

## Recent research trends on transparent glass-ceramics as a white luminescent materials

Seunggu Kang<sup>†</sup>

Department of Advanced Material Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

(Received August 22, 2024)

(Revised August 30, 2024)

(Accepted September 4, 2024)

**Abstract** White light-emitting diodes (W-LEDs) are widely used in displays and lighting due to their advantages of compact size, high efficiency, and long lifespan compared to traditional light sources. Glass-ceramics produced by inducing crystallization in amorphous glass through heating, finds applications in various high-performance fields. Its properties can be tailored through the addition of nucleating agents or phase separation phenomena. By forming nanometer-sized crystals, glass-ceramics can retain its characteristics while maintaining transparency in the visible range, making it suitable for a range of applications including optical switches, optical converters, lasers, medical devices, and sensors. Additionally, glass-ceramics containing rare earth elements, transition metals, quantum dots, and nanocrystals can convert blue or ultraviolet light into visible light, thereby enhancing the performance of W-LEDs. This paper explores the optical properties of glass-ceramics derived from oxide and fluoride glasses, its potential applications in W-LEDs, and recent research trends.

**Key words** Glass-ceramics, W-LED, Oxide glass, Oxy-fluoride glass, Nano-crystal

## 백색 발광재료로서의 투명 결정화유리에 관한 최근 연구동향

강승구<sup>†</sup>

경기대학교 신소재공학과, 수원, 16227

(2024년 8월 22일 접수)

(2024년 8월 30일 심사완료)

(2024년 9월 4일 게재확정)

**요약** 백색 발광 다이오드(W-LED)는 기존의 광원에 비해 소형, 고효율, 긴 수명의 장점으로 디스플레이 및 조명에 널리 사용되고 있다. 결정화유리는 비정질 유리를 가열하여 결정화를 유도한 소재로, 다양한 고성능 분야에 적용되며, 핵형성제 추가나 상분리 현상을 통해 특성을 조절할 수 있다. 나노미터 크기의 결정을 형성하면 가시광선에서 투명성을 유지하면서도 결정화유리의 특성을 보존할 수 있어 광 스위치, 광 변환기, 레이저, 의료 기기, 센서 등 다양한 응용 분야에 적합하다. 또한, 희토류, 전이 금속, 양자점, 나노결정을 포함한 결정화유리는 청색 또는 자외선을 가시광선으로 변환하여 W-LED의 성능을 개선시킬 수 있다. 본 논문은 산화물계 및 불화물계 유리로부터 얻어진 결정화유리의 광학적 특성, W-LED로의 활용 가능성 및 최근 연구 동향을 탐구하였다.

### 1. 서론

유리 및 투명 세라믹 재료는 열적, 화학적, 광학적 특성이 우수하고, 제조 공정의 유연한 제어와 다양한 구조적 변형이 가능하여 백색 발광 재료 분야에서 유망한 호스트 매트릭스(host matrix)로 사용될 수 있다[1]. 특히, 무질서한 구조인 유리의 일부를 결정화시킨 결정화유리

(glass-ceramic)는 다양한 기능을 갖고 있어, 이미 여러 분야에 응용되고 있다. 결정화유리는 인위적으로 핵형성제(nucleation agent)를 첨가해 특정 결정상을 생성하거나, 유리 내 상분리(phase separation) 현상을 이용해 핵형성을 유도하여 제조할 수 있다[2]. 특히 상분리 현상을 이용하면 핵형성 및 결정성장 기구들을 단독 또는 조합시켜 결정상을 발생시킬 수 있기에 미세구조 제어가능하다는 장점을 갖는다[3]. 최근 열분석법을 통해 결정상의 미세구조 특성을 제어함으로써, 100 nm 이하 크기의 결정입자를 갖는 투명 결정화유리에 대한 관심이

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: sgkang@kgu.ac.kr

높아지고 있다. 이 투명 결정화유리는 광학, 형광, 레이저, 광섬유 등 다양한 산업 분야에 응용 가능성이 높아, 관련 연구가 활발히 진행되고 있다[1,3,4].

재료 내에서 광자가 낮은 에너지에서 높은 에너지 상태로 전이하는 과정을 상향 변환(Up-conversion)이라고 한다. 이 과정에서 저에너지 광자를 흡수한 후 더 높은 에너지로 변환하여 방출하며, 이는 광원 개발, 에너지 효율 개선, 다양한 광학적 응용에서 중요한 역할을 한다. 상향 변환에는 ESA(Excited State Absorption), PA(Photon Avalanche), 그리고 ETU(Energy Transfer Upconversion)의 세 가지 메커니즘이 있다(Fig. 1).

ESA는 이온이 광자를 흡수하여 높은 에너지 상태로 전이한 후, 다시 광자를 흡수해 더 높은 에너지 상태로 전이하는 현상이다. 이온은 이 과정에서 주로 가시광선이나 자외선을 방출한다. PA는 이온이 낮은 농도의 광자를 흡수해 여기된 후, 추가 광자 흡수로 더 높은 에너지 상태로 전이하는 과정이다. 이 과정에서 발생하는 에너지 방출은 비선형적으로 크다. ETU는 두 개 이상의 이온 간 에너지가 전이되는 과정으로, 감광제 이온이 흡

수한 에너지를 활성화 이온에 전달해 가시광선 또는 자외선을 방출한다[5].

고 투광성 나노 결정화유리 중 상향 변환(Up-conversion) 기구에 의한 형광성이 발현되는 유리의 경우, 광 스위치, 광변환기, 광커플러, 레이저, 의료기기, 센서 등에 적용 가능하다는 장점이 있다[6]. 특히, 희토류 이온을 사용한 상향변환 과정은 높은 효율과 다양한 색상의 발광을 가능하게 하며, 전이금속, 양자점, 나노결정과 같은 활성 원소를 포함하는 결정화유리는 청색 또는 UV 광 방출 변환이 가능하다. 그 중, 유리에 3가 희토류 이온( $RE^{3+}$ , RE는 rare earth)이 도핑된 경우 W-LED(백색광 발광 다이오드)에 바로 적용되며, 이외에도 레이저 재료, 디스플레이 장치, 센서, 광증폭기와 같은 광소자 분야 등 다양한 분야에서 응용될 수 있다[7,8].

W-LED는 형광등이나 전구 등 기존의 광원에 비해 소형이면서도 높은 효율과 긴 수명으로 인해 모바일 기기, TV 디스플레이, 자동차, 가정 및 상업용 조명 등에 폭넓게 사용되고 있다[9]. W-LED는 현재까지 청색 LED에 노란색 혹은 빨간색 형광체를 추가하여 제조되며, 2개 이

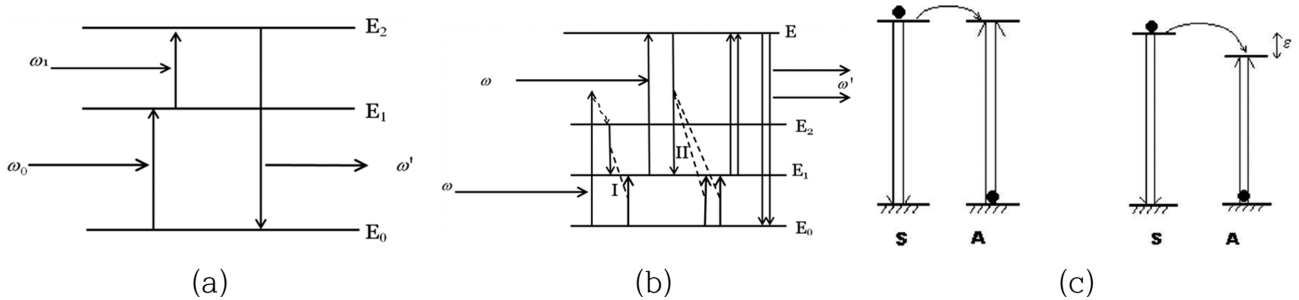


Fig. 1. Up-conversion mechanisms: (a) ESA (Excited State Absorption), (b) PA (Photon Avalanche), and (c) ETU (Energy Transfer Upconversion) [5].

