

# 激光与光电子学进展

## 放电等离子烧结技术制备光功能玻璃及玻璃陶瓷

王潘奕<sup>1,2</sup>, 蔡沐之<sup>1,2\*</sup>, 华有杰<sup>1,2</sup>, 徐时清<sup>1,2</sup>, 张军杰<sup>1,2\*\*</sup>

<sup>1</sup>中国计量大学光电材料与器件研究院, 浙江 杭州 310018;

<sup>2</sup>浙江省稀土光电材料与器件重点实验室, 浙江 杭州 310018

**摘要** 本文综述了聚焦放电等离子烧结技术制备光功能玻璃及玻璃陶瓷的研究进展。放电等离子烧结是实现粉体材料快速致密化的一种重要技术,将其用于制备光功能玻璃及玻璃陶瓷材料不仅可以简化制备工艺,缩短制备时间,还有望拓宽光学玻璃陶瓷的研究领域。然后,概述了放电等离子烧结技术制备光功能玻璃及玻璃陶瓷的材料体系。并基于最新的研究进展,重点介绍了温度、压力、烧结保温时间等不同工艺参数对玻璃收缩率、最终致密化和透明度的影响,以及这些参数对玻璃材料其他性能的影响。最后,探讨了未来可能的发展方向,包括深挖烧结机理、减轻甚至避免碳污染、优化制备工艺、发展新型光功能复合玻璃、新应用探索等。

**关键词** 材料; 放电等离子烧结; 玻璃陶瓷; 荧光玻璃

中图分类号

文献标志码

DOI: 10.3788/LOP202259.1516014

### Optical Functional Glass and Glass-Ceramics Processed By Spark Plasma Sintering

Wang Panyi<sup>1,2</sup>, Cai Muzhi<sup>1,2\*</sup>, Hua Youjie<sup>1,2</sup>, Xu Shiqing<sup>1,2</sup>, Zhang Junjie<sup>1,2\*\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Optoelectronic Materials and Devices, China Jiliang University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China;

<sup>2</sup>Key Laboratory of Rare Earth Optoelectronic Materials and Devices of Zhejiang Province, Hangzhou 310018, Zhejiang, China

**Abstract** This review mainly focuses on the research progress of the preparation of optical functional glass and glass-ceramics by spark plasma sintering technology. Spark plasma sintering is an important technology for achieving rapid densification of powder materials. Using it to prepare optical functional glass and glass-ceramic materials can not only simplify the preparation process, shorten the preparation time, but also expand the research field of optical glass-ceramics. This paper summarizes the glass systems prepared by spark plasma sintering technology. Based on the latest research progress, the effects of different sintering parameters such as temperature, pressure, and sintering holding time on glass shrinkage, final densification, and transparency, as well as the effects of these parameters on other properties of glass materials, are mainly introduced. Finally, the possible development directions in the future are discussed, including digging into the sintering mechanism, reducing or even avoiding carbon contamination, optimizing the preparation process, developing new optical functional composite glass, and exploring new applications.

**Key words** materials; spark plasma sintering; glass-ceramics; fluorescent glass

## 1 引言

放电等离子体烧结技术(SPS)是一种快速、低温、节能、环保的材料制备加工新技术,又称为脉冲电流烧结。该技术是在加压粉体粒子间直接通入脉冲电流,由火花放电瞬间产生的等离子体进行加热,利用热效

应、场效应等在低温下进行短时间烧结的技术<sup>[1]</sup>。SPS与热压烧结有相似之处,两者本质的区别是加热方式完全不同,SPS是利用直流脉冲电流直接通电烧结的加压烧结方法,通过调节脉冲直流电的大小控制升温速率和烧结温度。整个烧结过程可在真空环境或保护气氛中进行。烧结过程中,脉冲电流直接通过上

收稿日期: 2022-05-07; 修回日期: 2022-06-09; 录用日期: 2022-06-13

基金项目: 国家自然科学基金(62075204)、浙江省自然科学基金(Q21F050026, LZ22E020001)、浙江省属高校基本科研业务费专项资金(2022YW32, 2022YW93)

通信作者: \*caimuzhi@cjlu.edu.cn; \*\*jjzhang@cjlu.edu.cn

下压头烧结粉体和导电模具(一般为石墨模具),如图 1<sup>[2]</sup>所示,因此加热系统的热容很小,传热速度快,从而使快速升温烧结成为可能。其消耗的电能只有传统烧结工艺[无压烧结(PLS)、热压烧结(HP)、热等静压烧结(HIP)]的 1/5~1/3。SPS 技术具有热压烧结、热等静压烧结技术无法比拟的优点:1) 烧结过程快速(一般材料烧结致密化只需 3~10 min,而 HP 和 HIP 需要 120~300 min);2) 烧结温度低(与 HP 和 HIP 相比,烧结温度可降低 200~300 °C);3) 无需粉末预成型,可以直接烧结成致密体,特别适合于球形、非晶、纳米等特殊粉末致密材料的制备。

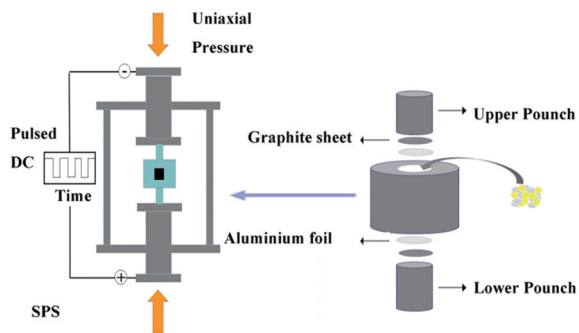


图 1 SPS 烧结装置及石墨模具示意图<sup>[2]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of SPS sintering device and graphite mold<sup>[2]</sup>

图 1 是 SPS 烧结装置的示意图,该装置主要由三部分组成:直流脉冲发生系统、轴向机械加压系统和烧结腔体系统。除此之外,还有众多辅助系统包括冷却系统、真空系统、测温系统等。很多因素会影响 SPS 烧结样品的微观组织形貌,包括烧结条件和烧结粉末的参数两类。与初始粉体相关的变量(物质变量)包括粉体形状、大小、尺寸分布、团聚、混合等,以及化学成分、杂质、非化学计量、均匀性等。与烧结条件相关的参数(过程变量)包括温度、时间、压力、气氛、加热和冷却速度等。

