

文章编号: 1000-7032(2021)05-0717-07

植物生长 LED 用 $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光玻璃的制备与发光性质

杨茂林, 郑俊丽, 余丽萍, 廉世勋, 周文理*

(湖南师范大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410081)

摘要: 采用两步烧结法低温制备了 $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Mn}^{4+}$ -(SiO_2 - Al_2O_3 - ZnO - BaO) 荧光玻璃 (SMA: Mn^{4+} -PiG)。通过 X 射线衍射、扫描电镜、光致激发和发射光谱、荧光衰减曲线等手段对其物相、成分与发光性能进行了研究。实验结果表明,形成 PiG 后,SMA: Mn^{4+} 荧光粉的物相和元素组成保持不变。不同 SMA: Mn^{4+} 含量的 PiG 样品在 328 nm 光激发下,在 661 nm 处均显示强的发射带,归属于荧光粉中 Mn^{4+} 的 ${}^2\text{E}\rightarrow{}^4\text{A}_2$ 跃迁,发光光谱与植物光敏色素的红区吸收光谱匹配良好。随着荧光粉含量的增加,SMA: Mn^{4+} -PiG 的发光强度逐渐增大。15% SMA: Mn^{4+} -PiG 样品的内、外量子效率分别为 26% 和 20%, 低于 SMA: Mn^{4+} 荧光粉的 59% 和 40%。相比于 SMA: Mn^{4+} 荧光粉,荧光玻璃的吸收效率和热稳定性略有提高。通过与高功率紫外芯片封装,SMA: Mn^{4+} -PiG 红光 LED 器件在 100 mA 驱动电流下展现了最高的电致发光强度。

关键词: 荧光玻璃; 植物生长; Mn^{4+} ; 发光二极管

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210022

Preparation and Luminescent Properties of $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Mn}^{4+}$ Phosphor-in-glass for Plant Growth LED

YANG Mao-lin, ZHENG Jun-li, YU Li-ping, LIAN Shi-xun, ZHOU Wen-li*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

* Corresponding Author, E-mail: chemwzhuo@hunnu.edu.cn

Abstract: $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Mn}^{4+}$ -(SiO_2 - Al_2O_3 - ZnO - BaO - B_2O_3) phosphor in glass (SMA: Mn^{4+} -PiG) was prepared by a two-step co-sintering technology at low temperature. The phase, composition and luminescent properties of PiG samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), excitation and photoluminescence spectra, fluorescence decay curve, etc. Experimental results show that the phase and elemental composition of SMA: Mn^{4+} phosphor were well preserved after forming PiG. Under 328 nm excitation, PiG samples with different SMA: Mn^{4+} content all showed strong emission band peaked at 661 nm due to ${}^2\text{E}\rightarrow{}^4\text{A}_2$ transition of Mn^{4+} ions. The emission spectrum of SMA: Mn^{4+} -PiG well matches absorption spectra of plant phytochromes. With the increase of phosphor content, the photoluminescence intensity of SMA: Mn^{4+} -PiG gradually increases. Internal quantum efficiency (IQE) and external quantum efficiency (EQE) of 15% SMA: Mn^{4+} -PiG samples are 26% and 20%, respectively, which are lower than 59% and 40% of SMA: Mn^{4+} phosphor. Compared with SMA: Mn^{4+} phosphor, absorption efficiency and thermal stability of SMA: Mn^{4+} -PiG are slightly enhanced. With packaging with high-power UV chip, SMA: Mn^{4+} -PiG red

收稿日期: 2021-01-12; 修订日期: 2021-01-20

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0302403); 国家自然科学基金(21501058)资助项目

Supported by National Key Research and Development Program of China(2016YFB0302403); National Natural Science Foundation of China(21501058)

LED device exhibits high electroluminescence intensity, and the highest value is measured at 100 mA.

