第 49 卷第 8 期
2021 年 8 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 8
August，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200923

综 合 评 述

低温共烧法制备荧光微晶玻璃研究进展

林世盛[1,2]，林 航[1,2]，王元生[1,2]

(1. 中国科学院福建物质结构研究所，中国科学院光电材料化学与物理院重点实验室，福州 350002；
2. 中国福建光电信息科学与技术创新实验室(闽都创新实验室)，福州 350108)

摘 要：荧光微晶玻璃是一类由晶相和非晶相构成的光功能复合材料。低温共烧法为该类复合材料的有序-无序结构调控提供了有效的技术途径，使得“自下而上”的“按需设计”成为可能。本文概述了低温共烧法制备荧光微晶玻璃的材料体系；重点介绍了结构调控、构效关系研究、性能优化方法的最新进展；列举了在先进光电器件中的最新应用情况；并探讨了未来可能的发展方向，包括新型材料体系研发、界面化学键合作用和离子扩散微观机理、光学模拟和仿真技术、新应用探索等。

关键词：微晶玻璃；荧光；低温共烧；照明；显示；稀土
中图分类号：TB332　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)08–1550–09
网络出版时间：2021–06–17



Development on Fabrication of Fluorescent Glass Ceramics with Low-Temperature Co-sintering Method

LIN Shisheng[1,2], *LIN Hang*[1,2], *WANG Yuansheng*[1,2]
(1. CAS Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;
2. Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Fluorescent glass-ceramic (GC) is an opto-functional composite material consisting of crystalline and amorphous phases. Low-temperature co-sintering method is an effective technical approach that can be used to regulate the ordered and disordered structures in this composite material, thus enabling “bottom-up” and “on-demand” design. In this review, material systems of fluorescent GC prepared by the low-temperature co-sintering method were outlined, and the structural manipulation, structure-property relationship and the improvement of luminescent property were emphasized. Recent applications in advanced optoelectronic devices were represented, and some possible aspects in the future development were discussed, such as development of novel material systems, interfacial chemical bond effect and interfacial ion diffusion mechanism. Moreover, optical simulation techniques and exploration of novel applications were elaborated.

Keywords: glass-ceramic; fluorescence; low temperature co-sintering; lighting; display; rare earth

荧光微晶玻璃(又称荧光玻璃陶瓷)是一类由微米/纳米级荧光功能晶体(有序结构)和特定组成无机玻璃(无序结构)所构成的多相复合材料[1]。相较于玻璃/晶体单相材料而言，其优点明显：一方面，使晶体依存于加工性能优异、热/化学性能稳定的载体中；另一方面，赋予玻璃源自晶体的特殊光功能性。目前，荧光微晶玻璃已成为众多光电器件中不可替代的荧光转换材料。

荧光微晶玻璃遵循“自下而上”的合成策略，主要可分为“原位析晶法”和“微晶-玻璃掺合法”两种。

收稿日期：2020–12–16。　修订日期：2021–01–19。
基金项目：国家自然科学基金(U2005213，11774346，51972303)；福建省自然科学基金(2020H0035)；中国光电信息科学与技术创新实验室基金(2021ZR134)。
第一作者：林世盛(1994—)，男，博士研究生。
通信作者：林 航(1983—)，男，博士，研究员。

Received date: 2020–12–16.　**Revised date:** 2021–01–19.
First author: LIN Shisheng (1994–), male, Doctoral candidate.
E-mail: linshisheng@fjirsm.ac.cn
Correspondent author: LIN Hang (1983–), male, Ph.D, Professor.
E-mail: lingh@fjirsm.ac.cn

原位析晶法是利用玻璃处于热力学亚稳态的特性，借助热力学手段，驱动玻璃网络结构弛豫，在纳米尺度上诱发由非晶相至晶相的相转变[2–3]。基于该法，在合理设计玻璃组分和优化热处理晶化制度的条件下，可实现玻璃晶化结构的可控性，从而获得具有优良荧光性能的高透明微晶玻璃块材[4]。然而，由于玻璃是一种多组元体系材料，其晶化过程复杂(涉及玻璃分相、均相/异相成核、晶粒生长等)，且由于在玻璃极高黏度环境下离子迁移较困难[5]，因此在绝大部分情形下仍难以实现目标晶相的可控析出和晶化结构的高效控制。该方法的不足主要有：玻璃中可单分散均匀析出纳米级微晶的体系，仅局限于金属团簇、离子性卤化物和少数共价性氧化物和硫化物；析出微晶的结晶度普遍较低，存在较为严重的性能稀释效应；激活离子进入纳米晶的比例较低，大部分留存于玻璃相中等。由于在晶化结构控制上的困难，目前报道中经原位析晶法制得荧光微晶玻璃的发光性能均逊色于经固相法/液相法合成的相应荧光微晶。

微晶–玻璃掺合法是将预先合成的高性能荧光微晶与前驱物质掺合、烧结，形成复合材料块体。微晶–玻璃掺合法克服了原位析晶法中荧光微晶结构难以控制、发光性能较差的缺点，且其体系丰富，具有很强的设计灵活性。相对于玻璃中原位析晶，这是一类“非原位”的方法。按其具体技术路线不同，又可细分为“溶胶-凝胶法”[6–7]和“低温共烧法”[8]。然而，前者在制备过程中由于有机物无法完全排除，致使样品物化性能较不稳定[6–7]。相反，低温共烧法的前驱物质是由传统熔体急冷法制得的玻璃并研磨成粉，将其与荧光微晶混合后，经二次回熔或压片烧结形成荧光微晶玻璃。该方法使用的原料为全无机物，或是在此基础上添加少量有机物(其中有机物可在后续高温热处理过程中消除)，可有效避免上述问题[8]。低温共烧法最早可追溯到 2010 年 Cheng 和 Segawa 的工作[9–10]，后续各国研究者对该法进行了工艺改进，并于近 10 a 引起广泛关注。目前，利用低温共烧法制备的高功率白光 LED 用荧光微晶玻璃已形成商用化产品，应用于如车灯、隧道灯、广场灯等大功率照明应用场合。相较于传统环氧树脂/硅胶等有机封装材料，荧光微晶玻璃的抗热、抗湿性优异，避免了由于有机物在长时间热辐射环境下老化、黄化而带来的 LED 光效下降和色漂移现象[8]；而相较于其他无机材料(如荧光单晶和荧光陶瓷)，其又具有工艺简单、成本低廉的优势，特别是由于可以将具有不同发光特性(颜色、带宽等)的两种(或以上)荧光粉颗粒经低温共烧法同时复合在一个玻璃基质中，因而光谱“宽幅”可调，可方便实现 LED 冷/暖白光控制[8, 11–12]。