2011 年 Riedel 等<sup>[3]</sup>强调了 SPS 对不同材料和潜在工业应用的适用性,如陶瓷装甲、透明陶瓷透镜、热电、生物活性和功能梯度陶瓷材料以及超高温材料。然而,他们并未提及 SPS 技术在制备玻璃(非金属玻璃)和透明玻璃陶瓷(GC)材料的适用性。玻璃和透明玻璃陶瓷通常在光学领域有着重要的应用,传统玻璃的制备方法是熔融淬冷法,而传统玻璃陶瓷的制备方法是将玻璃在合适的温度进行热处理以获得目标晶体。这种方法属于“原位析晶法”,更易制备组成均匀、无气孔、形状复杂、晶体尺寸可控的玻璃陶瓷制品。2019 年, Musgraves 等<sup>[4]</sup>指出该方法主要分三个步骤:1) 选择合适透明的玻璃体系用于获得理想的晶相;2) 通过熔融法合成玻璃(可能包含淬冷过程)并成型;3) 热处理控制玻璃晶化,热处理的温度取决于发生的晶化机制和

所需的微观结构。因此,若想设计出一个具有优异性能或功能的新型玻璃陶瓷材料,则首先需要找到一个合适的、含有玻璃形成体的玻璃组分,该组分决定了未来晶相的性质、将发生的成核和生长机制,以及所研究系统的热力学和动力学特性。其次,还需要对玻璃晶化的各个细化过程(如成核,生长过程)进行精准控制来获得所需的晶相。这些因素无疑加大了采用熔融-热处理法研发新型光功能玻璃陶瓷材料的难度。而采用 SPS 技术,不但可以基于“原位析晶法”的原理通过调整烧结参数快速制备透明玻璃陶瓷,还能够通过“外掺法”将各种具有特殊光功能的晶体或其他光功能材料复合到玻璃基质中去,可大大拓宽光功能玻璃陶瓷的研究领域。

本文聚焦于利用 SPS 制备光功能玻璃和玻璃陶瓷的最新进展(包括一些新型的复合玻璃),从 SPS 烧结机理、玻璃陶瓷体系、制备条件-结构-性能关系,以及应用发展等方向进行了总结。

## 2 SPS 的烧结机理

放电等离子烧结设备类似于热压烧结炉,所不同的是前者给一个承压导电模具加上可控脉冲电流,通过调节脉冲直流电的大小控制升温速度和烧结温度,如图 1 所示。因此,关于 SPS 烧结机理的研究主要集中在电流及电流脉冲类型和放电等离子对烧结规律的影响,尤其是后者。

Inoue<sup>[5-6]</sup>最早提出了放电等离子观点,认为粉末颗粒微区存在电场诱导的正负极,在脉冲电流作用下颗粒间产生放电,激发等离子体。Groza 等<sup>[7-8]</sup>观察到 SPS 烧结过程中颗粒之间产生没有氧化物的晶界,因此他们认为脉冲放电产生的放电冲击波以及电子、离子在电场中反方向高速流动,可使粉末吸附的气体逸散,粉末表面的起始氧化膜在一定程度上被击穿,使粉末得以净化、活化。此外,还有研究认为,这个现象还会产生别的有利于烧结的现象。如由于脉冲是瞬间、断续、高频率发生,在粉末颗粒未接触部位产生的放电热,以及粉末颗粒接触部位产生的焦耳热,都大大促进了粉末颗粒原子的扩散,其扩散系数比通常热压条件下的要大得多,从而达到粉末烧结的快速化<sup>[9]</sup>。

但上述观点也一直备受争议。一方面是没有直接观察到电火花的证据,也存在颗粒表面没有被清洁的情况<sup>[10]</sup>,另一方面,颗粒间放电等离子体难以对非导电粉体的烧结进行解释,因为非导电粉体中不会有电流通过。Hulbert 等<sup>[11-12]</sup>为了验证 SPS 烧结过程中是否真实存在颗粒间放电并产生放电等离子体,采用原位原子发射显微镜、原位光学显微镜以及超快原位电压测量三种方法对 SPS 烧结非导电陶瓷材料的过程进行了原位测量。结果并未发现 SPS 烧结过程中粉体颗粒之间存在放电现象,也未探测到等离子体的存在。因此,最新的报道<sup>[13]</sup>中提出金属材料和非导电陶瓷材

料的 SPS 烧结致密化机理是不同的,对于金属材料,其致密化主要归结于烧结过程中颗粒间的放电与等离子体的激发,而对于非导电陶瓷材料,颗粒间放电并产生等离子体并不是材料致密化的主要因素,其原因有待进一步探究。

对于玻璃和玻璃陶瓷的致密化过程,一般认为是 Frenkel<sup>[14-15]</sup>首次提出的黏性流动机制,即当足够多的粉末颗粒融化成液体,则可以通过颗粒-液体混合物的黏性流动来实现压块的完全致密化,而在致密化过程中不会发生任何颗粒形状的变化。Weinberg<sup>[16]</sup>认为施加高压会增加玻璃的黏度并降低晶体生长速率,由压力增加造成的晶体尺寸减小的实验结果表明,晶体生长受到抑制或阻碍。常规“原位析晶法”的过程主要包括晶核形成和晶体生长两个阶段。晶核形成又分为均匀成核和非均匀成核两种情形,前者指在玻璃内部随机地形成晶核,后者则指在玻璃表面或玻璃与内部杂质的界面处形成晶核。玻璃的表面析晶虽然有可能提升玻璃的机械性能,但是会造成严重的散射现象,阻碍玻璃用于光学相关的应用。为了避免玻璃的表面析晶和改善玻璃的析晶动力学,玻璃陶瓷工业通常采用向玻璃组分中添加成核剂,但成核剂的添加又会造成由玻璃内部分相引起的散射问题,降低玻璃的透过率<sup>[4]</sup>。采用 SPS 烧结技术,则可以克服上述问题,SPS 烧结以粉末作为烧结原料,由于每个颗粒表面存在缺陷,起到了成核剂的作用,因此可以获得内部均匀成核的高透过率玻璃陶瓷,这也被认为是 SPS 作为新兴玻璃陶瓷研制技术所不可取代的优势之一。

### 3 光功能玻璃

#### 3.1 石英玻璃

2008 年, Mayerhöfer 等<sup>[17]</sup>采用粒径尺寸小于 10 nm 的硅酸粉作为原料,利用 SPS 技术在 1000 °C 和 100 MPa 的压力下制备了致密的石英玻璃,但是在可见光范围内透过率只有 63%,低于熔融法制备的石英玻璃。红外光谱表明,玻璃中含有大量的水,比常规的石英玻璃高了近 40 倍,作者认为这是造成透过率下降的原因。此外,该研究认为 SPS 技术制备的石英玻璃的近程和中程结构和常规熔融法制备的石英玻璃相似,但其硅氧四元环和三元环的数量都远低于常规石英玻璃。

