

高效氟磷酸盐玻璃白光荧光体制备及发光特性

郑加金^{1,2}, 陆强¹, 郑锐林¹, 邹辉¹, 余柯涵¹, 韦玮¹

1. 南京邮电大学电子与光学工程学院, 微电子学院, 江苏 南京 210023

2. 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西 西安 710119

摘要 采用熔融淬火方法制备了一系列 Sn^{2+} , Dy^{3+} 单掺及 Sn^{2+} - Dy^{3+} 共掺氟磷酸盐玻璃荧光体。利用紫外-可见分光光度计分别对各玻璃荧光体的透过光谱、激发光谱、发射光谱及荧光寿命等进行了测试和分析。结果发现在紫外光激发下, 对于 Sn^{2+} 、 Dy^{3+} 单掺氟磷酸盐玻璃可分别获得高效的蓝光与黄光发射, 且 Sn^{2+} 单掺氟磷酸盐玻璃荧光体发光显色指数和量子效率最高; 对于 Sn^{2+} - Dy^{3+} 共掺氟磷酸盐玻璃荧光体可实现高效的白光发射, 且发现在 Sn^{2+} 和 Dy^{3+} 之间存在明显的能量传递, 通过调节 Dy^{3+} 掺杂浓度, 两离子之间的能量转移效率亦随之改变, 从而可对其白光色度进行调节。当 Dy^{3+} 掺杂浓度为 3 Wt% 时, 利用 280 nm 商用 LED 芯片激发可获得对应色坐标为 (0.311, 0.330), 量子效率为 56.3%, 亮度为 $6\ 706\ \text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的近纯白光发射。此外, 对各类玻璃样品的 DSC、导热及其他光学性能也进行了测试与计算, 获得了各样品的热导率、量子效率、色坐标、显色指数等参数。研究表明, 制备的高效氟磷酸盐玻璃完全有望作为可调谐白光发光荧光体应用于商用 LED。

关键词 氟磷酸盐玻璃; 白光发射; 离子掺杂; 能量传递

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)01-0039-06

引言

近年来, 白色发光二极管 (WLED) 由于其体积小、高亮度、长寿命和环境友好等优良性能, 在照明、光通信、光学放大器和光波导等领域应用越来越广泛^[1-2]。一般的商用白光 LED 通常将 YAG 黄色荧光粉涂敷于蓝色 LED 芯片上, 再使用有机树脂材料进行封装^[3]。然而荧光粉及封装材料由于导热性低而易老化与变黄, 严重影响器件寿命及色坐标等性能^[4-5]。玻璃荧光体由于其优良的光学性能和良好的理化稳定性可有效避免上述问题。与荧光粉相比, 玻璃荧光体生产成本较低、制造工艺简单^[6-7], 且 LED 芯片上直接覆盖玻璃荧光体, 可有效避免树脂封装材料的使用。因此, 玻璃荧光体更适用于商业白光照明。

目前, 对玻璃荧光体, 尤其是对各类基质玻璃 (磷酸盐、硅酸盐、氧化物、卤化物等) 掺杂稀土离子 (Eu^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} 和 Dy^{3+}) 等各种高性能玻璃荧光体的设计和开发已成为工业界和学界的研究热点之一^[10-11]。其中, 氟磷酸盐玻璃由于具有高透过率、低声子能量和熔融温度、优良的

光学性能、稳定的物化性质以及良好的稀土离子溶解性等优点, 是一类重要的发光玻璃基质材料^[12]。对于发光中心, 相比其他稀土离子, Dy^{3+} 因为高敏感性和大吸收截面, 在受激条件下可产生中心波长为 480 nm 的蓝光和 580 nm 的黄光发射, 可用于制备单发光中心多色荧光材料, 但目前报道的 Dy^{3+} 掺杂玻璃荧光体大多存在发光颜色不能调节, 以及量子效率相对不高的不足, 如 Dy^{3+} 掺杂的硼酸盐玻璃量子效率仅有 30%^[8]。对于掺杂过渡金属 Sn^{2+} 的玻璃荧光体的研究较少, 我们最近的研究发现 Sn^{2+} 是一种有效的敏化剂和活化剂, 将其掺入基质玻璃中利用紫外光激发可实现高效率白光光谱近白光发射^[9], 然而单掺 Sn^{2+} 玻璃荧光体亦存在白光色度不纯以及发光亮度不高的遗憾, 单掺 Sn^{2+} 的硅酸盐玻璃荧光体的亮度仅为 $1\ 580\ \text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[9]。因此, 采取 Sn^{2+} 和 Dy^{3+} 共掺入氟磷酸盐玻璃基质之中, 将两种发光离子优势互补, 再融合基质玻璃的优良性能有望实现高效纯白光发射。