本综述聚焦于低温共烧法制备荧光微晶玻璃的最新进展，从材料体系、结构-性能关系以及应用发展新方向等多个角度进行了总结。

1　材料体系

荧光微晶和玻璃基体是荧光微晶玻璃的两个基本功能单元，共同决定了复合材料的物化性能。根据应用需求，首先设计合成具有特定光谱性质的荧光微晶，并结合具体应用对材料光学、热/化学性能的要求以及荧光微晶的组分、结构特点，设计筛选合适的玻璃基质，最终通过低温共烧工艺制备相应的荧光微晶玻璃。

荧光微晶多为活性离子(稀土、过渡族)掺杂的微米/纳米晶，具有光频转换发光特性。其中，最典型的是白光 LED 用稀土掺杂荧光粉——稀土离子的丰富能级结构有助于实现荧光粉多色发光；通过改变具有 $5d\rightarrow4f$ 跃迁特性(如 Eu^{2+}、Ce^{3+})稀土离子的局域配位环境，可达到光谱调控的目的[13]；稀土掺杂的基质材料则决定了荧光粉的量子效率、热猝灭温度等关键性能参数[14]。另一种特殊的荧光微晶是余辉荧光粉，可在激发光照射时存储能量，并在激发光撤销时在外界环境(光、热、力等)刺激下持续产生发光；其基质中缺陷的性质(种类、深度、浓度)直接决定了余辉发光性能的优劣[15]。这类余辉荧光微晶广泛应用于如防伪、光存储、传感等诸多领域。此外，半导体荧光微晶长期备受关注，其发光源于导价带中电子–空穴对的复合。当半导体纳米粒子的尺度小于激子波尔半径时，具有量子限域效应，因而可通过调节量子点的尺寸和化学组成，调谐其发光性质[16]。量子点荧光微晶具有高色纯度、高量子效率的优点，非常适用于宽色域背光显示光源[17]。

玻璃由多组分氧化物构成，常见的体系如硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐、碲酸盐等。玻璃组成设计可参考 Mazurin 等[18]撰写的《玻璃性质与玻璃形成手册》，但在具体实验过程中仍需凭经验和试错法不断调整玻璃组成，以实现特定的玻璃性质。王承遇等[19]主编的《玻璃制造工艺》中列举了常见玻璃氧化物在玻璃网络结构中的功能，可为实验提供一定指导。对于低温共烧法制备荧光微晶玻璃，

除了应选择合适的玻璃组分和低温共烧工艺以避免在微晶-玻璃界面处发生由离子扩散主导的热侵蚀外，还应考虑玻璃基体与荧光微晶的匹配性[8]：1)折射率匹配——根据 Mie 散射定律，这有助于减少界面处的光散射；2)密度匹配——在二次回熔时，可减少荧光粉在玻璃熔液中漂浮、沉降，从而提高荧光微晶在基质玻璃中的分散性。

2 结构-性能关系

2.1 几何结构

荧光微晶玻璃的可加工性好，形状多变；根据应用需求，可以制成荧光片、荧光膜、荧光体(包括异形件)等，还可由制成的荧光预制棒拉制为光纤。

荧光微晶与基体玻璃经低温共烧复合，无论是通过压片烧结，还是二次回熔，所获样品最常见的几何结构形式是荧光片。荧光片的厚度和荧光粉含量将显著影响由其作为荧光转换材料所构建器件的光学性能。一个典型例子是 YAG:Ce^{3+}微晶玻璃荧光片，将其耦合蓝光芯片后，受激产生黄光，与透过荧光片、未被吸收的蓝光混合，产生白光发射。显然，增加荧光片的厚度或 YAG:Ce^{3+}荧光粉微晶的含量，将提高蓝光吸收，并生成更多黄光。虽然 LED 的光通量因此得以提升，但其发光颜色偏离了白光[20]。将不同颜色的微晶玻璃荧光片以不同形式拼接复合，同样可以调控 LED 性能。例如，Kim 等[21]提出将绿色 LuAG:Ce^{3+}和红色 CASN:Eu^{2+}微晶玻璃荧光片进行切割后拼接色块，而后耦合蓝光芯片。研究结果表明，与同时镶嵌两种荧光粉的微晶玻璃相比，该复合结构显著降低了 LuAG:Ce^{3+}和 CASN:Eu^{2+}之间发生的光子重吸收效应，LED 器件光效因此得以提升[21] 。Peng 等[22]对黄光/红光微晶玻璃荧光片进行了丰富的图案化设计，如不同等分的扇形色块、同心圆等，成功调控了 LED 的光场分布。

荧光微晶玻璃厚膜是另一种常见的几何结构形式，其制备过程是将前驱玻璃粉、荧光粉、有机浆料混合，通过刮涂或丝网印刷的方式涂覆在基板材料上，而后低温共烧成型。2003 年，Yang 等[23]报道了这一技术路线，制备的 YAG:Ce^{3+}微晶玻璃荧光厚膜-基板玻璃复合体，具有很高的透明性，由其构建的白光 LED 性能优越。2018 年，Xie 等[24]提出将微晶玻璃荧光厚膜烧结于两面蒸镀光子晶体膜的蓝宝石基板表面。其借助于高导热蓝宝石基板的热场调控作用和光子晶体膜的蓝透减反/蓝透黄反的光场调控作用，实现了高发光饱和阈值、高通量的白光输出。该工作验证了荧光微晶玻璃在激光照明领域广阔的应用潜力。

众所周知，传统的烧结技术难以制备具有复杂三维结构的荧光转换体，荧光微晶玻璃亦不例外。为解决这一难题，2020 年 Qiu 等[25]提出可利用 SLA 3D 打印技术加以实现。主要原理是，以玻璃树脂复合浆料为原料，通过紫外激光使树脂逐层固化成形。复合浆料的主要成分包括：非晶态纳米二氧化硅、荧光粉、光敏单体、有机溶剂等，经过光固化成型、排脂、还原烧结后，可发生致密化。基于该技术，成功制备了形状各异、发光颜色可调的复杂三维结构荧光微晶玻璃转换体。以球泡状 YAG:Ce^{3+}荧光微晶玻璃封装构建白光 LED，可望发挥其三维结构光学透镜的作用，提高 LED 光源的光提取效率，同时优化光场分布。

