

文章编号: 1000-7032(2021)09-1412-07

连续可调宽光谱荧光玻璃的制备及性能

陈 畅, 张 琦, 王大校, 苏梦磊, 韦 玮*

(南京邮电大学 电子与光学工程学院, 微电子院, 江苏 南京 210023)

摘要: 宽带荧光转换发光二极管(LED)用荧光玻璃具有良好的热稳定性和光学性质,可以避免传统的有机树脂封装荧光粉方案中存在的热稳定性差和重吸收问题,提高LED的使用寿命和发光效率。本文采用熔融淬冷法制备了一种连续可调宽光谱的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共掺氟硅酸盐玻璃,并对其发光性能进行了研究。为了探究 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 之间的能量传递,分别制备了掺 Ce^{3+} 、掺 Mn^{2+} 氟硅酸盐玻璃作为比对。结果表明,在紫外光激发下,可以观察到 Ce^{3+} 对 Mn^{2+} 发光的敏化现象,分别由掺 Ce^{3+} 荧光玻璃的蓝光发射和掺 Mn^{2+} 荧光玻璃的黄色发射,拓展为 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共掺荧光玻璃的白光宽光谱发射,范围为380~780 nm;对比掺 Mn^{2+} 的荧光玻璃, $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共掺荧光玻璃中 Mn^{2+} 的发光强度提升了3倍;随着 Mn^{2+} 浓度从0.8%增加到2.0%, Ce^{3+} 向 Mn^{2+} 的能量传递效率从12.5%提升至24.2%。此外,通过调节紫外激发波长(353~369 nm),实现了从蓝光到红光区域的连续可调宽带发射。这种新型 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共掺玻璃有望替代目前常规的多组分荧光粉LED光源应用于分光光度计、荧光光谱仪等光学领域。

关键词: 荧光玻璃; $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共掺; 宽光谱; 能量传递

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210136

Preparation and Performance of Continuous Tunable Broadband Fluorescent Glass

CHEN Chang, ZHANG Qi, WANG Da-xiao, SU Meng-lei, WEI Wei*

(College of Electronic and Optical Engineering & College of Microelectronics,

Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

* Corresponding Author, E-mail: weiwei@njupt.edu.cn

Abstract: The fluorescent glasses for broadband phosphor-converted light-emitting diodes (pc-LED) have good thermal stability and optical properties, which can avoid the poor stability and reabsorption problems of the traditional style of multi-component phosphors dispersed in silicone resin, and improve the service life and luminous efficiency of pc-LED. In this work, a single-component $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped fluorosilicate glass with continuous tunable broadband emission was prepared by melt-quenching method, and luminescence properties were studied. In order to explore the energy transfer from Ce^{3+} to Mn^{2+} , Ce^{3+} doped and Mn^{2+} doped fluorosilicate glass were prepared. The experimental results show that Ce^{3+} can strongly sensitize the luminescence of Mn^{2+} under the excitation of UV light. The blue emission of Ce^{3+} doped glass and the yellow emission of Mn^{2+} doped glass were extended to broadband emission (380 – 780 nm) of white light with $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped glass. Compared with Mn^{2+} doped glass, the luminescence intensity of Mn^{2+} in $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped glass was increased by 3 times. With the concentration of Mn^{2+} increasing from 0.8% to

收稿日期: 2021-04-20; 修订日期: 2021-05-21

基金项目: 国家重点研究发展计划(2016YFF0100900)资助项目

Supported by National Key Research and Development Program of China(2016YFF0100900)

2.0%, the energy transfer efficiency from Ce^{3+} to Mn^{2+} increases from 12.5% to 24.2%. Continuous tunable broadband emission from blue to red can be obtained by controlling the excitation wavelength. This new type of single-component Ce^{3+}/Mn^{2+} co-doped glass is expected to replace the current conventional multi-component phosphor for pc-LED in optical spectroscopy including spectrophotometer, fluorescence spectrometer.

