

# 白光 LED 用 Phosphor-in-Glass 荧光材料的研究进展

张 瑞<sup>1,2,3</sup>, 王伯阳<sup>1</sup>, 王 海<sup>1,2,3</sup>

(桂林理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 广西有色金属及特色材料加工国家重点实验室培育基地; 3. 广西有色金属隐伏矿床勘查及材料开发协同创新中心, 桂林 541004)

**摘 要:** 荧光粉/玻璃复合材料(Phosphor-in-Glass, PiG)具有优异的发光性能、导热性和化学稳定性, 将有望替代传统白光 LED 产品中的有机树脂基荧光转换层, 同时解决散热、发光效率、品质、眩光、使用寿命等多项技术性难题, 具有广阔的市场应用前景。本文从发光性能、透明度、机械强度及批量化生产等方面分析了 PiG 材料研究过程中出现的关键科学问题, 并综述了解决上述问题所采取的针对性措施, 包括制备方法(压片烧结法、熔体急冷法、涂膜烧结法)、材料组分设计和荧光粉层结构优化等, 从而全面阐述了高性能 PiG 材料的最新研究现状, 最后展望了其未来的研究趋势。

**关 键 词:** 白光 LED; 荧光粉/玻璃复合材料; 性能优化; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Advances in Phosphor-in-Glass for White LED

ZHANG Rui<sup>1,2,3</sup>, Wang Bo-Yang<sup>1</sup>, WANG Hai<sup>1,2,3</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Ministry-Province Jointly-Constructed Cultivation Base for State Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 3. Collaborative Innovation Center for Exploration of Hidden Nonferrous Metal Deposits and Development of New Materials in Guangxi, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Duo to the unique luminescent property, thermal conductivity and chemical stability, phosphors/glass composite (Phosphor-in-Glass, PiG) has a huge market application prospect as an alternative to silicon-based phosphor converter for conventional white LEDs, as well as a solution to the heat emission, luminous efficiency, quality, glare, lifetime and other technical problems at the same time. Herein, some key scientific topics in terms of PiG materials were analyzed, such as luminescence properties, transparency, mechanical strength, and mass production; the targeted optimization measures were also comprehensively summarized, including preparation methods (tableting sintering, melt quenching, and film sintering), material composition design, and the structure optimization of phosphor layers. Generally, this review presents the most recent advances of excellent performance PiG materials, and also prospects their research trend.

**Key words:** white LEDs; phosphor-in-glass; performance optimization; review

收稿日期: 2016-04-19; 收到修改稿日期: 2016-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(51502048, 51462007); 广西自然科学基金(2015GXNSFBA139239, 2015GXNSFCA139018); 广西有色金属及特色材料加工国家重点实验室培育基地开放基金(13KF-11)  
National Natural Science Foundation of China (51502048, 51462007); Natural Science Foundation of Guangxi province (2015GXNSFBA139239, 2015GXNSFCA139018); Open Foundation in Guangxi Ministry-Province Jointly Constructed Cultivation Base for State Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials (13KF-11)

作者简介: 张 瑞(1986-), 男, 讲师. E-mail: rzhang@glut.edu.cn

近年来,被誉为第四次照明革命的 LED 固态照明技术得到了快速发展。在“倡导节能减排、发展低碳经济”绿色发展主题下,大功率白光 LED 产品因其发光效率高、使用寿命长、响应时间短和环保无污染等优点,正逐渐取代白炽灯、荧光灯、高压气体放电灯等传统照明光源<sup>[1-3]</sup>。

目前市场上主流白光 LED 产品是由蓝光 InGaN 芯片和日本日亚化学公司的专利产品  $\text{Ce}^{3+}$ : YAG 荧光粉封装在一起制成的,其中荧光粉均匀混合在环氧树脂或硅胶中,并涂覆于芯片上,如图 1(a)所示<sup>[4]</sup>。InGaN 芯片发出的蓝光一部分被荧光粉吸收,使其受激发出黄光,而未被吸收的蓝光与荧光粉发出的黄光混合起来便得到白光。然而,有机树脂的化学稳定性和导热性较差,在大功率芯片长时间照射或较高温度使用环境下容易发生有机树脂老化、黄化以及  $\text{Ce}^{3+}$ : YAG 荧光粉性能劣化等问题,造成 LED 器件光衰、色偏,严重缩短其实际使用寿命。并且,  $\text{Ce}^{3+}$ : YAG 荧光粉的折射率( $n = 1.84$ )与有机树脂的折射率( $n = 1.45 \sim 1.55$ )不匹配,容易导致较高的光散射损失和较低的光取出效率。传统大功率白光 LED 散射差、发光效率降低等问题日益凸显,研发光学性能优异、物化稳定性高的新型透明无机固体发光材料替代荧光粉/有机树脂荧光转换层,已成为国际上发展大功率白光 LED 照明技术的一个最新研究方向。

自 Fujita 研究组<sup>[5-8]</sup>详细报道 YAG 玻璃陶瓷在白光 LED 应用上显示出明显优势以来,玻璃陶瓷荧光体受到广泛关注与研究,有望成为替代  $\text{Ce}^{3+}$ : YAG 荧光粉/有机树脂的新型光学材料。玻璃陶瓷荧光体是一种在无机玻璃基体中均匀镶嵌微/纳米发光晶粒的复合材料,具有物化性能稳定、导热性能好、可见光区透明度高和材料成本低等优点。此外,它还容易加工成平板状或者管状、空心球泡状等异型件直接覆盖在芯片上进行远程封装,构成新型远程白光 LED(图 1(b))。

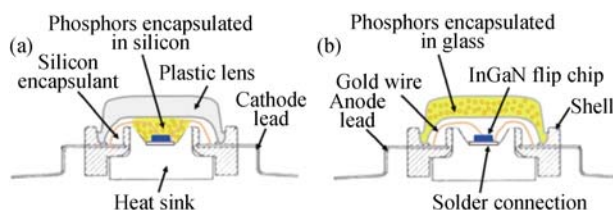


图 1 SMT 型大功率白光 LED 的结构示意图

Fig. 1 Comparative structural schematic diagrams of SMT typed high powered white LEDs

(a) Traditional organic resin based<sup>[4]</sup>; (b) Glass ceramic based<sup>[5-8]</sup>

