

引用格式: 王桂录, 郑喜贵, 朱永刚, 等. 固态照明用荧光玻璃制备方法的研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 43(3): 260-274.
WANG G L, ZHENG X G, ZHU Y G, *et al.* Research Progress in Preparation of Fluorescent Glass for Solid-State Lighting[J]. Materials China, 2025, 43(3): 260-274.

固态照明用荧光玻璃制备方法的研究进展

王桂录^{1,2}, 郑喜贵^{1,2}, 朱永刚^{1,2}, 李星灿³,
邵晨阳³, 马跃龙^{3,4}

(1. 郑州科技学院机械工程学院, 河南 郑州 450064)

(2. 郑州科技学院 河南省数字化智能装备工程研究中心, 河南 郑州 450064)

(3. 河南工业大学机电工程学院, 河南 郑州 450001)

(4. 嵩山实验室, 河南 郑州 450046)

摘要: 固态照明因高效、节能、环保等优势而广泛应用于室内外照明、装饰照明、汽车照明、农业照明、投影显示等领域。然而, 高功率和高品质的固态照明技术对荧光转换材料的服役稳定性提出了更高的要求。荧光玻璃以其制备工艺简单、成本低、发光稳定等优势应运而生。综述了固态照明用荧光玻璃制备方法的最新研究进展, 系统地总结了荧光玻璃的一步混合烧结、两步混合烧结、衬底成型两步烧结、火花等离子烧结、微波烧结、焦耳加热、感应加热和激光烧结等制备方法, 分析了不同制备方法的技术难点、光谱调控策略和器件化应用。最后, 讨论了荧光玻璃制备方法、功能结构设计和器件封装等面临的问题, 展望了固态照明用荧光玻璃制备方法的研究趋势。

关键词: 荧光玻璃; 制备方法; 发光品质; 固态照明; 光谱调控

中图分类号: TQ171.73⁺4 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2025)03-0260-15

Research Progress in Preparation of Fluorescent Glass for Solid-State Lighting

WANG Guilu^{1,2}, ZHENG Xigui^{1,2}, ZHU Yonggang^{1,2}, LI Xingcan³,
SHAO Chenyang³, MA Yue-long^{3,4}

(1. Department of Mechanical Engineering, Zhengzhou University of Science and Technology, Zhengzhou 450064, China)

(2. Henan Digital Intelligent Equipment Engineering Research Center, Zhengzhou University of Science and Technology, Zhengzhou 450064, China)

(3. School of Mechanical and Electrical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

(4. Songshan Laboratory, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: Solid-state lighting is widely utilized in various fields such as indoor and outdoor lighting, decorative lighting, automotive lighting, agricultural lighting, projection display and more due to its advantages of high efficiency, energy conservation, and environmental protection. However, high power and exceptional quality solid-state lighting technology put forward higher requirements for the service stability of fluorescent conversion materials. Fluorescent glass has emerged with its advantages of simple preparation process, low cost, and stable luminescence. Herein, the latest research progress in the

preparation of fluorescent glass for solid-state lighting is reviewed. The preparation methods of fluorescent glass including one-step mixed sintering, two-step mixed sintering, two-step substrate forming sintering, spark plasma sintering, microwave sintering, Joule heating, induction heating and laser sintering are systematically summarized. The technical difficulties, spectral regulation strategy and device application of different preparation methods are analyzed. Finally, the problems of fluorescent glass preparation, functional structure design and device packaging are

收稿日期: 2023-05-31 修回日期: 2023-07-13

基金项目: 河南省重点研发与推广专项(222102210023, 232102211074); 博士后科研启动基金项目(21450033); 嵩山实验室预研项目(YJC072022020)

第一作者: 王桂录, 男, 1981年生, 副教授, 硕士生导师

通讯作者: 马跃龙, 男, 1988年生, 副教授, 硕士生导师,
Email: uhgdmyl@haut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202305026

discussed, and the research trend of fluorescent glass preparation for solid-state lighting is prospected.

Key words: fluorescent glass; preparation method; light quality; solid-state lighting; spectral regulation

1 前言

固态照明是使用半导体芯片作为发光材料,利用电致发光的全新照明技术,具有节能、环保、能耗低、使用寿命长、亮度高等优势,广泛应用于室内外照明、装饰照明、汽车照明、农业照明、投影显示等领域^[1-3]。特别地,奥迪、宝马等汽车品牌使用激光大灯作为前照大灯,可以将光线带到 600 m 以外的区域^[4, 5]。固态照明器件内部光路是将发光二极管(light emitting diode, LED)或激光二极管(laser diode, LD)激发源发出的蓝光与 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce³⁺) 荧光材料发出的黄光混合而得到白光^[6-9]。传统的荧光材料是“荧光粉和硅树脂混合”(phosphor-in-silicone, PiS),封装时直接涂覆在激发源上面。然而,在高功率 LED/LD 的激发下, PiS 极易产生热量积累,导致色度漂移和发光品质降低^[10, 11]。因此,开发热稳定性和发光品质优异的荧光转换材料迫在眉睫。

近年来,单晶^[12, 13]、荧光陶瓷^[14, 15]、块体荧光玻璃(bulk phosphor-in-glass, BPIG)^[16, 17]和荧光玻璃薄膜(phosphor-in-glass films, PiFs)^[18, 19]作为 PiS 的潜在替代品被广泛研究,并取得了显著的成果。单晶具有优异的耐候性和高的内量子效率(internal quantum efficiency, IQE),但缺乏光散射中心,荧光提取效率低、颜色均匀性较差。荧光陶瓷具有丰富的宏/微观结构可调性、优异的发光稳定性和物理化学性能,但制备工艺复杂、制备成本昂贵。相比之下, BPIG 和 PiFs 具有制备工艺简单、成本低、发光性能易于调节等特点。不同的是, BPIG 需要结合实际应用进行切割和抛光。YAG:Ce³⁺单晶、荧光陶瓷、BPIG、PiFs 的性能对比如表 1 所示^[20-27]。通过对荧光玻璃的厚度、烧结温度、玻璃粉/荧光粉类型和含量

等的调控,可以实现高热稳定性、高量子效率和高品质固态照明。因此,探索荧光玻璃的制备方法是玻璃基固态照明器件应用的重要环节。

根据加热方式的不同,固态照明用荧光玻璃的制备方法可分为传统烧结法和新型烧结法。传统烧结法包括一步混合烧结、两步混合烧结、衬底成型两步烧结,其加热方式较为简单。不同的是,一步混合烧结是直接将荧光粉和基质玻璃的原料混合均匀后加热;两步混合烧结是将基质玻璃的各种原料按一定比例混合均匀后加热、冷却、研磨成玻璃粉,再与荧光粉混合均匀后加热;衬底成型两步烧结是将荧光粉和玻璃粉涂覆在衬底(蓝宝石、铝、陶瓷等)上以后再加热。新型烧结法包括火花等离子烧结、微波烧结、焦耳加热、感应加热和激光烧结等,与传统烧结法相比,其效率较高,但是加热条件较为苛刻。Kistankina 等^[28]采用两步混合烧结在 550 °C 下制备了 YAG:Ce³⁺-BPIG,样品的均匀性随着 YAG:Ce³⁺质量比的降低而改善。Ahn 等^[29]采用衬底成型两步烧结工艺,在 550 °C 下制备了 YAG:Ce³⁺/CASN:Eu²⁺-PiFs,获得的显色指数(color rendering index, CRI)为 89,相关色温(correlated color temperature, CCT)为 3497 K。Orozco^[30]采用两步混合烧结在 850 °C 下制备了 YAG:Ce³⁺-BPIG,在该荧光玻璃表面覆盖掺杂 3%(物质的量分数)Eu³⁺的硝酸盐玻璃后, CRI 提高 13.89%, CCT 降低 74.16%。德国欧司朗光电半导体公司^[31]采用衬底成型烧结技术制备了一种包含两种玻璃组分的荧光玻璃,其中,软化温度高的玻璃作为透明填充料,软化温度低的玻璃作为粘接剂。日本电器硝子子公司^[32]采用一步混合烧结技术制备了主表面粗糙度 Ra 为 0.05 μm 的荧光玻璃,减少了光散射的发生。美国费罗公司^[33]采用衬底成型烧结技

表 1 YAG:Ce³⁺单晶、陶瓷、块体荧光玻璃和荧光玻璃薄膜的性能对比

Table 1 Comparison of properties between YAG:Ce³⁺ single crystal, ceramic, bulk phosphor-in-glass and phosphor-in-glass films

Excitation mode	Material	CRI	CCT/K	LE/(lm·W ⁻¹)	Thickness	Ref.
LED	YAG:Ce ³⁺ single-crystal	67.5	6225	141.47	1.2 mm	[20]
LD		65	4948	274	0.9 mm	[21]
LED	YAG:Ce ³⁺ ceramic	72	6469	109	1.0 mm	[22]
LD		59	4712	109	0.3 mm	[23]
LED	YAG:Ce ³⁺ BPIG	70	6674	124	0.4 mm	[24]
LD		94	—	223	1.0 mm	[25]
LED	YAG:Ce ³⁺ PiFs	70	5796	108.8	88 μm	[26]
LD		74	6504	210	55 μm	[27]

Notes: CRI: color rendering index, CCT: correlated color temperature, LE: luminous efficiency, LED: light emitting diode, LD: laser diode.

术制备了一种三明治结构的荧光玻璃, 荧光玻璃夹在两个玻璃层中间, 在玻璃基质/荧光粉界面处反射光以与入射光线不同的角度发散, 进而使更多的光被荧光粉颗粒所吸收。由此可见, 各种制备方法的技术差异较大, 所制备的荧光玻璃的光学特性也各有特色。为满足高品质固态照明的应用需求, 亟需对固态照明用荧光玻璃的制备方法进行归纳、总结和评述, 从而促进固态照明用荧光玻璃制备技术的发展。

本文综述了荧光玻璃的一步混合烧结、两步混合烧结、衬底成型两步烧结、火花等离子烧结、微波烧结、焦耳加热、感应加热和激光烧结等制备方法的最新研究进展(不同制备方法之间的对比如表 2 所示)^[34-44], 分析了不同制备方法的技术难点及其对荧光玻璃光学性能的提升效果。最后, 对固态照明用荧光玻璃制备方法的研究趋势进行了展望。

表 2 荧光玻璃不同制备方法对比
Table 2 Comparison of different preparation methods for fluorescent glass