鉴于此, 本文采用熔体淬火方法制备了一系列 Sn^{2+} 和 Dy^{3+} 单掺及 Sn^{2+} - Dy^{3+} 共掺氟磷酸盐玻璃荧光体。研究了单掺 Sn^{2+} 和 Dy^{3+} 氟磷酸盐玻璃荧光体的激发和发射光谱, 发现在紫外激发下可获得蓝白光与黄白光发射; 对于 Sn^{2+} -

收稿日期: 2017-11-12, 修订日期: 2018-03-25

基金项目: 南京邮电大学国家自然科学基金项目 (NY215143), 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室开放基金项目 (SKLST201606) 资助

作者简介: 郑加金, 1976 年生, 南京邮电大学电子与光学工程学院副教授 e-mail: zhengjj@njupt.edu.cn

Dy^{3+} 共掺氟磷酸盐玻璃, 发现在 Sn^{2+} 和 Dy^{3+} 之间存在明显的能量传递, 通过调节 Dy^{3+} 掺杂浓度可实现从蓝白光到近纯白光的宽光谱调控。此外, 对 Sn^{2+} - Dy^{3+} 能量传递机制进行了研究和分析, 同时对所有氟磷酸盐玻璃荧光体的其他发光性能进行测量与计算。本文的研究工作有望为高效可调节白光发光荧光体的产业化提供可靠的理论与实验依据。

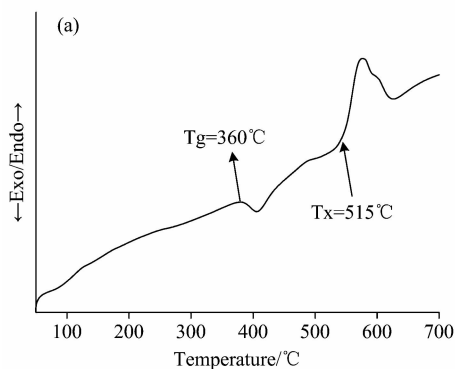
1 实验部分

实验制备的氟磷酸盐玻璃组分为 NaPO_3 - $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - NaF - BaF_2 - SnO - $x\text{Dy}_2\text{O}_3$, 具体组分比例如表 1 所示。按化学计量比称取所需的各原料, 充分混合并研磨均匀后倒入氧化铝坩埚中, 然后放入高温炉, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 0.5 h , 将熔融液倒入预热好的铜模具中, 然后在设定 $360\text{ }^\circ\text{C}$ (对应 T_g) 的马弗炉中保温 5 h , 接着以 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度冷却到室温来消除内部热应变。最后, 将玻璃样品切割和抛光成大小 10

表 1 玻璃样品的组分及比例

Table 1 Chemical composition of glasses with different SnO and Dy_2O_3

Sample	摩尔比/%				质量比/Wt%	
	NaPO_3	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	NaF	BaF_2	SnO	Dy_2O_3
FPG : Sn^{2+}	40	20	20	20	2.5	0
FPG : Dy^{3+}	40	20	20	20	0	2.5
FPG : Sn^{2+} -1% Dy^{3+}	40	20	20	20	2.5	1.0
FPG : Sn^{2+} -2% Dy^{3+}	40	20	20	20	2.5	2.0
FPG : Sn^{2+} -3% Dy^{3+}	40	20	20	20	2.5	3.0
FPG : Sn^{2+} -4% Dy^{3+}	40	20	20	20	2.5	4.0



$\text{mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的玻璃片。试验中使用的所有原材料均是 99.9% 的分析纯。

所有玻璃样品的转变温度和析晶温度由 STA 8000 差热分析仪(美国 PerkinElmer)测量; 热导率利用热流法由 DRL-III 热导率测试仪测量; 激发光谱、发射光谱和荧光寿命由 FLS920P 荧光光谱仪(英国 Edinburgh)测量; 玻璃样品的色坐标、显色指数及亮度使用 PR650 光谱仪(美国 SpectraScan)测量; 光致发光特性采用对应波长分别为 280 和 350 nm 的 UV-LED 芯片作为激发源。以上所有的测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

