

## 单基质白光 LED 荧光粉研究进展

曹 逊, 曹翠翠, 孙光耀, 金平实

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

**摘 要:** 白光 LEDs(White Light-Emitting Diodes, WLEDs)作为一种新型的固体照明光源, 相对于已有光源(白炽灯、荧光灯等)具有发光效率高、响应速度快、寿命长等优势, 在照明和显示领域有着广阔的应用前景。目前获取 WLEDs 最常用的方法是蓝光 LED 芯片激发 YAG: Ce<sup>3+</sup> 黄光荧光粉以及紫外-近紫外芯片激发三基色荧光粉(RGB 混合荧光粉), 相比于以上两种方式, 单基质 WLEDs 荧光粉由于能克服传统 RGB 荧光粉颜色再吸收及配比调控的问题, 获得较高的流明效率及较高色彩还原性而受到越来越多的关注。目前关于单基质白光荧光的研究已有大量文献报道, 涉及多种材料体系, 按照发光原理的不同, 可以将其地简单分为单离子激发体系、多离子激发体系以及不依赖于稀土离子发光的其他体系等。本文综述了单基质 WLEDs 荧光粉的研究进展, 指出了其发展中存在的问题, 并对未来发展趋势作了展望。

**关 键 词:** WLEDs; 单基质; 白光荧光粉; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Recent Progress of Single-phase White Light-emitting Diodes Phosphors

CAO Xun, CAO Cui-Cui, SUN Guang-Yao, JIN Ping-Shi

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** As a new solid-state lighting source, the white light-emitting diodes (WLEDs) have a greatly promising application in the field of lighting and display. They have superior advantages of high luminous efficacy, fast response speed and long service life, *etc.* compared with the existing light sources (incandescent lamps, fluorescent lamps, *etc.*). At present the WLEDs are commonly fabricated by combination of a blue LED chip and YAG: Ce<sup>3+</sup> yellow-emitting phosphor, and combination of a ultraviolet-near ultraviolet excitation chip and red-green-blue (RGB) emitting color phosphors, compared with the above two phosphors, the single-phase phosphors containing white emission have the advantages of a higher luminous efficacy, color rendering. Meanwhile, the single-phase phosphors may effectively solve the reabsorption problem existing in RGB phosphors. There have been a large number of reports on the research of single-phase phosphors, involving a variety of material systems. According to the principle of luminescence, it can be simply divided into three groups: single ion doped system, multi-ion doped system and other systems which do not rely on rare earth ion to light. This paper reviews the research progress of single-matrix WLEDs phosphors, and points out the problems in their development, and forecasts the future development trend.

**Key words:** WLEDs; single phase; white light emitting phosphor; review

收稿日期: 2019-01-25; 收到修改稿日期: 2019-03-18

基金项目: 中科院青年创新促进会人才支持计划(2018288); 上海市浦江人才(18PJD051); 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室青年基金(SKL201703)

The Youth Innovation Promotion Association, Chinese Academy of Sciences (2018288); The Shanghai Pujiang Program (18PJD051); The Science Foundation for Youth Scholar of State Key Laboratory of High-Performance Ceramics and Superfine Microstructures (SKL201703)

作者简介: 曹 逊(1983-), 男, 副研究员. E-mail: cxun@mail.sic.ac.cn

白光 LEDs(White Light-Emitting Diodes, WLEDs)作为一种新型的固体照明器件,相较于其他光源具有:小型固体化、耐震动、不易损坏,节能、光效高,寿命长,无污染,瞬时启动、无频闪等优点,有望成为未来最重要的光源<sup>[1-2]</sup>。

目前,制备 WLEDs 的方法主要有两种:一种是由发射波长为 460 nm 的 InGaN 蓝光 LED 芯片和 YAG:Ce 荧光粉组成,芯片发射的蓝光激发荧光粉发射黄光,蓝光和黄光混合获得白光。该类型器件的缺点是红色发光成分不足,导致 WLEDs 的显色指数(CRI)较低,同时该类器件的发光颜色受驱动电压和荧光粉涂层厚度等工艺因素影响,控制难度高,导致白色发光性能不稳定。第二种方案是采用紫外-近紫外芯片激发三基色荧光粉(RGB 混合荧光粉)实现白光发射,可有效解决上述问题。由于人眼无法感知紫外-近紫外光,整个器件的发光颜色由荧光粉的发射光谱决定,因而具有宽带发射和显色指数(CRI)可调的特性<sup>[3]</sup>。然而,多种荧光粉混合会

造成颜色再吸收和配比调控难的问题,使 WLEDs 的流明效率和色彩还原性受到较大影响。

基于以上分析,研究者认为采用单基质白光荧光粉来实现白光发射优势明显。白光 LED 的发展图示见图 1<sup>[4-6]</sup>。相比于 InGaN 蓝光芯片/YAG:Ce 黄色荧光粉,使用单一基质白光荧光粉可实现更高的显色指数,更易调控的色温以及更接近于白光的色坐标,同时也解决了 RGB 混合荧光粉的再吸收问题<sup>[7]</sup>。因此,单基质白光荧光粉成为当前发光领域的研究热点,据文献报道,各种单基质白光荧光材料层出不穷,材料体系广泛,包括氟化物、铝酸盐类、硅酸盐类、磷酸盐类、卤代磷酸酯、钒酸盐类、钼酸盐类、钨酸盐类、氮氧化物、硫氧化物、氮化物、硫化物等等<sup>[8-18]</sup>。近年来,出现许多新型的单基质白光荧光粉,如半导体纳米晶、钙钛矿、量子点、钒酸盐等,但报道中少有对单基质荧光体的系统总结。基于此,本文对单基质白光荧光粉进行总结,并指出目前存在的问题,展望其未来的发展趋势。

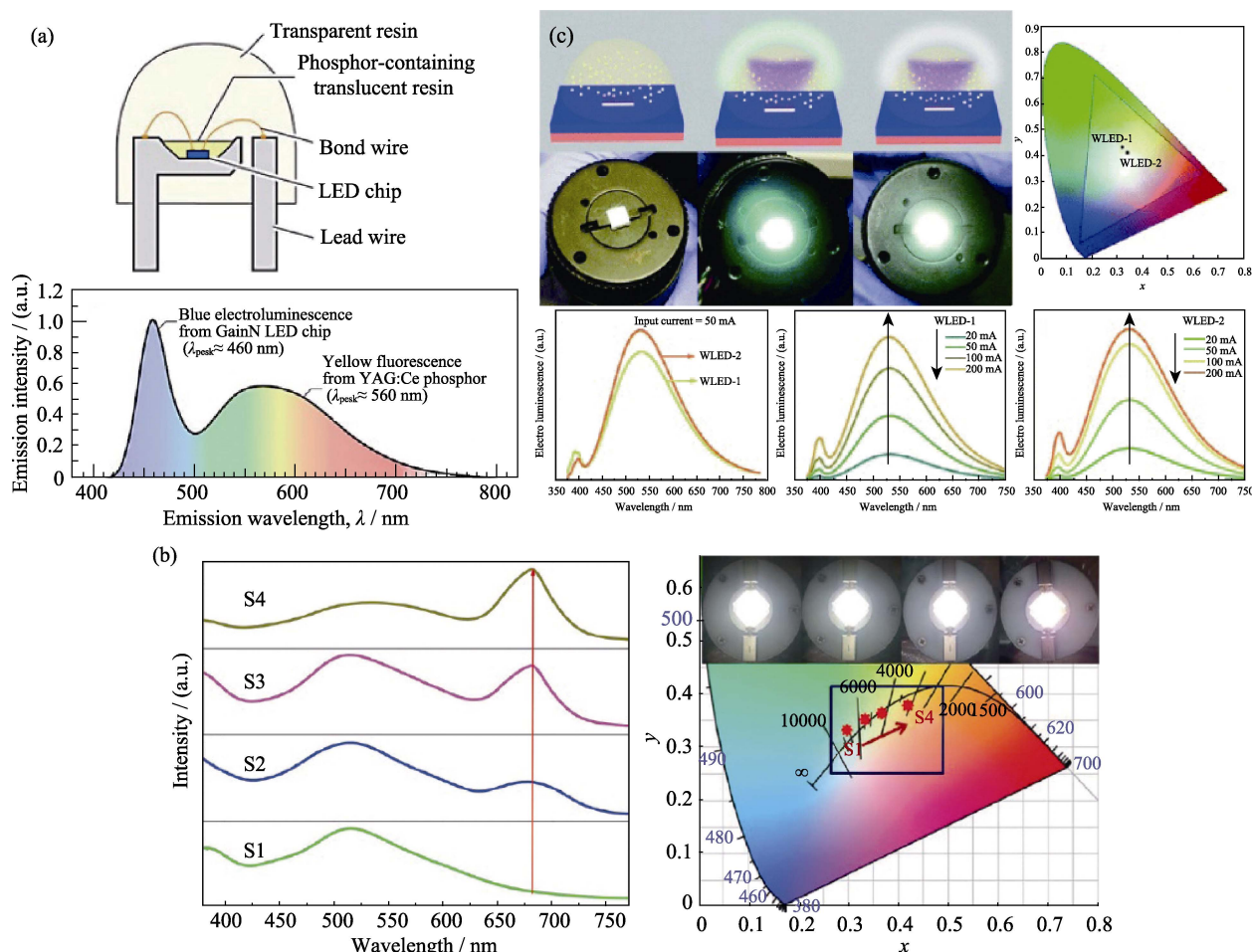


图 1 白光 LED 的发展

(a) InGaN 蓝光芯片/YAG:Ce 黄色荧光粉白光 LED; (b) RGB 混合荧光粉白光 LED; (c) 单基质白光 LED<sup>[4]</sup>

