

Preparation and Luminescence Properties of Pr³⁺ doped YBO₃ and Y₃BO₆ Phosphors

Wenhai Gao, Hong Zhou, Boqi Zhang, Shuang Li*

College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin
Email: *lishuang_317@126.com

Received: Dec. 25th, 2019; accepted: Jan. 7th, 2020; published: Jan. 14th, 2020

Abstract

A series of Pr³⁺ doped YBO₃ and Y₃BO₆ phosphors were prepared via solid-state reaction. XRD, SEM, PLE and PL spectra were used to characterize samples. The results revealed that the dosage of B plays an important role in the formation of the final product and the samples were irregular and granular. Under UV excitation, Y₃BO₆:Pr³⁺ phosphors showed strong red luminescence (¹D₂→³H₄), while the blue-green emission from ³P₀ was quenched. The strong luminescence region of YBO₃:Pr³⁺ is distributed in the ultraviolet region (250 - 330 nm). In the visible region, the luminescence from the ³P₀ level is weak. The analysis of luminescence mechanism shows that because Y₃BO₆ has higher phonon energy than YBO₃, Y₃BO₆:Pr³⁺ is dominated by ¹D₂ luminescence in the visible region, and the luminescence from the ³P₀ level is quenched, while the luminescence from the ³P₀ to ground state can be observed in YBO₃.

Keywords

YBO₃, Y₃BO₆, Pr³⁺, Luminescence

Pr³⁺掺杂YBO₃和Y₃BO₆荧光粉的制备及光学性能研究

高文海, 周红, 张渤琦, 李霜*

长春理工大学理学院, 吉林 长春
Email: *lishuang_317@126.com

收稿日期: 2019年12月25日; 录用日期: 2020年1月7日; 发布日期: 2020年1月14日

*通讯作者。

摘要

采用高温固相法合成了系列 $\text{YBO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉。用XRD、SEM、激发和发射光谱对样品进行了表征分析。结果表明：硼源的用量决定了最终产物的相结构，样品呈现不规则的颗粒状。在紫外激发下， $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉展现了强烈的红色发光($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$)，而与 $^3\text{P}_0$ 相关的蓝绿光发射发生猝灭。 $\text{YBO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的强发光区分布在紫外区(250~330 nm)，在可见光区发光较弱，主要发光来自 $^3\text{P}_0$ 能级。发光机理分析表明由于 Y_3BO_6 比 YBO_3 具有更高的声子能量，因此在可见光区， Y_3BO_6 以 $^1\text{D}_2$ 发光为主， $^3\text{P}_0$ 部分发生淬灭，而在 YBO_3 中可观察到 $^3\text{P}_0 \rightarrow$ 基态跃迁发光。

关键词

YBO_3 , Y_3BO_6 , Pr^{3+} , 发光

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

稀土离子掺杂的硼酸盐发光材料因具有优异的光学特性、优良的化学性能和热稳定性，使其在显示和照明领域有广泛和重要的应用[1]-[5]。硼酸盐结构类型丰富，在 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 二元体系中，包括含氧硼酸盐 Ln_3BO_6 ，正硼酸盐 LnBO_3 ，偏硼酸盐 $\text{Ln}(\text{BO}_2)_3$ [6]。 YBO_3 作为优异的发光基质，具有稳定性高、毒性小、发光强度高及高光损伤阈值等一系列优良性能。然而，稀土离子掺杂 YBO_3 材料，因 $\text{O}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ 电荷跃迁带位于深紫外区域，其通常作为紫外发光材料使用， Pr^{3+} 掺杂 YBO_3 材料在可见区的发光性能研究较少。

1997年 Y_3BO_6 晶体结构首次被报道，相比于 YBO_3 ， Y_3BO_6 结构中Y元素同时存在 YO_7 和 YO_8 两种构型，B元素同时存在 BO_3 和 B_2O_5 两种硼酸盐基团[7]。 YBO_3 和 Y_3BO_6 一般以 H_3BO_3 作为硼源，采用高温固相法进行制备。但由于 H_3BO_3 在高温下具有挥发性， YBO_3 和 Y_3BO_6 的制备很难得到纯相，而关于 H_3BO_3 用量对最终产物的影响鲜有报道。

Pr^{3+} 具有丰富的能级结构和优异的发光性能，使其得到了广泛应用。其中 $4f5d-4f^2$ 主要应用于紫外发光材料[8] [9]， $^1\text{D}_2-^3\text{H}_4$ 和 $^3\text{P}_0-^3\text{F}_2$ 红色发光主要应用于荧光粉领域[10] [11]， $^3\text{P}_1$ 和 $^3\text{P}_0$ 热耦合能级应用于温度传感领域[12] [13]。此外， Pr^{3+} 发光峰的位置和发光效率受基质材料影响很大。不同的基质材料会对 $^3\text{P}_0$ 相关的发光产生不同程度的淬灭现象，进而导致发光特性的显著不同。由于 YBO_3 和 Y_3BO_6 具有不同的声子能量，这将使 Pr^{3+} 在两个样品中发光产生显著的差异。在本论文中，我们以正硼酸盐 YBO_3 和含氧硼酸盐 Y_3BO_6 作为基质，分析 Pr^{3+} 在两种基质中的能级跃迁过程和发光特点。

2. 实验

采用高温固相法制备 $\text{YBO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Pr}^{3+}$ 系列荧光粉。由于硼源在高温下易挥发导致B不足，我们首先研究 H_3BO_3 用量对最终产物的影响，Y和B的化学计量比分别为3/1、3/1.5、3/2、1/1、1/1.5、1/2。将称量好的原料放入玛瑙研钵中充分研磨，然后将研磨好的样品，放入管式炉中进行第一步煅烧，煅烧温度为 850°C ，保温时间6 h。煅烧结束后，取出样品再次研磨。再进行第二步煅烧，在CO氛围下，煅烧温度 1200°C ，保温时间8 h，随炉降温得到最终样品。