2012 年, Zhang 等<sup>[18]</sup>分别用无压烧结法和 SPS 法制备了石英玻璃,原料为尺寸小于 500 nm 的商用石英玻璃粉体,并对采用两种方法制备的玻璃性质进行了对比,他们发现:在烧结温度为 1573 K 时,无压烧结玻璃的相对密度为 98.9%,SPS 烧结玻璃的相对密度为 100%;在烧结温度为 1623 K 时,无压烧结的玻璃已经部分析晶,而 SPS 烧结的玻璃直到烧结温度为 1673 K 时仍然不见析晶。数据表明采用 SPS 烧结的石英玻璃的透过率是无压烧结的 3 倍。同年, Mahmed 等<sup>[19]</sup>合

成了 Fe 掺杂的石英粉体,并利用 SPS 技术将这些掺杂石英粉体在 1373 K 条件下烧结成玻璃,随着 Fe 掺杂量的增加,玻璃更加趋向晶化和失透。由于晶态 SiO<sub>2</sub> 和非晶态 SiO<sub>2</sub> 粉体都可以通过 SPS 烧结得到块体透明玻璃,2013 年, Torikai 等<sup>[20]</sup>开展了对两者混合作为原料进行烧结的研究。他们发现在适当的烧结条件下,可以获得含有 α-石英晶粒的石英玻璃,且烧结时间可以决定玻璃陶瓷中的晶态与非晶态 SiO<sub>2</sub> 的比例。2014 年, Singh 等<sup>[21]</sup>采用类似方法制备了石墨烯复合石英玻璃,用于吸收环境中 Cu<sup>2+</sup>。

然而,客观来讲,以上工作制备出的石英玻璃都具有较低的可见光透过率。2015 年,国内东华大学江莞和王连军教授团队利用纳米级介孔 SiO<sub>2</sub> 颗粒 SBA-15 作为原料,在较低的温度下(1203~1253 K)制备了具有高透过率的石英玻璃,玻璃在可见光区域的透过率高于 90%,据我们所知,这是目前可见光透过率最高的 SPS 烧结石英玻璃<sup>[22]</sup>。

2016 年,该团队在此工作基础之上,在 SBA-15 粉体中分别掺入 Pt 和 Ag 纳米颗粒,以此作为原料,进而通过 SPS 技术将其烧结成含有 Pt 和 Ag 纳米颗粒的石英玻璃,由于在较低温度条件下合成,玻璃的光学性能并没有损失。由于 Pt 纳米颗粒的带间电子跃迁,含有 Pt 纳米颗粒的石英玻璃呈现棕色,且与非线性折射率的幅度相比,该玻璃表现出强烈的非线性吸收。而含有 Ag 纳米颗粒的石英玻璃呈黄色,且显示出比饱和吸收更强的非线性折射,这主要归因于 Ag 纳米粒子费米表面附近自由电子的带内跃迁<sup>[23]</sup>。

#### 3.2 硅酸盐玻璃

2009 年,江莞和王连军教授团队采用一种沸石结构的 ZSM-5 材料作为原料,在温度 1300 °C、压力 50 MPa、保温时间 3 min、升温速率 100 °C/min 的条件下制备了透明的硅酸盐玻璃<sup>[24]</sup>。这种从有序结构到无序结构的快速转变,使得该玻璃具有独特的结构和性能,如较高的维氏硬度和断裂韧性。此外,该玻璃在近红外区的透过率在 80% 以上,在可见区域透过率也可达 60% 以上。

2011 年, Ramond 等<sup>[25]</sup>采用平均粒径尺寸为 54 μm 的商业钠钙玻璃粉作为原料,利用 SPS 技术在 485~560 °C 区间内进行烧结,他们发现玻璃的相对密度可以从 64% 提升到 99.6%。此外,他们还发现最致密的玻璃样品具有类似内界面一样的微观结构。针对该现象,他们对玻璃粉体致密化机理进行了研究:温度在 522 °C 以下的时候,致密过程由球体之间形成颈部来进行;温度在 522 °C 以上的时候,致密过程由黏性流动主导,由微球的塑性变形来调节,并由玻璃中氧离子的扩散控制。但是由于碳污染,这些玻璃的可见透过率并不高。

2013 年,江莞和王连军教授团队在此前工作的基础上,利用 SPS 技术制备了 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺的石英玻

璃,并对其上转换光谱性能开展了研究<sup>[26]</sup>。有趣的是,SPS 烧结降低了该硅酸盐玻璃的最大声子能量,从而增强了该硅酸盐玻璃的发光性能。随后,他们在 ZSM-5 的材料中先掺入 Bi 离子,进而通过 SPS 技术将其制备成硅酸盐玻璃,该玻璃在 600 nm 光激发下可发射荧光半峰全宽 (FWHM) 达 273 nm 的宽带近红外光<sup>[27]</sup>。

此外,他们还对 SPS 烧结工艺进行了研究,结果表明,石墨模具的轴向及径向温场分布都不是均匀的,径向方向上,模具中间的温度高于两边的温度,经过计算,两者的温差可以达到 26 °C。轴向方向上,样品的上表面和下表面的温差可达 5 °C<sup>[28]</sup>。2020 年,该团队使用 SPS 技术对比研究了 FDU-12、SBA-15、MCM-41、多孔二氧化硅纳米颗粒和 ZSM-5 的烧结过程。研究发现介孔材料具有大比表面积、高孔径/壁厚比和高烧结

活性,可以极大地促进低温下的固态烧结,而普通的纳米颗粒团聚趋势会显著降低烧结活性,不利于低温下的固态烧结。介孔材料烧结过程如图 2 所示,介孔材料有序的微观结构部分出现破坏和塌陷,产生更小的纳米片,由孔隙塌陷引起的额外比表面积和表面能可以极大地促进致密化过程,从而提高烧结活性。随后孔隙中的气体被排出,样品逐渐致密。塌陷形成的高活性纳米碎片使介孔粉体能够在低温下致密化,这也是介孔材料区别于常规纳米材料的独特性质。介孔材料内部高度有序的纳米级空隙,为玻璃外掺功能材料提供了理想的装载位点。该团队实验结果表明 FDU-12 粉体可以在 910 °C 时完全致密化并呈现出较高的透过率,这主要归因于其大的孔径/孔厚比、适当的孔排列及较高比例的无定形骨架,使其具有较高的烧结性能<sup>[29]</sup>。