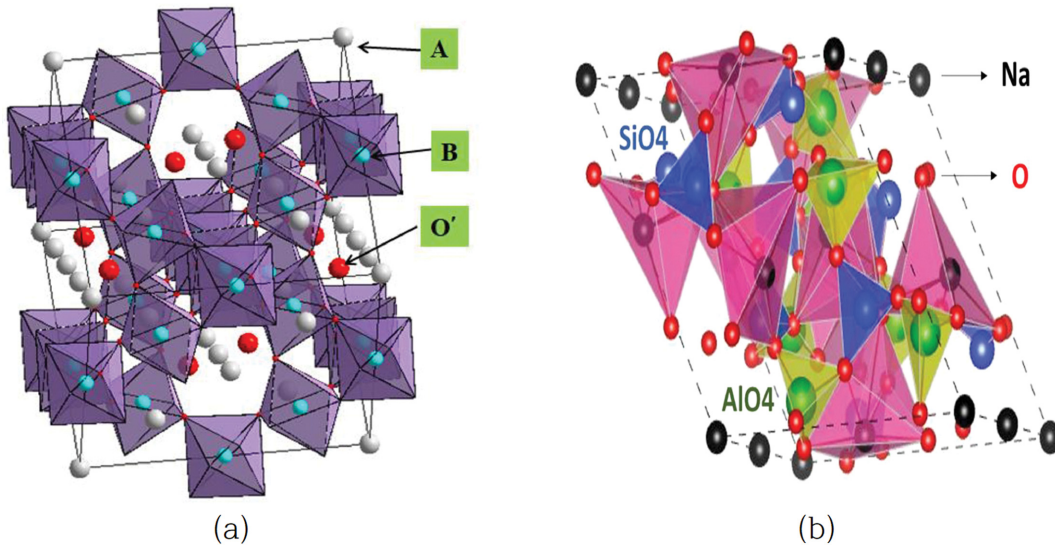


Fig. 2. (a) Pyrochlore structure ( $A_2B_2O_6O'$ ) (b) Nepheline structure ( $NaAlSiO_4$ ). In this context, A = rare earth metal ions, B = transition metal ions, and O and O' = oxygen ions [4,11].

상의 서로 다른 빛을 방출하는 형광체를 고분자 레진과 결합시키거나, 유리에 2종 이상 형광물질을 혼합시키는 방법이 사용된다[10]. 그러나 칩 자체의 온도 상승으로 고분자 레진의 열화가 발생하거나, 유리 공정의 높은 온도로 인해 사용 시간에 따라 W-LED의 광효율이 급속히 저하되는 단점이 있다[10]. 이러한 단점들은 결정화유리의 결정 구조적 발광 특성으로 크게 개선될 수 있다.

결정화유리에서 형광특성 발현에 효과적인 결정 2종류를 Fig. 2에 나타내었다. Figure 2(a)의 pyrochlore 구조 ( $A_2B_2O_6O'$ )는 ( $A =$  희토류 금속이온,  $B =$  전이 금속이온, 그리고  $O$  및  $O' =$  산소이온을 뜻함) 희토류 이온의 용해도가 높아 매트릭스 내의 4f 전자궤도를 갖는 희토류 이온의 농도를 증가시킬 수 있는 발광 매트릭스 재료로 주목받고 있다[4]. 또한, 산소 공공을 지녀 산소공공을 이용한 전하 보상 메커니즘을 통해 우수한 발광 효율 및 열 안정성을 지닌다[4].

Figure 2(b)의 nepheline 구조의 경우  $Si^{4+}$  양이온의 절반이  $Al^{3+}$  양이온으로 대체되어 Al-Si 사면체 고리 구성이 되어있는 형태로,  $AlO_4$ 와  $SiO_4$  사면체의 뼈대와 각 산소가 인접하여 서로 연결되어 있으며, 주변 공간에  $Na^+$  이온이 채워진 형태이다[11]. 현재까지 희토류를 첨가한 연구는 없으나, Monisha 등이 해당 결정구조 기반 결정화유리의 광학 및 발광 특성에 관한 연구 결과를 보고한 바 있다[11].

최근에는 pyrochlore, nepheline과 같은 광학 특성 발현이 용이한 결정상을 유리 매트릭스 내에 석출시키고, 다양한 희토류 이온을 도핑한 결정화유리를 W-LED에 적용하는 연구가 활발히 진행되고 있다[4,10,11]. 이에 따라, 본고에서는 투명 결정화유리를 활용한 광학 유리 분야의 최신 연구 동향, 특히 산화물계 및 불화물계 소재에 대한 연구 동향을 살펴보고자 한다.

## 2. 결정화유리 광학소재의 개념 및 특성

결정화유리(glass-ceramics)란 전술한 바와 같이 비정질 구조인 유리를 정밀하게 열처리하여 그 일부분 또는 전체를 결정화시킨 결정질 재료를 의미한다. 이때 목적에 맞는 유리 조성을 선택하여 결정핵을 생성시키고 이를 성장시키는 과정을 제어하면 맞춤형 특성을 갖는 재료 제조가 가능하다[12]. 이러한 결정화유리를 제조하기 위해서는 유리를 전이온도( $T_g$ ) 이하로 열처리하여 핵생성을 시키고, 이후 높은 온도에서 결정성장을 발생시켜야 한다.

핵생성을 위해서는 핵형성제를 모유리에 첨가하거나, 유리 내 상분리(phase separation) 현상을 유도해 상(phase)들 간의 계면을 결정성장 자리(site)로 사용하는

방법이 있다. 상분리 현상은 고온에서 모유리가 열역학적으로 불안정해져 두 개의 상으로 나뉘는 과정으로, 주상(major phase) 내부에 형성된 부상(minor phase) 액적(droplet)이 결정성장의 핵으로 작용한다. 이때, 결정화유리를 제조하기 위해서는 상분리 과정에서 스피노달 분해(spinothal decomposition) 영역이 아닌, immiscibility dome(region) 내에서 적절한 조성 영역을 선택하는 것이 중요하다. 스피노달 분해 영역에서는 자발적인 결정성장이 어려울 수 있으므로, 이 점을 고려하여 상분리 현상을 통한 효율적인 결정화 메커니즘을 설계해야 한다.

결정화유리 내부에 생성된 결정의 크기가 나노미터 크기 이하이면 가시광선과 상호작용을 하지 않아 투명해진다[13]. 이를 위해서는 핵형성에서 결정상 생성 과정에 대한 분석이 필요하다.