Fig. 1 Development of WLED

(a) blue light emitting InGaN chips/YAG:Ce yellow light emitting phosphor WLED; (b) WLED based on red-green-blue (RGB) emitting color phosphors; (c) WLED based on single-phase phosphor<sup>[4-6]</sup>

## 1 单离子掺杂体系

单离子掺杂荧光材料通常是由基体和激活剂构成, 激活剂的发光性能很大程度上受基体组成及性质的影响, 因此可通过改变基体的组成或者激活剂的添加浓度实现对荧光发射的调控。已有报道中, 单离子掺杂常用的离子为  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ 。

$\text{Eu}^{2+}$  一般是通过  $4f^6-5d^1 \rightarrow 4f^7$  的跃迁实现宽带发射。在众多适合于  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的基体中, 硅酸盐体系和磷酸盐体系表现出良好的性能, 可以为  $\text{Eu}^{2+}$  提供多种格位。 $\text{Eu}^{2+}$  与碱土金属离子半径相近, 很容易进入格位取代碱土金属离子。 $\text{Eu}^{2+}$  进入不同格位以后, 产生峰值位于不同区域的宽带发射。通过改变基质组成, 可以调节发射峰的位置进而获得白光发射<sup>[19-22]</sup>。

Kwon 等<sup>[22]</sup>通过传统的固相反应法制备出  $\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉并研究了其光学特性。图 2 显示了不同烧结温度以及不同  $\text{Eu}^{2+}$  浓度下的发射光谱,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:2x\text{Eu}^{2+}$  在 510 nm 处出现发射峰, 这是

$\text{Eu}^{2+}4f^6-5d^1 \rightarrow 4f^7$  的跃迁所产生的, 且在 1200 °C,  $2x=0.005$  时强度最高。将此荧光粉与 400 nm GaN LED 芯片进行封装, 测得显色指数高达 95, 相关色温 5370 K, 如图 3 所示, 适于作为白光 LED 光源。

总体而言, 利用  $\text{Eu}^{2+}$  单离子掺杂可以实现白光发射, 但是  $\text{Eu}^{2+}$  的荧光发射峰多集中于蓝光和黄光(黄绿光)区域, 使获得的白光中红色成分较少, 导致显色指数不高, 因此, 为了改善  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂荧光材料的白光发光性能, 提高显色指数, 应增强材料的红光发射强度<sup>[11]</sup>。

$\text{Eu}^{3+}$  是一种常见的红色发光激活剂, 但是当  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度和主晶格的声子能量足够低时,  $^5\text{D}_0$  轨道产生的红光与  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_2$ ,  $^5\text{D}_3$  轨道产生的绿光和蓝光混合可得到白光。Annadurai 等<sup>[23]</sup>通过传统的高温固相反应法合成出  $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉, 研究表明该荧光粉可以在 393 nm 处激发, 与近紫外 LED 芯片匹配良好, 并且在 593 nm 处显示出强烈的橙红色发射峰, 对应于  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  磁偶极子过渡, 如图 4 所示, 掺杂不同浓度的  $\text{Eu}^{3+}$ , 其发光强度有所不同。

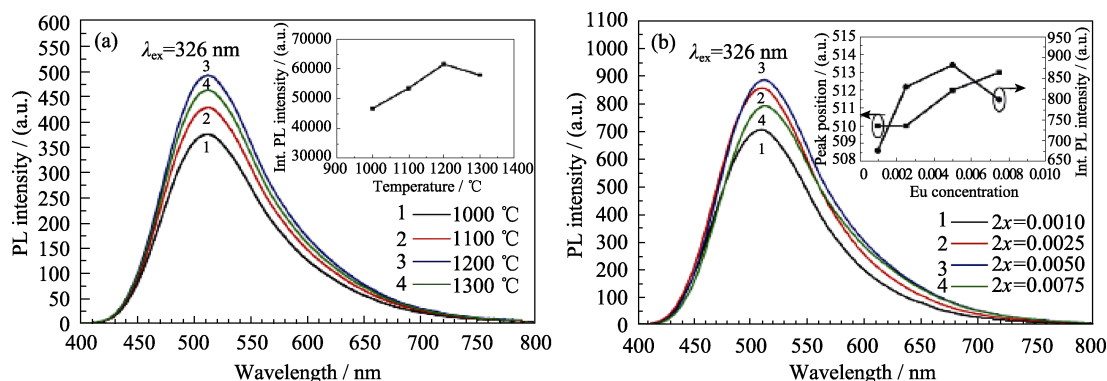


图 2 不同烧结温度(a)和不同  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度下(b)的  $\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  发射光谱图<sup>[22]</sup>

Fig. 2 PL spectra of  $\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphors sintered at different temperatures (a) and fabricated with different  $\text{Eu}^{2+}$  concentrations (b)<sup>[22]</sup>

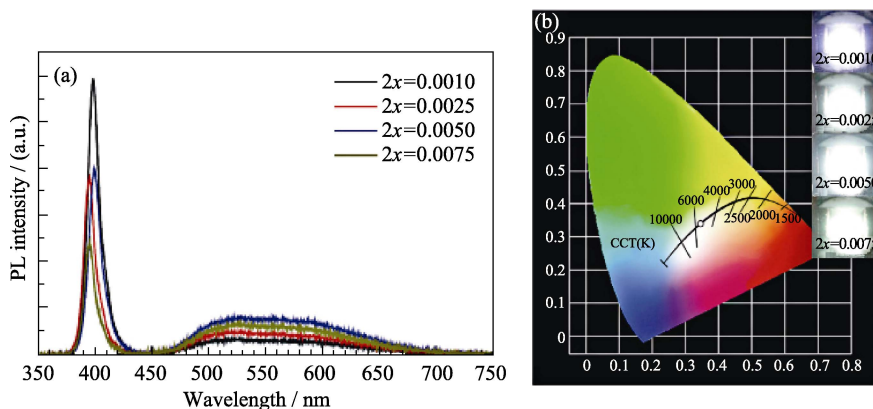


图 3 400 nm GaN 芯片与  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:2x\text{Eu}^{2+}$  组装成 LED 后的发射光谱(a)和 CIE 色度图(b), 及其白光 LED 照片(插图)<sup>[22]</sup>

Fig. 3 EL spectra (a) of the white LED fabricated by using phosphors and 400 nm GaN-based LED chips, CIE (x, y) chromaticity diagram (b) with insets showing digital images of the fabricated white LED<sup>[22]</sup>