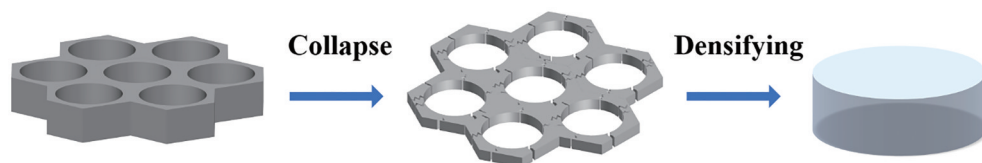


图 2 介孔材料烧结过程示意图<sup>[29]</sup>

Fig. 2 Schematic of sintering process of mesoporous materials<sup>[29]</sup>

### 3.3 硫系玻璃

2011 年,Hubert 等<sup>[30]</sup>结合高能球磨法和 SPS 技术首次制备出高性能的硫系玻璃,玻璃体系为  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (摩尔分数,%)。他们首先通过高能球磨法制备无定形的粉体,X 射线衍射 (XRD) 表明,随着球磨时间增加,粉体的晶相越发不明显,当球磨时间超过 20 h 时,晶相彻底消失。接着利用 SPS 技术将这些无定形粉体致密化,制备成的玻璃在 8~12  $\mu\text{m}$  区域具有

良好的透过性,如图 3 所示。作者认为 SPS 技术解决了硫系玻璃现有制备技术的几个难点,如高温下硫系玻璃体系与石英管的化学反应,难以制备大块硫系玻璃(受限于石英管的尺寸)。同时该技术大大降低了制备硫系玻璃陶瓷的难度,可以容易地控制硫系玻璃陶瓷的形状和晶粒尺寸。2017 年,该团队采用相同的方法,制备了 Te-As-Se 硫系玻璃,该玻璃具有 2~20  $\mu\text{m}$  的超宽红外窗口<sup>[31]</sup>。

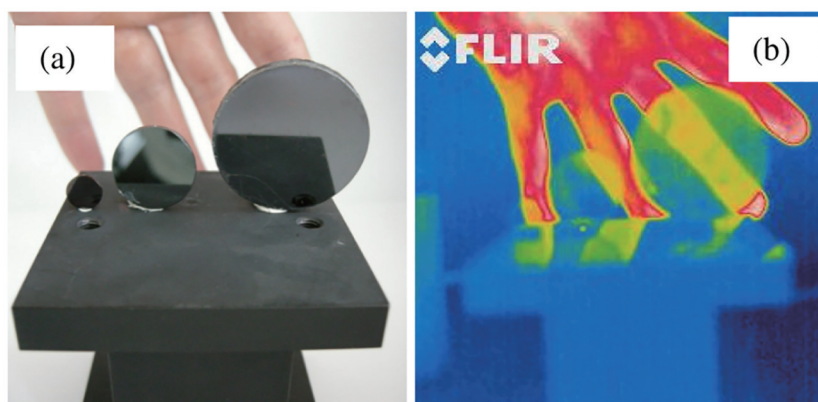


图 3  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  玻璃红外透过展示<sup>[30]</sup>

Fig. 3 Infrared transmission of  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  glass<sup>[30]</sup>

2021 年,Reux 等<sup>[32]</sup>利用 SPS 技术在低温 (<400 °C) 下制备了具有高折射率的非传统硫属化合物玻璃。研究了所选  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{10}\text{Te}_{65}$  玻璃组合物的热机械和光学特性,显示其在 10  $\mu\text{m}$  处的折射率为 3.12,但该玻璃体系对

结晶的抵抗力有限。高能球磨导致原始 Ge、Se、Te 粉体仍存有少量的 GeTe 晶相。这些小量的晶相会在烧结过程中诱导整块玻璃快速结晶,进而导致材料不透明。因此,作者使用熔融淬火的玻璃粉末进行 SPS 成

型以生产复杂的镜片。实验表明玻璃粉末的大小是获得较高红外透过率的重要参数,其尺寸应大于 100  $\mu\text{m}$  以防止米散射。作者认为虽然该玻璃体系容易析晶,但也可以证明 SPS 具有生产高折射率红外透镜的可能性。

### 3.4 其他玻璃体系

2014 年, Bertrand 等<sup>[33]</sup>报道了通过 SPS 制备  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  二元碲酸盐玻璃体系,并对玻璃的碳污染现象进行了研究,实验表明初始的玻璃粉体尺寸及无压预烧结过程都会降低玻璃的碳污染,此外,他们还针对不同碳阻碍层的碳扩散隔绝能力进行了研究。有机金属框架(MOF)玻璃是近年来新涌现的一类玻璃体系,虽然已经发明了多种 MOF 玻璃的制备方法,如差示扫描量热法(DSC)、热压法等,然而大尺寸的透明 MOF 玻璃还很难制备。最近,武汉理工大学乔昂教授联合丹麦奥尔堡大学岳远征教授采用 SPS 技术,成功制备了可见波段透明的 ZIF-62 MOF 玻璃,并对其致密化及塑型转变过程开展了研究<sup>[35]</sup>。这表明 SPS 技术有望用于制备大尺寸透明 MOF 玻璃。

## 4 光功能玻璃陶瓷/复合玻璃

### 4.1 硅酸盐玻璃陶瓷/复合玻璃

2006 年, Riello 等<sup>[36]</sup>首次报道了用 SPS 制备透明的玻璃陶瓷,玻璃体系为  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  用作成核剂。他们首先利用溶胶凝胶法合成了 Er 掺杂的  $\text{ZrO}_2\text{-LAS}$  玻璃粉末,然后采用 SPS 技术制备了透明的玻璃陶瓷,此外,他们还采用熔融热处理法制备了对比样品。烧结压力在 35~53 MPa 之间,烧结温度在 840~900  $^\circ\text{C}$  之间,升温速率为 200  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ,烧结时间为 2~5 min。XRD 的结果表明,较高温度和较长的烧结时间都有利于晶相的形成。其中只有一个样品(900  $^\circ\text{C}$ , 53 MPa, 5 min)具有 45% 的晶相,晶体的尺寸在 10 nm 左右,且样品的密度为 2.48  $\text{g}/\text{cm}^3$  和熔融热处理法制备的玻璃陶瓷相近(2.50  $\text{g}/\text{cm}^3$ )。此外,相比熔融热处理制备的玻璃陶瓷,SPS 烧结的样品呈现出较小的平均维氏机械显微硬度值。然而,由于 SPS 烧结的样品都含有会引起散射的孔洞,所有样品都只是半透明。

2012 年, Zhang 等<sup>[37]</sup>将颗粒尺寸为 0.25  $\mu\text{m}$  的  $\text{SiO}_2$  粉体和 2.8  $\mu\text{m}$  的 cBN 粉体通过球磨法混合,将混合后的粉体干燥,筛选出 100  $\mu\text{m}$  的粉体作为原料,在烧结温度为 1473~1973 K,烧结时间为 6 min,压力为 100 MPa 的条件下获得了 cBN 复合石英玻璃。复合玻璃呈现出较好的硬度。