纳米结构荧光微晶玻璃光纤在光子器件(如光纤放大器)中具有重要的应用前景，长期备受关注。对于大部分微晶玻璃体系，由于光纤拉丝温度高于玻璃基体晶化温度，极易导致玻璃基体中残余晶化组元的二次结晶。二次结晶过程往往难以控制，将致使光纤失透。利用荧光纳米晶与不含晶化组元玻璃的“非原位”低温共烧复合可以解决这一问题。例如，Dong 等[26]基于改进的低温共烧法——溶液燃烧法，实现了稀土(Eu^{3+}, Dy^{3+})掺杂 $YPVO_4$ 纳米晶与磷酸盐玻璃的有效复合，并成功拉制了相应的纳米结构荧光微晶玻璃光纤，具有可工程化设计的多色发光特性。

2.2 微观结构

对于低温共烧法制备微晶玻璃，材料荧光性能的优劣主要取决于荧光微晶在玻璃组分热侵蚀作用下其微观结构破坏的程度。

Shyu 等[27]利用透射电子显微分析技术，研究了 Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO-Sb_2O_3 低熔点玻璃与 YAG:Ce^{3+}荧光微晶在低温共烧过程中于两相界面处发生的化学反应。研究证明二者之间存在明显的由离子扩散所主导的热侵蚀过程，其中 Bi^{3+}的热侵蚀能力最强，Zn^{2+}次之，B^{3+}和 Sb^{3+}为最弱(图 1)。并且，经氮化处理的 YAG:Ce^{3+}荧光微晶具有更强的抗热侵蚀能力。

许多实验也表明，低温共烧时合适的玻璃组分对于维持荧光粉的结构和性能十分重要。Segawa 等[9]研究发现，当调整玻璃组分使玻璃中具有较高电子密度的非桥氧数量增加，容易导致玻璃与荧光

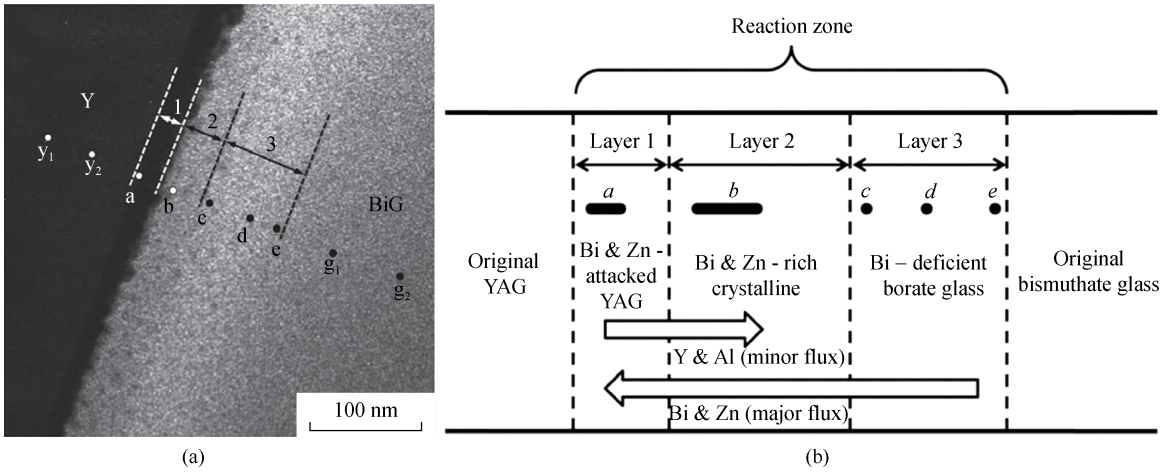


图 1　(a)Bi_2O_3–B_2O_3–ZnO–Sb_2O_3 玻璃与 YAG:Ce^{3+}荧光微晶的两相界面处的透射电子显微镜照片及(b)两相界面处离子扩散示意图[27]

Fig. 1　(a) TEM images on the interface between Bi_2O_3–B_2O_3–ZnO–Sb_2O_3 glass and YAG:Ce^{3+} microcrystal and (b) schematic illustration of ionic migration on the interface[27]

粉之间发生反应(例如，非桥氧易于和 α-Sialon:Eu^{2+} 微晶的 Eu^{2+}、Ca^{2+}、N^{3-}发生反应或离子交换)。一些重金属离子似乎很容易热侵蚀荧光粉。一个典型例子是，YAG:Ce^{3+}荧光粉与重金属碲酸盐玻璃复合并于 600～700 ℃共烧，其发光强度便大幅下降[20]；当其与钠钙硅玻璃复合时，共烧温度即使达到 800～1 000 ℃，其发光强度也可基本维持[28]；当其与 SiO_2 玻璃复合时，共烧温度需达 1 250 ℃以上，而此时微晶玻璃荧光量子效率仍高达到 90%以上[25]。碲酸盐玻璃容易与荧光粉反应，可能与 Te 原子上的孤对电子有关[9]。SiO_2 玻璃不易侵蚀荧光粉的原因为：一方面，可能得益于[SiO_4]致密的网络结构，这使得活性较强的非桥氧数量维持在较低水平；另一方面，Si^{4+}与 Y^{3+}/Al^{3+}在电荷和离子半径上有较大差别，因此其在 YAG 晶格中的溶解度很低(<0.1%)[25]。图 2 展示了 YAG:Ce^{3+}-SiO_2 荧光微晶玻璃的显微结构分析结果[25]。无论是扫描电镜还是透射电镜观察，都可以分辨出两相之间的清晰界面，根据电子能谱分析，界面区仅～150 nm。

为了减小低温共烧时玻璃组分对荧光粉颗粒的侵蚀，最直接的方法是降低共烧温度和缩短共烧时间。另一种行之有效的方法是钝化荧光粉颗粒表面。例如，Xu 等[29]在 LuAG:Ce^{3+}微晶表面包覆 SiO_2 形成核壳结构，而后与低熔点玻璃共烧形成荧光微晶玻璃；研究表明两相界面处的反应因此得以减轻，样品的荧光量子效率提升了～10%。此外，荧光粉颗粒自身的化学稳定性也至关重要。相比于石榴石结构荧光粉，氮(氧)化物荧光粉更容易在低温共烧时消解。已报道成功制备氮(氧)化物荧光微晶玻璃的玻璃基体基本仅局限于硅酸盐和具有超低熔点的 Sn–P–F–O 体系[30]。荧光粉颗粒尺寸大小也与其抗热侵蚀能力密切相关——纳米晶比表面积大，具有更高的反应活化能，因此更易消解。目前，成功实现荧光纳米晶与玻璃低温共烧复合的体系极其有限[26, 31–33]。