Key words: fluorescent glasses; Ce^{3+}/Mn^{2+} co-doped; broad spectrum; energy transfer

1 引 言

宽带荧光转换发光二极管(LED)具有发光效率高、寿命长及体积小等特点^[1-3],在便携式光谱仪应用领域有望替代传统的宽带光源(白炽灯、氙气灯、卤素灯)^[4-6]。但是,宽带荧光转换LED主要是由LED芯片和有机树脂封装的多色荧光粉组成。多色荧光粉之间的重吸收效应导致其量子效率较低,而有机封装材料的热稳定性差降低了器件的使用寿命。因此,迫切需要开发一种具有宽带发射和良好热稳定性的荧光体。

过渡金属 Mn^{2+} 离子呈现出绿色或红色的宽带发射,在各种照明和显示设备中都发挥了重要作用^[7-9]。尤其是 Mn^{2+} 掺杂的晶体材料因其优异的发光性能受到了广泛的关注,例如 $Mg_{0.21}Al_{2.57}O_{3.80}N_{0.20}:Mn^{2+}$ 、 $\gamma-AlON:Mn^{2+}$ 、 $Sr_2MgAl_{22}O_{36}:Mn^{2+}$ 、 $Ca_9LiY_{0.667}(PO_4)_7:Mn^{2+}$ 、 $Cs_2NaBi_{1-x}In_xCl_6:Mn^{2+}$ ^[10-14]。但是,由于在某个特定的晶体结构中, Mn^{2+} 周围的配位场相同,从而导致其仅显示绿色或红色发光,半峰宽约100 nm,难以通过 Mn^{2+} 单掺实现较宽的荧光发射。

荧光玻璃是一种非晶体材料,可以同时为 Mn^{2+} 提供四面体和八面体配位场环境,从而产生更宽的发射^[15]。另外,与有机封装材料相比,荧光玻璃具有更高的热导率、热稳定性。在本课题组前期的工作中,报道了一种宽带(475~800 nm)发射的 Mn^{2+} 掺杂荧光玻璃材料。但是,仍然缺少蓝光发射带。同时,由于 Mn^{2+} d-d 跃迁的自旋禁阻特性导致其发光强度偏弱。

Ce^{3+} 对 Mn^{2+} 的能量传递可以解决 Mn^{2+} 发光强度偏弱的问题。目前,利用 Ce^{3+} 敏化 Mn^{2+} 的研究已有诸多报道,如 $Ba_9Lu_2Si_6O_{24}:Ce^{3+},Mn^{2+}$ 、 $\gamma-AlON:Ce^{3+},Mn^{2+}$ 、 $Ca_9La(GeO_4)_{0.75}(PO_4)_6:Ce^{3+},Mn^{2+}$ ^[7,16-17],虽然解决了 Mn^{2+} 发光强度偏弱,但是其光谱普遍较窄。而在荧光玻璃中, Ce^{3+} 的

4f-5d跃迁在380~480 nm光谱范围内表现出强烈的蓝光发射,可以弥补 Mn^{2+} 在380~480 nm范围内的光谱缺失,从而获得380~780 nm的宽带发射。

基于上述分析,本文提出了一种连续可调宽光谱的 Ce^{3+}/Mn^{2+} 共掺氟硅酸盐玻璃。通过单掺 Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 作为比较,研究了 Ce^{3+}/Mn^{2+} 共掺氟硅酸盐玻璃的发光性能及 Mn^{2+} 浓度对共掺 Ce^{3+}/Mn^{2+} 之间能量传递的影响;通过简化能级图分析了 Ce^{3+}/Mn^{2+} 能量传递机理。此外,建立了色坐标与不同紫外光激发下 Ce^{3+}/Mn^{2+} 共掺氟硅酸盐玻璃之间的关系,为实现连续可调宽光谱的荧光体提供了一种可行的研究思路和实验方案。

2 实 验

2.1 样品制备

实验中以 $67SiO_2-3B_2O_3-5CaO-5CaF_2-20Na_2O$ 为基质玻璃,掺杂发光离子为 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} ,其浓度如表1所示。其中, B_2O_3 由 H_3BO_3 引入, CaO 由 $CaCO_3$ 引入, Na_2O 由 Na_2CO_3 引入, Mn^{2+} 由 $MnCO_3$ 引入。另外,为了让 Ce^{4+} 还原成 Ce^{3+} ,加入一定量的 SnO 作为还原剂。将所有高纯度($\sim 99.9\%$)的原料(30 g)按配方称取,在玛瑙研钵内充分研磨混合后倒入氧化铝坩埚,用 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 电炉融化30 min,将无气泡的透明玻璃熔体倒在黄铜上成

表1 荧光玻璃样品组分

Tab. 1 Composition of the fluorescent glass sample

Sample	CeO ₂ /%	MnO/%	SnO/%
Mn1.2	0	1.2	2
Ce0.1	0.1	0	2
Ce0.1Mn0.8	0.1	0.8	2
Ce0.1Mn1.2	0.1	1.2	2
Ce0.1Mn1.6	0.1	1.6	2
Ce0.1Mn2.0	0.1	2.0	2

