

doi:10.3788/gzxb20184709.0916003

白光 LED 用 $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$ 微晶玻璃的发光性能研究

曹慧, 郑斌, 谷招峰, 胡建旭, 张约品

(宁波大学 材料与化学工程学院 光电子功能材料实验室, 浙江 宁波 315211)

摘 要:采用高温熔融法制得组分为 $43\text{SiO}_2\text{-}23\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}27\text{LiF-}17\text{YF}_3\text{-}x\text{Pr}_2\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) (mol%) 的前驱玻璃. 玻璃样品分别经 530°C 、 540°C 和 550°C 热处理后, 制备出一系列 Pr^{3+} 离子掺杂含 LiYF_4 晶粒的微晶玻璃. 晶相由 X 射线衍射与透射电子显微镜证实, 晶粒平均尺寸为 14 ± 4 nm. 紫外-可见分光光度计证实微晶玻璃具有良好的透光性. 研究热处理前后样品的光谱特性和荧光寿命, 对封装成 LED 后的相关参数进行测试. 结果表明, 在波长 444 nm 的激发下, 掺杂 Pr^{3+} 离子浓度为 0.3 mol 且热处理温度为 550°C 的微晶玻璃具有最高光输出强度, 封装成 LED 后发射出白光, 其色坐标为 $x = 0.33$, $y = 0.35$.

关键词: $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$; 微晶玻璃; 荧光性能; 白光; 色坐标

中图分类号: TQ171

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)09-0916003-9

Luminescent Properties of Pr^{3+} Doped LiYF_4 Glass Ceramics for White Light-emitting Diodes

CAO Hui, ZHENG Bin, GU Zhao-feng, HU Jian-xu, ZHANG Yue-pin

(Laboratory of Photo-Electronic Material, School of Material Science Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract: $x\text{Pr}^{3+}$ -activated $43\text{SiO}_2\text{-}23\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}27\text{LiF-}17\text{YF}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) (mol%) glass were synthesized by a conventional melting technique, and then annealed at 530°C , 540°C and 550°C , respectively. Transparent $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$ glass ceramics were successfully prepared. X-ray diffraction and transmission electron microscope were used to monitor the crystalline phase structure after the glass specimens were annealed at temperature increasing from 530°C to 550°C , the average size of nanocrystals in glass ceramics was 14 ± 4 nm. The UV-visible spectra were used to monitor the transparency remained at a high level. The spectral properties and lifetime of glass and glass ceramics were investigated. The parameters of LED also be investigated. Under 404 nm excitation, the glass ceramics which doped 0.3 mol Pr^{3+} ion and heated at 550°C had the highest light output intensity, when it was made into LED, it produced white light. The calculated color coordinates of the LED was located in $x = 0.33, y = 0.35$.

Key words: $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$; Glass ceramics; Luminescent properties; White light; Chromaticity coordinate

OCIS Codes: 160.2750; 160.4760; 300.6540; 160.5470

0 引言

作为第四代照明光源的白光 LED, 具有节能、稳定、寿命长和绿色环保等优点, 是符合绿色照明要求的新一代照明光源^[1-3]. 一般可以通过四种方式来获取白光 LED^[4-6]: “红、绿、蓝”多芯片法、荧光体转换法、“量子阱”法以及白光有机 LED 法. 荧光体转换法获取白光 LED 有如下两种方式^[7]: 第一种是由蓝光商用芯片 + 可被蓝光有效激发的黄色荧光粉或者红色和绿色荧光粉; 第二种是由近紫外商用芯片 + 可被紫外或近紫

基金项目: 浙江省自然科学基金(No. LY18F050006)和宁波大学王宽城幸福基金资助

第一作者: 曹慧(1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为发光材料的制备与性能研究. Email: caohui813133494@yahoo.com

导师(通讯作者): 张约品(1968—), 男, 研究员, 博士, 主要研究方向为光电子功能材料、光学玻璃. Email: zhangyuepin@nbu.edu.cn

收稿日期: 2018-04-03; 录用日期: 2018-06-20

<http://www.photon.ac.cn>

外有效激发的红绿蓝三色荧光粉.例如目前市场上最常见的白光 LED 是通过发蓝光的芯片搭配 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉来实现的,但由于荧光粉中蓝绿色和红色成分的缺失,在实际应用中这种类型的白光 LED 的显色性能较弱,同时荧光粉与 LED 封装材料界面间的强烈光散射效应造成光输出损耗^[8].

微晶玻璃又称玻璃陶瓷,是一种微晶体和玻璃相均匀分布的新型无机非金属材料,广泛地应用于光学、电子、生物医学等领域.根据微晶玻璃的主要组成,划分为氟氧化物体系、硫化物体系、硅酸盐体系、磷酸盐体系等.由于氟氧化物微晶玻璃,它不仅有着氧化物玻璃高强度的性能,而且具备着氟化物晶体低声子能量的性能,因此稀土离子掺杂的氟氧化物微晶玻璃能够实现更高的荧光效率.目前已报道的氟氧化物微晶玻璃中析出的氟化物晶相主要为镧系三价氟化物 LnF₃ (Ln=L, Y, Gd)^[7-9]、PbF₂^[10]、碱土金属氟化物 MF₂ (M=Ca, Sr, Ba)等^[11-12],近些年主要以 Ba₂LaF₇^[13]、BaCl₂^[14]、GdSr₂F₇^[15]、Ba₂GdF₇^[16]、Ca₅(PO₄)₃F^[17]为主,玻璃基质主要为氟氧硅酸盐和氟氧锆酸盐体系.