유리를 일정 온도에서 시간  $t$  동안 가열할 때, 결정핵 생성 및 결정성장이 동시에 일정한 속도로 일어난다고 가정하면, 시간에 따른 결정상의 체적분율  $x$  는, 다음과 같이 Johnson-Mehl-Avrami(JMA)의 Eq. (1)으로 주어진다[14-16].

$$x = 1 - \exp\left[-g\left(\int_0^t u dt'\right)^n\right] \quad (1)$$

여기서  $x$ 는 시간,  $t$  동안 결정화된 분율,  $g$ 는 유리 시편의 기하학적 인자,  $u$ 는 결정성장 속도, 그리고  $n$ 은 Avrami 상수이다. 이 식은 다음 Eq. (2)처럼 간단히 정리될 수 있다.

$$x = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

여기서 Avrami 상수인  $n$ 은 결정석출 기구에 따라 결정되는 값이며,  $k$ 는 핵생성 및 결정성장 속도에 의존하는 상수이다. 통상  $n$  값은 1~5 사이인데,  $n$ 이 1에 가까우면 표면 결정화가 우세하고, 4 이상이 되면 체적 결정화가 우세한 것으로 알려져 있다. 만약 유리의 결정화가 표면 결정화가 우세하다면, 균일한 미세구조를 갖기 어려우므로, 핵형성제를 첨가하거나 상분리 현상을 이용하여 결정성장을 유도할 필요가 있다.

결정 성장 메커니즘을 나타내는  $n$  값은 유리의 결정화 과정에서 비등온 열분석법을 사용하여 결정할 수 있다. 이를 위해 먼저 여러 개의 모유리를 각각 다른 승온 속도로 DTA 분석을 수행한다. 그 후, Kissinger가 제안한 Eq. (3)[15,17-19]을 이용하여  $1/T_p$ 와  $\ln(\alpha/T_p^2)$  간의 1차 함수 그래프를 작성하면, 그래프의 직선 기울기가 결정화 활성화 에너지( $E$ )로 나타난다.

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) = \left(\frac{-E}{RT_p}\right) + \text{const.} \quad (3)$$

여기서  $\alpha$ 는 승온속도,  $R$ 은 기체상수, 그리고  $T_p$ 는 발열

피크 온도, 즉 결정 성장이 최대로 일어나는 온도이다.

이제 얻어진 E 값을 다음의 Augis-Bennett가 제안한 Eq. (4)[19]에 대입하면 Avrami constant, n 값이 얻어진다[20,21]. 여기서  $\Delta T_{FWHM}$ 은  $T_p$ 의 반가폭이다.

$$n = \frac{2.5}{\Delta T_{FWHM}} \times \frac{RT_p^2}{E} \quad (4)$$

따라서, 기존의 핵형성제 사용뿐만 아니라 상분리 메커니즘을 기반으로 핵을 형성하고, 이로부터 성장된 나노결정을 비등온 열분석을 통해 결정 성장 속도와 Avrami 상수를 구함으로써 결정화 메커니즘을 규명할 수 있다. 이러한 접근 방식은 과도한 결정 성장을 억제하여 투명성을 유지하면서, 내부 결정화를 유도하여 균일한 3차원 결정 분포를 갖는 결정화유리를 제조할 수 있게 한다.

산화물을 기본 조성으로 하는 결정화유리 제조를 위한 시작 조성에는 유리의 기본 구조를 형성하는 망목구조형성제(예로  $SiO_2$ ), 유리 구조의 안정성을 높이는 중간제(예로  $Al_2O_3$ ) 그리고 공정 온도 및 특성을 조절하기 위해 망목구조를 변형시키는 수식제(예로  $Na_2O$ )가 포함된다. 이러한 산화물들의 조합을 통해 결정화유리의 물리적, 화학적 특성을 조절할 수 있다. 한편 수식제는 언급된 효과 외에도 생성된 결정상의 공간(void) 제어 및 구조 결함(defect) 복원 효과까지 갖고 있다. 즉, 2~3 종류의 수식제 산화물에 활성도가 높거나 전기음성도가 높은 이온 산화물을 복합 치환하여 결정 내 공간 배치 및 결함복원을 시도하면, 희토류(rare earth: RE) 이온의 치

환 및 침입을 제어할 수 있다.

6s 또는 5s 궤도 전자를 갖는 원자에 희토류 이온을 도핑하면,  $4f^n$  전자구조가 형성된다. 이때,  $4f^n$  전자구조는 전자의 자전과 공전 상호작용으로 새로운 에너지 준위를 형성하며, 이를 통해 청색, 황색, 적색 등 다양한 색상의 발광 특성을 발현시킨다[22]. 예를 들어, 희토류 원소 중  $Dy^{3+}$ 의 경우,  $4f^{10}6s^2$ 의 최외각 전자를 지니고 있으므로  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 와 같은 세 가지 전이 형태를 나타내며, 이로 인해 청색(486 nm), 황색(575 nm) 및 적색(665 nm)의 광발광이 동시에 나타남으로 백색 발광에 유용하다[6,9,10,23].

### 3. 산화물계 발광 결정화유리 개발 동향

산화물계 유리는 높은 포논 에너지를 가지므로 불화물계 유리 및 결정질 소재에 비해 상대적으로 형광 효율이 낮지만, 기계 및 화학적 특성이 우수하다는 장점이 있다[24]. 가시광선 영역에서 투명한 산화물 유리는 UV 대역에서 결합 상태(bonding state)에서 반결합 상태(antibonding state)로의 전자 천이를 나타낸다. 반면, IR 대역에서는 이온 진동 또는 포논(phonon)의 여기로 인한 흡수 밴드가 나타나며, 이로 인해 투과도 범위가 제한된다.

또한, 산화물 기반의 가시광 투과 광학 유리는 온도에 따른 굴절률 변화가 적고 열팽창계수가 낮아 상대적으로 내열성이 높다[25]. 이러한 특성은 Fig. 3에서 나타나는

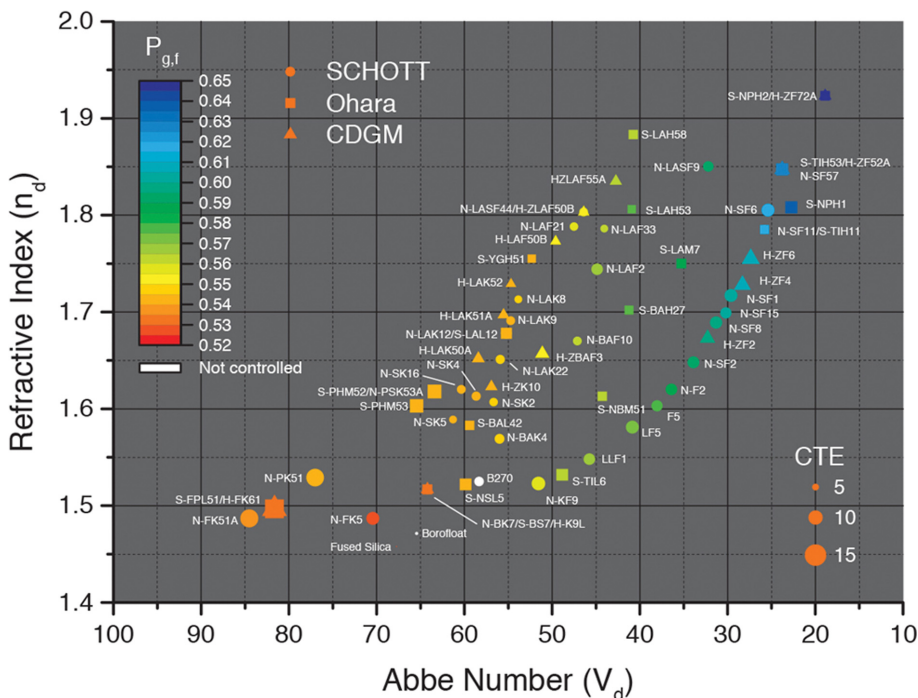


Fig. 3. Correlation between Abbe number and refractive index for commercial optical glass materials [25].

abbe number를 통해 확인할 수 있으며, 이는 유리의 화학적 조성 차이에 기인한다. 따라서 다양한 유리 구성 성분의 조절을 통해 굴절률 및 분산 특성을 조절할 수 있다[25].

