

硅基氧化物发光玻璃及其制备技术研究进展

王连军, 周蓓莹, 顾士甲, 江 莞

(东华大学 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要: 由于具有高透过率、优异的化学稳定性和易于机械加工等优势, 硅基氧化物玻璃是一种理想的基质材料。通过引入不同的发光组分, 获得不同光学性能的光功能玻璃被广泛应用于多个领域。然而, 这些发光组分在玻璃制备过程中易挥发、分解, 稳定性较低, 所以功能发光玻璃的制备技术仍面临着新的挑战。本文综述了掺杂铋离子、量子点及荧光粉硅基发光玻璃的发展现状及其制备技术。通过比较高温熔融法、溶胶-凝胶法、固相烧结法及放电等离子体烧结技术(简称 SPS)的优缺点, 本文着重介绍了 SPS 技术应用于发光玻璃制备的研究进展及优势, 并对这种新制备技术的发展趋势进行了评述和展望。

关 键 词: 硅基玻璃; 铋元素; 量子点; 荧光粉; 放电等离子体烧结技术; 发光材料; 综述

中图分类号: TQ171 文献标识码: A

Research Progress on Silicon-based Luminescent Glass and Preparation Techniques

WANG Lian-Jun, ZHOU Bei-Ying, GU Shi-Jia, JIANG Wan

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Due to high transmittance, excellent chemical stability, ease of machining, and other advantages, silicon-based oxide glass is considered to be an ideal matrix material. By introducing different lighting dopants, the optical glass with different properties has been widely used in many fields. However, the preparation technologies of the optical glass are facing new challenges because of these volatile and unstable lighting dopants which easy to be decomposed. This review introduces the development status and the preparation techniques of the silicon-based light-emitting glass containing bismuth ions, quantum dots and phosphors. By comparing the melting method, Sol-Gel, solid-state sintering and spark plasma sintering (SPS), the research progress and superiority of SPS technology applied in optical glass preparation are focused on and the developments of this new preparation technology are also reviewed.

Key words: silicon-based glass; Bi; quantum dots; phosphors; spark plasma sintering; optical materials; review

硅基氧化物玻璃是一种性能优异的光学基质材料, 它具有很多优点, 如: 在紫外-可见-近红外波段透明、三阶非线性极化率较高、光响应时间短、化学稳定性和热稳定性较好、易于成纤成膜、易于机械光学加工等^[1]。因此, 利用硅基玻璃作为基质材

料制备得到的高性能光学玻璃已被广泛应用于各类光学器件中。

1961 年, Snitzer 第一次在掺铋硅酸盐玻璃中获得了激光输出^[2]。此后, 为了满足更多的光学需求, 研究者们利用硅基玻璃作为基质材料, 引入不同的

收稿日期: 2016-03-28; 收到修改稿日期: 2016-05-21

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51432004); 上海市优秀技术带头人计划(15XD1525100)

National Natural Science Foundation of China (51432004); Program of Shanghai Subject Chief Scientist (15XD1525100)

作者简介: 王连军(1974-), 男, 教授. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn

发光材料,如贵金属(Au、Ag)^[3-4]、稀土离子(Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+})^[5-6]、半导体纳米材料(CdS 、 CdSe)^[7]以及荧光粉^[8]等,将其应用于照明、通讯、信息处理、医学和军事等领域。众所周知,传统的熔融-冷却法制备透明玻璃需要经历长时间高温熔融,并与空气接触,这个过程对发光组分而言,特别是稀土离子和纳米材料,会造成挥发、失效、颗粒尺寸变大等,破坏其原有的发光性能。很多研究者重新调整玻璃组分的成分和含量,通过添加 ZnO 、 Na_2O 等金属氧化物来降低玻璃熔点,保护其中的发光组分。但金属氧化物的加入易对量子点或荧光粉造成腐蚀或变性,且二次熔融法制备的玻璃因残留晶体结构透过率较低,在可见光区低于 80%,在紫外光区甚至低于 67%^[9],限制了其在该波段的应用。溶胶-凝胶法可以有效地避免高温条件,被广泛用于制备硅基发光玻璃,但是该方法在干燥过程中容易造成裂纹,难以制备大块玻璃。不过,溶胶-凝胶技术在制备光纤预制棒方面已经显现出一定优势,受到很多关注^[10-11]。

固相烧结作为制备陶瓷材料的经典方法也常用来制备发光玻璃,且制备过程不需要经历熔融态,可以解决稀土离子和量子点等发光组分易团聚、含量和分布难以控制的问题。但是采用这种制备技术获得的玻璃透过率远远低于熔融法制备玻璃的透过率,所以自上世纪七十年代以来该技术发展缓慢。

随着科学技术的不断发展,对光功能玻璃的性能要求越来越高,发展先进的光功能玻璃制备技术极为迫切。近年来,研究者们发现利用放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, 简称 SPS)技术固相烧结介孔分子筛粉体,可以制备出高度透明的硅基氧化物玻璃、掺铋玻璃、金属纳米晶玻璃和量子点玻璃等^[12-13]。这种功能玻璃制备新技术的出现,可以解决传统熔融-冷却制备技术中存在的一些问题,有望推进新型光功能玻璃(例如含铋离子玻璃、量子点玻璃、LED 用荧光玻璃等)的应用进程。

本文首先对几种尚未实现大规模应用的功能玻璃例如含铋离子玻璃、量子点玻璃、LED 用荧光玻璃等的研究进展进行介绍,然后对上述光功能玻璃的制备技术进行综述,最后重点介绍 SPS 技术制备上述硅基氧化物功能玻璃的研究进展及发展趋势。

1 几种常见的硅基发光玻璃

1.1 铋离子发光玻璃

2001 年 Fujimoto 等^[14]首次采用 800 nm 的光激发铋离子掺杂的铝硅酸盐玻璃产生了发光中心波长

为 1250 nm,荧光半高宽为 300 nm,荧光寿命为 630 μs 近红外发光,发光波长范围几乎覆盖了石英光纤的所有低损耗窗口。利用这一发光特性可以将铋离子掺杂的铝硅酸盐玻璃制备成超宽带光纤放大器,有效地弥补现有光纤放大器的不足,给光纤通信系统带来新的契机,引起了广泛关注。

铋离子在玻璃中的近红外发光光谱与稀土离子 Tm^{3+} 、 Er^{3+} (图 1)进行对比可以发现^[15],铋离子的近红外发光波长范围比 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 两种稀土离子的发光范围大很多。另外,相比于其他具有宽带近红外发光的离子如 Cr^{4+} 和 Ni^{2+} ,铋离子拥有更好的基质相容性^[16],且铋离子的近红外发光特性不像 Ni^{2+} 一样存在激发态吸收现象^[17],制备工艺也不像制备 Cr^{4+} 掺杂的玻璃一样对熔融制备工艺有严格的要求^[18]。目前对于掺铋玻璃的研究还存在很多问题,主要的问题有两个:一是现有方法制备的掺铋玻璃发光效率还未达到实际应用的水平;二是掺铋玻璃的近红外发光机理还不明确^[19]。

