年代起，光学浮区法(Optical Floating Zone，OFZ 法)首先应用于硅单晶的生长，其制备过程如图 4 所示。将原料杆与籽晶杆在椭球中心点对接，通过聚焦的红外光对对接点加热形成熔区，然后以一定的速率缓慢下降，完成自上而下的结晶过程。OFZ 法的优点是无需坩埚、无污染、生长速度快、可生长高熔点材料等，广泛应用于晶体生长理论和开发新型晶体材料研究，特别是对于熔体与坩埚易反应或高熔点的晶体材料[48]，但其熔区稳定性容易受外界环境影响，进而影响晶体质量。同时，较大的温度梯度易在晶体生长过程中产生较大的热应力，导致晶体开裂，同时也限制了晶体生长尺寸。

赛青林等[28]将 Y_2O_3 和 Al_2O_3 粉末按共晶(Al_2O_3:Y_2O_3 的摩尔比为 81.50:18.50%)配制，在 1 200 ℃烧结 10 h 后得到约 ϕ8 mm×100 mm 的多晶陶瓷棒，然后以多晶料棒为籽晶生长出了 Al_2O_3/



(a) Equipment photos of OFZ



(b) Equipment schematic of OFZ

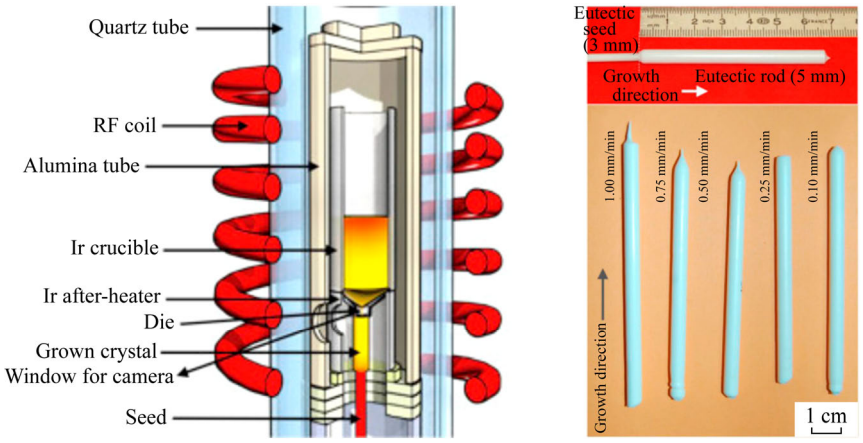
图 4 光学浮区法示意图[49]

Fig. 4 Schematic diagram of the optical floating zone technique[49]

YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷样品。随后，又生长了不同 CeO_2 掺杂浓度(0.12% (摩尔分数)、0.23%、0.35%)的 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}荧光复合陶瓷[50]，直径约为 6.5 mm，长度约为 35 mm。2014 年，吕正勇等[51]也采用此方法制备了晶体质量较好的$(Y_{0.99-x}Ce_{0.01}Gd_x)Al_5O_{12}$–$Al_2O_3$ 共晶荧光复合陶瓷，并对其发光性能进行了初步研究。利用该定向凝固方法能够成功将 Ce^{3+}掺杂入 Al_2O_3/YAG 共晶复合陶瓷中并与蓝光芯片封装实现白光发射，提高了制备效率和尺寸窗口，但如何通过精确调控制备工艺，优化和改善材料的发光性能仍需更深入的研究。

2.5　Micro Pulling Down 法(μ-PD 法)

1994 年，日本学者 Yoon 利用微下拉法(Micro Pulling Down，μ-PD 法)对单晶材料进行了研究[52]，图 5 为微下拉法设备原理图[53]。该方法采用高频感应线圈作为加热源，温度梯度可达 10^3 K/cm。坩埚底部设有特定形状的孔洞[ϕ(0.3~5.0) mm]，孔洞直接连接籽晶和籽晶杆，材料加热熔化后依靠自身重力从小孔流出接触籽晶，以一定的速率向下抽拉籽晶时，晶体自下而上完成定向凝固生长过程，整个制备过程在氩气或其他惰性气氛中进行。LFZM 法的特点是：1) 抽拉速率能够达到 10^3 mm/h；2) 试样的形状可以通过对坩埚底部小孔的形状进行设计和调控以满足使用需求；3) 能够实时观察和记录液相界面、热区温度以及晶体生长情况，便于实验参数的实时调整。但缺点是仅能用于制备直径在毫米级以下的材料，满足实验室理论研究要求，难以制备大尺寸具有复杂结构的构件。



(a) Device schematic diagram of μ-PD　　(b) Samples prepared by μ-PD

图 5　微下拉法示意图[53]

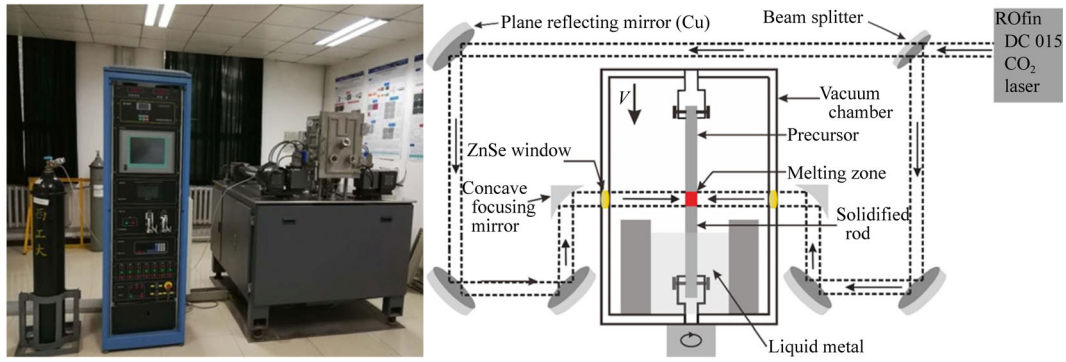
Fig. 5　Schematic diagram of the μ-PD directional solidification method[53]

2017 年，Simura 等[54]采用微下拉法成功制备了直径为 5 mm 的 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷。当 CeO_2 掺杂浓度为 0.10% (摩尔分数)，生长速率为 3 mm/min 时，共晶荧光复合陶瓷表现出优良的发光性能，且在高温下未出现强度恶化现象。基于 Al_2O_3/YAG 共晶复合陶瓷高的热导率及高温组织稳定性，Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷有望成为一种有潜力用于大功率照明的荧光复合陶瓷。此外，定向凝固工艺参数以及发光中心掺杂浓度的优化对提高块体荧光材料发光性能至关重要，是进一步发展的方向。