최근 발광 산화물 유리 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 규산염, 붕산염, 인산염, 게르마늄산염 등의 유리 시스템은 활성 이온에 대해 우수한 국소 발광 환경을 제공하며, 이에 대한 연구 결과가 많이 보고되고 있다. 또한, 산화물계 유리 중에서는  $\text{TeO}_2$ 계와  $\text{GeO}_2$ 계 유리 소재가 개발되어 가시광선부터 중적외선 대역까지 넓은 범위의 투과가 가능하다[25,26].

$\text{B}_2\text{O}_3$ 계 유리는 우수한 열 및 기계적 안정성, UV 및 NIR 영역에서 높은 스펙트럼 투과성, 그리고 알칼리 토 금속 및 란타넘족 원소에 대한 우수한 용해도를 나타낸다. 그러나 높은 포논 에너지( $1,500\sim 1,300\text{ cm}^{-1}$ )로 인해 광학 및 레이저 응용 분야에 적용하려면  $\text{ZnO}$  및  $\text{SrO}$ 와 같은 금속 산화물을 host matrix에 도핑해야 한다[27]. 그 중 스펙트럼의 가시광선부터 중적외선 영역까지 높은 투명도(최대 90%)를 가지는  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 의 2성분계 유리가 주목받고 있다. 이는  $\text{Eu}^{3+}$ 을 도핑 시 UV 여기에 의해 매우 강한 orange~red 영역의 광을 생성하며,  $\text{WO}_3$  및  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  첨가 시 유리 형성 영역의 확장 및 포논 에너지를 낮추는 특징이 있기 때문이다[28]. 인산염 유리는 높은 희토류 용해도, 넓은 투과 대역, 높은 굴절률, 낮은 레이저 손실 임계값 등과 같은 우수한 특성으로 인해 가장 주목받는 소재 중 하나이다. 이때 유리의 광흡수 및 광발광 등의 광학 특성을 유리하게 조정하기 위해  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$  및  $\text{MgO}$  등의 산화물을 첨가하는 조성 연구가 진행되고 있다[26].

또한, 산화물 유리에 발광 특성을 향상시키고 최근의 광소자의 요구 사항을 충족하기 위해 주로 3가 희토류

이온( $\text{RE}^{3+}$ )이 도핑되고 있다[29]. 다양한 희토류 이온이 도핑된 단결정 또는 유리나 같은 투명한 재료는 광학 및 광자 응용 분야에서 고체상태 레이저 증폭 매질(solid state laser gain media)로 널리 적용되어 왔다[30]. 그 중 희토류 이온인  $\text{Er}^{3+}$ 의 발광 특성은 주로 host matrix의 선택에 크게 의존한다.

실리카 유리의 경우 UV 및 IR 영역에서 흡수 밴드가 나타나며, 흡수 밴드에 가까운 파장에서 굴절률이 더 큰 분산을 나타낸다.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  등 중금속 산화물을 첨가된 고 굴절률의 플린트급 유리는 좁은 밴드갭(narrow-gap)을 갖는데, 흡수 밴드가 장파장으로 이동하면 황색을 띠는 특징이 있다. 또한, 실리카 유리는 높은 열 안정성, 우수한 기계적 특성, 뛰어난 화학적 저항성, 그리고 저렴한 비용 덕분에 희토류 이온(RE: rare earth) 도핑에 적합한 호스트 매트릭스이다.

지난 10여 년 동안 실리카 기반 유리에서 희토류(RE) 이온의 발광을 향상시키기 위한 유망한 접근법으로, 호스트 매트릭스의 ‘나노 구조화’, 즉 RE 이온을 결정 또는 비정질 나노 입자 내부에 캡슐화하는 방법이 개발되었다. 이 방법에 따르면, YAG, 물라이트(mullite), 또는 알칼리 토금속 산화물에서 형성된 비정질 나노 입자가 RE 이온의 발광을 향상시키는 것으로 나타났다[31]. 그러나 순수 실리카 유리에서 RE 이온의 발광은 실리카 매트릭스의 높은 포논 에너지와 RE 이온의 낮은 용해도로 인해 제한된다. 이는 RE 이온에서 실리카 네트워크의 진동 상태로 에너지가 전달되면서 다중 포논 완화가 발생하고, RE 이온의 클러스터링으로 인해 농도 소광이 초래되기 때문이다. 따라서 실리카에서  $\text{Er}^{3+}$  이온의 발광을 향상시키기 위해 나노입자와 같은 감광제를 공동 도핑하거나  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 와 같은 다양한 구성 요소로 실리카 네트워크를 수정하는 방법이 사용된다.

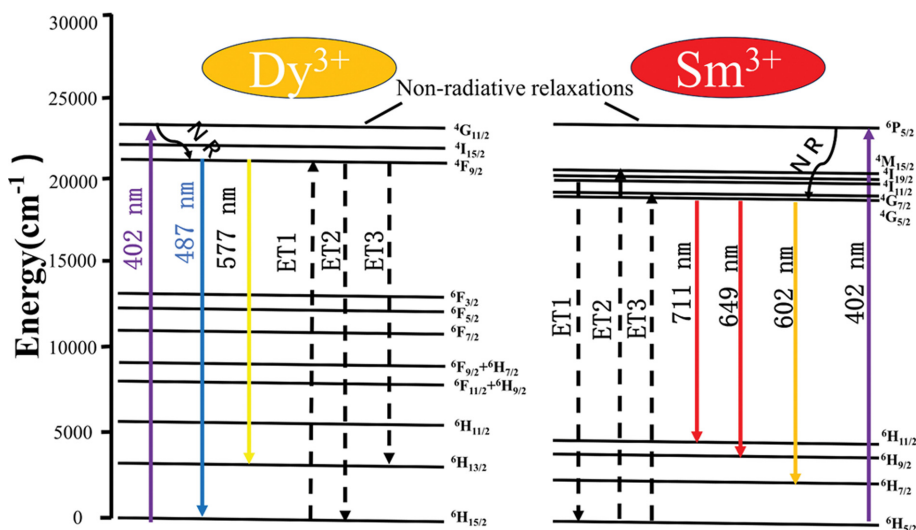


Fig. 4. Energy levels of  $\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  co-doping [31].

