

B₂O₃-ZnO-SiO₂ 系梯度折射率荧光玻璃的制备及其光学性能

李 宏, 乐 毅, 王 鹏, 杨 洁

(武汉理工大学, 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 荧光玻璃(PiG)作为荧光转换材料广泛应用于发光二极管(LED)器件封装。然而, 使用单一折射率结构的荧光玻璃与封装材料和空气界面间的折射率跨度大, 光在界面间传递时会产生很大的损耗。另外, 荧光玻璃的烧结温度普遍较高, 会降低荧光粉的光转换效率。针对上述问题, 制备出梯度折射率结构且能够和黄色荧光粉折射率相匹配的无铅硼锌硅基质玻璃; 结合多层丝网印刷和低温烧结工艺, 制备得到梯度折射率结构的 B₂O₃-ZnO-SiO₂ 系荧光玻璃, 将其用于 LED 封装, 可提高 LED 器件的光学性能。

关键词: 荧光玻璃; 多层丝网印刷; 梯度折射率; 低温共烧; 光学性能

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-0919-10

网络出版时间: 2022-03-21



Preparation and Optical Properties of B₂O₃-ZnO-SiO₂ Gradient Index Fluorescent Glass

LI Hong, YUE Yi, WANG Peng, YANG Jie

(State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Phosphor in glass (PiG) is widely used as a fluorescent conversion material for light emitting diode (LED) device packaging. However, for the PiG with a single refractive index (SRIN) structure, the optical loss is large when light transmits from air through PiG to the packaging material due to large refractive index difference between the interfaces. In addition, the sintering temperature of PiG is high, thus reducing the light conversion efficiency of phosphor. To address the problems above, lead-free B₂O₃-ZnO-SiO₂ matrix glass with gradient refractive index structure matching with yellow phosphor was prepared. Also, B₂O₃-ZnO-SiO₂ system fluorescent glass (phosphor in matrix glass with gradient refractive index structure) was prepared via multi-layer screen printing and low-temperature sintering process. The glass was used in LED packaging to improve the optical performance of LED devices.

Keywords: fluorescent glass; multi-layer screen printing; gradient refractive index; low temperature co-firing; optical properties

荧光玻璃是指一种在外界光源(或其他能量)激发下发出荧光的无机非晶态材料, 一般由荧光粉或者稀土元素离子作为发光源, 并且与特定组分的玻璃系统所组成。同时具备荧光粉的发光性能, 与基质玻璃耐腐蚀、耐高温、透过率高等优点。基质玻璃作为荧光玻璃的主要成分, 其选择也对荧光玻璃的光转换效率有着重要的影响。用于荧光玻璃的基质玻璃多为低熔点玻璃, 而硼硅酸盐低熔点玻璃具有成本低、透过率高、热膨胀系数低、化学稳定性高等优点, 因此选用硼硅酸盐低熔点玻璃作为基质

玻璃进行研究。

荧光粉作为荧光玻璃的另一个主要组成成分, 其种类和烧结温度的高低, 都会对荧光玻璃出光性能造成不容忽视的影响。蓝色 LED 芯片激发黄色荧光粉发白光的原理是蓝光 LED 芯片发射出的蓝光, 对黄色荧光粉进行激发, 使黄色荧光粉发射出黄光, 黄光再与未被荧光粉吸收的蓝光复合, 进而获得白光。由于现有的 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺(YAG)黄色荧光粉具有特别优异的性能, 目前还没有其他的荧光粉可以取代它^[1-2]。

收稿日期: 2021-12-28。 修订日期: 2022-01-19。

基金项目: 国家自然科学基金(51772224, 51372179), 武汉理工大学材料科学与工程学院创新创业训练计划(CY202021)。

第一作者: 李 宏(1964—), 女, 博士, 研究员。

Received date: 2021-12-28. Revised date: 2022-01-19.

First author: LI Hong (1964—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: lihongwhut@163.com

为了提高荧光玻璃的光输出效率, 研究人员提出将具备梯度折射率结构的玻璃粉与荧光粉进行结合, 制备出具备梯度折射率的荧光玻璃浆料, 将其浆料印刷在基板玻璃上烧结得到荧光玻璃涂层, 达到提高光输出效率的目的^[3-8]。玻璃中的带电粒子会在光线通过的时候发生极化, 光的能量由于被极化过程消耗, 导致光速降低。因此, 通过规律性地调整玻璃组成内某一种(或者多种)阳离子的浓度, 会使玻璃的折射率发生规律的变化。极化能力会由于阳离子种类的不同而产生巨大的差异, 所以通过改变阳离子的浓度或者种类, 能够快捷便利地调整折射率数值。 Pb^{2+} 、 La^{3+} 、 W^{6+} 等离子的极化能力极强, 常用来制备高折射率基质玻璃。

本工作利用折射率与荧光粉匹配, 且折射率便于调整的硼锌硅基质玻璃替代传统的有机材料(环氧树脂或硅胶), 与荧光粉结合, 制备荧光玻璃。利用 Monte Carlo 数值模拟计算出最佳透过率的梯度折射率结构; 结合多层丝网印刷和低温烧结工艺, 制备梯度折射率结构的荧光玻璃; 梯度折射率结构的荧光玻璃对比传统的单折射率结构的荧光玻璃, 能够减少光在不同折射率界面间传递产生的损耗。

1 实验

1.1 硼锌硅基质玻璃的组成

按照无规则网络结构学说的观点, 对玻璃进行组分设计时, 一般需要包含网络生成体、网络中间体和网络外体 3 种氧化物。通过对组分进行种类或含量的调整, 可以满足实际的性能需求。因为基质玻璃对荧光玻璃的光转换效率具有重要的影响, 而硼锌硅玻璃具有较高的透过率、较低的玻璃转变温度、较低的成本和良好的加工性能等优点, 在荧光玻璃应用上具有很大的前景。

因此在该体系玻璃的基础上, 添加一定量的氧化物得到 $\text{B}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--La}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ 系统玻璃。在该系统玻璃内, Li_2O 是网络外体, 因其 Li--O 键具有很强的离子性, O^{2-} 容易变成游离氧, 会将玻璃的网络结构断开, 降低熔化温度。 La_2O_3 、 WO_3 氧化物的原子系数大, 在硼锌硅玻璃系统中具有良好的相溶性, 能够显著的增加玻璃的折射率和热稳定性。经过文献阅读和课题组前期研究^[9-11], 确定基质玻璃组分, 记作 B-1~B-6, 如表 1 所示。

1.2 硼锌硅基质玻璃制备方法

首先使用电子天平称取各种氧化物的质量, 电

子天平称量的精确度为 0.1 mg, 误差控制在 ± 0.5 mg。之后将称取好的氧化物在氧化铝研钵内混合均匀后, 转移至氧化铝坩埚。再将坩埚放入箱式炉, 进行温控程序的设置。将玻璃在 1 000~1 250 °C 保温 60 min 后, 迅速把玻璃液倒入预先加热(350 °C)的模具中进行成型。待玻璃由熔融态转变为固体后, 迅速将其转移至 350 °C 的退火炉内保温 60 min, 保温完成后, 关闭退火炉的温控程序, 使玻璃随炉冷却至室温, 即可制备得到硼锌硅玻璃。最后将玻璃磨粉并过 200 目筛备用。