微晶玻璃与其他发光材料对比有如下优势:优良的化学稳定性和热稳定性可以解决荧光粉在温度升高后化学性能不稳定的问题;简单的制作工艺使其易于大规模生产;机械强度高,耐磨性好,是一种稳定的发光材料;密度小,密封性好,更易封装成 LED 发光材料;制备成本低,有利于回收二次利用.因此,稀土离子掺杂的微晶玻璃材料在白光 LED 方面引起了人们极大的兴趣^[18].

Pr³⁺ 离子多样化的能级结构(³P_{0,1,2}, ¹D₂, ¹G₄)导致它有着非常宽的发射光波带,其发射光谱可以覆盖蓝光、绿光、橘光和红光波段^[19].同时,Pr³⁺ 离子的原子半径较小,比较容易进入 LiYF₄的晶格位.本文研究了 LiFY₄:Pr³⁺ 微晶玻璃的制备工艺及其光谱特性,并分析了其在白光 LED 方向应用的可能性.

1 实验

实验的玻璃组分为 43SiO₂-23Al₂O₃-27LiF-17YF_{3-x}Pr₂O₃ (x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2) (mol%), 以上原料均为分析纯.首先,按照配方称取原料粉末 20 g,充分混合均匀后倒入刚玉坩埚内并加盖保护,熔化温度为 1400℃,保温 2 h 后将玻璃熔体倒入铸铁模中.然后置于马费炉中进行退火操作,在 500℃ 保温 2 h 后,关闭马费炉电源使玻璃自然冷却至室温,取出玻璃,编号 PG.为了得到 LiYF₄ 微晶玻璃,玻璃样品 PG 分别在 530℃、540℃ 和 550℃ 的温度环境下进行 2 h 的热处理,得到编号为 GC530、GC540、GC550 的 LiYF₄ 微晶玻璃样品.最后,对制备的所有样品进行打磨抛光处理并切割成尺寸为 30 mm × 30 mm × 5 mm 的样品,以便进行发光性能测试.

样品的热力学性能采用美国 TA 仪器公司的 Q2000 型差示扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 进行测试,升温速率为 10 K/min.使用 XD-98X 衍射仪测量样品的 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 曲线,扫描范围为 10~80°.使用 JEOL2100 透射显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 在加速电压为 200 kV 下观察样品的表面微观形貌.采用日本 Perkin Elmer Lambda35 光谱仪测定样品的紫外-可见光透射光谱;采用日本 Hitachi F-4500 型荧光分光光谱仪测定样品的激发光谱和发射光谱;采用英国 Edinburgh 公司的 FLS920P 型光谱仪测定样品的荧光寿命.LED 的封装以及相关参数的测试由佛山市香港科技大学 LED-FPD 工程技术研究开发中心实验室进行完成.上述所有的测试均在室温环境下进行.

2 结果与讨论

2.1 差示扫描量热分析

图 1 为前驱玻璃 (PG) 以 10 °C/min 的速度升温的 DSC 曲线.其玻璃化转变温度 (T_g) 为 490 °C;析晶起始温度 (T_x) 为 530 °C,析晶起始温度 (T_x) 是表征前驱玻璃基质中刚开始沉淀 LiYF₄ 纳米晶的温度;析晶峰温度 (T_{p1} 、 T_{p2}) 是表征玻璃基质中大量析出 LiYF₄ 纳米晶以及使玻璃基质完全结晶变成不透明陶瓷的温度,同时还可能伴随着其他晶相的析出.为了使微晶玻璃具有良好的透明性、避免晶粒的过分粗化,选取析晶起始温度附近三个温度 (530 °C、540 °C、550 °C) 进行 2 h 的热处理.还可以用 T_g 和 T_x 的差值 ΔT 来衡量玻璃析晶的难易程度^[20], ΔT 值越大说明玻璃的抗析晶能力越强.实验所制得的前驱玻璃的 ΔT 值为 40 °C,说明该前驱玻璃较易析晶.

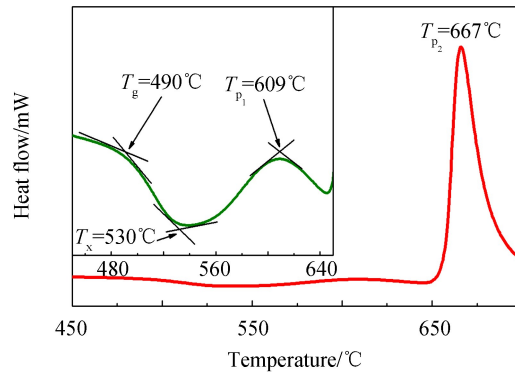


图1 前驱玻璃样品 DSC 曲线
Fig.1 DSC curve of precursor glass

2.2 X 射线衍射分析

图2为玻璃样品以及热处理后样品的XRD图谱,并给出了LiYF₄晶相的标准衍射峰卡片(PDF no.17-0874).PG样品的衍射谱线由微弱的馒头峰构成,属于典型的非晶态衍射特征;经过530°C、540°C和550°C热处理过的样品出现了几个比较尖锐的衍射峰并与LiYF₄相标准衍射卡片匹配.LiYF₄的晶相为四方相八面体结构,1个Y³⁺离子被8个F离子所包围^[21],由于Pr³⁺离子和Y³⁺离子的半径很接近(Pr³⁺:0.099 nm, Y³⁺:0.090 nm)^[22],因此Pr³⁺离子可以在不破坏纳米晶粒的内部结构条件下替代Y³⁺离子发光.随着热处理温度的升高,样品的衍射峰越尖锐,这说明在基质玻璃内部不断形成LiYF₄微晶相.采用谢乐公式,基于各样品衍射峰宽度来估算出内部微晶颗粒的平均尺寸大小 D .