Key words: phosphor-in-glass; plant growth; Mn^{4+} ; LED

1 引 言

随着世界人口的增长,发展室内植物种植来扩大农业生产力以供应足够的食物是非常必要的。对于室内种植来说,光能是植物生产的核心^[1]。近几十年来,植物生长光源的主流是单色发光二极管(LED),因其发射光谱可以实现与叶绿素吸收光谱完美匹配。作为植物体内的光感受器,光敏色素(Phytochroms)对红光(P_r , ~ 660 nm)和远红光(P_{fr} , ~ 730 nm)特别敏感,是二者进行可逆转化的光感受器^[2]。与传统的植物生长光源如卤素灯和高压钠灯相比,LED具有发光效率高、能耗低、易调节、光谱匹配高等优点^[3]。

传统LED的封装需要硅胶或者有机树脂来固定荧光粉,其导热系数低、热稳定性差、易老化,最终导致器件的性能变差^[4]。将荧光粉与玻璃基质混合制备荧光玻璃(Phosphor-in-glass, PiG)的技术已被提出用于解决上述问题^[5-7]。PiG可在低温下(< 800 °C)烧制而成,生产成本低,色坐标可控,用无机透明玻璃代替硅不仅能保持荧光粉的发光性质,还能增强其稳定性^[8]。由于优异的光、热及化学稳定性,PiG已经被证实可作为大功率白光LED颜色转换器的潜在替代品^[9],如 $Sr-Lu_2O_4: Ce^{3+}$ 玻璃陶瓷、 $Ca-\alpha-SiAlON-PiG$ 、 $CaAlSiN_3: Eu^{2+}-PiG$ 等^[10-12]。目前,基于YAG: Ce^{3+} 黄色荧光粉的PiG报道较多^[13-15],但由于其发射光谱的限制,该YAG: $Ce^{3+}-PiG$ 大多用于照明白光LED,难以应用于植物照明。最近,Wang等^[16]将红色 $BaMgAl_{10}O_{17}: Mn^{4+}$, Mg^{2+} 荧光粉嵌入到氧化物玻璃基质中,成功制备了暖白光PiG-LED,具有较好的显色指数和可调的相关色温。Deng等^[17]制备了 $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2: Mn^{4+}$ 红色发光玻璃陶瓷,并应用到高功率人工植物生长LED。

选择具有合适发光性质的荧光粉对于植物生长LED的PiG来说尤为重要。如果LED器件的发光光谱与植物光敏色素的吸收光谱匹配不佳,易造成能源浪费。科学家们已经研究了许多与植物生长匹配的发光材料。例如,郭等^[2,18]研究了立方相 $La(MgTi)_{1/2}O_3: Mn^{4+}$ 荧光粉的远红光发

光性质及构效关系,以及植物生长LED的艾默生增强效应。据报道, $Sr_2MgAl_{22}O_{36}: Mn^{4+}$ (SMA: Mn^{4+})荧光粉发射峰在660 nm左右,与光敏色素(如chl. a , Pr., Pfr.)在红光区域的吸收光谱匹配较好,且具有较高的量子效率(QE = 80%)^[19]。本研究选择SMA: Mn^{4+} 荧光粉,以 $SiO_2-Al_2O_3-ZnO-BaO-B_2O_3$ 玻璃^[20-21]为基质,采用两步烧结法低温制备了红光荧光玻璃SMA: $Mn^{4+}-PiG$ 。本工作主要研究了系列PiG样品的微观结构和组成、激发和发射光谱性质、衰减特性以及热稳定性。另外,将SMA: $Mn^{4+}-PiG$ 与高功率紫外芯片封装成红光LED器件,研究了在不同驱动电流条件下的电致发光性能。

2 实 验

2.1 样品制备

$Sr_2MgAl_{22}O_{36}: Mn^{4+}$ 荧光粉根据文献[19]方法合成。

玻璃粉的制备:玻璃成分为 ZnO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 BaO ,添加 B_2O_3 为助溶剂。按化学计量比称取玻璃组分原料,研磨均匀。在1400 °C煅烧1 h后倒入冷水中,形成玻璃渣。100 °C干燥,磨成玻璃粉(SAZBB)待用。