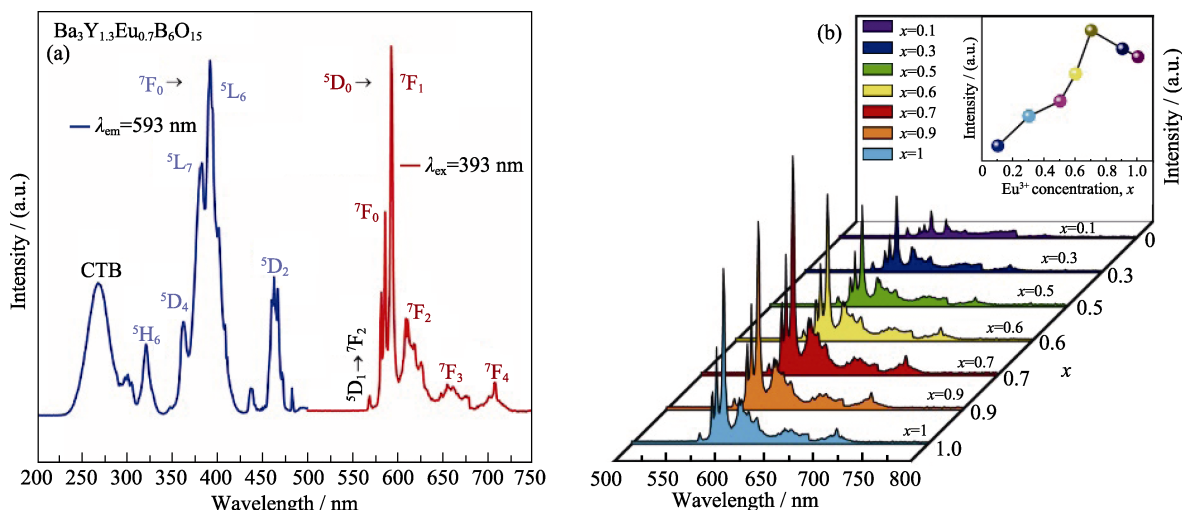


图 4 (a)合成的  $\text{Ba}_3\text{Y}_{1.3}\text{Eu}_{0.7}\text{B}_6\text{O}_{15}$  荧光体( $\lambda_{\text{em}}=593\text{ nm}$  和  $\lambda_{\text{ex}}=393\text{ nm}$ )在室温下的 PLE 和 PL 光谱, (b) $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_6\text{O}_{15}$  ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.9$  和  $1.0$ ) 荧光粉的 PL 光谱, 及其 PL 强度( $593\text{ nm}$ )随  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的变化(插图)<sup>[23]</sup>  
Fig. 4 (a) PLE and PL spectra of as-synthesized  $\text{Ba}_3\text{Y}_{1.3}\text{Eu}_{0.7}\text{B}_6\text{O}_{15}$  phosphors ( $\lambda_{\text{em}}=593\text{ nm}$  and  $\lambda_{\text{ex}}=393\text{ nm}$ ) at room temperature, (b) PL spectra of  $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_6\text{O}_{15}$  ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.9$  and  $1.0$ ) phosphors with the inset illustrating the variation of the PL intensity ( $593\text{ nm}$ ) on the concentration of  $\text{Eu}^{3+}$ <sup>[23]</sup>

$\text{Dy}^{3+}$  通常有两个发射峰, 一个在蓝光区域 ( $470\sim500\text{ nm}$ ), 一个在黄光区域 ( $560\sim600\text{ nm}$ ), 通过适当调节蓝光和黄光的比例可获得白光。Zhang 等<sup>[24]</sup> 通过高温固相反应法合成了  $\text{Dy}:\text{CaYAl}_3\text{O}_7$  荧光材料, 其发射光谱及色坐标如图 5 所示, 该荧光粉在  $477$  和  $574\text{ nm}$  处有两个强烈的发射峰, 这分别归因于  $\text{Dy}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  和  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  的跃迁。同时也发现黄光发射强度大于蓝光, 所以位于色坐标中的黄光区域。

$\text{CaYAl}_3\text{O}_7$  荧光粉中的能量转移过程可以通过图 6 中的能量转移图解释。当  $\text{Dy}^{3+}$  在  $350\text{ nm}$  处激发时,  $\text{Dy}^{3+}$  离子从基态  ${}^6\text{H}_{15/2}$  能级转移到激发态  ${}^6\text{P}_{7/2}$ 。在激发态之间发生非辐射(NR)跃迁过程, 这导致  ${}^6\text{P}_{7/2}$  水平的群体迅速弛豫至  ${}^4\text{F}_{9/2}$  能级, 然后通过过渡  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  产生  $477\text{ nm}$  蓝色发射, 并且可以通过  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  有效地获得  $574\text{ nm}$  黄色发射。

表 1 给出一些典型的  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  单离子掺杂白光荧光材料<sup>[25-30]</sup>。

## 2 多离子掺杂体系

如前所述, 蓝光或紫外光通过荧光粉后被转化成红绿蓝光或者蓝光和黄光, 不同光色的混合有望实现白光发射。一些稀土离子, 如  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  等, 可以发出各种不同颜色的光, 将这些稀土离子进行组合掺杂到单相基体材料中并控制其比例可以实现白光发射<sup>[11]</sup>, 即为多离子掺杂白光荧光体系。多离子掺杂体系中会出现能量传递, 其中一种离子作为敏化剂, 将激发能全部或部分传递给激活剂, 但只有当敏化剂和激活剂基态-激发态的能量差基本相等(共振条件), 并且两种体系之间存在合适的相互作用时, 才能发

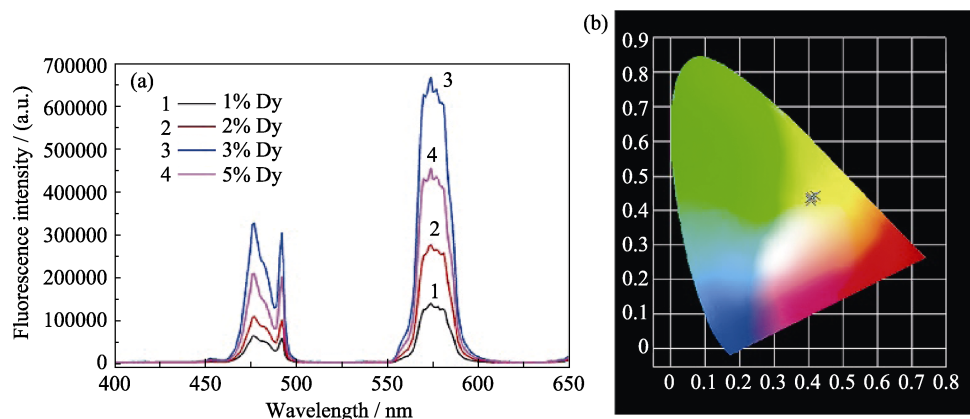


图 5 具有不同  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度的 CYAO 磷光体的发射光谱(a)和 CIE 色度图(b)<sup>[24]</sup>

Fig. 5 Emission spectra (a) and CIE chromaticity diagram (b) of CYAO phosphors with different  $\text{Dy}^{3+}$  doping concentrations<sup>[24]</sup>



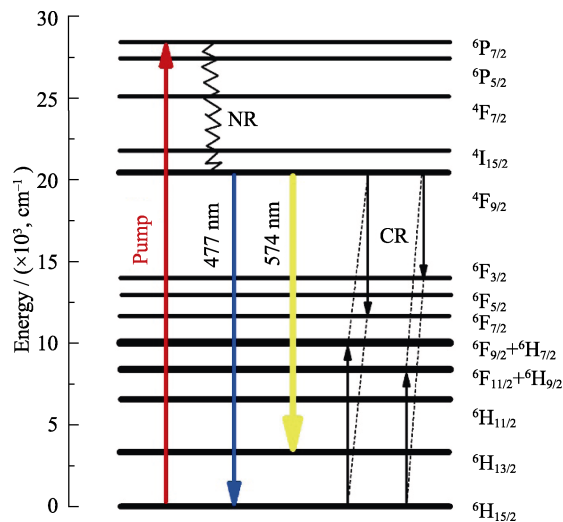


图 6 CaYAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 荧光粉的能量转移图<sup>[24]</sup>  
Fig. 6 Energy transfer diagram of CaYAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> phosphors<sup>[24]</sup>

生能量转移。这种相互作用可以是交换相互作用,也可以是电或磁多极相互作用<sup>[31-32]</sup>。基于能量传递机制的白光荧光材料近年来出现很多,比如Ce<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, Eu<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>等共掺杂。Lu 等<sup>[33]</sup>利用高温固相反应法合成出 Eu<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup>共掺杂 Ca<sub>10</sub>Na(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>(CNPO),在紫外光激发下,只掺杂 Eu<sup>2+</sup>的 CNPO 有两个较宽的发射峰,分别是 406 和 450 nm,如图 7 所示。和 Mn<sup>2+</sup>共掺杂时, Eu<sup>2+</sup>向 Mn<sup>2+</sup>的能量传递可以使 Mn<sup>2+</sup>的红光发射增强。Eu<sup>2+</sup>吸收近紫外光以后,从基态 4f<sup>7</sup>跃迁到激发态 4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>,然后非辐射弛豫到 4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>能级的最低处,再回到基态时产生 450 nm 发射峰,如图 8 所示。此外,处于 4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>状态的 Eu<sup>2+</sup>离子可以通过共振能量传递过程将吸收的部分能量传递给 4E 等水平的 Mn<sup>2+</sup>离子,然后,被激发的 Mn<sup>2+</sup>非辐射弛豫到 4T<sup>1</sup>(4G),再回到基态 6A<sup>1</sup>(6S),产生以 640 nm 为中心的红色发射峰。各种色光共混形成白光发射。表 2 给出了一些典型的多离子掺杂白光荧光材料。