表 1 基质玻璃的组成

Sample No.	$\text{B}_2\text{O}_3+\text{ZnO}+\text{SiO}_2+\text{Li}_2\text{O}$	La_2O_3	WO_3
B-1	100	0	0
B-2	94	3.00	3.00
B-3	88	6.00	6.00
B-4	82	9.00	9.00
B-5	76	12.00	12.00
B-6	70	15.00	15.00

1.3 梯度折射率荧光玻璃的设计

采用 Monte Carlo 随机模拟方法^[12-16], 对梯度折射率结构进行光学模拟, 得到精确的光分布, 进而得到梯度折射率的最优组合。

1.4 荧光玻璃用荧光粉

LED 常用的荧光粉有氧化物荧光粉(常见的有 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG)、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 等)、氮化物荧光粉[常见的有 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (CASN: Eu^{2+})、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 等]、氮氧化物($\text{SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}$ 等^[17-25]) 3 类。目前广泛使用的是利用蓝光 LED 芯片激发 YAG (黄色)制备大功率白光 LED 器件。YAG 具有发射波带宽、激发峰与蓝光 LED 芯片匹配、耐热性较高、稳定性好、量子效率高等优点。

1.5 梯度折射率荧光玻璃浆料的制备

为保证浆料在丝网印刷过程中保持良好的流动性, 以及缩短浆料干燥时间, 需要有机溶剂具备不易挥发、沸点低的特征。因此, 选择二乙二醇丁醚与松油醇 2 种有机溶剂, 以 1:1 的质量比混合, 同时添加了少量的乙基纤维素使制备的涂层具有更高的强度。

按照 48:48:4 的质量百分比, 依次称取二乙二醇丁醚、松油醇和乙基纤维素, 并置入烧杯内。添加磁子到烧杯内后, 将烧杯放在智能磁力搅拌器上, 在 80 °C 进行磁力搅拌, 直至溶液透明均匀。按照

5:5:8 的质量比,依次称取玻璃粉、荧光粉、有机溶剂。手动将混合物搅拌均匀,制备得到荧光玻璃浆料。通过添加不同折射率的玻璃粉能够获得不同折射率的荧光玻璃浆料。

1.6 利用丝网印刷制备荧光玻璃涂层

将基板玻璃放置在丝网印刷设备工作台的抽真空孔上,打开气泵牢牢吸住基板并均匀地涂抹适量的浆料在印刷版前端,将刮板与印刷版呈 45° 角,施加均匀的力,匀速地刮动浆料。印刷完成后,将印刷板提起,关闭气泵,基板玻璃静置一段时间,使浆料自由流动。取下静置后的印刷上浆料的基板玻璃,放在 150°C 的加热台上固化浆料,并使有机溶剂挥发。挥发完全后获得一定厚度的涂层,乙基纤维素仍旧存在于涂层内。重复以上步骤即可获得多层结构。

1.7 低温共烧

将所制备的涂覆有多层荧光玻璃涂层的基板玻璃,放入箱式炉内进行烧结。以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率将温度从室温升高到 350°C ,保温 15 min,将残留的乙基纤维素分解干净。再以相同的升温速率升温至最佳烧结温度后保温 30 min。保温后随炉冷却,即可获得梯度折射率荧光玻璃。

2 结果与讨论

2.1 基质玻璃的结构与性能表征

2.1.1 XRD 分析 图 1 为 B-1~B-6 硼锌硅玻璃的 XRD 谱。从图 1 可以看出, La_2O_3 、 WO_3 的含量(摩尔分数)从 0 增加到 15%,玻璃的 XRD 谱表现为典型的非晶峰,没有出现任何尖锐的衍射峰。表明了硼锌硅玻璃为非晶态物质,保持了玻璃的特性,可以应用于荧光玻璃的制备。

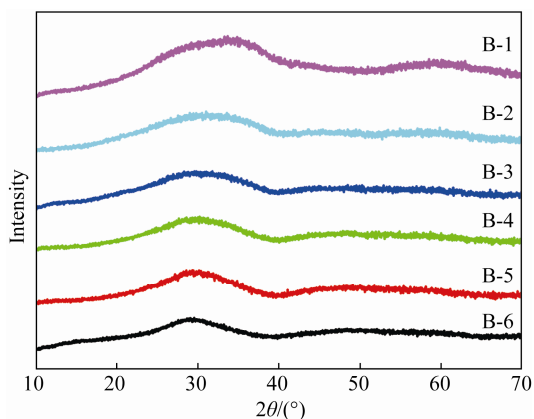


图 1 硼锌硅基质玻璃 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of matrix glass

2.1.2 差示扫描量热分析 图 2 为 B-1~B-6 硼锌硅基质玻璃的 DSC 谱和玻璃化转变温度 T_g 变化折线。从图 2 可以看出,随着 La_2O_3 、 WO_3 的含量逐渐增加,玻璃化转变温度随之增加。这是由于中间氧化物 La_2O_3 和 WO_3 既能够提供游离氧,又能够夺取游离氧。首先 La_2O_3 和 WO_3 能够提供游离氧,使硼氧三角体 $[BO_3]$ 转变为硼氧四面体 $[BO_4]$ 。网络结构由二维层状结构变为三维架状结构,结构变得更加紧密。其次 La^{3+} 和 W^{6+} 由于电场强度大,能够吸收结构内其余的游离氧,增强玻璃的网络结构,增加了玻璃在熔融态下黏度,从而提高该样品的玻璃化转变温度。