样品的 XRD 数据采用 Rigaku·D/max2500 型(日本理学)粉末衍射仪进行收集。仪器参数: Cu 靶, $K\alpha_1$ 辐($\lambda = 0.15406$ nm), 扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。荧光粉的表面形貌由 JSM-6010LA 型扫描电子显微镜(日本电子)进行表征。样品在室温下的激发光谱和发射光谱采用 Shimadzu RF-5301pc 型荧光光谱仪进行测量。色坐标的绘制采用 CIE1931 色坐标软件对样品的光谱数据进行计算。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 物相分析

图 1 是采用高温固相法制备的不同 Y 与 B 摩尔比获得产物的 XRD 结果。从图 1 可以看出, 随着硼源比例的增加, 将会得到不同的最终产物, 这是由于高温下 H_3BO_3 的挥发使硼源减少所致。当 Y/B 的值为 3/1 时, 产物主相是 Y_2O_3 。当 Y/B 的值为 3/1.5 时, 得到的产物为 Y_3BO_6 单相。当 Y/B 的值比例处于 3/2~1/1.5 之间时, 得到产物为 YBO_3 和 Y_3BO_6 混相。当 Y/B 的值为 1/2 时, 得到的产物为 YBO_3 单相。

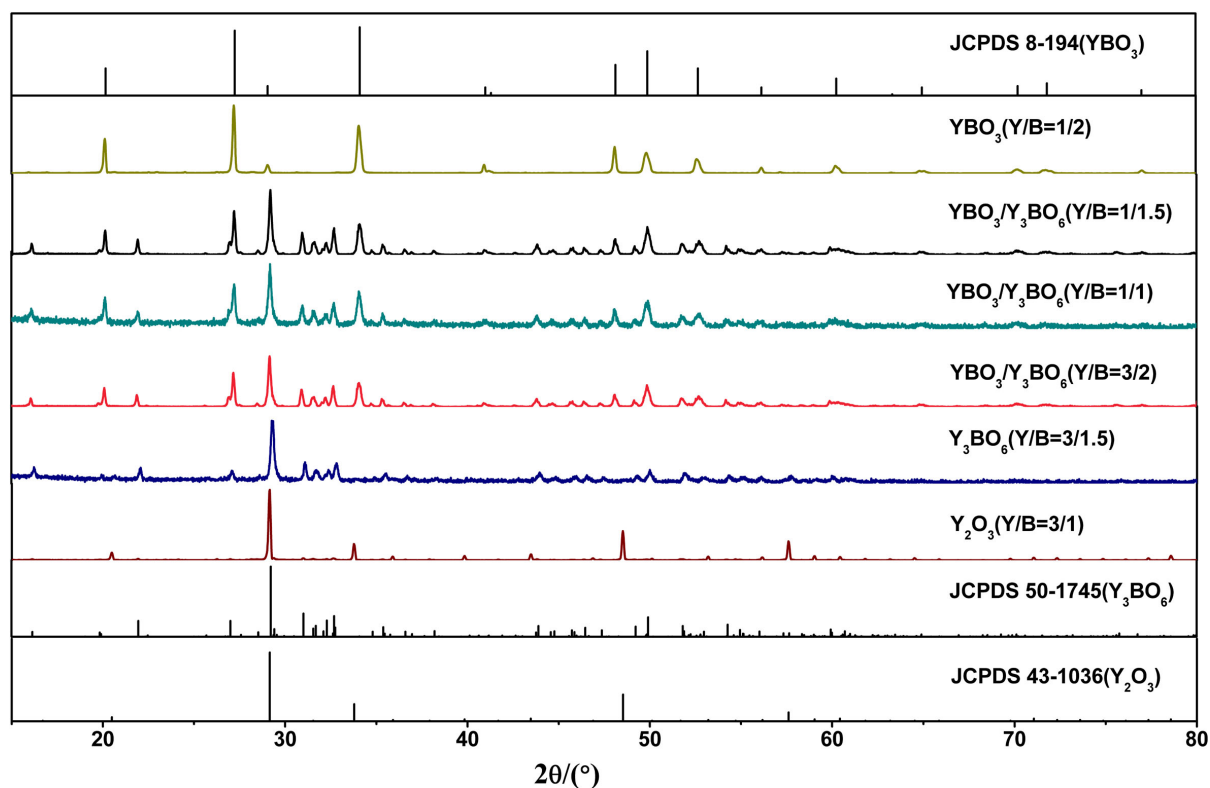


Figure 1. XRD patterns of the products with different Y/B ratios

图 1. 不同 Y/B 比值的产物的 XRD 图谱

综上, 我们分别以 $Y/B = 2/1$ 和 $Y/B = 1/2$ 时准备了系列 Y_3BO_6 和 Y_3BO_6 样品, 并进行了不同浓度的 Pr^{3+} 掺杂。图 2 是 $YBO_3 \cdot xPr^{3+}$ ($x = 0.001, x = 0.005, x = 0.01, x = 0.015, x = 0.02$) 系列样品的 XRD 图谱。结果显示不同掺杂浓度样品的所有衍射峰与 YBO_3 标准的 PDF 卡片(JCPDS 8-194)很好的匹配, 没有杂峰出现。说明产物具有基质 YBO_3 的晶体结构, Pr^{3+} 离子进入 YBO_3 主晶格后, 没有对 YBO_3 基质的晶格结构产生影响。

图 3 是制备的不同掺杂浓度的 $Y_3BO_6 \cdot xPr^{3+}$ ($x = 0.00, x = 0.005, x = 0.01, x = 0.015, x = 0.02$) 荧光粉的 XRD 图谱。图中所有样品的衍射峰与 Y_3BO_6 标准的 PDF 卡片(JCPDS 50-1745)相匹配, 无其它杂峰, 说明 Pr^{3+} 掺入 Y_3BO_6 晶格中, 不影响其晶体结构。