荧光玻璃的制备:分别称量一定质量的荧光粉和玻璃粉,研磨0.5 h。将混合粉末倒入圆柱形橡胶模具中并密封,18 MPa下保压15 min后脱模,箱式炉中700 °C保温0.5 h,最后抛光处理。

2.2 样品表征

采用日本理学粉末衍射仪(型号D-MAX 2200 VPC)测试样品的X射线粉末衍射(XRD)谱,X射线源为 $Cu K\alpha$,扫描电镜(SEM,型号FEI Quanta 400)测试形貌及元素Mapping。采用爱丁堡光谱仪(FSP920)完成时间分辨、稳态荧光光谱以及量子效率(积分球)测试,通过日立分光光度计(F4500)完成变温光谱测试。采用蓝菲光学(QE65000)测试电致发光光谱。

3 结果与讨论

3.1 结构与组成

图1(a)为不同SMA: Mn^{4+} 荧光粉含量的PiG样

品在自然光及紫外光下的照片。在 0 ~ 15% 的范围内, PiG 样品呈现良好的透明度。然而, 随着荧光粉质量分数增加, PiG 样品的透明度逐渐降低, 这是由于玻璃基质与荧光粉的折射率存在差异。在紫外光辐照下, PiG 陶瓷片发出均匀的深红光, 表明 $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉均匀地分散在玻璃基质中, 保持了特征的发光性质。为更好地了解玻璃基质与荧光粉之间的相互作用, 通过 XRD 表征了玻璃基质、荧光粉以及 PiG 的物相结构。如图 1(b) 所示, PiG 材料的衍射峰位、强度与荧光粉和标准卡片 (No. 89-0571) 基本一致, 表明在 PiG 材料的合成过程中, 荧光粉成功地融入到玻璃基质中, 没有发生分解, 也没有与玻璃基质发生化学反应产生其他物相。二次烧结后, SAZBB 玻璃基质的 XRD 衍射图谱只呈现了非晶相的特征宽峰, 表明在 PiG 的制备过程中无析晶现象, 很好地保持了玻璃的非晶特性。

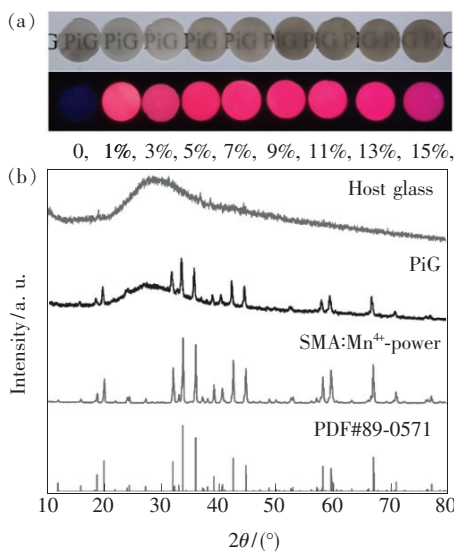


图 1 (a) 含不同质量分数荧光粉的 PiG 在自然光及紫外灯下的照片; (b) 基质玻璃、PiG 及 $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的 XRD 图谱。

Fig. 1 (a) Pictures of PiG samples with different mass percent (%) phosphors under daylight and UV light irradiation. (b) XRD patterns of host glass, PiG and $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ phosphor.

图 2(a) 为 $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ -PiG 样品抛光后表面的 SEM 图。由图可知, 荧光粉均匀地分散在玻璃基质中, 无明显团聚现象。 $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉与 SAZBB 玻璃基质有非常明显的界面, 表明二者没有发生化学反应, 很好地融合在一起。为了解荧光粉在玻璃基质中的分散情况, 我们对 PiG 样品表面不同区域进行了 EDS 测试, 如图 2(b) 所示。