图 1(a) 是利用差热分析仪测量得到的 FPG : Sn^{2+} 样品的差热分析曲线, 从图中可以看出单掺 Sn^{2+} 的样品玻璃转变温度(T_g)与结晶温度(T_x)分别为 360 和 $515\text{ }^\circ\text{C}$, 二者之间的温差(ΔT)达 $155\text{ }^\circ\text{C}$, 此值高于一般的离子掺杂氟化物玻璃的 $80\text{ }^\circ\text{C}$ [13]。在玻璃制备过程中, 低 T_g 值与高 ΔT 值通常意味着更大的工作范围和更好地非晶态成型。图 1(b) 为玻璃 FPG : Sn^{2+} 热导率随温度的变化关系曲线, 从图中明显可以看到随温度从 $30\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 上升, 单掺氟磷酸盐玻璃的导热系数迅速增加, 对应热导率为 $3.02\sim 3.31\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 该值远高于商用 LED 封装用的环氧树脂热导率值(约 $0.2\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。因此, FPG 系列玻璃可以很好地解决一般白光 LED 由于积热而易于老化的问题。其他不同离子掺杂氟磷酸盐玻璃的 DSC 和热导率与 FPG : Sn^{2+} 样品相差不大, 此处不再给出。

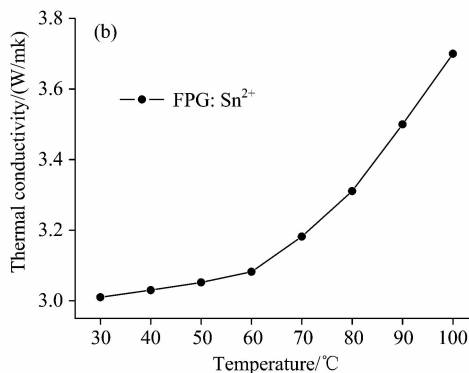


图 1 FPG 的物理性质

(a): FPG : Sn^{2+} 差热分析曲线; (b): FPG : Sn^{2+} 温度和热导率关系

Fig. 1 Physical properties of FPGs

(a): DSC profile; (b): The relationship between thermal conductivity and temperature

图 2(a) 为 FPG 系列玻璃样品在紫外和可见光区域的透过光谱。从图中可知, 所有样品在整个可见光区域($400\sim 700\text{ nm}$)的透过率均约 90% 左右, 高于一般的发光玻璃的透过率, 从而有效满足高效输出白光的条件。与 FPG : Sn^{2+} 相比, 其余样品均具有四个吸收峰, 分别位于 $387, 364, 350$ 和 325 nm 处, 可知分别对应于 Dy^{3+} 基态 ${}^6H_{15/2}$ 到激发态 ${}^4I_{15/2}$,

${}^4K_{17/2}$, ${}^4P_{3/2}$ 和 ${}^6P_{7/2} + {}^4M_{15/2}$ 几个能级的电子跃迁 [14]。从图 2(a) 中还可以看出, 随着 Dy^{3+} 浓度的增加, FPG : Sn^{2+} - Dy^{3+} 系列玻璃样品的透过率有所减弱、吸收适当增强, 这是由于 Dy^{3+} 浓度的增加必然引起相应吸收峰的增强, 但同时亦引起样品在整个可见区域吸收增加、透过减弱。图 2(b) 是 FPG : Sn^{2+} 单掺玻璃的激发和发射光谱。图中黑线所示为 416 nm

波长监测下的样品的激发光谱, 可知其激发范围涵盖 250~355 nm 区域, 对应最高激发峰为 295 nm。图中红线所示为 295 nm 紫外光激发下, FPG: Sn²⁺ 样品的发射光谱, 可知其为最高峰位于 416 nm, 半高宽达 160 nm 几乎涵盖整个可见

光区的宽光谱发射, 此发射正好对应于 Sn²⁺ ¹S₀ → ³P₁ 的能级跃迁^[9]。同时, 与此发射光谱相对应的色坐标为(0.255, 0.279)。虽然此色坐标不是白光而为蓝白光, 但此结果可以说是单一发光中心玻璃荧光体色度最接近于白光的发射。