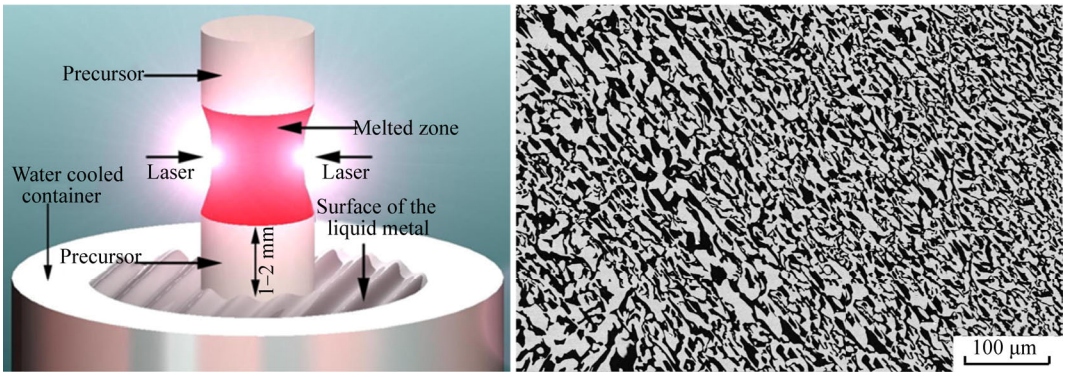
2.6　Laser Floating Zone Melting 法(LFZM 法)

自 20 世纪 60 年代，Gasson 等[55]开展了采用高能激光束流为加热源定向凝固制备氧化物陶瓷的工作。随后该方法经过发展成为激光悬浮区熔法(Laser Floating Zone Melting，LFZM 法)，设备原理如图 6 所示[30, 56]。该方法是利用具有高能量密度特征(~10^{20} W/cm^2)的激光束流对陶瓷预制体进行快速熔化，并依靠熔融态时自身的表面张力和重力保持平衡，形成稳定熔区，实现自下而上的定向凝固生长过程。激光加热快速熔化的技术特点决定了该方法固-液界面前沿高的温度梯度(~10^4 K/cm)[30]，快的凝固速率(2 000 mm/h)，可获得从微米尺寸到亚微米尺寸均匀分布的凝固组织，且无需坩埚，极大降低了污染和成本。

苏海军等[30, 56–58]采用激光悬浮区熔技术开展了二元及三元高性能氧化铝基共晶氧化物复合陶瓷的成分设计、凝固组织调控、生长特性以及力学性能的研究，为氧化物复合陶瓷作为超高温结构材料以及功能材料的应用提供理论依据和技术支撑。如



(a) Equipment photos (b) Equipment schematic



(c) Schematic diagram of melting zone (d) SEM photograph



(e) Photos of Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}

图 6 激光悬浮区熔法示意图[30, 56]

Fig. 6 Schematic diagram of the laser floating zone melting method[30, 56]

图 6d 所示为激光悬浮区熔制备的不同工艺参数下的 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷，研究其微观组织(图 6e)可得，Ce^{3+}在 YAG 相中均匀掺杂，Al_2O_3 光导相和 YAG:Ce^{3+}荧光相两相三维缠绕耦合生长且分布均匀有序，无任何孔洞和杂质相，均匀无缺陷的结构有利于荧光的激发和传导。基于此设备的技术特点，提供了一种用于大功率照明的 WLED 的高效制备技术，便于推进大功率白光 LED 的研究进程。

3 共晶荧光复合陶瓷的发光机理

在 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷中，稀土元素铈的电子组态如表 1 所示，其中，Ce 原子为[Xe]4*f*5*d*6*s*^{2}，Ce^{3+}离子为[Xe]4*f*^{1}[60]。Ce^{3+}的基态光谱项 ^2F_J 在自旋–轨道耦合作用下分裂成 2 个光谱支项，分别为 $^2F_{7/2}$(量子数：*S*=1/3，*L*=3，*J*=7/2)和 $^2F_{5/2}$(量子数：*S*=1/2，*L*=3，*J*=5/2)，而 Ce^{3+} 5*d* 激发态的光谱项为 ^2D_J。

Weber 等[61]指出，在 YAG 的立方晶体场中，4*f* 态在外壳电子云的屏蔽作用下，仍然是两 2 个分立的能级，而 5*d* 轨道位于 5*s* 和 5*p* 轨道之外。当电子从 4*f* 基态跃迁到 5*d* 激发态时，在强晶格相互作用下劈裂成 5 个子能级，如图 7 所示，使得 5*d* 轨道的能带变宽。但是由于 5*d* 组态的电子寿命很短，一般只有几十个纳秒，所以电子很快会回到基态，其 5*d* 到 4*f* 的电偶极子跃迁会产生发光。

表 1 Ce 原子和 Ce^{3+}的电子组态[59]

Table 1 Electronic configuration of cerium atoms and cerium ions[59]

Electron	*K*	*L*		*M*			*N*				*O*			*P*	
layer	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	6*s*	6*p*
Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	0	2	0
Ce^{3+}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	0		

由于 5*d* 电子处于没有屏蔽的外裸露状态，受晶格的影响比较大，通常晶体场可使 $5d_1$ 能级分裂成 2~5 项，总分裂能可达 1.5×10^4 cm^{-1}[62]。5*d*→4*f* 跃迁能量可通过改变基质组成而调节，使该荧光粉的光

谱峰值发生改变，从而与不同波长的蓝光 LED 相匹配[63]。

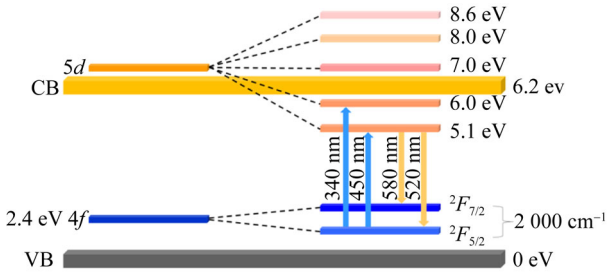


图 7　铈离子的能级示意图[62]

Fig. 7　Energy levels of Cerium ions[62]

4　共晶荧光复合陶瓷发光性能的影响因素

块体共晶荧光复合陶瓷的研发虽然拓展了 WLED 在大功率智能照明领域的应用前景，但其独特的微观凝固组织也改变了其相较于荧光粉不同的光传播路径、发光中心掺杂浓度以及荧光体封装技术，直接影响了材料整体作为 WLED 的发光性能。为此，研究者针对共晶荧光复合陶瓷的发光性能影响因素展开了大量的工作。