远程白光 LED 主要由蓝光芯片、远程荧光体和混光室三部分组成。与传统的封装结构相比,远程白光 LED 将荧光粉与蓝光芯片分离,带来了一系列优势:被混光室反射的光子得到重复利用,蓝光芯片的光子散射和再吸收损失大大减少,荧光粉将蓝光转化成白光过程中产生的热量远离芯片使整个体系中热量分布更加均匀平衡,由于各方向亮度均匀而无需使用漫射器件,从而使远程白光 LED 的整体效率提高了约 30%;光效的提高,又可以减少芯片的用量、驱动器件的负载和散热器的尺度,节约材料和成本<sup>[9-11]</sup>。这就意味着采用玻璃陶瓷荧光体进行远程封装,有望同时解决传统困扰有机树脂基白光 LED 的散热、发光效率、品质、眩光和使用寿命等多项技术性难题。

玻璃陶瓷荧光体的制备方法主要有两种:一是在玻璃基体中可控析出发光晶粒,二是在玻璃基体中掺入高性能商业 LED 荧光粉<sup>[12]</sup>。相比而言,第二种方式可以有效地调控掺杂粉体的种类、尺寸和数量等影响玻璃陶瓷发光性能的因素,并且具有制备温度低和时间短等特点,由此获得的 PiG 材料引起了人们的广泛研究。本文深入分析了 PiG 材料研究的关键科学问题,总结了解决上述问题所采取的有效措施,从而全面阐述了高性能 PiG 材料的最新研究进展,并展望了其研究方向与趋势。

## 1 PiG 材料研究的关键问题

随着材料性能的不断优化, PiG 基白光 LED 的发光效率已经能够达到通用照明的要求,且抗热性、抗湿性优异,这为 PiG 材料替代传统白光 LED 中的有机树脂基荧光转换层奠定了坚实的基础。但是 PiG 材料在白光 LED 领域的应用仍然受到以下三个关键科学问题的制约。

### (1) 发光性能差

PiG 材料的发光性能源于掺入的商业 LED 荧光粉,然而制备过程中的热处理、玻璃液形成等工艺过程很容易破坏荧光粉的结构完整性,导致 PiG 材料不能完全保留荧光粉初始的发光性能。此外,多种荧光粉随机分散在同一玻璃基体中时,荧光粉之间由于光谱重叠而产生重吸收现象,导致 PiG 的发光效率和色纯度降低<sup>[13-14]</sup>。

### (2) 透明度低

PiG 材料的透明度与光在荧光粉/玻璃基体界面处的散射有关。商业 LED 荧光粉晶粒、残余孔洞等散射源对光线通过 PiG 材料时引起的散射符合米氏散射。基于 Van de Hulst 近似理论<sup>[15]</sup>,玻璃基体与散射源的折射率越相近,光散射效率越小。实际上,

折射率失配和孔洞等造成材料的透明度较差,严重降低了PiG基白光LED器件的发光效率。

### (3) 机械强度及批量化生产

LED器件实现高效白光发射时,荧光层的厚度通常控制在几百微米,但实际应用时如何确保PiG材料的机械强度以及批量化生产是需要不断探索的问题。将荧光层涂敷在透明玻璃基板表面上,使其转化成单一功能层,可以有效解决上述问题。然而,基于此方面的研究鲜有报道。

## 2 PiG材料的性能优化

针对上述关键问题,近年来人们开展了大量的研究工作,通过制备方法、材料设计和结构优化等途径对PiG材料的性能进行优化。

### 2.1 制备方法

PiG材料的制备在工艺流程上首先是制备基体玻璃粉,即将一定配比的原料均匀混合后置于刚玉坩埚中熔化,然后将熔体水淬后的颗粒磨细,筛分得到粒径分布均匀的前驱玻璃粉。后续的成型和热处理方式可分为三种类型:压片烧结法、熔体急冷

法和涂膜烧结法。

#### (1) 压片烧结法

将一定比例的LED荧光粉和前驱玻璃粉均匀混合后压成薄片,然后按照陶瓷烧结的热处理方式获得PiG材料。该方法工艺简单快捷,可一定程度上避免玻璃液对荧光粉的侵蚀,但产品透明度较差,内部容易残留一些孔洞。

Chung研究组<sup>[16-19]</sup>将 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ( $\text{R}=\text{Ba}, \text{Zn}$ )系玻璃粉和商业 $\text{Ce}^{3+}$ :YAG荧光粉均匀混合,压片后在 $800^\circ\text{C}$ 烧结30 min, PiG样品展现出良好的烧结性和一定的透明性,玻璃基体与荧光粉之间没有发生明显的反应(图2(a), (b));通过简单地改变 $\text{Ce}^{3+}$ :YAG荧光粉的掺杂浓度、样品厚度或在玻璃基体中掺杂一定浓度的 $\text{Eu}^{3+}$ 或 $\text{Pr}^{3+}$ 离子, PiG基LED器件的发光性能实现了可控调节,而且其耐热性能也明显优于传统硅胶封装的白光LED(图2(c), (d))。此外,他们改用 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-RO}$ ( $\text{R}=\text{Ba}, \text{Zn}$ )系玻璃,并添加红光荧光粉 $\text{Eu}^{2+}$ : $\text{CaAlSiN}_3$ ,在 $550^\circ\text{C}$ 烧结30 min得到PiG样品,通过改变黄、红色荧光粉和玻璃粉的比例, PiG基LED器件的发光性能实现可控调节,色温和显色指数也得到明显改善。