Preparation method	Glass matrix	Adjust parameters and optimum values	Temperature/℃	Heating time	IQE/%	EQE/%	CRI	CCT/K	LE/(lm·W ⁻¹)	CIE	Thickness	Ref.
One-step mixed sintering	40SnF ₂ -30SnO-30P ₂ O ₅	Concentration of each phosphor (0.3wt% Sr _x Ca _{1-x} AlSiN ₃ : Eu ²⁺ , 0.7wt% LuAG: Ce ³⁺)	350	15 min	—	—	95	5585	—	(0.3304, 0.3691)	—	[34]
Two-step mixed sintering	44SiO ₂ -28B ₂ O ₃ -14Na ₂ CO ₃ -14CaO	Particle size of the glass powder (50 μm) and sintering temperature (900 °C)	900	15 min	93.1	59.3	58.9	4670	240	(0.3606, 0.397)	1.4 mm	[35]
Two-step substrate forming sintering	26B ₂ O ₃ -35ZnO-12SiO ₂ -10La ₂ O ₃ -11WO ₃ -6Li ₂ O	Weight ratio of phosphor to glass powders (2:3), temperatures (640 °C) and holding times (40 min)	640	40 min	91	—	93	6937	120	(0.307, 0.319)	143 μm	[36]
Two-step substrate forming sintering	30SnF ₂ -40SnO-30P ₂ O ₅	Thickness of the PiFs (79 μm) and the ratio of K ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺ to glass	225	10 min	—	—	81.4	3379	93	(0.401, 0.389)	79 μm	[37]
Two-step substrate forming sintering	(10~30)Sb ₂ O ₃ -(10~30)B ₂ O ₃ -(5~30)TeO ₂ -(10~25)ZnO-(5~20)Na ₂ O-(0~10)La ₂ O ₃ -(0~10)BaO	Stacking order (YAG: Ce ³⁺ BPIG adjacent to the chip) and concentration of CaAlSiN ₃ : Eu ²⁺ (40wt%)	540~690	10~80 min	—	—	77.3	3346	93.9	(0.4183, 0.4049)	820 μm	[38]
One-step mixed sintering	25SiO ₂ -25B ₂ O ₃ -30ZnO-5Al ₂ O ₃ -15K ₂ O	Type of the PiG (4-quadrant)	600	30 min	—	—	87.3	3651	7.27	(0.375, 0.375)	1.0 mm	[39]
Spark plasma sintering	B ₂ O ₃ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Al content in the thermally graded layer -75vol%	550	1 min	—	—	—	5222	—	(0.3402, 0.3688)	5.5 mm	[40]
Microwave irradiation	Soda-lime silica glass	Phosphor content (3wt%) and microwave irradiation energy (651 kJ)	—	—	43	29.3	69	—	—	(0.3016, 0.3098)	1 mm	[41]
Joule heating	—	Incident current of the power supplement (22.5 A)	—	20 s	—	—	—	—	164.24	—	1.5 mm	[42]
Induction heating	B ₂ O ₃ -SiO ₂ -ZnO	Induction time (30 s)	—	—	—	—	—	5290	75.3	(0.3387, 0.3757)	0.5 mm	[43]
CO ₂ laser heating	57.2TeO ₂ -7.2B ₂ O ₃ -12.2BaO-16.2Na ₂ O-3.2Al ₂ O ₃ -4Eu ₂ O ₃	Exposure time (30 s) and concentration of SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ (15wt%)	—	30 s	—	—	88	4999	—	(0.3466, 0.3652)	—	[44]

Notes: IQE: internal quantum efficiency, EQE: external quantum efficiency, CRI: color rendering index, CCT: correlated color temperature, LE: luminous efficiency, CIE: commission Internationale de l'Eclairage.

2 传统烧结法

2.1 一步混合烧结

一步混合烧结法是直接将玻璃基质的各种原料与荧光粉混合均匀后低温烧结, 经退火处理后获得荧光玻璃的方法。

2021年, Yang等^[25]将 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃粉分别与 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$)/ $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 混合, 在 850°C 下烧结15 min制备了BPIG。基于散热技术的 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ -BPIG饱和功率密度由 1.67 增加到 $4.86\text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$, 发光效率(luminous efficiency, LE)由 182.6 增加到 $223\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。在 450 nm LD激发下, $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ -BPIG获得的CRI为94, 高于 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ -BPIG的CRI(92)。由于所选玻璃组分优异的耐受性, 该制备方法在未采用高热导率衬底的情况下解决了 $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 的氧化、腐蚀和分解问题。李德胜课题组^[45]将 $40\text{SnF}_2-30\text{SnO}-30\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃粉与 0.7% (质量分数, 下同) $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ (SSON:

Eu^{2+})和 0.3% $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 混合, 在 350°C 下烧结15 min、 100°C 下退火2 h制备了全可见光谱发射BPIG, 该BPIG在 370 nm 近紫外光LED激发下, 获得的CRI为91、CCT为 4993 K 、CIE为 $(0.3410, 0.3661)$, 如图1所示。随后, 该课题组^[46]利用常压/高压下合成的 $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 制备了 $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ -BPIG, 在 385 nm 近紫外光LED激发下, 常压BPIG的发射强度比高压BPIG的提高35%, 发射峰红移9 nm。接着, 该课题组^[34]又利用 0.7% $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ 和 0.3% $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (SCASN: Eu^{2+})制备了SCASN: $\text{Eu}^{2+}/\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ -BPIG, 该BPIG在 365 nm 近紫外光LED激发下, 获得的CRI为95、CCT为 5585 K 、CIE为 $(0.3304, 0.3691)$; 在 450 nm LED激发下, 获得的CRI为93; 在 450 nm LD激发下, 获得的CRI为92、CCT为 3617 K 、CIE为 $(0.3853, 0.3483)$ 。研究证实, CaAlSiN_3 晶体在高压制备条件下生长良好, 可形成均匀的棱镜形态, 而在常压条件下会导致 CaAlSiN_3 晶体不完全生长, 缩短常压荧光粉的发光寿命。调整激发波长, 可以获得不同颜色的发射光、从而扩展BPIG的应用范围。

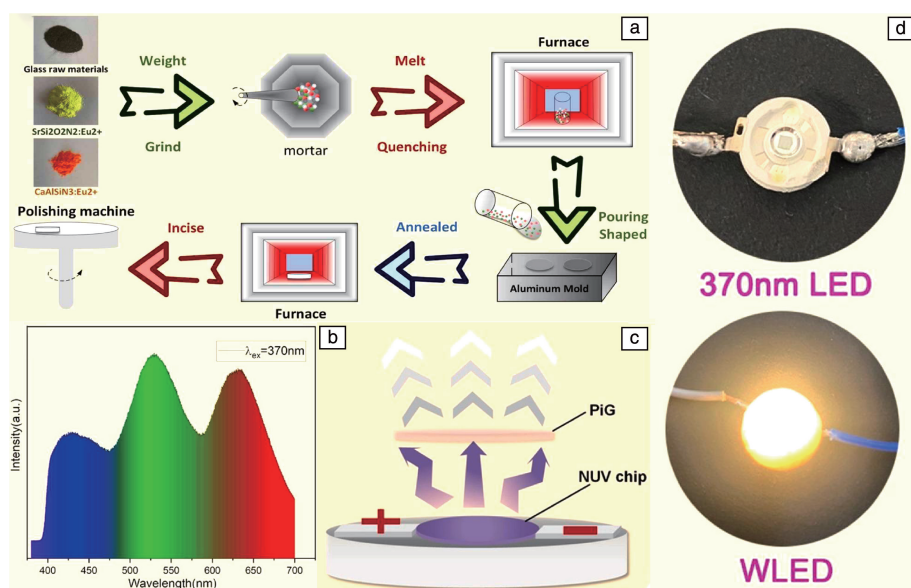


图1 块体荧光玻璃(BPIG)制造工艺示意图(a), 掺杂 0.3% 的 $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 和掺杂 0.7% 的 $\text{SSON}:\text{Eu}^{2+}$ 的BPIG在 370 nm 激发下的光致发光光谱(b), 白光发光二极管(WLED)组装模型(c), WLED器件在日光(上)和 370 nm LED激发下(下)的照片(d)^[45]

Fig. 1 Schematic diagram of the fabrication processes of bulk phosphor-in-glass (BPIG) (a), the photoluminescence spectra under 370 nm excitation for BPIG doped with $0.3\text{wt}\%$ $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ and $0.7\text{wt}\%$ $\text{SSON}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors (b), assembled white light emitting diode (WLED) model (c), the pictures of WLED device assembled under daylight (up) and 370 nm LED excitation (down) (d)^[45]

2022年, Wang等^[47]将 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃粉与 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 在 1030°C 下加热15 min制备了 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ -BPIG, 在 460 nm LD激发下, 获得的IQE为84.8%, 饱和功率密度为 $3.15\text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$, 光通量(luminous flux, LF)为 517.83 lm , LE为 $209.14\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$, 热导率为 $2.0\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。研究表明, 增加玻璃基质中

SiO_2 的含量, 可以提高玻璃的化学稳定性和热稳定性, 减少外界环境对荧光粉的腐蚀。 Na^+ 和 Ca^{2+} 的加入有助于降低玻璃熔点, Al^{3+} 的引入可使玻璃的网络框架结合牢固紧密。

综上所述, 一步混合烧结法具有工艺流程少、操作简单和工艺稳定等优势。然而, 对于高熔点玻璃基质,

经过高温烧结, 作为荧光粉活化剂的二价稀土离子将被氧化为三价, 致使荧光玻璃的光学性能严重降低。

2.2 两步混合烧结

两步混合烧结法, 是将玻璃基质的各种原料首先在高温下烧结并研磨成玻璃粉, 然后与荧光粉混合后进行二次低温烧结获得荧光玻璃的方法。

2020 年, Salazar-Valenzuela 等^[48]将回收自饮料瓶(玻璃瓶)的钠钙玻璃粉与 YAG:Ce³⁺ 分别在 800 和 900 °C 下烧结 30 min 制备了 YAG:Ce³⁺-BPIG。随着 YAG:Ce³⁺ 含量的增加, 两个温度系列 BPIG 的 CIE 均向黄绿色区域移动、CCT 值下降。特别地, 与 800 °C 下制备的样品相比, 900 °C 下制备的 2.5% YAG:Ce³⁺-BPIG 样品表现出更强的荧光发射性能。该研究与文献[49]均是利用废旧玻璃制备 BPIG, 减少了原料消耗, 拓宽了废旧玻璃的回收途径。Kwon 等^[50]将 SnO-ZnO-Al₂O₃-P₂O₅ 玻璃粉和 25% CASN:Eu²⁺用 ZrO₂ 珠研磨 48 h, 在 20 MPa 下单轴挤压 3 min 后在 380 °C 下烧结 1 h 制备了 BPIG (图 2), 该 BPIG 在 450 nm LD 激发下, 635 nm 处的半高宽为 74.5 nm, 光致发光量子产率为 92.8%, CCT 为 4589 K, CIE 为 (0.66005, 0.30930)。Shih 等^[51]针对高

温 (~700 °C) 烧结导致玻璃与 CASN:Eu²⁺ 之间相互扩散而产生模糊区域的问题, 将 B₂O₃-Sb₂O₃-SiO₂-Ta₂O₅ 玻璃粉、LuAG:Ce³⁺、CASN:Eu²⁺ 在 620 °C 下烧结 30 min 制备了 LuAG:Ce³⁺/CASN:Eu²⁺-BPIG, 该 BPIG 在 450 nm LED 激发下, 获得的 CRI 为 94、LE 为 60 lm·W⁻¹、CIE 为 (0.334, 0.340), 在 200 °C 下老化 1008 h, LE 损失 0.17%。随后, 该课题组^[52]采用湿式冷等静压技术在 250 MPa 下压制 15 min 并烧结制备了直径为 2 in. 的 15 LuAG:Ce³⁺(光谱峰值为 518 nm)/CASN:Eu²⁺(光谱峰值为 650 nm) BPIG, 该 BPIG 在 1000 mA@450 nm LED 激发下, 获得的 CRI 为 97, CCT 为 2100~7600 K。同时, 该课题组^[53]又利用光谱峰值为 540 nm 的 LuAG:Ce³⁺ 替代光谱峰值为 518 nm 的 LuAG:Ce³⁺, 制备了 LuAG:Ce³⁺/CASN:Eu²⁺-BPIG, 该 BPIG 在 450 nm LED 激发下, 获得的 LE 为 63 lm·W⁻¹、CRI 为 96。湿式冷等静压技术降低了 BPIG 的孔隙率, 提高了大尺寸 BPIG 光学性能的均匀性。掺杂吸收和发射波长相近的荧光粉, 可以减少荧光粉之间的重吸收。在 BPIG 两侧沉积增透膜, 能够有效提高玻璃基质的透光率、减少菲涅耳反射损失和提升 LE。