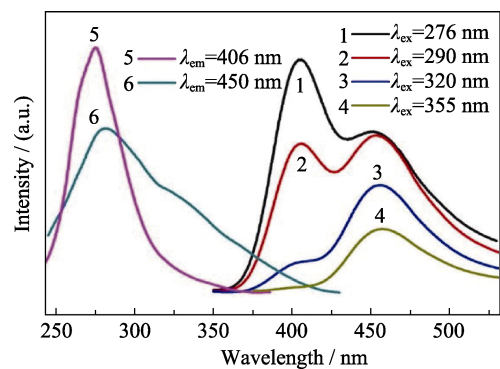


图 7 CNPO:0.01Eu<sup>2+</sup>的激发剂发射光谱<sup>[33]</sup>  
Fig. 7 Emission and excitation spectra of CNPO:0.01Eu<sup>2+</sup> phosphor<sup>[33]</sup>

### 3 非稀土离子单基质白光荧光体系

上述白光发射体系多是以稀土离子作为激发剂实现白光发射,近年来出现许多非稀土金属离子白光荧光体系,其中最具潜力的就是单基质白光荧光体系,下面对其进行简要介绍。

#### 3.1 半导体纳米晶白光荧光体系

半导体纳米晶是一类不含稀土元素的新型发光材料,具有发光可调、吸收系数大、吸收带宽、发光光谱宽、量子产率高,容易与封装材料复合等优点,在白光 LED 应用中有明显优势。其中一些已被证明能有效用于 WLEDs 的制造,比如 ZnCdS<sup>[44]</sup>、CdSe<sup>[45]</sup>、ZnCdSe<sup>[46]</sup>、CuInS<sup>[47]</sup>和 InP<sup>[48]</sup>等。

一些典型的单相纳米晶荧光粉,比如富含陷阱的 CdS 纳米晶,尺寸可控型 CdSe,洋葱结构 CdSe/ZnS/CdSe/ZnS,以及合金化的 Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se 纳米晶<sup>[49-54]</sup>等的发光是基于材料的表面结构,所以合成时重复性较差,使用时稳定性不足,不利于推广应用。还有一些单组份双发射纳米晶,例如 CdSe/ZnS/CdSe,可被蓝光或紫外光激发产生白光,

表 1 单离子掺杂单基质白光荧光材料总结  
Table 1 Summary of single activator ion doped systems for single-phase white-emitting phosphors

Phosphor	UV/nm	Emission	CIE(x, y)	Ref.
BaSrMg(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Eu <sup>2+</sup>	385	460 nm, 550 nm	(0.29, 0.35)	[25]
Sr <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> : Eu <sup>2+</sup>	375	470 nm, 570 nm	(0.32, 0.33)	[26]
LaOF: Eu <sup>3+</sup>	274	All the emissions from Eu <sup>3+</sup>	(0.29, 0.34)	[27]
NaYF <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup>	397	<sup>5</sup> D <sub>J</sub> - <sup>7</sup> F <sub>J</sub> (J, J'=0,1,2,3,4)	(0.29, 0.33)	[28]
CaIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup>	397	—	(0.32, 0.32)	[29]
BaY <sub>2</sub> ZnO <sub>5</sub> : Dy <sup>3+</sup>	355/351	489 nm, 579 nm	(0.32, 0.39)	[30]

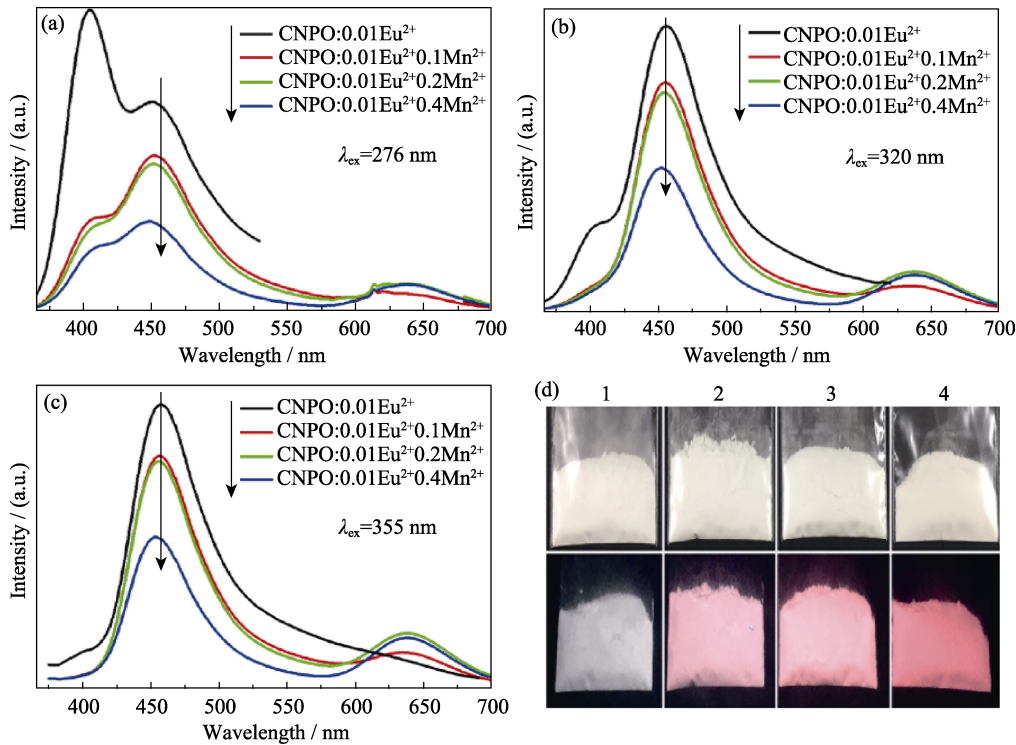


图 8 CNPO:0.01Eu<sup>2+</sup>, nMn<sup>2+</sup>(n = 0, 0.1, 0.2, 0.4) 的发射光谱, 激发波长分别为 276 (a), 320 (b)和 355 nm (c); (d) 365 nm 紫外灯照射下的荧光粉(下面一行)、日光下的荧光粉(上面一行)的照片, 其中的 1, 2, 3, 4 分别对应 n=0, 0.1, 0.2, 0.4<sup>[33]</sup>

Fig. 8 PL spectra of the CNPO:0.01Eu<sup>2+</sup>, nMn<sup>2+</sup>(n = 0, 0.1, 0.2, and 0.4) under the excitations at 276 (a), 320 (b), and 355 nm (c), respectively; The photos of the phosphors (d) excited by 365 nm UV lamp (bottom row), and photos obtained in daylight environment (upper row). The photos 1–4 correspond to n=0, 0.1, 0.2, and 0.4, respectively<sup>[33]</sup>

表 2 多离子掺杂单基质白光荧光材料

Table 2 Summary of representative multi-ion doped single-phased white-emitting phosphors