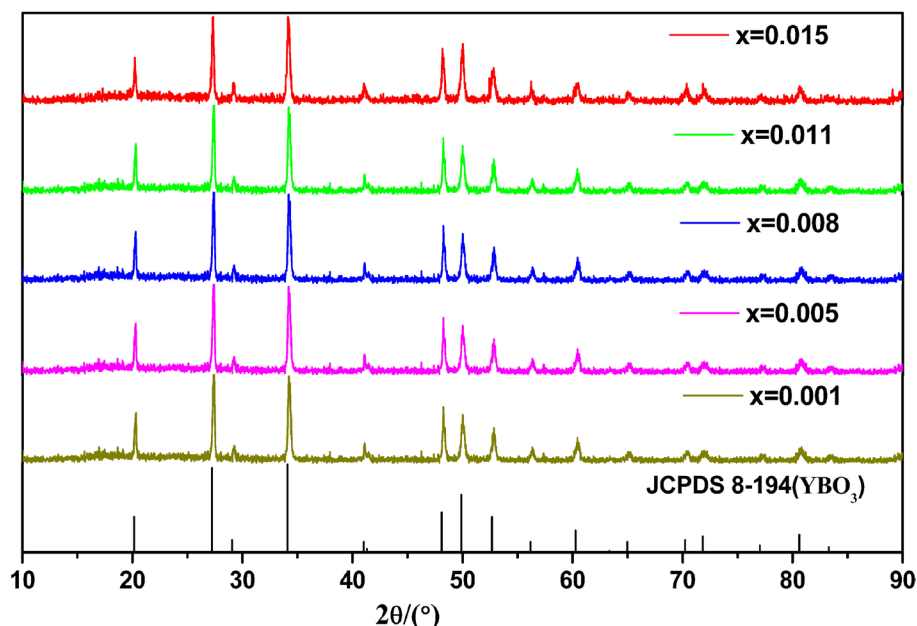


Figure 2. XRD patterns of the prepared products for $\text{YBO}_3:\text{xPr}^{3+}$ ($x = 0.001, x = 0.005, x = 0.08, x = 0.011, x = 0.015$)

图 2. $\text{YBO}_3:\text{xPr}^{3+}$ ($x = 0.001, x = 0.005, x = 0.08, x = 0.011, x = 0.015$)样品的 XRD 图谱

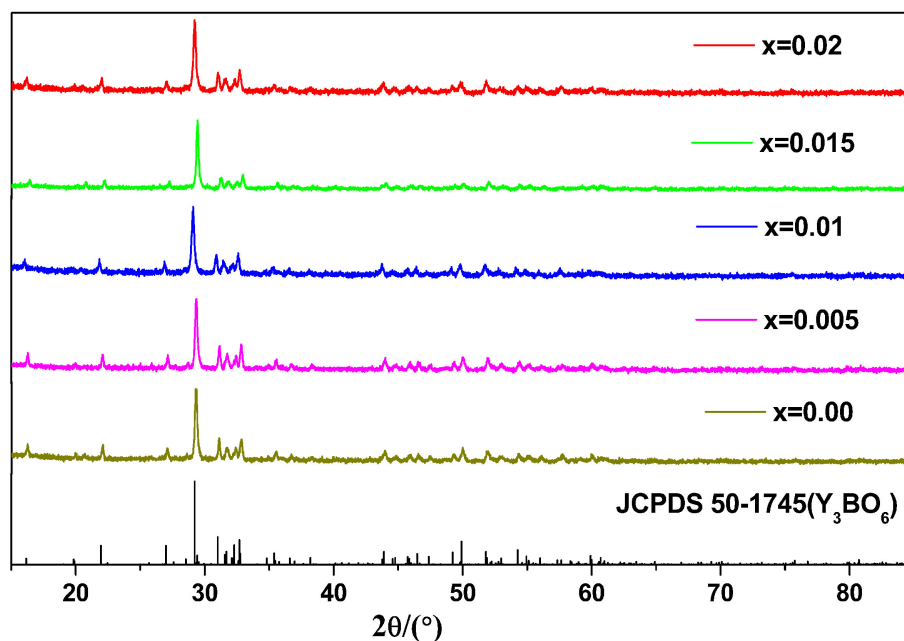


Figure 3. XRD patterns of the prepared products for $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{xPr}^{3+}$ ($x = 0.00, x = 0.005, x = 0.01, x = 0.015, x = 0.02$)

图 3. $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{xPr}^{3+}$ ($x = 0.00, x = 0.005, x = 0.01, x = 0.015, x = 0.02$)样品的 XRD 图谱

3.2. SEM 结果分析

图 4 是 $\text{YBO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{BO}_6:1.5\% \text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{YBO}_3/\text{Y}_3\text{BO}_6:0.8\% \text{Pr}^{3+}$ 样品的扫描电镜图(SEM)。从图中可以看出, $\text{YBO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ 颗粒的形状接近圆形, $\text{Y}_3\text{BO}_6:1.5\% \text{Pr}^{3+}$ 颗粒呈现不规则的颗粒状, $\text{YBO}_3/\text{Y}_3\text{BO}_6:0.8\% \text{Pr}^{3+}$ 颗粒表面比较粗糙, 且三个样品都出现了团聚现象, 平均粒径约为 $1 \mu\text{m}$ 。