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

式中, D 表示的是晶粒大小, K 为衍射峰Scherrer常数,值为0.89, λ 为X射线的波长, β 为各衍射峰对应的半高宽, θ 为衍射峰对应的布喇格衍射角.根据式(1)估算得到热处理后样品(GC530、GC540、GC550)中LiYF₄晶粒平均尺寸分别为14.8 nm、16.1 nm和17.5 nm.

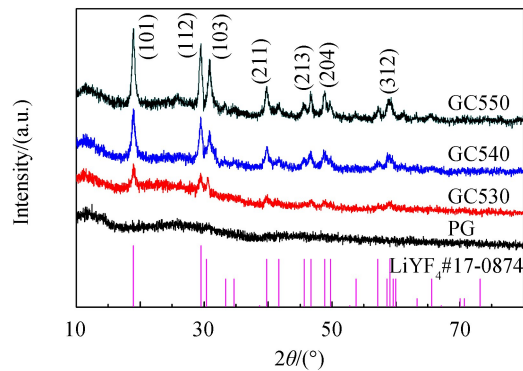


图2 玻璃和微晶玻璃样品的XRD谱图以及LiYF₄相标准卡片
Fig.2 XRD patterns of samples PG, GC530, GC540, GC550 and the standard line graphs of LiYF₄ crystal(17-0874)

2.3 紫外-可见透射光谱

图3为前驱玻璃PG以及热处理后样品GC530、GC540和GC550在紫外-可见光区域(300~800 nm)的透射光谱.与前驱玻璃PG相比,微晶玻璃的透过率有一定程度的下降,但还是保持在较高的水平,良好的透过性将极大地保证了样品对光的吸收,从而增强发光效率.另外,还可以看到透射光谱中的四处特征吸收峰,对应了Pr³⁺离子由基态³H₁分别到激发态³P₂、³P₁、³P₀以及¹D₂的电子跃迁^[23],最强吸收峰出现在444 nm处.

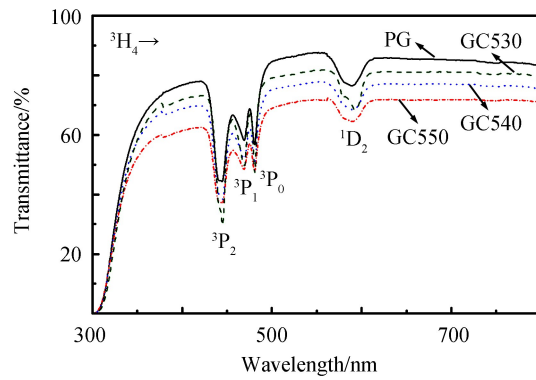
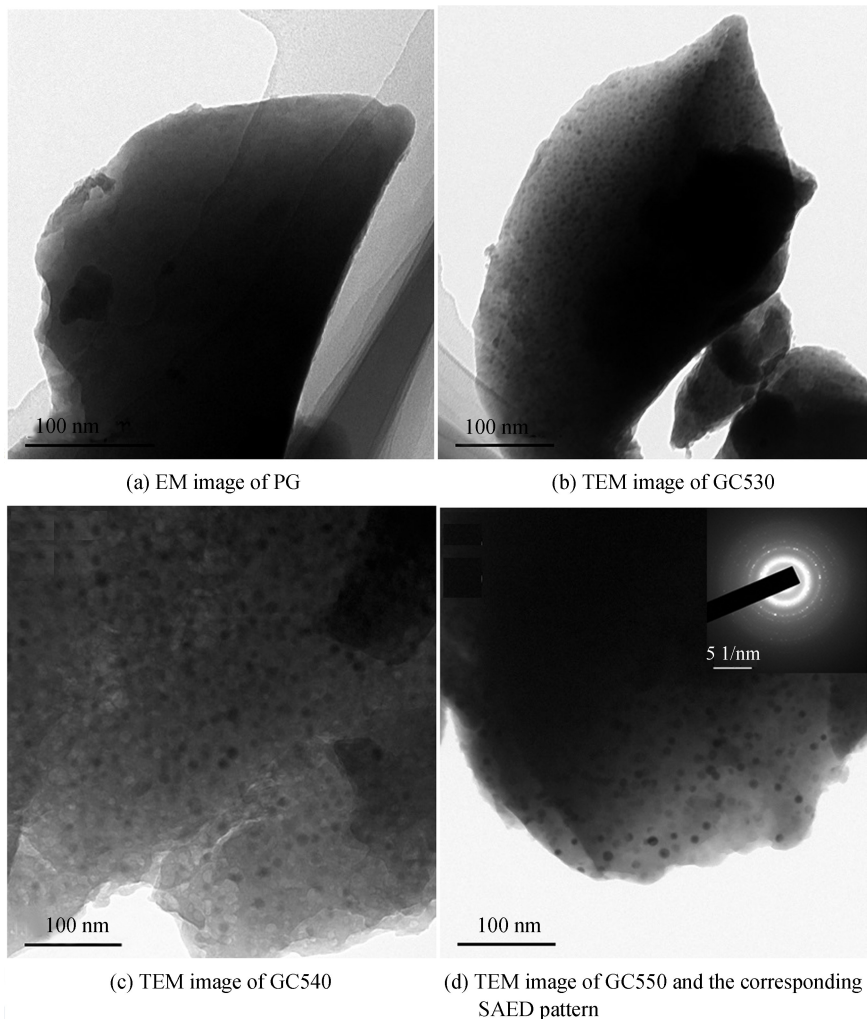