Representative examples	Excitation/nm	Emission	CIE(x,y)	Ref.
Ca <sub>9</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> : Eu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	380	Eu <sup>2+</sup> : blue-greenish emission band (peaking at 494 nm) + Mn <sup>2+</sup> : red emission band (peaking at 652 nm)	(0.326, 0.328)	[34]
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> : Eu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	354	Eu <sup>2+</sup> : a broad band centered at 425 nm + Mn <sup>2+</sup> : a broad band centered at 568 nm	(0.33, 0.31)	[35]
MgY <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>13</sub> : Ce <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	328	Ce <sup>3+</sup> : an asymmetric broad band peaking at 455 nm + Mn <sup>2+</sup> : orange-red emission band at 587 nm	(0.36, 0.26)	[36]
Ca <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> : Ce <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Y <sup>3+</sup>	450	Ce <sup>3+</sup> : a green emission band peaked at 505 nm + Mn <sup>2+</sup> : a yellow band at around 574 nm and a red band at around 680 nm	(0.30, 0.33)	[37]
Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Ce <sup>3+</sup> , Eu <sup>2+</sup>	354	Ce <sup>3+</sup> : an asymmetric blue emission + Eu <sup>2+</sup> : a broad band covering the blue-green to yellow region	–	[38]
Sr <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub> : Ce <sup>3+</sup> , Eu <sup>2+</sup>	351	Ce <sup>3+</sup> : a broad asymmetric blue emission band centering at 434 nm + Eu <sup>2+</sup> : a broad yellow orange emission band centering at 574 nm	(0.31, 0.24)	[39]
Ca <sub>4</sub> Y <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O: Ce <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>	352	Ce <sup>3+</sup> : a blue band centered at 421 nm + Tb <sup>3+</sup> : characteristic emission lines ranging from 470 to 650 nm with yellow-greenish emission	(0.278, 0.353)	[40]
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> : Ce <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>	352	Ce <sup>3+</sup> : a blue band centered at 419 nm + Tb <sup>3+</sup> : characteristic emission lines ranging from 470 to 650 nm with yellow-greenish emission	(0.316, 0.336)	[41]
Sr <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> : Ce <sup>3+</sup> , Dy <sup>3+</sup>	335	Ce <sup>3+</sup> : a blue emission band at 408 nm + Dy <sup>3+</sup> : the emission bands at 491 nm and 573 nm	–	[42]
12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Ce <sup>3+</sup> , Dy <sup>3+</sup>	362	Ce <sup>3+</sup> : a broad band centered at 430 nm + Dy <sup>3+</sup> : two narrow bands centered at 476 nm and 576 nm	(0.324, 0.323)	[43]

但是这类材料的发射峰只可在很小的范围内调节。目前广受关注的纳米晶白光荧光材料多为纳米晶基

质中引入过渡金属的荧光体系, 例如 Liu等<sup>[54]</sup>报道了一种 Mn:CuInS<sub>2</sub>/ZnS 核壳结构的纳米晶材料, 发

射峰在 542~648 nm 间可调; Ding 等<sup>[55]</sup>也报道了一种 CuInS<sub>2</sub>/Mn: ZnS 纳米晶材料, 由于 ZnS 外壳的钝化, 实现了高的量子转化效率。然而在这些研究中, 只有一个基于 Mn<sup>2+</sup>激发而产生的窄发射峰, 而没有 Zn-Cu-In-S 的带边发射峰, 无法有效用于 WLED 起到颜色转换作用。Zhang 等<sup>[56]</sup>又制备出一种基于 III-V 元素的纳米晶材料 InP, 被证明是一种有效的颜色转换材料, 但是这种纳米晶荧光粉原料昂贵, 且合成过程较为复杂。

2015 年 Peng 等<sup>[57]</sup>通过简单的非注入法合成出单相双激发的 Mn<sup>2+</sup>掺杂 Zn-Cu-In-S 纳米晶材料。该材料在 460 nm 蓝光激发下呈双峰特征, 量子效率达 46%, 其发射光谱见图 9。图中, 460 nm 的峰来自 LED 芯片发射的蓝光, 530 nm 的峰源自 Zn-Cu-In-S 四元体系的带边发射, 610 nm 的峰源自掺杂的 Mn<sup>2+</sup>。用该材料与 460 nm 芯片组装成 LED 以后, 正向驱动电流为 40 mA 时, 显色指数达到 90, 色坐标为(0.334, 0.321), 相关色温为 5680 K, 并且 LED 器件稳定性良好, 具有用于 WLEDs 的潜力。

3.2 钒酸盐白光荧光体系

1957 年首次报道了宽带发射的白光荧光粉碱金属偏钒酸盐 AVO<sub>3</sub>(A=K, Ru, Cs), 其发射光波长在 380~800 nm 的可见光范围内, 色坐标接近于白光。和其他稀土离子掺杂型荧光粉相比, 偏钒酸盐荧光粉优势明显: 绿色环保、发光效率高、发光性能优异和制备温度低等。AVO<sub>3</sub> 属于正交辉石结构, 如图 10 所示, AVO<sub>3</sub> 的 VO<sub>4</sub> 四面体并不是孤立的, 而是由两个角上的氧原子共顶彼此连接成一维长链, 一维的 VO<sub>4</sub> 链呈二维平面排列, VO<sub>4</sub> 层和 A 阳离子层沿着 *a* 轴交替堆叠。AVO<sub>3</sub> 具有 250~390 nm 的宽吸收带, 并且在 292 和 347 nm 处出现吸收峰。发射

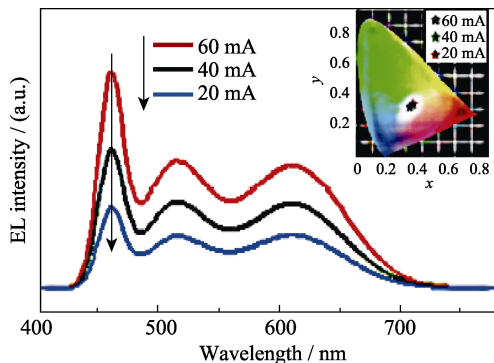


图 9 不同电流下单相双激发的 Mn<sup>2+</sup>掺杂 Zn-Cu-In-S 纳米晶材料的发光光谱图<sup>[57]</sup>  
Fig. 9 Electroluminescence spectra of the WLED operated under various currents of 20 to 60 mA. Inset: the variation in CIE chromaticity coordinates of the WLED under various currents<sup>[57]</sup>

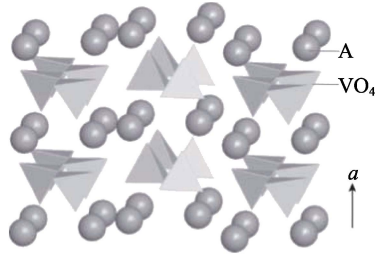


图 10 AVO<sub>3</sub> 结构示意图<sup>[58]</sup>  
Fig. 10 Schematic crystal structure of AVO<sub>3</sub><sup>[58]</sup>

波长在 380~800 nm 之间, 525 nm 处的发射峰是由 514 和 600 nm 的双峰组成, 钒酸盐荧光粉的发光是由电子跃迁所致。V<sup>5+</sup> 的 Td 轨道用 <sup>1</sup>A<sub>1</sub> 表示, 激发态用 <sup>1</sup>T<sub>1</sub>、<sup>1</sup>T<sub>2</sub>、<sup>3</sup>T<sub>1</sub> 和 <sup>3</sup>T<sub>2</sub> 表示, 其吸收光谱的两个吸收峰归因于从基态到 <sup>1</sup>T<sub>1</sub>、<sup>1</sup>T<sub>2</sub> 的跃迁, 而发射峰归因于 <sup>3</sup>T<sub>2</sub> 到 <sup>1</sup>A<sub>1</sub>、<sup>3</sup>T<sub>1</sub> 到 <sup>1</sup>A<sub>1</sub> 的跃迁<sup>[58]</sup>。

2008 年 Nakajima 等<sup>[59]</sup>采用真空紫外辐照法在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)柔性基板上制备偏钒酸铷薄膜(RbVO<sub>3</sub>), 并成功制得了白光 LED 器件。经测定, RbVO<sub>3</sub> 和 CsVO<sub>3</sub> 的内量子效率分别达到了 79%和 87%。室温下直接在 PET 衬底上合成荧光粉, 提供了一种能用于大面积及柔性发光器件的新方法。

2009 年该团队利用传统的高温固相反应法制备了 AVO<sub>3</sub>(A=K,Ru,Cs)和 M<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(M=Mg,Zn)的系列白光荧光粉, 并对其发光性能进行了探究和总结<sup>[60]</sup>, 结果见表 3。

2015 年, Nakajima 团队又发现了一种新的 CsVO<sub>3</sub> 合成方法—水辅助固相反应, 获得了表面平整、粒径 4.3 μm 的 CsVO<sub>3</sub> 多晶。在 345 nm 紫外光激发下, 内量子效率最高达到 95.8%, 四个样品的平均值为 92.3%, 远高于传统的固相反应法制得的 CsVO<sub>3</sub><sup>[61]</sup>。

为解决 CsVO<sub>3</sub> 粉体的团聚现象, 李洁等<sup>[62]</sup>采用超声偶联—原位分散聚合法制备了 CsVO<sub>3</sub>/P(S-MMA) 复合荧光微球, 并将其旋涂成膜。研究发现, 复合后 CsVO<sub>3</sub> 的发光特性并没有发生改变, 粉体的团聚现象得到了改善, 扩展了 CsVO<sub>3</sub> 在柔性发光与显示器件中的应用。