최근에는 W-LED 소재로서 희토류가 도핑된 결정화유리가 주목받고 있다. 희토류 이온 중  $Dy^{3+}$  이온은 황색과 청색의 빛 방출이 뛰어나지만 적색 발광의 부족으로 인해 백색광 생성의 어려움이 있다. 따라서  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  등의 적색광을 방출하는 희토류 이온의 동시 도입이 필요하며,  $Sm^{3+}$  및  $Dy^{3+}$  이온을 동시 도입하면 더욱 균형있고 효율적인 백색광 방출을 나타낼 수 있다[2].

Figure 4을 보면, 여기된  $Dy^{3+}$  이온과  $Sm^{3+}$  이온 간의 에너지 전달은 여러 에너지 전달 경로가 존재하며, 그 중  $Sm^{3+}$  이온이  $Dy^{3+}$  이온으로 에너지를 전달할 수 있음을 알 수 있다[31].

투명 결정화유리는 W-LED 및 광학 온도 측정에 사용되는 고온용 응용 분야에서 사용될 수 있다. 이전 연구에서는  $B_3(PO_4)_2$ ,  $REPO_4$ ,  $ABPO_4$  및  $A_3RE(PO_4)_2$ 와 같은 일반 공식을 갖는 일련의 인산염 결정화유리(A와 B는 각각 1가 및 2가 금속 양이온)가 보고되어 왔으며, 희토류 이온의 도핑을 통해 W-LED에 인산염 결정화유리 적용을 성공적으로 구현하였다. 또한 최근  $Zn_3P_2O_7$  결정상으로 구성된 결정화유리의 희토류 조성 최적화 및 여기 조건 변경으로 표준 백색광 값에 가까운 상관색은

도(CCT)와 색순도(CP)를 구현하여 W-LED 용으로 유망한 잠재력을 보여주었다[2].

#### 4. 불화물계 발광 결정화유리 개발 동향

불화물계 유리의 경우, 포논 에너지(phonon energy)가  $350\sim 600\text{ cm}^{-1}$  정도로 낮기 때문에 광학 및 양자 효율이 높게 나타나 발광 특성이 우수한 것으로 알려져 있다[32,33]. 하지만, 화학적으로 불안정하다는 단점으로 인해 섬유화가 어렵고 유리의 낮은 열적, 화학적, 기계적 불안정성으로 인해 대형 광학 소재로의 적용에 어려움이 있다[33,34]. 이에, 산화물계 유리질에 불화물계 결정상을 생성시켜 산화물과 불화물의 장점을 지닌 oxy-fluoride계 유리에 대한 관심이 대두되고 있다[33,35,36]. 최초의 oxy-fluoride계 유리의 경우 독성문제를 야기하는  $CdF_2$  및  $PbF_2$ 가 포함되어 실제 활용에는 제한적이었다.

이를 해결하고자, 알칼리토류 불소( $MF_2$ )가 포함된 유리의 개발이 진행되었으며, 본 유리 조성들의 경우 희토류 이온( $RE^{3+}$ )에 대한 용해도가 높고 굴절률 관점에서

Table 1  
Crystal phases and phonon energies in oxy-fluoride glass-ceramics [34,36,38-45]

Crystal phase	Phonon energy ( $\text{cm}^{-1}$ )	Band gap (at room temperature, eV)	Author
$CaF_2$	~466	11.6	Farahinia et al., Kim et al.
$BaF_2$	~346	10.9	Farahinia et al., Bansal et al., Jaiswal et al.
$PbF_2$	~257	4.4	Zhang et al., Alov et al.
$ZnF_2$	~420	3.5	Yan et al.
$SrF_2$	~286	6.8	Yang et al., Ogorodnikov et al.
$CdF_2$	~384	7.8	Cheddadi et al.

Table 2  
Luminescent wavelengths of  $MF_2$ -based glasses and transition metals [33,37,40,46-54]

	Composition	Luminescent wavelength	Transition	Author
Yellow	$SiO_2-Al_2O_3-EuF_2-CaF_2:Eu^{3+}$	538~614 nm	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1 (J = 0, 1, 2, 3, 4)$	Secu et al.
	$TeO_2-ZnO-ZnF_2:Er^{3+}$	525~660 nm	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	Miguel et al.
	$SiO_2-PbF_2-PbO:Er^{3+}$	525~660 nm	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	Fanqing et al.
	$SrF_2:Er^{3+}$	525~660 nm	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	Kesavulu et al.
Green	$SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-BaO-BaF_2-TbF_3:Tb^{3+}$	480~620 nm	$^5D_3 \rightarrow ^7F_1 (J = 6, 5, 4, 3)$	Lihui et al.
	$ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3:Eu^{3+}$	509~583 nm	$^5D_2 \rightarrow ^7F_1 (J = 3, 4, 5)$ $^5D_1 \rightarrow ^7F_1 (J = 0, 1, 2, 3)$	Dejneka et al.
	$Sr(PO_3)_2-MgF_2-CaF_2-SrF_2-AlF_3:Er^{3+}$	545 nm	$^4S_{3/2} \rightarrow ^1P_{15/2}$	Andreas et al.
	$SiO_2-Al_2O_3-AlF_3-Na_2CO_3-Na_2NO_3-BaCO_3-BaNO_3:Eu^{3+}$	576 nm	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	Dejneka
Blue	$CdF_2:Tm^{3+}$	450~500 nm	$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	Cheddadi et al.
	$SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-LaF_3:Ce^{3+}$	350~500 nm	$4f^2(F_{5/2}) \rightarrow 5d$	Lakshminarayana et al.
	$SiO_2-BaF_2-K_2CO_3-La_2O_3-Sb_2O_3:Pr^{3+}$	444~590 nm	$^3H_4 \rightarrow ^3P_2, (^1I_6, ^3P_1), ^3P_0, ^1D_2$	Kaushik et al.
	$SiO_2-Al_2O_3-Na_2CO_3-CaCO_3-NaF-YF_3-TmF_3:Yb^{3+}$	465 nm	$^3H_6 \rightarrow ^1G_4$	Wenxuan et al.

알루미노 실리케이트(alumino-silicate) 유리 매트릭스와 유사해 우수한 광학특성을 나타내었다[34,37]. 대표적인 oxy-fluoride계 결정화유리 내 결정상의 포논 에너지 및 밴드갭(band gap)을 Table 1에 나타내었다[34,36,38-45].

일반적으로 결정화유리의 경우, 발견된 결정상의 종류에 따라 특성이 달라지며, 기계적, 탄성적 성질의 개선뿐만 아니라 비선형광학 유리 및 광 증폭기용의 모유리로 주목되고 있다. 이 중 광학특성은 란타늄 이온 및 금속 원소의 높은 에너지 준위에 있는 전자가 안정한 에너지 준위로 전이하면서 그 차이만큼의 에너지를 빛으로 발산하는 현상으로, 4f와 5d 궤도함수 사이, d-d/f-f/d-s 준위 사이에서 발생하는 전자 전이에 의해 발생한다. 대표적으로 결정화유리에 도핑된 희토류 이온( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{3+}$ , etc)의 종류에 따라 발광 파장대가 변화하며, 발견시킨 결정상에 의해 발광강도가 증가하게 된다. Table 2에 현재까지 개발 중인 대표적인 oxy-fluoride계  $\text{MF}_2$  결정화유리를 발광 파장 및 전이 금속별로 분류하여 나타내었다[33,37,40,46-54].