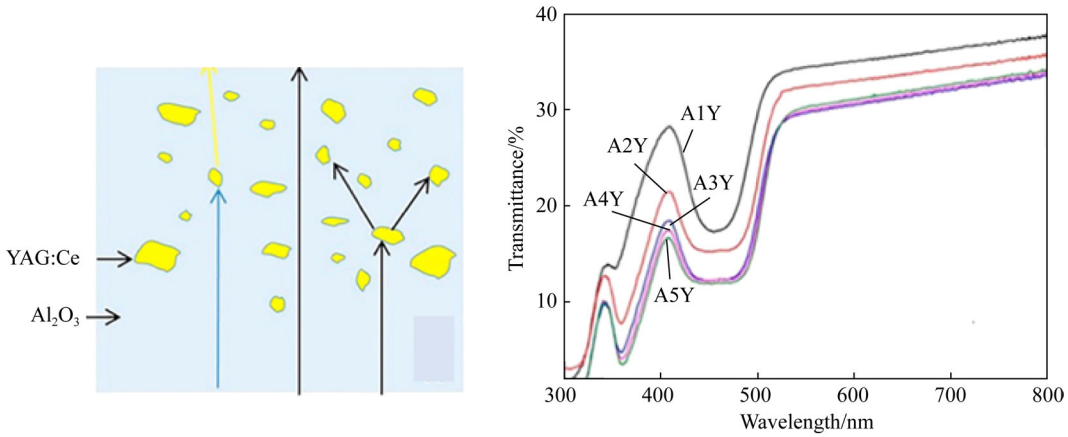
4.1　共晶荧光复合陶瓷凝固组织

定向凝固 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷的凝固组织是由无规则连续分布的 Al_2O_3 相(黑色区域)和掺杂发光中心 Ce^{3+}的 YAG 相(灰色区域)组成的，两相体积比约为 45:55，如表 2 中所示。共晶体的两相从熔体中自生复合，形成相界面自适应的单晶相在空间相互贯穿、交互缠绕、界面洁净、结合良好的均匀非规则共晶凝固组织，称其为“象形文字(Chinese script)”结构，是典型的非规则共晶组织。当生长速率较快时，共晶两相失稳，出现胞内组织细小，胞间组织粗大的共晶胞状组织(见表 2 中微抽拉法生长的晶体的凝固组织图)。通过改变凝固速率能够实现凝固共晶组织共晶层片间距的精准调控。若凝固工艺参数不合适，凝固组织中会存在孔洞、微裂纹等缺陷，将严重影响荧光材料的发光性能。对于荧光复合陶瓷基质，缺陷的存在会成为“陷阱”，捕获电子和空穴产生“无辐射复合”，降低荧光复合陶瓷的发光性能[65–66]。因此，通过改善凝固工艺，实现凝固微观组织均匀化，减少凝固缺陷，是获得高光学性能的共晶荧光复合陶瓷的关键。

定向凝固方法制备的 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷中，Ce^{3+}取代 Y^{3+}，占据具有 D^2 对称的格位，在 460 nm 左右的蓝光激发下，可发射出 535~560 nm 的黄绿光，所测得的发光效率在 60.00~113.00 lm/W 之间。此外，Al_2O_3 作为第二相引入 YAG:Ce^{3+}荧光陶瓷中，具有以下几个方面的优势[67–68]：1) 具有高热导率(32~35 W·$m^{-1}K^{-1}$)和优异化学稳定性，能够应用于高功率激光辐射；2) Al_2O_3 相(1.78)与 YAG 相(1.85)相对可见光具有相近的折射率，使两相界面处的反射损失最小化；3) 降低了由于 Ce^{3+}掺杂引起的 YAG 晶格畸变；4) 均匀了 Ce^{3+}在 YAG 相中的掺杂，一定程度上扩大了发光中心(Ce^{3+})的间隔，避免由于发光中心离子之间距离过小引起的浓度淬灭。

当共晶荧光复合陶瓷应用于固态激光照明时，透射率是影响其发光性能的重要因素。目前已测得 SPS 烧结复相 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}荧光陶瓷[67]透射率为 37.7%。复相荧光陶瓷是传统的粉末烧结组织，含有大量晶界，且 Al_2O_3 和 YAG:Ce^{3+}两相比例任意。但定向凝固 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷微观结构为完全致密的凝固组织，两相配比为共晶成分。Al_2O_3 和 YAG:Ce^{3+}各相从熔体中直接复合共生，同时析出，各相均为单晶，相界面处洁净、光滑且无界面非晶相。但异相相界面的存在导致激发出的光一部分因透射率低不能从陶瓷基质中逸出而转换成热量存在于荧光材料中，这将提高荧光陶瓷的温度使其因为热淬灭产生发光饱和[67]。高热导率(32~35 W·$m^{-1}K^{-1}$)的 Al_2O_3 光导相能在一定程度上缓解上述导热性差的问题，减缓发光饱和现象。此外，仍有研究表明[67]，诸如二次粒子之类的散射中心会提高发光效率，如图 8 所示复合陶瓷可能的出光路线。同理，共晶两相的相界面提供了散射屏障，增加了发光中心被激发的可能，在此基础上提高了材料的量子效率。但目前对于相界面处于什么样的量值时，才能达到既有利于激发发光中心，又不影响出光，还需深入的探索和考察。

图 9 为刘阳等[19]采用 HDS 法在不同牵引速率以及退火前后光通量图 9a、发光效率图 9b 以及显色指数图 9c 的变化。由图 9a~图 9b 可见，牵引速率为 10 mm/h (图 9 绿色曲线)所得试样的光通量以及发光效率明显高于牵引速率为 20 mm/h 的荧光复合陶瓷。这是由于更高的牵引速率导致荧光复合陶瓷的凝固组织更细，因而产生更多的相界面，会增加光的反射、折射和散射等现象，降低出光效率。而退火后试样的光通量以及发光效率也明显提高。是因为退火过程消除了荧光复合陶瓷内部的残余应力以及氧空



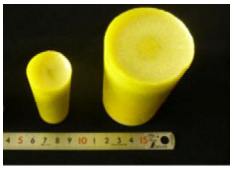
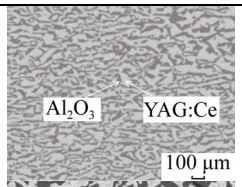
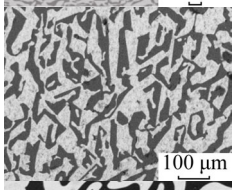
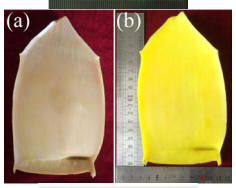
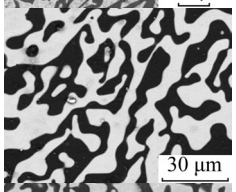
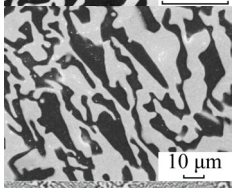
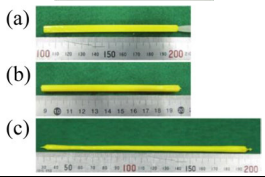
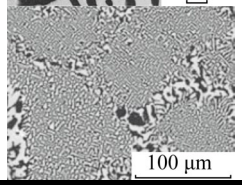
(a) Diagram of light pass through the specimen (b) In-line transmittance of produced ceramics