图3 玻璃以及微晶玻璃样品的透射光谱

Fig.3 Transmission spectra of samples PG,GC530,GC540 and GC550

2.4 透射电子显微镜(TEM)分析

图4为样品PG、GC530、GC540及GC550的TEM图像,插图为样品GC550对应的选区电子衍射图像(SAED).各图像中均匀分布的黑色圆点即是玻璃样品内部沉淀的 LiYF_4 微晶颗粒,随着热处理温度的升高,基质玻璃内晶粒的大小也随之变大,样品GC530、GC540、GC550中晶粒的平均粒径分别约为13.9、15.3和18.8 nm,与采用谢乐公式计算得到的结果大致匹配.另外,样品GC550的SAED图像直观地显示了样品多晶衍射的特征,进一步验证了 LiYF_4 微晶的存在.



(c) TEM image of GC540

(d) TEM image of GC550 and the corresponding SAED pattern

图4 样品的TEM照片以及GC550对应的选区SAED图像

Fig.4 TEM images of samples and the corresponding SAED pattern of GC550

2.5 激发-发射光谱分析

图 5 为玻璃样品在监测波长 605 nm 下,掺杂不同浓度 Pr^{3+} 离子时的激发光谱.可以看到谱带的相对强度随着 Pr^{3+} 离子浓度的增加呈现出增强的趋势,但在 Pr^{3+} 离子浓度为 0.4 mol 时出现了下降.这是由于当 Pr^{3+} 离子浓度增加到 0.4 mol 时,过多的 Pr^{3+} 离子聚集分散在晶相颗粒中,导致离子间的距离变小,离子间交叉弛豫的机会得到增大,样品的光输出强度反而呈现出衰减的现象,发生浓度猝灭现象^[24].

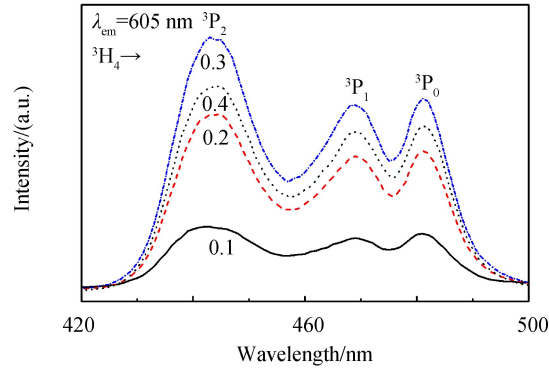


图 5 掺杂不同浓度 Pr^{3+} 离子玻璃样品的激发光谱

Fig.5 Excitation spectra of Pr^{3+} ions doped with different concentrations in glass samples

图 6 为玻璃样品在监测波长 444 nm 下,掺杂不同浓度 Pr^{3+} 离子时的发射光谱.可以看到当 Pr^{3+} 离子浓度增加到 0.4 mol 时,同样发生了浓度猝灭现象.于是可以得到结论:0.3 mol 是 Pr^{3+} 离子的最佳掺杂浓度,选取 Pr^{3+} 离子掺杂浓度为 0.3 mol 的玻璃样品和微晶玻璃样品进行发光性能的测试.

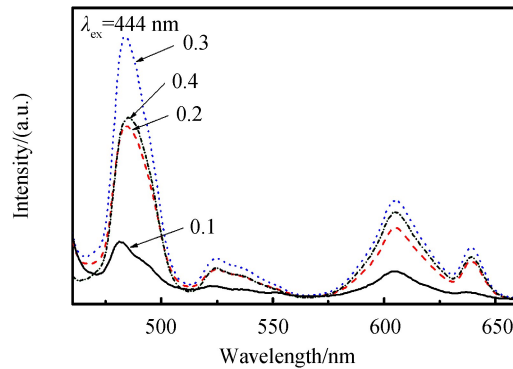


图 6 掺杂不同浓度 Pr^{3+} 离子玻璃样品的发射光谱

Fig.6 Emission spectra of Pr^{3+} ions doped with different concentrations in glass samples

图 7 为玻璃样品和微晶玻璃样品在掺杂 0.3 mol Pr^{3+} 离子时的激发光谱.当选取监测波长为 605 nm 时,对应的是 Pr^{3+} 离子从激发态 $^1\text{D}_2$ 到基态 $^3\text{H}_4$ 的电子跃迁.可以看到微晶玻璃样品的激发谱强度都高于玻璃样品,说明微晶的析出有利于离子的能量传递.在图谱中,位于 444、469、483 nm 三处的激发峰归属于