型。为了消除样品中的残余热变应力,接着在 500 °C 的马弗炉中保温 4 h,然后随炉冷却到室温。最后,将所得样品切割并抛光,制成 15 mm × 20 mm × 3 mm 尺寸的玻璃样品,用于性能测试。

2.2 样品表征

使用紫外/可见/近红外分光光度计 (Lambda950, PerkinElmer, Waltham, USA) 测试紫外/可见透射和吸收光谱。光致发光的发射光谱、激发光谱和荧光衰减寿命通过配备有 450 W 氙灯和微秒闪光灯 (μ F900) 的稳态/瞬态荧光光谱仪 (FLS920, Edinburgh, Edinburgh, UK) 记录。颜色变化通过 CIE 坐标图观察。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 Ce^{3+}/Mn^{2+} 共掺氟硅酸盐玻璃透射和吸收光谱

图 1 为未掺杂、 Ce^{3+} 单掺、 Mn^{2+} 单掺和 Ce^{3+}/Mn^{2+} 共掺氟硅酸盐玻璃的透射和吸收光谱。可以观察到,未掺杂和 Ce^{3+} 单掺氟硅酸盐玻璃在可见光区域具有较高的透射率 ($\sim 88\%$); Mn^{2+} 单掺和 Ce^{3+}/Mn^{2+} 共掺氟硅酸盐玻璃在 500 ~ 800 nm 也显现出较高的透射率 ($\sim 88\%$),表明 Mn 元素主要以 Mn^{2+} 的形式存在而不是 Mn^{3+} 及其他形式存在^[18]。其中, Mn^{2+} 单掺氟硅酸盐玻璃有两个吸收峰,位于 350 nm 和 420 nm,分别对应 Mn^{2+} 的 ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ 跃迁和 ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4A_1({}^4G)$ 跃迁。而 Ce^{3+}/Mn^{2+} 共掺氟硅酸盐玻璃在 420 nm 处存在一个吸收峰。相比未掺杂和 Mn^{2+} 单掺氟

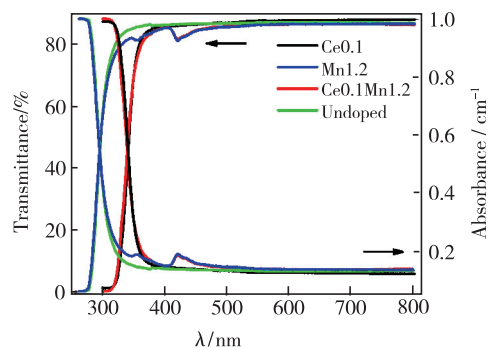


图 1 未掺杂、 Ce^{3+} 单掺、 Mn^{2+} 单掺和 Ce^{3+}/Mn^{2+} 共掺氟硅酸盐玻璃透射和吸收光谱 (样品厚度 3 mm)。

Fig. 1 Undoped, Ce^{3+} single-doped, Mn^{2+} single-doped and Ce^{3+}/Mn^{2+} co-doped fluorosilicate glass (sample thickness 3 mm).

硅酸盐玻璃, Ce^{3+} 单掺和 Ce^{3+}/Mn^{2+} 共掺氟硅酸盐玻璃的紫外截止波长红移至 320 nm,主要原因是 Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 电子跃迁^[19]。

3.2 Ce^{3+}/Mn^{2+} 共掺氟硅酸盐玻璃激发和发射光谱

图 2(a) 是掺 0.1% Ce^{3+} 氟硅酸盐玻璃的激发和发射光谱。监测波长为 420 nm 时, Ce^{3+} 的激发峰位于 340 nm。 Ce^{3+} 在 420 nm 处的发射峰是由 415 nm 和 450 nm 的两个发射峰叠加而成。其原因在于 Ce^{3+} 的 $4f^1$ 基态在自旋轨道作用下分裂成两个能级 ${}^2F_{5/2}$ 和 ${}^2F_{7/2}$, Ce^{3+} 的激发态 5d 分别向这两个能级跃迁从而呈现出双峰形态^[20]。图 2(b) 是 1.2% Mn^{2+} 单掺氟硅酸盐玻璃的激发和发射光谱。监测波长为 620 nm 时, Mn^{2+} 位于 355, 420, 420 nm 的激发峰强度是 355 nm 的激发峰强度的二倍左右。在 420 nm 激发下, Mn^{2+} 呈现出两个发射峰, 峰值分别为 530 nm 和 625 nm。