区域 1 主要显示了 Al、Mg、Sr 和 O 元素, 与荧光粉 $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Mn}^{4+}$ 的组成元素一致, 由于 Mn 的含量太少, EDS 图谱中没有显示。区域 2 主要显示了 Si、Al、Zn、Ba 和 O 元素, 与基质玻璃的组分元素相同。图 2(c) ~ (i) 显示了 PiG 表面 EDS 面扫的元素分布结果。根据 $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉组分中 Al 的高含量, 可推断图 2(c) 中虚线标记的区域都为荧光粉颗粒, 其余区域为玻璃基质。以上结果说明 $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉在基质玻璃中保持了颗粒状形态, 玻璃基质对该荧光粉起到了分散、隔离和保护作用, 有助于维持荧光粉的发光性质和热稳定性。

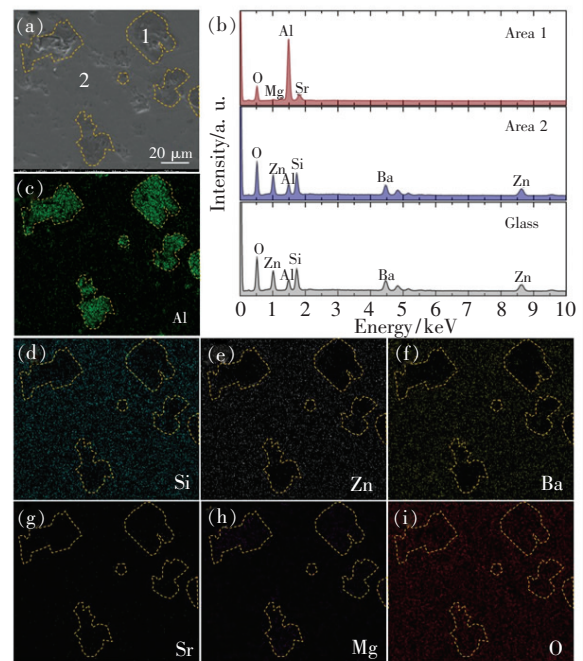


图 2 (a) PiG 表面的 SEM 图; (b) 图(a)中区域 1 和 2 以及纯玻璃的 EDS 图谱; (c) ~ (i) PiG 样品的主要元素分布图。

Fig. 2 (a) SEM image of PiG (7%) sample surface. (b) EDS spectra of the area 1 and 2 in (i) and glass. (c) - (i) Element mapping of PiG.

3.2 发光性质

图 3 展示了 $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉和 PiG 陶瓷片的激发和发射光谱。激发光谱的最高吸收峰在 328 nm。此外, 在 401 nm 和 470 nm 附近显示两个激发带, 分别来自 Mn^{4+} 的基态 $^4\text{A}_2$ 到 3 个激发态 ($^4\text{T}_1$ 、 $^2\text{T}_1$ 和 $^4\text{T}_2$) 的跃迁; 在 660 nm 附近的红光谱带发射来自 Mn^{4+} 的 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 辐射跃迁^[22]。另外, 如图 3 所示, PiG 发光陶瓷片呈现了与 $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉一致的光谱性质, 但强度降低。

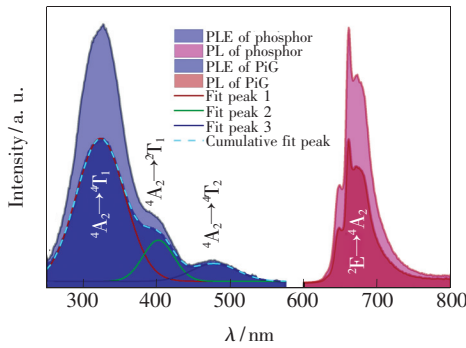


图 3 $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉和 PiG 发光陶瓷片的激发和发射光谱

Fig. 3 Photoluminescence excitation and emission spectra of $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Mn}^{4+}$ phosphor and PiG sample

图 4 显示了系列不同 SMA: Mn^{4+} 荧光粉含量的 PiG 样品的发射光谱,随着荧光粉质量分数的增加, PiG 的发光强度逐渐增大,在 1% ~ 15% 的范围内未出现浓度猝灭。