Lihui 등은  $\text{MF}_2:\text{RE}^{3+}$  조성은 체심입방구조(BCC)로

구성되어 있어 F<sup>-</sup>이온이 알칼리토 금속의 양이온과 함께 입방형구조(cubic)를 형성하고,  $\text{RE}^{3+}$ 이온은 알칼리토 금속의 양이온을 대체할 수 있다고 보고하였다[37]. Figure 5은  $\text{MF}_2:\text{RE}^{3+}$ 의 결정구조를 나타내었으며, 이러한 결정구조에 의하여 희토류 이온에 대한 용해도가 높고, 희토류 원소의 종류에 따라 적색부터 청색까지 광범위한 색특성을 구현할 수 있다[34,36-41,46-48,55-58].

최근에는 기존 RGB-LED 뿐만 아니라 W-LED, 가시광선 레이저 등의 영역에서의 활용 가능 연구가 활발히 진행 중으로,  $\text{Pr}^{3+}$  및  $\text{Dy}^{3+}$ 를 단일 도핑 시 및 복합 도핑을 통한 백색광의 oxy-fluoride계 결정화유리 연구가 있다. Hansol et al.은  $\text{LaF}_3$  결정을 포함하는  $\text{Pr}^{3+}$  단일 도핑 결정화유리를 개발하여 백색광 발광에 성공하였다(Fig. 6). 이 연구에서는 기존 NTSC(National Television Standards Committee) 색상 재생 범위의 최대 85%로 제한되었던 것을, 최대 120%에 달하는 넓은 색 영역으로 실현할 수 있음을 확인하였다[57]. Figure 6(a)를 보면  $\text{Pr}^{3+}$  농도가 증가함에 따라 흡수 스펙트럼이 증가하는 것을 알 수 있으며, Fig. 6(b)를 보면  $\text{Pr}^{3+}$  농도에 따

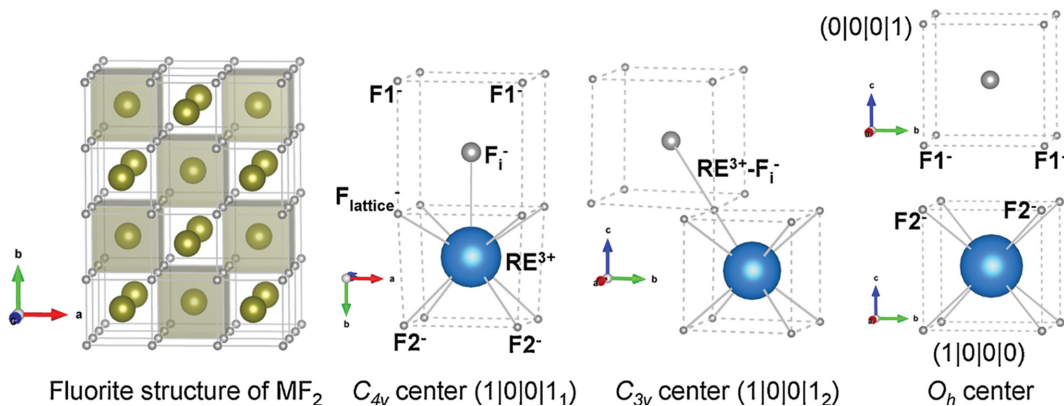


Fig. 5. Crystal structures of  $\text{MF}_2$  and  $\text{MF}_2:\text{RE}^{3+}$  [58].

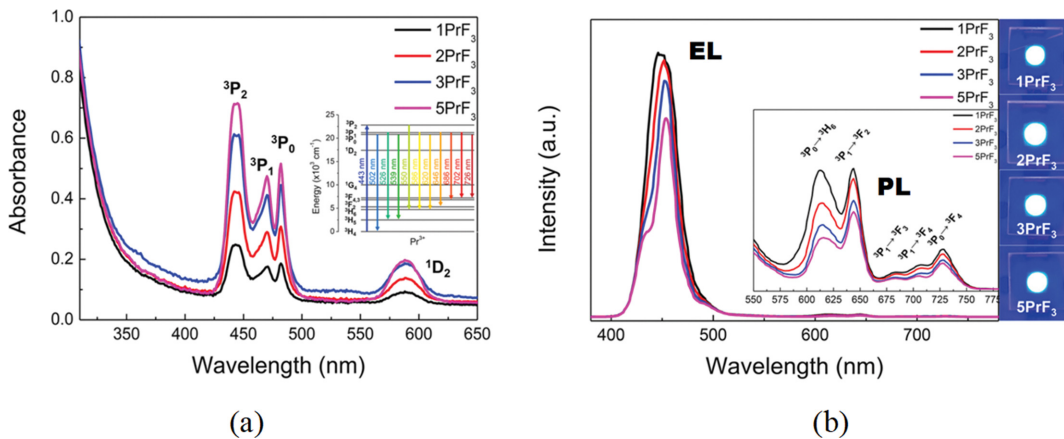


Fig. 6. Luminescent properties of oxy-fluoride glass with varying  $\text{Pr}^{3+}$  concentrations: (a) absorption spectrum, (b) PL and EL spectra. The four images to the right of (b) are photos showing the white light emission observed when the glass-ceramics is placed over a blue LED [57].

라 전기발광(EL)과 광발광(PL) 스펙트럼이 변화됨을 알 수 있다. 특히  $\text{Pr}^{3+}$  농도가 증가하면서  $\text{Pr}^{3+}$  이온이 청색 LED 빛을 더 많이 흡수해 EL이 낮아지는 것을 알 수 있다. 또한, Luo et al.는  $\text{LaF}_3$  결정상을 포함하는 oxy-fluoride계 결정화유리에  $\text{Dy}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  복합 도핑을 진행하여 백색 방출에 성공하였다고 보고하였다[59].

## 5. 결 론

본 논문에서는 W-LED용 투명 결정화 광학유리의 기술 현황을 개괄적으로 살펴보았다. W-LED 대체 기술 개발에 있어 결정구조가 발광 특성에 미치는 영향이 크므로, 결정상 및 구조적 제어가 필수적이다. 결정화유리는 높은 투과율, 우수한 안정성, 저렴한 가격 외에도 핵형성 및 결정성장 기구를 통해 결정 크기와 부피 비율 등 물성 제어가 용이하다. 상분리 현상을 이용하면 phonon energy가 낮은 결정상을 성장시켜 발광 특성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 최적의 조성 선정과 희토류 첨가량 조절을 통해 white light emission 효율을 극대화할 수 있으며,  $\text{Dy}^{3+}$  및 복합 희토류 도핑 시스템을 활용한 나노 결정화유리는 white light 발광 재료 및 다양한 분야에 폭넓게 적용될 것으로 예상된다.

## 감사의 글

이 논문은 2022학년도 경기대학교 연구년 과제로 지원받아 수행되었습니다. 또한 자료 검색 및 검토에 기여해 준 임유나 학생에게 감사를 포함합니다.