图 2(c) 为 0.1% Ce^{3+} 单掺氟硅酸盐玻璃的发射光谱和 1.2% Mn^{2+} 单掺氟硅酸盐玻璃的激发光谱。 Ce^{3+} 的发射光谱和 Mn^{2+} 的激发光谱在 400 ~ 450 nm 范围内存在重叠, 表明 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 之间存在着能量传递过程^[16]。图 2(d) 为 0.1% Ce^{3+} 单掺、1.2% Mn^{2+} 单掺和 0.1% $Ce^{3+}/1.2\%$ Mn^{2+} 共掺的氟硅酸盐玻璃激发光谱, 涵盖了 320 ~ 480 nm 光谱范围。相比 1.2% Mn^{2+} 单掺的激发光谱, 0.1% $Ce^{3+}/1.2\%$ Mn^{2+} 共掺氟硅酸盐玻璃在 320 ~ 350 nm 范围内出现了一个峰值在 340 nm 的新激发峰, 该激发峰对应 Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁, 表明 Mn^{2+} 能够通过 Ce^{3+} 激发发光。可见, Ce^{3+}/Mn^{2+} 共掺玻璃中存在 Ce^{3+} 向 Mn^{2+} 的能量传递^[7]。

图 3(a) 表示不同 Mn^{2+} 浓度的 Ce^{3+}/Mn^{2+} 共掺氟硅酸盐玻璃的发射光谱。在 365 nm 激发下, 其发射带覆盖了 380 ~ 780 nm 的可见光区域。其中, Ce^{3+} 在 420 nm 处呈现出蓝色发射带。 Mn^{2+} 在 530 nm 处的绿色发射带和在 625 nm 处的红色发射带都对应于 ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ 的跃迁。此外, 随着 Mn^{2+} 浓度增加, 蓝色发射强度减弱, 红色发射带发光强度增强, 表明 Ce^{3+} 向 Mn^{2+} 的能量传递有效地提高了 Mn^{2+} 的发光强度。图 3(b) 表示不同 Mn^{2+} 浓度的 Ce^{3+}/Mn^{2+} 共掺在 420 nm 处的归一化发射光谱。随着 Mn^{2+} 浓度从 0.8% 增加到 2.0%, Mn^{2+} 的绿色发射带和红色发射带强