2015 年, Al Mansour 等<sup>[38]</sup>讨论和研究了 SPS 对二硅酸锂(LDS)玻璃陶瓷微结构的影响,并与常规烧结进行了比较。分析不同烧结温度、加热速率和压力对材料的重要性。值得注意的是,由于 SPS 设置中使用的石墨冲头和模具的污染,在 XRD 中确定了 SPS 烧结

样品含有石墨相。为了避免这个问题,作者建议使用铝箔来减少表面污染的可能性。实验结果表明,烧结温度均为 840  $^\circ\text{C}$  时,SPS 技术制备的样品中含有更多中等大小的晶体。此外,他们还注意到应用更高的烧结温度对于促进晶界扩散过程和微晶生长更有效。

2017 年, Fu 等<sup>[39]</sup>研究了  $x\text{ZrO}_2\text{-(100\%-x)SiO}_2$  ( $x$  分别为 45%, 55%, 65%)玻璃体系,采用溶胶-凝胶法制备并筛分前驱体玻璃粉 50~100  $\mu\text{m}$  以进一步用于 SPS 烧结。在温度 1150  $^\circ\text{C}$ 、压力 60 MPa、保温时间 5 min 条件下烧结样品的 XRD 谱表明,所有样品中唯一的晶相是四方  $\text{ZrO}_2$ 。45Zr、55Zr、65Zr 样品中的纳米  $\text{ZrO}_2$  尺寸分别为 29.5 nm、35.1 nm、47.5 nm,相应的相对密度分别为 3.82  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、4.14  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、4.53  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。 $\text{ZrO}_2$  的晶体尺寸和样品的密度随着  $\text{ZrO}_2$  含量的增加而增加。作者证实,四方  $\text{ZrO}_2$  低温降解的不利影响限制了其在牙科中的使用。透射电子显微镜(TEM)图像显示,纳米玻璃陶瓷拥有较少的晶界,四方纳米  $\text{ZrO}_2$  上的二氧化硅包覆表面层有助于提高纳米玻璃陶瓷的水热稳定性,有希望用于医疗应用领域。然而,SPS 烧结该纳米玻璃陶瓷仅呈现半透明,透射率(IR)仅为 20%。而利用 EMT 型沸石作为原料,在烧结温度为 760~1000  $^\circ\text{C}$ 、保温时间为 1 min,压力为 50 MPa 的条件下,可制备出具有高透明度的莫来石相硅酸盐玻璃陶瓷<sup>[40]</sup>。

2015 年,江莞和王连军教授团队<sup>[41]</sup>以行星球磨得到的  $\text{SiO}_2$  粉体和商用  $\text{Ce}^{3+}$  的钇铝石榴石( $\text{Ce:YAG}$ )荧光粉为原料,采用 SPS 技术成功制备块体荧光玻璃(PiG)。研究表明,SPS 技术制备的块体荧光玻璃样品主体是非晶相,同时荧光粉颗粒在玻璃基质中均匀分布,颗粒大小也未发生变化,这表明荧光粉晶体在 SPS 烧结过程中没有发生化学分解反应,在玻璃基体中得到了很好地保存。该荧光玻璃吸收峰在 460 nm 左右,发射波长在 530 nm 左右。通过对不同含量荧光粉的 PiG 进行发光性能表征,发现荧光粉质量分数为 3% 的 PiG 性能最佳,以此封装的 LED 样品在 800 mA 电流驱动下,获得白光输出,色坐标为(0.33, 0.38)。随后,该团队将掺杂  $\text{Ce:YAG}$  和介孔 SBA-15 粉末的混合物作为原料,在更低的温度(1000  $^\circ\text{C}$ )下制备 PiG。不仅有效抑制了  $\text{Ce:YAG}$  荧光粉与石英玻璃基质之间的有害界面反应,还使荧光粉得到了完美的保存, PiG 样品在 455 nm 激发时的内部相对量子产率高达 93.5%,是当时报道的最高效率<sup>[42]</sup>。2017 年, Kim 等<sup>[43]</sup>也报道了使用 SPS 工艺制备 PiG,并将其与低温共烧 PiG 的微观结构和光学性能进行比较。20 $\text{SiO}_2\text{-30B}_2\text{O}_3\text{-45ZnO-5Li}_2\text{O}$  (摩尔分数,%)玻璃粉是用电炉在空气中 1200  $^\circ\text{C}$  下烧结 30 min 制备的。将这种玻璃粉筛选出 100  $\mu\text{m}$  大小的颗粒,并与两种类型的荧光粉混合。荧光粉包括黄色荧光粉( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ )和红色荧光粉( $\text{Ca}_{0.2}\text{AlSiSr}_{0.8}\text{N}_3:\text{Eu}^{2+}$ )。这些粉末样品

在温度 520 °C、压力 40 MPa、保温时间 10 min 条件下通过不同加热速率进行烧结。和低温共烧的 PiGs 相比,SPS 烧结的 PiGs 显示出较小的平均孔径和较低的孔隙率,结果同时表明,孔隙性能受加热速率的影响比受温度的影响更大。红色 PiG 的孔隙率比黄色 PiG 略高,这是因为黏度增加,阻止了基于质量变化和荧光粉形状的致密化。和不含荧光粉的玻璃及低温共烧的黄色 PiG 相比,SPS 烧结的黄色 PiG 显示出更高的透过率。然而,SPS 烧结红色 PiG 的透过率比没有荧光粉的玻璃低,比低温共烧法的 PiG 高,这是因为红粉具有更高的折射率。此外,作者认为 PiG 中小于 5 μm 的小孔可以通过增加光的散射角提高荧光粉的发光强度和效率。2020 年,利用 SPS 技术已经实现将  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Ce}:\text{YAG}$  两种荧光粉在较低的烧结温度条件下复合到石英玻璃中,这可能是  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  复合石英玻璃的首例报道,基于此 PiG 的 LED 的流明效率为 133 lm/W,热传导系数可达  $1.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[44]</sup>。

## 4.2 硫系玻璃陶瓷

2010 年, Delaizir 等<sup>[45]</sup>研究了 SPS 制备  $62.5\text{GeS}_2-12.5\text{Sb}_2\text{S}_3-25\text{CsCl}$  (摩尔分数, %) 玻璃陶瓷体系,并与传统的熔化和热处理工艺相比较。通过熔融淬火、研磨制备玻璃粉体作为烧结原料,SPS 烧结炉处于高真空状态,所有样品的压力均为 100 MPa,保持保温时间为 2~120 min。透射光谱证实随着保持时间的增加,谱带向长波方向移动,这是由于米散射效应。SPS 烧结玻璃陶瓷的密度随着烧结时间从  $3.18 \text{ g}/\text{cm}^3$  (10 min) 增加到  $3.23 \text{ g}/\text{cm}^3$  (90 min)。XRD 和 SEM 分析表明,随着温度的升高,尺寸小于 100 nm 的晶体增加,这归因于 SPS 期间施加的压力和保持时间的综合影响。XRD 峰强随着保温时间的增加而增加,这意味着晶核的数量增加。2011 年, Hubert 等<sup>[30]</sup>也通过 SPS 技术制备基于  $80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (摩尔分数, %) 体系的玻璃陶瓷,他们也认为 SPS 技术大大降低了制备硫系玻璃陶瓷的难度,可以容易地控制硫系玻璃陶瓷的形状和晶粒尺寸。