表 3 AVO <sub>3</sub> (A=K, Ru, Cs)和 M <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (M=Mg, Zn)的光学性质 <sup>[60]</sup>					
Table 3 Luminescence property of AVO <sub>3</sub> (A=K, Ru, Cs) and M <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (M=Mg, Zn) <sup>[60]</sup>					
Sample	KVO <sub>3</sub>	RbVO <sub>3</sub>	CsVO <sub>3</sub>	Mg <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Zn <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
$\eta/\%$	4	79	87	6	52
CIE( <i>x</i> , <i>y</i> )	0.362, 0.453	0.316, 0.424	0.306, 0.418	0.449, 0.475	0.432, 0.478
CCT/K	4859	5993	6334	3318	3583



本课题组对于  $\text{AVO}_3$  荧光体系也做了探索与研究, 2017 年 Sun 等<sup>[63]</sup>通过甲醇参与的固相反应法制备出四种不同的  $\text{AVO}_3$  荧光粉: 白色  $\text{CsVO}_3[\text{CsVO}_3(\text{W})]$ 、黄色  $\text{CsVO}_3[\text{CsVO}_3(\text{Y})]$ 、白色  $\text{RbVO}_3[\text{RbVO}_3(\text{W})]$ 和红色  $\text{RbVO}_3[\text{RbVO}_3(\text{R})]$ 。其中黄色  $\text{CsVO}_3$  及红色  $\text{RbVO}_3$  是首次制备成功, 研究发现荧光粉的不同颜色及性能上的差异是由表面缺陷造成的。四种荧光粉都可以实现宽带吸收及宽带发射, 且 CIE 坐标接近白光区域, 表现出良好的光学性能。其具体参数见表 4。

表 4 不同  $\text{AVO}_3$  荧光粉的光学性能<sup>[63]</sup>  
Table 4 Optical property of heterogeneous  $\text{AVO}_3$ <sup>[63]</sup>

$\text{AVO}_3$ phase	PLE peak/nm	PL peak/nm	FWHM/nm	CIE(x, y)	CCT/K
$\text{CsVO}_3(\text{W})$	356	487	151	(0.2421, 0.3283)	12050
$\text{CsVO}_3(\text{Y})$	342	503	138	(0.2671, 0.3855)	8444
$\text{RbVO}_3(\text{W})$	357	491	149	(0.2462, 0.3379)	11152
$\text{RbVO}_3(\text{R})$	342	510	149	(0.2797, 0.3960)	7700

作为白光荧学材料科的研究, 还包括钒酸盐体系 ( $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{NaCaVO}_4$ ,  $\text{BiMgVO}_5$ )。Chen 等<sup>[64]</sup>报道了不含稀土离子的  $\text{Ca}_2\text{NaZn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  以及  $\text{Eu}^{3+}$ 和  $\text{Sm}^{3+}$ 掺杂的  $\text{Ca}_2\text{NaZn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  荧光粉。发现在 365 nm 光激发下,  $\text{Ca}_2\text{NaZn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  具有覆盖 400~700 nm 的宽带发射, 发射峰在 497 nm 处,  $\text{Eu}^{3+}$ 和  $\text{Sm}^{3+}$ 掺杂的  $\text{Ca}_2\text{NaZn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  发射峰也在 497 nm 附近, 由于  $\text{VO}_4$  四面体和稀土离子之间的能量传递, 可以通过控制掺杂稀土离子的浓度调控荧光粉的色坐标。

3.3 钙钛矿白光荧光体系

过去十年中, 卤化铅钙钛矿由于其可调的光学带隙、优越的光吸收和电子传输性能, 在光电领域广受关注, 除光电性能以外, 卤化铅钙钛矿还表现出很高的光致发光量子效率, 这使其成为新型 LED 的潜在候选材料。Li 等<sup>[65]</sup>在室温下合成出  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )无机钙钛矿量子点(IPQDs), 其荧光量子效率最高可达 95%, 然而, 发射光谱半高宽很窄(如图 11 所示), 紫外光或蓝光激发下发出红光、蓝光或绿光, 无法实现单一基质白光发射, 报道中的白光发射是通过不同体系的组合实现的。

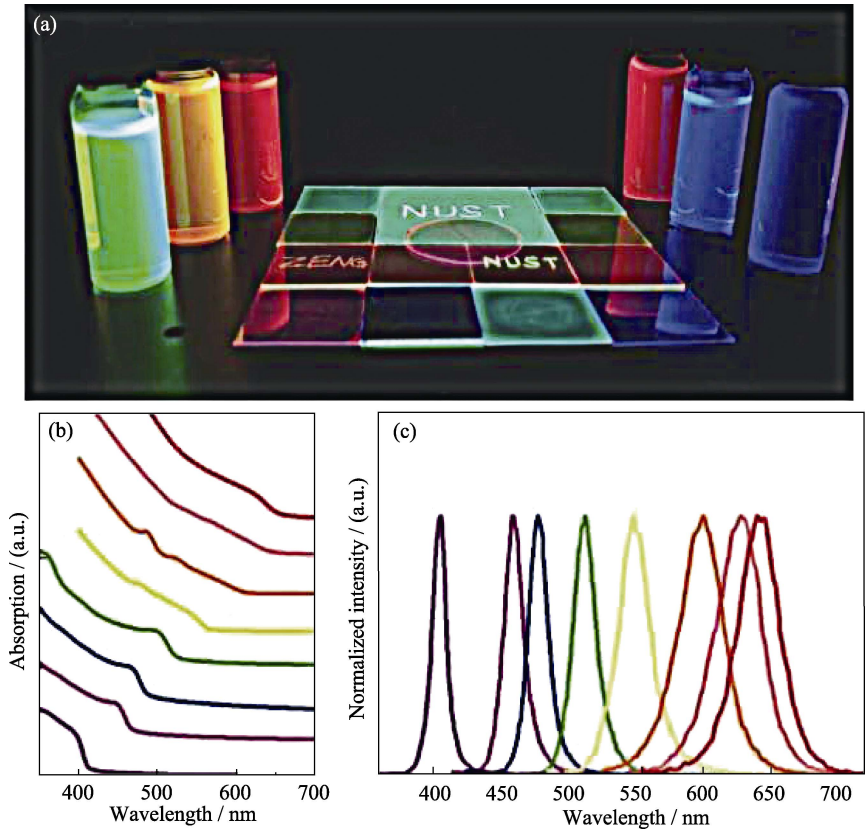


图 11 (a)365 nm 紫外光激发下的  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )无机钙钛矿量子点溶液及薄膜样品, (b)吸收曲线, (c)不同组分的发射光谱<sup>[65]</sup>  
Fig. 11 Controllable photoluminescence  
(a) Optical images of solution and film samples with different bandgaps under a 365 nm UV lamp; (b) Optical absorption; (c) Photoluminescence spectra of IPQDs with different composition<sup>[65]</sup>



基于绿色环保的考虑, 开发一种无铅钙钛矿是实现绿色照明的手段之一。Luo 等<sup>[66]</sup>发现非铅双钙钛矿( $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ )荧光体系, 其荧光为白光, 覆盖 400~800 nm 整个可见波段, 体现出基于其软晶格导致的自限域激子激发发光特性, 并且通过引入钠离子合金化以及掺杂痕量 Bi 制备出  $\text{Cs}_2(\text{NaAg})\text{InCl}_6:\text{Bi}^{3+}$ , 进而获得了最高发光效率达到 86% 的单基质白光荧光粉。在 380~410 nm 近紫外光激发下, 色坐标为 (0.396, 0.448), 色温 4054 K, 基本满足室内照明的需求。报道中, 该荧光粉在 150 °C 热板上连续发光 1000 h, 发光强度几乎无衰减; 在无封装条件下, 紫外激发连续发光 1000 h 发光强度也几乎无衰减, 显示出良好的稳定性。

对于钙钛矿关注比较多的是稳定性问题, 董等<sup>[67]</sup>采用全固态反应, 通过对球磨参数以及反应物配比等多种条件的调控研究, 实现了在空气中可稳

定放置 60 d 以上的  $\text{BN}/\text{CsPbX}_3$  复合纳米晶荧光粉, 其发光中心波长可覆盖 417~680 nm 的范围, 发光峰半高宽为 23~47 nm, 展示出极高的色纯度。在出色的发光性能的基础上, 进一步将其直接应用于白光 LED 照明, 获得了出色、稳定的发光性能。在空气中放置 1 m 后, 其亮度衰减仅为 0.7%, 且连续工作 2 h 后, 衰减程度小于 4%, 展现出优异的工作稳定性。