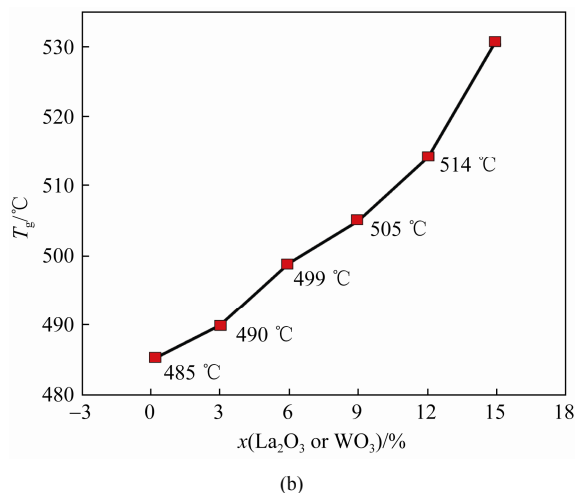
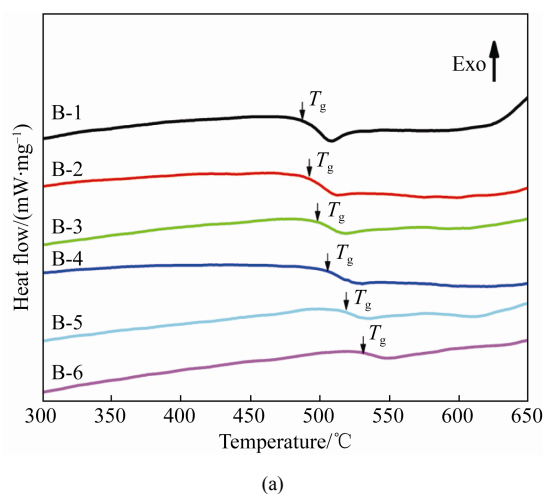
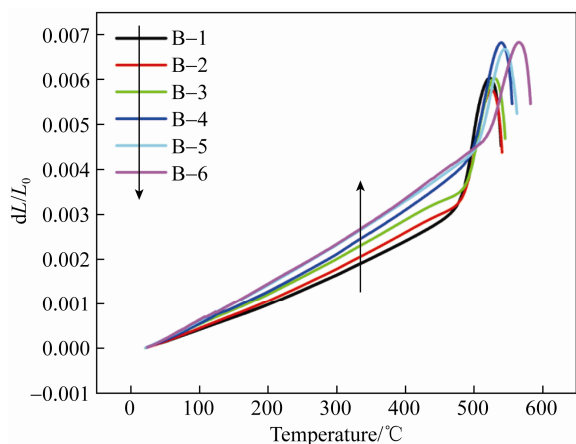


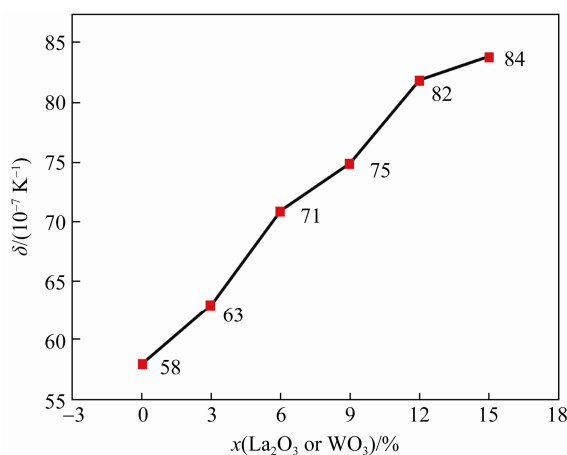
图 2 基质玻璃的 DSC 曲线(a)和 T_g 变化折线图(b)
Fig. 2 DSC curves of matrix glass (a) and line chart of glass transition temperature T_g (b)

2.1.3 热膨胀分析 图 3 为 B-1~B-6 硼锌系玻璃的热膨胀曲线。从图 3 可以看出,随着 La_2O_3 、 WO_3 的含量从 0 增加到 15%,玻璃的热膨胀系数由 $58 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 增加到 $84 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。这是由于 La^{3+} 和 W^{6+}

的具有较大的离子半径, 扩大了玻璃的网络结构, 进而造成了玻璃的热膨胀系数增加^[26]。基板玻璃的热膨胀系数为 $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 能很好的匹配上 B-6 的热膨胀系数, 降低内应力。



(a)



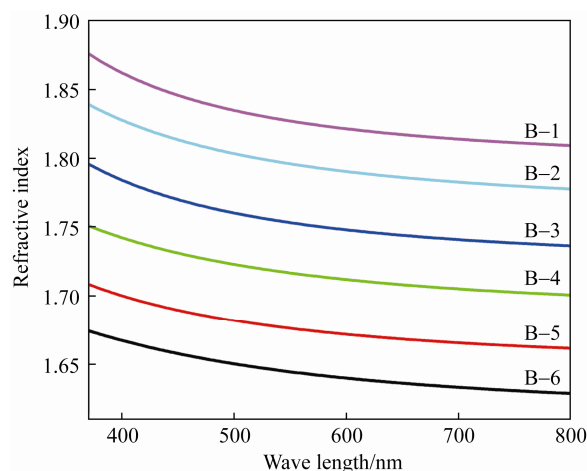
(b)

图 3 B-1~B-6 基质玻璃的热膨胀曲线(a)和热膨胀系数折线(b)

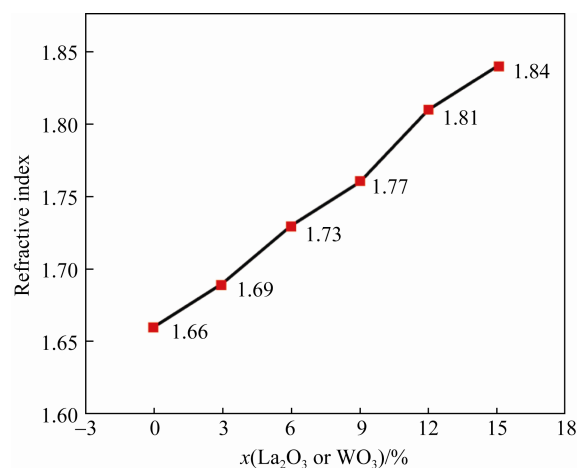
Fig. 3 Thermal expansion graph (a) and thermal expansion coefficient line chart (b) of matrix glass

2.1.4 光学性能 图 4a 展示了 B-1~B-6 基质玻璃的折射率曲线。由于蓝光 LED 芯片发射的光波长在 460 nm 范围, 图 4b 为基质玻璃在 460 nm 下的折射率数值。由图 4 可见, 随着 La_2O_3 和 WO_3 含量的增加, 样品的折射率逐渐升高, 且折射率范围较宽, 在 1.66~1.84 之间。这是由于增加的 La_2O_3 和 WO_3 组分, 其分子质量很大, 对核外电子的吸引能力相对较弱, 极化率高, 进而提高基质玻璃的折射率。同时, La_2O_3 和 WO_3 组分可作为中间氧化物进入玻璃的网络结构, 增加结构的紧密程度, 对光的传播造成更大的阻碍, 降低光透过玻璃前后的速度, 进

而增加了玻璃的折射率。此外, La^{3+} 和 W^{6+} 的离子半径大, 增加了网络结构中阳离子的平均半径, 减弱了氧离子与阳离子的键力, 增强了氧离子的极化率, 对玻璃折射率的升高具有一定程度影响。



(a)



(b)

图 4 基质玻璃的折射率曲线(a)和折射率趋势(b)

Fig. 4 Refractive index graph (a) and refractive index line chart (b) of matrix glass

采用椭偏仪在室温条件下对玻璃样品进行折射率测量, 保证测量温度的一致性, 并且玻璃均为稳定的非晶材料。因此, 可以排除温度等因素对折射率的影响, 仅探究玻璃样品所含有不同离子对折射率产生的影响。通过氧离子的部分摩尔体积($V'_{\text{O}^{2-}}$)和氧离子的半径($r_{\text{O}^{2-}}$), 计算得到玻璃样品的氧堆积密度(OPD), 由 1 mol 氧离子的体积($V_{\text{O}^{2-}}$)除以 $V'_{\text{O}^{2-}}$ 即可得到玻璃样品的氧堆积密度的数值。