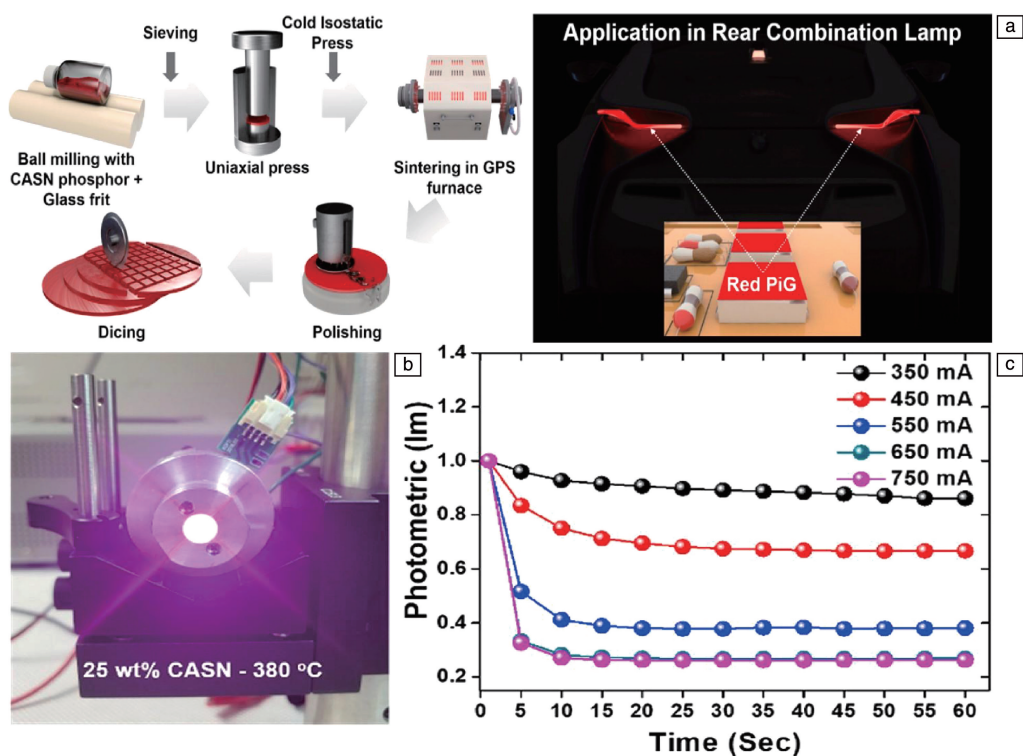


图 2 红色块体荧光玻璃 (RBPIG) 的制造工艺示意图及其在车尾组合灯中的应用 (a), 质量分数为 25% 的 RBPIG 的激光二极管模块的实际照片 (b) 以及在 350~750 mA 范围内运行 1 min 的光度特性 (c)^[50]

Fig. 2 Schematic of manufacturing process of red bulk phosphor-in-glass (RBPIG) and its application in rear combination lamp (a), actual image (b) and photometric characteristics with current ranging from 350 to 750 mA at 1 min runtime (c) of laser diode module with 25wt% RBPIG^[50]

2021年, Muniz等^[54]将 $50\text{SiO}_2\text{-}29\text{Na}_2\text{O-}7.5\text{CaF}_2\text{-}12.5\text{CaO-}1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{Eu}_2\text{O}_3$ 玻璃前体在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热2 h、 $440\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火6 h制备的 Eu^{3+} 掺杂钠钙硅酸盐玻璃粉(sodium calcium silicate, SCS), 与通过溶胶-凝胶法自制的 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 均匀混合后在 150 MPa 下单轴压制1 h制备了 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-BPIG}$ 。当 408 nm LED的透射光与 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-BPIG}$ 的发射光强度比为20时, 10% $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/90\%$ SCS样品获得的CIE为(0.345, 0.314)、CCT为4800 K, 20% $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/80\%$ SCS样品获得的CIE为(0.349, 0.350)、CCT为4800 K。You等^[55]将合成的宽带近红外荧光粉 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$ (BAM: Cr^{3+})及玻璃粉在 15 MPa 下压制成型, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结30 min制备了直径为 10 mm 、厚度为 0.5 mm 的BAM: $\text{Cr}^{3+}\text{-BPIG}$, 该BPIG在 100 mW LD泵浦下, 实现了 3.4 mW 的近红外光输出。

2022年, Bao等^[35]将 $44\text{SiO}_2\text{-}28\text{B}_2\text{O}_3\text{-}14\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}14\text{CaO}$ 玻璃粉与60% $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结15 min制备了 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-BPIG}$, 该BPIG在 $2.18\text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$ @ 450 nm LD激发下, 获得的LE为 $240\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。进一步地, 将玻璃粉、60% $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 与有机溶剂印刷在蓝宝石衬底上制备了 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-PiFs}$ 。该PiFs在 $8\text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$

@ 450 nm LD激发下, 获得的LE为 $251.5\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$, 如图3所示。研究表明, 采用低温烧结工艺能够显著降低对荧光粉的腐蚀程度, 但该工艺会引发玻璃基质变黑, 从而导致 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-BPIG}$ 的发光性能出现明显下降。较高温度下荧光粉的晶格略有膨胀, 导致导带长度增加。玻璃粒径过小将导致它与荧光粉反应的比表面积增大, 粒径过大将导致孔隙增大。因此, 皆难以形成均匀的玻璃系统。

2023年, Choi等^[49]在分析主要成分、玻璃化转变温度、透光率的基础上, 将 D_{50} 为 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃粉(废旧玻璃颗粒与30个 ZrO_2 陶瓷球一起研磨, 主要成分为Si, Ca, Na, O和K, 在 320 nm 以上的整个波长范围内透光率为85%)分别与 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_{n-1.5x}\text{Si}_{12-m-n}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ ($\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$)在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结1 h制备了BPIG(图4), 在 350 mA LED激发下, $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-BPIG}$ 获得的CRI为65、LF为 117 lm 、CIE为(0.3079, 0.3159); $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON-BPIG}$ 获得的LF为 73 lm 、CIE为(0.5613, 0.4203)。

综上所述, 两步混合烧结虽然可以避免二价稀土离子被氧化的缺点, 但其工艺流程长、操作较为复杂。此外, 混合烧结单一荧光粉和玻璃基质获得的荧光玻璃CRI偏低, 研究者采用多种类型荧光粉和玻璃基质混合烧结的方式提高CRI。但是, 红色荧光粉的激发光谱与

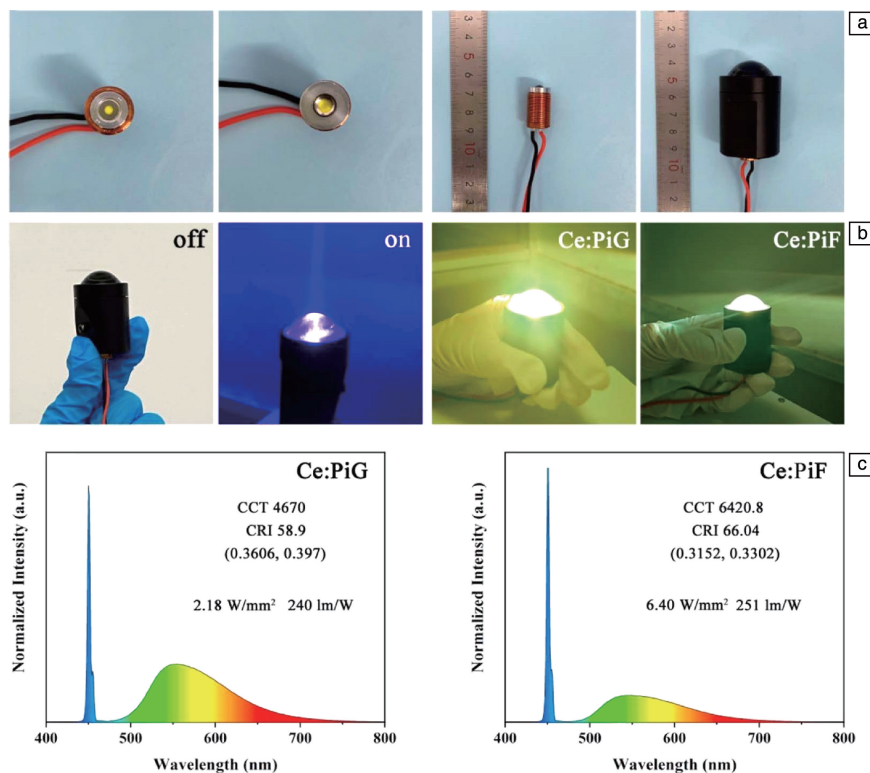


图3 BPIG: Ce^{3+} 和PiFs: Ce^{3+} 在固态激光照明中的应用^[35]: (a)激光模块的组装图, (b)激光模块的照明图, (c)激光模块的归一化电致发光光谱

Fig. 3 Applications of BPIG: Ce^{3+} and PiFs: Ce^{3+} in the solid-state laser lighting^[35]: (a) assembly diagram of the laser module, (b) lighting diagram of the laser module, (c) normalized electroluminescence spectrum of the laser module