掺铋玻璃多采用高温熔融法制备,一般是将含铋的粉体与玻璃基质粉体混合,经过高温熔融和后期热处理等过程获得。这种方法的制备工艺条件成熟,简单易行,适合制备大尺寸的块体玻璃,便于玻璃后期加工和器件制作。但是高温熔融法存在着熔融温度高和熔融时间长等问题,导致掺杂的铋氧化物挥发散发严重,组分不易控制,对掺铋玻璃的发光性能和发光机理的研究产生较大的影响。目前大多数研究者采用添加碱金属或碱土金属等网络修饰剂的方式来降低熔融温度。但网络修饰剂的加入在降低制备温度的同时,往往还会降低掺铋玻璃的近红外发光性能^[20],所以探索新型的制备工艺以及玻璃基质对于掺铋玻璃的发光性能的提高和发光机理的研究都具有十分重要的意义。

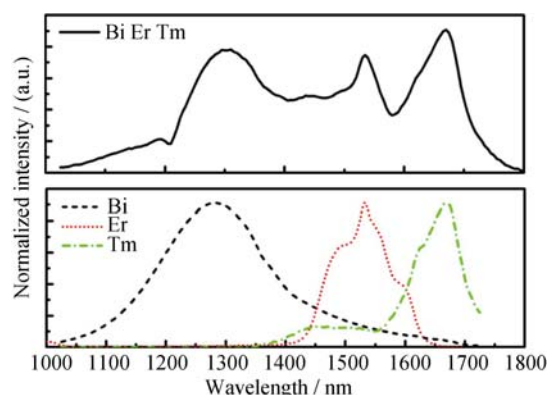


图 1 常温下铋离子和 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 离子在玻璃中的荧光光谱^[15]
Fig. 1 Emission spectra of Bismuth doped silica glass and Tm^{3+} 、 Er^{3+} doped glasses^[15]

1.2 量子点发光玻璃

量子点是一种准零维半导体纳米晶体, 由于量子尺寸效应和量子限域效应的影响, 使其具有不同于传统有机荧光染料的性能, 如: 化学稳定性高, 荧光强度好, 抗漂白能力强等^[21]。由于量子点优异的光电学特性, 越来越多的研究者将其作为发光组分制备发光玻璃。量子点发光玻璃中的量子点主要由 II-IV 族元素(如 PbSe、ZnS 等)、III-V 族元素(如 InP、InAs 等)^[22-23]以及两者的核壳结构组成, 而研究比较多的主要是 CdX(X=S, Se, Te)和 Mn 掺杂 II-VI 族半导体纳米粒子以及 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 和稀土离子掺杂的复合型量子点^[24]。

Han 等^[25]利用高温熔融和热处理法制备了 PbS 量子点玻璃, 其光谱范围在 1008~2182 nm 间。未热处理时量子点玻璃为本征发光, 热处理后量子点因奥斯特熟化定律颗粒长大, 发光谱峰发生红移。Mishra 等^[26]通过溶胶-凝胶法制备得到掺杂 CdS 量子点的硅基玻璃薄膜, 在 485 nm 和 530 nm 处分别发现了带隙发光和微弱的表面缺陷发光, 且随着老化时间增加, 表面缺陷态发光强度逐渐增强(如图 2)。

Han 等^[27]利用熔融-冷却法制备得到 CdS 和 CdSe 量子点玻璃, 并将其与 455 nm 激发波长的蓝光 LED 芯片结合, 得到 LED 器件(如图 3)。但是该 LED 器件发光效率较低, 主要是因为 CdSe 量子点表面缺乏适当的钝化层, 使得电子与表面缺陷快速无辐射复合形成激子对, 造成发光效率的降低。Sohn 等^[28]在 CuInS_2 量子点表面覆盖了 ZnS 壳层制备了核壳结构的量子点, 与荧光粉玻璃进行结合得到了色坐标位于(0.363, 0.324), 显色指数高达 91 的白光 LED 器件。他们还比较 LED 工作 3 h 后的发

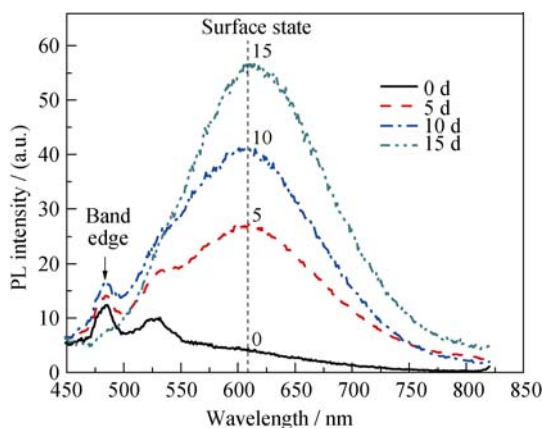


图 2 掺杂 CdS 纳米颗粒的介孔二氧化硅玻璃层随老化时间变化的荧光谱图^[26]

Fig. 2 Photoluminescence (PL) spectral evolution of CdS NPs incorporated mesoporous SiO_2 film with respect to ageing time as indicated in the figure in ambient condition^[26]

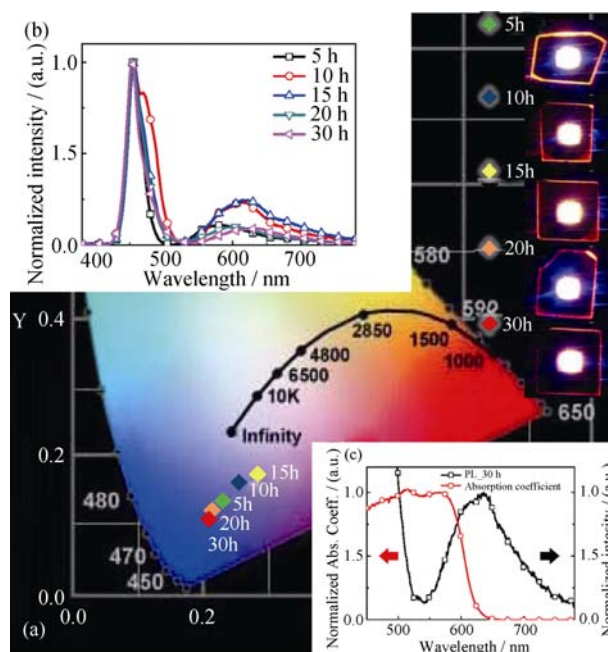


图 3 (a)不同热处理时间的掺杂 CdSe 量子点玻璃 LEDs 的色坐标图, LEDs 发光照片位于右侧; (b)和(c)为 LED 的电致发光与光致发光谱图^[27]

Fig. 3 (a) CIE color coordination of the LEDs with silicate glass embedded CdSe QDs for varying duration times. The actual photographs of the LEDs were displayed on the right side. The insets (b) and (c) show EL + PL spectra of the LEDs^[27]

光强度, 发现使用玻璃基质的 LED 器件发光强度可以维持在原来的 97%, 而利用高聚物作为基质的器件发光强度仅为 70%。因此, 采用硅基玻璃作为基质材料可以有效的保护量子点, 并为其提供良好的发光环境。利用量子点玻璃与蓝光芯片制备的白光 LEDs 器件具有显色指数高、热稳定性较好、色偏移少等优点, 将成为新一代 LEDs 发展的重要方向。