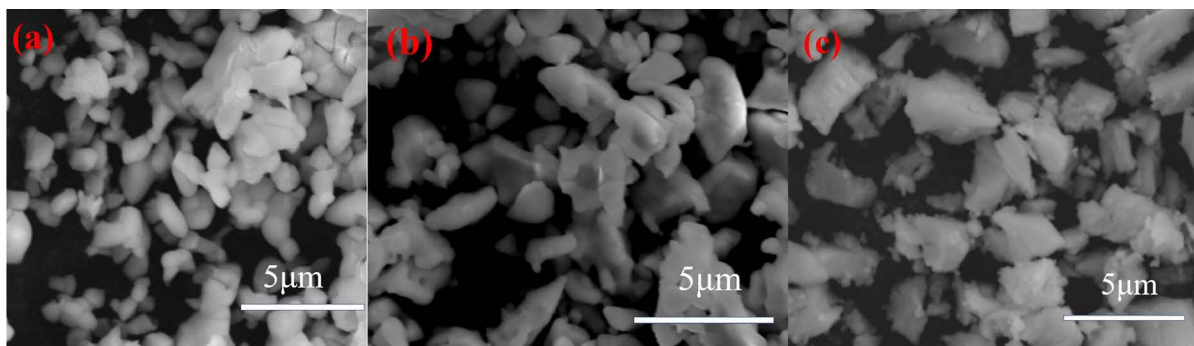


Figure 4. SEM images of (a) $\text{YBO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$, (b) $\text{Y}_3\text{BO}_6:1.5\% \text{Pr}^{3+}$ and (c) $\text{YBO}_3/\text{Y}_3\text{BO}_6:0.8\% \text{Pr}^{3+}$ phosphors
 图 4. (a) $\text{YBO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ 、(b) $\text{Y}_3\text{BO}_6:1.5\% \text{Pr}^{3+}$ 和(c) $\text{YBO}_3/\text{Y}_3\text{BO}_6:0.8\% \text{Pr}^{3+}$ 样品的扫描电镜图

3.3. 光谱特性分析

图 5(a)是 $\text{YBO}_3:x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0.001, x = 0.005, x = 0.01, x = 0.015, x = 0.02$)在 521 nm 监测下的激发光谱, 230~260 nm 的宽带光谱为 O-B 键的电荷迁移带。图 5(b)是在 250 nm 激发下的发射光谱。在 500~650 nm 的范围内, 有 3 个发光峰, 分别归属于 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (521 nm)、 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (548 nm)和 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (597 nm)电子跃迁。在 290~330 nm 的发射带, 归属于 Pr^{3+} 的 $4\text{f}^15\text{d}^1 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 电子跃迁。随着 Pr^{3+} 掺杂量的增加, $\text{YBO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 的 4 个发光峰的发射强度都逐渐增加。当 Pr^{3+} 的掺杂量增值 $x = 0.01$ 时, Pr^{3+} 的发光强度增至最大, 之后由于浓度淬灭效应造成发光强度下降。

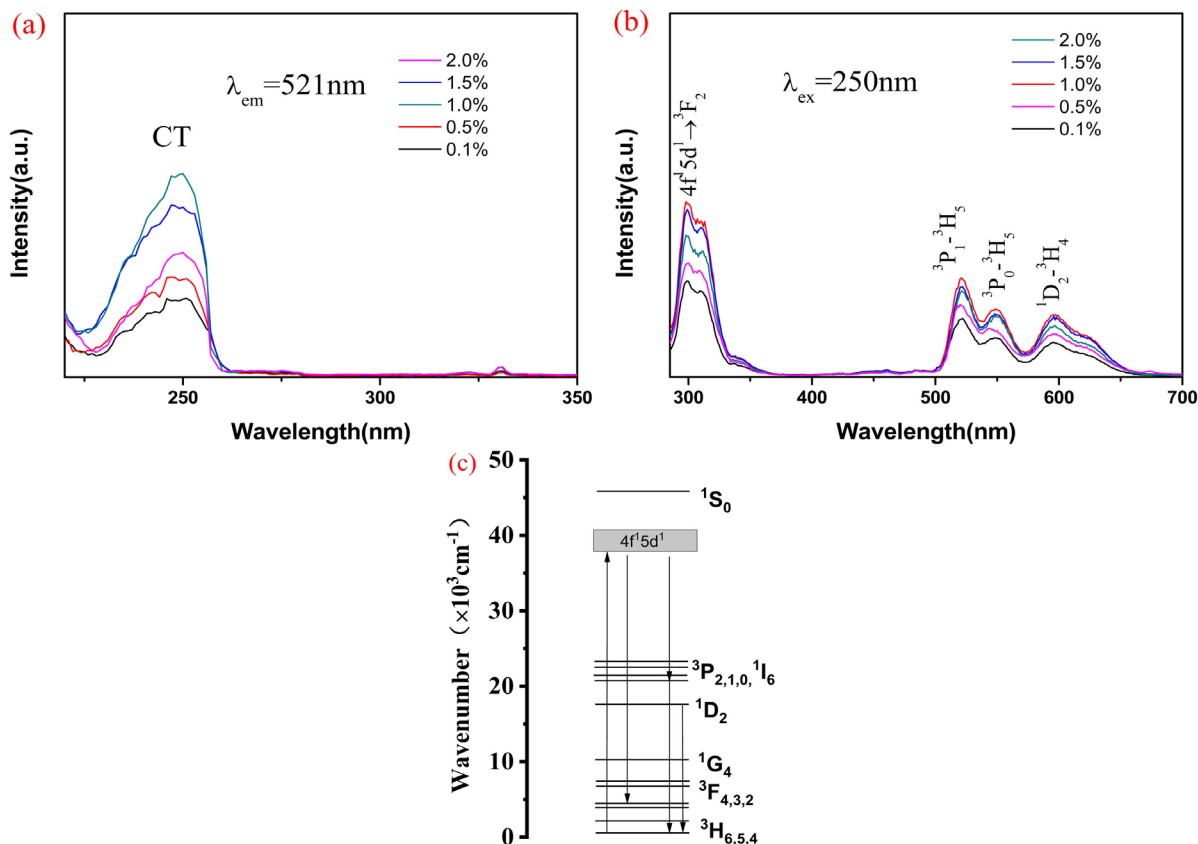


Figure 5. PLE (a) and PL (b) spectra of $\text{YBO}_3:x\text{Pr}^{3+}$ and energy level diagram of Pr^{3+} (c)
 图 5. $\text{YBO}_3:x\text{Pr}^{3+}$ 的(a)激发光谱、(b)发射光谱和(c) Pr^{3+} 的能级示意图