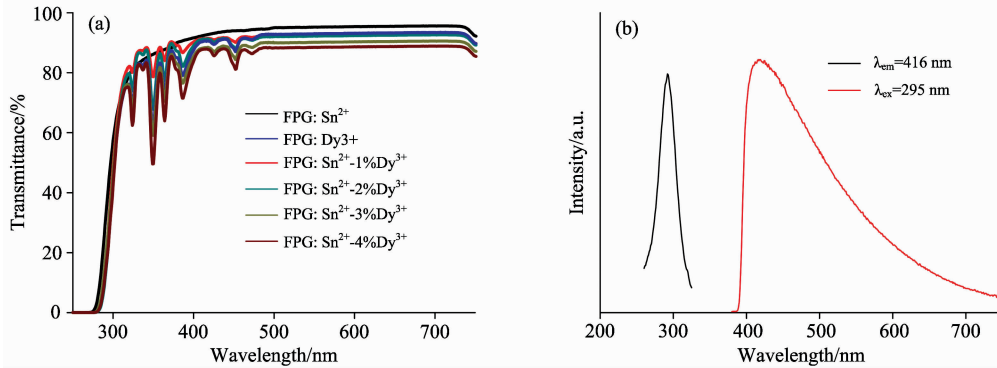


图 2 (a) 玻璃样品的透过曲线; (b) FPG: Sn²⁺ 激发和发射光谱

Fig. 2 (a) transmittance spectra all samples; (b) excitation and emission spectra of FPG: Sn²⁺

图 3(a)和(b)分别是单掺 Dy³⁺ 的激发和发射光谱。从图 3(a)可知, 单掺 FPG: Dy³⁺ 玻璃在 575 nm 监测下的激发谱主要有 5 个激发峰, 分别位于 324, 350, 364, 387 和 450 nm 处, 计算可知这些激发峰分别对应于 Dy³⁺ 基态能级 ⁶H_{15/2} 到激发态能级 ⁴L_{19/2} (324 nm), ⁶P_{7/2} (350 nm), ⁶P_{5/2} (364 nm), ⁴I_{13/2} (387 nm) 和 ⁴I_{15/2} (450 nm) 的跃迁^[14]。图 3(b)给出了以四个激发峰波长激发的 FPG: Dy³⁺ 的发射谱, 可知所有光

谱均包含三个发射峰, 分别位于 480, 575 和 662 nm 处, 且相同测试条件下 350 nm 激发 FPG: Dy³⁺ 的发射谱相对强度最强, 此结果恰好与图 3(a)所示 350 nm 为最强激发峰相一致。计算可确定 Dy³⁺ 的三个发射峰分别对应于 ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}, ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} 和 ⁴F_{9/2} → ⁶H_{11/3} 的电偶极跃迁^[14], 与此光谱对应的色坐标为(0.390, 0.430), 颜色为黄光, 可见单掺 Dy³⁺ 不能获得白光发射。