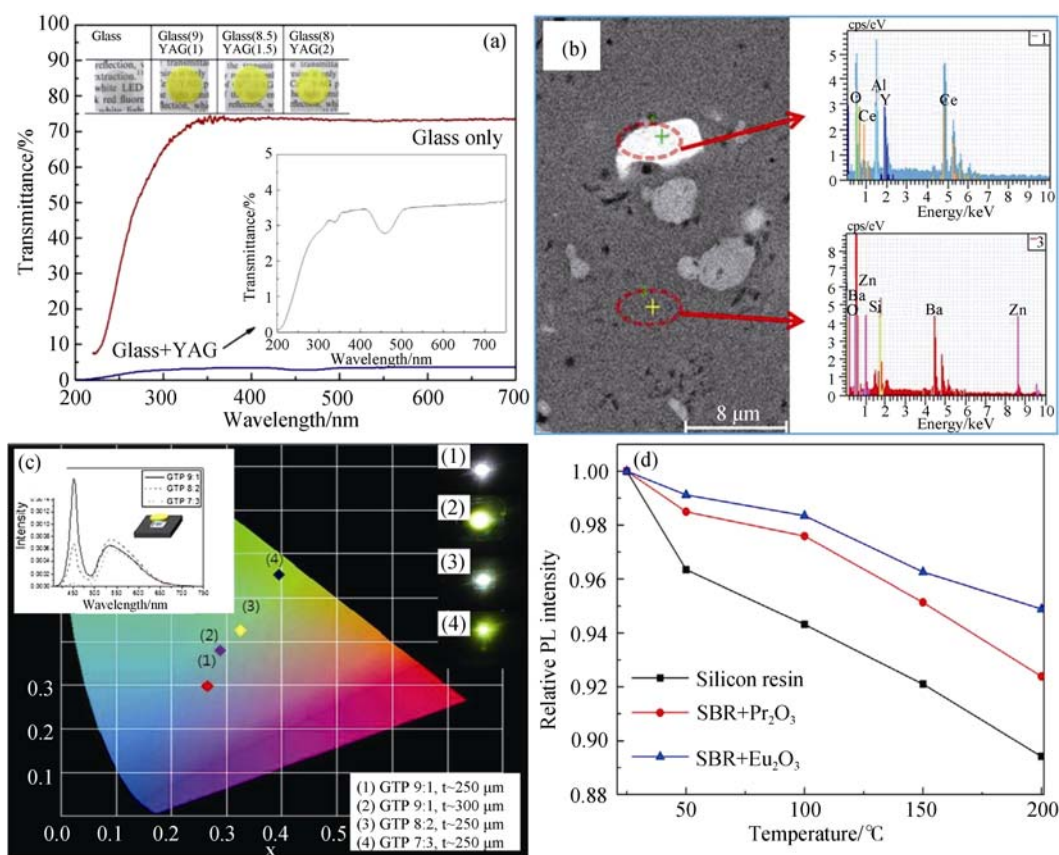


图2 PiG样品的透射光谱(a)和SEM照片(b),不同YAG掺杂浓度和样品厚度的PiG基LED器件的发射光谱(c),PiG和硅胶基LED器件的发光热猝灭曲线(d)<sup>[16-18]</sup>

Fig. 2 Transmittance spectra (a) and SEM image (b) of PiG samples, emission spectra of PiG based LED with different YAG contents or thicknesses (c), and thermal-quenching results of WLEDs with PiGs or commercial silicone resin (d)<sup>[16-18]</sup>

Tsai 研究组<sup>[20-23]</sup>选用  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  系玻璃粉均匀混合一定比例的  $\text{Ce}^{3+}\text{:Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Ce}^{3+}\text{:YAG}$  和  $\text{Eu}^{2+}\text{:CaAlSiN}_3$  绿、黄、红三色荧光粉, 通过热压烧结得到 PiG 样品, 单掺荧光粉的最高量子产率分别达到 67%、68% 和 46%; 随着荧光粉掺杂浓度的增加, 样品的透明度显著降低。随着烧结温度的升高, 样品发光强度降低, XRD 衍射峰的强度下降, TEM 图像显示玻璃基体和荧光粉的边界变得更模糊, 说明两者存在着离子交换, 即玻璃相对荧光粉产生了侵蚀。此外, PiG 基 LED 器件的耐候性和抗热性能完全优于传统白光 LED。

Yi 等<sup>[24]</sup>采用掺杂  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  或者  $\text{MnO}$  的  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系玻璃粉与  $\text{Ce}^{3+}\text{:YAG}$  荧光粉均匀混合后压片烧结, 通过对荧光粉掺杂浓度、烧结时间和温度的优化, PiG 样品的最佳内、外量子效率分别达到 39% 和 30%; 得益于  $\text{Eu}^{3+}$  或  $\text{Mn}^{2+}$  发射红光的补偿, PiG 基白光 LED 器件的色温从 ~7000 K 降低到 ~4000 K。Wang 等<sup>[25]</sup>采用  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  系玻璃粉与  $\text{Ce}^{3+}\text{:YAG}$ 、 $\text{Eu}^{2+}\text{:CaAlSiN}_3$  荧光粉均匀混合后压片烧结, 发现玻璃相对 YAG 荧光粉有更好的润湿性。Im 等<sup>[26]</sup>采用  $\text{SiO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  系玻璃粉与  $\text{Eu}^{2+}\text{:SrGa}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Eu}^{2+}\text{:CaAlSiN}_3$  荧光粉均匀混合后压片烧结, 所得 PiG 样品能够抑制硫化物荧光粉的潮解, 且具有优异的发光性能和热稳定性。

## (2) 熔体急冷法

将一定比例的 LED 荧光粉和前驱玻璃粉均匀混合后, 熔融玻璃粉并同时保持荧光粉固态, 然后将熔体注模成型, 经退火处理后获得 PiG 材料。该方法适合制备形状复杂、尺寸精密的制品, 且制品致密度高、气孔少, 但是荧光粉更容易被玻璃熔体所侵蚀。

Segawa 研究组<sup>[27-29]</sup>分别将低熔  $2\text{Na}_2\text{O-48ZnO-50B}_2\text{O}_3$ 、 $20\text{Na}_2\text{O-30ZnO-50TeO}_2$ 、 $4\text{Na}_2\text{O-56B}_2\text{O}_3\text{-40SiO}_2$  和  $50\text{MO-50P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Zn, Ca, Ba}$ ) 系玻璃粉与  $\text{Eu}^{2+}\text{:Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  黄色荧光粉均匀混合, 熔融后急冷得到不透明的 PiG 样品。研究发现荧光粉没有完全被玻璃液侵蚀, 并均匀地分散于玻璃基体中; 通过改变荧光粉的浓度或样品的厚度, 耦合 450 nm 蓝光芯片的 LED 器件可以实现近白光的发射。

Zhu 等<sup>[30]</sup>将纳米  $\text{SiO}_2$  或者  $\text{B}_2\text{O}_3$  粉和  $\text{Eu}^{2+}\text{:Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  荧光粉均匀混合, 在  $\text{N}_2$  气氛保护下 1200℃ 熔融 30 min 后急冷得到 PiG 样品。研究表明, 荧光粉部分被玻璃液所侵蚀, 使部分  $\text{Eu}^{2+}$  溶于玻璃基体中而得到蓝光发射; 耦合 380 nm 紫光芯片后的 LED 器件可以实现近白光的发射。