1.3 荧光粉发光玻璃

目前, 商业化最常见的大功率白光 LED 主要由 GaN-基半导体芯片、掺杂 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce) 的硅烷发光层以及硅烷透镜组成^[29]。对于大功率 LED 而言, 芯片产生的温度高达 150~200℃, 直接导致涂覆在芯片上的荧光粉发生温度淬灭效应, 造成 LED 器件发生光衰减和色温偏移。同时, 作为封装材料的硅烷易受蓝光芯片产生的热辐射影响而老化和泛黄^[30], 从而影响 LED 的透过率、色度等发光性能以及使用寿命。此外, 荧光粉尺寸一般 $>1\ \mu\text{m}$, 折射率 ≥ 1.85 , 而树脂或硅胶的折射率则较小, 因此在荧光粉颗粒表面存在光散射, 造成发光器件效率较低^[31]。

研究者通过控制荧光粉晶体在前驱体玻璃中的结晶, 制备荧光玻璃或微晶荧光玻璃陶瓷, 用以取代传统的硅烷封装技术, 不仅获得相同的发射光范

围,而且有效地避免温度对荧光体失效的影响,显著提高 LED 的使用寿命^[32]。与硅烷相比,玻璃的折射率与荧光粉的折射率更为相近,可以更有效地降低光散射。因此,荧光粉复合玻璃具有更高的发光效率。如图 4 所示,复合 YAG:Ce 玻璃和 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Ce 玻璃在 500 nm 左右的黄光区域均有明显的发光,蓝光的转换效率更高。提高蓝光转换效率,不仅可以降低转换为热的能量,避免荧光体的猝灭,提高 LED 的光效,而且还能避免荧光粉的激发和发射带随元件温度发生偏移^[33]。

2005 年, Fujita 等^[34]首次制备出具有优异热稳定性的 YAG:Ce 微晶荧光玻璃,并将其组装成白光 LED。但是,玻璃陶瓷的量子产率很低,仅为 30%,组装得到的 LED 器件的光效也仅为 20 lm/W。虽然得到的发光效率较低,但是 Ce:YAG 微晶荧光玻璃的热导率、耐热性、耐湿性均比硅烷材料好,能够抗老化,耐极端环境^[35]。Tsai 等^[36]验证了荧光玻璃的超高热稳定性,即使在 350℃ 高温下,玻璃仍表现出稳定的色度特性。此后,研究者通过改变玻璃组分和制备条件,逐渐提高 YAG:Ce 荧光玻璃的发光性能。2014 年, Zhang 等^[37]利用二次熔融法得到量子产率高达 92% 的 YAG:Ce 荧光玻璃。但是,利用掺杂 YAG:Ce 荧光玻璃组装得到的 LED 由于缺少长波长的红光区域,具有较低的显色指数($R_a=70\sim80$)以及较高的相对色温($CCT=4000\sim7500\text{ K}$)^[8],不能满足普通室内照明的要求。Tsai 等^[38]将黄色荧光粉 YAG:Ce、绿色荧光粉 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 和红色荧光粉 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 混合后,固化到低熔点玻璃基质中,得到量子产率为 55% 的荧光玻璃,组装得到的白光 LED 具有色坐标为 (0.32, 0.28),显色指数为 85,相对色温为 3900 K 的色谱特性。

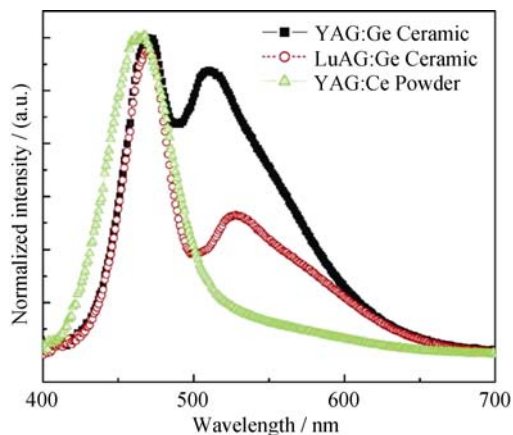


图 4 Ce^{3+} 激活的 YAG 荧光粉和微晶玻璃发光性能比较图^[33]
Fig. 4 Comparison of transmitted luminescence of Ce^{3+} activated garnet luminescent powder phosphor and ceramics^[33]

本课题组经过近几年的研究探索,成功地开创了低温快速制备高性能玻璃的新工艺,该工艺是通过放电等离子体烧结技术烧结高活性多孔材料制备高质量的玻璃块体。目前已开发出 ZSM-5^[39] 和 SBA-15^[40] 两种体系玻璃,它们的烧结制备温度分别为 1300 和 1000℃ 左右,这比传统的高温熔融法分别降低了 400 和 700℃。我们还将 YAG:Ce 荧光粉和介孔材料 SBA-15 结合成功制备出荧光玻璃^[41],初步研究发现该玻璃与蓝光芯片结合后,器件的色坐标为 ($x=0.32$, $y=0.34$),色温为 5877 K,显色指数为 69,量子产率最高可达 93.5%。该方法在制备量子点玻璃方面同样具有优异表现^[42]。

2 制备方法

随着科学技术的发展,玻璃的制备技术得到了系统和长足的进步。本文主要介绍高温熔融热处理法、溶胶-凝胶法、固相烧结法和 SPS 技术在制备铋离子掺杂、纳米晶、量子点和 LED 用荧光玻璃方面的研究进展,同时对 SPS 烧结介孔分子筛粉体的烧结过程、温度分布和烧结机理进行评述。

2.1 高温熔融热处理技术

高温熔融热处理法也称共熔法,是将基础玻璃原料与掺杂物原料混合,干燥后高温熔融,再淬火冷却成形,最后进行热处理。该方法具有工艺简单、成本低廉,可制备大尺寸和形状各异玻璃材料的优势,是制备发光玻璃最常见的一种方法,常用于制备掺杂离子和量子点发光玻璃。Peng^[43]、Li^[44]、Hughes^[45]等均采用共熔法制备掺铋硅基玻璃,并通过改变玻璃基质的组分、烧结温度等条件调节铋元素的宽带发光位置及性能。然而该方法熔融温度高、时间长,容易造成离子挥发,组分不易控制。

针对量子点硅基发光玻璃而言,一般是将原料高温熔融,然后对获得的块体进行热处理析出量子点,最终得到量子点玻璃。通过对热处理温度和时长调节,可以调控量子点的浓度、尺寸大小与分布情况,从而得到光谱可调的量子点发光玻璃。Xu 等^[46]通过热处理法获得掺杂 CdSe 量子点的硅酸盐玻璃,并通过改变处理温度来调节量子点的尺寸,当量子点尺寸从 5.2 nm 增大到 6.9 nm 时,发射谱峰从 553 nm 红移至 611 nm。Ghaemi 等^[47]采用相同方法成功制备了 ZnO 量子点发光玻璃,研究发现随温度升高和热处理时间延长,在 247 nm 激发下,发光峰从 392 nm 红移到 403 nm。Dong 等^[48]通过该法获得窄尺寸分布的 PbS 量子点发光玻璃,量子点的粒径尺寸为 3~8 nm。同时用复合前驱体 ZnS-PbO 取代原来的