氧离子的部分摩尔体积可以通过从氧离子的摩尔体积中减去阳离子的贡献来计算, 样品的 $V_{\text{O}^{2-}}$ 计算如式(1)所示。

$$V_{O^{2-}} = \left(\frac{\sum x_i M_i}{\rho} \right) \left(\frac{1}{\sum x_i n_i} \right) \quad (1)$$

式中: x_i 表示各氧化物的摩尔分数; M_i 表示各氧化物的分子量; ρ 表示玻璃样品密度; n_i 表示各氧化物组分所含有的氧原子数目。通过查询 Shannon 离子半径表, 得知氧原子的半径为 1.4 Å, 计算得到 1 mol 氧离子的体积为 6.919 cm³, 样品包含的阳离子 B³⁺、Zn²⁺、Na⁺、Si⁴⁺ 的半径分别为 0.11 Å、0.74 Å、1.18 Å 和 0.26 Å^[27]。根据查询的阳离子半径计算出阳离子所对应的体积, 进而计算得到 $V'_{O^{2-}}$ 和 OPD 的值。计算结果如表 2 所示。

利用 Lorentz-Lorenz 方程, 通过玻璃样品的折射率和密度计算出玻璃组分的电子极化率(也称为摩尔极化率, 用 α_m 表示), α_m 的计算如式(2)所示。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m = R_m = \frac{4\pi\alpha_m N_A}{3} \quad (2)$$

式中: M 为玻璃组分的摩尔质量; V_m 为样品的摩尔体积; R_m 为摩尔折射率; N_A 为 Avogadro 常数。对于玻璃内的氧化物, 其氧离子的电子极化率计算如式(3)所示。

$$\alpha_{O^{2-}} = (\alpha_m - \sum \alpha_i) (N_{O^{2-}})^{-1} \quad (3)$$

式中: $\alpha_{O^{2-}}$ 为氧离子的极化率; α_i 为阳离子 i 的电子极化率; $N_{O^{2-}}$ 为玻璃样品中包含的氧离子数量。在基质玻璃系统中, B³⁺、Zn²⁺、Na⁺ 和 Si⁴⁺ 的电子极化率分别为 0.002 Å³、0.283 Å³、0.175 Å³ 和 0.033 Å³^[28-29]。

从表 2 可以看出, 随着 La₂O₃ 和 WO₃ 摩尔数的增加, 玻璃样品的 OPD 和 $\alpha_{O^{2-}}$ 也随之增加。根据文献查阅^[30-32], 可知随着 OPD 和 $\alpha_{O^{2-}}$ 的增加, 玻璃的折射率会随之增加, OPD 和 $\alpha_{O^{2-}}$ 全呈增加趋势, 两种都会增加玻璃的折射率。这些结果证明了

OPD 和 $\alpha_{O^{2-}}$ 是影响玻璃样品折射率的 2 个关键因素, 对于制备所需的折射率玻璃提供了理论指导。

表 2 B-1~B-6 基质玻璃的氧离子的摩尔体积、氧的部分摩尔体积、氧堆积密度以及氧离子的电子极化率

Table 2 Molar volume of 1 mol oxygen ion of the matrix glass V , the partial molar volume V_p of oxygen, the packing density of oxygen (OPD), and the electronic polarizability of oxygen ions α

Sample No.	$V_{O^{2-}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$V'_{O^{2-}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	OPD/%	$\alpha_{O^{2-}}$
B-1	17.82	17.24	40.15	1.36
B-2	17.81	17.13	40.38	1.51
B-3	17.78	17.01	40.67	1.67
B-4	17.60	16.74	41.32	1.81
B-5	17.38	16.43	42.11	1.93
B-6	17.25	16.22	42.68	2.03

2.1.5 梯度折射率 通过 Monte Carlo 模拟计算出最佳透过率的值, 当层数为 G 时, 计算如式(4)所示。

$$T_t = 4 \frac{n_0 n_1}{(n_0 + n_1)^2} \prod_{j=2}^{G+1} \frac{\frac{4n_j n_{j-1}}{(n_j + n_{j-1})^2}}{\left(1 - \frac{(n_j - n_{j-1})^2}{(n_j + n_{j-1})^2} \cdot \frac{(n_{j-2} - n_{j-1})^2}{(n_{j-2} + n_{j-1})^2} \right)} \quad (4)$$

式中: 蓝色 LED 芯片的折射率为 n_0 , $n_0=2.5$; 空气折射率为 n_{G+1} , $n_{G+1}=1$ 。 $n_1, n_2, \dots, n_G$ 为靠近蓝色 LED 芯片的第 1, 第 2, ..., 第 G 层的基质玻璃折射率; T_t 为透过率值。梯度折射率的最佳透过率随层数的不同而变化, 计算得到的最佳透过率数值如表 3 所示。当层数达到 6 时, 透光率最高, 达到 93.31%。并且, $G=4$ 和 $G=6$ 时, 其透过率差值仅仅相差 0.8%。因此, 结合实际情况和模拟结果, 当层数达到 4 时, 得到了最佳的 GRIN 结构, 具体构成为折射率分别为 1.84、1.73、1.66 的基质玻璃, 加上折射率为 1.52 的基板玻璃。

表 3 不同层数折射率结构的最佳透过率

Table 3 Optimal transmittance of refractive index n structure with different layers

Layer	Chip	Structure					Matrix glass	Air	Transmittance/%
1	2.5						1.52	1	90.28
2	2.5	1.84					1.52	1	92.73
3	2.5	1.84	1.69				1.52	1	93.11
4	2.5	1.84	1.73	1.66			1.52	1	93.23
5	2.5	1.84	1.77	1.73	1.66		1.52	1	93.27
6	2.5	1.84	1.81	1.77	1.73	1.66	1.52	1	93.31
7	2.5	1.84	1.81	1.77	1.73	1.69	1.52	1	93.30

2.1.6 烧结温度 基质玻璃粉末的烧结温度会对玻璃的透过率产生直接影响, 温度过高或者过低都

会降低其透过率, 因此需要探究基质玻璃粉末最佳的烧结温度, 用以增强 LED 器件的出光效率。由于

在 B-1~B-6 样品中, T_g 点最高为 B-6 的 531 °C, 因此在 550 °C、575 °C、600 °C、625 °C、650 °C 对 B-6 进行烧结。B-6 玻璃粉末在不同温度烧结后的透过率曲线和实物如图 5 所示。从透过率曲线能够看出随着烧结温度的逐渐增加, 样品的透过率呈现先增加后减少的变化规律, 在 600 °C 时, 获得最佳透过率(54%)。550 °C 烧结温度下透过率最低, 低于 10%, 从实物图可以明显看出 B-6 玻璃粉末还没有转变为玻璃态; 当温度升高到 600 °C 时, 玻璃粉末完全转变为玻璃态; 而随着温度超过 600 °C, 从实物图中发现样品已经失透。因此, 将 600 °C 确定为基质玻璃粉末的最佳烧结温度。