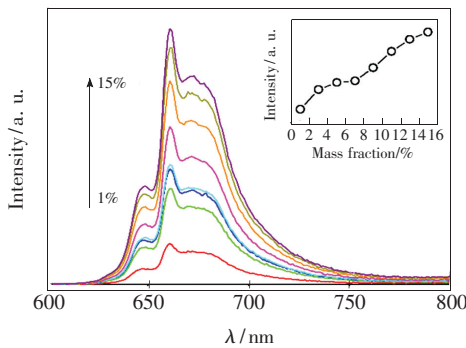


图 4 不同荧光粉含量的 PiG 的发射光谱,内插图为 PiG 样品的积分发射强度随荧光粉质量分数 (%) 的变化关系。

Fig. 4 Emission spectra of PiG with different content (%) of phosphor, the inset shows the integrated emission intensities of PiG samples vs mass fraction (%) of phosphor.

量子效率是衡量发光材料性能的一个重要指标。图 5 给出了系列 PiG 样品的内量子效率 (IQE)。随着 SMA: Mn^{4+} 荧光粉的含量从 1% 增加到 15%, PiG 的 IQE 逐渐提高,最后达到 25.9%。相较于 SMA: Mn^{4+} 荧光粉而言 (IQE = 58.8%), PiG 样品的量子效率均有显著降低。可能由 PiG 陶瓷片的透明度不高、玻璃基质与铝酸盐荧光粉的折射率差异大、玻璃基质在紫外区的吸收强等因素造成^[23-24]。因此,今后的研究中,应从寻找折射率匹配的玻璃基质与改进 PiG 制备方法提高

透明度方面考虑。此外,随着 SMA: Mn^{4+} 荧光粉质量分数的提高, PiG 样品的吸收率也逐渐提高。超过 5%, PiG 的吸收率比 SMA: Mn^{4+} 荧光粉 (AE = 68.1%) 更高,也可能是由于基质玻璃在紫外区的强吸收导致。

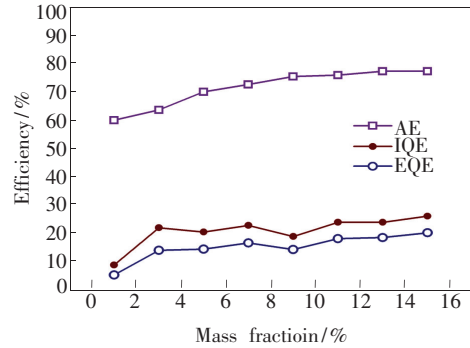


图 5 PiG 样品的吸收效率 (AE)、内量子效率 (IQE) 和外量子效率 (EQE) 随荧光粉质量分数的变化关系。

Fig. 5 Absorption efficiency (AE), internal quantum efficiency (IQE) and external QE (EQE) of PiG samples with mass fraction (%) of phosphor.

图 6 显示了 SMA: Mn^{4+} 荧光粉和 PiG 陶瓷片的发光衰减曲线,激发波长为 328 nm,监测波长为 661 nm。PiG 样品呈现出与荧光粉几乎一致的衰减特征。与 SMA: Mn^{4+} 荧光粉相比 (寿命为 0.577 ms), PiG 样品发光寿命变化不大,保持在 0.55 ~ 0.60 ms 区间。这些研究结果表明, SMA: Mn^{4+} 荧光粉被成功地嵌入到玻璃基质中,在 PiG 中很好地保持了原有的发光特性。

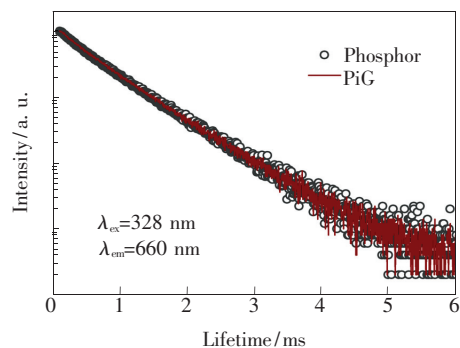


图 6 SMA: Mn^{4+} 荧光粉和 PiG 的衰减曲线

Fig. 6 Decay curves of SMA: Mn^{4+} phosphor and PiG sample

3.3 热稳定性

作为高功率植物照明 LED 用潜在的深红色发光材料, PiG 的热猝灭性能是重要的技术参数之一。图 7 展示了不同温度下 PiG 样品及 SMA: Mn^{4+} 荧光粉的发光光谱。从图 7(a) 和 7(b) 可以