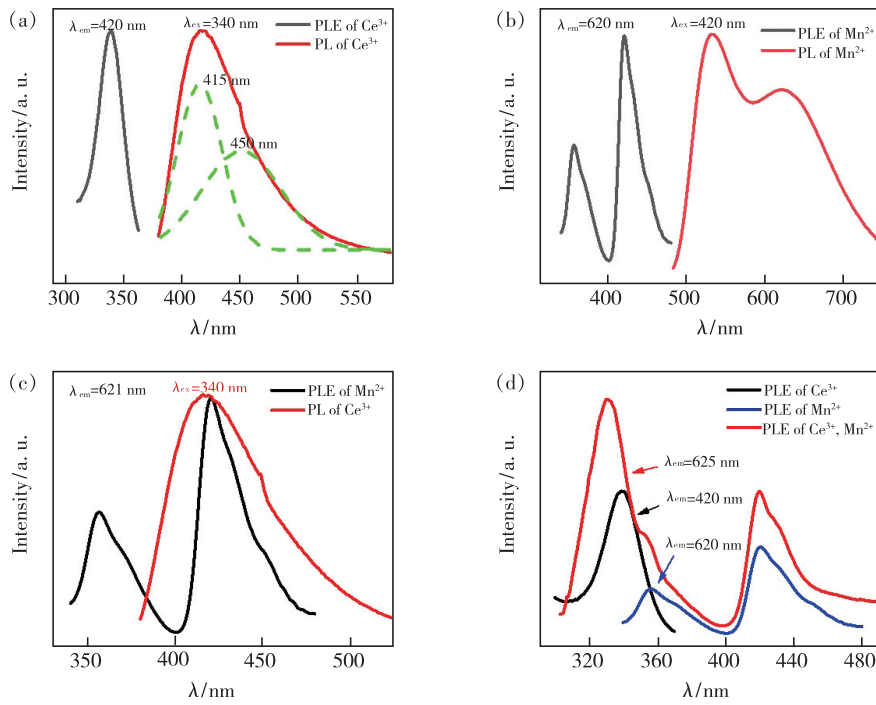


图 2 氟硅酸盐玻璃。(a) 掺 0.1% Ce³⁺ 的激发和发射光谱; (b) 掺 1.2% Mn²⁺ 的激发和发射光谱; (c) 掺 0.1% Ce³⁺ 的发射光谱和掺 1.2% Mn²⁺ 的激发光谱; (d) 掺 0.1% Ce³⁺、1.2% Mn²⁺ 和 0.1% Ce³⁺/1.2% Mn²⁺ 共掺的激发光谱。

Fig. 2 Fluorosilicate glass. (a) PLE and PL spectra doped with 0.1% Ce³⁺. (b) PLE and PL spectra doped with 1.2% Mn²⁺. (c) PL spectrum doped with 0.1% Ce³⁺ and PLE spectrum doped with 1.2% Mn²⁺. (d) PLE spectra doped with 0.1% Ce³⁺, 1.2% Mn²⁺ and co-doped with 0.1% Ce³⁺/1.2% Mn²⁺.

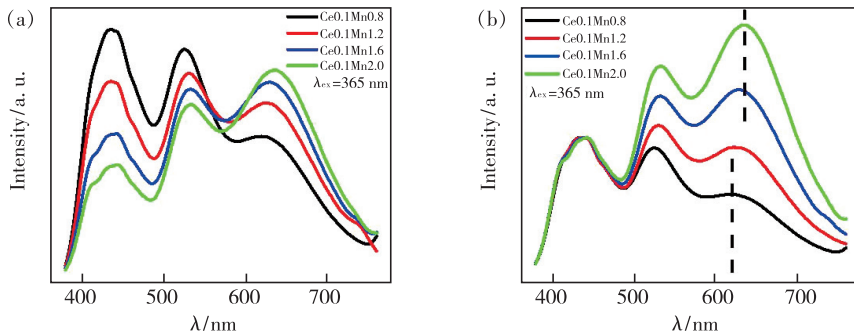


图 3 不同 Mn²⁺ 浓度下 Ce³⁺/Mn²⁺ 共掺氟硅酸盐玻璃。(a) 发射光谱; (b) 420 nm 处的归一化发射光谱(激发波长: 365 nm, 样品厚度: 3 mm)。

Fig. 3 Ce³⁺/Mn²⁺ co-doped fluorosilicate glass under different Mn²⁺ concentrations. (a) PL spectra. (b) Normalized PLE spectra at 420 nm (excitation: 365 nm, sample thickness 3 mm).

度增加, 并且红色发射峰从 620 nm 红移到 635 nm。原因是随着 Mn²⁺ 浓度增加, Mn²⁺ 之间的距离减小, Mn²⁺ 与 Mn²⁺ 周围配体场的相互作用增强, 使 Mn²⁺ 的激发态更接近其基态 d。大多数 Mn²⁺ 周围呈现出强场强, 八面体配位场的 Mn²⁺ 增多, 形成更长的宽带发射^[21-23]。

3.3 Ce³⁺/Mn²⁺ 共掺氟硅酸盐玻璃荧光寿命及机理

图 4 (a) 是 Ce³⁺ 单掺和不同 Mn²⁺ 浓度下

Ce³⁺/Mn²⁺ 共掺氟硅酸盐玻璃的荧光衰减曲线, 激发波长为 365 nm, 监测波长为 420 nm。由于 Ce³⁺ 在氟硅酸盐玻璃中的发光呈现出双指数衰减, 因此可以通过双指数方程很好地拟合荧光衰减曲线:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (1)$$

其中, $I(t)$ 是时间 t 时的发光强度, A_1 、 A_2 是拟合常数, τ_1 、 τ_2 表示指数成分的衰减时间^[24]。平均

衰减寿命可以通过以下公式计算：

$$\tau = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}, \quad (2)$$

通过拟合计算单掺 Ce^{3+} 和掺 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的氟硅酸盐玻璃中 Ce^{3+} 的寿命分别为 34.15, 29.88, 27.86, 26.68, 25.88 ns。可以看出 Ce^{3+} 的寿命随着 Mn^{2+} 浓度的增加而逐渐递减, 进一步表明 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 之间存在能量传递^[7]。能量传递效