## References

- [1] K. Ariane, A. Tamayo, A. Chorfa, F. Rubio and J. Rubio, "Optimization of the nucleating agent content for the obtaining of transparent fluorimica glass-ceramics", *Ceram. Int.* 49 (2023) 9826.
- [2] N. Ma, Z. Luo, H. Liang, L. He, G. Cai and A. Lu, "Near pure white light emission of  $\text{CeO}_2$ - $\text{Dy}_2\text{O}_3$  co-doped  $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{MgO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  glasses and glass-ceramics", *Opt. Mater.* 152 (2024) 115431.
- [3] L.R. Pinckney and G.H. Beall, "Microstructural evolution in some silicate glass-ceramics: A review", *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 773.
- [4] H. Masai, T. Ueno, T. Toda, Y. Takahashi and T. Fujiwara, "Processing and photoluminescence properties of surface crystallized  $\text{ZnO}$  glass-ceramics", *J. Non-Cryst. Solids.* 356 (2010) 3080.
- [5] J. Chen and J.X. Zhao, "Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and application in sensing", *Sensors.* 12 (2012) 2414.
- [6] Y. Jiang, C. Chen, B. Yu, Q. Li, Z. Niu, X. Cai and Y. Zhang, "Color tunable emission and temperature sensing performance in oxyfluoride glass ceramics containing  $\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$  nanocrystals", *J. Lumin.* 256 (2023) 119627.
- [7] M. Milanova, L. Aleksandrov, A. Yordanova, R. Jordanova, N.S. Tagiara, A. Herrmann, G. Gao, L. Wondraczek and E.I. Kamitsos, "Structural and luminescence behavior of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in  $\text{ZnO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$  glasses", *J. Non-Cryst. Solids.* 600 (2023) 122006.
- [8] T. Wang, C. Su, H. Zhang, X. Zou, Y. Yan and S. Wang, "Enhancing the orange luminescence behavior of the  $\text{Li}^+$  co-doped  $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ :  $\text{Sm}^{3+}$  transparent glass-ceramic", *J. Non-Cryst. Solids* 581 (2022) 121437.
- [9] F. Jia, S. Xu, G. Zhang, T. Zhao, X. Zou and H. Zhang, "Effect of  $\text{Mg}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$  addition on luminescence properties of  $\text{Dy}^{3+}$  doped glass ceramics containing  $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ ", *Opt. Mater.* 131 (2022) 112715.
- [10] P.P. Pawar, S.R. Munishwar, S. Gautam and R.S. Gedam, "Physical, thermal, structural and optical properties of  $\text{Dy}^{3+}$  doped lithium aluminoborate glasses for bright W-LED", *J. Lumin.* 183 (2017) 79.
- [11] M. Monisha, M.S. Murari, M.I. Sayyed, K. Naregundi, N. Al-Harbi and S.D. Kamath, "Judd-Ofelt analysis and luminescence characteristics of  $\text{Eu}^{3+}$  doped Nepheline ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )-based glass ceramics for solid-state lighting applications", *J. Non-Cryst. Solids* 599 (2023) 121971.
- [12] Z. Feng, J. Zhang, X. Xu, T. Zheng, Y. Guo and J. Lv, "Mechanoluminescence properties of  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SrO}$  system glass-ceramics", *J. Non-Cryst. Solids* 590 (2022) 121676.
- [13] G.H. Beall and L.R. Pinckney, "Nanophase glass-ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 5.
- [14] A.K. Jena and M.C. Chaturvedi, "Phase Transformation in Materials" (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1992) p. 220.
- [15] H.E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis", *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702.
- [16] S. Vyazovkin and A. Galukhin, "Problems with applying the ozawa-avrami crystallization model to non-isothermal crosslinking polymerization", *Polymers* 14 (2022) 693.
- [17] D.P. Mukherjee and S.K. Das, "Influence of  $\text{TiO}_2$  content on the crystallization and microstructure of machinable glass-ceramics", *J. As. Cer. S.* 4 (2016) 55.
- [18] G.S. Back, M.J. Yoon and W.G. Jung, "Effect of the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  as nucleating agents in  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  glass-ceramic system", *Met. Mater. Int.* 23 (2017) 798.
- [19] J.A. Augis and J.E. Bennett, "Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid state reaction using a modification of the kissinger method", *J. Therm. Anal.* 13 (1978) 283.
- [20] Z.Y. Merkit, H.Ö. Toplan and N. Toplan, "The crystallization kinetics of  $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ (CAS) glass-ceramics system produced from pumice and marble dust", *J. Therm. Anal. Calorim.* 134 (2018) 807.
- [21] S.H. Im, Y. La, N. Kim, B. Ryu, T. Kim, J. Song and D. Yoon, "Effect of an electric field on the crystallization in a high-alkali containing glass system", *J. Korean*