2012 年, Delaizir 等<sup>[46]</sup>又研究了  $80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  硫属化物玻璃体系及其析晶的 SPS 烧结机理。玻璃的烧结是由于黏性流动造成,即通过初始颗粒转变导致的颈部生长和致密化减少空隙的界面能。但是产生晶相的机制却有两种假设。第一个是通过粘性烧结使玻璃状粉末致密化,然后是随之而来的基质失透。第二个假设表明致密化过程和玻璃颗粒之间的颈部生长所造成的结晶同时发生。对于给定的玻璃组成,相应的结晶相具有比非晶相高得多的黏度,因此多晶材料的烧结比非晶相更困难,即在任何显著结晶现象之前玻璃先达到全密度,可以表明第一种假设是正确的。为了确认所涉及的烧结机制,作者研究了保压温度 (250~390 °C) 和不同保压时间 (2、15、60 min) 的影响,

在保持压力恒定 (50 MPa) 的条件下,玻璃在没有结晶的情况下实现了完全致密。在温度 300 °C 时,收缩开始强烈,颗粒之间的黏性流动导致形成颈部;在温度为 350 °C 时,颗粒塑性变形;在温度范围为 250~390 °C、停留时间为 2 min 时,颗粒开始软化并熔化在一起,但观察到大量的晶间孔隙;在温度为 330 °C 时,颗粒间的黏性流动导致形成颈缩;在温度为 390 °C 时,颗粒完全熔化在一起,没有观察到孔隙。温度升高导致致密性增加,残余孔隙减少。同样,当保温时间增加时,致密性增加并引起  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (或  $\text{GaGe}_3\text{Se}_8$ ) 的部分失透,作者认为致密化机制发生在失透之前。

2013 年, Xue 等<sup>[47]</sup>研究了用于红外应用的  $\text{GeS}_2$  玻璃陶瓷。他们通过熔融淬火获得  $\text{GeS}_2$  玻璃,然后在空气中或手套箱中进行机械研磨,并采用了两种方法制备  $\text{GeS}_2/\beta\text{-GeS}_2$  玻璃陶瓷。第一种方法是直接将  $\text{GeS}_2$  玻璃在 490 °C 加热几个小时得到玻璃陶瓷样品。第二种方法是将  $\text{GeS}_2$  玻璃磨成粉末放置在真空管中在 493 °C 下加热 250 h, 获得  $\beta\text{-GeS}_2$  晶体,然后在行星球磨机中将其与  $\text{GeS}_2$  玻璃粉末 (摩尔分数 85%) 充分混合约 3 h, 以获得均匀的晶体玻璃混合物。这些粉末通过 SPS 进一步烧结。两个样品分别制备了 GC1 和 GC2。这些样品是在相同的环境条件 (450 °C 和 50 MPa) 下制备的,具有不同的保温时间,即 10 min (GC1) 和 15 min (GC2)。GC1 在手套箱里处理而 GC2 在空气气氛下。在 10 min 的保温时间内,少量  $\beta\text{-GeS}_2$  晶体形成 (摩尔分数 15%), 随着保温时间的增加 (GC2), 晶体生长加快,晶体尺寸看起来更大。在 GC2 样品中观察到更高的孔隙率,这些孔隙在玻璃和晶体之间的边界导致 GC2 密度低于 GC1 样品。高孔隙率源于粉末表面在空气气氛中接触到的氧化物。与 GC2 相比,GC1 表现出更高的透射率,这是因为玻璃晶体边界处的孔隙引起了强烈的散射。值得注意的是,在手套箱中研磨是一种比空气更有效的方法,可以减少水的污染。

Cui 等<sup>[48]</sup>通过 SPS 制备了碲基硫系玻璃陶瓷。玻璃体系为  $(\text{Te}_{85}\text{Se}_{15})_{60-0.6x}\text{As}_{40-0.4x}\text{Cu}_x$ ,  $x$  取值分别为 0、10、16.7、20、25 的玻璃分别被标记为 TEA1、TEA2、TEA3、TEA4、TEA5。他们采用熔融淬火法制备了这一玻璃体系以及  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (BST) 陶瓷体系,并对亚碲酸盐玻璃和 BST 粉末的粉末尺寸 ( $<50 \mu\text{m}$ ) 进行球磨和筛分。这些粉末在压力 40 MPa、烧结温度 463 K 下烧结 10 min。将不同比例 (0%、10%、30%、50%) 的 BST 粉末与亚碲酸盐玻璃粉末混合,分别命名为 BSTO (99%)、BST10 (99.4%)、BST30 (98.1%)、BST50 (97.7%)。作者认为在合成过程中,由于玻璃和 BST 陶瓷系统的半导体性质,玻璃粉和模具之间的热传导主要是焦耳热,通过玻璃的黏性烧结产生致密化。因此,玻璃陶瓷的烧结温度 (463 K) 与纯 BST ( $>700 \text{ K}$ ) 相比低得多。

### 4.3 氟氧化物玻璃陶瓷/复合玻璃

氟氧化物玻璃陶瓷具有较低的声子能量,稀土掺杂氟氧化物玻璃陶瓷在光学领域有着重要的应用。以往主要还是通过熔融热处理法获得氟氧化物玻璃陶瓷,直到近几年,才有SPS制备氟氧化物玻璃陶瓷的报道。2020年,江莞和王连军教授团队还报道了LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>复合的石英玻璃。他们用水热法合成了LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>粉体,并通过SPS技术,成功制备了氟化物纳米晶复合石英玻璃,该石英玻璃对LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>起到了很好的保护作用,提高了玻璃中纳米氟化物的热稳定性<sup>[49]</sup>。2022年,Babu等<sup>[50]</sup>报道了SPS制备KLaF<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>复合的硅酸盐玻璃,玻璃组分为SiO<sub>2</sub>-16K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LaF<sub>3</sub>。原料颗粒尺寸为63~100 μm,在烧结温度700 °C、保温时间20 min、压力22 MPa的情形下,玻璃具有最优的透过率。玻璃中氟化物纳米晶的尺寸处在10~20 nm之间。