图 8 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶复相陶瓷的出光路径示意图及透射率[67]

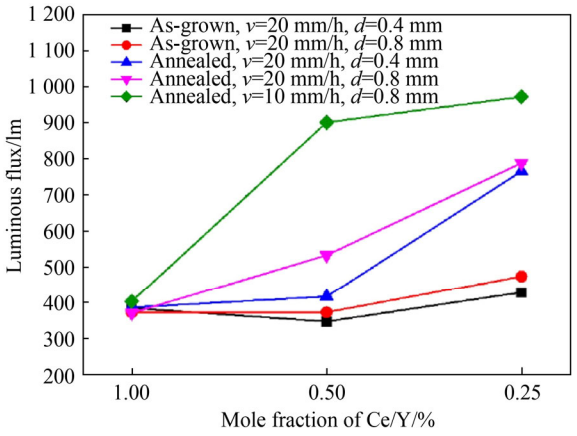
Fig. 8 Diagram of light pass through the Al_2O_3/YAG:Ce^{3+} composite ceramic and the in-line transmittance[67]

表 2 不同共晶生长方法的组织和发光性能比较

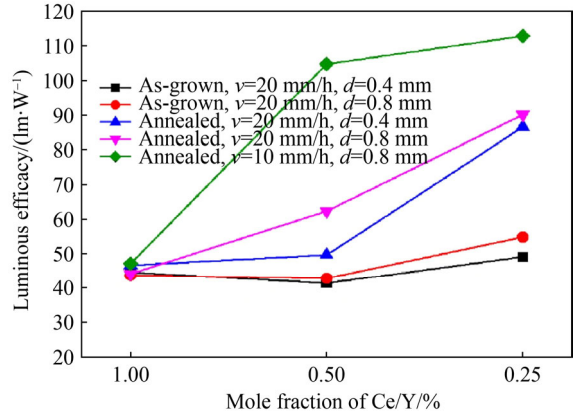
Table 2 Comparison of microstructure and luminous performance of different eutectic growth method

Preparation	Crystal	Microstructure	Emission wavelength/nm	Luminous efficiency/(lm·W^{-1})	References
VB			557	61.00	[37–38]
CZ			535	73.12	[26]
HDS			544	112.80	[19, 46]
OFZ			540	84.15	[50]
μ-PD			550		[64]

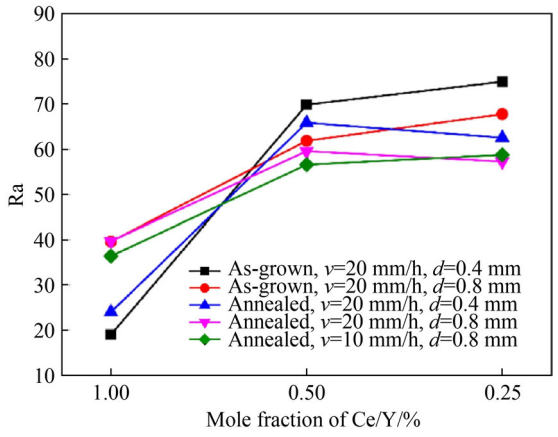
位，减少内部作为“陷阱”捕获电子和空穴的缺陷，提高荧光基质的被激发效率，提高量子产率。然而，如图 9c 所示，显色指数曲线的变化却是相反的。这归因于发光中心 A 被激发出黄光经反射、折射和散射将能量通过辐射传递给基质中的红光调控中心 B，发光中心 B 吸收能量后产生红光发射，有效调节了共晶荧光复合陶瓷发光的显色指数，但这个过程必然会以损耗发光效率为代价，因此明确发光效率与显色指数之间的协调规律也是实现高性能荧光陶瓷的关键。



(a) Luminous flux



(b) Luminous efficacy



(c) Color rendering index (Ra)

图 9　HDS 法制备 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷的发光性能[19]

Fig. 9　Optical properties of Al_2O_3/YAG:Ce^{3+} eutectic composite ceramic prepared by HDS[19]

目前常用以下 2 种方法进行“红光调控”：一是调节稀土离子 Ce 周围晶体场的局部不对称性，二是共掺杂其他稀土离子形成 2 个发光中心。孔丽等[69]采用 La^{3+}、Gd^{3+}替代 Y^{3+}，发现半径较大的 La^{3+}和 Gd^{3+}使 YAG 晶格变大，禁带宽度减小，从而降低了基质发光中心 Ce^{3+}的 5*d* 能级，4*f* 与 5*d* 之间的电子跃迁需要较低的能量即可完成跃迁。由 $E=h/\lambda$ (h 为常量，λ是波长)可知：能量变小，波长变长，材料的发射光谱产生红移。Wang[70]等将 Ce^{3+}和 Cr^{3+}共同掺杂进入 YAG 荧光材料后发现，Ce^{3+}和 Cr^{3+}之间通过能量传递实现 690 nm 处的红光发射。综上所述，定向凝固 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷可以通过掺杂不同的发光中心离子进行红光调控，改善材料的显色指数。

综上所述，Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷以其完全致密、相界面干净、无树脂、高温热稳定性以及优异的出光效率而有望成为新一代高功率白光 LED。合适的热导率(Al_2O_3 相的添加)、透射率和量子效率是决定材料综合发光性能的决定性因素。荧光材料凝固组织以及相界面结构对发光性能的影响机制也不容忽视，仍需更深入的研究。如何通过协调凝固工艺获得均匀的凝固组织，实现热导率、透射率和量子效率的协同提升是获得大功率、高性能的共晶荧光复合陶瓷的关键。