看出,当温度从 298 K 升至 473 K 时, $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉和 PiG 样品的发光强度快速下降。尽管 PiG 比纯 $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉展现了稍微更好的热稳定性(图 7(c)),但是热稳定性不高仍可能限制其在高功率植物照明 LED 灯上的应用。因此,提升荧光粉的热稳定性应是制备高热稳定性 PiG 的关键。

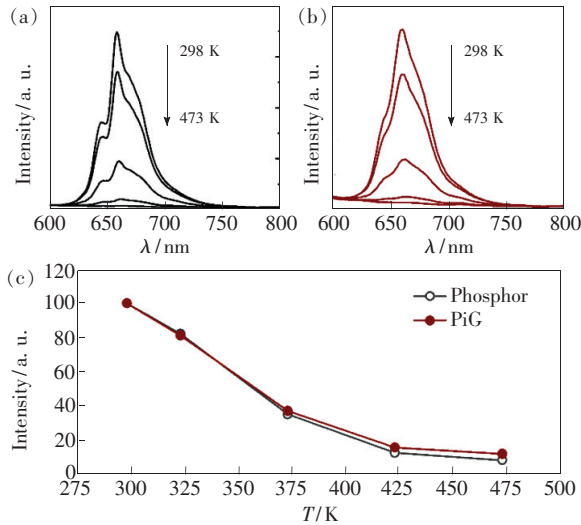


图 7 热稳定性。(a) $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉;(b) PiG 发光陶瓷片;(c) 相对发光强度对温度的依赖关系。
Fig. 7 Thermal stability. (a) $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ phosphor. (b) PiG. (c) Relative integrated PL intensity depends on temperatures.

3.4 LED 器件性能

如引言所述,植物的生长和形态所需能量主要由光能提供,尤其是蓝光、红光和远红光。图 8 显示 $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ -PiG 的发光光谱与植物光敏色素(如 chl. a, Pr., Pfr.)在红光区域的吸收匹配良好。从光谱匹配的角度来看,该 PiG 依然有应用于植物生长照明的潜力。因此,我们制备了 2 mm 厚的 $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ -PiG 发光陶瓷片,并与高功率紫外芯片(385 nm)封装了红光 LED 器件。在 300 mA 电流驱动下,红光 LED 器件发出强烈的红光,如图 9(a)中插图所示。图 9(a)显示 LED 器件的电致发光光谱主峰位于 661 nm,源于 $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ -PiG 样品中 Mn^{4+} 的发射,内插图显示了 PiG-LED 器件点亮的实物照片。随着驱动电流增加,LED 器件的红色发光强度先增加后减弱,在 100 mA 的驱动电流下显示出最高发光强度,光效为 0.8 lm/W。驱动电流超过 100 mA 后,发光强度开始降低,可能是由芯片温度急剧升高引起 PiG 的

光强度显著降低所致。

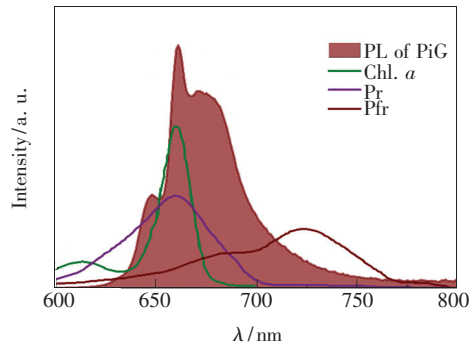


图 8 PiG 的发射光谱与植物光合色素吸收光谱
Fig. 8 Photoluminescence emission spectra of PiG and photosynthesis absorption spectrum of plant