XRD结果表明,只有α-KLaF<sub>4</sub>存在玻璃之中。然而,实验过程造成的碳污染仍然降低了玻璃陶瓷的透过率。

### 4.4 其他玻璃陶瓷/复合玻璃体系

最近,我们通过SPS技术制备了有机发光小分子复合磷酸盐荧光玻璃。该有机小分子具有聚集诱导发光(AIE)性质,其热降解温度低于200 °C,但有趣的是,在经过持续3 min 300 °C的SPS烧结之后,发光光谱和TEM表明,该有机小分子的结构并未破坏<sup>[51]</sup>。玻璃样品和光谱如图4(a)所示。该工作表明,除了溶胶-凝胶法,SPS技术也可以实现有机-无机复合玻璃的制备,为新型发光玻璃的设计和制备提供了参考。此外,我们通过“外掺”的手段联合SPS技术成功制备了稀土掺杂的氟化物(ZBLAN)玻璃,玻璃在可见光波具有较高的透过率,如图4(b)所示,在此基础之上,我们还合成了一些新型的复合发光玻璃,相关工作正在整理准备投稿。

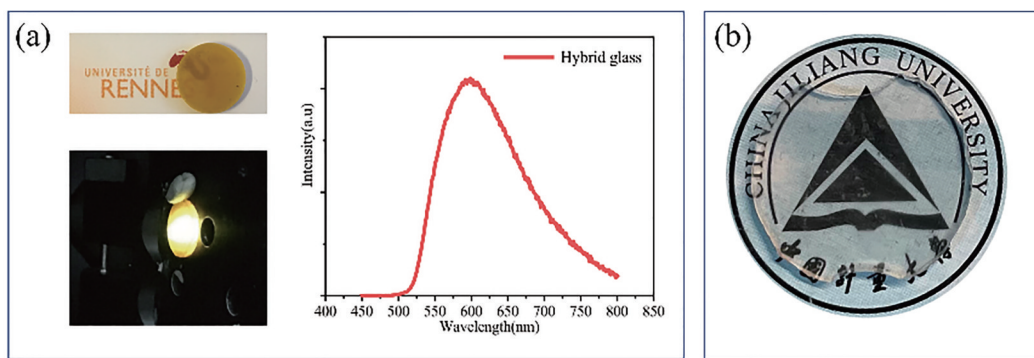


图4 复合荧光玻璃。(a) SPS制备的样品及光谱图<sup>[51]</sup>; (b) ZBLAN玻璃

Fig. 4 Composite fluorescent glass. (a) Samples and spectra prepared by SPS<sup>[51]</sup>; (b) ZBLAN glass

## 5 结束语

本文回顾的重点是了解新的制备方法对指导科研人员 and 工程师开发替代和优质材料的重要性。大多数光学设备都配备具有高透过率的单晶、陶瓷、玻璃或玻璃陶瓷。尤其是透明玻璃陶瓷,在光学领域具有很高的应用需求。熔融淬火热处理法是传统的制备透明玻璃陶瓷的方法,属于“原位析晶法”,容易制备组成均匀、无气孔、形状复杂、晶体尺寸可控的玻璃陶瓷制品,但同时也限制了新型光功能玻璃陶瓷材料的研发,而采用SPS技术,不但可以基于“原位析晶法”的原理快速制备透明玻璃陶瓷,还能够通过“外掺法”将各种具有特殊光功能的晶体或其他光功能材料复合到玻璃基质中,为玻璃陶瓷带来了强大的设计弹性。虽然已经有很多关于SPS烧结的研究工作,但在利用SPS方法开发玻璃及玻璃陶瓷方面,目前的了解还很不足。例如温度、压力等烧结参数对最终材料性能的影响,以及玻璃基质中析出晶相的微结构调控、最终材料的孔隙率、样品碳污染等方面的认知仍然存在局限性。

未来,烧结参数的标准化对于实现玻璃陶瓷的简单、快速制备至关重要。基于SPS方法制备的玻璃陶

瓷的一些性能,如透过率、机械强度、抗激光损伤阈值和发光效率等,仍必须持续进行优化,以促进SPS真正成为现有玻璃陶瓷制备技术的替代方案。同时,基于SPS技术的光学材料的未来研究方向还应加强对加工-结构-光学性能三者相互影响的基础研究,这对于通过SPS大规模生产材料至关重要,也是目前SPS系统在工业领域使用中的主要缺点。此外,基于SPS技术的新型光功能玻璃陶瓷的出现,也让我们对利用SPS技术开发新型光功能玻璃陶瓷或者说复合玻璃充满了期待。最后,我们希望这篇综述文章可以对未来开发光功能玻璃陶瓷的研究人员和工程师有所帮助。

### 参 考 文 献

- [1] Marder R, Estournès C, Chevallier G, et al. Plasma in spark plasma sintering of ceramic particle compacts[J]. Scripta Materialia, 2014, 82: 57-60.
- [2] Wang L J, Zhang J F, Jiang W. Recent development in reactive synthesis of nanostructured bulk materials by spark plasma sintering[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 39: 103-112.
- [3] Riedel R, Chen I W. Ceramics science and technology, volume 3: synthesis and processing[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