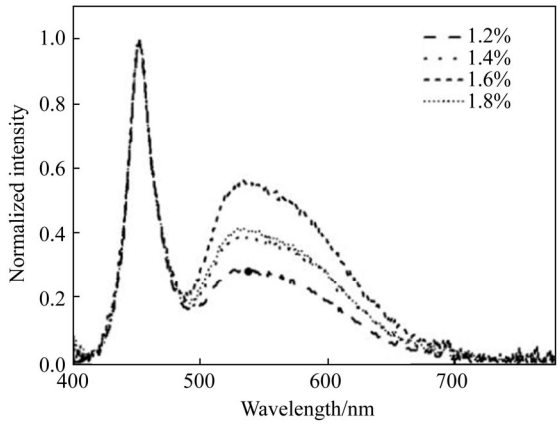
4.2　Ce^{3+}的掺杂浓度

发光中心 Ce^{3+}的掺杂浓度直接影响材料的发光性能。当掺杂浓度较低时，发光中心不足会导致缺失黄光发射。但当提高掺杂量，高浓度的掺杂剂让 Ce^{3+} (半径为 0.103 nm)置换 Y^{3+} (半径为 0.089 nm)变得困难，未置换的 Ce^{3+}可能以氧化物的形式与 YAG 相并存，降低发光强度。此外，激活剂浓度过高，还可能引起淬灭效应。浓度淬灭现象[71]机理是：高的 Ce 掺杂浓度导致其在基质中的相互之间距离减小，增加了能量传递速率，提高了激发能到达淬灭中心的概率(基质晶格的缺陷或非故意掺杂等)，并在基质晶格中消散，宏观体现为发光效率的下降。如图 9 所示，随着 Ce^{3+}的掺杂浓度降低，光通量、发光效率和显色指数均有明显提高。所以 Ce^{3+}的掺杂浓度直接影响着封装 LED 的颜色以及发光效率。

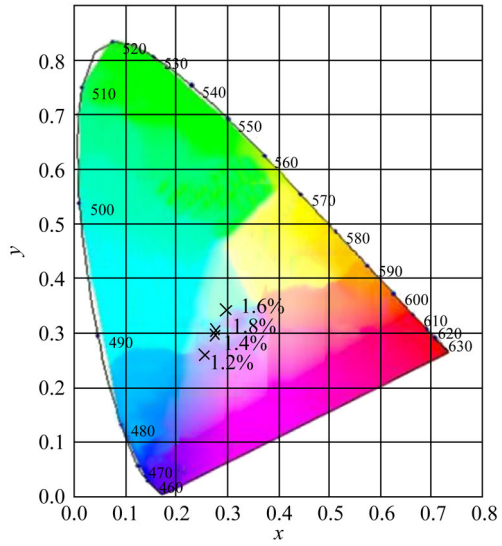
如图 10a~图 10b 所示，夏长泰等[50]研究表明，随着 Ce^{3+}掺杂浓度的增多，黄光的发射量逐渐增多，色坐标逐渐从蓝光区向黄光区偏移。

4.3　共晶荧光复合陶瓷片的封装厚度

封装 LED 时，复合陶瓷片的厚度直接决定 LED 的蓝光透过量以及黄光的发射量。由图 11a 可以看出[26]，厚度越薄，陶瓷片的透明度越高，蓝光的透过率越多，相应的所含有的发光中心 Ce^{3+}越少，黄光的发射量越少，光色偏向于蓝光区；相反地，厚



(a) Luminous spectrum of different doping contents



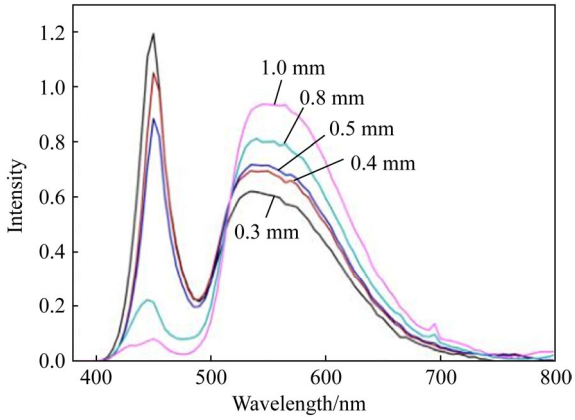
(b) Color coordinates of different doping contents

图 10 不同 Ce 掺杂量对应的发光光谱与色坐标[50]

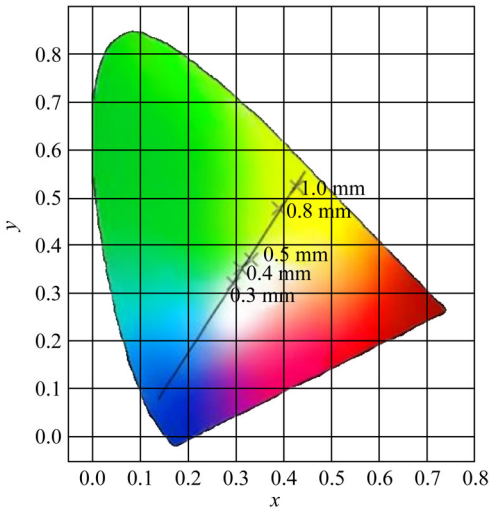
Fig. 10 Luminescence and color coordinates of different doping contents[50]

度越大会起相反作用，光色偏向于黄光区，如图 11b 所示。在烧结 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}荧光复合陶瓷中，荧光陶瓷片越厚，发光中心越多，光通量和发光效率逐渐增强，如图 12a~图 12b 所示[16]。此外，图 12c 表明，厚度增加会减小热淬灭问题，但当其提高到一定程度后，只能通过增加 Al_2O_3 相含量来增加散热，因此可以通过调节 Al_2O_3 相含量和荧光陶瓷片厚度提高发光饱和阈值[16]。封装后的 LED 的光色电性能都随共晶荧光复合陶瓷片厚度而发生显著变化。对于定向凝固 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷，随着荧光陶瓷片厚度的增加，发光效率会出现先增大后减小的趋势，中间会出现峰值，同时色坐标、色温、显色性各项协同改善了照明效果。此外，定向凝固块体共晶荧光复合陶瓷的制备和器件封装等协作研究应受到更多的关注，是影响综合光学性能的关键因素之一。

与常规的烧结荧光玻璃或者单晶荧光材料相比，定向凝固 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷不仅在制备工艺上简单易行、成型性好，微观组织易调控，而且两相自生复合，相界面洁净光滑，结合良好。高热导率光导相的添加，提高了荧光材料的发光潜能，缓解了热淬灭引起发光饱和导致的“效率下降”问题。综上所述，定向凝固 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷(~112.80 lm/W)以其高于传统商业 WLED(~80.00 lm/W)的发光效率和优异的热稳定性被认为是一种用于大功率激光照明的极具潜力的 WLED。



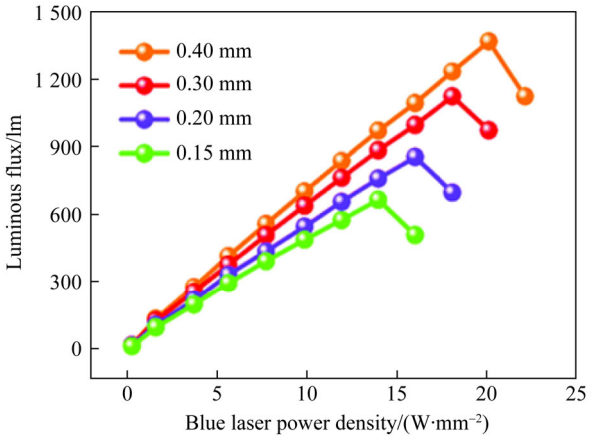
(a) Luminous spectrum with different thickness