Wang 研究组<sup>[31-33]</sup>采用低熔融温度、高折射率的  $55\text{TeO}_2\text{-7B}_2\text{O}_3\text{-18ZnO-16Na}_2\text{O-4Al}_2\text{O}_3$  系玻璃粉与商业  $\text{Ce}^{3+}\text{:YAG}$  荧光粉均匀混合后熔融, 获得荧光粉均匀分散的透明 PiG 样品, 发光量子效率达到 92%, 与商业蓝光芯片构成的 LED 器件光效可达 124 lm/W, 色温 6674 K, 显色指数 70; 其抗热性、抗湿性优异, 150℃ 热处理 600 h 后无明显色偏, 流明损失仅比室温时下降 7.6%, 色温、显色指数、色坐标等参数基本保持不变(图 3)。此外, 将  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}\text{:YAG}$  荧光粉替代  $\text{Ce}^{3+}\text{:YAG}$  荧光粉或在 PiG 样品表面涂敷  $\text{Eu}^{2+}\text{:CaAlSiN}_3$  荧光粉, 显著地改善了器件的色温。

Chen 研究组<sup>[34-36]</sup>采用  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  系玻璃粉与商业  $\text{Ce}^{3+}\text{:YAG}$  荧光粉均匀混合后熔融, 获得高透明 PiG 样品, 发光量子效率达 94%, LED 器件的光效可达 130 lm/W, 色温 5928 K, 显色指数 65。此外, 在  $30\text{TeO}_2\text{-10ZnO-30Sb}_2\text{O}_3\text{-5Al}_2\text{O}_3\text{-10B}_2\text{O}_3\text{-15Na}_2\text{O}$  系玻璃中实现了  $\text{Ce}^{3+}\text{:YAG}$  或  $\text{Mn}^{4+}\text{:YAG}$  荧光粉的均匀分散, 通过调控荧光粉、 $\text{Eu}^{3+}$  离子掺杂浓度、样品厚度等参数, 实现了对 LED 器件发光性能的可控调节。

Xiang 等<sup>[37-38]</sup>分别将  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  和  $47\text{PbO-35B}_2\text{O}_3\text{-7SiO}_2\text{-11ZnO}$  系玻璃与商业  $\text{Ce}^{3+}\text{:YAG}$  荧光粉均匀混合, 通过一步或两步熔融的方式制备出透明 PiG 样品。研究表明, 相比熔融时间和荧光粉浓度, 熔融温度对样品的性能的影响更明显; 通过改变样品的制备条件, PiG 基 LED 器件光效可达 134 lm/W, 色温 4696 K, 显色指数 68.5, 且具有优异的抗热性。

## (3) 涂膜烧结法

将一定比例的 LED 荧光粉、玻璃粉和有机溶剂均匀混合后涂敷在透明玻璃基板上, 通过热处理使溶剂挥发和玻璃粉熔融(荧光粉保持固态)而获得 PiG 材料。该方法成型简单, 产品透明度高, 但易产生碳残留而影响发光性能。

Liu 等<sup>[39]</sup>采用玻璃丝网印刷工艺将商业  $\text{Ce}^{3+}\text{:YAG}$  荧光粉、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  系玻璃粉和有机溶剂的均匀混合物涂敷于透明玻璃基板上, 700℃ 热处理 30 min 得到透明 PiG 荧光板。其中荧光粉层厚度为 75  $\mu\text{m}$  的荧光板与商业 450 nm 芯片耦合的 LED 器件实现了近白光发射, 光效达 81.24 lm/W, 色温 5279 K(图 4)。Cho 等<sup>[40-41]</sup>采用同样的工艺将商业  $\text{Eu}^{2+}\text{:}(\text{Ba,Sr,Ca})_2\text{SiO}_4$  荧光粉、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  系玻璃粉和有机溶剂均匀混合后涂敷在透明玻璃基板上, 410℃ 热处理 30 min 得到荧光粉层厚度为 15  $\mu\text{m}$  的透