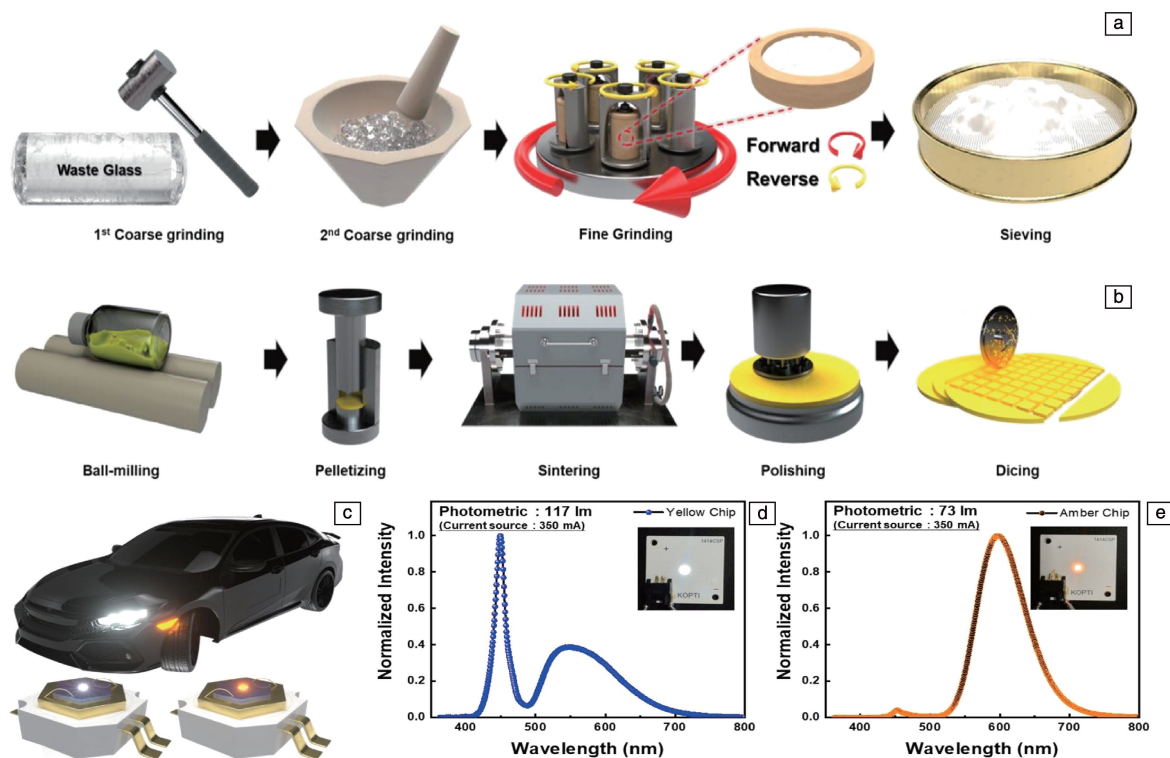


图 4 圆柱形废玻璃的粉碎工艺(a), 块体荧光玻璃(BPIG)的制造工艺(b), 汽车照明应用的原理图(c), 蓝色发光二极管芯片封装尺寸为 1.375 mm^2 的黄色(d)和琥珀色(e)BPIG 的光学特性^[49]

Fig. 4 Pulverizing process of cylindrical waste glass (a), fabrication process of bulk phosphor-in-glass (BPIG) (b), schematic diagram of automotive lighting application (c), the optical characteristics of blue light emitting diode chip package size of 1.375 mm^2 yellow BPIG (d) and amber BPIG (e)^[49]

绿色和蓝色荧光粉的发射光谱之间存在重叠, 绿色荧光粉的激发光谱和蓝色荧光粉的发射光谱之间也存在重叠, 部分蓝色发射光将被红色和绿色荧光粉重吸收, 部分绿色发射光将被红色荧光粉重吸收。同时, 荧光玻璃存在气孔、开裂、荧光粉分布不均匀、玻璃基质对不同类型荧光粉的腐蚀强度不均匀、玻璃熔体在高温下容易与荧光粉发生界面反应等问题。总之, 低熔点玻璃基质常采用一步混合烧结, 而高熔点玻璃基质往往需要两步混合烧结。

2.3 衬底成型两步烧结

为了解决混合烧结存在的问题, 国内外众多学者开发了多种结构来优化荧光玻璃的光热性能。通过刮刀涂布、丝网印刷、旋涂等方式在高热导率的衬底上制备 PiFs。这些方法不仅避免了高温加热, 而且减少了后处理。

2.3.1 复合结构

(1) 刮刀涂布复合结构

2017 年, Zhuo 等^[56]针对 LED 芯片和封装材料之间的折射率差异导致 LE 较低的问题, 将 $35\text{P}_2\text{O}_5-(43-x)\text{ZnO}-12\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}-2.5\text{Na}_2\text{O}-1.5\text{K}_2\text{O}-4.5\text{Li}_2\text{O}-1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 玻璃粉(x 为 0, 5, 10, 15, 20 和 25)、30% 的 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 和有机溶剂丝网印刷在硼硅酸盐玻璃衬底上, 在 600°C 下烧结 30 min 制备了 BPIG。随着 BaO 的物质的量分数从 0%

增加到 20%, 折射率从 1.42 增加到 1.58。在 454 nm LED 激发下, 基于折射率为 1.51, 1.58 的 BPIG 和折射率为 1.48 的玻璃衬底构成的多层梯度折射率 BPIG 获得的 LE 为 30.22, 比单一折射率双层结构 BPIG 的 LE 提高了 28.87%~52.55%。研究表明, 双层结构 BPIG 的 LE 高于 1 层或 3 层, 且多层梯度折射率结构对 CRI 和 CCT 没有影响。然而, 与文献[57]的多层梯度折射率 BPIG 相比, 该 BPIG 所获得的 LE 较低。

2018 年, Zheng 等^[27]针对 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (KTF: Mn^{4+}) 衰减时间长且不稳定的问题, 选用 $\text{Ca}-\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}/(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 补充红色发光成分, 将 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO}$ 玻璃粉和有机溶剂涂敷在一维光子晶体蓝宝石衬底上, 在 800°C 下烧结 10 min 制备了 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-PiFs}$, 又将 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (SCASN: Eu^{2+})/硅树脂打印在 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-PiFs}$ 上制备了双层结构 PiFs, 在 $7.80 \text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$ LD 激发下, 该双层结构 PiFs 获得的 LE 为 $205 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 、CRI 为 74、CCT 为 5649 K。与 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-PiFs}$ 相比, 双层结构 PiFs 虽然实现了 CRI 提高和 CCT 降低, 但是 LF 损失了 31.54%。由此看出, 选择峰值波长匹配的荧光粉共掺杂可抑制重吸收效应, 在蓝宝石上涂覆一维光子晶体(蓝通滤光层可以提高蓝光透

过率、抑制荧光粉的反向发射, 减反射层可以减少入射蓝光的反射损耗) 可以提高 LE。Peng 等^[58] 针对氮化物荧光粉宽的红色发射光谱在绿色或黄色光谱区域存在严重光子重吸收导致 LE 降低的问题, 将 $55\text{TeO}_2\text{-}25\text{ZnO-}16\text{Na}_2\text{O-}4\text{Al}_2\text{O}_3$ 玻璃前体在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 40 min 、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 1.5 h 制备的玻璃粉, $40\% 3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2\text{:Mn}^{4+}$ (MFG:Mn⁴⁺) 及有机溶剂丝网印刷在钠钙玻璃衬底上, 在 $575\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 30 min 制备了 MFG:Mn⁴⁺-BPIG, 进一步在 MFG:Mn⁴⁺-BPIG 中添加 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$ 和 $(\text{Sr,Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$ 制备了复合 BPIG, 如图 5a 所

示。将 UV-LED 芯片连接到陶瓷基板上, 玻璃透镜连接到陶瓷基板的铜围坝上, BPIG 粘结在反射杯中封装了 LED, 如图 5b 所示。研究证实, 碲酸盐玻璃基质 (1.78) 与 MFG:Mn⁴⁺ (1.76) 的折射率差异较小, 减少了荧光粉颗粒的反射损失、增强了 BPIG 的光提取。随着荧光粉层数的增加, 复合 PiFs 的红、绿、蓝光发射强度增加。

2020 年, Wang 等^[59] 针对 BPIG 热导率低的问题, 将 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 玻璃粉、 $40\% \text{YAG:Ce}^{3+}$ 和 $10\% \text{CASN:Eu}^{2+}$ 丝网印刷在铝衬底上制备了复合 PiFs, 如图 6 所示。通过调整 TeO_2 的含量, 实现了碲酸盐玻璃 ($2.2\times$

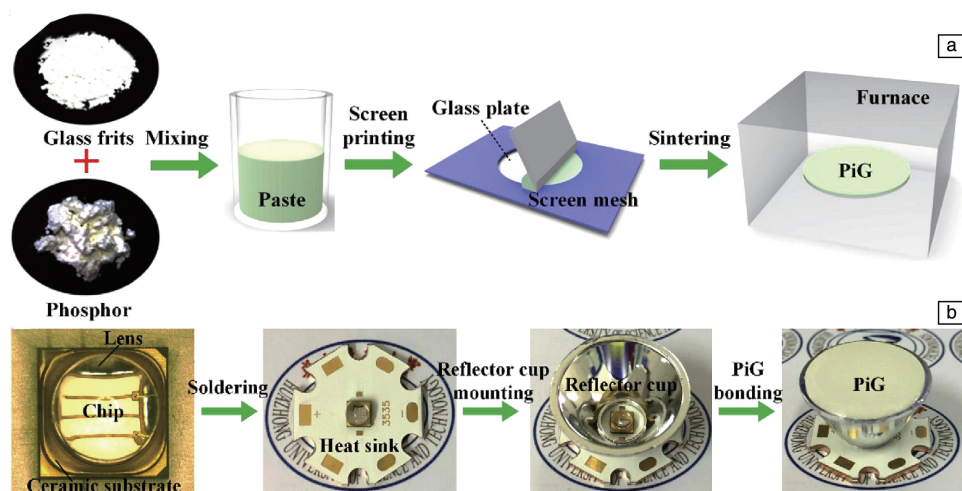


图 5 丝网印刷烧结块体荧光玻璃 (BPIG) 的制备工艺 (a), 基于 BPIG 的发光二极管的制备工艺 (b)^[58]

Fig. 5 Preparation process of bulk phosphor-in-glass (BPIG) converter by screen printing and sintering (a), fabrication process of BPIG-based light emitting diode (b)^[58]

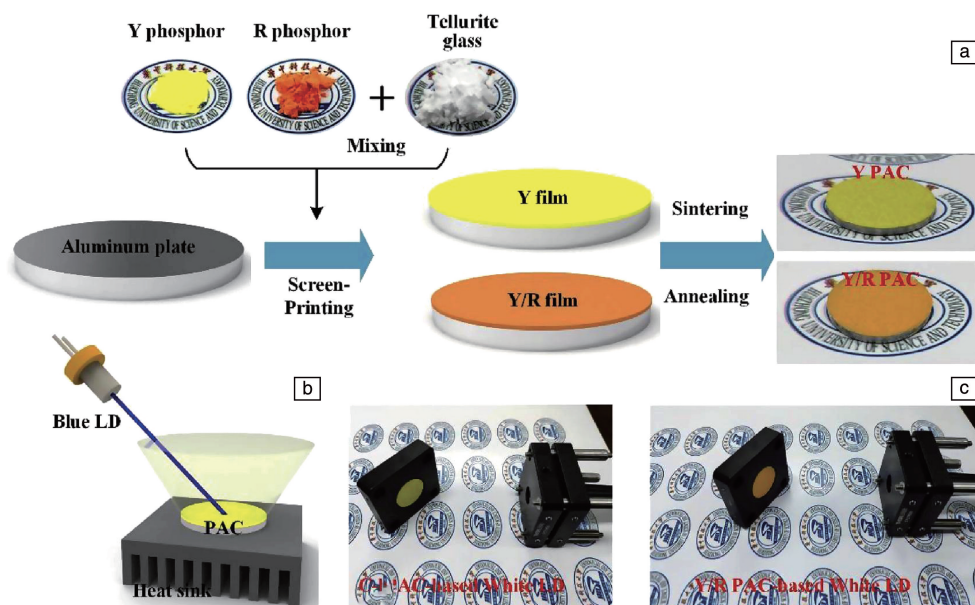


图 6 荧光粉-铝复合材料转换器的制备工艺 (a), 基于荧光粉-铝复合材料的白光发光二极管示意图 (b), 基于黄色和黄色/红色荧光粉-铝复合材料的白光发光二极管照明的照片 (c)^[59]