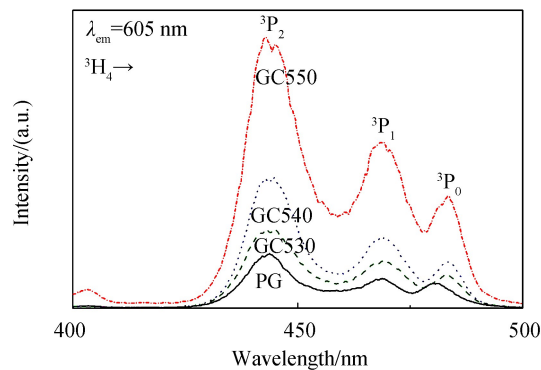


图 7 玻璃及微晶玻璃样品的激发光谱

Fig.7 Excitation spectra of samples PG, GC530, GC540 and GC550

Pr^{3+} 离子的特征激发,各自对应的是 Pr^{3+} 离子从基态 $^3\text{H}_4$ 到激发态 $^3\text{P}_2$ 、 $^3\text{P}_1$ 、 $^1\text{D}_2$ 的跃迁.不难发现各样品在 444 nm 处的激发效果最强,说明所制备材料的发光效率将在光波长为 444 nm(蓝光) 的激发下达到最大化,并且该激发波波长恰好与现今商用白光 LED 的蓝光芯片激发波长相近.

图 8、9 给出了在 444 nm 波长的激发下,玻璃样品和微晶玻璃样品在掺杂 0.3 mol Pr^{3+} 离子时的发射光谱和对应的能级图.在 460~740 nm 波段,检测到几个非常显著的特征发射峰.这些位于 484、525、539、605、640 nm 的发射峰分别对应于 Pr^{3+} 离子 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 、 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 、 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 以及 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 的电子跃迁^[25].相较前驱玻璃样品,微晶玻璃样品的光输出均得到了显著地增强,特别是对应 484 nm 处的发射光强度在样品经热处理晶化后在整体光输出中占据了最显著的优势.经计算,GC550 样品在 484 nm 处的光输出强度已经是玻璃样品的 4.5 倍左右.随着热处理温度从 530℃ 到 550℃ 的升高,前驱玻璃内部 LiYF_4 微晶颗粒的尺寸也逐渐增大,与此同时,前驱玻璃内部的 Pr^{3+} 离子也逐渐富集到 LiYF_4 微晶环境下.通常,相较玻璃物质,晶态物质中某种适量的点缺陷会增强发光材料的发光性能,而氟化物微晶物质 LiYF_4 更给稀土离子提供了绝佳的低声子能量环境,这将极大地减少离子间的非辐射跃迁几率,从而实现微晶玻璃材料发光效率的增强^[26].

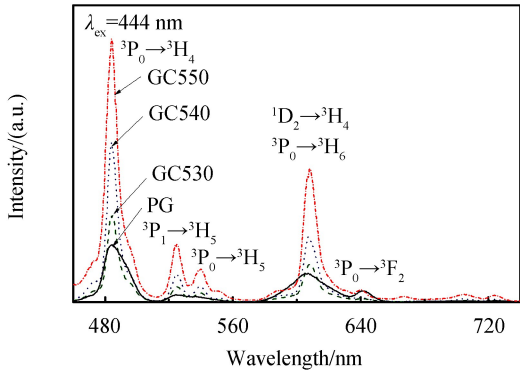


图 8 玻璃及微晶玻璃样品的发射光谱

Fig.8 Emission spectra of PG,GC530,GC540 and GC550

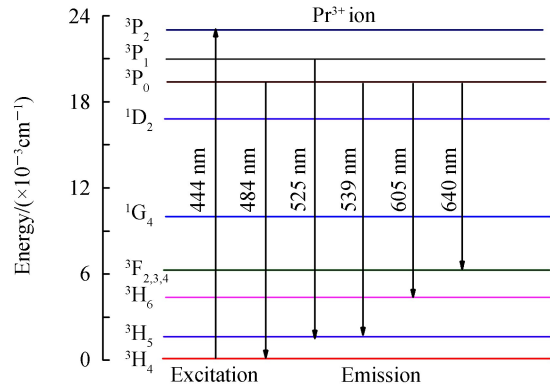


图 9 Pr^{3+} 的能级

Fig.9 Energy level schematic of Pr^{3+}

2.6 荧光寿命

图 10 为掺杂 Pr^{3+} 离子浓度为 0.3 mol 的 PG 样品和掺杂同浓度 Pr^{3+} 离子的 GC550 样品在 605 nm 处的荧光寿命衰减曲线,对曲线进行拟合操作.其中 PG 样品和 GC550 样品的荧光强度 $I(t)$ 可通过式(2)计算得到

$$I(t) = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2) \quad (2)$$

式中, t_1 和 t_2 分别对应的是长衰减时间和短衰减时间,系数 A_1 和 A_2 是拟合常数.式(2)中平均荧光寿命值 $\langle t \rangle$ 可由式(3)得到

$$\langle t \rangle = (A_1 \times t_1^2 + A_2 \times t_2^2) / (A_1 \times t_1 + A_2 \times t_2) \quad (3)$$

根据式(3)计算得到 PG 样品和 GC550 样品的荧光寿命分别为 12.3 μs 和 30.8 μs .微晶玻璃较未晶化处理前的前驱玻璃衰减时间有了很大程度的增加,这是由于 Pr^{3+} 离子富集到低声子能量的 LiYF_4 晶相中引起的^[27].