制约低温共烧法制备微晶玻璃发光性能的另一个重要微观结构因素是材料体内的光散射中心，包括界面、气孔、第二相等。

微晶-玻璃两相界面处的折射率匹配度决定了材料的光提取效率。根据 Mie 氏散射定律[34]，当两相折射率近乎匹配时，即使微晶的尺度在微米量级，荧光微晶玻璃亦可具有一定的透明性；当然，如果微晶的尺度在纳米量级，即使折射率失配度较大，荧光微晶玻璃的透明性仍很高。基于经典 Mie 散射理论，Dong 等[31]利用 MATLAB 软件模拟了镶嵌 YOF:Re^{3+}纳米晶碲酸盐基荧光微晶玻璃的光散射情况，推导出荧光微晶玻璃的光透过率反比于折射率失配度和颗粒尺度。综合考虑玻璃与大粒径微晶复合易带来光散射损耗、与小粒径微晶复合易发生热侵蚀和粒子团聚这两个彼此矛盾的因素，确定出 YOF:Re^{3+}纳米晶的最优粒径为 200 nm。进一步将制备的 YOF:Re^{3+}纳米晶与碲酸盐玻璃进行快速低温共烧后，获得了透明度高、发光性能优异的荧光微晶玻璃块体。Seo 等[35]详细研究了玻璃基质折射率对微晶玻璃封装白光 LED 性能的影响，表明当在玻璃基体中引入网络修饰体 La_2O_3 和 WO_3 时，将会增加玻璃的极化率，使折射率增加，从而提高白光 LED 的光提取效率。

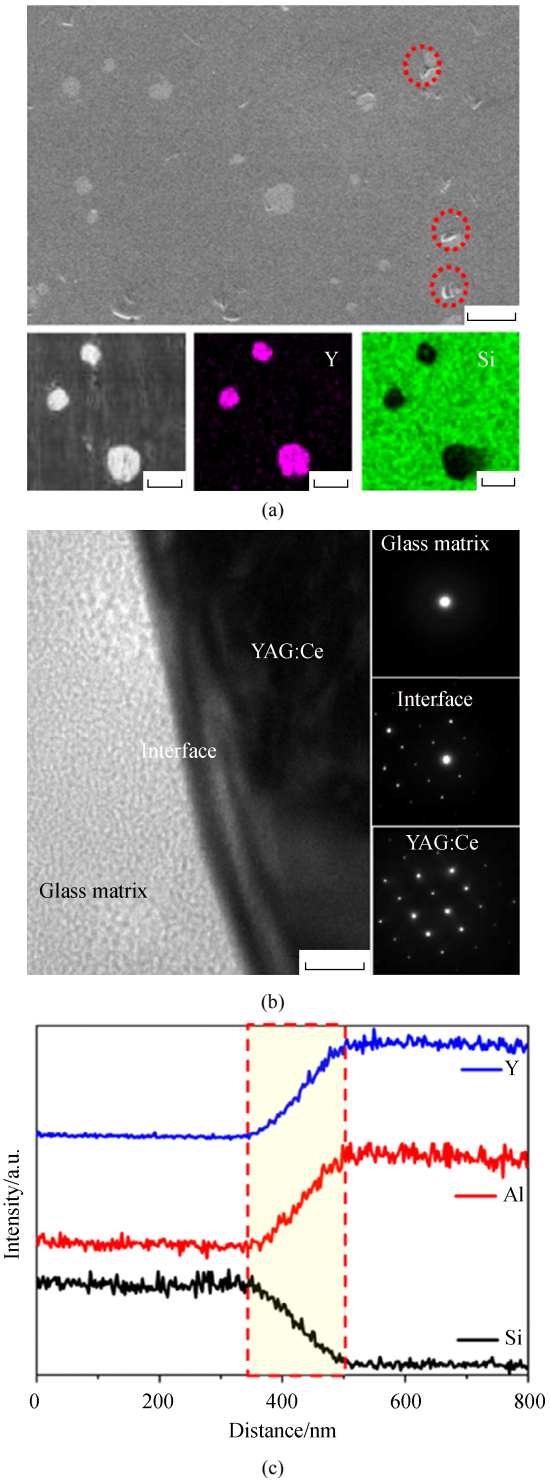


图 2 由 YAG:Ce^{3+}荧光粉与 SiO_2 玻璃复合而成的荧光微晶玻璃的(a)扫描电镜照片、(b)透射电镜照片和(c)界面处的电子能谱[25]

Fig. 2 (a) SEM image , (b) TEM image, and (c) EDS spectra on interface of a kind of GC fabricated by co-sintering YAG:Ce^{3+} and SiO_2[25]

由于玻璃黏度大，低温共烧时粉末间隙中的空气难以排出，极易造成荧光微晶玻璃内部留存大量气孔，将显著影响光传播路径。为此，Kim 等[36]开展了相关研究，通过改变玻璃组成来调控黏度，形成了具有不同气孔率的荧光微晶玻璃。随着玻璃黏度下降，气孔的平均尺寸和气孔率都会有所增加。一定的气孔含量反而有助于提升所构建白光 LED 光源的光效，这是由于适当的光散射增加了蓝光在微晶玻璃内部的光程，从而提高了激发荧光粉的几率(如图 3a 的中等散射长度模型)。气孔对微晶玻璃白光 LED 性能的影响还反映在色度指标上——由于蓝光/黄光的相对比例随着气孔率的增加而减小，色温逐渐由冷白过渡到暖白(图 3b，图 3c)。Yoon 等[37]发展了一种低温共烧-气压烧结技术，即将低温共烧获得的荧光微晶玻璃，再次置于 2 000 kPa N_2 气氛下二次烧结，可使样品完全致密化——气孔的消除在减少样品光散射中心的同时，也提升了其热学、力学性能的可靠性。值得一提的是，对于激光照明/显示应用，荧光微晶玻璃厚膜中气孔含量的调控尤为重要。这是因为气孔的存在会大幅降低样品的热导率，引起热聚集(对于高能量密度激光激发，热聚集效应尤为显著)，从而降低发光饱和阈值[24]。