Fig. 6 Fabrication process of phosphor-aluminum composite (PAC) converters (a), schematic of PAC-based white laser diode (b), illumination photographs of yellow and yellow/red PAC-based white laser diode (c)^[59]

10^{-6} K^{-1})与铝衬底($2.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)的热膨胀系数匹配,降低了 PiFs 与铝衬底之间的裂纹和分层,在 $1.58 \sim 5.6 \text{ W}$ LD 激发下均显示出极低的工作温度($<35 \text{ }^{\circ}\text{C}$),减少了大功率激光驱动下荧光粉的热猝灭。

2020 年, Peng 等^[60]针对荧光转换器在光密度激光激发下的热致发光饱和问题,将 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO-Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 玻璃粉、50% YAG: Ce^{3+} 和有机溶剂涂覆在热电冷却器冷侧的 Al_2O_3 陶瓷衬底上,在 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烧结

0.5 h、 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下退火 1 h 制备了复合结构的 BPIG(图 7),在 4.5 W LD 激发下,该 BPIG 获得的 CCT 为 6449 K 、CIE 为 $(0.3139, 0.3274)$ 。利用珀尔帖效应,将光转换过程中产生的热量传递到热电冷却器的冷侧,通过热电冷却器的主动冷却散失到环境中, BPIG 的最高温度降低 91%。耐腐蚀和高反射率的 Al_2O_3 陶瓷解决了铝在烧结过程中被氧化和玻璃腐蚀的问题,该 BPIG 可用于高激光功率($>10 \text{ W}$)/高激光功率密度($>50 \text{ W} \cdot \text{mm}^{-2}$)的激发源。

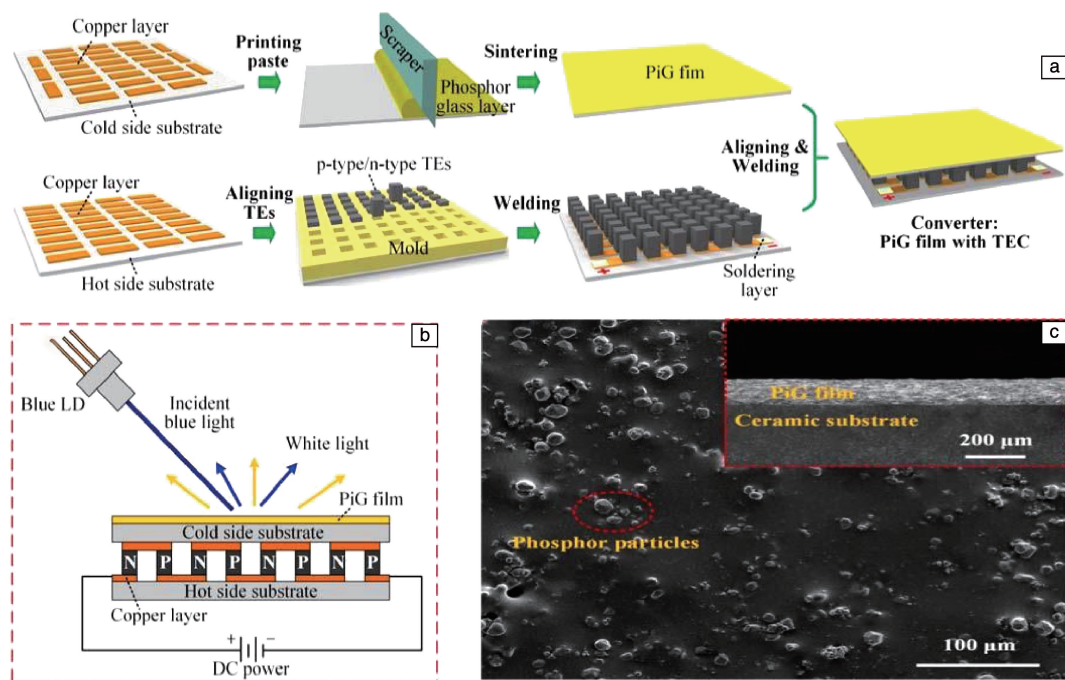


图 7 荧光玻璃-热电冷却器转换器的(BPIG-TEC)制备工艺(a),反射型 BPIG-TEC 的荧光转换白色激光二极管(b),陶瓷衬底上的 BPIG 的表面和截面微观结构(c)^[60]

Fig. 7 Preparation process of bulk phosphor-in-glass-thermoelectric cooler (BPIG-TEC) (a), reflective type of BPIG-TEC-based phosphor-converted white laser diodes (b), the surface and cross section microstructures of BPIG on a ceramic substrate (c)^[60]

2021 年, Wu 等^[36]将 CaCO_3 、 Sc_2O_3 、 SiO_2 、 NaHCO_3 、 CeO_2 在玛瑙研钵中混合 30 min,在 $1360 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度、95% (体积分数) N_2 /5% (体积分数) H_2 气氛下烧结 6 h 制备了 $(\text{Ca}_{2.88}\text{Na}_{0.06}\text{Ce}_{0.06})\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (CSS: Ce^{3+} , Na^+) 荧光粉,将 $26\text{B}_2\text{O}_3\text{-35ZnO-12SiO}_2\text{-10La}_2\text{O}_3\text{-11WO}_3\text{-6Li}_2\text{O}$ 玻璃粉、有机溶剂和荧光粉涂覆在蓝宝石衬底上制备了 PiFs,在 $14.5 \text{ W} \cdot \text{mm}^{-2}$ LD 激发下,该 PiFs 获得的 LF 为 701 lm ,LE 为 $112 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$,CRI 为 61;将 $70 \text{ } \mu\text{m}$ 厚的 CASN: Eu^{2+} /硅树脂打印在 PiFs 上,在 $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下固化 3 h 制备了复合 PiFs,在 $2.0 \text{ W} \cdot \text{mm}^{-2}$ LD 激发下,该复合 PiFs 获得的 CRI 为 93。研究证实,引入电荷补偿剂 Na^+ 可减少晶体缺陷、提高结晶度和 CSS: Ce^{3+} 的 IQE。在 PiFs 上涂覆 CASN: Eu^{2+} /硅树脂可以提高 CRI,但 PiFs 内存在重吸收损失,降低了 LE。

2022 年, Mou 等^[61]针对反射式 BPIG LE 低、热稳定性差的问题,将 12% BN、C580 和松油醇涂覆在 AlN 陶瓷($200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)衬底上,在 $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 30 min,又将 50% 硼硅酸盐玻璃粉、50% $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}: \text{Ce}^{3+}$ (LSN: Ce^{3+})、CASN: Eu^{2+} 和有机溶剂涂覆在 BN 层表面($33 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),在 $620 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烧结 30 min 制备了 LSN: Ce^{3+} /CASN: Eu^{2+} -BPIG-BN- AlN 复合结构 BPIG,在 $3.15 \text{ W} @ 445 \text{ nm}$ LD 激发下,该 BPIG 获得的 LE 为 $214.2 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 、LF 为 522.9 lm 、CRI 为 71、CCT 为 3671 K 、CIE 为 $(0.2945, 0.3092)$ 。BN 层的引入增强了 BPIG 的反射能力,与不带 BN 反射层的转换器相比,该转换器具有更高的 LE 和更低的 CCT。然而,由于 BN 玻璃膜和 AlN 衬底之间的弱结合和界面分层的影响,当 BN 的含量 $>12\%$ 时,LF 和 LE 将会降低。Sui 等^[62]针对高热导率衬底(蓝宝石、 AlN 陶瓷等)

散热速率小的问题, 将 $37.7\text{SiO}_2\text{-}49.3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4.5\text{ZnO-}4.5\text{Na}_2\text{O-}3.3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1.1\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃粉、 $\text{LSN}:\text{Ce}^{3+}$ 、h-BN 纳米颗粒和有机溶剂涂覆在蓝宝石衬底上, 在 $690\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 20 min 制备了 $\text{LSN}:\text{Ce}^{3+}\text{-PiFs}$, 在 $4.5\text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$ LD 激发下, 与未掺杂 h-BN 的样品相比, 掺杂 2% h-BN 的样品表面局部温度下降 93.19% 。研究表明, 引入 h-BN (热导率为 $400\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 粒子, 可以在玻璃基质内部建立散热网络, 提高散热速率, 缓解“热失控效应”, 改善发光性能 (发光饱和阈值提高 37.5%)。但是, 添加过多 ($>2\%$) 的 h-BN 将会降低玻璃流动性, 导致出现更多的孔隙, 使热导率降低。当 h-BN 大于 4% 时, $\text{LSN}:\text{Ce}^{3+}\text{-PiFs}$ 与蓝宝石衬底接触的紧密度将下降。

综上所述, 不同颜色的 PiFs 涂覆在衬底的同侧, 不仅导致光子重吸收, 降低发光品质和效率, 而且会增加 PiFs 的厚度, 降低散热能力和激发功率阈值。玻璃基质与衬底的热膨胀系数、折射率匹配, 以及双衬底结构, 可以解决 PiFs 与衬底间的裂纹及分层问题, 降低 PiFs 与蓝宝石之间的界面应力及反射损耗。

(2) 丝网印刷复合结构

固态照明器件的远程封装方法可以实现白光发光二极管的高 LE 和低热积累, 但是不能提高角度颜色均匀性 (angular color uniformity, ACU)。低 ACU 将会导致眼睛不适。此外, 后向散射严重影响透射型激光照明的光学性能, 抑制或收集透射型荧光转换器的反向光可以最大限度地发挥它在紧凑型照明场合的应用。

2018 年, Peng 等^[63] 针对 $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 易发生热降解、与玻璃基质发生界面反应降低量子效率, 以及因玻璃和空气之间的折射率不同而在玻璃-空气界面处发生全内反射导致远程型 LED 光损失的问题, 将 $25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{SiO}_2\text{-}35\text{ZnO-}6\text{Li}_2\text{O-}12\text{La}_2\text{O}_3\text{-}12\text{WO}_3$ 玻璃前体在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 1 h 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 1 h 合成的玻璃粉 (折射率为 1.82) 与 40% $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 打印在玻璃衬底上, 进一步在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 30 min 制备了 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-BPIG}$ 。将嵌入紫外光固化聚合物的 $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 以 $2000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速在 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-BPIG}$ 上旋涂 20 s , 通过紫外光辅助和基于水冷凝的主动冷却技术在 $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 层上制备了尺寸可调的微凹陷, 在 $350\text{ mA}@454\text{ nm}$ LED 激发下, 该 BPIG 获得的 LE 为 $108.5\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 、CCT 为 4831 K 、CRI 为 80.5 。该研究中的微/纳米图案化结构可以避免 $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 的热降解和化学降解, 提高 LED 封装的光提取能力。但其制备条件较为苛刻, 需要将环境温度控制在 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度控制在 75% 以实现小水滴的凝结。