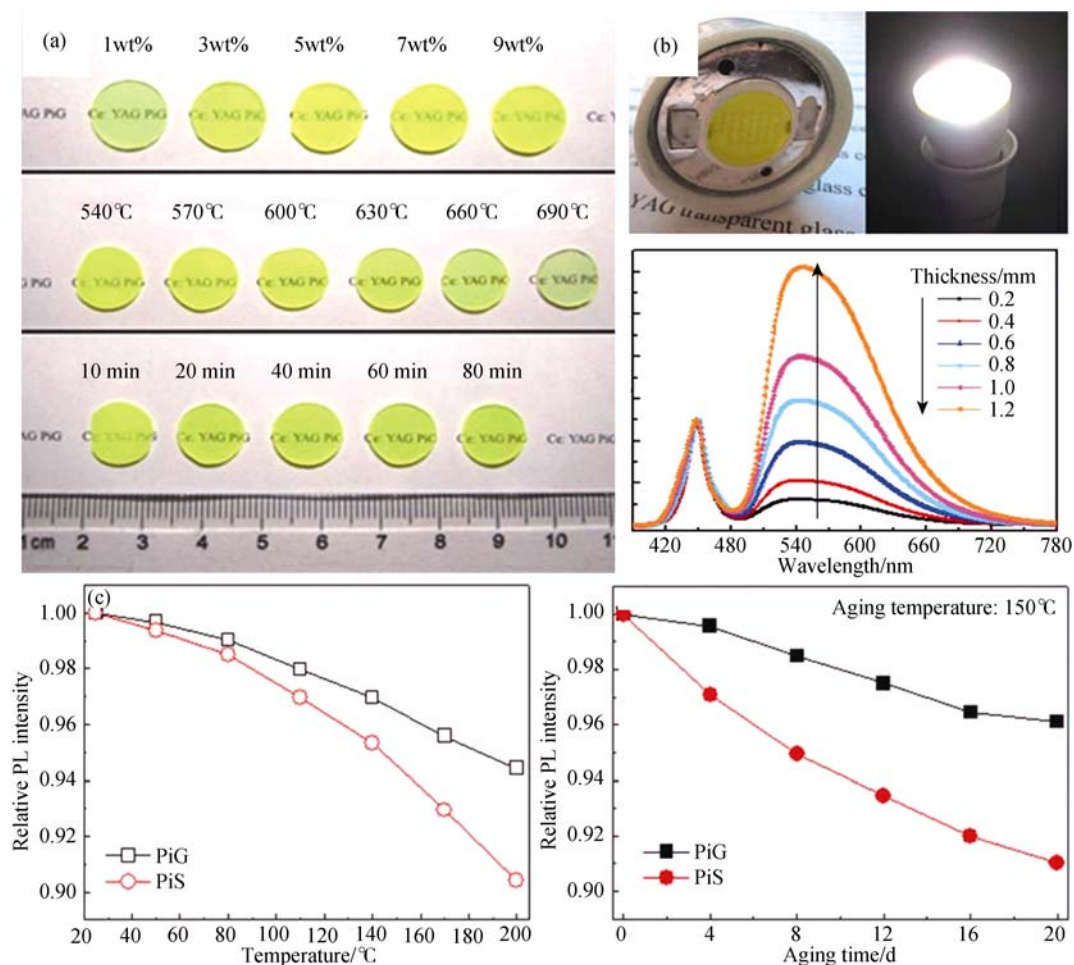


图 3 (a)不同制备条件下的 PiG, (b) PiG 基 LED 器件及不同厚度的发射光谱, (c) PiG 与 PiS 的耐热性与耐候性测试<sup>[31]</sup>  
Fig. 3 Photographs of PiG prepared *via* different conditions (a), the images and emission spectra of different thicked PiG based LED (b), and the temperature dependent and heat resistance test for PiG and PiS (c)<sup>[31]</sup>

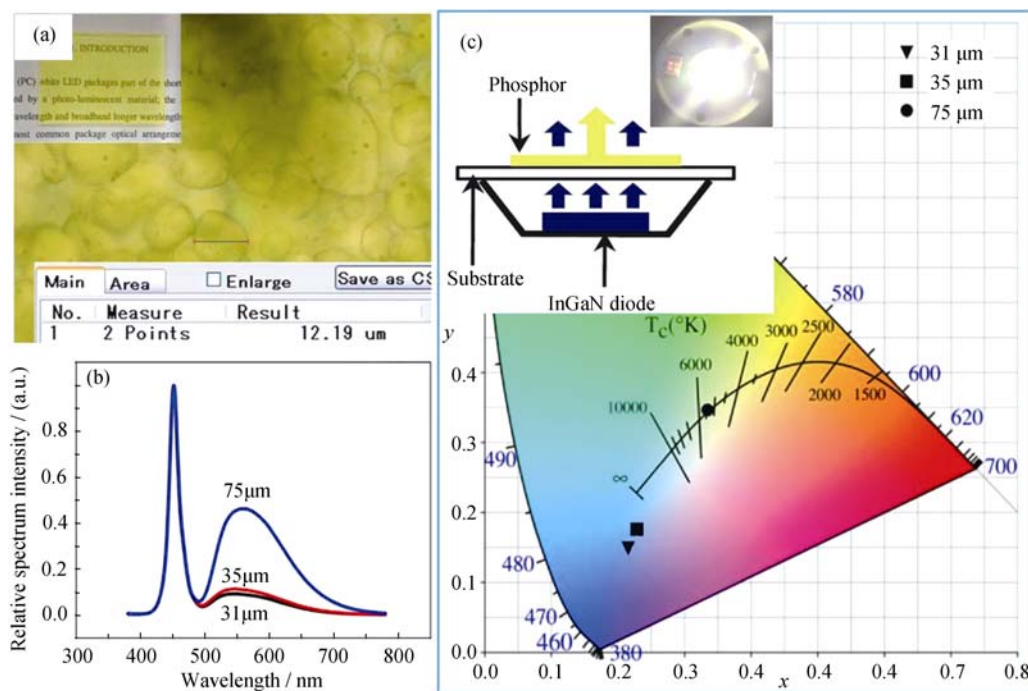


图 4 PiG 荧光板的显微图像(a), 不同荧光粉层厚度 PiG 基 LED 器件的归一化发射光谱(b)和色坐标(c)<sup>[39]</sup>  
Fig. 4 Optical microstructure of PiG (a), normalized emission spectra (b) and CIE color coordinate (c) of PiG based LED with different phosphor thicknesses<sup>[39]</sup>

明 PiG 荧光板, 与商业 443 nm 芯片耦合的 LED 器件在 200 mA 电流下实现近白光发射, 光效~32 lm/W, 且耐热性优异。

Cao 等<sup>[42]</sup>将商业  $\text{Ce}^{3+}$ : YAG 荧光粉、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$  系玻璃粉和有机溶剂均匀混合, 采用流延成型工艺将其涂敷在透明玻璃基板上, 在 650℃ 热处理 1 h 得到透明 PiG 荧光板。其中荧光粉浓度为 20wt% 的荧光板与商业 460 nm 芯片耦合的 LED 器件实现了近白光发射, 光效可达 87.4 lm/W, 色温 6290 K, 显色指数 75.4。

Shvaleva 等<sup>[43]</sup>将商业  $\text{Ce}^{3+}$ : YAG 荧光粉、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉与水玻璃( $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ )均匀混合后滴在医用玻璃上, 干燥之后在 150℃ 热处理 30 min 得到 PiG 荧光板, 发光量子效率最高可达 93.5%, 且具有优异的导热性能。

2.2 材料设计

为了减少界面散射和热处理温度等对 PiG 材料发光性能的影响, 必须使玻璃相的折射率与荧光粉相匹配, 并降低其软化温度, 大多数研究工作都是从玻璃基体的组分设计着手(如表 1), 通常在前驱玻璃组分中引入高折射率、低熔点的  $\text{TeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  等, 不仅可以降低玻璃的转变温度, 而且能提高玻璃基体的折射率与荧光粉匹配, 从而获得发光性能优异的高透明 PiG 材料。

Kim 等<sup>[44]</sup>将高折射率组分  $\text{La}_2\text{O}_3$  或  $\text{WO}_3$  引入到  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{O}$  系玻璃中, 玻璃粉与 5wt% 的  $\text{Ce}^{3+}$ : YAG 荧光粉均匀混合后压片, 630℃ 烧结 30 min 得到 PiG 样品。随着  $\text{La}_2\text{O}_3$  或  $\text{WO}_3$  含量的增加, 基体玻璃的折射率线性增加, PiG 基 LED 器件光效增加, 色温和显色指数随之降低。CHEN 等<sup>[34]</sup>研究了组分中  $\text{TeO}_2$  含量对基体玻璃折射率的影响, 其中折