3 应用

3.1 高功率白光 LED

高功率 LED 固态照明所占市场细分比重正日益增加。因其优异的抗热、抗湿性，全无机荧光转换体已成为高功率 LED 光源封装材料的不二之选，近年来发展如火如荼。其中，低温共烧法制备的荧光微晶玻璃具有发光效率高、工艺简单、成本低廉、材料体系丰富、光谱“宽幅可调”等显著优点，备受关注。本课题组研制了荧光量子效率为 92%的 YAG:Ce^{3+}微晶玻璃，基于其构建的白光 LED 光学性能优异(124 lm/W@1 W/mm^2)，使用寿命大幅延长[20]，并突破了批量化制备技术。为了提升微晶玻璃基白光 LED 的发光品质，可通过多种形式引入红光成分(如荧光粉红光改性、红色荧光粉共掺合、叠层/图案化设计等)，实现高显指暖白光输出[8,12,21,38–39]。此外，将具有特定寿命(毫秒时间窗口，优选 5～20 ms)的余辉荧光粉与低熔点玻璃基质复合，形成余辉微晶玻璃，可构建低频闪交流白光 LED[40]。

3.2 激光照明/显示

激光照明/显示技术发展前景广阔，在高功率特种光源领域具有白光 LED 技术所无法比拟的优势——电光转换效率高，不存在“效率骤降”，单位芯片面积上亮度高，方向性强，且结构更紧凑[41]。鉴

于玻璃基质热导率不高(通常小于 1 $W·m^{-1}·K^{-1}$)，在高导热基板(如蓝宝石片，热导率：30～40 $W·m^{-1}·K^{-1}$)上制备微晶玻璃荧光厚膜来改善其散热性是十分必要的，可大幅减轻热量累积引起的高温对荧光粉颗粒性能的不利影响。Xie 等[24]基于硼硅酸盐低熔点玻璃、YAG:Ce^{3+}、(Sr,Ca)$AlSiN_3$:Eu^{2+}、Ca-α-SiAlON:Eu^{2+}和透明蓝宝石基板(两面蒸镀商用光子晶体膜)制备了系列荧光微晶玻璃厚膜-蓝宝石复合材料。其中，基于该复合结构的 YAG:Ce^{3+}基荧光体可承受的最大蓝光激光功率密度高达 11.2 $W·mm^{-2}$，实现高光通量(1839 lm)、高亮度(845 $Mcdm^{-2}$)、高光效(210 $lm·W^{-1}$)的激光驱动白光。进一步地，Xie 等[42]将发光材料体系拓展到了氮化物领域，选择了结构刚性强、热猝灭性能优异的 $La_3Si_6N_{11}$:Ce(LSN:Ce)黄色荧光粉。相应地，基于 LSN:Ce 荧光厚膜复合结构可承受更高的入射激光功率密度～12.91$W·mm^{-2}$，白光光源的光通量 1076 lm，发光亮度 773 $Mcd·m^{-2}$，光效 166 $lm·W^{-1}$，显指达 70。针对激光显示应用，Xie 等[43]还设计合成了 β-Sialon:Eu^{2+}/Calson:Ce^{3+}荧光微晶玻璃厚膜-蓝宝石复合结构，并比较了不同叠层次序对器件光色度参数影响。在 4.82 $W·mm^{-2}$ 的高功率蓝光激光辐照下，构建的 LD 光源色域高达 107 %NTSC、光效 74.44 $lm·W^{-1}$、输出光通量 282.13 lm、且色温可调。