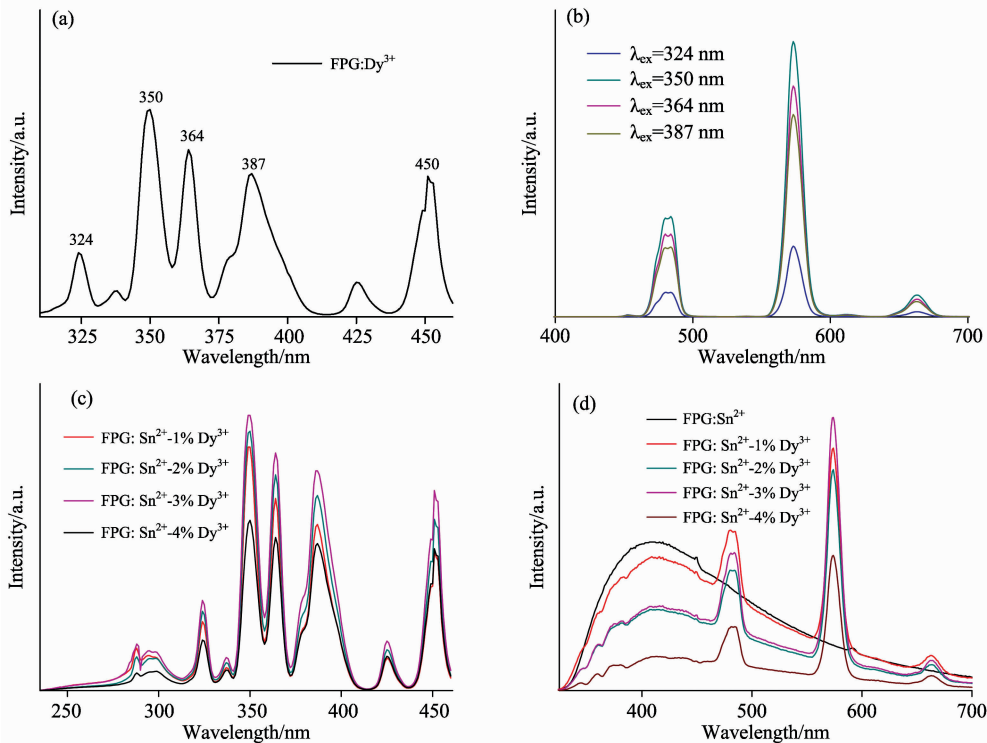


图 3 (a) FPG: Dy³⁺ 在 575 nm 监测下的激发光谱; (b) FPG: Dy³⁺ 不同激发波长下的发射光谱; (c) FPG: Sn²⁺-Dy³⁺ 在 575 nm 下激发光谱; (d) FPG: Sn²⁺-Dy³⁺ 的发射光谱

Fig. 3 (a) The excitation spectrum of FPG: Dy³⁺ monitored at 575 nm; (b) emission spectra of FPG: Dy³⁺ excited by different wavelengths; (c) the excitation spectra and (d) emission spectra for different concentration of Dy³⁺ ion

图 3(c)是 FPG : Sn²⁺-Dy³⁺ 共掺玻璃样品的激发谱。从该图中可以看出 FPG : Sn²⁺-Dy³⁺ 的激发光谱主要包含 6 个激发峰,对比图 2(b)、图 3(a)与图 3(c)可知,共掺玻璃样品的激发谱基本为单掺玻璃激发谱的叠加,也即 295 nm 对应 Sn²⁺ 激发峰,其余对应于 Dy³⁺ 的 5 个激发峰。图 3(d)为 295 nm 激发下 FPG : Sn²⁺-Dy³⁺ 共掺玻璃样品的发射谱,从图中可以看出其发射光谱包含 480, 574 和 662 nm 三个发射峰,明显可知此发射谱对应 Sn²⁺ 和 Dy³⁺ 的发射峰的叠加。同时,从图中还可以看出,随着 Dy³⁺ 掺杂浓度的改变,相同条件下 Sn²⁺-Dy³⁺ 共掺玻璃的三个发射峰相对强度发生明显的变化。在 Sn²⁺ 掺杂浓度不变的情况下,随着 Dy³⁺ 浓度增加,对应 Sn²⁺ 发光(峰值 416 nm)强度逐渐减弱,而 Dy³⁺ 的两个发光峰(尤其是 575 nm 处的发光峰)呈现先增强后减弱的趋势。这表明 Sn²⁺ 和 Dy³⁺ 之间可能存在能量转移。对比图 3(c)和 (d)两图,在 325~450 nm 范围内,Sn²⁺ 的发射谱和 Dy³⁺ 的激发谱是完全重叠的。这就意味着,在 295 nm 紫外光激发下,Sn²⁺ 发射的光可以间接传递给 Dy³⁺,从而进一步激发 Dy³⁺ 发光。因此,Dy³⁺ 浓度增加会使得 Sn²⁺ 与 Dy³⁺ 之间能量传递加剧,促使 Dy³⁺ 的发光增强,而当浓度进一步增加可能由于浓度猝灭而引起发射减弱。此外,利用 PR650 光谱仪测得的与图 3(d)发射光谱对应的 Sn²⁺-Dy³⁺ 共掺玻璃在 280 nm 紫外 LED 芯片激发下的色坐标参数列于表 2。从表中数据可知,对应 Dy³⁺ 掺杂浓度为 3 Wt% 时发射光谱最强的色坐标为(0.311, 0.330),其颜色非常接近纯白光,表明在 LED 芯片激发下,Sn²⁺-Dy³⁺ 共掺氟磷酸盐玻璃完全可以实

现纯白光发射,并且通过调节 Dy³⁺ 掺杂浓度,亦可对玻璃荧光体的发光颜色进行有效调谐。

为了进一步证实 Sn²⁺ 和 Dy³⁺ 之间的能量转移,通过 295nm 激发和 416 nm 监测得到的荧光寿命衰减曲线如图 4 (a)所示,其中平均寿命 $\bar{\tau}$ 可通过下式计算^[9]

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} t I(t) dt / \int_0^{\infty} I(t) dt \quad (1)$$