射率为 1.83 的玻璃粉与 8wt% 自制的  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ : YAG 荧光粉均匀混合后, 550℃ 熔融 15 min 得到高透明 PiG 样品。

此外, 为了降低制备过程中热和化学作用引起荧光粉的降解, Xu 等<sup>[45]</sup>在  $\text{Ce}^{3+}$ : LuAG 荧光粉表面包覆一层  $\text{SiO}_2$ , 然后与  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  系玻璃粉混合压片, 600℃ 烧结 30 min 获得透明的 PiG 样品, 发光性能比未包覆时显著提高。

2.3 结构优化

荧光粉层和孔洞等结构对光线在 PiG 材料内的吸收、散射和传播有着重要影响。对材料结构进行优化, 可以有效改善 PiG 基白光 LED 的发光性能。

Im 等<sup>[14]</sup>将掺杂  $\text{Ce}^{3+}$ :  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ :  $\text{CaAlSiN}_3$  荧光粉的 PiG 材料切割重组, 有效改善了多种荧光粉之间光谱重叠所造成的重吸收(图 5(a)), 多组块 PiG 基白光 LED 器件的色温降低, 显色指数增加。Liu 等<sup>[46]</sup>通过改变荧光粉层的样式及厚度实现了白光 LED 器件空间色均匀性的有效调控, 且光通量和色度坐标保持稳定(图 5(b))。

Kim 等<sup>[47]</sup>通过调控基体玻璃的粘度对 PiG 材料中的孔洞修饰, 优化光的散射和传播路径, 实现了对 LED 器件的发光性能可控调节(图 5(c))。

3 PiG 材料的研究方向

一般而言, PiG 材料应用于白光 LED 领域要求透明性好、发光效率高、机械强度佳、材料成本低, 且易于批量化生产。前述各种措施在优化 PiG 材料性能方面各有优势, 但均有不足, 只有协同发挥几种措施的优势, 才能满足上述要求。

表 1 玻璃基体、荧光粉的种类及发光颜色  
Table 1 Glass matrix, phosphors and their luminescent color

Precursor glass composition	Phosphors	References
$\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}_3\text{-R}'\text{O-R}''_2\text{O}$ (R = B, Al, La), (R' = Zn, Ca, Ba), (R'' = Li, K)	$\text{Ce}^{3+}$ : $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (green) $\text{Eu}^{2+}$ : $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ (green) $\text{Ce}^{3+}$ : YAG (yellow) $\text{Eu}^{2+}$ : $\text{CaAlSiN}_3$ (red) $\text{Ce}^{3+}$ : YAG (yellow)	[14, 16-23, 26, 44, 45-47]
$\text{B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3\text{-ZnO-K}_2\text{O}$ (R = Bi, Al, Sb)	$\text{Eu}^{2+}$ : $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4$ (yellow) $\text{Eu}^{2+}$ : $\text{CaAlSiN}_3$ (red)	[25, 34-35, 40-41]
$\text{TeO}_2\text{-R}_2\text{O}_3\text{-ZnO-R}''_2\text{O}$ (R = B, Bi, Al, Sb) (R'' = Na, K)	$\text{Ce}^{3+}$ : YAG (yellow) $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Si}^{4+}$ : YAG (orange)	[27-28, 31-33, 36]
$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$	$\text{Ce}^{3+}$ : YAG (yellow)	[24, 37-39, 42, 46]
$\text{P}_2\text{O}_5\text{-R}'\text{O}$ (R' = Zn, Ca, Ba)	$\text{Eu}^{2+}$ : $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ (yellow)	[29]
Nano $\text{SiO}_2$ or $\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}^{2+}$ : $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ (yellow)	[30]