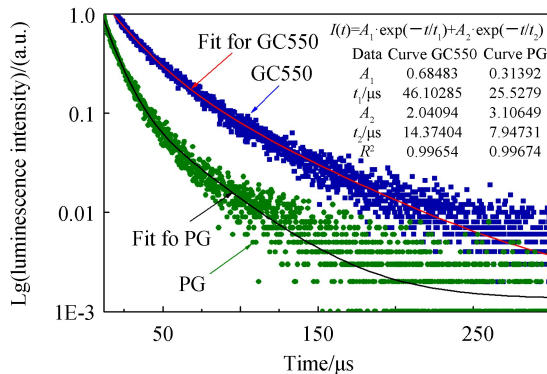


图 10 玻璃及微晶玻璃样品的荧光衰减曲线

Fig.10 Decay curves of glass and glass ceramic GC550

2.7 LED 性能

将热处理温度为 550°C 的微晶玻璃制成直径为 20 mm,厚度为 1 mm 的圆片,封装功率为 9 W 的 LED,测试其温度特性以及光通量、发光效率、显色指数等光电参数.图 11 为完成封装后 LED 的发光照片.



图 11 LED 的发光照片

Fig.11 The photo of LED luminescence

2.7.1 温度特性

图 12 为 LED 在常温及高温下发射光谱的温度特性,在波长为 444 nm 蓝光的激发下,监测 605 nm 处的谱线变化.从图中可以看到,常温 LED 发射光谱的中心波长为 605 nm,温度升高到 300°C 后,发射曲线略向右移,中心波长为 610 nm,发射光谱的中心波长随温度变化很小,因此当温度变化时,LED 发射光的颜色不会产生很大的变动,温度稳定性好.还可以观察到发射峰随着温度的升高出现了减弱的趋势,这是由于随着温度的升高,物体内部粒子热运动加剧,处于激发态的荧光粒子与其他粒子之间的碰撞几率增加,导致其以非荧光发射的形式回到基态,即发生了荧光猝灭^[28].

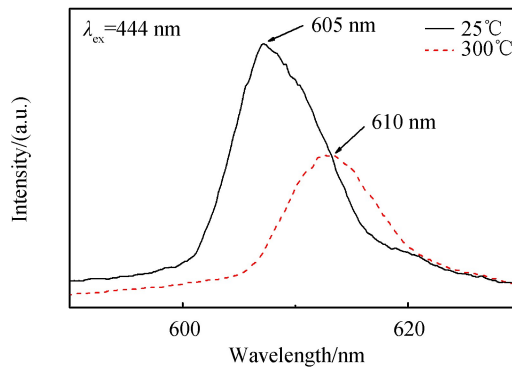


图 12 LED 在常温以及高温下的发射光谱

Fig.12 Emission spectra of LEDs at normal and high temperatures

2.7.2 LED 光电参数

光通量,单位 lm,是指单位时间内通过某一面积的光能.光效即发光效率,单位 lm/W ,为光通量与所消耗电能的比值^[29].通常情况下,发光效率越高表示光电转换效率越高,LED 的性能越优异,在发光亮度相同的情况下,发光效率越高表示耗电越少,该发光器件更节能.实验测得 LED 的光通量和光效分别为 602.53 lm 和 71.33 lm/W ,光效与传统荧光灯相当,光效较低的原因可能是由于封装于 LED 上的微晶玻璃厚度过大而导致.

色坐标(CIE)即颜色的坐标^[30],根据色坐标 x 、 y 的值可以在 CIE1931 色度图上确定该点所对应的颜色.色温(Correlated Color Temperature, CCT)可通过式(4)、(5)计算得到^[31]

$$n = (x - 0.3320) / (0.1058 - y) \quad (4)$$

$$T = 449n^3 + 3525n^2 + 6823.8n + 5520.33 \quad (5)$$

实验测得 LED 色坐标(0.33,0.35)于图 13 中,该色坐标已经非常接近 NTSC 针对白光制定的标准色坐标值(0.33,0.33),计算得到色温为 5 841 K,接近正午阳光色温 5 400 K^[32],照明效果好。

显色指数(Ra),是指在某种光源的照射下,物体显示的颜色与自然光或者标准光照射条件下所显示颜色之间的差异,显色指数越高说明该光源的显色性越好^[33].实验测得 LED 的显色指数(Ra)为 63.8,说明该 LED 发光颜色接近自然光,显色性较好。

这些结论都说明了实验所制备的含 Pr³⁺ 离子掺杂的 LiYF₄ 微晶玻璃材料可以通过结合蓝光输出芯片实现白光发射,是区别于传统荧光粉的一种固体发光材料,有望在白光 LED 领域发挥一定的用处。