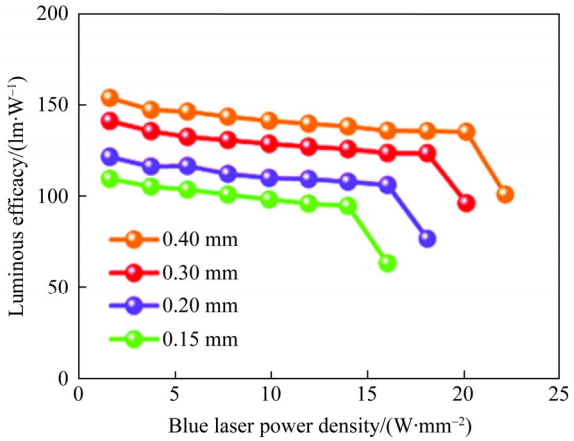
(b) Color coordinates with different thickness

图 11 不同厚度对应的发光光谱与色坐标[26]

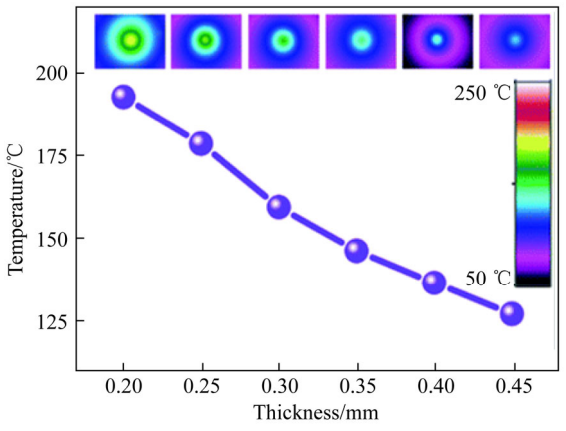
Fig. 11 Luminescence and CIE chromaticity diagram of different thickness[26]



(a) Luminous flux



(b) Luminous efficacy



(c) Temperature

图 12　不同厚度对应的发光光谱与激光辐照温度(60%(质量分数) Al_2O_3)[16]

Fig. 12　Luminescence and temperature diagram of different thickness (60% (mass fraction) Al_2O_3)[16]

5　结论和展望

自 1990 年以来，我国照明产业就朝着节能环保的方向发展，如备受关注的第四代照明光源—白光 LED。通过对制备工艺的不断探索与改进，在无树脂封装的块体荧光材料领域，Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷以其优异的高温稳定性、高温强度以及发光潜力成为目前高功率 WLED 的研发和推广应用重点。尽管 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷相较于传统荧光粉的高温稳定性得到显著提高，并拓展了应用范围，但仍存在一些问题亟待解决：

1) 优化和调控共晶荧光复合陶瓷的凝固组织、晶体学织构取向及相界面结构。在定向凝固过程中，氧化物共晶相具有较高的熔化熵，凝固组织随制备工艺的变化呈现复杂的组织形貌、缺陷及共晶异相相界面结构，以上因素对荧光复合陶瓷导热性、透射率以及量子效率的影响至关重要。因此，需要进一步明确不同凝固条件下荧光复合陶瓷的生长规律以及织构状态，实现凝固组织、晶体学位相和相界面结构的精确控制，深入考察共晶组织尺度、相界面等对发光性能的影响规律和机理，以此为理论支撑实现高质量共晶荧光复合陶瓷的稳定制备。

2) 进一步优化成分设计，开发新型高发光性能的共晶荧光复合陶瓷体系。目前的荧光复合陶瓷体系多注重发光效率的提高，而忽视了显色指数的改善。如何通过成分设计、工艺优化，最大限度地提高发光中心 Ce^{3+}和具有红光调控的发光中心的掺杂浓度，实现发光效率和显色指数的最优结合，满足对荧光材料高功率、高光效、高量子转化效率(≥80%)和高显指(≥85)的要求，成为限制共晶荧光复合陶瓷作为大功率、高性能智能 WLED 广泛应用的关键因素。

3) 积极推动块体荧光复合陶瓷的工程化应用。大功率固态激光照明在 WLED 应用中扮演着重要角色。目前市场上均为传统的蓝色激光二极管(LD)和发射黄光的荧光粉组合，在保证荧光复合陶瓷光色电性能合格的情况下，大力推动定向凝固 Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}共晶荧光复合陶瓷的工程化应用，实现材料结构和功能的最优化，并不断改进提升，也是迫切需要开展的工作。

参考文献:

[1] NAKAMURA S, MUKAI T, SENCH M. High-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes[J]. Appl Phys Lett, 1994, 64(13): 1687–1689.

[2] NAKAMURA S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes[J]. Science, 1998, 281(5379): 956–961.

[3] MUKAI T, MORITA D, NAKAMURA S. High-power UV InGaN/AlGaN double-heterostructure LEDs[J]. J Cryst Growth, 1998,

189/190: 778–781.

[4] DONG Y J, ZHOU G Q, XU J, et al. Color center and charge state change in Ce:YAG crystals grown by temperature gradient techniques[J]. J Cryst Growth, 2006, 286(20): 476–480.

[5] SHIMIZU Y, SAKANO K, NOGUCHI Y, et al. Light emitting device having a nitride compound semiconductor and a phosphor containing a garnet fluorescent material[P]. US, US6069440A, 2000.

[6] GAO W G, HU Y S, ZHUANG W D, et al. A novel method for the synthesis of YAG:Ce phosphor[J]. J Rare Earth, 2009, 27(6): 886–890.

[7] 华伟. 白光 LED 用 RE, Ce:YAG(RE=Pr, Sm, Eu, Gd)单晶荧光材料的制备及光学性能研究[D]. 温州: 温州大学, 2011.
HUA Wei. Preparation and characteristics of newly developed rare erath RE (RE=Pr, Sm, Eu, Gd) co-doped Ce: YAG single crystal phosphors for white-LED[D]. Wenzhou: Wenzhou University, 2011.

[8] 沈雷军, 乔君. 新型白光 LED 用块体发光材料研究进展[J]. 稀土信息, 2015, 12(381): 12–14.
SHEN Leijun, QIAO Jun. Rare Earth Inform (in Chinese), 2015, 12(381): 12–14.

[9] LAPINA, VICTORIYA A, PERSHUKEVICH, et al. Phosphors and fluorescent converters in light sources with blue LED crystals[J]. Light Eng, 2018, 26(1): 105-112.

[10] LI K, PRICE C, GONG Y K, et al. High power yellow green light source based on laser diode pumped YAG:Ce transparent ceramic[C] // 2017 IEEE High Power Diode Lasers and Systems Conference, Coventry, 2017: 29–30.