4 总结与展望

综上所述, 单基质白光荧光体系相比于传统白光荧光材料有许多优势: 避免了荧光粉间的颜色再吸收以及配比调控导致的批次不均匀性, 提高了显色指数和发光效率。各种类型的单基质白光荧光粉显示出不同的特性, 各有优缺点。现对其优缺点进行简单总结见表 5。

表 5 各类单基质白光荧光粉的优缺点  
Table 5 Advantages and disadvantages of single-phase WLEDs phosphors

Phosphors	Advantages	Disadvantages
Rare earth ion doped system	Single activator ion doped systems	High quantum conversion efficiency; wide emission spectrum range
	Multi-ions co-doping systems	Low color rendering index; high price; harmful to the environment
Rare earth ion free systems	Semiconductor nanocrystal	Large absorption coefficient; wide excitation and emission band; high quantum yield; easy to be combined with packaging materials
	Vanadate	Expensive raw materials; complex synthesis process; poor stability
	Perovskite	High luminous efficiency; low preparation temperature
		High color temperature; low intensity in red region
		Optical band gap adjustable; high quantum conversion efficiency
		Pollution from soluble heavy metal Pb

目前用于 WLEDs 的单基质荧光粉还存在较多问题, 性能方面, 各种类型的荧光粉其特性相差较大, 比如离子掺杂型荧光粉颜色易于调控, 但是发光强度和发光效率不高, 一些宽带发射荧光粉发光效率高, 但稳定性差等。寻找一种材料能满足各项要求: 较低的色温(<6000 K), 较高的显色指数( $\geq 85\%$ )以及高量子转化效率( $\geq 80\%$ ), 较好的稳定性<sup>[11]</sup>, 仍需研究者的不断探索; 成本较高, 由于部分原材料价格昂贵, 部分合成方法需要高温环境等因素, 许多单基质白光荧光体系产品成本高出传统照明光源很多倍; 一些性能良好的单基质白光荧光材料合成温度高, 物相复杂, 存在制备方面的问题, 批次稳定性有待提高; 目前对单基质白光荧光粉的研究多限于制备和表征, 对荧光粉封装后的发光特性的研究较少, 材料与器件的协作研究应受到更多关注。

因此, 单基质白光荧光材料还需在以下方面进

行更深入的研究: 发光性能方面, 提高量子转化效率及显色指数, 降低色温; 稳定性方面, 通过掺杂、包覆等材料技术, 提高材料在高温高湿等恶劣环境下的稳定性, 降低材料在蓝光、紫外光激发下的衰减; 制备方法方面, 探索常温或较低温度下的批量合成方法, 控制物相组成; 发光机理方面, 进一步深入研究, 用以指导材料性能的改善以及研发新型单基质荧光发光材料; 器件集成方面, 荧光粉与后续封装等荧光器件制备工艺匹配问题, 应受到关注。

参考文献:

[1] LIU X Y. Development perspective of LED and backlight. *Lamps & Lighting*, 2008, **12**(4): 14–17.

[2] KIM J S, JEON P E, CHOI J C, *et al.* Emission color variation of  $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  (M=Ba, Sr, Ca) phosphor for light-emitting diode. *Solid State Commun.* 2005, **133**(3): 187–190.

[3] KUO C H, SHEU J K, CHANG S J, *et al.* n-UV + blue/green/red

- white light emitting diode lamps. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**(4B): 2284–2287.
- [4] CHO J, PARK J H, KIM J K, *et al.* White light-emitting diodes history, progress, and future. *Laser Photonics. Rev.*, 2017, **11**(2): 1600147.
- [5] ZHONG J, CGEN D, CHEN X, *et al.* Efficient rare-earth free red-emitting  $\text{Ga}_2\text{YSbO}_6$ :  $\text{Mn}^{4+}$ , M (M= $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) phosphors for white light emitting diodes. *Dalton Transactions*, 2018, **47**: 6528–6537.
- [6] PAVITRA E, SEETA RAMA RAJU G, KRISHNA B, *et al.* Evolution of highly efficient rare-earth free  $\text{Cs}_{(1-x)}\text{Rb}_x\text{VO}_3$  phosphors as a single emitting component for NUV-based white LEDs. *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**(46): 12746–12757.
- [7] LIN C C, TANG Y S, HU S F, *et al.*  $\text{KBaPO}_4$ :Ln (Ln = Eu, Tb, Sm) phosphors for UV excitable white light-emitting diodes. *J. Lumin.*, 2009, **129**(12): 1682–1684.
- [8] LIN C C, LIU R S. Advances in phosphors for light-emitting diodes. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**(11): 1268–1277.
- [9] YE S, XIAO F, PAN X Y, *et al.* Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties. *Mater. Sci. Eng., R*, 2010, **71**(1): 1–34.
- [10] MUTHU S, SCHUUMANS F J P, PASHLEY M D. Red, green, and blue leds for white light illumination. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electronics*, 2002, **8**(2): 333–338.
- [11] CRAWFORD M H. LEDs for solid state lighting: performance challenges and recent advances. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electronics*, 2009, **15**(4): 1028–1040.
- [12] SHANG M M, LI C, LIN J. How to produce white light in a single-phase host? *Chem. Soc. Rev.* 2014, **43**(5): 1372–1386.
- [13] LI G G, TIAN Y, ZHAO Y, *et al.* Recent progress in luminescence tuning of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$ -activated phosphors for pc-WLEDs. *Chem. Soc. Rev.* 2015, **44**(23): 8688–8713.
- [14] XIA Z G, MEJERINK A.  $\text{Ce}^{3+}$ -doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**(1): 275–299.
- [15] KO M J, YOON H C, YOO H Y, *et al.* Highly efficient green Zn-Ag-In-S/Zn-In-S/Zns qds by a strong exothermic reaction for down-converted green and tripackage white LEDs. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**(4): 1602638.
- [16] CUI Y J, YUE Y F, QIAN G D, *et al.* Luminescent functional metal-organic frameworks. *Chem. Rev.*, 2012, **112**(2): 1126–1162.
- [17] HAIDER G, USMAN M, CHEN T P, *et al.* Electrically driven white light emission from intrinsic metal-organic framework. *ACS Nano*, 2016, **10**(9): 8366–8375.
- [18] PATHAK S, SAKAI N, RIVAROLA F W R, *et al.* Perovskite crystals for tunable white light emission. *Chem. Mater.*, 2015, **27**(23): 8066–8075.
- [19] HE H, SONG X F, FU R L, *et al.* Crystal structure and luminescence of  $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{SiO}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$  and its application in multi-phosphor converted white LEDs. *J. Alloys Compd.* 2010, **493**(1/2): 401–405.
- [20] WANG Z J, YANG Z P, GUO Q L, *et al.* Luminescence characteristics of  $\text{Eu}^{2+}$  activated  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  phosphors for white LEDs. *Chin. Phys. B*, 2009, **18**(5): 2068–2071.
- [21] KIM J S, PARK Y H, KIM S M, *et al.* Temperature-dependent emission spectra of  $\text{M}_2\text{SiO}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$  (M=Ca, Sr, Ba) phosphors for green and greenish white LEDs. *Solid State Commun.*, 2005, **133**(7): 445–448.
- [22] KWON B J, GANDHI S, WOO H J, *et al.* Optical properties of  $\text{CaSrSiO}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$  phosphors prepared by using a solid-state reaction method for white light-emitting diodes. *Journal of the Korean Physical Society*, 2015, **67**(3): 556–562.
- [23] ANNADURAI G, LI B, DERA Kumar B, *et al.* Synthesis, structural and photoluminescence properties of novel orange-red emitting  $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ : $\text{Eu}^{3+}$  phosphors. *Journal of Luminescence*, 2019, **208**: 75–81.
- [24] ZHANG W, SHEN H, HU X L, *et al.* Solid-state synthesis, structure and spectroscopic analysis of  $\text{Dy}:\text{CaYAl}_3\text{O}_7$  phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **781**: 255–260.
- [25] WU Z C, LIU J, HOU W G, *et al.* A new single-host white-light-emitting  $\text{BaSrMg}(\text{PO}_4)_2$ :  $\text{Eu}^{2+}$  phosphor for white-light-emitting diodes. *J. Alloys Compd.* 2010, **498**(2): 139–142.
- [26] KIM J S, JEON P E, PARK Y H, *et al.* White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(17): 3696.
- [27] SHANG M M, LI G G, KANG X J, *et al.*  $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals: hydrothermal synthesis, white and color-tuning emission properties. *Dalton Trans.*, 2012, **41**(18): 5571–5580.
- [28] LI C X, ZHANG C M, HOU Z Y, *et al.*  $\beta\text{-NaYF}_4$  and  $\beta\text{-NaYF}_4$ : $\text{Eu}^{3+}$  microstructures: morphology control and tunable luminescence properties. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(6): 2332–2339.
- [29] LIU X M, LI C X, QUAN Z W, *et al.* Tunable luminescence properties of  $\text{CaIn}_2\text{O}_4$ : $\text{Eu}^{3+}$  phosphors. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(44): 16601–16607.
- [30] LIANG C H, TEOH L G, LIU K T, *et al.* Near white light emission of  $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5$  doped with  $\text{Dy}^{3+}$  ions. *J. Alloys Compd.*, 2012, **517**: 9–13.
- [31] AUZEL F, PELLE F. Concentration and excitation effects in multiphonon non-radiative transitions of rare-earth ions. *Journal of Luminescence*, 1996, **69**(5/6): 249–255.
- [32] BLASSE G. Energy transfer in oxidiic phosphors. *Physics Letters A*, 1968, **28**(6): 444–445.
- [33] LU M, ZHU C F, CHEN Z T, *et al.*  $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  phosphors for ultraviolet light emitting diodes. *Polyhedron*, 2018, **153**: 139–144.
- [34] HUANG C H, LIU W R, CHEN T M. Single-phased white-light phosphors  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{PO}_4)_7$ : $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  under near-ultraviolet excitation. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(43): 18698–18701.
- [35] YANG W J, LUO L Y, CHEN T M, *et al.* Luminescence and energy transfer of Eu- and Mn-coactivated  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  as a potential phosphor for white-Light UVLED. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(15): 3883–3888.
- [36] HSU C H, DAS S, LU C H. Color-tunable, single phased  $\text{MgY}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  phosphors with efficient energy transfer for white-light-emitting diodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**(5): J193–J199.
- [37] LIU Y F, ZHANG X, HAO Z D, *et al.* Tunable full-color-emitting  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$ : $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  phosphor via charge compensation and energy transfer. *Chem. Commun.*, 2011, **47**(38): 10677–10679.
- [38] LAKSHMINARASIMHAN N, VARADARAJU U V. White-light generation in  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  under near-UV excitation: a novel phosphor for solid-state lighting. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**(9): H152–H156.
- [39] CHANG C K, CHEN T M.  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ : $\text{Ce}^{3+}$ : $\text{Eu}^{2+}$ : a potential single-phased white-emitting borate phosphor for ultraviolet light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(8): 081902.
- [40] WEN Y, WANG Y H, ZHANG F, *et al.* Near-ultraviolet excitable  $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  white phosphors for light-emitting diodes. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **129**(3): 1171–1175.
- [41] JIAO H Y, WANG Y H.  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ : a white-light phosphor suitable for white-light-emitting diodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**(5): J117–J120.
- [42] GONG Y, WANG Y H, LI Y Q.  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  Co-doped white-light long-lasting phosphor:  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  through energy transfer. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(6): J208–J211.