图 6 为 $Y_3BO_6:xPr^{3+}$ ($x = 0.00, x = 0.005, x = 0.01, x = 0.015, x = 0.02$) 系列荧光粉的发射和激发光谱和 Pr^{3+} 的能级示意图。根据图 6(a) 所示激发光谱可以看出, 在监测波长 630 nm 下, 位于 232 nm 的吸收峰归属于 $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ 跃迁, 在 250~300 nm 存在一个很宽的电荷跃迁吸收带, 归属于 O \rightarrow B 的电荷跃迁。根据上述分析测量发射光谱时选择的激发波长为 $\lambda_{ex} = 292$ nm, 发射光谱如图 6(b) 所示, $Y_3BO_6:xPr^{3+}$ 荧光粉的发光峰主要集中在 575~675 nm 范围, 随着 Pr^{3+} 掺杂量的增加, 630 nm 处的 Pr^{3+} 的发射强度逐渐增加。当 Pr^{3+} 的掺杂量增至 $x = 0.015$ 时, Pr^{3+} 的发光强度增至最大, 之后由于浓度淬灭效应造成发光强度下降。分别位于 605 nm、630 nm 和 645 nm 处的三个主要发射峰均是 Pr^{3+} 离子 4f 轨道电子的特征发射峰, 归属于 $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ (602 nm)、 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (630 nm) 和 $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ (653 nm) 电子跃迁, 其中位于 630 nm 的发射峰最强。

我们测量了 $YBO_3/Y_3BO_6:Pr^{3+}$ 混合基质荧光粉的激发和发射光谱。激发光谱选择监测波长为 630 nm, 从图 7(a) 看出, 在 240 nm 到 380 nm 的监测区间中, 有 2 个宽带激发, 位于 303 nm 的吸收峰归属于 $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ 跃迁, 在 334 nm 的吸收峰归属于 O \rightarrow B 的电荷跃迁。这与 $Y_3BO_6:Pr^{3+}$ 的激发光谱很接近, 不同于 $YBO_3:Pr^{3+}$ 的激发光谱。图 7(b) 是在 300 nm 激发波长下, 测得 $YBO_3/Y_3BO_6:Pr^{3+}$ 样品的发射光谱。整个光谱覆盖 365 nm 紫外区、500 nm 绿光区和 590~660 nm 红光区组成。其中紫外发射和红光发射较强, 500 nm 绿光发射较弱。其中位于 602 nm、630 nm 和 653 nm 的发光峰分别对应于 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (602 nm)、 $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ (630 nm) 和 $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ (653 nm) 能级跃迁。随着 Pr^{3+} 掺杂量的增加, Pr^{3+} 的发射强度逐渐增加。当 Pr^{3+} 的掺杂量增至 $x = 0.015$ 时, Pr^{3+} 的发光强度增至最大, 之后由于浓度淬灭效应造成发光强度下降。通过与单基质 $YBO_3:Pr^{3+}$ 和 $Y_3BO_6:Pr^{3+}$ 的发射光谱的对比, 可以发现在混合基质 $YBO_3/Y_3BO_6:Pr^{3+}$ 中红光发射主要来自于 $Y_3BO_6:Pr^{3+}$ 的贡献, 而紫外区和绿光发射与 $YBO_3:Pr^{3+}$ 有关, 所以可以通过调整 YBO_3 和 Y_3BO_6 比例实现多色发光。