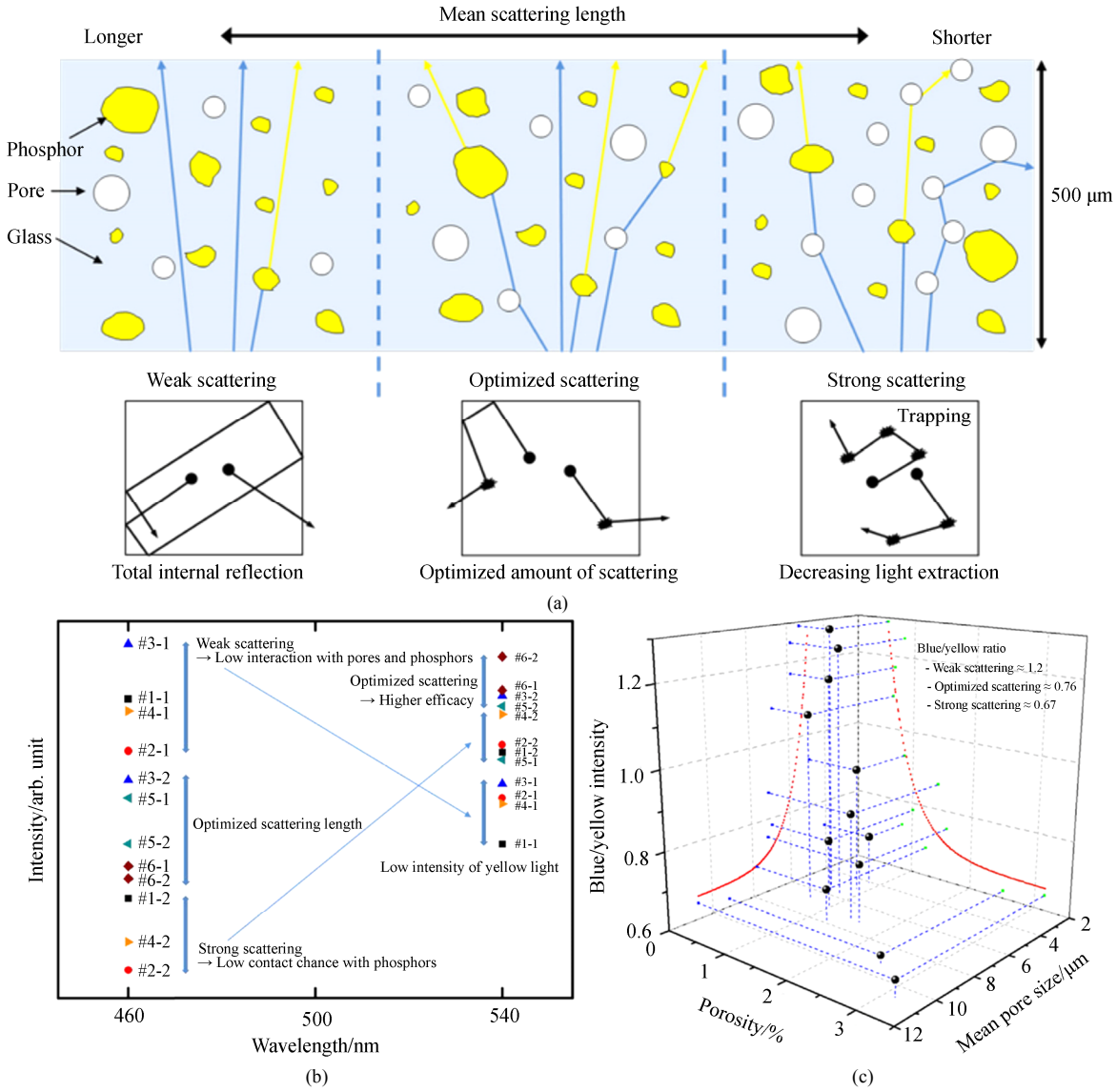


图 3　(a)三种光散射模式下蓝光在荧光微晶玻璃中传播路径示意图；(b)不同散射模式下蓝光和黄光强度的相对关系；(c)与光散射模式相关的孔隙性质和蓝光/黄光比之间关系[36]

Fig. 3　(a) Schematicalillustrations of three types of interaction between phosphor and blue light. (b) Relationship between blue and yellow intensity based on the scattering characteristics. (c) Relationship between pore properties and blue/yellow intensity ratio with scatteringtype[36]

3.3 LCD 背光源带通滤光片

近年来，液晶显示器(LCD)的背光单元技术一直朝着更宽色域、更高亮度、更小体积、更低功耗和无汞化发展。顺迎这一发展趋势，传统的阴极荧光灯(CCFL)背光源正逐渐被荧光转换型白光 LED 背光源所取代。市面上主流白光 LED 技术适合用于照明光源，但由于色域较窄，不利于背光显示。为此，研究者提出了另一条解决思路——在现有成熟的“蓝光芯片+ YAG:Ce^{3+}+ CASN:Eu^{2+}”的 LED 技术基础上，引入带通滤光片，滤去绿光和红光之间的部分光谱，改变原有电致光谱的峰形，使得光谱中绿光和红光区域彼此分隔、窄化[44]。这种简便且具有成本效益的技术易于被工业界所接受。利用 Nd^{3+}:$^4I_{9/2}\rightarrow{}^4G_{5/2},{}^2G_{7/2}$ 超敏跃迁的强烈吸收，可实现对白光 LED 电致光谱进行调制，从而拓宽白光 LED 背光源的色域。为此，多个课题组采用低温共烧技术，将商用 NdF_3/Nd_2O_3 粉体、黄/绿粉、红粉和低熔点玻璃粉进行共烧结，形成具有滤光效果的荧光微晶玻璃块体。得益于 Nd^{3+}在青蓝色和橙黄色区域中的有效带通吸收，构建的 LED 背光源具有较宽色域[44–45]。

3.4 植物生长

室内种植是一种可靠、可持续的农作物生产方式。人工照明条件是决定室内种植植物生长质量的重要影响因素。据研究，蓝光(400～500 nm)可促进植物茎叶生长，红光(600～700 nm)和近红外光(700～800 nm)可促进植物花期调节，近红外光(800～1 100 nm)可促进根生长、营养吸收和植物抗应激能力[46]。在各种人工光源中，LED 因其亮度高、寿命长、节能和光谱易匹配等优点，成为当前高效植物照明光源的最优选择。Lei 等[46]采用低温共烧法开发了系列性能稳定、波段适宜的新型红光/近红外微晶玻璃，并封装了用于植物照明的 LED 光源。例如：$SrLiAl_3N_4$:Eu^{2+}具有与植物照明匹配的红光发射波段(650 nm，FWHM～50 nm)和高荧光量子效率(>70%)，但其耐水性差；为解决该问题，采用 SnF_2-SnO-P_2O_5 低熔点玻璃作为基体，制得镶嵌 $SrLiAl_3N_4$:Eu^{2+}荧光粉的微晶玻璃，可使其耐水性大幅提升(荧光粉在水中浸泡 2 h 即发生猝灭，荧光微晶玻璃浸泡 96 h 后荧光强度仍可维持 80%以上)。将 MMG:Mn^{4+}红粉、与 SiO_2–Al_2O_3–CaO–Na_2O 低熔点玻璃共烧形成荧光微晶玻璃，耦合紫外芯片，构建植物照明 LED，可有效促进奶白菜的生长[47]。

3.5 光纤放大器

光通讯传播网络中的信息容量与日俱增，急需对传统的 Er^{3+}掺杂光纤放大器的发射带宽进行扩充(Er^{3+}发射位于 1.53 μm，带宽仅～30 nm)。一种有效的方法是在 Er^{3+}掺杂的介质中再掺入另一种稀土离子，使其近红外发射和 Er^{3+}的发射相互补充，以获得更大的发射带宽。然而，空间上邻近的不同稀土之间极易发生共振能量传递，这将极大影响发光效率。Dong 等[31]提出了一条可实现高效、可调谐超宽带近红外发射的技术路线。其先行制备了 Nd^{3+}、Tm^{3+}和 Er^{3+}分别掺杂的 YOF 纳米晶，而后采用快速低温共烧，与 TeO_2–ZnO–Na_2O 低熔点玻璃复合。由于 Nd^{3+}、Tm^{3+}和 Er^{3+}在空间上相互分隔，彼此之间不利的能量传递被抑制，在近红外区不同波段单色光的线性叠加可组成从 1 300～1 600 nm 的宽带可调谐高效近红外发射，其半峰宽达～150 nm，基本覆盖全近红外低损耗光通信窗口。