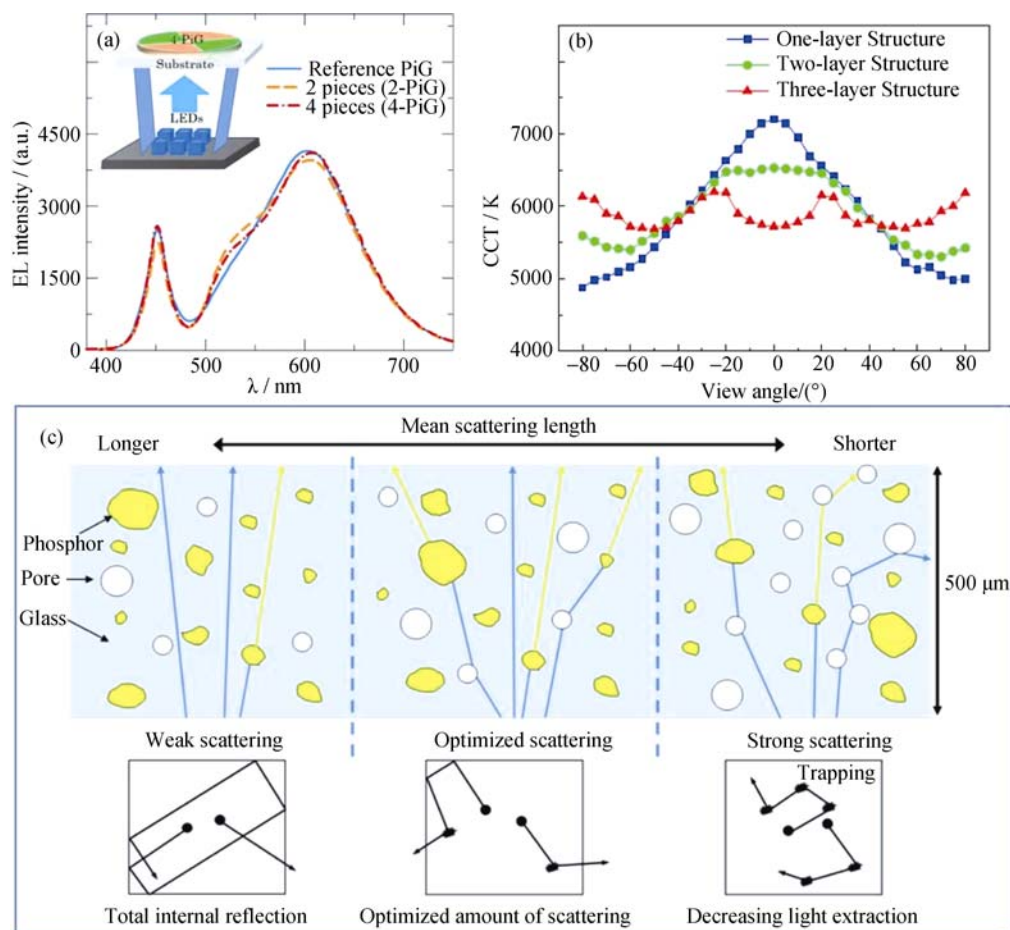


图5 (a)多组块 PiG 远程 LED 器件的电致发光光谱<sup>[14]</sup>, (b)不同荧光粉层结构的 LED 器件的空间色温分布<sup>[46]</sup>和(c)基于平均散射长度/散射类型的荧光粉与蓝光之间的相互作用<sup>[47]</sup>

Fig. 5 (a) EL spectra of reference and multi-PiGs mounted on a remote-type configuration<sup>[14]</sup>, (b) measurements of angular color distributions of LEDs with different layer cone-shaped PiG<sup>[46]</sup>, and (c) interaction between phosphor and blue light based on the mean scattering length and scattering type<sup>[47]</sup>

相比之下,涂膜烧结法将荧光粉层涂敷于透明玻璃基板表面,使其转化成单一功能层,满足了透明性好、机械强度佳、材料成本低,且易批量化生产的要求。若能提高材料的发光性能,必将促进 PiG 基白光 LED 的产业化。下一步的研究工作可从两个方面对其进行改进:首先前驱玻璃粉组分的设计应该选择高折射率、低熔点组分(如  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  等)替代对环境有害的  $\text{PbO}$ ,并调控玻璃基体使其具有较低的熔融温度和折射率,从而与荧光粉相匹配;其次对荧光粉层结构进行优化,在荧光粉性能不变的前提下,提高热处理温度以减少材料内部的孔洞等缺陷,调控荧光粉层结构以减少不同荧光粉之间的重吸收、改善 LED 器件的空间色均匀性。

## 4 结束语

PiG 材料具有优异的发光性能、导热性和化学稳定性,有望成为新一代的大功率白光 LED 荧光转

换层。本文首先剖析了制约 PiG 材料产业化的发光性能差、透明度低以及机械强度和批量化生产等三大关键科学问题,进一步综述了国内外所采取的针对性措施,最后展望了 PiG 材料研究的新思路。PiG 材料研究现状的详细阐述,为其研究趋势提供了有力的理论支持。

在未来一段时间内,仍然需要研究者们对 PiG 材料的透明机理、显微结构、工艺制度及玻璃系统等基础研究工作进一步加强与改进,切实解决发光性能、透明度、机械强度和批量化生产等困扰 PiG 材料产业化的难题,才能充分发挥 PiG 基白光 LED 产品的市场竞争力。

## 参考文献:

- [1] TAGUCHI T. Present status of white LED lighting technologies in Japan. *Journal of Light & Visual Environment*, 2003, **27**(3): 131-139.

- [2] YE S, XIAO F, PAN Y X, *et al.* Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, technique and properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2010, **71**: 1–34.
- [3] XIE R J, HIROSAKI N. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—a review. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, **8**: 588–600.
- [4] NAKAMURA S, FASOL G. The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers. Springer, Berlin, 1997.
- [5] FERGUSON I T, FUJITA S, CARRANO J C, *et al.* YAG glass-ceramic phosphor for white LED (I): background and development. *Proceedings of SPIE*, 2005, **5941**: 594111.
- [6] FERGUSON I T, TANABE S, CARRANO J C, *et al.* YAG glass-ceramic phosphor for white LED (II): Luminescence characteristics. *Proceedings of SPIE*, 2005, **5941**: 594112.
- [7] FUJITA S, TANABE S. Thermal quenching of  $\text{Ce}^{3+}$ :  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  glass-ceramic phosphor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2009, **48**: 120210.
- [8] FUJITA S, Umayahara Y, TANABE S. Influence of light scattering on luminous efficacy in Ce: YAG glass-ceramic phosphor. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010, **118**(2): 128–131.
- [9] WOODROW S. Remote Phosphor Brings Higher Efficacy to Area Lighting. LEDs Magazine, April 2013.
- [10] CHANG L B, PAN K W, YEN C Y, *et al.* Comparison of silicone and spin-on glass packaging materials for light-emitting diode encapsulation. *Thin Solid Films*, 2014, **570**: 496–499.
- [11] XIAO Y H, LV Y J, XU Y X, *et al.* The difference of luminous performance between traditional phosphor packaging LED and remote phosphor LED. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, **35**(1): 66–72.
- [12] CHEN D Q, XIANG W D, LIANG X J, *et al.* Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes—a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(3): 859–869.
- [13] SAKUMA K, OMICHI K, KIMURA N, *et al.* Warm-white light-emitting diode with yellowish orange  $\text{SiAlON}$  ceramic phosphor. *Optics Letters*, 2004, **29**: 2001–2003.
- [14] LEE J S, ARUNKUMAR P, KIM S, *et al.* Smart design to resolve spectral overlapping of phosphor-in-glass for high-powered remote type white light-emitting devices. *Optics Letters*, 2014, **39**: 762–765.
- [15] SNOWDON S C. Light Scattering by Small Particles: by H. C. van de Hulst. New York, John Wiley and Sons, Inc. *Journal of the Franklin Institute*, 1957, **264**: 248–249.
- [16] 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. *Optics Letters*, 2012, **37**(15): 3276–3278.
- [17] KIM C, PARK H A, JANG H W, *et al.* All-in-one-type organic light-emitting diodes for color tuning using phosphor in glasses with Pb-free silicate powders. *Current Applied Physics*, 2014, **14**(12): 1677–1681.
- [18] PARK H A, LEE Y K, IM W B, *et al.* Phosphor in glass with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$ -doped silicate glasses for LED color conversion. *Optical Materials*, 2015, **41**: 67–70.
- [19] LEE Y K, KIM Y H, HEO J, *et al.* Control of chromaticity by phosphor in glasses with low temperature sintered silicate glasses for LED applications. *Optics Letters*, 2014, **39**(14): 4084–4087.
- [20] CHEN L Y, CHANG J K, WU Y R, *et al.* Optical model for novel glass-based phosphor-converted white light-emitting diodes. *Journal of Display Technology*, 2013, **9**(6): 441–446.
- [21] CHEN L Y, CHENG W C, TSAI C C, *et al.* High-performance glass phosphor for white-light-emitting diodes via reduction of  $\text{Si-Ce}^{3+}$ : YAG inter-diffusion. *Optical Materials Express*, 2014, **4**(1): 121–128.
- [22] TSAI C C. Color rendering index thermal stability improvement of glass-based phosphor-converted white light-emitting diodes for solid-state lighting. *International Journal of Photoenergy*, 2014, **2014**: 1–6.
- [23] TSAI C C. Thermal aging performance analyses of high color rendering index of glass-based phosphor-converted white-light-emitting diode. *Ieee Transactions on Device and Materials Reliability*, 2015, **15**(4): 617–620.
- [24] YI S, CHUNG W J, HEO J. Stable and color-tailorable white light from blue leds using color-converting phosphor-glass composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97**(2): 342–345.
- [25] LIU G, TIAN Z, CHEN Z, *et al.*  $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$  phosphors bonding with bismuth borate glass for high power light excitation. *Optical Materials*, 2015, **40**: 63–67.
- [26] LEE J S, UNITHRATTIL S, KIM S, *et al.* Robust moisture and thermally stable phosphor glass plate for highly unstable sulfide phosphors in high-power white light-emitting diodes. *Optics Letters*, 2013, **38** (17): 3298–3300.
- [27] SEGAWA H, OGATA S, HIROSAKI N, *et al.* Fabrication of glasses of dispersed yellow oxynitride phosphor for white light emitting diodes. *Optical Materials*, 2010, **33**(2): 170–175.
- [28] SEGAWA H, HIROSAKI N. Europium-doped  $\text{SiAlON}$  and borosilicate glass composites for white light-emitting diode, *Applied Optics*, 2015, **54**: 8727–8730.
- [29] SEGAWA H, HIROSAKI N, OHKI S, *et al.* Exploration of metaphosphate glasses dispersed with Eu-doped  $\text{SiAlON}$  for white LED applications. *Optical Materials*, 2015, **42**: 399–405.
- [30] MAO Z Y, ZHU Y C, GAN L, *et al.* Novel white-light-emitting  $\text{SiAlON}$ -crystal/glass composite phosphor prepared by facile strategy for white light-emitting-diode. *Materials Letters*, 2012, **80**:



- 63–65.
- [31] ZHANG R, LIN H, YU Y L, *et al.* A new-generation color converter for high-power white LED: transparent  $\text{Ce}^{3+}$ : YAG phosphor-in-glass. *Laser & Photonics Reviews*, 2014, **8(1)**: 158–164.
- [32] 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(31)**: 8080–8089.
- [33] LIN Z B, LIN H, XU J, *et al.* Highly thermal-stable warm w-LED based on Ce: YAG PiG stacked with a red phosphor layer. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **649**: 661–665.
- [34] CHEN D Q, CHEN Y. Transparent  $\text{Ce}^{3+}$ :  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  glass ceramic for organic-resin-free white-light-emitting diodes. *Ceramics International*, 2014, **40(9)**: 15325–15329.
- [35] ZHOU Y, CHEN D Q, TIAN W, *et al.* Impact of  $\text{Eu}^{3+}$  dopants on optical spectroscopy of  $\text{Ce}^{3+}$ :  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -embedded transparent glass-ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98(8)**: 2445–2450.
- [36] CHEN D Q, ZHOU Y, XU W, *et al.* Enhanced luminescence of  $\text{Mn}^{4+}$ :  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  red phosphor via impurity doping. *J. Mater. Chem.*, 2016, **4**: 1704–1712.
- [37] HUANG J, HU X L, SHEN J J, *et al.* Facile synthesis of a thermally stable  $\text{Ce}^{3+}$ :  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  phosphor-in-glass for white LEDs. *CrystEngComm*, 2015, **17(37)**: 7079–7085.
- [38] GONG M G, LIANG X J, WANG Y Y, *et al.* Novel synthesis and optical characterization of phosphor-converted WLED employing Ce: YAG-doped glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **664**: 125–132.
- [39] YANG L, CHEN M, LV Z, *et al.* Preparation of a YAG: Ce phosphor glass by screen-printing technology and its application in LED packaging. *Optics Letters*, 2013, **38(13)**: 2240–2243.
- [40] KIM J S, KWON O H, JANG J W, *et al.* Long-term stable, low-temperature remote silicate phosphor thick films printed on a glass substrate. *ACS Combinatorial Science*, 2015, **17(4)**: 234–238.
- [41] JANG J W, KIM J S, KWON O H, *et al.* UV-curable silicate phosphor planar films printed on glass substrate for white light emitting diodes. *Optics Letters*, 2015, **40(16)**: 3723–3726.
- [42] WANG F Y, LIN Y, SHI H, *et al.* Introduction on the fabrication technique of phosphor in glass by tape-casting and investigation on the chromaticity property. *Optics Express*, 2014, **22(17)**: 1355–1362.
- [43] SHVALEVA M A, SHULGA E, KINK I, *et al.*  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  liquid glass-based phosphor material for white LEDs. *Physica Status Solidi (a)*, 2015, **212(12)**: 2964–2967.
- [44] SEO J, KIM S, KIM Y, *et al.* Effect of glass refractive index on light extraction efficiency of light-emitting diodes. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97(9)**: 2789–2793.
- [45] XU J, HASSAN D A, ZENG R J, *et al.*  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : Ce @  $\text{SiO}_2$  phosphor-in-glass: Its facile synthesis, reduced thermal/chemical degradation and application in high-power white LEDs. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**: 2017–2025.
- [46] WANG S, CHEN X, CHEN M, *et al.* Improvement in angular color uniformity of white light-emitting diodes using screen-printed multilayer phosphor-in-glass. *Applied Optics*, 2014, **53(36)**: 8492–8498.
- [47] KIM S, YIE H, CHOI S, *et al.* Pore characteristics for improving luminous efficacy of phosphor-in-glass. *Optics Express*, 2015, **23(24)**: 1499–1511.