2020 年, Liang 等^[64] 针对有机封装材料气密性差, 水分和有害气体容易侵蚀 LED 芯片并与荧光粉发生反应

的问题, 将纳米银浆丝网印刷在玻璃衬底的一侧, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 30 min 构建了图案化金属层。将 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO-Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 玻璃粉和有机溶剂印刷在玻璃衬底的另一侧, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 30 min 、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 60 min 制备了 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-BPIG}$, 在 452 nm LED 激发下, 该 BPIG 获得的 LE 为 $88.5\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 、CCT 为 5274 K 、CRI 为 67 ; 在 1000 mA 电流条件下, 于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中持续 216 h 的老化后, LE 降低 9% 。Li 等^[57] 针对玻璃基质与荧光粉之间折射率不匹配导致 LE 较低的问题, 将 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 玻璃粉、LS-5366 # 荧光粉和有机溶剂搅拌 1 h 后印刷在钠钙硅玻璃衬底上, 在 $575\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 30 min 制备了 BPIG, 在 460 nm LED 激发下, 基于折射率为 2.03 、 1.79 、 1.66 的 BPIG 和折射率为 1.52 的玻璃衬底构成的多层梯度折射率 BPIG 获得的 LE 为 71.74 , 比单一折射率结构 BPIG 的 LE 高 $9.51\%\sim 23.12\%$ 。随着 TeO_2 物质的量分数从 75% 减少到 15% , 玻璃化形成区逐渐变窄, 折射率从 2.03 减小到 1.61 。由此可见, 梯度折射率结构可减小 LED 芯片/封装材料/空气之间的折射率差异, 降低全反射和非涅耳反射损耗, 提高 LE。

2022 年, Si 等^[37] 针对 $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 在绿色和黄色光谱区域存在光子重吸收、玻璃粉腐蚀, 以及在共烧结过程中会引入猝灭剂的问题, 将 $30\text{SnF}_2\text{-}40\text{SnO-}30\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃粉、 $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$ 和有机溶剂涂覆在一维光子晶体蓝宝石衬底上, 在 $225\text{ }^\circ\text{C}$ 的 N_2 气氛下烧结 10 min 制备了 $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}\text{-PiFs}$ (热导率为 $32.02\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 当 LD 为 $12.63\text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$ 时, 该 PiFs 表面温度仅为 $134.7\text{ }^\circ\text{C}$ 。在一维光子晶体蓝宝石衬底上依次打印 1 层 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-PiFs}$ 和 3 层 $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}\text{-PiFs}$, 制备了红 PiFs-黄 PiFs-蓝宝石复合 PiFs, 在 1.0 W LD 激发下, 该复合 PiFs 获得的 LE 为 $93.0\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 、CCT 为 3379 K 、CRI 为 81.4 。研究证实, 玻璃化转变温度较低 ($166.1\text{ }^\circ\text{C}$) 的氟磷酸盐玻璃粉可对 $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉起到一定的保护作用, 提高材料的热导率可显著改善荧光粉的发光饱和特性。

2022 年, Zhao 等^[65] 针对荧光粉低掺杂浓度导致散热性能差和 CRI 低的问题, 将 $25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{SiO}_2\text{-}35\text{ZnO-}6\text{Li}_2\text{O-}12\text{La}_2\text{O}_3\text{-}12\text{WO}_3$ 玻璃粉、 $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}/\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ 、有机溶剂丝网印刷在蓝宝石衬底上制备了多层 PiFs, 在 200 mA LED 激发下, 该多层 PiFs 获得的 CRI 为 90.8 、CCT 为 4280 K 、CIE 为 $(0.3679, 0.3648)$ 。研究证实, 内红外绿结构可避免 $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ 之间的重吸收, 与内绿外红结构相比, 该结构可获得更高的 LE 和更好的光学性能。Mou 等^[66] 将 50% $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-ZnO}$ 玻璃粉、 50% $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{LSN}:\text{Ce}^{3+}$) 和有机溶剂

混合而成的荧光玻璃浆料印刷在蓝宝石衬底上,在 600 °C 下烧结 30 min 制备了 LSN:Ce³⁺-PiFs,用于透射型配置(安装在积分球的光入射口),将 LSN:Ce³⁺-PiFs 粘在反射率为 0.95 的铝散热器上,用于反射型配置(安装在积分球的中心),在 LSN:Ce³⁺ 荧光玻璃浆料中引入粒径 19 μm 的 CASN:Eu²⁺ 后制备了 LSN:Ce³⁺/CASN:Eu²⁺-PiFs。LSN:Ce³⁺-PiFs 在透射模式和反射模式下的 LE 分别为 199.4 和 91.5 lm·W⁻¹,LF 分别为 76.6 和 218.8 lm,透射模式下收集后向光实现了 207.8 lm·W⁻¹ 的发光效率。在激光功率为 4.82 W 时,LSN:Ce³⁺-PiFs 在透射模式和反射模式下的中心温度分别为 98 和 67.4 °C。反射型 LSN:Ce³⁺/CASN:Eu²⁺-PiFs 的 CRI 为 89.4、CCT 为 3341 K,透射型 LSN:Ce³⁺/CASN:Eu²⁺-PiFs 的 CRI 为 89.5、CCT 为 2520 K。研究表明,调整配置类型可以实现不同光热特性的白色激光照明。与透射型 PiFs 相比,反射型 PiFs 具有较低的温度和更好的显色性能。通过自由曲面透镜的二次光学设计,可以收集透射型转换器的后向光并将它转换为前向光,消除后向散射损耗,提高透射型激光照明的光学性能。

综上所述,多层荧光粉结构可以抑制长发射波长荧光粉与短发射波长荧光粉的发射光谱之间的光谱重叠,提高器件的 ACU。“散射光子萃取”结构可以提取向后发射光子,自由曲面透镜的二次光学系统可以收集透射型转换器的后向光并将它转换为前向光,提高整体光输出和 LE。与 CASN:Eu²⁺ 相比,KSF:Mn⁴⁺ 在紫外到蓝色区域表现出强烈的宽频带激发,具有较高的光致发光量子产率,但热稳定性较差,限制了它在激光照明中的应用。

(3) 旋涂复合结构

2015 年,Lin 等^[38]针对多荧光粉混合烧结存在光子重吸收和光散射的问题,将 CASN:Eu²⁺/硅树脂旋涂在 YAG:Ce³⁺-BPIG (将 Sb₂O₃-B₂O₃-TeO₂-ZnO-Na₂O-La₂O₃-BaO 玻璃前体在 750~850 °C 下加热 0.5~1.5 h 合成的玻璃粉与 YAG:Ce³⁺ 混合后在 540~690 °C 下烧结 10~80 min,之后在预热 220 °C 的铜模中冷却至室温,进一步在 260 °C 下退火 5 h) 上制备了复合结构 BPIG,在 350 mA LED 激发下,该 BPIG 获得的 LE 为 93.9 lm·W⁻¹、CCT 为 3346 K、CRI 为 77.3。研究表明,CASN:Eu²⁺ 的堆叠顺序及其含量对白光 LED 的发光性能均有显著影响。在 150 °C 的高温环境下 1000 h 后,LE 仅下降 5%,显示出优异的稳定性。同时,CCT 和 CRI 基本保持不变,老化前后 CCT 分别为 3346 和 3398 K、CRI 分别为 74.3 和 74.6。

2022 年,Liang 等^[67]将 B₂O₃-SiO₂-CaO-Na₂O 玻璃粉、CASN:Eu²⁺、有机溶剂旋涂在蓝宝石上制备了 CASN:Eu²⁺-PiFs,在室温下,热导率为 12.935 W·m⁻¹·K⁻¹,在

5.3 W·mm⁻² LD 激发下,该 PiFs 获得的 LF 为 164 lm、LE 为 46 lm·W⁻¹。加入 YAG:Ce³⁺ 后制备了 YAG:Ce³⁺/CASN:Eu²⁺ 复合 PiFs,在 5.64 W·mm⁻² LD 激发下,该复合 PiFs 获得的 LF 为 845 lm、LE 为 190 lm·W⁻¹、CRI 为 85。尽管复合结构能够有效抑制红色荧光粉对黄/绿光发射的重吸收,但仍面临向后散射重吸收损失、全内反射以及菲涅尔损失等问题,这些因素制约了发光效率的进一步提升。Tu 等^[68]针对玻璃中多发光中心或颜色补偿荧光粉引起的激发能量浪费和量子效率较低的问题,采用旋涂技术将质量比为 2:3:2 的 28SiO₂-39B₂O₃-16ZnO-17Na₂O 玻璃粉、Y_{2.74}Ca_{0.2}Al_{1.6}Mg_{0.4}Al_{2.4}Si_{0.6}O₁₂:0.06Ce 荧光粉和有机溶剂在 60 °C 以 700 r·min⁻¹ 的速率搅拌 12 h 后涂覆在玻璃衬底上,之后在 150 °C 下干燥 4 h、570 °C 下烧结 20 min 制备了 PiFs,在 80 mA LED 激发下,该 PiFs 获得的 LE 为 70.71 lm·W⁻¹,CRI 为 82.7。研究证实,采用同步离子共取代策略将 Ca²⁺-Mg²⁺-Si⁴⁺ 掺入到 YAG 主晶格中取代 Y³⁺-Al_(I)³⁺-Al_(II)³⁺,可以获得单发光中心荧光粉,实现发射光谱红移,提高发光质量。

综上所述,反向发射光子有助于提高远程型白光 LED 的 LF,靠近芯片的第一层为主导层。对于双层 BPIG,红色荧光粉作为芯片上方的第一层,然后堆叠黄色/绿色荧光粉层,可以消除红色荧光粉对黄/绿光的重吸收,提高 LE。然而,在多荧光粉转换的白光 LED 中采用该方案将导致荧光转换层的厚度增加、透明度降低。

2.3.2 图案化结构

2014 年,Lee 等^[69]针对 LuAG:Ce³⁺ 的发射光谱与 CASN:Eu²⁺ 的激发光谱之间存在较大重叠,导致绿光被红色荧光粉重吸收的问题,将 25SiO₂-25B₂O₃-30ZnO-5Al₂O₃-15K₂O 玻璃粉、0.2 g 的 LuAG:Ce³⁺ 和 0.1 g 的 CASN:Eu²⁺ 制备而成的 BPIG 分别切割成 1 个半圆形和 2 个 1/4 圆形,在 0.1 mm 厚的玻璃衬底上交替组制备了“荧光粉图案化”BPIG,如图 8a 所示。与“荧光粉混合”设计相比,切割组装式图案化结构可减少光谱重叠,提高 LE 和颜色纯度,且玻璃衬底的面积越小,LE 越高。然而,不同 BPIG 片之间的界面气隙会导致发光损失,且复杂的制备过程限制了其实际应用。

2016 年,Kim 等^[39]针对界面气隙导致发光损失、切割组装制备工艺复杂的问题,将 25SiO₂-25B₂O₃-30ZnO-5Al₂O₃-15K₂O 玻璃粉和 LuAG:Ce³⁺/CASN:Eu²⁺ 混合并压缩成圆盘状,将 2 个圆盘堆叠并在 1500 MPa 下压制 5 min,之后在 600 °C 下烧结 30 min 制备了双层 BPIG。将玻璃粉和 LuAG:Ce³⁺/CASN:Eu²⁺ 混合后交替置于隔膜室,取出隔膜后,在轴向载荷下压制并烧结,制备了“荧光粉图案化”BPIG,如图 8b 所示。研究表明,双层 BPIG

结构可消除中间层气隙,使发射强度增加 1.12 倍。“荧光粉图案化”技术可消除切割组装式图案化结构 BPIG 在交替象限间的界面气隙。然而,采用这两种方式所封装的 LED 模块的 LE 均比较低($<10 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$)。