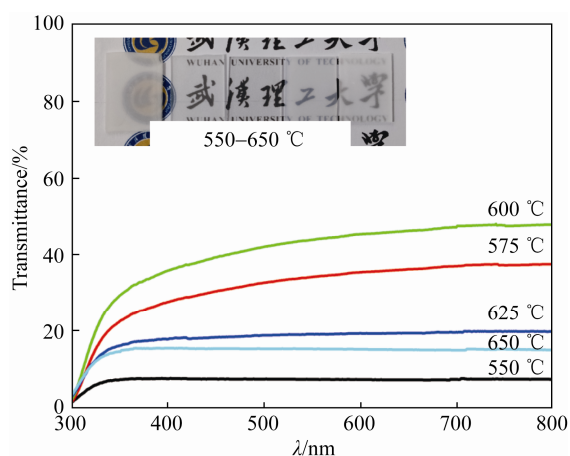


图 5 基质玻璃粉末在 550~650 °C 烧结的透过率曲线与实物照片

Fig. 5 Transmittance curves and actual picture of matrix glass powder sintered at 550–650 °C

为了探究不同烧结温度下制备得到的样品 B-6 是否发生析晶, 因此进行了 XRD 测试, 图 6 为其不同烧结温度下的 XRD 谱。从图 6 可以看出在 550~600 °C 的烧结温度下, 样品的 XRD 谱表现为典型的非晶峰, 没有出现尖锐的衍射峰, 表明玻璃的性质没有发生任何变化。当烧结温度超过 600 °C 后, 样品的 XRD 谱呈现出尖锐的衍射峰, 衍射峰强度随着温度的升高而增高, 表明基质玻璃发生了析晶, 且随着烧结温度的增加, 析晶程度增强。通过比对 JCPDF 卡片, 可以发现玻璃的衍射峰与 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ (JCPDF#79-1118) 的特征峰基本匹配, 因此判定析出的晶相为 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ 。与样品在高于 600 °C 的温度烧结后, 实物照片表现的失透现象, 以及透过率降低的规律相符合。

2.2 荧光玻璃涂层的结构与性能表征

2.2.1 XRD 分析 根据 Monte Carlo 模拟结果,

当层数达到 4 时, 得到了最佳的梯度折射率(GRIN)结构, 具体构成为折射率分别为 1.84、1.73、1.66 的基质玻璃, 加上折射率为 1.52 的基板玻璃, 记作 GRIN-1-3-6。另外制备了 3 种单折射率(SRIN)的荧光玻璃, 用来和 GRIN-1-3-6 样品进行对比, 单折射率结构分别是由 B-1、B-3、B-6 基质玻璃混合 YAG 制备得到浆料后, 印刷 3 层制备得到, 分别记作 SRIN-1-1-1、SRIN-3-3-3、SRIN-6-6-6, 确保了梯度折射率结构的荧光玻璃与单折射率结构的荧光玻璃涂层的厚度相同, 并进行低温共烧。

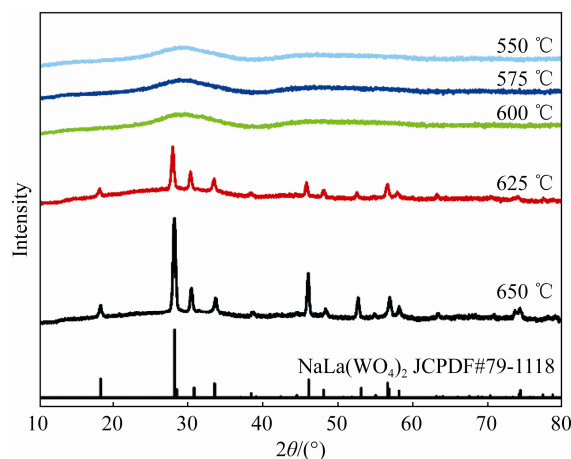


图 6 不同烧结温度下 B-6 的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of B-6 at different sintering temperatures

运用 X 射线衍射仪对制备的梯度折射率结构的荧光玻璃(GRIN-1-3-6)和单折射率结构的荧光玻璃(SRIN-1-1-1、SRIN-3-3-3、SRIN-6-6-6)进行物相分析, 测试结果如图 7 所示。

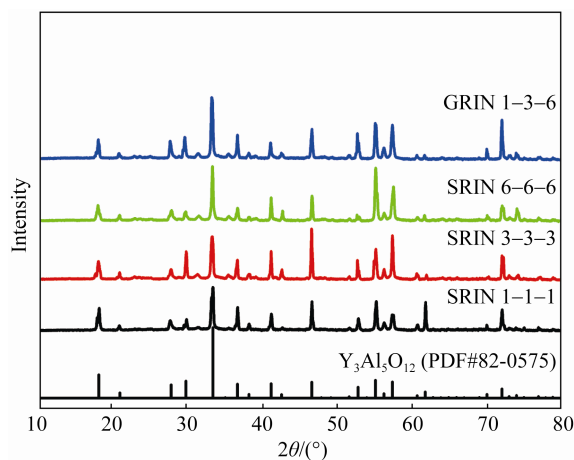


图 7 荧光玻璃的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of fluorescent glass

由图 7 可知, 无论是 GRIN-1-3-6 样品, 还是 SRIN-1-1-1、SRIN-3-3-3 和 SRIN-6-6-6 样品, 它们表现的衍射峰位置与 $Y_3Al_5O_{12}$ (PDF#82-0575) 的衍射峰位置基本相同, 并且没有出现其它的衍射杂峰。而 $Y_3Al_5O_{12}$ 为实验采用的黄色荧光粉的主要成分。由此分析得出, 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 共烧结的过程中, 作为荧光玻璃发光主体的荧光粉几乎没有受到基质玻璃的热腐蚀影响, 保持完整的晶体结构。此外, 硼锌硅基质玻璃粉末在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与荧光粉烧结的过程中, 保持良好的玻璃形态, 没有产生析晶的行为。

2.2.2 SEM 和 EDS 能谱分析 为了进一步分析单折射率结构和梯度折射率结构荧光玻璃涂层的形貌及其表面成分, 采用场发射扫描电镜和能谱仪对样品进行了测试, 样品的微观形貌如图 8a~图 8d 所示。在荧光玻璃表面扫描显微图中, 圆球状的颗粒为黄色荧光粉颗粒, 包覆在荧光粉周围的为硼锌硅基质玻璃。这表明硼锌硅基质玻璃粉末在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烧结温度下熔融充分, 具有较好的流动性, 对荧光粉颗粒具有良好的包覆性。但是, 图中仍有一些荧光粉颗粒没有被玻璃液完全包覆起来, 这是由于掺加的荧光粉量较多, 无法产生足够的玻璃液将所有的荧光粉包覆完整。由图 8e 的横截面显微图可知,