PbS, 得到 PbS 量子点颗粒分布更加均匀的硅酸盐发光玻璃, 并通过控制玻璃基体和制备参数获得了在 1100~2200 nm 间波长可调的红外发光。

针对荧光粉发光玻璃而言, 高温熔融法熔融温度高, 容易造成荧光粉挥发分解或与基质材料发生反应, 对荧光玻璃的性能造成很大影响。因此, 研究者们多采用二次熔融法来制备荧光粉复合玻璃。二次熔融法一般是先将基质玻璃原料经过高温熔融制成基质玻璃, 然后将玻璃粉碎成玻璃粉体, 与功能组分混合后, 再经过二次熔融过程得到最终的功能玻璃。Lee 等^[49]在 750℃ 烧结 30 min 将 YAG: Ce 掺入无铅硅酸盐玻璃中, 实验发现样品具有良好的烧结性能, 而且当样品厚度为 250 μm 时, 可见光区的透过率大于 70%。为了提高荧光玻璃的显色指数, 降低相对色温, Chen 等^[50]将黄色荧光粉 YAG: Ce、绿色荧光粉 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}: \text{Ce}^{3+}$ 和红色荧光粉 $\text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{2+}$ 与基质玻璃粉混合均匀, 在 680℃ 二次熔融制得多种荧光粉复合的荧光玻璃。并将其与芯片组装后, 可得显色指数可以达到 85, 色坐标(x, y)为(0.358, 0.288), 相对色温为 3923 K 的 LED。也有研究者对这一方法进行了改进, 用于制备离子掺杂玻璃, 如周时凤等^[51]首先采用高温熔融法将 $61.5\text{SiO}_2\text{-}27\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3$ (wt%) 制备成玻璃块体, 然后将玻璃浸渍到硝酸中腐蚀得到纳米孔玻璃, 再将玻璃浸渍到硝酸铋溶液中, 最后经过干燥煅烧等过程得到铋离子掺杂玻璃。研究发现这种玻璃中存在多个铋离子发光中心, 可实现多种发光。虽然上述方法可以有效降低复合或掺杂功能组分时玻璃的制备温度, 但其制备复合玻璃时需要粉碎, 容易引入杂质, 而且该方法经过二次熔融后制备的玻璃透过率较低, 严重影响玻璃样品的光学性能。制备掺杂玻璃时由于需要腐蚀制备纳米孔, 而纳米孔多在表层形成, 块体内部很难形成, 故易造成离子掺杂的不均匀, 而且该方法也无法实现高浓度掺杂。

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(Sol-Gel)是一种条件温和的玻璃制备方法, 以无机物或金属醇盐作前驱体, 在液相将这些原料均匀混合, 并进行水解、缩合化学反应, 在溶液中形成稳定的透明溶胶体系; 溶胶经过陈化, 胶粒间缓慢聚合, 形成三维空间网络结构的凝胶; 凝胶经过干燥、烧结固化制备出分子乃至纳米亚结构的材料。溶胶-凝胶法具有以下优点: 由于原料先分散到溶剂中, 因此可在短时间内实现分子级别的高浓度均匀掺杂; 与固相反应法相比, 反应温度很低, 因此样品组分可以完全按照原始的化学计量比

获得, 避免挥发溢出, 可以获得具有很高的纯度、良好的均匀性以及较窄的粒径分布的发光玻璃。但是也存在制备时间较长、有机溶剂对人体有害、后处理有机物挥发收缩造成缺陷、致密度较差、难以制备大规模样品等缺点。该方法主要用于制备化合物掺杂玻璃, 包括掺杂稀土离子、量子点和荧光粉玻璃。可以通过微孔掺杂、表面包覆和合理的热处理制度来控制所需颗粒的粒径, 调节发光范围。Nogami 等^[52]利用醋酸镉溶于甲醇形成含有 CdO 的 SiO_2 凝胶, 通过调控通入 H_2S 的时间以及热处理温度, 得到 CdS 纳米晶颗粒尺寸和分布可控的量子点发光玻璃。此外, 用溶胶-凝胶法还能制备复杂结构量子点玻璃, 包括离子掺杂、核壳结构。Yu 等^[53]通过该法制得了掺有 Eu^{3+} 的 ZnO 量子点发光玻璃, 不仅在可见光区呈现高度透明, 而且还发现掺杂 Eu^{3+} 使发光强度提高 36 倍。Selvan 等^[54]利用该法制备了以辛胺为前驱体的 CdSe/ZnS 高荧光核-壳量子点玻璃, 研究表明在无包覆的情况下, PL 发射峰的强度在数个小时之内就会大幅降低; 而在有包覆的情况下, 核壳量子点可以保存数月。采用溶胶-凝胶法制备的核-壳量子点玻璃的体积比可达到 0.1%, 并且实现了很好的单分散性, 量子产率达到 5%~10%。同样, 受到干燥技术的限制, 溶胶-凝胶法一般只适合制备掺杂荧光粉玻璃薄膜, 很难制备大规模块体材料, 限制了其工业化生产与应用。Assaad 等^[55]通过溶胶-凝胶法制得了透明的多孔二氧化硅棒体, 并在含有 Yb 的乙醇溶液中浸泡以实现稀土掺杂。该方法能够制备 Yb 均匀掺杂的较大尺寸 $\phi 1.5 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$ 石英玻璃棒, 但其激光输出功率太低。因而, 利用溶胶-凝胶法制备稀土掺杂石英玻璃棒及光纤预制棒尚有待进一步优化。

2.3 固相烧结法

固相烧结法是指采用像烧结陶瓷一样的方法来烧结制备玻璃。1949 年 Kuczynski^[56]对固相烧结技术的机理进行了深入研究, 他认为球形玻璃颗粒的烧结机理是粘性流动, 在他们制备的玻璃实验中发生这种粘性的温度范围是 575~744℃。1985 年贝尔实验室 Rabinovich 对此方法进行了详细的综述^[57]。Takashi Uchino 等在 2004^[58]和 2007^[59]年相继采用纳米无定形二氧化硅粉体(粒径为 7 nm)为原料, 通过热压烧结在 980℃、530 MPa 下保温 192 h 获得了二氧化硅玻璃, 它在 600 nm 处的透过率可以达到 80%, 而且该玻璃在 228 nm 的光激发下可以产生 510 nm 的绿光, 样品实物图及发光图谱如图 5 所示。固相烧结法虽然能够在较低的温度下烧结制备得到二氧

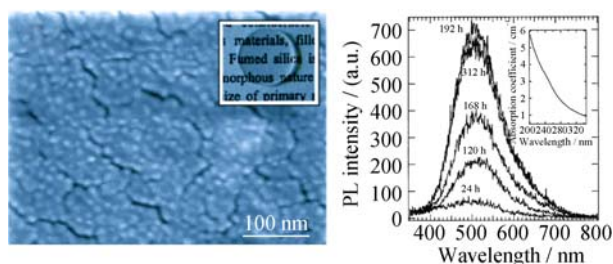


图 5 固相烧结法制备样品的 SEM 照片实物图及发光光谱^[58-59]
Fig. 5 SEM image, photograph and luminescence spectra of as-prepared by solid state sintering^[58-59]