[11] 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]. J Mater Chem C, 2016, 4: 8648–8654.

[12] SONG Y H, KWON S B, JUNG M K, et al. Fabrication design for a high-quality laser diode-based ceramic converter for a laser headlamp application[J]. Ceram Int, 2018, 44(1): 1182–1186.

[13] SAKATA S. Light converting parts made from a melt growth composite[R]. Phosphor Research Society, in: Proceedings of the 314th Meeting Technical Digest, 2006: 1–7.

[14] SAKATA S, SOLID A. Light conversion member for white LEDs using eutectic[J]. Ceram Jpn, 2012, 47(3): 139–144.

[15] 洪广言. 稀土发光材料基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 10–34.

[16] WANG J C, TANG X Y, ZHENG P, et al. Self-thermal management YAG:Ce-Al_2O_3 color converters enabling high-brightness laser-driven solid state lighting in a transmissive configuration[J]. J Mater Chem C, 2019, 7: 3901–3908.

[17] SAKATA S, WAKU Y. Ceramic composite material for optical conversion and use thereof[P]. Europe, EP2497758A2, 2012.

[18] ISHIKAWA T, SAKATA S, MITANI A. Durable, ultra-luminous structure for incandescent, high-power white-LED[J]. Appl Ceram Tec, 2006, 3(2): 144–149.

[19] LIU Y, ZHANG M F, NIE Y, et al. Growth of YAG:Ce^{3+}-Al_2O_3 eutectic ceramic by HDS method and its application for white LEDs[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(15): 4931–4937.

[20] 苏海军, 张军, 刘林, 等. 激光区熔定向凝固 $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$(YAG)共晶的组织与断裂韧性[J]. 材料科学与工艺, 2007, 15(6): 741–745.
SU Haijun, ZHANG Jun, LIU Lin, et al. Mater Sci Technol (in Chinese), 2007, 15(6): 741–745.

[21] 苏海军, 张军, 刘林, 等. 定向凝固 Al_2O_3/YAG 共晶自生复合材料的组织形态及非规则共晶生长[J]. 金属学报, 2008, 44(4): 457–462.
SU Haijun, ZHANG Jun, LIU Lin, et al. Acta Metall Sin (in Chinese), 2008, 44(4): 457–462.

[22] WAKU Y, NAKAGAWA N, WAKAMOTO T, et al. High-temperature strength and thermal stability of a unidirectionally solidified Al_2O_3/YAG eutectic composite[J]. J Mater Sci, 1998, 33(5): 1217–1225.

[23] LLORCA J, ORERA V M. Directionally solidified eutectic ceramic oxides[J]. Prog Mater Sci, 2006, 51(6): 711–809.

[24] SAKATA S, MITANI A, SHIMIZU K, et al. Crystallographic orientation analysis and high temperature strength of melt growth composite[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(8): 1441–1445.

[25] WAKU Y, NAKAGAWA N, WAKAMOTO T, et al. A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1873K[J]. Nature, 1997, 389: 49–52.

[26] SAI Q L, ZHAO Z W, XIA C T, et al. Ce-doped Al_2O_3-YAG eutectic and its application for white LEDs[J]. Opt Mater, 2013, 35(12): 2155–2159.

[27] SCHIMID F, VIECHNICKI D. Seeding and growth of large ceramic eutectic ingots[R]. Conference on In Situ Composites, 1973: 119–125.

[28] 赛青林, 夏长泰, 狄聚青, 等. Cr^{3+}掺杂 Al_2O_3-YAG 共晶的生长及光谱性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2013, 42(4): 563-566.
SAI Qinglin, XIA Changtai, DI Juqing, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2013, 42(4): 563–566.

[29] LEE J.H, YOSHIKAWA A, FUKUDA T. Growth of $MgAl_2O_4$/MgO eutectic crystals by the micro-pulling-down method and its characterization[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(8): 1351–1354.

[30] 任群. 高梯度激光悬浮区熔氧化铝基共晶陶瓷的组织与性能[D]. 西安: 西北工业大学, 2019.
REN Qun. Microstructures and properties of Al_2O_3-based eutectic ceramics prepared by Laser Floating Zone Melting with high temperature gradient[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2019.

[31] SAYIR A. Directional solidification of eutectic ceramics[M]. Oxford University: Oxford University Press, 1999: 1–7.

[32] MATSON L E, HECHT N. Microstructural stability and mechanical properties of directionally solidified Al_2O_3/YAG[J]. J Eur Ceram Soc, 1999, 19(13/14): 2487–2501.

[33] VIECHNICHI D, SCHMID F. Eutectic solidification in the system $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$[J]. J Mater Sci, 1969, 4(1): 84–88.

[34] PARLIER M, VALLE R., PERRIERE L, et al. Potential of directionally solidified eutectic ceramic for high temperature applications[J]. The Onera Journal of Aerospace Lab, 2011(3): 1–13.

[35] AVETISSOV I C, SUKHANOVA E A, KHOMYAKOV A V, et al. Simulation and crystal growth of CdTe by axial vibration control technique in Bridgman configuration[J]. J Cryst Growth, 2011, 318(1): 528–532.

[36] HE Y, LI Y X, ZHANG H W, et al. Influence of withdrawing speed on the porous structures of Gasar ingots fabricated by Bridgman method[J]. J Mater Process Tech, 2017, 245: 106–114.

[37] YOSHIMURA M, SAKATA S, IBA H, et al. Vertical Bridgman growth

of Al_2O_3/YAG:Ce melt growth composite[J]. J Cryst Growth, 2015, 416: 100–105.

[38] YOSHIMURA M, SAKATA S, YAMADA S, et al. The growth of Al_2O_3/YAG:Ce melt growth composite by the vertical Bridgman technique using an α-axis Al_2O_3 seed[J]. J Cryst Growth, 2015, 427: 16–20.

[39] 聂颖. 氧化铝基共晶陶瓷的定向凝固生长及其力学性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
NIE Ying. Growth and mechanical properties of alumina-based eutectic ceramics by directional solidification merhod [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.

[40] SARUKURA N, NAWATA T, ISHIBASHI H, et al. Handbook of Crystal Growth[M]. 2015: 131–168.

[41] SUMATHI R R, ABROSIMOV N, GRADWOHL K P, et al. Growth of heavily-doped germanium single crystals for mid-infrared applications[J]. J Cryst Growth, 2020, 535: 125490.

[42] ZHENG Z C, SETO T, KIM S H, et al. A first-principle model of 300 mm Czochralski single-crystal Si production process for predicting crystal radius and crystal growth rate[J]. J Cryst Growth, 2018, 492: 105–113.

[43] OLIETE P B, PEA J I, LARREA A, et al. Ultra-high-strength nanofibrillar Al_2O_3-YAG-YSZ eutectics[J]. Adv Mater, 2007, 19(17): 2313–2318.