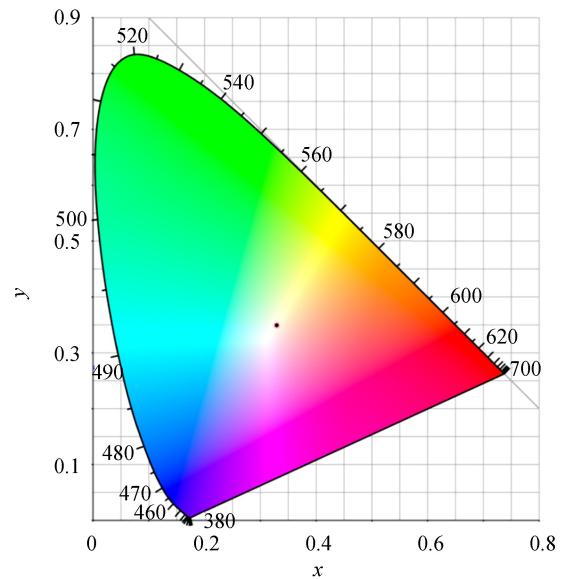


图 13 LED 的色度图

Fig.13 Chromaticity coordinates of LED

3 结论

通过熔融-热处理法制备了一系列 Pr³⁺ 离子掺杂的玻璃和微晶玻璃样品,热处理 2 h 后样品的 XRD 图谱证实微晶玻璃中析出的晶相为 LiYF₄,根据透射光谱表明热处理后的样品保持着较好的透明度.用 444 nm 的光去激发玻璃和微晶玻璃样品,得到了 484、525、539、608 和 640 nm 的特征发射峰,这些特征发射峰分别对应于 Pr³⁺ 离子³P₀→³H₄,³P₁→³H₅,³P₀→³H₅,³P₀→³H₆,¹D₂→³H₄,以及³P₀→³F₂的电子跃迁.根据光谱特性确定掺杂 Pr³⁺ 离子浓度为 0.3 mol 且热处理温度为 550℃ 的微晶玻璃具有最高光输出强度,其荧光寿命值要高于同浓度的玻璃样品,同时将该微晶玻璃封装成 LED,对 LED 的温度特性以及光光电参数进行测试.结果表明:LED 虽具有较好的热稳定性、显色指数和色温,但光效处于中等水平,在最佳激发波长 444 nm 的激发下发射出白光,色坐标为 x=0.33,y=0.35.实验制得的 Pr³⁺ 离子掺杂含 LiYF₄ 纳米微晶的微晶玻璃是一种潜在的可以应用于白光 LED 的固体材料。

参考文献

- [1] BERGH A, CRAFT G, DUGGAL A, *et al.* The promise and challenge of solid-state lighting[J]. *Physics Today*, 2001, **54**(12): 42-47.
- [2] ZHANG Zhi-wei, WANG Li-jiang, HAN Lu, *et al.* High-brightness Eu³⁺-doped La_{0.67}Mg_{0.5}W_{0.5}O₃ red phosphor for NUV light-emitting diodes application[J]. *Materials Letters*, 2015, **160**: 302-304.
- [3] ZHAO Wen-ning, XU Zhi-mou, SUN Tang-you, *et al.* Characterization and luminescence properties of a novel green emitting CaB₂O₄:Tb³⁺, Li⁺, phosphor[J]. *Solid State Communications*, 2014, **178**(1): 42-45.
- [4] LI Yao, LI Hai-rong, LIU Bi-tao, *et al.* Warm-white-light emission from Eu²⁺/Mn²⁺-coactivated NaSrPO₄ phosphor through energy transfer[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2013, **74**(2): 175-180.
- [5] LIU Jian. Pure white OLED based on an organic small molecule: 2, 6-Di(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)pyridine[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2015, **149**: 48-53.
- [6] XU Fei, KIM H U, KIM J H, *et al.* Progress and perspective of iridium-containing phosphorescent polymers for light-emitting diodes[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, **47**: 92-121.
- [7] ALI M A, LIU Xiao-feng, Qiu Jian-rong. A comparative investigation on upconversion luminescence in glass-ceramics containing LaF₃ and CaF₂ nanocrystals[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2018, **29**(10): 8701-8709.
- [8] CHEN Y, CHEN G H, LIU X Y, *et al.* Enhanced up-conversion luminescence and optical thermometry characteristics of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped transparent phosphate glass-ceramics[J]. *Journal of Luminescence*, 2018, **195**: 314-320.
- [9] LIU Shen, CHEN Da-qin, WAN Z, Zhong-yi, *et al.* Phase structure control and optical spectroscopy of rare-earth activated GdF₃ nanocrystal embedded glass ceramics via alkaline-earth/alkali-metal doping[J]. *Rsc Advances*, 2016, **6**(75): 71176-71187.
- [10] HAYASHI H, TANABE S, HANADA T. 1.4 μm band emission properties of Tm³⁺ ions in transparent glass ceramics containing PbF₂ nanocrystals for S-band amplifier[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**(2): 1041-1045.