式(1)中, $I(t)$ 为 t 时刻的荧光强度,所有计算结果均列于表 2。从表中可知,随着 Dy³⁺ 浓度的增加,对应 Zn²⁺ 发射的 416 nm 荧光的平均寿命 $\bar{\tau}$ 在逐渐减小,结合前文光谱测量与分析结果可以确定,Sn²⁺ 发射的光由于能量传递将一部分光能间接传递给 Dy³⁺ 进而激发 Dy³⁺ 发光,并导致 Sn²⁺ 荧光寿命降低。从能级跃迁角度来看,能量传递发生于 Sn²⁺ 的 ⁵P_{3/2} 激发态能级与 Dy³⁺ 的 ⁴F_{9/2} 激发态能级之间,具体 Sn²⁺ 与 Dy³⁺ 简并能级结构如图 4(b)所示。从图中可知,在 295 nm 紫外光激发下,Sn²⁺ 处于 5P 激发态能级带的电子大部分以辐射跃迁的形式回落基态并放射峰值为 416 nm 的宽带光谱(1.77~1.13 eV),部分电子由于能量传递弛豫至 Dy³⁺ ⁴F_{9/2} 激发态能级,并进一步发生 ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}, ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} 和 ⁴F_{9/2} → ⁶H_{11/2} 的电偶极跃迁,同时辐射出峰值分别为 480 (2.56 eV), 575(2.16 eV)和 662 nm(1.87 eV)波长的荧光。此外,Sn²⁺ → Dy³⁺ 的能量转移效率(η)可以由式(2)估计^[17]

$$\eta = 1 - \tau_1 / \tau_0 \quad (2)$$

式(2)中, τ_1 和 τ_0 分别为 416 nm 监测下掺杂 Dy³⁺ 的 FPG : Sn²⁺-Dy³⁺ 和不掺杂 Dy³⁺ 的 FPG : Sn²⁺ 的荧光寿命,计算结

表 2 显色指数、CIE 色坐标、寿命、能量转移效率和量子效率

Table 2 CRI, CIE chromaticity coordinates, decay lifetime, energy transfer η and QE

样品	CRI	CIE Coordinate	寿命 416 nm (μ s)	$\eta/\%$	QE/ $\%$
FPG : Sn ²⁺	94	(0.255, 0.279)	10.59	/	81.3
FPG : Dy ³⁺	55	(0.390, 0.430)	/	/	/
FPG : Sn ²⁺ -1%Dy ³⁺	81	(0.281, 0.303)	9.23	12.8	73.3
FPG : Sn ²⁺ -2%Dy ³⁺	76	(0.296, 0.320)	7.92	25.2	64.3
FPG : Sn ²⁺ -3%Dy ³⁺	75	(0.311, 0.330)	7.38	30.3	56.3
FPG : Sn ²⁺ -4%Dy ³⁺	72	(0.317, 0.333)	6.94	34.5	39.3

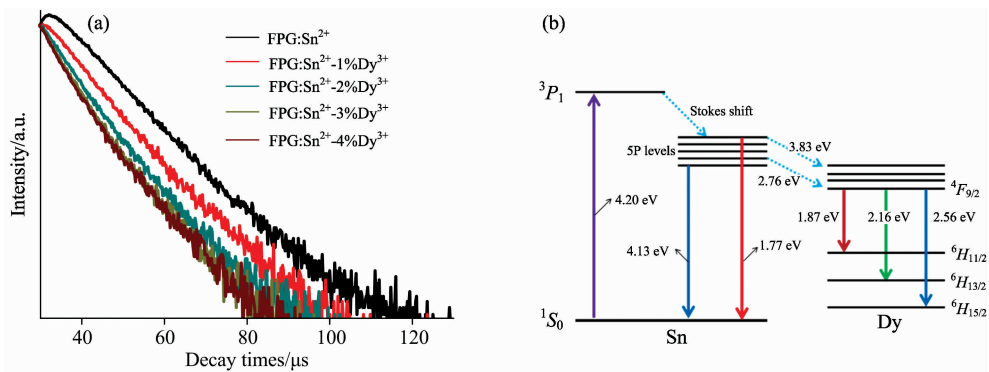


图 4 (a)玻璃样品在 416 nm 监测下寿命曲线; (b)对于 Sn²⁺, Dy³⁺ 能量传递能级图

Fig. 4 (a) The decay curves monitoring at 416 nm, (b) simplified energy levels diagram of the energy transfer from Sn²⁺ to Dy³⁺ ions