率通过以下公式计算：

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (3)$$

其中, η_T 代表能量传递效率, τ 是共掺样品中敏化离子的寿命, τ_0 是单掺样品中敏化离子的本征寿命。随着 Mn^{2+} 浓度增加, Ce^{3+} 的寿命从 34.15 ns 减少到 25.88 ns, Ce^{3+} 向 Mn^{2+} 的能量传递效率逐渐增加, 从 12.5% 增加到 24.2%。

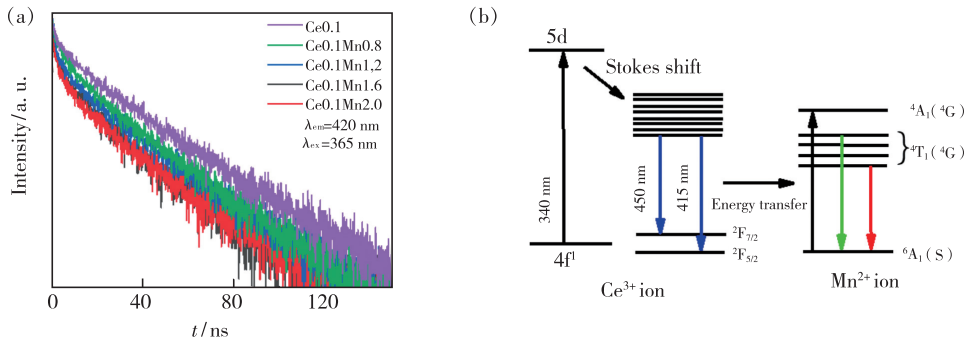


图 4 掺 Ce^{3+} 和 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共掺氟硅酸盐玻璃。(a) 荧光衰减曲线(监测波长:420 nm);(b) 简化能级图。

Fig. 4 Ce^{3+} doped and $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped fluorosilicate glass. (a) Fluorescence decay curve by monitoring at 621 nm. (b) Simplified energy level diagram.

图 4(b) 为 Ce^{3+} 对 Mn^{2+} 的能量传递过程的简化能级图。在 340 nm 激发下, Ce^{3+} 的电子从基态 $4f^1$ 激发到 $5d$ 态。经过斯托克斯偏移到了发射态能级, 一部分能量辐射跃迁返回 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 基态, 从而呈现出位于 415 nm 和 450 nm 的双峰发射。而另一部分能量传递给临近的 Mn^{2+} , 使 Mn^{2+} 由基态 $^6A_1(S)$ 受激跃迁至 $^4A_1(^4G)$, 经过斯托克斯偏移和能级劈裂后, 由 $^4T_1(^4G)$ 辐射跃迁回到基态 $^6A_1(S)$, 呈现出绿色和红色发射带^[25-26]。

3.4 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共掺氟硅酸盐玻璃的可调发射特性

Ce^{3+} 不仅是一种高效的敏化剂, 由于其在不同的紫外光激发下产生可调的蓝色发射, Ce^{3+} 还具有可调谐性。图 5(a) 是不同紫外光激发下的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共掺氟硅酸盐玻璃在 625 nm 处的归一化发射光谱。随着紫外激发波长变长, Ce^{3+} 的发光强度逐渐减弱。因此, 通过不同的紫外光激发, $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共掺氟硅酸盐玻璃可以实现从蓝

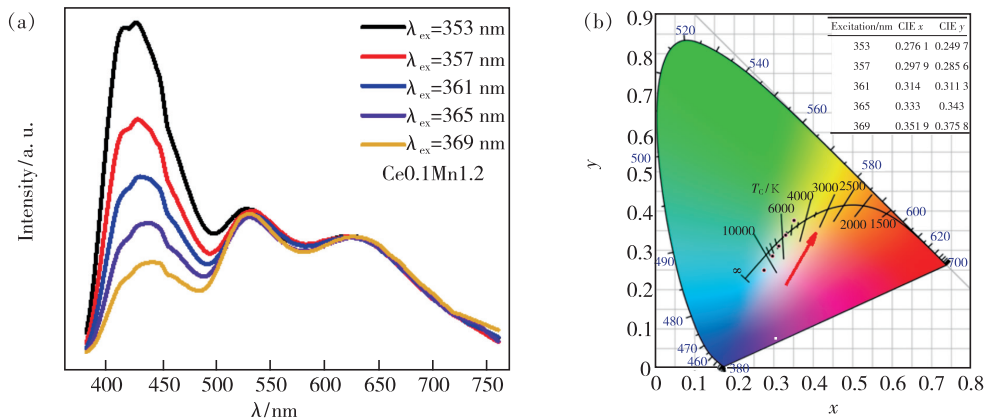


图 5 不同紫外激发波长下的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共掺氟硅酸盐玻璃。(a) 625 nm 处的归一化发射光谱;(b) CIE 坐标图。