制备的荧光玻璃涂层(GRIN-1-3-6)的厚度大致为 $28\text{ }\mu\text{m}$ 。

同时对样品中的不同相做了成分分析, 判定其具体的组成元素。对图 8a~图 8d 中的球状颗粒进行能谱分析, 可以发现这 4 种荧光玻璃的成分相同, 都是由 Y、Al、O 构成, 与黄色荧光粉的特征元素相匹配。对图 8a 的②区域进行能谱分析, 发现其包含有 Zn、B、O、Si, 与选用的 B-1 玻璃粉末含有的成分相符合。对图 8b 的②区域进行能谱分析, 发现其除了包含与图 8a 相同的 Zn、B、O、Si 外, 还具有 La、W, 分别与选取的 B-3、B-6、B-1+B-3+B-6 玻璃粉末的特征元素相符合。通过成分分析可以得出, 所有的荧光玻璃粉内没有荧光粉和基质玻璃特征元素之外的其他相出现, 表明制备得到的荧光玻璃没有引入杂质。

2.2.3 荧光性能 将上述制备得到的 GRIN-1-3-6、SRIN-1-1-1、SRIN-3-3-3 和 SRIN-6-6-6 样品进行激发光谱和发射光谱分析, 探究梯度折射率结构对发光性能产生的影响。GRIN-1-3-6、SRIN-1-1-1、SRIN-3-3-3 和 SRIN-6-6-6 样品的荧光光谱如图 9 所示。从图 9a 的激发光谱可以看出, 在 340 nm 和 460 nm 波长处具有 2 个激发峰。显而易见, 340 nm

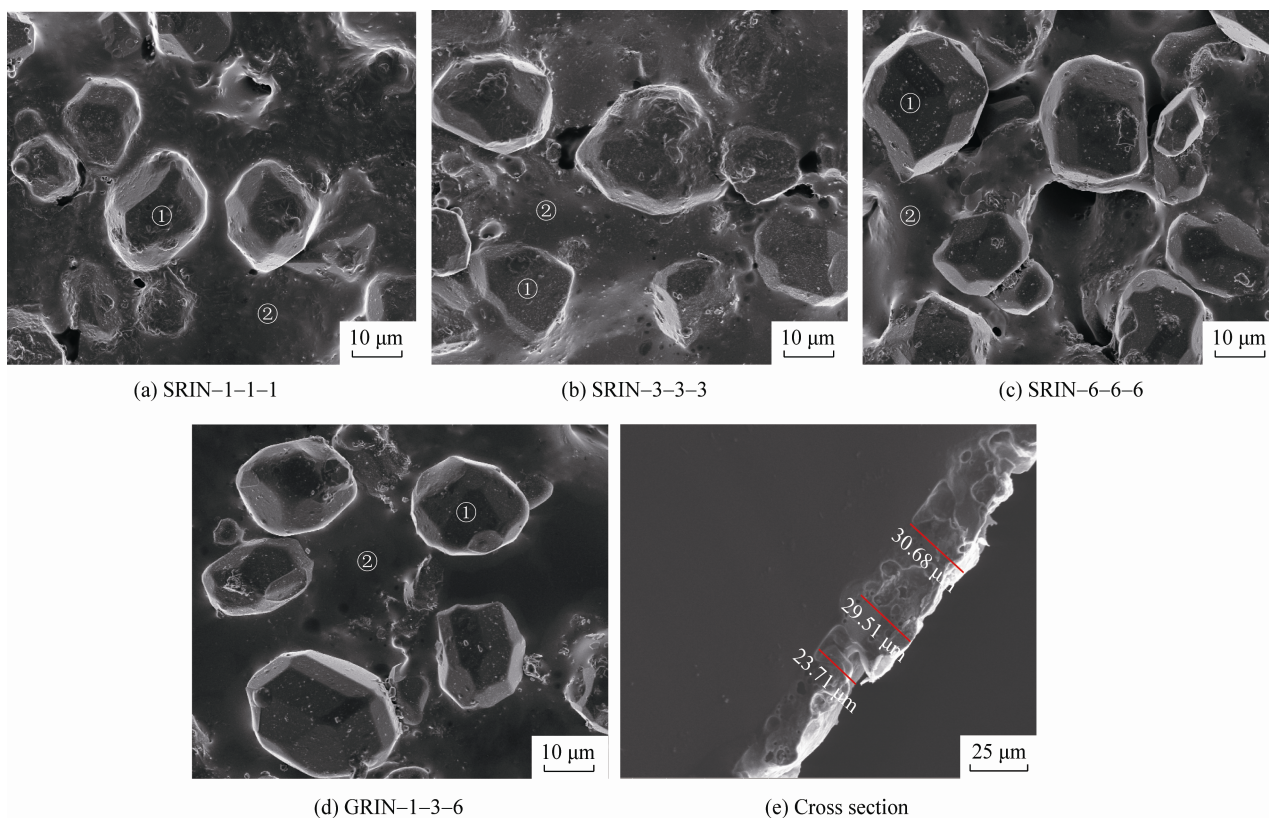


图 8 单一折射率和梯度折射率结构荧光玻璃的微观形貌

Fig. 8 Microscopic morphology of PiG with single refractive index and gradient refractive index structure

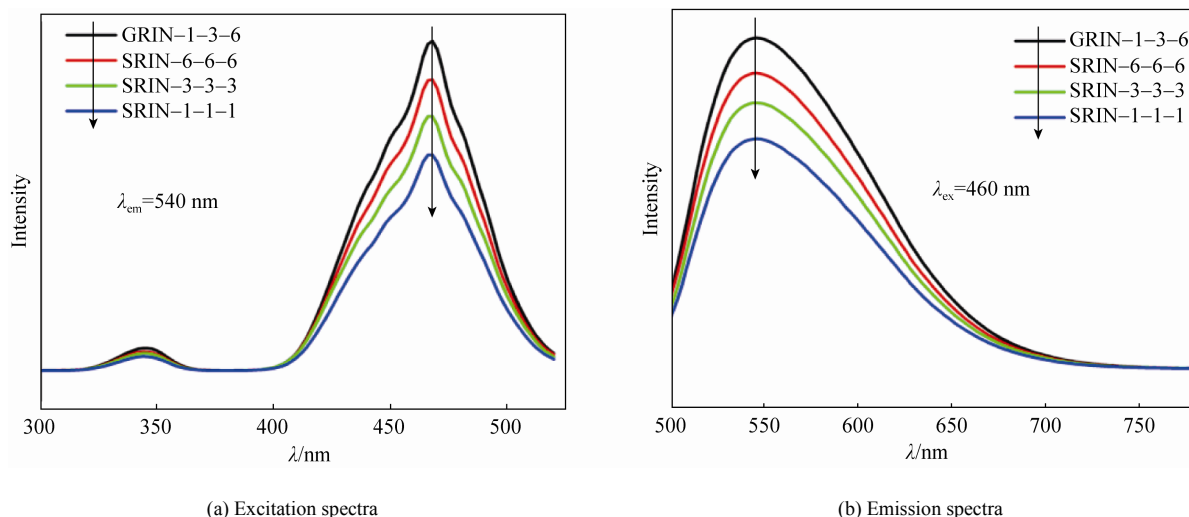


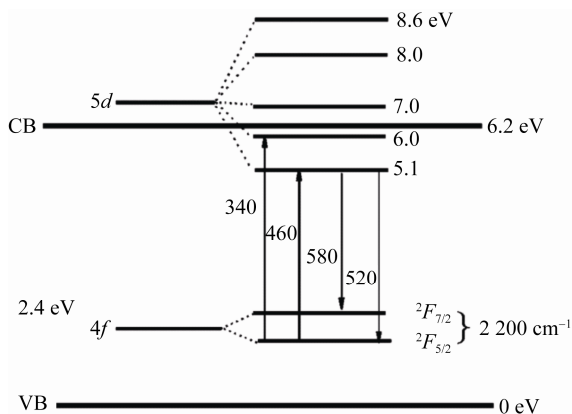
图9 单一折射率和梯度折射率结构荧光玻璃的荧光光谱

Fig. 9 Fluorescence spectra of PiG composite with single refractive index and gradient refractive index structure