3.6 光存储

光激励发光材料是一类典型的余辉型光存储材料，其发光原理为：材料受短波光辐照后将载流子束缚在基质深陷阱中，而后通过长波光子的激励使束缚载流子得以释放。实际应用时，利用程控紫外/蓝光激光器的开闭实现信息编码，即将激光辐照和非辐照位置分别定义为二进制信息中的“1”和“0”，并利用近红外激光器进行全局扫描，实现信息解码[48]。为了避免激光器反复读取操作对基质材料带来的损伤，将光激励发光微晶引入透明玻璃基质中是一个极佳的选择，可提高存储数据的持久性和安全性。Xie 等[49]利用低温共烧法制备了 $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce^{3+}, V^{3+}光激励发光微晶玻璃厚膜复合材料，首次验证了该类材料在光存储领域的应用潜力。受此启发，作者所在课题组采用低温共烧法制备了一种面向多维光信息存储应用的新型光激励 $BaSi_2O_5$:Eu^{2+}，Nd^{3+}微晶玻璃，并基于其实现了图像、条形码、二维码、二进制数据的紫外光写入和近红外光读取；通过改变写入激光器的功率密度，使材料的光激励发光强度可调，引入了光信息的强度维度。研究表明，基质中存在集中分布的深陷阱是材料具有优异光激励发光性能和光信号持久性的关键，受益于无机玻璃基体良好的化学稳定性和抗紫外线辐照性能，材料历经激光反复读写，光信号稳定，具有可擦写、低成本、使用寿命长等优点[50]。

4 结束语

作为一种“自下而上”的合成策略，低温共烧法为荧光微晶玻璃带来了强大的设计弹性，赋予了玻璃这种传统材料先进的光功能性，使之在多种新型光电器件中得以应用。近年来，低温共烧制备荧光微晶玻璃，无论是在材料设计、工艺优化、结构和性能调控、还是在具体应用方面，都取得了长足的进展。可根据特定应用需求，灵活设计玻璃组分与荧光微晶的复合；并基于已较为成熟的技术路线，获得结构、性能优化的复合材料。人们认识到，高温驱动下微晶-玻璃两相界面处的离子扩散是决定该类复合材料发光性能的关键，据此，可通过玻璃组分优化、荧光微晶表面包覆、共烧工艺条件改进等多种手段提升发光性能；同时，玻璃中的界面、气孔、第二相等光散射中心会直接影响由荧光微晶玻璃所构建光电器件的光学性能，据此，提出了两相折射率匹配度、光散射中心数量和光散射路径等因素的调控，以达到改进器件光色度参数、提高器件发光品质的目的。受益于丰富可调的光学特性，该类材料的应用呈多元化发展，有望在白光 LED、激光照明/显示、LCD 背光源滤光片、植物照明、增材制造、近红外光纤放大器、光存储等多个领域发挥重要作用。

未来的研究重点可能在于：1) 研发新型材料体系，特别是，光功能性纳米晶与玻璃的复合存有极大的研究空间；2) 微晶-玻璃界面化学键合作用，以及低温共烧时界面离子扩散的微观机理；3) 利用光学模拟和仿真技术，研究复合材料和由其构建的相应器件中的光散射路径和光传播机理；4) 新应用探索等。

参考文献:

[1] CHEN D, WANG Y. Rare-earth Ions Doped Transparent Oxyfluoride Glass-ceramics[M]. Kerala: Research Signpost Publisher, 2010: 223–257.

[2] FOKIN V M, ZANOTTO E D, YURITSYN N S, et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective[J]. J Non-Cryst Solids, 2006, 352(26/27): 2681–2714.

[3] LIU X, ZHOU J, ZHOU S, et al. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals[J]. Prog Mater Sci, 2018, 97: 38–96.

[4] LIN S, LIN H, MA C, et al. High-security-level multi-dimensional optical storage medium: nanostructured glass embedded with $LiGa_5O_8$: Mn^{2+} with photostimulated luminescence[J]. Light: Sci Appl, 2020, 9(1): 1–10.

[5] LIN C, BOCKER C, RÜSSEL C. Nanocrystallization in oxyfluoride glasses controlled by amorphous phase separation[J]. Nano Lett, 2015, 15(10): 6764–6769.

[6] KLEIN L C. Sol-gel Optics: Processing and Applications[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013:1–215.

[7] GUGLIELMI M, MARTUCCI A, MENEGAZZO E, et al. Control of semiconductor particle size in sol-gel thin films[J]. J Sol-Gel Sci Techn, 1997, 8(1/3): 1017–1021.

[8] LIN H, HU T, CHENG Y, et al. Glass ceramic phosphors: towards long-lifetime high-power white light-emitting-diode applications-a review[J]. Laser Photon Rev, 2018, 12(6): 1700344.

[9] SEGAWA H, OGATA S, HIROSAKI N, et al. Fabrication of glasses of dispersed yellow oxynitride phosphor for white light-emitting diodes[J]. Opt Mater, 2010, 33(2): 170–175.

[10] TSAI C C, CHUNG C H, WANG J, et al. High thermal stability of high-power phosphor based white-light-emitting diodes employing Ce: YAG-doped glass[C]//60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), Las Vegas, USA, 2010: 700–703.

[11] CHEN H, LIN H, XU J, et al. Chromaticity-tunable phosphor-in-glass for long-lifetime high-power warm w-LEDs[J]. J Mater Chem C, 2015, 3(31): 8080–8089.

[12] WANG B, LIN H, HUANG F, et al. Non-rare-earth $BaMgAl_{10-2x}O_{17}$: x Mn^{4+}, $x$$Mg^{2+}$: A narrow-band red phosphor for use as a high-power warm w-LED[J]. Chem Mater, 2016, 28(10): 3515–3524.

[13] XIA Z, MEIJERINK A. Ce^{3+}-Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(1): 275–299.

[14] LI G, TIAN Y, ZHAO Y, et al. Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+}-activated phosphors for pc-WLEDs[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44(23): 8688–8713.

[15] XU J, TANABE S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective[J]. J Lumin, 2019, 205: 581–620.

[16] KOVALENKO M V, PROTESESCU L, BODNARCHUK M I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals[J]. Science, 2017, 358(6364): 745–750.

[17] XIANG X, LIN H, XU J, et al. $CsPb(Br,I)_3$ embedded glass: Fabrication, tunable luminescence, improved stability and wide-color gamut LCD application[J]. Chem Eng J, 2019, 378: 122255.

[18] MAZURIN O, STRELTSINA M, SHVAIKO-SHVAIKOVSKAYA T. Handbook of glass data[M]. Amsterdam: Elsevier, 1993.

[19] 王承遇, 陈敏, 陈建华. 玻璃制造工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[20] ZHANG R, LIN H, YU Y, et al. A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce^{3+}: YAG phosphor-in-glass[J]. Laser PhotonRev 2014, 8(1): 158–164.

[21] KIM E, UNITHRATTIL S, SOHN IS, et al. Facile one-step fabrication of 2-layered and 4-quadrant type phosphor-in-glass plates for white LEDs: an insight into angle dependent luminescence[J]. Opt Mater Express, 2016, 6(3): 804–814.