- [11] KRISHNAIAH K V, LEDEMI Y, FILHO E S D L, *et al.* Development of Yb³⁺-doped oxyfluoride glass-ceramics with low OH-content containing CaF₂ nanocrystals for optical refrigeration[J]. *Optical Engineering*, 2017, **56**(1): 11103.
- [12] ZHOU B, BU Y Y, MENG L, *et al.* Temperature-controlled down-conversion luminescence behavior of Eu³⁺-doped transparent MF₂ (M = Ba, Ca, Sr) glass ceramics[J]. *Luminescence*, 2017, **32**(2): 195-200.
- [13] LI Sai, LU Wei, YANG Qi-hua, *et al.* Surface plasmon resonance enhanced spontaneous upconversion and stimulated emissions in glass ceramics containing Ba₂LaF₇ nanocrystals[J]. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2017, **2017**: 1-6.
- [14] JIN Han, MO Zhao-jun, ZHANG Xiao-song, *et al.* Luminescent properties of Eu³⁺-doped glass ceramics containing BaCl₂ nanocrystals under NUV excitation for White LED[J]. *Journal of Luminescence*, 2016, **175**: 187-192.
- [15] WANG X F, YAN X H, XUAN Y, *et al.* Green-white-yellow tunable luminescence from Dy³⁺-Tb³⁺-Eu³⁺ doped transparent glass ceramics containing GdSr₂F₇ nanocrystals[J]. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 2013, **113**(1): 41-46.
- [16] ZHAO Shi-long, XU Shi-qing, DENG De-gang, *et al.* Spectroscopic properties Eu³⁺ doped and Tm³⁺/Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramics containing Ba₂GdF₇ nanocrystals[J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, **494**(4): 202-205.
- [17] LI Yong-jin, SONG Zhi-guo, LI Chen, *et al.* Preparation and characterization of Er³⁺-Yb³⁺-Ce³⁺ co-doped transparent glass ceramic containing nano Ca₅(PO₄)₃F crystals[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, **31**(4): 400-404.
- [18] DEJNEKA M J. The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramics[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, **239**(1-3): 149-155.
- [19] CHEN Zhi, WANG Wei-rong, KANG Shi-liang, *et al.* Tailorable upconversion white light emission from Pr³⁺ single-doped glass ceramics via simultaneous dual-lasers excitation [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, **6**(4): 1870017.
- [20] LI Hui-dong, WU Lang, WANG Xin, *et al.* Crystallization behavior and microstructure of barium borosilicate glass-ceramics[J]. *Ceramics International*, 2015, **41**(10): 15202-15207.
- [21] WANG Pei-yuan, XIA Hai-ping, PENG Jiang-tao, *et al.* Growth and spectral properties of Er³⁺/Tm³⁺ co-doped LiYF₄ single crystal[J]. *Crystal Research & Technology*, 2013, **48**(7): 446-453.
- [22] SPADAVECCHIA F, CAPPELLETTI G, ARDIZZONE S, *et al.* Role of Pr on the semiconductor properties of nanotitania: an experimental and first-principles investigation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(43): 23083-23093.
- [23] MALLIK A, BARIK A K, PAL B. Retracted article: self-limited growth of Pr³⁺-doped LaF₃ nanocrystals in oxyfluoride glass and glass-ceramics[J]. *Rsc Advances*, 2017, **7**(24): 14824-14831.
- [24] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1953, **21**(5): 836-850.
- [25] YU De-chao, CHEN Q J, LIN H H, *et al.* New insight into two-step near-infrared quantum cutting in Pr³⁺ singly doped oxyfluoride glass-ceramics[J]. *Optical Materials Express*, 2016, **6**(1): 197-206.
- [26] YE Song, WANG Shi-ting, ZHAO Xin, *et al.* Optical properties and evaluation of external quantum yield in Tb³⁺-Yb³⁺ Co-doped oxyfluoride glass ceramics[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2012, **30**(1): 21-24.
- [27] JIANG Yong-zhang, XIA Hai-ping, ZHANG Jia-zhong, *et al.* Growth and optical spectra of Tb³⁺/Eu³⁺ co-doped cubic NaYF₄ single crystal for white light emitting diode[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, **31**(12): 1232-1236.
- [28] HUANG Xing-yong, CHEN Da-qin, LIN Lin, *et al.* Concentration quenching in transparent glass ceramics containing Er³⁺;NaYF₄ nanocrystals[J]. *Science China*, 2012, **55**(7): 1148-1151.
- [29] NARUKAWA Y, NARITA J, SAKAMOTO T, *et al.* Recent progress of high efficiency white LEDs[J]. *Physica Status Solidi*, 2007, **204**(6): 2087-2093.
- [30] ROBERTSON A R. The CIE 1976 color-difference formulae[J]. *Color Research & Application*, 1977, **2**(1): 7-11.
- [31] CHEN Hai-wei, ZHU Rui-dong, LEE Yun-han, *et al.* Correlated color temperature tunable white LED with a dynamic color filter[J]. *Optics Express*, 2016, **24**(6): A731.
- [32] CHEN Sheng-xiong, ZHU Da-qing, LIAO Xin-yi. A new method for predicting correlated color temperature of white LEDs[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, **38**(6): 820-827.
陈盛雄, 朱大庆, 廖欣怡. 一种预测白光LED相关色温的新方法[J]. *发光学报*, 2017, **38**(6): 820-827.
- [33] YOSHI O. Color rendering and luminous efficacy of white LED spectra[C]. SPIE, 2004, 5530: 88-98.

Foundation item: Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (No. LY18F050006) and Wang Kuangcheng Happiness Fund of Ningbo University

引用格式: CAO Hui, ZHENG Bin, GU Zhao-feng, *et al.* Luminescent Properties of Pr³⁺ Doped LiYF₄ Glass Ceramics for White Light-emitting Diodes[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(9): 0916003

曹慧, 郑斌, 谷招峰, 等. 白光LED用LiYF₄:Pr³⁺微晶玻璃的发光性能研究[J]. *光子学报*, 2018, **47**(9): 0916003