波长处的激发峰对比 460 nm 波长处的激发峰,其强度要低的多。这是因为基质玻璃粉末在烧结后其透射率会明显的降低,更容易吸收能量较低的 460 nm 的蓝光。因此,460 nm 波长处为主激发峰,340 nm 处则为次激发峰。图 10 为 YAG:Ce³⁺中 Ce³⁺的能级图。由图 10 可知,Ce³⁺离子最外层能级为 5d,受晶体场影响被劈裂分为 5 个分离的能带,能量最高的能带比能量最低的能带大约高 15 000 cm⁻¹。能量最低的能带为 ²D_{3/2},其次为 ²D_{5/2}。而 4f 能级在自旋耦合的作用下被劈裂为两个能级,能量高的 ²F_{7/2} 比能量低的 ²F_{5/2} 能带高出 2 200 cm⁻¹。因此,Ce³⁺离子在 4f 向 5d 能级的跃迁,造成了在 340 nm(紫光)、460 nm(蓝光)波长处的激发峰。340 nm 处对应的跃迁具体表示为 4f(²F_{5/2})→5d(²D_{5/2});460 nm 处对应的跃迁具体表示为 4f(²F_{5/2})→5d(²D_{3/2})^[33–34]。由此可以看出,制备的荧光玻璃既能够被 LED 蓝光芯片激

发,也可以被 LED 紫外芯片激发,但是,应用到蓝光 LED 芯片封装材料,其电光转化效率更高。

GRIN-1-3-6、SRIN-1-1-1、SRIN-3-3-3 和 SRIN-6-6-6 样品在 460 nm(蓝光)波长光激发下的发射光谱如图 9b 所示。在发射光谱中表现出覆盖 500~650 nm 波长范围的发射峰。发射峰峰值对应于 540 nm(黄光)波长处。发射峰的产生是因为 Ce³⁺离子由 5d 向 4f 能级的宽带发射。当 Ce³⁺离子受到 460 nm 波长光的激发后,会产生低能态 4f 向高能态 5d 能级跃迁,由于电子处于高能态时并不稳定,会弛豫到 5d 能级能量最低的能带 ²D_{3/2}。电子会通过两种方式由 5d 能级 ²D_{3/2} 能带返回 4f 能级基态能带,分别是 5d(²D_{3/2})→4f(²F_{5/2})和 5d(²D_{3/2})→4f(²F_{7/2}),两种方式分别会发出 520 nm 和 580 nm 波长的光,而 540 nm 没有处于两者的中间,所以发射光谱表现为不对称宽带发射^[35–37]。通过图 9 可以发现 GRIN-1-3-6 样品的激发峰强度和发射峰强度明显高于单折射率结构的所有样品,这是由于 GRIN-1-3-6 样品减少了 LED 芯片-封装材料-空气界面间的折射率差值,进而减少光由于全反射和菲涅尔反射造成的光损耗,提高了白光 LED 器件的出光效率。同时,发现随着单折射率结构的荧光玻璃 SRIN-1-1-1 (n=1.66)、SRIN-3-3-3 (n=1.73)、SRIN-6-6-6 (n=1.84) 其折射率越接近荧光粉(n=1.83)的折射率,样品的激发峰强度和发射峰强度会逐渐升高,这是由于单折射率结构的荧光玻璃与荧光粉折射率匹配,会降低光的散射损失,进而提高了白光 LED 器件的激发峰强度和发射峰强度。这表明梯度折射率结构对比单

图10 YAG中Ce³⁺的能级图Fig. 10 Energy level diagram of Ce³⁺ in YAG

折射率结构,能够有效的减少光在单折射率结构的界面处的全反射与 Fresnel 反射,提高激发峰的强度和发射峰强度。

3 结论

1) 通过调整基质玻璃 La_2O_3 和 WO_3 的组分含量,玻璃转变温度由 $485\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加到 $531\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。热膨胀系数由 $58\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 增加到 $84\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。折射率由 1.66 增加到 1.84。当 La_2O_3 和 WO_3 含量均为 15% 时, 460 nm 处的折射率为 1.84,满足与黄色荧光粉折射率匹配的要求。并通过对比不同温度烧结结果,得出最佳烧结温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2) 通过 Monte Carlo 数值模拟得到了合适的梯度折射率结构,具体为折射率分别是 1.84、1.73、1.66 的基质玻璃,加上折射率为 1.52 基板玻璃所构成。在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结得到荧光玻璃,相较于其他样品其透过率好,其中黄色荧光粉呈圆球状,显示没有明显的侵蚀现象。

3) 梯度折射率结构的荧光玻璃(GRIN-1-3-6)对比单折射率结构的荧光玻璃(SRIN-1-1-1、SRIN-3-3-3、SRIN-6-6-6),能够有效提高荧光玻璃的发光强度。

参考文献:

- [1] H N. Epitaxial growth from the liquid state and its application to the fabrication of tunnel and laser diodes[J]. RCA Rev, 1963, 24(4): 603–615.
- [2] C M J. Tunnel diodes by vapor growth of Ge on Ge and on GaAs [Letter to the Editor][J]. IBM J Res Develop, 1960, 4(3): 280–282.
- [3] 杨舟, 卢安贤, 刘树江, 等. 梯度折射率玻璃的研究现状与进展[J]. 材料导报, 2005, 19(5): 17–19.
YANG Zhou, LU Anxian, LIU Shuijiang, et al. Mater Rev (in Chinese), 2005, 19(5): 17–19.
- [4] 霍军民, 李育林. 大尺寸轴向梯度折射率光学玻璃板的研制[J]. 光子学报, 2003, 32(10): 1278–1280.
HUO Junmin, LI Yulin. Acta Photon Sin (in Chinese), 2003, 32(10): 1278–1280.
- [5] 林世盛, 林航, 王元生. 低温共烧法制备荧光微晶玻璃研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(8): 1550–1558.
LIN Shisheng, LIN Hang, WANG Yuansheng. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(8): 1550–1558.
- [6] 吕文生, 周世, 杜新民, 等. 溶胶凝胶法制备 K_2O - PbO - B_2O_3 - SiO_2 系统梯度折射率材料[J]. 玻璃与搪瓷, 1995, 23(2): 1–5.
LV Wensheng, ZHOU Shi, DU Xinmin, et al. Glass Enamel (in Chinese), 1995, 23(2): 1–5.
- [7] 孙雨南. 硼酸盐梯度折射率玻璃[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(5): 427–433.
SUN Yunan. J Chin Ceram Soc, 1994, 22(5): 427–433.
- [8] 刘泽, 李永祥, 吴冲若. 采用溶胶-凝胶法制备梯度光学功能材料[J]. 东南大学学报, 1998, 28(2): 23–27.
LIU Ze, LI Yongxiang, WU Chongruo. J Southeast Univ (in Chinese), 1998, 28(2): 23–27.
- [9] 许旭佳. 白光 LED 封装用高折射率荧光玻璃制备及其显色性能调控[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
XU Xujia. High refractive index phosphor-in-glass for white LED packaging and the control of color rendering properties (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [10] IQBAL F, KIM S, YIE H, et al. Effect of alkali metal oxides on reliability and degradation of phosphor-in-glass encapsulants for white LEDs[J]. Ceram Int, 2016, 42(8): 10393–10398.
- [11] 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.
- [12] 卓永. 白光 LED 封装用磷铈系梯度折射率荧光玻璃制备及其出光性能[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
ZHUO Yong. Preparation and luminous properties of phosphor-in-glass with gradient refractive index for white LED packaging (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [13] LI H, WANG P, ZHUO Y, et al. Mapping the glass forming region and making their phosphor-in-glass for application in W-LEDs packaging[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(9): 5056–5066.
- [14] 赵二龙. 基于梯度折射率与多层结构改善 LED 光引擎光提取效率与色温均匀性的光学组件封装[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
ZHAO Erlong. The optical module encapsulation based on the gradient refractive index and multilayer structure with improved light extraction efficiency and color temperature uniformity of LED (in Chinese, dissertation). Hefei: Hefei University of Technology, 2016.
- [15] RENYONG Y, SHANGZHONG J, PEI L, et al. Monte carlo simulation on LED graded-refractive-index multilayer encapsulation structure[J]. Semiconductor Photonics and Technology, 2010, 16(2/3).
- [16] 许旭佳. 白光 LED 封装用高折射率荧光玻璃制备及其显色性能调控[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
XU Xujia. High refractive index phosphor-in-glass for white LED packaging and the control of color rendering properties (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [17] ZHANG X, SI S, YU J, et al. Improving the luminous efficacy and resistance to blue laser irradiation of phosphor-in-glass based solid state laser lighting through employing dual-functional sapphire plate[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(2): 354–361.
- [18] DENG J, LI W, ZHANG H, et al. Eu^{3+} -doped phosphor-in-glass: a route toward tunable multicolor materials for near-UV high-power warm-white LEDs[J]. Adv Opt Mater, 2017, 5(3).
- [19] KIM E, UNITHRATTIL S, SOHN I S, 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.
- [20] 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.
- [21] LEE H, PARK H-A, KIM H-J, et al. Viscous flow behavior of $(90-x)SiO_2-xNa_2O-10RO$ ($x=15-40$) glasses with low sintering temperature[J]. J Korean Ceram Soc, 2019, 56(2): 167–172.
- [22] 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 Interfaces, 2018, 10(17): 14930–14940.
- [23] PARK Y J, KIM S W, KIM C J, et al. Development of beta-SiAlON: Eu^{2+} phosphor in glass for high-power LED- and

- LD-based lighting systems using original BaO-B₂O₃-ZnO-SiO₂ (BBZS) composition glass[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 794: 94–100.
- [24] 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.
- [25] NIKONOROV N V, KOLOBKOVA E V, ASEEV V A, et al. Inorganic phosphors in lead-silicate glass for white LEDs[J]. *Opt Spectroscopy*, 2016, 121(3): 379–383.
- [26] 王冕堂, 程金树. 稀土掺杂对硅酸盐玻璃粘度及热膨胀性能影响[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(22): 72–75.
WANG Mitang, CHENG Jinshu. *J Wuhan Univ Technol (in Chinese)*, 2010, 32(22): 72–75.
- [27] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides[J]. *J Appl Phys*, 1993, 73(1): 348–366.
- [28] DIMITROV V, KOMATSU T. Correlation among electronegativity, cation polarizability, optical basicity and single bond strength of simple oxides[J]. *J Solid State Chem*, 2012, 196: 574–578.
- [29] DIMITROV V, SAKKA S. Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides[J]. *J Appl Phys*, 1996, 79(3): 1736–1740.
- [30] YANG J, LI J, LU P. Understanding the structure, thermal, and optical properties in Al₂O₃-incorporated La₂O₃-TiO₂-Nb₂O₅ glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(6): 2539–2551.
- [31] INOUE H, WATANABE Y, MASUNO A, et al. Effect of substituting Al₂O₃ and ZrO₂ on thermal and optical properties of high refractive index La₂O₃-TiO₂ glass system prepared by containerless processing[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(12): 1853–1857.
- [32] MAO Z, WANG C, ZHENG X, et al. Optical properties, thermal stability, and forming region of high refractive index La₂O₃-TiO₂-Nb₂O₅ glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(4): 1500–1507.
- [33] ZHANG L, LU Z, ZHU J, et al. Citrate sol-gel combustion preparation and photoluminescence properties of YAG:Ce phosphors[J]. *J Rare Earths*, 2012, 30(4): 289–296.
- [34] WU H, LU T, WEI N, et al. Photoluminescence enhancement of YAG:Ce nanophosphors with SiO₂ additions[J]. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2015, 26(4): 2451–2456.
- [35] JI E K, SONG Y H, LEE M J, et al. Thermally stable phosphor-in-glass for enhancement of characteristic in high power LED applications[J]. *Mater Lett*, 2015, 157: 89–92.
- [36] JEONG H, HUH C, LIM T Y, et al. Effect of glass composition on the luminescence characteristics of color conversion glasses in BaO-ZnO-B₂O₃-SiO₂ glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2015, 423: 25–29.
- [37] JI H, CHO Y, WANG L, et al. Phase formation of (Y,Ce)₂BaAl₄SiO₁₂ yellow microcrystal-glass phosphor for blue LED pumped white lighting[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(8): 6425–6429.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



李宏, 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室研究员, 博士研究生导师。现任中国硅酸盐学会特种玻璃专业委员会理事、中国稀土学会光电材料与器件专委会理事、湖北硅酸盐学会理事。主要从事特种玻璃、节能玻璃、光电子材料及应用的教学与科研工作。在新型荧光功能玻璃及其大功率白光LED、微晶玻璃、节能中空玻璃、真空玻璃用封装材料与技术等方面进行过深入、系统的研究。获得授权发明专利 21 项; 发表国内外相关学术论文 110 余篇; 主编《新型特种玻璃》1 部, 作为第二编著出版《微晶玻璃》1 部, 并参编《无机非金属材料工学》的编写工作。