- Phys. Soc. 57 (2010) 797.
- [22] Z. Li, Y. Zhang, H. La, R. Zhu, G. El-Banna, Y. Wei and G. Han, "Upconverting NIR photons for bioimaging", *Nanomaterials* 5 (2015) 2148.
- [23] L. Wang, Z. Guo, S. Wang, H. Zhang, H. Lv, T. Wang and C. Su, "Luminescence properties of Dy<sup>3+</sup> doped glass ceramics containing Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>", *J. Non-Cryst. Solids*. 543 (2020) 120091.
- [24] H. Jo, M. Hwang, Y. Lee and J. Chung, "Development of novel oxyfluoride glasses and glass ceramics for photoluminescence material by a containerless processing", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 33 (2023) 181.
- [25] J.H. Choi, Y.H. Nam and K. Han, "Core characteristics and technology development status of optical glass materials for camera lenses", *Ceramist.* 25 (2022) 299.
- [26] H. Liang, X. Liu, J. Tong, P. He, Z. Zhou, Z. Luo and A. Lu, "Structure, Judd-Ofelt analysis and spectra studies of Sm<sup>3+</sup>-doped MO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M = Mg, Ca, Sr, Ba) glasses for reddish-orange light application", *Ceram. Int.* 49 (2023) 15266.
- [27] H.M. Elsayghier, A.R. Wassel, M.A. Hassan, S.Y. Marzouk and A. Samir, "Impact of ZnO on spectroscopic and luminescence characteristics of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses for warm reddish orange light emitting applications", *Mater. Res. Bull.* 173 (2024) 112700.
- [28] A. Yordanova, M. Milanova, R. Iordanova, M. Fabian, L. Aleksandrov and P. Petrova, "Network structure and luminescent properties of ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> Glasses", *Materials* 16 (2023) 6779.
- [29] R. Klement, K. Drdlíková, D. Drdlík and K. Maca, "Photoluminescence of rare-earth/transition metal-doped transparent/translucent polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics: A review", *J. Am. Ceram. Soc.* 106 (2023) 172.
- [30] P. Vařák, J. Baborák, E. Véron, A. Michalčová, J. Volf, M. Allix and P. Někviňová, "Crystallization and luminescence properties of Er/Yb-doped glass-ceramics based on A<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub> system (A = Li, Na, K, Cs)", *J. Non-Cryst. Solids* 626 (2024) 122783.
- [31] Z. Hong, H. Yue, Z. Lin, X. Luo, H. Hou, S. Wu, F. Lai, W. Wang, W. You and J. Huang, "Photoluminescence properties of Dy<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup> co-doped gallium silicate glass-ceramics for solid-state warm white lighting", *J. Non-Cryst. Solids* 628 (2024) 122837.
- [32] J.L. Adam, C. Ricordel and J. Lucas, "New compositions of low phonon energy fluoride and chloro-fluoride glasses", *J. Non-Cryst. Solids* 213&214 (1997) 30.
- [33] M.J. Dejneka "The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramics", *J. Non-Cryst. Solids* 239 (1998) 149.
- [34] L. Farahinia, M. Rezvani and A.A. Kordlar, "Optical properties and luminescence behavior of Tb<sup>3+</sup>-Doped SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-BaF<sub>2</sub> oxyfluoride glasses and glass ceramics", *Ceram. Int.* 50 (2024) 17624.
- [35] S.A. Polishchuk, L.N. Ignat'eva, Y.V. Marchenko and V.M. Bouznik, "Oxyfluoride glasses (A review)", *Glass Phys. Chem.* 37 (2011) 1.
- [36] K. Bansal, N.K. Mishra, I. Abdullahi, P.J. Singh, M. Tyagi and S. Singh, "Studies of luminescence traits and Judd-Ofelt analysis of Sm<sup>3+</sup> activated oxyfluoride glasses", *Opt. Mater.* 147 (2024) 114579.
- [37] L. Huang, S. Jia, Y. Li, S. Zhao, D. Deng, H. Wang, G. Jia, Y. Hua and S. Xu, "Enhanced emissions in Tb<sup>3+</sup>-doped oxyfluoride scintillating glass ceramics containing BaF<sub>2</sub> nanocrystals", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* 788 (2015) 111.
- [38] J. Yan, Z. Jia, J. Wang, C. Zhang, F. Wang, Y. Mei, F. Meng, Y. Ohishi, D. Zhang, W. Qin, F. Wang and G. Qin, "Intense O+E+S-band emission from Pr<sup>3+</sup>-doped ZnF<sub>2</sub>-based glasses", *Opt. Mater. Express* 14 (2024) 367.
- [39] Y. Yang, B. Mei, Z. Zhou, W. Li, Z. Sun, Y. Zhang and X. Liu, "Fabrication and spectroscopic investigations on Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>:SrF<sub>2</sub> transparent ceramics for 2.7 μm emission", *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 1722.
- [40] A. Cheddadi, R. Fartas, M. Diaf and H. Boubekri, "Spectroscopic investigations of Tm<sup>3+</sup> doped CdF<sub>2</sub> single crystals and infrared laser potentialities", *J. Lumin.* 265 (2024) 120237.
- [41] P. Zhang, J. Yin, B. Zhang, L. Zhang, J. Hong, J. He and Y. Hang, "Growth and optical characterization of Ho<sup>3+</sup> doped PbF<sub>2</sub> single crystal", *Adv. Solid State Lasers AM5A.4* (2014).
- [42] M. Kim, Y.J. Zhao, A.J. Freeman and W. Mannstadt, "Screened-exchange determination of the optical properties of large gap insulators: CaF<sub>2</sub>", *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3579.
- [43] S.R. Jaiswal, P.A. Nagpure, V.B. Bhatkar and S.K. Omanwar, "Energy transfer and visible quantum cutting in BaF<sub>2</sub> co-doped with Gd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> phosphor synthesis via wet chemical method followed by reactive atmosphere process", *Int. J. Lumin. Appl.* 6 (2016) 131.
- [44] D.L. Alov and S.I. Rybchenko, "Luminescence of orthorhombic PbF<sub>2</sub>", *J. Phys.: Condens. Matter.* 7 (1995) 1475.
- [45] I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, S.I. Omelkov, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, A.A. Goloshumova and S.I. Lobanov, "A far ultraviolet spectroscopic study of the reflectance, luminescence and electronic properties of SrMgF<sub>4</sub> single crystals", *J. Lumin.* 145 (2014) 872.
- [46] A. Miguel, R. Morea, M.A. Arriandiaga, M. Hernandez, F.J. Ferrer, C. Domingo, J.M. Fernandez-Navarro, J. Gonzalo, J. Fernandez and R. Balda, "Structural, optical, and spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>-doped TeO<sub>2</sub>-ZnO-ZnF<sub>2</sub> glass-ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3959.
- [47] F. Zeng, G. Ren, X. Qiu, Q. Yang and J. Chen, "The effect of PbF<sub>2</sub> content on the microstructure and upconversion luminescence of Er<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-PbO glass ceramics", *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 3428.
- [48] C.R. Kesavulu, M.Y. Yoo, J.H. Lee, K.S. Lim, P. Dharmamah, C.K. Jayasankar and P. Babu, "Optical and upconversion properties of Er<sup>3+</sup>-doped oxyfluoride transparent glass-ceramics containing SrF<sub>2</sub> nanocrystals", *J. Mater. Res.* 28 (2013) 1481.
- [49] M. Secu, C.E. Secu, S. Polosan, G. Aldica and C. Ghica, "Crystallization and spectroscopic properties of Eu-doped CaF<sub>2</sub> nanocrystals in transparent oxyfluoride glass-ceramics", *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 1869.
- [50] M. Dejneka, E. Snitzer and R.E. Riman, "Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu<sup>3+</sup> in fluoride glasses", *J. Lumin.* 65 (1995) 227.
- [51] A. Herrmann and D. Ehrhart, "Green and red Er<sup>3+</sup> photolu-

- minescence behavior in various fluoride glasses”, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 1 (2010) 341.
- [52] G. Lakshminarayana, E.M. Weis, B.L. Bennett, A. Labouriau, D.J. Williams, J.G. Duque, M.S. Bahae and M.P. Hehlen, “Structural, thermal, and luminescence properties of cerium-fluoride-rich oxyfluoride glasses”, *Opt. Mater.* 35 (2012) 117.
- [53] K. Biswas, A.D. Sontakke, J. Ghosh and K. Annappurna, “Enhanced blue emission from transparent oxyfluoride glass-ceramics containing  $\text{Pr}^{3+}:\text{BaF}_2$  nanocrystals”, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1010.
- [54] W. Chang, L. Li, M. Dou, Y. Yan, S. Jiang, Y. Pan, M. Cui, Z. Wu and X. Znou, “Dual-mode downconversion luminescence with broad near-ultraviolet and blue light excitation in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped oxy-fluoride glasses for c-Si solar cells”, *Mater. Res. Bull.* 112 (2019) 109.
- [55] X. Qiao, X. Fan, J. Wang and M. Wang, “Luminescence behavior of  $\text{Er}^{3+}$  ions in glass-ceramics containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals”, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 357.
- [56] V.A. Kravets, E.V. Ivanova, K.N. Orekhova, M.A. Petrova, G.A. Gusev, A.N. Trofimov and M.V. Zamoryanskaya, “Synthesis and luminescent properties of bismuth borosilicate glass doped with  $\text{Eu}^{3+}$ ”, *J. Lumin.* 226 (2020) 117419.
- [57] H. Lee, W.J. Chung and W.B. Im, “ $\text{Pr}^{3+}$ -doped oxyfluoride glass ceramic as a white LED color converter wide color gamut”, *J. Lumin.* 236 (2021) 118064.
- [58] F. Ma, F. Su, R. Zhou, Y. Ou, L. Xie, C. Liu, D. Jiang, Z. Zhang, Q. Wu, L. Su and H. Liang, “The defect aggregation of  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{La} \sim \text{Lu}$ ) in  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) fluorites”, *Mater. Res. Bull.* 125 (2020) 110788.
- [59] Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, H. Yang, X. Zhang, S. Cui, L. Wang and G. Wang, “Luminescence behavior of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  codoped oxyfluoride glasses and glass ceramics containing  $\text{LaF}_3$  nanocrystals”, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 043506.