Fig. 5 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped fluorosilicate glass under different ultraviolet excitation wavelengths. (a) Normalized emission spectra at 625 nm. (b) CIE coordinate diagram

光到红光区域的连续可调宽带发射。图 5(b) 为不同紫外光激发下的共掺 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氟硅酸盐玻璃的 CIE 坐标图。随着紫外激发波长变长, 色坐标逐渐从蓝色区域向黄色区域移动。插图为不同紫外激发下分别对应的 CIE 坐标。可以观察到, 当 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 的浓度分别为 0.1% 和 1.2% 时, 选择 365 nm 激发, 可获得白光发射, CIE 色坐标为 (0.333, 0.343)。

4 结 论

本文开发了一种具有 380 ~ 780 nm 宽光谱的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共掺氟硅酸盐玻璃, 并研究了其发光性

能。结果表明, 在 365 nm 激发下, 可以观察到 Ce^{3+} 对 Mn^{2+} 发光的敏化现象, $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 离子间存在着能量传递过程。通过调节 Mn^{2+} 浓度, Ce^{3+} 对 Mn^{2+} 能量传递效率从 12.5% 提升至 24.2%。此外, 通过精确控制 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 浓度 (0.1% Ce^{3+} 和 1.2% Mn^{2+}), 可以获得白光发射, CIE 坐标为 (0.333, 0.343)。因此, 共掺 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氟硅酸盐玻璃丰富了宽带光源的研究, 有望应用于光谱分析等领域。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210136>.

参 考 文 献:

- [1] MONDAL T, MONDAL S, BOSE S, *et al.* Pure white light emission from a rare earth-free intrinsic metal-organic framework and its application in a WLED [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(3): 614-621.
- [2] HUANG X Y, WANG S Y, LI B, *et al.* High-brightness and high-color purity red-emitting $\text{Ca}_3\text{Lu}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors with internal quantum efficiency close to unity for near-ultraviolet-based white-light-emitting diodes [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 43(6): 1307-1310.
- [3] DONG G Y, ZHAO J X, LI M D, *et al.* A novel red $\text{Y}_2\text{MoSiO}_8:\text{Eu}^{3+}$ phosphor with high thermal stability for white LEDs [J]. *Ceram. Int.*, 2019, 45(2): 2653-2656.
- [4] LIU X Y, GUO H, YE S, *et al.* Enhanced tunable color emission in transparent Ag/Mn^{2+} codoped zinc borate glasses for broad band light source [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(20): 5183-5191.
- [5] ZHAO M, XIA Z G, HUANG X X, *et al.* Li substituent tuning of LED phosphors with enhanced efficiency, tunable photoluminescence, and improved thermal stability [J]. *Sci. Adv.*, 2019, 5(1): eaav0363-1-7.
- [6] ZHU H M, LIN C C, LUO W Q, *et al.* Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 4312-1-10.
- [7] SI J Y, WANG L, LIU L H, *et al.* Structure, luminescence and energy transfer in Ce^{3+} and Mn^{2+} codoped γ -AlON phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(3): 733-742.
- [8] SHAO P T, WANG H Z, ZHANG Q H, *et al.* White light emission from Mn-doped ZnSe d-dots synthesized continuously in microfluidic reactors [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(44): 17972-17977.
- [9] YE S, XIAO F, PAN Y X, *et al.* Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties [J]. *Mater. Sci. Eng.: R: Rep.*, 2010, 71(1): 1-34.
- [10] LI K, WANG H, LIU X, *et al.* Mn^{2+} activated MgAlON transparent ceramic: a new green-emitting transparent ceramic phosphor for high-power white LED [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, 37(13): 4229-4233.
- [11] DONG Q, YANG F L, CUI J, *et al.* Enhanced narrow green emission and thermal stability in γ -AlON: Mn^{2+} , Mg^{2+} phosphor via charge compensation [J]. *Ceram. Int.*, 2019, 45(9): 11868-11875.
- [12] ZHU Y L, LIANG Y J, LIU S Q, *et al.* Narrow-band green-emitting $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Mn}^{2+}$ phosphors with superior thermal stability and wide color gamut for backlighting display applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(6): 1801419-1-9.
- [13] CUI M, WANG J D, SHANG M M, *et al.* Full visible light emission in Eu^{2+} , Mn^{2+} -doped $\text{Ca}_9\text{LiY}_{0.667}(\text{PO}_4)_7$ phosphors based on multiple crystal lattice substitution and energy transfer for warm white LEDs with high colour-rendering [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(12): 3644-3655.
- [14] ZHOU J, RONG X M, ZHANG P, *et al.* Manipulation of $\text{Bi}^{3+}/\text{In}^{3+}$ transmutation and Mn^{2+} -doping effect on the structure and optical properties of double perovskite $\text{Cs}_2\text{NaBi}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(8): 1801435-1-9.
- [15] ZHANG Q, ZHENG R L, WANG D X, *et al.* A single Mn^{2+} ions activated fluosilicate glass with continuously tunable