2017 年, Peng 等^[70]针对界面气隙导致 LE 较低的问题($<10 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$),将 $48\text{SiO}_2\text{-}10\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{RO}$ ($R=\text{Zn}, \text{Ba}$)- $7\text{Q}_2\text{O}$ ($Q=\text{Na}, \text{K}, \text{Li}$)- $5\text{Al}_2\text{O}_3$ 玻璃粉、 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 、粘合剂和有机溶剂丝网印刷在玻璃衬底上制备了扇形和同心环形“荧光粉图案化”BPIG(图 8c),在 454 nm LED 激发下,扇形和同心环形 BPIG 获得的 CRI 分别为 85.2 和 84.5, CCT 分别为 3764 和 3784 K。该方案消除了黄色和红色荧光粉部件之间的界面气隙,减少了红色荧光粉对黄光的重吸收,所构建 LED 模块具有较高的 LE 和优异的色彩质量。研究表明,随着片/环数的增加, $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 与 $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 之间的界面面积增加,所

封装 LED 模块的 LE、LF 和相应的 CCT 均降低、ACU 提高,并且同心环形图案化 BPIG 表现出最佳的 ACU。但是,由于 Eu^{2+} 氧化为 Eu^{3+} , $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 与玻璃成分发生化学反应, LE 将会骤降。

2022 年, Huang 等^[71]针对绿色荧光粉、红色荧光粉间存在的光子重吸收效应所导致的 LF 与 CRI 相互制约的问题,将 $40\text{SiO}_2\text{-}19\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}24\text{ZnO}\text{-}12\text{K}_2\text{O}$ 玻璃前体在 1250 °C 下加热 2 h 合成的玻璃粉(折射率约为 1.5)、有机溶剂与 $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 混合制备的两种浆料分别涂覆在蓝宝石衬底上制备了“荧光粉图案化”PiFs,如图 8d 所示。构建的 $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ -PiFs 光源在 $21 \text{ W} \cdot \text{mm}^{-2}$ 的 LD 功率密度下, LF 为 2970 lm, IQE 为 94%。构建的 $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ -PiFs-CASN: Eu^{2+} -PiFs 光源可产生亮度-色度平衡的白光, LE 为 $74 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, CRI 为 82, CCT 为 7625 K, LF 为 1408 lm。

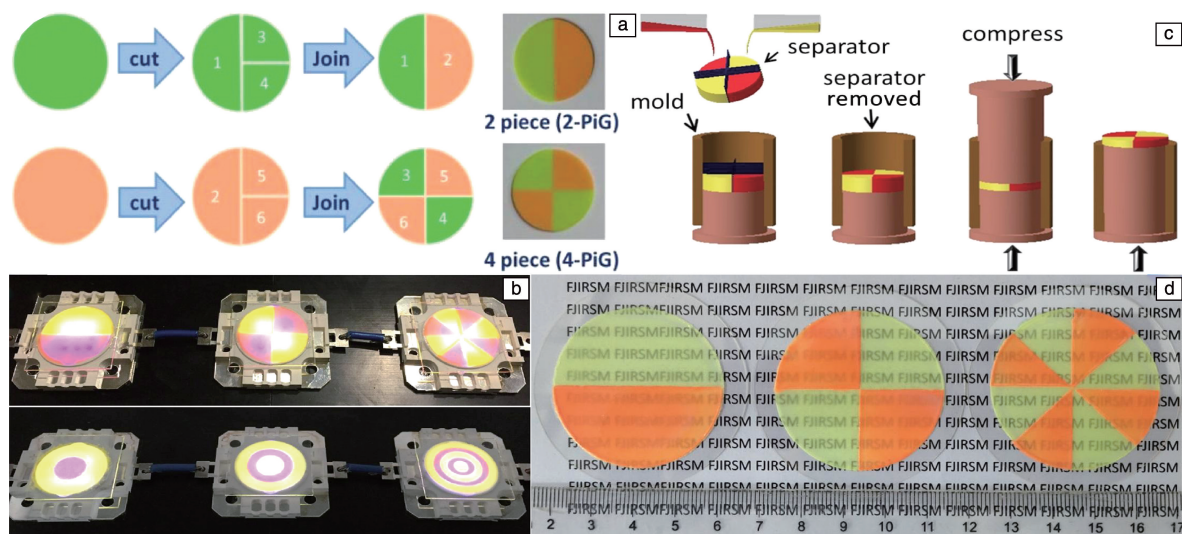


图 8 切割组装式图案化结构(a)^[69],可压式图案化结构(b)^[39],丝网印刷图案化结构(c)^[70],刮刀涂布图案化结构(d)^[71]

Fig. 8 Cut-pack patterned structure (a)^[69], compressible patterning structure (b)^[39], screen printing patterned structure (c)^[70], blade-coating patterned structure (d)^[71]

综上所述,采用“荧光粉图案化”结构设计,不仅缓解了荧光粉混合烧结中的光子重吸收问题,而且在不影响 ACU 的情况下实现了高 CRI 的固态照明(同心环形图案化设计的 ACU 优于扇形)。高热导率衬底和荧光轮激发模式利于增强对空气的热对流,缓解热失控效应和发光饱和的发生。

3 新型烧结法

为了克服荧光玻璃传统烧结法存在的烧结时间长、生产效率低等局限性,研究人员提出了许多新型烧结法,包括火花等离子烧结、微波烧结、焦耳加热、感应加热和激光烧结等。

3.1 火花等离子烧结

2017 年, Park 等^[40]针对 PiFs 与高导热衬底铝之间易产生裂纹而分层的问题,首先将不同组分材料按照梯度分布依次填充于直径为 15 mm 的圆柱形石墨模具中:第一层为粒径 100 μm 的纯铝粉,第二层是由 75% (体积分数) 的纯铝粉与 25% (体积分数) 的 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 玻璃粉组成的混合物,第三层是由 50% (体积分数) 的 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉与 50% (体积分数) 的 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 玻璃粉组成的混合物。随后,采用火花等离子烧结技术,在 550 °C (加热速率为 $100 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)、30 MPa 下加热 1 min,制备了 PiFs (热导率为 $31.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),在 445 nm LD 激发下,该 PiFs 获得的 CIE 为 (0.3402,

0.3688), CCT 为 5222 K。由铝和玻璃组成的热梯度层有利于调节 PiFs 与铝衬底之间的热膨胀系数差异,从而防止 PiFs 和衬底之间出现裂纹和分层。照明过程中产生的热量转移到高热导率的铝上,经热电模块耦合产生电能,实现了能量的循环利用。然而,铝在烧结过程中容易被氧化和玻璃腐蚀,对光反射和发光性能产生不利影响。Zhou 等^[72]针对熔融淬火法存在耗能大、耗时长(>20 h)、温度高(>1780 °C)、铈离子容易被氧化为 Ce⁴⁺而降低吸收系数和 LE 等问题,将三嵌段共聚物普朗尼克 P123 合成的介孔 SiO₂(SBA-15)粉体与 3% YAG:Ce³⁺的混合物装入内径为 15 mm 的圆柱形石墨模具中,采用火花等离子真空烧结技术(100 °C·min⁻¹)制备了 BPIG,在 455 nm 120 mA LED 激发下,该 BPIG 获得的 LE 为 127.9 lm·W⁻¹,CCT 为 5877 K,CRI 为 69。研究表明,介孔 SiO₂ 固有的大表面积,特别是在温度和压力的共同作用下形成的增量表面,可以降低烧结温度,在没有界面反应的情况下制备 BPIG。

3.2 其它新型烧结

2020 年, Park 等^[41]针对熔融淬火法操作步骤复杂、制备时间长的问题,将 YAG:Ce³⁺(热膨胀系数为 8.0×10⁻⁶ K⁻¹)与钠钙硅玻璃粉(热膨胀系数为 7.2×10⁻⁶ K⁻¹)混合,在 60 MPa 下压制成型后置于氧化铝盘上,利用家用微波炉(输出功率为 350 W、最大功率为 700 W、工作频率为 2.45 GHz)加热制备了 YAG:Ce³⁺-BPIG,在 460 nm LD 激发下,该 BPIG 获得的 CRI 为 69、CIE 为(0.3016, 0.3098),在 1.5 W LD 辐照下,最高表面温度为 96.1 °C(比单晶低 22.5%)。

2021 年, Liang 等^[42]将 YAG:Ce³⁺与玻璃粉按 1:1(质量比)在真空环境下搅拌 15 min,在 20 MPa 下保压 2 min 成型,采用焦耳加热技术在 20 s 内制备了 YAG:Ce³⁺-BPIG,在 2.13 W LD 激发下,该 BPIG 获得的 LE 为 164.24 lm·W⁻¹。随着烧结温度的升高,玻璃内部的孔数减少、孔径增大,玻璃粉与 YAG:Ce³⁺之间的界面反应增强,导致 YAG:Ce³⁺的量子效率降低,LE 下降。Peng 等^[43]将 B₂O₃-SiO₂-ZnO 玻璃粉和 10% YAG:Ce³⁺的混合物在 100 MPa 下压制 4 min 成型,采用感应加热制备了 BPIG,在 400 mA@450 nm LED 激发下,该 BPIG 获得的 LE 为 75.3 lm·W⁻¹,CCT 为 5290 K,CIE 为(0.3387, 0.3757);在 3.84 W LD 激发下,该 BPIG 获得的 LF 为 1040 lm, CCT 为 5703 K,CIE 为(0.3276, 0.3531)。研究显示,硼硅酸盐玻璃基质(1.82)与 YAG:Ce³⁺(1.84)折射率的匹配,减少了荧光粉颗粒的反射损失、增强了 BPIG 的光提取。因此,该方案制备的 BPIG 具有良好的耐热性,封装后白光 LED/LD 的颜色稳定性较好。

Arellano-Morales 等^[44]针对一步烧结法制备 TeO₂ 基 BPIG 存在加热时间长致使荧光粉初始发射性能降低的问题,将 57.2TeO₂-7.2B₂O₃-12.2BaO-16.2Na₂O-3.2Al₂O₃-4Eu₂O₃ 玻璃前体在 800 °C 下加热 35 min 合成的玻璃粉、15% SrAl₂O₄:Eu²⁺在 8 MPa 下压制成型,采用 CO₂ 激光加热及快速冷却工艺制备了 SrAl₂O₄:Eu²⁺-BPIG,在 20 mA@385 nm 近紫外光 LED 激发下,曝光 30 s 的 15% SrAl₂O₄:Eu²⁺-BPIG 获得的 CRI 为 88,CCT 为 4999 K;曝光 45 s 的 10% SrAl₂O₄:Eu²⁺-BPIG 获得的 CRI 为 69,CCT 为 2369 K。CO₂ 激光烧结可以缩短加热时间,减少荧光粉降解,但是退火时间较长(3 h)。

综上所述,火花等离子体烧结、激光烧结和焦耳加热可以有效缩短烧结时间,但制备过程要求较严格。火花等离子体烧结需要高温高压,且需要预烧结材料,无法实现表面结构复杂样品的烧结。激光烧结需要高功率密度。焦耳加热需要大电流。相比之下,感应加热工艺较为简单、快捷、高效,但是瞬态高温将导致与可伐合金衬底接触的 BPIG 表面出现气孔;此外,考虑到玻璃体的收缩效应,该方法难以制备极薄的 BPIG。微波烧结技术可以缩短制备时间、简化制作过程,但该技术仅适用于具有微波吸收性的材料。