果列于表 2 之中, 从表中可知随着 Dy^{3+} 掺杂浓度的增加, Sn^{2+} 与 Dy^{3+} 之间能量转移在逐渐增加。

图 5 给出了利用商用 280 nm 紫外 LED 芯片激发玻璃样品发光的色坐标、实际照片及亮度图。从色坐标图及表 2 数据可以看出, 在紫外光激发下, Sn^{2+} , Dy^{3+} 单掺玻璃样品可分别获得蓝光和黄光发射, Sn^{2+} - Dy^{3+} 共掺玻璃样品可以实现从偏蓝光到近纯白光范围调谐, 相应的实际发光图如图 5 (b) 所示。此外, 利用 280 nm 商用 LED 芯片激发 FPG : Sn^{2+} -3% Dy^{3+} 样品, 得到了如图 5(c) 所示发光强度和芯片电

压的关系。在电流保持 10 mA 不变的情况下, 随着电压升高发光亮度逐渐增强, 当电压为 7 V 可发出 $6\,706\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 高亮度的白光, 与之对应的色坐标为 (0.311, 0.330), 显示指数为 75, 量子效率为 56.3%。其他样品的 CIE 色坐标、显色指数 CRI、转移效率 η 及量子效率 QE 等参数具体数值均列于表 2 之中, 不再一一赘述。数据结果表明, 本文研究并制备的高效氟磷酸盐玻璃荧光体完全有望作为色彩可调谐发光荧光体应用于商用 LED。

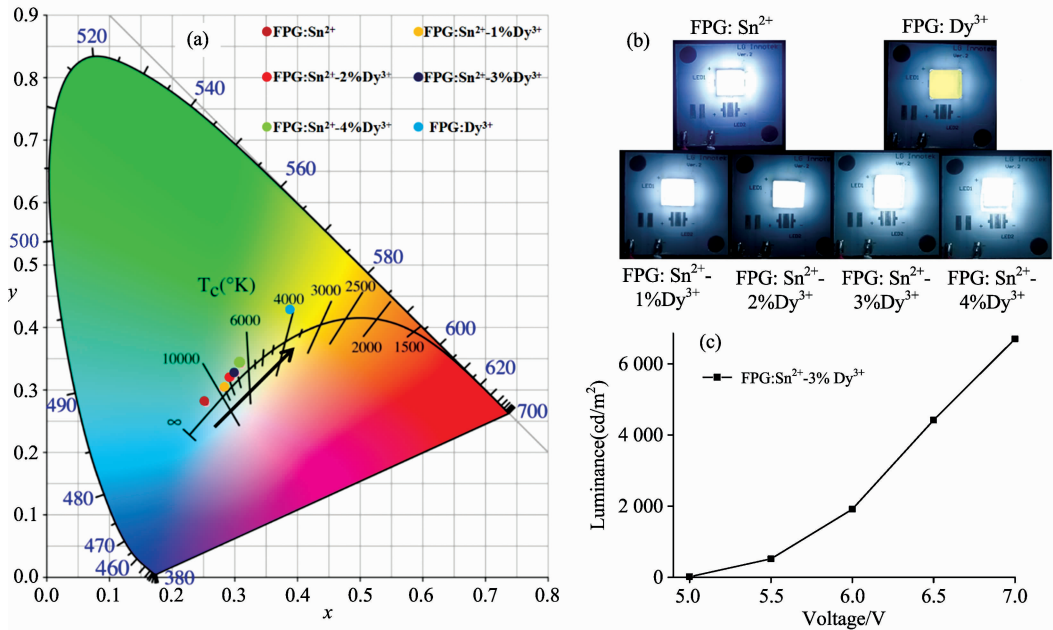


图 5 (a) 色坐标, (b) 玻璃样品覆盖紫外 LED 芯片, (c) 流明强度

Fig. 5 (a) CIE chromaticity coordinate, (b) the FPGs combined with the UV-LED, (c) brightness intensity

3 结 论

利用熔融淬火方法制备了一系列具有优良理化稳定性及光学特性的 Sn^{2+} , Dy^{3+} 单掺及 Sn^{2+} - Dy^{3+} 共掺氟磷酸盐玻璃荧光体。在紫外光激发下, 单掺 Sn^{2+} 和 Dy^{3+} 玻璃可获得蓝光和黄光发射, 共掺 Sn^{2+} - Dy^{3+} 玻璃可获得从偏蓝光到近纯白光的荧光发射。根据激发光谱、发射光谱以及荧光寿命等测量与计算结果, 确定了 Sn^{2+} - Dy^{3+} 玻璃荧光体色彩可调谐特性起源于 Sn^{2+} 和 Dy^{3+} 之间存在能量传递, 并对该能量传