化硅玻璃, 但该方法制备所需的时间特别长, 能源消耗大。

2.4 放电等离子体烧结

放电等离子体烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)技术是近些年来发展起来的一种新型的烧结制备技术, 具有升温速度快、烧结时间短、烧结过程可加压等优点, 已经被广泛用来制备陶瓷、金属、纳米块体材料和生物材料等^[60]。Riello 等^[61]利用 SPS 技术制备了含有 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 纳米颗粒的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 基硅酸盐玻璃。虽然该玻璃的密度、强度与传统熔融法制备得到的玻璃相当, 但是透过率却较差, 致密度略低。Mayerhöfer 等^[62]采用粒径尺寸小于 10 nm 的无定型氧化硅粉体为原料, 利用 SPS 技术在 1000℃ 和 100 MPa 的压力下烧结制备了致密氧化硅玻璃, 但是在可见光范围内透过率远远低于熔融法制备的石英玻璃, 只有 63%。上述研究采用的粉体均为粒径小于 10 nm 超细纳米粉体, 而这类粉体具有极高的表面能, 所以粉体的烧结活性高, 在 1000℃ 和 100 MPa 条件下实现了烧结致密化, 但是依然存在透过率低的问题。Zhang 等^[63]采用 SPS 烧结无定形的二氧化硅粉体(颗粒尺寸小于 500 nm)来制备石英玻璃, 从样品的透过率来看, 当波长为 200 nm 时其透过率最大为 45%, 当波长在 200 nm 到 500 nm 之间时样品的透过率增大到 85%左右, 但仍与传统熔融法制备的样品存在较大差距。

2009 年, 本课题组^[39]采用分子筛作为原料, 在远低于玻璃熔点的温度下, 利用 SPS 烧结技术实现了分子筛的有序无序转变, 致密化得到透明的玻璃。所谓有序无序转变是指分子筛在 SPS 烧结过程中, 由于温度和压力的共同作用, 分子筛的有序晶体结构发生坍塌转变为无序非晶态。与传统熔融冷却相比, SPS 快速烧结分子筛制备的玻璃材料具有独特结构和性能。这种玻璃在室温下具有较高的维氏硬度(H_v)(7.3 ± 0.2)GPa 和断裂韧性(K_{IC})(2.0 ± 0.3) $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。此外, 在近红外区(780~1700 nm)其透过率在 80%以上, 在紫

外-可见光区(250~780 nm)的透过率也能达到 60%以上。更为有趣的是, 在波长为 300 nm 的光激发下, 该玻璃在 360 nm 处有较明显的荧光发射峰, 而传统熔融方法制备的石英玻璃不具备这种性能。通过 HRTEM 研究发现, 分子筛的有序无序转变过程不完全, 仍有极少量分子筛碎片残存在玻璃中(如图 6)。这种极小的分子筛残片仍保留了分子筛的有序晶体结构, 这样就与周围非晶的界面产生了大量缺陷, 这种缺陷的存在可能是发光的原因。此后, 通过小角 XRD、同步辐射等测试分析手段考察了 SPS 诱导分子筛有序无序转变过程, 分析了 Si-O 键长、O-Si-O 键角等变化规律, 研究表明 SPS 技术制备得到的玻璃为拓扑有序的无定型材料, 在制备过程中分子筛材料不经过熔融态, 直接从有序晶体结构发生结构坍塌转变为更致密的无定型态^[64]。

在 SPS 烧结过程中, 脉冲电流通过石墨模具产生热直接对模具内的粉体进行烧结致密化, 在烧结过程中确定模具内样品的真实温度分布是 SPS 技术一直难以解决的问题之一。目前主要采用有限元的方法模拟温度分布, 但是一直没有从实验上得到验证。我们在烧结分子筛粉体的过程中发现, 随着烧结温度变化, 粉体致密化增加导致样品透明度发生变化。这种样品透明度随烧结温度变化的规律, 为验证 SPS 模具内样品的温度分布提供了可能。Gu 等^[65]采用 ANSYS 热分析软件并结合 SPS 烧结分子筛的实验结果, 对 SPS 烧结得到的玻璃样品进行温度梯度模拟计算, 进一步明确 SPS 烧结技术的温度分布, 为这一技术的发展和應用奠定了良好的基础。从图 7 可以看出, 随着烧结温度的升高, 样品的透明部分逐渐增大。1315℃ 烧结制备的样品出现了上表面透明部分大于下表面的现象, 1325℃ 烧结制备的样品出现了中间透明边缘不透明, 而 1350℃ 的

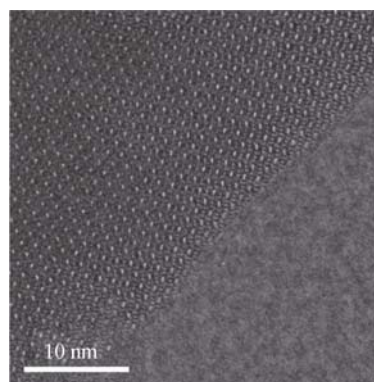


图 6 SPS 固化得到的透明样品的高分辨透射电镜照片(HRTEM)^[39]
Fig. 6 HRTEM image of the SPS as-consolidated transparent sample^[39]

图 7 不同温度下烧结样品的实物照片^[65]Fig. 7 Photographs of samples sintered at different temperatures^[65]

样品变成完全透明。ANSYS 热分析软件模拟结果表明, 样品中心温度比边缘温度高 26°C , 上表面的温度比下表面高 5°C 。因此, 模具的设计(比如: 材质、尺寸、壁厚等)对于烧结过程中的温度分布有直接的影响, 根据实际需要合理的设计模具对于 SPS 在实际中的生产应用具有十分重要的意义。

由于烧结时间短、烧结温度低、升温速度快等优点, 利用 SPS 烧结技术制备发光玻璃能够有效地控制掺杂或复合功能组分的量及分布。同时, 利用沸石烧结制备的玻璃比采用其他粉体(如: 纳米二氧化硅粉^[62]和无定形二氧化硅粉等^[63])制备的玻璃具有更高的透过率, 有利于提高玻璃的发光性能。Gong 等^[66]首次利用该法制备得到 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂发光玻璃, 当掺杂量仅为 0.4% 时即可得到较强发光, 但随着掺杂量的增大因浓度淬灭效应发光强度逐渐减弱。980 nm 激发下, 在 548 nm 和 666 nm 处有明显的上转换发光, 分别对应 $^4\text{S}_{3/2}/^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 间的能级跃迁。Gu 等^[67]利用该法成功制备了掺杂铋离子发光玻璃。在 500、700、800 nm 光源激发下, 掺 Bi 发光玻璃分别在 1135、1155、和 1245 nm 左右出现发射峰。更有意义的是, 在 600 nm 激发下, 掺 Bi 发光玻璃在 1207 nm 处存在半高宽为 273 nm 的发射峰, 其强度远高于 800 nm 激发下的发射峰, 可用于宽带光纤放大器和可调谐激光器。

由于分子筛是一种有序的微孔晶体结构, 在有序-无序转变过程中还存在极少量未完全坍塌的 ZSM-5, 使样品产生一定量的缺陷, 对光造成散射和折射, 导致透明度较低。Zhang 等^[40]采用 SBA-15 作为原材料粉体, 烧结得到在紫外光区和可见光区的透过率均达到 88% 以上的透明玻璃, 其透明度可与传统熔融法制备的石英玻璃相当。这是由于 SBA-15 本身并没有晶体结构, 其孔壁也是由无定形的二氧化硅组成, 在烧结过程中只会发生孔道的坍塌和样品的致密化过程。加之 SPS 烧结是一种十分快速的制备过程, 样品不会产生析晶, 所以这一过程不会造成有序晶体结构的消失及产生。此外, SBA-15 的孔径比 ZSM-5 大, 比表面积更大, 烧结活性更高, 孔道更容易坍塌, 因此, 样品中都是无序的结构, 不会对光有散射或折射, 得到的样品透明度更高。Zhang 等^[40]进一步模拟了 SBA-15 粉体烧结成透明玻璃的过程(如图 8 所示): SBA-15 粉体先破碎成更小的介孔粉体, 从而具有更大的表面能, 由于“雪崩”效应, 在极短的时间内, 孔道坍塌形成致密块体材料。