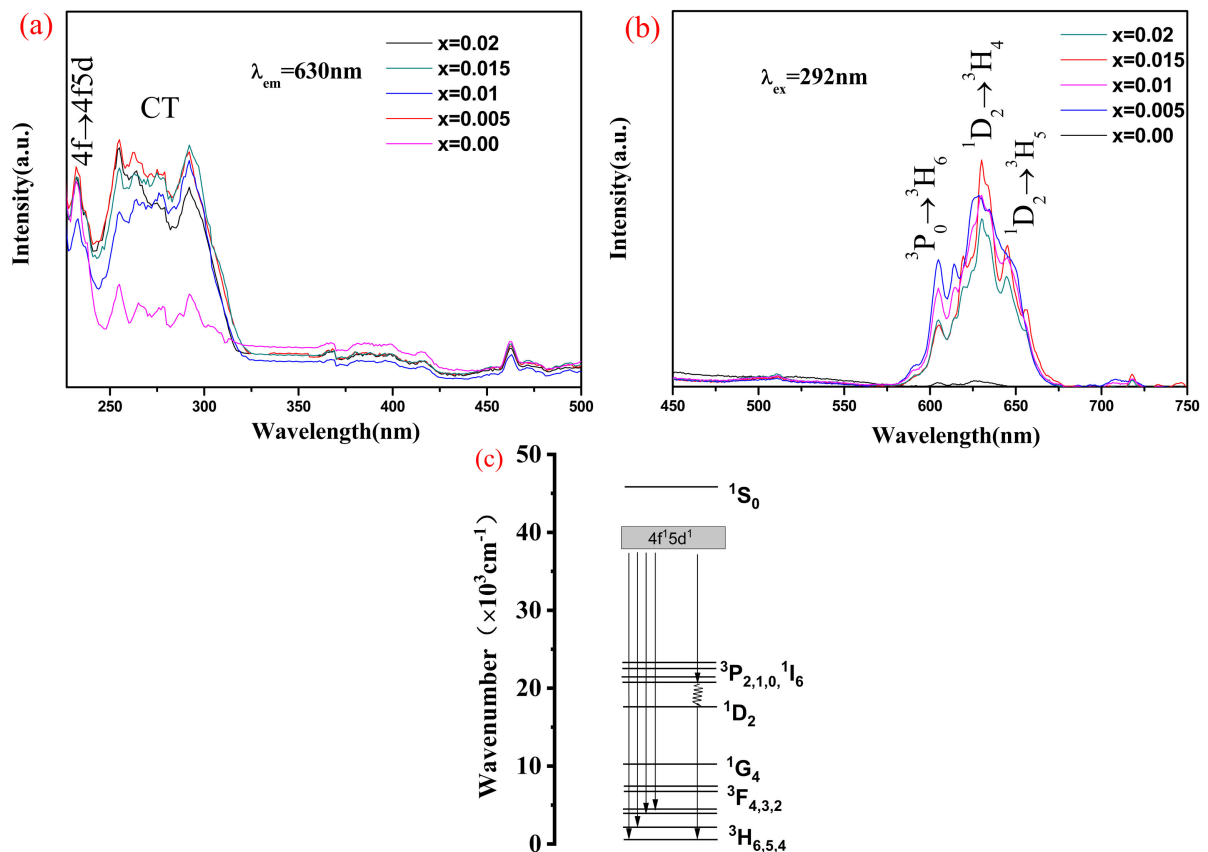


Figure 6. PLE (a) and PL (b) spectra of $Y_3BO_6:xPr^{3+}$ and energy level diagram of Pr^{3+} (c)
图 6. $Y_3BO_6:xPr^{3+}$ 的(a)激发光谱、(b)发射光谱和(c) Pr^{3+} 的能级示意图

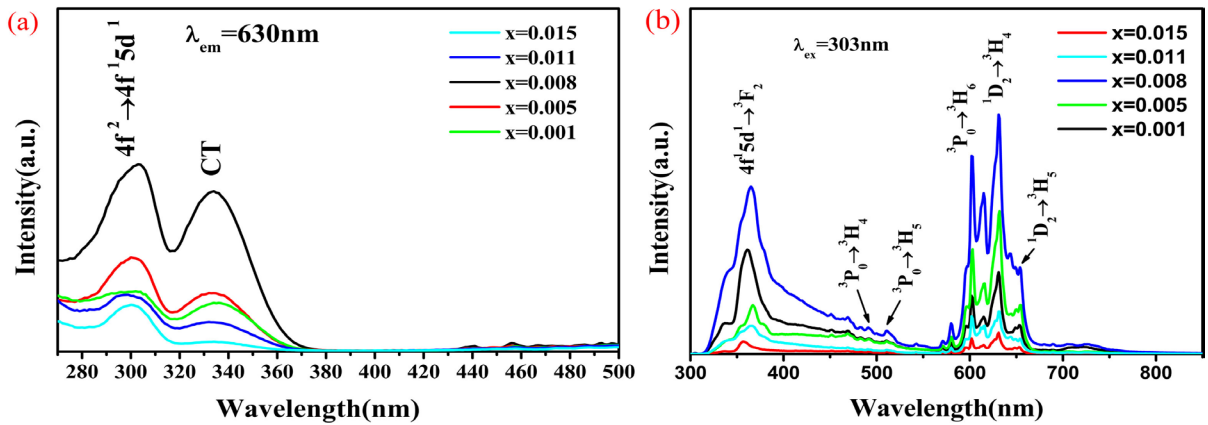


Figure 7. PLE (a) and PL (b) spectra of $\text{YBO}_3/\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{xPr}^{3+}$
 图 7. $\text{YBO}_3/\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{xPr}^{3+}$ 的(a)激发光谱和(b)发射光谱