[44] ZHANG Y Y, CUI K K, FU T, et al. Synthesis WSi_2 coating on W substrate by HDS method with various deposition times[J]. Appl Surf Sci, 2020, 511: 145551.

[45] LIU Y, WANG T, NIE Y, et al. Microstructures, optical properties and application in WLEDs of large size YAG:Ce^{3+}-Al_2O_3 eutectic grown by HDS method[J]. J Alloys Compd, 2019, 782: 348–354.

[46] 张近. 白光 LED 用 YAG:Ce^{3+}-Al_2O_3 共晶荧光材料水平定向凝固生长与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
ZHANG Jin. Research on growth and performance of YAG:Ce^{3+}-Al_2O_3 eutectic fluorescent material in WLED by HDS method[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.

[47] LIU Y, ZHANG M F, NIE Y, et al. Microstructures and mechanical properties of Al_2O_3/YAG:Ce^{3+} eutectic with different Ce^{3+} concentrations grown by HDS method[J]. J Alloys Compd, 2020, 816: 152515.

[48] 武安华, 申慧, 徐家跃, 等. 光学浮区法生长技术及其在晶体生长中的应用[J]. 功能材料, 2007, 38(A10): 4036-4039.
WU Anhua, SHEN Hui, XU Jiayue, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2007, 38(A10): 4036–4039.

[49] 王旭. 单晶 Al_2O_3/YAG 共晶的制备、组织与性能研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2016.
WANG Xu. Preparation, microstructure and properties of directionally solidified Al_2O_3/YAG eutectic single crystal[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, 2016.

[50] SAI Q L, XIA C T. Tunable colorimetric performance of Al_2O_3-YAG:Ce^{3+} eutectic crystal by Ce^{3+} concentration[J]. J Lumin, 2017, 186: 68–71.

[51] 吕正勇, 施鹰, 殷录桥, 等. $(Y_{0.99-x}Ce_{0.01}Gd_x)Al_5O_{12}$-$Al_2O_3$ 共晶的生长和性能研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(6): 1356–1360.
LV Zhengyong, SHI Ying, YING Luqiao, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2014, 43(6): 1356–1360.

[52] YOON D H, YONENAGA I, FUKUDA T, et al. Crystal growth of dislocation-free $LiNbO_3$ single crystals by micro pulling down method[J]. J Cryst Growth, 1994, 142(3/4): 339–343.

[53] BENAMARA O, CHERIF M, DUFFAR T, et al. Microstructure and crystallography of Al_2O_3/$Y_3Al_5O_{12}$/ZrO_2 ternary eutectic oxide grown by the micropulling down technique[J]. J Cryst Growth, 2015, 429: 27–34.

[54] SIMURA R, TANIUCHI T, SUGIYAMA K, et al. Textural and optical properties of Ce-doped YAG/Al_2O_3 melt growth composite grown by Micro-Pulling-Down method[J]. High Temp Mat Pr-isr, 2017.

[55] GASSON D.B, COCKAYNE B. Oxide crystal growth using gas lasers[J]. J Mater Sci, 1970, 5(2): 100–104.

[56] SONG K, ZHANG J, LIU L. An Al_2O_3/$Y_3Al_5O_{12}$ eutectic nanocomposite rapidly solidified by a new method: Liquid-metal quenching[J]. Scripta Mater, 2014, 92: 39–42.

[57] SU H J, LIU Y, REN Q, et al. Distribution control and formation mechanism of gas inclusions in directionally solidified Al_2O_3-$Er_3Al_5O_{12}$-ZrO_2 ternary eutectic ceramic by laser floating zone melting[J]. J Mater Sci Technol, 2021, 66: 21–27.

[58] 樊光娆, 苏海军, 张军, 等. 牙科用氧化锆陶瓷的 稳定性、制备工艺及临床应用 研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(9): 1263–1272.
FAN Guangrao, SU Haijun, ZHANG Jun, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(9): 1263–1272.

[59] 王磊. 能量调控的高显色白光LED用YAG:Ce^{3+}/R(R=Pr^{3+},Cr^{3+})荧光粉的研究[D]. 长春: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2011.
WANG Lei. Study on energy transfer modified YAG:Ce^{3+}/R (R=Pr^{3+},Cr^{3+}) phosphors for use in high color rendering white LEDs[D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, 2011.

[60] 张洪杰, 牛春吉, 冯婧. 稀土有机-无机杂化发光材料[M]. 北京: 科学出版社, 2014.

[61] 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→4f rare-earth lasers[J]. Appl Phys Lett, 1978, 33(5): 410–412.

[62] 张中太, 张俊英. 无机光致发光材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[63] 宋春晓. 白光 LED 用 YAG:Ce 荧光粉的研制[D]. 厦门: 厦门大学, 2006.
SONG Chunxiao. Development of YAG:Ce phosphor for white LED[D]. Xiamen: Xiamen University, 2006.

[64] EPELBAUM B M, YOSHIKAWA A, SHIMAMURA K, et al. Microstructure of Al_2O_3/$Y_3Al_5O_{12}$ eutectic fibers grown by μ-PD method[J]. J Cryst Growth, 1999, 198/199(Part 1): 471–475.

[65] KIM Y, KIM S, IPBAL F, et al. Effect of transmittance on luminescence properties of phosphor-in-glass for LED packaging[J]. Opt Express, 2015, 23(3): 43-50.

[66] 郝海涛. 白光 LED 用荧光材料的制备及性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2006.
HAO Haitao. Research on synthesis and luminescence performance of white-light LED-used fluorescent materials[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2006.

[67] LIU Z H, LI S X, HUANG Y H, et al. Composite ceramic with high saturation input powder in solid-state laser lighting: Microstructure, properties, and luminous emittances[J]. Ceram Int, 2018, 44(16): 20232–20238.

[68] 赵前程, 江国健. 水基流延成型制备 LED 用 YAG:Ce 荧光陶瓷薄膜及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(7): 987–993.
ZHAO Qiancheng, JIANG Guojian. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(7): 987–993.

[69] KONG L, GAN S C, HONG G Y, et al. Relationship between crystal structure and luminescence properties of $(Y_{0.96-x}Ln_xCe_{0.04})_3Al_5O_{12}$ (Ln=Gd, La, Lu) phosphors[J]. J Rare Earth, 2007, 25(6): 692–696.

[70] WANG W D, TANG J K, HUS S T, et al. Energy transfer and enriched emission spectrum in Cr and Ce co-doped $Y_3Al_5O_{12}$ yellow phosphors[J]. Chem Phys Lett, 2008, 457(1/3): 103–105.

[71] RONDA C R. Luminescence: from theory to applications[R]. America: John Wiley and Sons, 2007.