- [4] Musgraves J D, Hu J J, Calvez L. Springer handbook of glass[M]. Cham: Springer, 2019.
- [5] Estournes C, Oquab D, Selezneff S, et al. Shaping of nanostructured materials or coatings through spark plasma sintering[J]. Materials Science Forum, 2012: 24-30.
- [6] Yanagisawa O, Hatayama T, Matsugi K. Recent research on spark sintering process[J]. Materia Japan, 1994, 33(12): 1489-1496.
- [7] Groza J R. Nanosintering[J]. Nanostructured Materials, 1999, 12(5/6/7/8): 987-992.
- [8] Groza J R, Zavaliangos A. Sintering activation by external electrical field[J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 287(2): 171-177.
- [9] Munir Z A, Anselmi-Tamburini U, Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(3): 763-777.
- [10] Munir Z A, Ohyanagi M. Perspectives on the spark plasma sintering process[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(1): 1-15.
- [11] Hulbert D M, Anders A, Andersson J, et al. A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering[J]. Scripta Materialia, 2009, 60(10): 835-838.
- [12] Hulbert D M, Anders A, Dudina D V, et al. The absence of plasma in "spark plasma sintering"[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(3): 033305.
- [13] 熊焰, 刘冲. 放电等离子烧结技术在陶瓷材料制备中的应用[J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37(4): 227-240.  
Xiong Y, Liu C. State of art: applications of spark plasma sintering technique in ceramic fabrications[J]. Advanced Ceramics, 2016, 37(4): 227-240.
- [14] Frenkel J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension[J]. Journal de Physique I, 1945, 9(5): 501-559.
- [15] Bordia R K, Kang S J L, Olevsky E A. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(6): 2314-2352.
- [16] Weinberg M C. Nucleation and crystallization in glasses and liquids[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 30: 127-133.
- [17] Mayerhöfer T G, Shen Z J, Leonova E, et al. Consolidated silica glass from nanoparticles[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(9): 2442-2447.
- [18] Zhang J F, Tu R, Goto T. Fabrication of transparent SiO<sub>2</sub> glass by pressureless sintering and spark plasma sintering[J]. Ceramics International, 2012, 38(4): 2673-2678.
- [19] Mahmed N, Heczko O, Maki R, et al. Novel iron oxide-silica coreshell powders compacted by using pulsed electric current sintering: optical and magnetic properties [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(11): 2981-2988.
- [20] Torikai D, Barazani B, Ono E, et al. Quartz crystal reinforced silica glass obtained by spark plasma sintering [J]. Journal of the Australian Ceramic Society, 2013, 49(1): 9-14
- [21] Singh V K, Cura M E, Liu X W, et al. Tuning the mechanical and adsorption properties of silica with graphene oxide[J]. ChemPlusChem, 2014, 79(10): 1512-1522.
- [22] 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]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(4): 1056-1059.
- [23] Zhang X, Gu S J, Zhou B Y, et al. Solid-state sintering of glasses with optical nonlinearity from mesoporous powders[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(5): 1579-1586.
- [24] Wang L J, Jiang W, Chen L D, et al. Formation of a unique glass by spark plasma sintering of a zeolite[J]. Journal of Materials Research, 2009, 24(10): 3241-3245.
- [25] Ramond L, Bernard-Granger G, Addad A, et al. Sintering of soda-lime glass microspheres using spark plasma sintering[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(9): 2926-2932.
- [26] Gong Y, Chen H R, He Q J, et al. Preparation of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped zeolite-derived silica glass and its upconversion luminescence property[J]. Ceramics International, 2013, 39(8): 8865-8868.
- [27] 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]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(1): 121-127.
- [28] 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]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(5): 1599-1603.
- [29] Zhao Y Y, Sun S, Cai X F, et al. Enhancement in sintering driving force derived from *in situ* ordered structural collapse of mesoporous powders[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(10): 5654-5663.
- [30] Hubert M, Delaizir G, Monnier J, et al. An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range[J]. Optics Express, 2011, 19(23): 23513-23522.
- [31] Calvez L, Lavanant E, Novikova A, et al. Te-As-Se glass destabilization using high energy milling[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 480: 28-33.
- [32] Reux V, Calvez L, Billon S, et al. High refractive index IR lenses based on chalcogenide glasses molded by spark plasma sintering[J]. Optical Materials Express, 2021, 11(6): 1622-1630.
- [33] Bertrand A, Carreaud J, Delaizir G, et al. A comprehensive study of the carbon contamination in tellurite glasses and glass-ceramics sintered by spark plasma sintering (SPS) [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(1): 163-172.
- [34] Zhou C, Longley L, Krajnc A, et al. Metal-organic framework glasses with permanent accessible porosity[J].



- Nature Communications, 2018, 9: 5042.
- [35] Qiao A, To T, Stepniewska M, et al. Deformation mechanism of a metal-organic framework glass under indentation[J]. Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP, 2021, 23(31): 16923-16931.
- [36] Riello P, Bucella S, Zamengo L, et al. Erbium-doped LAS glass ceramics prepared by spark plasma sintering (SPS) [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(15): 3301-3306.
- [37] Zhang J F, Tu R, Goto T. Densification, microstructure and mechanical properties of SiO<sub>2</sub>-cBN composites by spark plasma sintering[J]. Ceramics International, 2012, 38(1): 351-356.
- [38] Al Mansour F, Karpukhina N, Grasso S, et al. The effect of spark plasma sintering on lithium disilicate glass-ceramics[J]. Dental Materials, 2015, 31(10): e226-e235.
- [39] Fu L, Engqvist H, Xia W. Highly translucent and strong ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocrystalline glass ceramic prepared by Sol-gel method and spark plasma sintering with fine 3D microstructure for dental restoration[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(13): 4067-4081.
- [40] Zhao Y Y, Zhou B Y, Qiu P P, et al. Ultra-low temperature preparation of mullite glass-ceramics with high transparency sintered from EMT-type zeolite[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(7): 3158-3166.
- [41] 张延, 刘升, 许虹杰, 等. LED用荧光玻璃的制备及性能研究[J]. 无机材料学报, 2015, 30(6): 588-592.  
Zhang Y, Liu S, Xu H J, et al. Preparation and performance of Ce:YAG phosphor-in-glass[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(6): 588-592.
- [42] Zhou B Y, Luo W, Liu S, et al. Enhancing the performance of Ce:YAG phosphor-in-silica-glass by controlling interface reaction[J]. Acta Materialia, 2017, 130: 289-296.
- [43] Kim S, Kim B, Kim H. Optical properties of densified phosphor-in-glass LED encapsulants by spark plasma sintering[J]. Optical Materials Express, 2017, 7(12): 4304-4315.
- [44] Huang P, Zhao Y Y, Wang J C, et al. Tunable chromaticity and high color rendering index of WLEDs with CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> and YAG:Ce<sup>3+</sup> dual phosphor-in-silica-glass[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(9): 4989-4998.
- [45] Delaizir G, Dollé M, Rozier P, et al. Spark plasma sintering: an easy way to make infrared transparent glass-ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(9): 2495-2498.
- [46] Delaizir G, Gueguen Y, Hubert M, et al. Investigation of the mechanisms involved in the sintering of chalcogenide glasses and the preparation of glass-ceramics by spark plasma sintering[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(7): 2211-2217.
- [47] Xue B, Calvez L, Nazabal V, et al. Mechanical milling and SPS used to obtain GeS<sub>2</sub>-βGeS<sub>2</sub> infrared glass-ceramic[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 377: 240-244.
- [48] Cui S, Boussard-Plédel C, Calvez L, et al. Comprehensive study of tellurium based glass ceramics for thermoelectric application[J]. Advances in Applied Ceramics, 2015, 114(sup1): S42-S47.
- [49] Huang P, Luo P L, Zhou B Y, et al. Preparation and luminescence of transparent silica glass-ceramics containing LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals[J]. Materials Letters, 2020, 271: 127764.
- [50] Babu S, Balda R, Fernández J, et al. KLaF<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> doped transparent glass-ceramics processed by spark plasma sintering[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2022, 578: 121289.
- [51] Cai M Z, Calvez L, Rocherulle J, et al. Aggregation-induced emission fluorophore doped phosphate glass: toward light-emitting electrochemical cells[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 897: 163196.