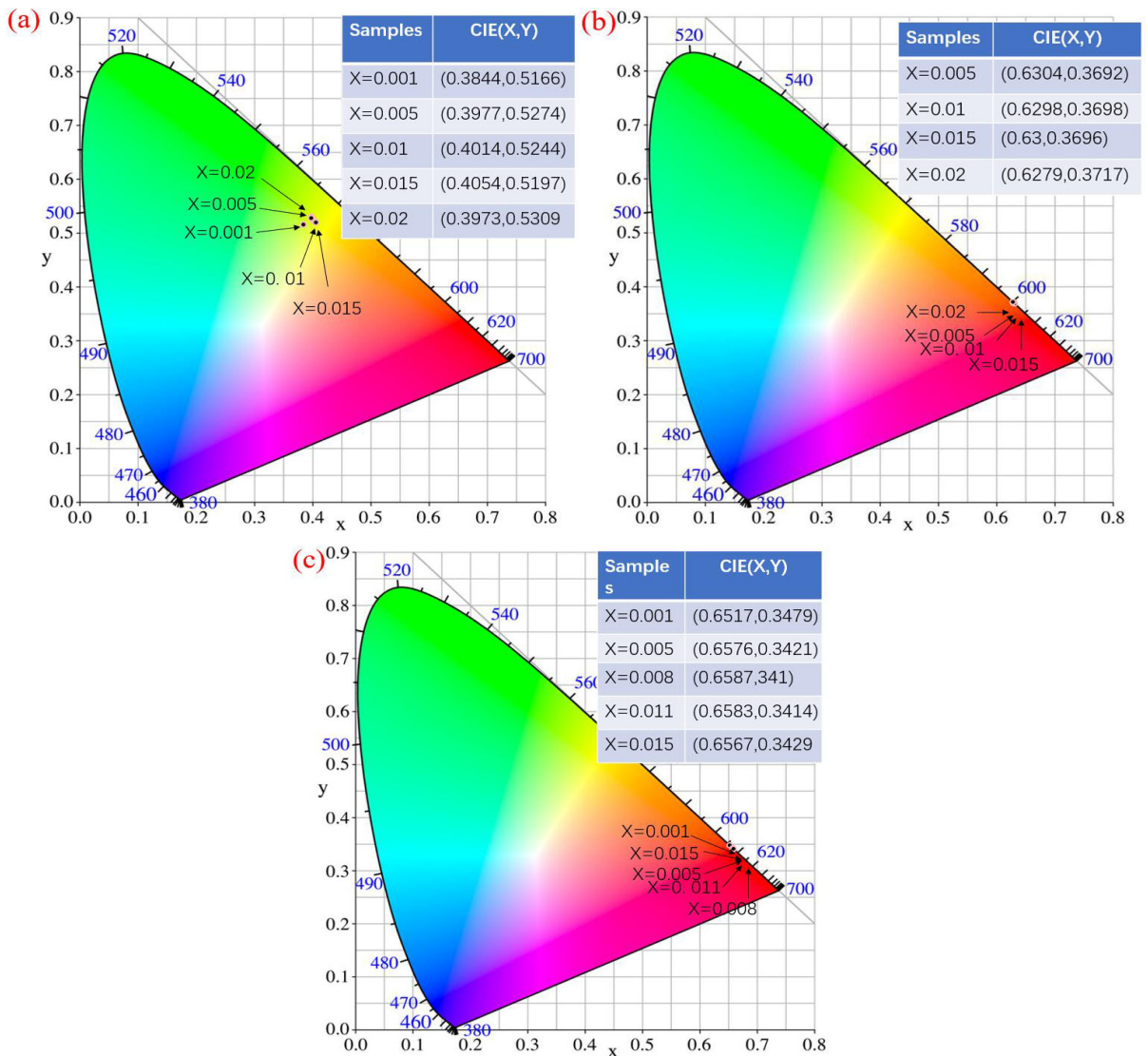


Figure 8. CIE chromaticity coordinates of $\text{YBO}_3:\text{xPr}^{3+}$ (a), $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{xPr}^{3+}$ (b) and $\text{YBO}_3/\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{xPr}^{3+}$ (c) phosphors
 图 8. $\text{YBO}_3:\text{xPr}^{3+}$ (a)、 $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{xPr}^{3+}$ (b)和 $\text{YBO}_3/\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{xPr}^{3+}$ (c)系列荧光粉的色度坐标

3.4. CIE 色度图分析

$\text{YBO}_3:\text{xPr}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{xPr}^{3+}$ 、 $\text{YBO}_3/\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{xPr}^{3+}$ 和荧光粉在各自最佳激发条件下的 CIE 坐标如图 8 所示。结果表明, $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{xPr}^{3+}$ 和 $\text{YBO}_3/\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{xPr}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 坐标都在红色区域, 荧光粉的颜色坐标与理想红色荧光粉的颜色坐标(0.65、0.35)非常接近, 可以作为白色照明和显示领域的红色荧光粉, 而 $\text{YBO}_3:\text{xPr}^{3+}$ 荧光的 CIE 坐标主要位于黄绿色区域。

3.5. 发光机理分析

对比 $\text{YBO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Pr}^{3+}$ 两个单基质的发光特点可知, 二者主要区别是 $\text{YBO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 有紫外发光, 而 $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Pr}^{3+}$ 强发光集中在可见光区。另外对比二者在可见光区的发光区别, $\text{YBO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 发光以 $^3\text{P}_0$ 能级为主, 而 $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Pr}^{3+}$ 发光以 $^1\text{D}_2$ 能级为主, $^3\text{P}_0$ 能级发生淬灭。这是由于在 $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Pr}^{3+}$ 中, 到达 $^3\text{P}_0$ 能级的电子通过多声子弛豫跃迁过程无辐射衰减到 $^1\text{D}_2$ 能级。多声子弛豫的几率可由 Dijk 和 Schuurmans 的能隙公式得到[14]:

$$W_{nr} = \beta_{el} \exp[-a(\Delta E - 2h\omega_{\max})] \quad (1)$$

上式中 β_{el} 和 a 是与基质相关的常数, ΔE 是 2 个激发态间能量差, $h\omega_{\max}$ 是基质中的最高能量的声子振动频率。对于硼酸盐体系, $\beta_{el} = 16.8 \times 10^7$ 和 $a = 4.43 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ [15]。 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 间的能量差约为 3500cm^{-1} [16], 通过红外光谱可以得到 Y_3BO_6 的最高能量的声子振动频率约为 1400cm^{-1} [17], 由(1)式可以得到 $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Pr}^{3+}$ 中 $^3\text{P}_0$ 到 $^1\text{D}_2$ 的多声子弛豫的几率为 $7.6 \times 10^6 \text{s}^{-1}$, 大于 $^3\text{P}_0$ 能级向基态辐射跃迁的几率 ($W_r = 3 \times 10^5 \text{s}^{-1}$)。所以在 $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{YBO}_3/\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Pr}^{3+}$ 中, 更容易发生 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 非辐射跃迁, 再产生以 $^1\text{D}_2$ 为主的红光发射。而 YBO_3 的声子能量约为 1000cm^{-1} [17], 要比 Y_3BO_6 小很多, 通过计算可以得到 $\text{YBO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 中 $^3\text{P}_0$ 到 $^1\text{D}_2$ 的多声子弛豫的几率为 $2.2 \times 10^5 \text{s}^{-1}$, 与 $^3\text{P}_0$ 能级向基态辐射跃迁的几率为同一数量级, 因此可观察到以 $^3\text{P}_0$ 发射为主的发光。

4. 结论

本文采用高温固相法合成了系列 Pr^{3+} 掺杂 YBO_3 和 Y_3BO_6 荧光粉, 通过 XRD、SEM、发射和激发光谱对样品进行了表征分析。在 YBO_3 和 Y_3BO_6 的制备过程中, 通过调整 Y/B 的值, 我们找到了 YBO_3 和 Y_3BO_6 的最佳制备方案。在近紫外激发下, $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{YBO}_3/\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的颜色坐标接近理想的红色发光, 而 $\text{YBO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的颜色坐标主要位于黄绿色区域, 表明产物在近紫外激发的白光 LED 领域具有潜在的应用价值。发光机理分析表明由于 Y_3BO_6 比 YBO_3 具有更高的声子能量, 导致 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 的非辐射跃迁几率大于 $^3\text{P}_0 \rightarrow$ 基态跃迁几率, 因此在可见光区, Y_3BO_6 以 $^1\text{D}_2$ 发光为主, $^3\text{P}_0$ 部分发生淬灭, 而在 YBO_3 中可观察到 $^3\text{P}_0 \rightarrow$ 基态跃迁发光。