最近, Zhang 等^[68-69]在此基础上制备得到含有 Au、Pt、Ag 纳米颗粒的硅基玻璃, 其制备流程如图 9 所示, 制备的贵金属复合玻璃具有优异的三阶非线性光学特性。从 TEM 照片(图 10)中可以明显看到纳米颗粒均匀分布在硅基玻璃基质中, 且烧结过程对

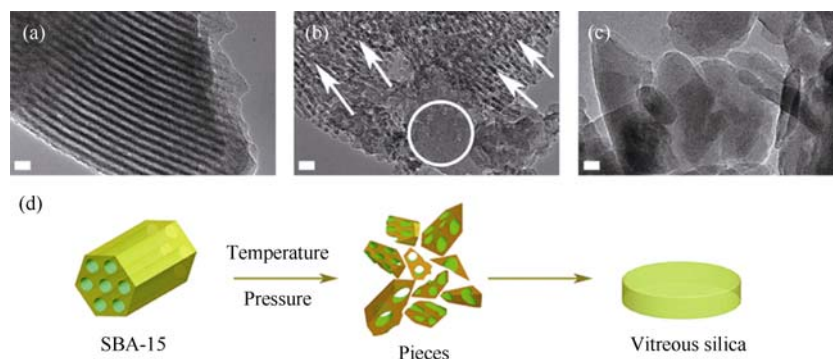


图 8 (a)SBA-15 粉体, (b)经 SPS 于 1173K 烧结得到的样品, (c)经 SPS 于 1293K 烧结得到的硅基玻璃的 TEM 照片, (d)在温度与压力作用下, 介孔结构坍塌转换成玻璃的示意图^[40]

Fig. 8 TEM images of original SBA-15 (a), sintered sample treated by SPS at 1173 K (b) and the silica glass sintered by SPS at 1293 K (c). Schematic of collapse of mesoporous structure and transformation to glass under combination of temperature and pressure(d)^[40]

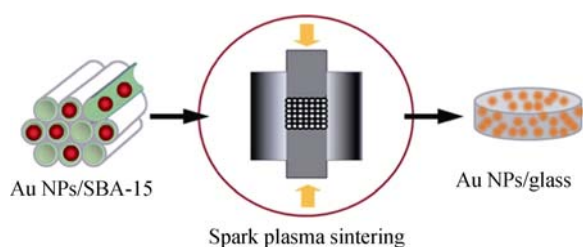


图 9 制备含 Au 纳米晶玻璃的过程示意图^[68]

Fig. 9 Schematic illustration of preparation for silica glass incorporated with Au NPs^[68]

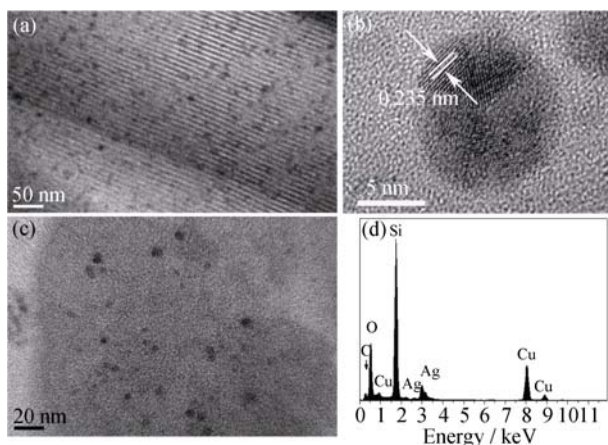


图 10 (a)掺杂 Ag 纳米颗粒的 SBA-15 粉体的 TEM 图片, (b)Ag 纳米颗粒的 HRTEM 图片, (c)烧结样品的 TEM 图片, (d)(c)图中黑点的 EDX 图谱^[69]

Fig. 10 (a) TEM image of Ag NPs/SBA-15 and (b) HRTEM image of single Ag nanoparticle from (a); (c) TEM image of the sintered sample and (d) EDX spectrum taken on the dark spherical spots in (c)^[69]

于颗粒大小与分布影响较小,能够较好地保留纳米颗粒原有的特性。SPS 由于快速升降温速度和可以加载压力等特点,实现低温快速烧结,能够有效避免纳米材料的团聚、分解和挥发等问题,最大限度地保持纳米颗粒的晶粒尺寸和分布,为可控制备掺杂纳米材料发光玻璃建立坚实的基础,实现具有预期发光性能的发光玻璃。近来本课题利用该方法在制备掺杂单一组分纳米颗粒、金属离子、量子点及荧光粉发光玻璃方面均取得了一定的进展^[41-42, 70]。

3 总结与展望

随着科技的不断进步,掺杂铋离子玻璃、量子点玻璃及 LED 用荧光玻璃等光功能玻璃及其制备技术取得显著进展,但是仍然存在着一些问题没有解决,例如铋离子玻璃发光机理仍未研究清楚、难以制备出高性能的量子点玻璃和含有红色荧光粉 LED 用荧光玻璃等。传统的高温熔融法、溶胶-凝胶法、脉冲激光法等方法在制备上述玻璃的过程

中遇到了瓶颈,所以研究探索新的制备技术是光功能玻璃材料今后发展的一个重要方向。SPS 技术具有升温速度快、烧结温度低、烧结时间短、烧结过程中可以加压、生产效率高等特点,在烧结过程中没有熔融阶段,有望解决传统熔融方法存在的一些难以克服的问题。例如 SPS 烧结可以避免稀土离子在熔融过程中易发生团簇的问题,有望应用于制备高浓度稀土离子掺杂功能玻璃。SPS 烧结时间短,烧结制备全过程仅有十几分钟,高温停留时间仅仅几分钟,可以有效抑制荧光粉与玻璃基体之间发生反应,特别是稳定性差的红色荧光粉,有望制备出含有红色荧光粉的高显指 LED 荧光玻璃,因此 SPS 技术在制备大功率 LED 用荧光玻璃材料领域大有可为。SPS 烧结制备玻璃是一种固相烧结过程,将高质量的纳米晶混入到玻璃基质原料粉体中直接进行 SPS 烧结,可以制备出含有特殊结构的纳米晶(例如核壳结构量子点等)的光功能玻璃。充分利用成熟的纳米合成技术制备高质量的纳米发光材料,然后利用 SPS 技术烧结制备光功能玻璃,这为制备含有纳米晶光功能玻璃开辟了一条可行的新途径。虽然 SPS 烧结制备玻璃的研究刚刚起步,但是在稀土离子掺杂玻璃、LED 用荧光玻璃、量子点玻璃等领域已经展现了极为诱人的前景和巨大的优势,可以预期 SPS 技术在制备光功能玻璃方面将取得更多进展。

参考文献:

- [1] BEECROFT L L, OBER C K. Nanocomposite materials for optical applications. *Chem. Mater.*, 1997, **9**(6): 1302-1317.
- [2] SNIZER E. Optical maser action of Nd^{3+} in a barium crown glass. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **7**(12): 444-446.
- [3] ZHENG C, CHEN W Z, YE X Y, *et al.* Preparation and optical limiting properties of carbon nanotubes coated with Au nanoparticle composites embedded in silica gel-glass. *Mater. Lett.*, 2011, **65**(2): 150-152.
- [4] WANG Y H, JIANG C Z, REN F, *et al.* Effect of ingredient on optical properties of Ag/Cu metal alloy nanoclusters in silica glass. *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**(17): 7294-7298.
- [5] BOURHIS K, MASSERA J, PETIT L, *et al.* Erbium-doped borosilicate glasses containing various amounts of P_2O_5 and Al_2O_3 : Influence of the silica content on the structure and thermal, physical, optical and luminescence properties. *Mater. Res. Bull.*, 2015, **70**: 47-54.
- [6] OLIVEIRA S L, LIMA S M, CATUNDA T, *et al.* High fluorescence quantum efficiency of 1.8 μm emission in Tm-doped low silica calcium aluminat glass determined by thermal lens spectrometry. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(3): 359-361.
- [7] GOLUBKOV V V, ONUSHCHENKO P A, ONUSHCHENKO A A. The kinetics of the formation of CdSe nanocrystals in sodium-zinc-silica glass. *Glass. Phys. Chem.*, 2014, **40**(3): 291-297.
- [8] TAKAHASHI T, ADACHI S. Synthesis of K_2SiF_6 : Mn^{4+} red phosphor from silica glasses by wet chemical etching in

- HF/KMnO₄ solution. *Electrochem. Solid. St.*, 2009, **12**(8): J69–J71.
- [9] CHEN H, LIN H, XU J, *et al.* Chromaticity-tunable phosphor-in-glass for long-lifetime high-power warm w-LEDs. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**: 8080–8089.
- [10] HAO S H, TANG H, WANG W X. Effect of anti-cracking agent on cracking property of SiO₂ optical fiber preform by Sol-Gel method. *Adv. Mater. Res.*, 2013, **763**: 170–173.
- [11] HICHAM EH, MOHAMED B, BRUNO C. Raman investigation of germanium- and phosphorus-doping effects on the structure of sol-gel silica-based optical fiber preforms. *J. Mol. Struct.*, 2015, 1099: 77–82.
- [12] ORRU R, LICHERI R, LOCCI A, *et al.* Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Mat. Sci. Eng. R*, 2009, **63**(4): 127–287.
- [13] WANG L, JIANG W, AND ZHANG J. Recent development in reactive synthesis of nanostructured bulk materials by spark plasma sintering. *Int. J. Refract. Met. H.*, 2013, **39**: 103–112.
- [14] FUJIMOTO Y, NAKATSUKA M. Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass. *Jpn. J. Appl. Phys. Part. 2*, 2001, **40**(3B): L279–L281.
- [15] YANG R, MAO M F, ZHANG Y. Broadband near-infrared emission from Bi-Er-Tm Co-doped germanate glasses. *J. Non-cryst. Solids.*, 2011, **357**(11/12/13): 2396–2399.
- [16] YANG Z W, SHANG J H, SONG Z G, *et al.* Influence of B₂O₃ on broad infrared emissions from aluminosilicophosphate glass. *Adv. Appl. Ceram.*, 2011, **110**(4): 215–218.
- [17] KULESHOV N V, SHCHERBITSKY V G, MIKHAILOV V P, *et al.* Spectroscopy and excited-state absorption of Ni²⁺-doped MgAl₂O₄. *J. Lumin.*, 1997, **71**(4): 265–268.
- [18] XIAN F, TANABE S. Spectroscopy and crystal-field analysis for Cr(IV) in aluminosilicate glasses. *Optic. Mater.*, 2002, **20**(1): 63–72.
- [19] SUN H, ZHOU J, AND QIU J. Recent advances in bismuth activated photonic materials. *Prog. Mater. Sci.*, 2014, **64**: 1–72.
- [20] REN J J, YANG L Y, QIU J R, *et al.* Effect of various alkaline-earth metal oxides on the broadband infrared luminescence from bismuth-doped silicate glasses. *Solid State Commun.*, 2006, **140**(1): 38–41.
- [21] RESCH G U, GRABOLLE M, CAVALIERE J S, *et al.* Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. *Nat. Methods*, 2008, **5**(9): 763–775.
- [22] MONTE A F G. Semiconductor doped glasses. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2008, **116**(1358): 1033–1039.
- [23] ZIEGLER J, XU S, KUCUR E, *et al.* Silica-coated InP/ZnS nanocrystals as converter material in white LEDs. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(21): 4068–4073.
- [24] CAO Y, ZHANG A, MA Q, *et al.* Application of hybrid SiO₂-coated CdTe nanocrystals for sensitive sensing of Cu²⁺ and Ag⁺ ions. *Luminescence*, 2013, **28**(3): 287–293.
- [25] HAN N, LIU C, ZHANG J, *et al.* Infrared photoluminescence from lead sulfide quantum dots in glasses enriched in sulfur. *J. Non-cryst. Solids.*, 2014, **391**: 39–42.
- [26] MISHRA M K, MANDAL A, SAHA J, *et al.* CdS nanoparticles incorporated onion-like mesoporous silica films: ageing-induced large Stokes shifted intense PL emission. *Opt. Mater.*, 2013, **35**(12): 2604–2612.
- [27] HAN K, SUKEUN Y, WOON J C. CdS and CdSe Quantum dot-embedded silicate glasses for LED color converter. *Int. J. Appl. Glass. Sci.*, 2015, **6**(2): 103–108.
- [28] SOHN I S, UNITHRATTIL S, IM W B. Stacked quantum dot embedded silica film on a phosphor plate for superior performance of white light-emitting diodes. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2014, **6**(8): 5744–5748.
- [29] MENEGHESSO G, LEVADA S, ZANONI E, *et al.* Reliability of visible GaN LEDs in plastic package. *Microelectron. Reliab.*, 2003, **43**: 1737–1742.
- [30] YANAGISAWA T, KOJIMA T. Long-term accelerated current operation of white light-emitting diodes. *J. Lumin.*, 2005, **114**: 39–42.
- [31] PIAO X, MACHIDA K, HORIKAWA T, *et al.* Preparation of CaAlSiN₃: Eu²⁺ phosphors by the self-propagating high-temperature synthesis and their luminescent properties. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(18): 4592–4599.
- [32] YANES A C, DELCASTILLO J. Enhanced emission via energy transfer in RE co-doped SiO₂-KYF₄ nano-glass-ceramics for white LEDs. *J. Alloys Compd.*, 2016, **658**(15): 170–176.
- [33] YE S, XIAO F, PAN Y X, *et al.* Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Mat. Sci. Eng. R.*, 2010, **71**(1): 1–34.
- [34] CHEN D Q, WAN Z Y, ZHOU Y, *et al.* Bulk glass ceramics containing Yb³⁺/Er³⁺: beta-NaGdF₄ nanocrystals: Phase-separation-controlled crystallization, optical spectroscopy and upconverted temperature sensing behavior. *J. Alloys. Compd.*, 2015, **638**: 21–28.
- [35] WANG J, TSAI C C, CHENG W C, *et al.* High thermal stability of phosphor-converted white light emitting diodes employing Ce: YAG-doped glass. *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.*, 2011, **17**(3): 741–746.
- [36] TSAI C C, CHENG W C, CHANG J K, *et al.* Ultra-high thermal-stable glass phosphor layer for phosphor-converted white light-emitting diodes. *J. Display Technol.*, 2013, **9**(6): 427–432.
- [37] ZHANG R, LIN H, YU Y L, *et al.* A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce³⁺: YAG phosphor-in-glass. *Laser. Photonics. Rev.*, 2014, **8**(1): 158–164.
- [38] TSAI C C. Thermal aging performance analyses of high color rendering index of glass-based phosphor-converted white-light-emitting diode. *IEEE T. Device. Mat. Re.*, 2015, **15**(4): 617–620.
- [39] WANG L J, JIANG W, CHEN L D, *et al.* Formation of a unique glass by spark plasma sintering of a zeolite. *J. Mater. Res.*, 2009, **24**(10): 3241–3245.
- [40] ZHANG X, YU X W, ZHOU B Y, *et al.* Sinterability enhancement by collapse of mesoporous structure of SBA-15 in fabrication of highly transparent silica glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, **98**(4): 1056–1059.
- [41] 王连军, 顾士甲, 张 延, 等. 一种荧光粉复合硅基介孔材料的发光玻璃及其制备方法, 中国发明专利. ZL201310088702.5. 2013.03.19.
- [42] 王连军, 江 莞, 陈立东, 等. 块体功能玻璃的制备方法, 中国发明专利. ZL200810200173.2. 2008.09.19.
- [43] PENG M, QIU J R, CHEN D P, *et al.* Broadband infrared luminescence from Li₂O-Al₂O₃-ZnO-SiO₂ glasses doped with Bi₂O₃. *Opt. Express*, 2005, **13**(18): 6892–6898.
- [44] LI Y J, SONG Z G, LI C, *et al.* Effects of alkaline earth ions on the broadband near infrared emissions of Bi doped aluminophosphosilicate glasses. *Mater. Chem. Phys.*, 2013, **139**: 851–855.
- [45] HUGHES M A, SUKZUKI T, OHISHI Y. Spectroscopy of bismuth-doped lead-aluminum-germanate glass and yttrium-aluminum-silicate glass. *J. Non-cryst. Solids.*, 2010, **356**: 2302–2309.
- [46] XU K, LIU C, CHUNG W J, *et al.* Optical properties of CdSe quantum dots in silicate glasses. *J. Non-cryst. Solids.*, 2010, **356**(44–49): 2299–2301.
- [47] GHAEMI B, ZHAO G, JIE G, *et al.* A study of formation and photoluminescence properties of ZnO quantum dot doped zinc-alumino-silicate glass ceramic. *Opt. Mater.*, 2011, **33**(6): 827–830.