[22] PENG Y, LI R, CHENG H, et al. Facile preparation of patterned phosphor-in-glass with excellent luminous properties through screen-printing for high-power white light-emitting diodes[J]. J Alloy Compd, 2017, 693: 279–284.

[23] YANG L, CHEN M, LV Z, et al. Preparation of a YAG: Ce phosphor glass by screen-printing technology and its application in LED packaging[J]. Opt Lett, 2013, 38(13): 2240–2243.

[24] ZHENG P, LI S, WANG L, et al. Unique color converter architecture

enabling phosphor-in-glass (PiG) films suitable for high-power and high-luminance laser-driven white lighting[J]. Acs Appl Mater Inter, 2018, 10(17): 14930–14940.

[25] ZHANG D, XIAO W, LIU C, et al. Highly efficient phosphor-glass composites by pressureless sintering[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 1–8.

[26] PAN Q, OUYANG T, WU X, et al. Emission color manipulation in transparent nanocrystals-in-glass composites fabricated by solution-combustion process[J]. Adv Opt Mater, 2020, 8(6): 1901696.

[27] SHYU J J, YANG C W. Suppression of phosphor-glass reactions in YAG: Ce phosphor-embedded glasses[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(4): 1460–1471.

[28] HERRMANN A, R SSEL C, PACHLER P. Ce^{3+} Doped yttrium aluminum and lutetium aluminum garnet embedded in a soda-lime silica glass by a sintering technique[J]. Opt Mater Express 2015, 5(10): 2193–2200.

[29] XU J, HASSAN D A, ZENG R J, et al. $Lu_3Al_5O_{12}$: Ce@SiO_2 phosphor-in-glass: its facile synthesis, reduced thermal/chemical degradation and application in high-power white LEDs[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(8): 2017–2025.

[30] XIANG X, WANG B, LIN H, et al. Towards long-lifetime high-performance warm w-LEDs: Fabricating chromaticity-tunable glass ceramic using an ultra-low melting Sn-PFO glass[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 1990–1997.

[31] PAN Q, CAI Z, YANG Y, et al. Engineering tunable broadband near-infrared emission in transparent rare-earth doped nanocrystals-in-glass composites via a bottom-up strategy[J]. Adv Opt Mater, 2019, 7(6): 1801482.

[32] FAN J, CHEN S, YUAN X, et al. Recrystallization of Er^{3+}: CaF_2 in transparent fluorophosphate glass-ceramics with the Co-firing method[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(9): 2971–2976.

[33] ZHAO J, ZHENG X, SCHARTNER E P, et al. Upconversion nanocrystal-doped glass: a new paradigm for photonic materials[J]. Adv Opt Mater, 2016, 4(10): 1507–1517.

[34] HULST H C, VAN DE HULST H C. Light Scattering by Small Particles[M].New York: Dover Pubilications, 1981.

[35] SEO J, KIM S, KIM Y, et al. Effect of glass refractive index on light extraction efficiency of light-emitting diodes[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(9): 2789–2793.

[36] KIM S, YIE H, CHOI S, et al. Pore characteristics for improving luminous efficacy of phosphor-in-glass[J]. Opt Express, 2015, 23(24): 1499–1511.

[37] YOON C B, KIM S, CHOI S W, et al. Highly improved reliability of amber light emitting diode with Ca-α-SiAlON phosphor in glass formed by gas pressure sintering for automotive applications[J]. Opt Lett, 2016, 41(7): 1590–1593.

[38] CHEN Z, WANG B, LI X, et al. Chromaticity-tunable and thermal stable phosphor-in-glass inorganic color converter for high power warm w-LEDs[J]. Materials, 2018, 11(10): 1792.

[39] 胡桃, 林航, 高妍, 等. 用于高功率白光发光二极管的YAGG:Ce^{3+}/MMG:Mn^{4+}荧光玻璃陶瓷的结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(11): 1551–1557.
HU Tao, LIN Hang, GAO Yan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(11): 1551–1557.

[40] LIN H, WANG B, XU J, et al. Phosphor-in-glass for high-powered remote-type white AC-LED[J]. Acs Appl Mater Inter, 2014, 6(23): 21264–21269.

[41] LI S, WANG L, HIROSAKI N, et al. Color conversion materials for high-brightness laser-driven solid-state lighting[J]. Laser Photonics Rev, 2018, 12(12): 1800173.

[42] YOU S, LI S, ZHENG P, et al. A thermally robust $La_3Si_6N_{11}$: Ce-in-glass film for high-brightness blue-laser-driven solid state lighting[J]. Laser Photon Rev, 2019, 13(2): 1800216.

[43] WANG L, WEI R, ZHENG P, et al. Realizing high-brightness and ultra-wide-color-gamut laser-driven backlighting by using laminated phosphor-in-glass (PiG) films[J]. J Mater Chem C, 2020, 8(5): 1746–1754.

[44] LEE H, KIM S, HEO J, et al. Phosphor-in-glass with Nd-doped glass for a white LED with a wide color gamut[J]. Opt Lett, 2018, 43(4): 627–630.

[45] ZHANG L, LIN H, CHENG Y, et al. Color-filtered phosphor-in-glass for LED-lit LCD with wide color gamut[J]. Ceram Int, 2019, 45(11): 14432–14438.

[46] ZHANG Y, ZHANG X, ZHANG H, et al. Improving moisture stability of $SrLiAl_3N_4$: Eu^{2+} through phosphor-in-glass approach to realize its application in plant growing LED device[J]. J Colloid Interf Sci, 2019, 545: 195-199.

[47] DENG J, ZHANG H, ZHANG X, et al. Ultrastable red-emitting phosphor-in-glass for superior high-power artificial plant growth LEDs[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(7): 1738–1745.

[48] ZHUANG Y, WANG L, LV Y, et al. Optical data storage and multicolor emission readout on flexible films using deep-trap persistent luminescence materials[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(8): 1705769.

[49] LI W, ZHUANG Y, ZHENG P, et al. Tailoring trap depth and emission wavelength in $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$: Ce^{3+}, V^{3+} phosphor-in-glass films for optical information storage[J]. Acs Appl Mater Inter, 2018, 10(32): 27150–27159.

[50] LIN S, LIN H, HUANG Q, et al. A photostimulated $BaSi_2O_5$: Eu^{2+}, Nd^{3+} phosphor-in-glass for erasable-rewritable optical storage medium[J]. Laser Photon Rev, 2019, 13(4): 1900006.