递的物理机制进行了详细地分析与研究, 结果表明其能量传递发生于 Sn^{2+} 的 $^5P_{3/2}$ 激发态能级与 Dy^{3+} 的 $^4F_{9/2}$ 激发态能级之间。进一步分析 Sn^{2+} - Dy^{3+} 共掺玻璃的发光特性, 发现在 280 nm 商用 LED 芯片激发下, FPG : Sn^{2+} -3% Dy^{3+} 可获得色坐标为 (0.311, 0.330)、显色指数为 75、量子效率为 56.3% 及亮度为 $6\,706\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的高性能近纯白光发射。因此, 研究的高效氟磷酸盐玻璃荧光体完全有望作为可调谐白光发光荧光体应用于商用 LED, 并为其产业化提供可靠的理论与实验依据。

References

- [1] Hamzaoui M, Soltani M T, Baazouzi M, et al. *Physica Status Solidi*, 2012, 249: 2213.
- [2] Fan B, Xue B, Zhang X, et al. *Optics Letters*, 2013, 38: 2280.
- [3] Sun C Y, Wang X L, Zhang X, et al. *Nature Communications*, 2013, 4: 2717.
- [4] Babu B H, Kumar V V R K. *Journal of Materials Science*, 2014, 49: 415.
- [5] Messing G L, Zhang S C, Jayanthi G V. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76: 2707.
- [6] Yu Y, Liu Z, Dai N, et al. *Optics Express*, 2011, 19: 19473.
- [7] Samsudin N F, Matori K A, Wahab Z A, et al. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2016, 127: 8076.
- [8] Kumar M V S, Rajesh D, Balakrishna A, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1041: 100.

- [9] Yuan Y, Zheng R, Lu Q, et al. *Optics Letters*, 2016, 41: 3122.
- [10] Vincent A C, Scott P. *Journal of Cosmology & Astroparticle Physics*, 2014, (4): 19.
- [11] Babu P, Jang K H, Rao C, et al. *Optics Express*, 2011, 19(3): 1836.
- [12] Kesavulu C R, Jayasankar C K. *Materials Chemistry & Physics*, 2011, 130(3): 1078.
- [13] Okamoto H, Kasuga K, Kubota Y, et al. *Optics Express*, 2013, 21(19): 22043.
- [14] Vijaya N, Upendra K K, Jayasankar C K. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2013, 113: 145.
- [15] Rosemann N W, Euler J P, Beyer A, et al. *Science*, 2016, 352: 1301.

Preparation and Photoluminescence Properties of Fluorophosphate Glasses with High Efficient White Light Emission

ZHENG Jia-jin^{1,2}, LU Qiang¹, ZHENG Rui-lin¹, ZOU Hui¹, YU Ke-han¹, WEI Wei¹

1. College of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China

2. State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics of Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China

Abstract A series of Sn^{2+} , Dy^{3+} and Sn^{2+} - Dy^{3+} co-doped fluorophosphate glasses (FPGs) for white light emitting phosphor have been prepared by the melt quenching method. Under the UV light excitation, FPG: Sn^{2+} and FPG: Dy^{3+} can obtain blue and yellow light, respectively. The emission color of FPG: Sn^{2+} - Dy^{3+} can be tuned from blue to white color by properly adjusting the concentration of Dy^{3+} ions under the excitation of 280 nm UV light, which can be attributed to the energy transfer from Sn^{2+} to Dy^{3+} ions. The energy transfer mechanism was investigated and analyzed according to the photoluminescence, lifetime decay and CIE chromaticity coordinate. In addition, the FPG: Sn^{2+} fluorophosphate glass shows the highest color rendering index of 94 and the quantum efficiency of 81.3%, and the Sn^{2+} - Dy^{3+} co-doped fluorophosphate glasses show better white color coordinates. By controlling the concentration of Dy^{3+} , the FPGs can present a white light with a CIE chromaticity coordinate of (0.311, 0.330), which is very close to the equal energy point. The corresponding quantum efficiency and the luminance are 56.3% and 6706 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$, respectively. The results of this study demonstrate that the FPGs are promising candidate for commercial white light emitting applications.

Keywords Fluorophosphate glass; White light emitting phosphor; Ions doping; Energy transfer

(Received Nov. 12, 2017; accepted Mar. 25, 2018)