- [48] DONG G P, WU B T, ZHANG F T, *et al.* Broadband near-infrared luminescence and tunable optical amplification around 1.55 μm and 1.33 μm of PbS quantum dots in glasses. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(38): 9335–9339.
- [49] LEE Y K, LEE J S, HEO J, *et al.* Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications. *Opt. Lett.*, 2012, **37**(15): 3276–3278.
- [50] CHEN L Y, CHANG J K, WU Y R, *et al.* Optical model for novel glass-based phosphor-converted white light-emitting diodes. *J. Display Technol.*, 2013, **9**(6): 441–446.
- [51] ZHOU S, JIANG N, ZHU B, *et al.* Multifunctional bismuth-doped nanoporous silica glass: from blue-green, orange, red, and white light sources to ultra-broadband infrared amplifiers. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**(9): 1407–1413.
- [52] NOGAMI M, KATO A. Oxidation of cadmium chalcogenide microcrystals doped in silica glasses prepared by the Sol-Gel process. *J. Non-cryst. Solids.*, 1993, **163**(3): 242–248.
- [53] YU Y, CHEN D, HUANG P, *et al.* Structure and luminescence of Eu^{3+} doped glass ceramics embedding ZnO quantum dots. *Ceram. Int.*, 2010, **36**(3): 1091–1094.
- [54] SELVAN S T, BULLEN C, ASHOKKUMAR M, *et al.* Synthesis of tunable, highly luminescent QD-glasses through Sol-Gel processing. *Adv. Mater.*, 2001, **13**(12/13): 985–988.
- [55] HAMZAOU HE, COURTHÉOUX L, NGUYEN VN, *et al.* From porous silica xerogels to bulk optical glasses: the control of densification. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **121**(1/2): 83–88.
- [56] KUCZYNSKI G. Study of the sintering of glass. *J. Appl. Phys.*, 1949, **20**: 1160–1163.
- [57] RABINOVICH E. Preparation of glass by sintering. *J. Mater. Sci.*, 1985, **20**: 4259–4297.
- [58] UCHUINO T, YAMADA T. White light emission from transparent SiO_2 glass prepared from nanometer-sized. *J. Appl. Phys.*, 2004, **85**(7): 1164–1166.
- [59] YAMADA T, NAKAJIMA M, SUEMOTO T, *et al.* Formation and photoluminescence characterization of transparent silica glass prepared by solid-phase reaction of nanometer-sized silica particles. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(35): 12973–12979.
- [60] SHEN Z J, LIU J, GRINS J, *et al.* Effective grain alignment in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics by superplastic-deformation induced directional dynamic ripening. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(6): 676–680.
- [61] RIELLO P, BUCCELLA S, ZAMENGO L, *et al.* Erbium-doped LAS glass ceramics prepared by spark plasma sintering (SPS). *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**(15): 3301–3306.
- [62] MAYERHOFER T G, SHEN Z, LEONOVA E, *et al.* Consolidated silica glass from nanoparticles. *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**(9): 2442–2447.
- [63] ZHANG J, TU R, GOTO T. Fabrication of transparent SiO_2 glass by pressureless sintering and spark plasma sintering. *Ceram. Int.*, 2012, **38**(4): 2673–2678.
- [64] WANG L, WANG L J, JIANG W, *et al.* The investigation of order-disorder transition process of ZSM-5 induced by spark plasma sintering. *J. Solid State Chem.*, 2014, **212**: 128–133.
- [65] GU S J, ZHANG X, WANG L J, *et al.* Direct indication of a higher central temperature achieved during spark plasma sintering process of a zeolite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, **35**(5): 1599–1603.
- [66] GONG Y, CHEN H R, HE Q J, *et al.* Preparation of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped zeolite-derived silica glass and its upconversion luminescence property. *Ceram. Int.*, 2013, **39**(8): 8865–8868.
- [67] GU S J, ZHOU B Y, LUO W, *et al.* Near-infrared broadband photoluminescence of bismuth-doped zeolite-derived silica glass prepared by SPS. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, **99**(1): 121–127.
- [68] ZHANG X, LUO W, WANG L, *et al.* Third-order nonlinear optical vitreous material derived from mesoporous silica incorporated with Au nanoparticles. *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**(34): 6966–6970.
- [69] ZHANG X, GU S J, ZHOU B Y, *et al.* Solid-state sintering of glasses with optical nonlinearity from mesoporous powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, DOI: 10.1111/jace.14172.
- [70] 王连军, 顾士甲, 王明辉, 等. 一种铋离子掺杂微孔分子筛制备近红外发光玻璃的方法, 中国发明专利, ZL201310190453.0. 2013.05.21.