- [43] LIU X L, LIU Y X, YAN D T, *et al.* Single-phased white-emitting  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphors with suitable electrical conductivity for field emission displays. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(3): 16839–16843.
- [44] XUAN T T, LIU J Q, XIE R J, *et al.* Microwave-assisted synthesis of  $\text{CdS/ZnS:Cu}$  quantum dots for white light-emitting diodes with high color rendition. *Chem. Mater.*, 2015, **27**(4): 1187–1193.
- [45] KRAUSE M M, MOONEY J, KAMBHAMPATI P. Chemical and thermodynamic control of the surface of semiconductor nanocrystals for designer white light emitters. *ACS Nano*, 2013, **7**(7): 5922–5929.
- [46] SHEN C C, TSENG W L. One-step synthesis of white-light emitting quantum dots at low temperature. *Inorg. Chem.*, 2009, **48**(18): 8689–8694.
- [47] ZIEGLER J, XU S, KUCUR E, *et al.* Silica-coated  $\text{InP/ZnS}$  nanocrystals as converter material in white LEDs. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(21): 4068–4073.
- [48] LIM J H, PARK M J, BAE W K, *et al.* Highly efficient cadmium-free quantum dot light emitting diodes enabled by the direct formation of excitons within  $\text{InP@ZnSeS}$  quantum dots. *ACS Nano*, 2013, **7**(10): 9019–9026.
- [49] BOL A A, MEJERINK A. Luminescence of nanocrystalline  $\text{ZnS:Pb}^{2+}$ . *Phys. Chem.*, 2001, **3**(11): 2105–2112.
- [50] CHEN H S, WANG S J J, LO C J, *et al.* White-light emission from organics-capped  $\text{ZnSe}$  quantum dots and application in white-light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(13): 131905.
- [51] NIZAMOGLU S, MUTLUGUN E, AKYUZO, *et al.* White emitting  $\text{CdS}$  quantum dot nanoluminophores hybridized on near-ultraviolet LEDs for high-quality white light generation and tuning. *New J. Phys.*, 2008, **10**: 023026.
- [52] BOWERS M J, MCBRIDE J R, ROSENTHAL S J. White-light emission from magic-sized cadmium selenide nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(44): 15378–15379.
- [53] ROSSON T E, CLAIBOME S M, MCBRIDE J R, *et al.* Bright white light emission from ultrasmall cadmium selenide nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(19): 8006–8009.
- [54] LIU Q H, DENG R P, JI X L, *et al.* Alloyed  $\text{Mn-Cu-In-S}$  nanocrystals: a new type of diluted magnetic semiconductor quantum dots. *Nanotechnology*, 2012, **23**(25): 255706.
- [55] DING K, JING L H, LIU C Y, *et al.* Magnetically engineered Cd-free quantum dots as dualmodality probes for fluorescence/magnetic resonance imaging of tumors. *Biomaterials*, 2014, **35**(5): 1608–1617.
- [56] ZHANG Z L, LIU D, LI D Z, *et al.* Dual emissive  $\text{Cu-InP/ZnS/InP/ZnS}$  nanocrystals: single-source “greener” emitters with flexibly tunable emission from visible to near-infrared and their application in white light emitting diodes. *Chem. Mater.*, 2015, **27**(4): 1405–1411.
- [57] PENG L H, LI D Z, ZHANG Z L, *et al.* Large-scale synthesis of single-source, thermally stable, and dual-emissive  $\text{Mn-doped Zn-Cu-In-S}$  nanocrystals for bright white light-emitting diodes. *Nano Research*, 2015, **8**(10): 3316–3331.
- [58] LI J, ZHOU H F, LIU X, *et al.* Spectral analysis and band gap of  $\text{RbVO}_3$ . *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **12**(30): 3320–3323.
- [59] NAKAJIMA T, ISOBE M, TSUCHIYA T. Direct fabrication of metavanadate phosphor films on organic substrates for white-light-emitting devices. *Nature Materials*, 2008, **7**(9): 735–740.
- [60] NAKAJIMA T, ISOBE M, TSUCHIYA T. A revisit of photoluminescence property for vanadate oxides  $\text{AVO}_3$  (A: K, Ru and Cs) and  $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$  (M: Mg and Zn). *Journal of Luminescence*, 2009, **3**(029): 1598–1601.
- [61] NAKAJIMA T, ISOBE M, UZAWA Y, *et al.* Rare earth-free high color rendering white light-emitting diodes using  $\text{CsVO}_3$  with highest quantum efficiency for vanadate phosphors. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**: 10748.
- [62] LI J, LI X, WANG C, *et al.* Preparation and properties of  $\text{CsVO}_3$ /polymer composite material. *Journal of Functional Materials*, 2014, **39** (45): 3106–3109.
- [63] SUN G Y, LI W J, JI S D, *et al.* Heterogeneity in optimized solid-state synthesis of metavanadate  $\text{AVO}_3$  (A=Rb, Cs). *Res. Chem. Interned.*, 2017, **43**(1): 341–352.
- [64] CHEN X, XIA Z G, YI M. Rare-earth free self-activated and rare-earth activated  $\text{Ca}_2\text{NaZn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  vanadate phosphors and their color-tunable luminescence properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, **5**(74): 1439–1443.
- [65] LI X M, WU Y, ZHANG S L, *et al.*  $\text{CsPbX}_3$  quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, 2016, **4**(26): 2435–2445.
- [66] LUO J J, WANG X M, LI S R, *et al.* Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites. *Nature*, 2018, **563**: 541–545.
- [67] DONG Y H, ZENG S Y, HAN B N, *et al.*  $\text{BN/CsPbX}_3$  composite nanocrystals: synthesis and applications in white LED. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(1): 72–78.