- broadband emission from 475 nm to 800 nm [J]. *J. Lumin.*, 2020,227:117532.
- [16] SONG K X,ZHANG J X,LIU Y F,*et al.* Red-emitting phosphor $\text{Ba}_9\text{Lu}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ with enhanced energy transfer via self-charge compensation [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015,119(43):24558-24563.
- [17] XU W J,ZHU G,ZHOU X F,*et al.* The structure, photoluminescence and influence of temperature on energy transfer in co-doped $\text{Ca}_9\text{La}(\text{GeO}_4)_{0.75}(\text{PO}_4)_6$ red-emission phosphors [J]. *Dalton Trans.*, 2015,44(19):9241-9250.
- [18] COSTA R O,FERREIRA S S,PEREIRA C A,*et al.* A new mixed-valence $\text{Mn}(\text{II})\text{Mn}(\text{III})$ compound with catalase and superoxide dismutase activities [J]. *Front. Chem.*, 2018,6:491-1-18.
- [19] 来飞,张约品,夏海平,等. Ce^{3+} 掺杂 Gd_2O_3 基闪烁玻璃的研究 [J]. 光学技术, 2009,35(5):766-770.
LAI F,ZHANG Y P,XIA H P,*et al.* The study of Ce^{3+} -doped Gd_2O_3 based scintillating glasses [J]. *Opt. Tech.*, 2009, 35(5):766-770. (in Chinese)
- [20] SUN J F,ZHAO Z G. Tunable luminescence of $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped BaSrBO_3F through energy transfer: potential single-component blue-green-emitting phosphors [J]. *Mater. Lett.*, 2016,165:63-66.
- [21] XU X Q,REN J,HUANG N,*et al.* Broadly tunable emission from Mn-doped zinc gallogermanate phosphors through composition modification [J]. *Opt. Mater. Express*, 2014,4(11):2433-2440.
- [22] LI Y M,QI S,LI P L,*et al.* Research progress of Mn doped phosphors [J]. *RSC Adv.*, 2017,7(61):38318-38334.
- [23] SHANG M M,LI C X,LIN J. How to produce white light in a single-phase host [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014,43(5):1372-1386.
- [24] ZHENG R L,DING J Y,ZHANG Q,*et al.* Dy^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramic for high efficiency ultraviolet excited single-phase white-emitting phosphor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019,102(6):3510-3516.
- [25] 张勇,吕景文,韩冰,等. Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂钇-钡-硅酸盐闪烁玻璃的发光性能 [J]. 发光学报, 2017,38(1):37-44.
ZHANG Y,LYU J W,HAN B,*et al.* Luminescence properties of Ce^{3+} and Tb^{3+} doped Gd-Ba-silicate scintillating glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017,38(1):37-44. (in Chinese)
- [26] ZHENG R L,ZHANG Q,YU K H,*et al.* Continuous tunable broadband emission of fluorophosphate glasses for single-component multi-chromatic phosphors [J]. *Opt. Lett.*, 2017,42(20):4099-4102.



陈畅 (1996 -), 男, 江苏宿迁人, 硕士, 2021 年于南京邮电大学获得硕士学位, 主要从事发光材料的制备和表征的研究。
E-mail: chenchang6991@163.com



韦玮 (1960 -), 女, 江苏南京人, 博士, 教授, 博士研究生导师, 1998 年于西安交通大学获得博士学位, 主要从事光电功能材料与器件的研究。
E-mail: weiwei@njupt.edu.cn