4 结 语

近年来,荧光玻璃的快速发展极大地拓展了固态照明技术的工业化应用。国内外学者从筛选玻璃基质组分、调整玻璃粉与荧光粉比例、优化荧光玻璃结构等方面做出了巨大的努力,并取得了显著的效果。为了获得高性能荧光玻璃,有必要关注以下几个问题:① 荧光粉末包覆技术,即荧光粉在玻璃熔融温度下维持原始发光性能;② 玻璃基质的合理选择,即避免玻璃基质在烧结时与荧光粉发生化学反应,保持荧光粉原有的量子效率和发光性能;③ 荧光粉与玻璃基质的折射率匹配,即有效降低荧光玻璃内部光散射,提高荧光玻璃的发光效率;④ 荧光玻璃的高热稳定性;⑤ 荧光玻璃功能结构的复合设计,如衬底数量、荧光玻璃薄膜层数及叠加方式、散射光子萃取结构、主动散热结构和图案化结构(同心环形、圆形、扇形等)。此外,荧光玻璃和衬底之间的裂纹及分层、反射损失和重吸收等问题仍需进一步研究。

随着人们对高品质照明的需求逐渐增加,研制高显色指数、低相关色温和高热稳定性的固态照明器件已迫在眉睫。与发光二极管激发源的照明技术相比,激光照明技术具有高功率下维持发光效率更高、亮度更高、耗能更少、体积更小、透射距离更远、寿命更长等优势。因此,高功率激光照明用荧光玻璃的制备方法将会是持

续的研究重点。此外, 由于测试方法不同, 很难准确地评估固态照明在透射和反射模式下的光学性能, 导致了新型固态照明器件光学性能的巨大差异, 统一测试评价标准也是亟待解决的问题之一。

参考文献 References

- [1] SCHUBERT E F, KIM J K. *Science*[J], 2005, 308(5726): 1274-1278.
- [2] PUST P, SCHMIDT P J, SCHNICK W. *Nature Materials*[J], 2015, 14(5): 454-458.
- [3] KIM Y H, ARUNKUMAR P, KIM B Y, *et al.* *Nature Materials*[J], 2017, 16(5): 543-550.
- [4] 冯刚琼, 王建萍. *汽车科技*[J], 2014(2): 5.
FENG G Q, WANG J P. *Automobile Science & Technology*[J], 2014(2): 5.
- [5] 黄贵业, 曹钰品, 蒋敏, 等. *中国照明电器*[J], 2018(12): 27-30.
HUANG G Y, CAO Y P, JIANG M, *et al.* *China Light & Lighting*[J], 2018(12): 27-30.
- [6] CHO J, PARK J H, KIM J K, *et al.* *Laser & Photonics Reviews*[J], 2017, 11(2): 1600147.
- [7] GAO W, XU Z, BI Y, *et al.* *Strateg Study of CAE*[J], 2020, 22(3): 85-91.
- [8] LIU S, SUN P, LIU Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 11(2): 2130-2139.
- [9] SAHRANESHIN A, TAKAMI S, MINAMI K, *et al.* *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*[J], 2012, 58(1): 43-50.
- [10] 谢峰, 闫瑞, 王润, 等. *电子元件与材料*[J], 2020, 39(2): 39-44.
XIE F, YAN R, WANG R, *et al.* *Electronic Components and Materials*[J], 2020, 39(2): 39-44.
- [11] 张延, 刘升, 许虹杰, 等. *无机材料学报*[J], 2015, 30(6): 588-592.
ZHANG Y, LIU S, XU H J, *et al.* *Journal of Inorganic Materials*[J], 2015, 30(6): 588-592.
- [12] ZHOU Y, YU C, SONG E, *et al.* *Advanced Optical Materials*[J], 2020, 8(23): 2000976.
- [13] REJMAN M, BABIN V, KUCERKOVÁ R, *et al.* *Journal of Luminescence*[J], 2017, 187: 20-25.
- [14] 李江, 李万圆, 刘欣, 等. *发光学报*[J], 2021, 42(5): 580-604.
LI J, LI W Y, LIU X, *et al.* *Chinese Journal of Luminescence*[J], 2021, 42(5): 580-604.
- [15] 王雁斌, 黄新友. *中国陶瓷*[J], 2021, 57(12): 1-9.
WANG Y B, HUANG X Y. *China Ceramics*[J], 2021, 57(12): 1-9.
- [16] BAO H, LIN H, ZHANG D, *et al.* *Optical Materials*[J], 2022, 126: 112169.
- [17] WANG L, ZHANG J, XU L, *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 134: 42-49.
- [18] XU F, LIANG Y, ZHANG J, *et al.* *Ceramics International*[J], 2022, 48(14): 20817-20824.
- [19] ZENG Y, GUO F, RAO G H, *et al.* *Ceramics International*[J], 2023, 49(5): 7927-7934.
- [20] XU T, YUAN L, CHEN Y, *et al.* *Optical Materials*[J], 2019, 91: 30-34.
- [21] ZHANG Y, LIU J, ZHANG Y, *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2022, 40(5): 717-724.
- [22] YAO Q, HU P, SUN P, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(19): 1907888.
- [23] TIAN Y, CHEN J, YI X, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(7): 4343-4348.
- [24] ZHANG R, LIN H, YU Y, *et al.* *Laser & Photonics Reviews*[J], 2014, 8(1): 158-164.
- [25] YANG H, ZHANG Y, ZHANG Y, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 414: 128754.
- [26] MOU Y, WANG H, LIANG D, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2019, 515: 98-105.
- [27] ZHENG P, LI S, WANG L, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(17): 14930-14940.
- [28] KISTANKINA M A, ASEEV V A, TUZOVA J V, *et al.* *Journal of Optoelectronics Engineering*[J], 2017, 5(1): 7-9.
- [29] AHN S H, NAM Y H, HAN K, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2017, 100(4): 1280-1284.
- [30] OROZCO H I E. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2018, 101(7): 2914-2920.
- [31] JOHNSTON D W. Two Component Glass Body for Tape Casting Phosphor in Glass Led Converters: US10950760B2[P/OL]. 2021-03-16 [2024-05-08]. <https://www.freepatentsonline.com/10950760.html>.
- [32] ASANO H, KUNIMOTO T, SHIMIZU H. Manufacturing Method for Phosphor Glass Thin Plate and Piece Thereof, and Phosphor Glass Thin Plate and Piece Thereof: US11433500B2[P/OL]. 2022-09-06 [2024-05-08]. <https://www.freepatentsonline.com/y2021/0069851.html>.
- [33] GLEASON C J, SRIDHARAN S, SAKOSKE G E, *et al.* Layered Phosphor in Glass: US11367812B2[P/OL]. 2022-06-21 [2024-05-08]. <https://www.freepatentsonline.com/y2020/0388730.html>.
- [34] XIANG C, WU X, ZHANG Y, *et al.* *Journal of Luminescence*[J], 2023, 255: 119593.
- [35] BAO S, LIANG Y, WANG L, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2022, 10(24): 8105-8114.
- [36] WU H, PAN G H, HAO Z, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2021, 9(36): 12342-12352.
- [37] SI S, HUANG L, ZHANG X, *et al.* *Advanced Photonics Research*[J], 2022, 3(2): 2100146.
- [38] LIN Z, LIN H, XU J, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 649: 661-665.
- [39] KIM E, UNITHRATTIL S, SOHN I S, *et al.* *Optical Materials Express*[J], 2016, 6(3): 804-814.
- [40] PARK J, KIM J, KWON H. *Advanced Optical Materials*[J], 2017, 5(19): 1700347.

- [41] PARK J Y, LEE W C, CHUNG J W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 842: 155922.
- [42] LIANG Y, DING X, YAN C, *et al.* Optics Express[J], 2021, 29(10): 14218–14230.
- [43] PENG Y, HUANG Y, LEI Z, *et al.* Materials Today Communications[J], 2021, 29: 102839.
- [44] ARELLANO-MORALES A, MOLINA-GONZÁLEZ J, DESIRENA H, *et al.* Journal of Luminescence[J], 2021, 229: 117684.
- [45] WANG R, ZHANG J, ZHANG Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 864: 158671.
- [46] WANG R, WANG M, LI G, *et al.* Journal of Luminescence[J], 2020, 225: 117390.
- [47] WANG Y, WANG L, BAO S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 921: 166083.
- [48] SALAZAR-VALENZUELA E A, ALVARADO-RIVERA J, CHAPA C, *et al.* Physica Status Solidi(a)[J], 2020, 217(17): 2000226.
- [49] CHOI S H, KWON S B, YOO J H, *et al.* Scientific Reports[J], 2023, 13(1): 4456.
- [50] KWON S B, KIM B Y, CHOI S H, *et al.* Current Applied Physics[J], 2020, 20(11): 1281–1287.
- [51] SHIH H K, LIU C N, CHENG W C, *et al.* Optics Express[J], 2020, 28(19): 28218–28225.
- [52] SHIH H K, LIU C N, CHENG W C, *et al.* IEEE Photonics Journal[J], 2021, 13(3): 1–10.
- [53] SHIH H K, LIU C N, CHENG W C, *et al.* IEEE Photonics Technology Letters[J], 2021, 33(20): 1143–1146.
- [54] MUNIZ R, SOARES V, ZANUTO V, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2021, 574: 121169.
- [55] YOU L, TIAN R, ZHOU T, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 417: 129224.
- [56] ZHUO Y, LI H, XU X, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2017, 471: 215–221.
- [57] LI H, WANG P, ZHUO Y, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2020, 103(9): 5056–5066.
- [58] PENG Y, MOU Y, ZHUO Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 768: 114–121.
- [59] WANG H, MOU Y, PENG Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 814: 152321.
- [60] PENG Y, LIU J, MOU Y, *et al.* IEEE Transactions on Electron Devices[J], 2020, 67(10): 4288–4292.
- [61] MOU Y, ZHAO J, YU Z, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2022, 42(16): 7579–7586.
- [62] SUI P, LIN H, LIN Y, *et al.* Optics Letters[J], 2022, 47(14): 3455–3458.
- [63] PENG Y, MOU Y, GUO X, *et al.* Optical Materials Express[J], 2018, 8(3): 605–614.
- [64] LIANG D, LIU J, WANG H, *et al.* IEEE Photonics Technology Letters[J], 2020, 32(8): 457–460.
- [65] ZHAO Z, WU X, ZHANG Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 908: 164597.
- [66] MOU Y, WANG Q, GUO Z, *et al.* Ceramics International[J], 2023, 49(8): 11821–11828.
- [67] LIANG Y, BAO S, WANG Y, *et al.* Journal of Luminescence[J], 2022, 248: 118930.
- [68] TU H, ZHAO G, HOU J, *et al.* AIP Advances[J], 2022, 12(5): 055113.
- [69] LEE J S, ARUNKUMAR P, KIM S, *et al.* Optics Letters[J], 2014, 39(4): 762–765.
- [70] PENG Y, LI R, CHENG H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 693: 279–284.
- [71] HUANG Q, SUI P, HUANG F, *et al.* Laser & Photonics Reviews[J], 2022, 16(7): 2200040.
- [72] ZHOU B, LUO W, LIU S, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 130: 289–296.