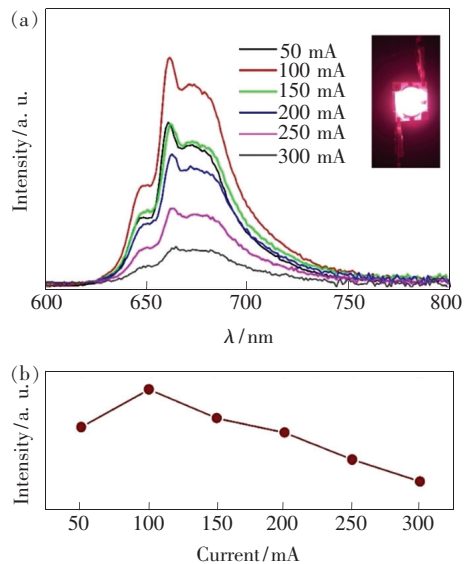


图 9 (a) 不同驱动电流条件下 PiG 红光 LED 器件的电致发光光谱,内插图为 PiG LED 器件的发光照片;
(b) 电致发光强度随驱动电流的变化。

Fig. 9 (a) Electroluminescent (EL) spectra of PiG red LED device with drive currents, inset shows a picture of the lighted LED device. (b) EL intensity depends on driven currents.

4 结 论

本文制备了 $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Mn}^{4+}$ -荧光玻璃,对其结构与发光性质进行了研究。结果表明,PiG 样品中 $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的物相没有变化,无新物相生成。15% $\text{SMA}:\text{Mn}^{4+}$ -PiG 样品的内、外量子效率分别为 26% 和 20%,低于荧光粉的 59% 和 40%。吸收效率提高可能与玻璃基质吸收有关。PiG 的热稳定性较荧光粉略有提高,但远不够理想,说明通过烧制成

PiG 的方式并不能显著改变 SMA: Mn^{4+} 荧光粉稳定性差的本质。此外, SMA: Mn^{4+} -PiG 与紫外芯片封装的红光 LED 器件显示了特征的红光发射, 与植物光

敏色素的红区吸收光谱匹配良好。通过改进荧光粉的热稳定性, SMA: Mn^{4+} -PiG 在植物生长 LED 上具有潜在的应用价值。

参 考 文 献:

- [1] AGARWAL A, GUPTA S D. Impact of light-emitting diodes(LEDs) and its potential on plant growth and development in controlled-environment plant production system [J]. *Curr. Biotechnol.*, 2016, 5(1):28-43.
- [2] ZHOU Z W, ZHENG J M, SHI R, *et al.*. *Ab initio* site occupancy and far-red emission of Mn^{4+} in cubic-phase $\text{La}(\text{MgTi})_{12}\text{O}_3$ for plant cultivation [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(7):6177-6185.
- [3] LUO X F, XIE R J. Recent progress on discovery of novel phosphors for solid state lighting [J]. *J. Rare Earths*, 2020, 38(5):464-473.
- [4] LI X M, ZHOU S S, WEI R F, *et al.*. Blue-green color-tunable emissions in novel transparent Sr_2LuF_7 : Eu/Tb glass-ceramics for WLEDs [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2020, 18(5):051601.
- [5] YANG Y G, WU F N, YU H J, *et al.*. Luminescent properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce^{3+} phosphor-in-glass for WLEDs [J]. *Optik*, 2020, 200:163455.
- [6] NAM Y H, CHUNG W J, IM W B. Phosphor in glass using β -SiAlON: Eu^{2+} , CaAlSiN_3 : Eu^{2+} and Nd-doped silicate glass for enhanced color gamut of white LED [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 851:156945.
- [7] CHUNG W J, NAM Y H. Review—a review on phosphor in glass as a high power LED color converter [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020, 9(1):016010-1-15.
- [8] ZHENG P, LI S X, WANG L, *et al.*. Unique color converter architecture enabling phosphor-in-glass(PiG) films suitable for high-power and high-luminance laser-driven white lighting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(17):14930-14940.
- [9] CHEN D Q, XIANG W D, LIANG X J, *et al.*. Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes—a review [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, 35(3):859-869.
- [10] 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 [J]. *Opt. Lett.*, 2013, 38(17):3298-3300.
- [11] YOON C B, KIM S, CHOI S W, *et al.*. Highly improved reliability of amber light emitting diode with Ca- α -SiAlON phosphor in glass formed by gas pressure sintering for automotive applications [J]. *Opt. Lett.*, 2016, 41(7):1590-1593.
- [12] ZHANG Y, ZHANG X J, ZHANG H R, *et al.*. Enhanced absorption of $\text{Sr}_3\text{Lu}_2(\text{BO}_3)_4$: Ce^{3+} , Tb^{3+} phosphor with energy transfer for UV-pumped white LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 789:215-220.
- [13] ZHANG R, LIN H, YU Y L, *et al.*. A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce^{3+} : YAG phosphor-in-glass [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2014, 8(1):158-164.
- [14] PARK J Y, LEE W C, CHUNG J W, *et al.*. Phosphor-in-glass(PiG) plates for blue laser diode driven white-light emission [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 842:155922.
- [15] LI H, WANG P, ZHUO Y, *et al.*. Mapping the glass forming region and making their phosphor-in-glass for application in W-LEDs packaging [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(9):5056-5066.
- [16] WANG B, LIN H, HUANG F, *et al.*. Non-rare-earth $\text{BaMgAl}_{10-2x}\text{O}_{17}$: $x\text{Mn}^{4+}$, $x\text{Mg}^{2+}$: a narrow-band red phosphor for use as a high-power warm w-LED [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(10):3515-3524.
- [17] DENG J K, ZHANG H R, ZHANG X J, *et al.*. Ultrastable red-emitting phosphor-in-glass for superior high-power artificial plant growth LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(7):1738-1745.
- [18] XIANG J M, ZHOU Z W, ZHENG J M, *et al.*. Red phosphors A_2GdNbO_6 : Mn^{4+} ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) for plant growth LEDs with Emerson enhancement effect [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 109:110344.
- [19] CAO R P, PENG M Y, SONG E H, *et al.*. High efficiency Mn^{4+} doped $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}$ red emitting phosphor for white LED [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2012, 1(4):R123-R126.
- [20] ARORA A, GOEL A, SHAABAN E R, *et al.*. Crystallization kinetics of $\text{BaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass [J]. *Phys. B*

Condens. Matter, 2008, 403(10-11):1738-1746.

- [21] ARORA A, SINGH K, PANDEY O P, *et al.*. Thermal, structural and crystallization kinetics of $\text{SiO}_2\text{-BaO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ glass samples as a sealant for SOFC [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, 36(22):14948-14955.
- [22] ZHANG H M, ZHANG H R, ZHUANG J L, *et al.*. Effect of H_3BO_3 flux on the morphology and optical properties of $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors for agricultural light conversion films [J]. *Ceram. Int.*, 2016, 42(11):13011-13017.
- [23] ZHANG X J, YU J B, WANG J, *et al.*. Facile preparation and ultrastable performance of single-component white-light-emitting phosphor-in-glass used for high-power warm white LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(51):28122-28127.
- [24] ZHU Q Q, XU X, WANG L, *et al.*. A robust red-emitting phosphor-in-glass (PiG) for use in white lighting sources pumped by blue laser diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 702:193-198.



杨茂林(1995 -), 女, 重庆人, 硕士研究生, 2018 年于重庆科技学院获得学士学位, 主要从事荧光粉及荧光玻璃的研究。

E-mail: 695256997@qq.com



周文理(1982 -), 男, 湖南邵东人, 博士, 副教授, 2012 年于中山大学获得博士学位, 主要从事照明与显示用无机发光材料的研究。

E-mail: chemwlzhou@hunnu.edu.cn