参考文献

- [1] Wang, C. and Yan, B. (2008) Sol-Gel Synthesis and Photoluminescence of $\text{RE}_3\text{BO}_6: \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ (RE = Y, Gd) Microcrystalline Phosphors from Hybrid Precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, 962-969. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.08.029>
- [2] Zhang, X.W., Zhao, Z., Zhang, X., Maratheet, A., Cordes, D.B., Weeksal, B. and Chaudhuri, J. (2013) Tunable Photoluminescence and Energy Transfer of $\text{YBO}_3: \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ for White Light Emitting Diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, **1**, 7202-7207. <https://doi.org/10.1039/c3tc31200c>
- [3] Zhang, Z.W., Wang, L.J., Chu, X.J., Zhang, P., Cao, Y.J., Xi, Y.R., Chen, W.G. and Wang, D.J. (2016) High-Brightness $\text{Ca}_9\text{NaGd}_{0.667(1-x)}(\text{PO}_4)_7:\text{xEu}^{3+}$ Red Phosphor for NUV Light-Emitting Diodes Application. *Journal of Alloys and Compounds*, **695**, 3220-3224. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.297>
- [4] Kaur, S., Jayasimhadri, M. and Rao, A.S. (2017) A Novel Red Emitting Eu^{3+} Doped Calcium Aluminozincate Phos-

phor for Applications in w-LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*, **697**, 367-373.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.150>

- [5] Peng, Y., Li, R.X., Cheng, H., Chen, Z., Li, H. and Chen, M.X. (2017) Facile Preparation of Patterned Phosphor-in-Glass with Excellent Luminous Properties through Screen-Printing for High-Power White Light-Emitting Diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, **693**, 279-284. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.197>
- [6] Cohen-Adad, M.T., Aloui-Lebbou, O., Goutaudier, C., Panczer, G., Dujardin, C., Pedrini, C., Florian, P., Massiot, D., Gerard, F. and Kappenstein, C. (2000) Gadolinium and Yttrium Borates: Thermal Behavior and Structural Considerations. *Journal of Solid State Chemistry*, **154**, 204-213. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8837>
- [7] Lin, J.H., Zhou, S., Yang, L.Q., Yao, Q. and Su, M.Z. (1997) Structure and Luminescent Properties of $Y_{17.33}(BO_3)_4(B_2O_5)_2O_{16}$. *Journal of Solid State Chemistry*, **134**, 158-163. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7567>
- [8] Broxtermann, M., Engelsen, D.D., Fern, G.R., Harris, P., Ireland, T.G., Justel, T. and Silver, J. (2017) Cathodoluminescence and Photoluminescence of $YPO_4:Pr^{3+}$, $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$, $YBO_3:Pr^{3+}$, and $YPO_4:Bi^{3+}$. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **6**, 47-52. <https://doi.org/10.1149/2.0051704jss>
- [9] Drozdowski, W., Wojtowicz, A.J., Wisniewski, D., Szupryczynski, P., Janus, S., Lefaucheur, J.-L. and Gou, Z. (2004) VUV Spectroscopy and Low Temperature Thermoluminescence of LSO:Ce and YSO:Ce. *Journal of Alloys and Compounds*, **380**, 146-150. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.016>
- [10] Ma, S.Z., Feng, W.L., Chen, R. and Peng, Z.Q. (2017) $KSr_4(BO_3)_3:Pr^{3+}$: A New Red-Emitting Phosphor for Blue-Pumped White Light-Emitting Diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, **700**, 49-53. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.069>
- [11] Tan, S.Y., Yang, P.P., Li, C.X., Wang, W.X., Wang, J., Zhang, M.L., J, X.Y. and Lin, J. (2010) Preparation, Characterization and Luminescent Properties of Spherical $CaTiO_3:Pr^{3+}$ Phosphors by Spray Pyrolysis. *Solid State Sciences*, **12**, 624-629. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.01.015>
- [12] Lei, R.S., Luo, X.Y., Yuan, Z.Y., Wang, H.P., Huang, F.F., Deng, D.G. and Xu, S.Q. (2019) Ultrahigh-Sensitive Optical Temperature Sensing in $Pr^{3+}:Y_2Ti_2O_7$ Based on Diverse Thermal Response from Trap Emission and Pr^{3+} Red Luminescence. *Journal of Luminescence*, **205**, 440-445. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.029>
- [13] Zhou, S.S., Jiang, G.C., Wei, X.T., Duan, C.K., Chen, Y.H. and Yin, M. (2014) Pr^{3+} -Doped β - $NaYF_4$ for Temperature Sensing with Fluorescence Intensity Ratio Technique. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **14**, 3739-3742. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8010>
- [14] Van Dijk, J.M.F. and Schuurmans, M.F.H. (1983) On the Nonradiative and Radiative Decay Rates and a Modified Exponential Energy Gap Law for 4f-4f Transitions in Rare-Earth Ions. *The Journal of Chemical Physics*, **78**, 5317-5323. <https://doi.org/10.1063/1.445485>
- [15] Van Dijk, J.M.F. and Schuurmans, M.F.H. (1984) On Radiative and Non-Radiative Decay Times in the Weak Coupling Limit. *Physica B + C*, **123**, 131-155. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(84\)90117-7](https://doi.org/10.1016/0378-4363(84)90117-7)
- [16] Chanthima, N., Boonin, K., Limsuwan, P. and Kaewkhao, J. (2013) Luminescence of Pr^{3+} in Bismuth Borate Glasses. *Advanced Materials Research*, **770**, 59-63. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.770.59>
- [17] Nair, R.G., Nigam, S., Sudarsan, V., Vatsa, R.K. and Jain, V.K. (2018) YBO_3 versus Y_3BO_6 Host on Tb^{3+} Luminescence. *Journal of Luminescence*, **195**, 271-277. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.11.038>