

文章编号: 1000-7032(2021)09-1365-11

# 高对称性晶体结构中实现 $\text{Bi}^{3+}$ 窄带蓝光发射

魏 忆, 李国岗\*

(中国地质大学(武汉)材料与化学学院 教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 采用高温固相法合成了系列  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.10$ ) 荧光粉材料。通过精细 Rietveld 结构精修、光致激发和发射光谱、X 射线光电子衍射及热稳定性等手段对晶体结构和发光性能进行了研究。实验结果表明,在紫外光激发下, $\text{Bi}^{3+}$  展现了半高宽低至 43 nm 的窄带蓝光发射。这是由于  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9$  基质拥有高对称性的晶体结构。与此同时,制备的  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.10$ ) 荧光粉材料展现了卓越的发光热稳定性,在 423 K 时,发光强度可以保持在室温状态下的 83%。上述研究证明制备的  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.10$ ) 荧光粉材料在白光发光二极管(LED)或背光显示中有潜在的应用前景。在高对称性晶体结构中掺杂  $\text{Bi}^{3+}$  实现窄带发光的研究思路可以为未来窄带荧光粉的研发提供理论研究基础和科学依据。

**关键词:**  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂; 高对称晶体结构; 窄带发光; 蓝光发射

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210141

## Narrow-band Blue Emission of $\text{Bi}^{3+}$ Based on High Crystal Structure Symmetry

WEI Yi, LI Guo-gang\*

(Engineering Research Center of Nano-geomaterials of Ministry of Education, Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

\* Corresponding Author, E-mail: ggli@cug.edu.cn

**Abstract:** A series of new  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.10$ ) phosphors are prepared *via* traditional high-temperature solid solution route. The detailed crystal structure and photoluminescence properties of  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.10$ ) materials are studied through precise Rietveld structure refinement, photoluminescence excitation and emission spectra, XPS and thermal stability measurements. According to experimental data,  $\text{Bi}^{3+}$  displays narrow blue emission with spectral width at around 43 nm under n-UV light excitation. The main reason is that  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9$  shows highly-symmetric crystal structure. Meanwhile, the as-prepared  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.10$ ) phosphors show excellent thermal stability, of which photoluminescence intensity at 423 K remains 83% than that at 298 K. The above results confirm that the as-prepared  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.10$ ) phosphors show potential application in white LED lighting and backlight display areas. This work proposes that  $\text{Bi}^{3+}$  can achieve narrow-band emission when doping into highly-symmetric crystal structure. This approach can provide theoretical basis and guidance to exploit  $\text{Bi}^{3+}$  activated narrow-band emitting phosphor materials.

收稿日期: 2021-04-21; 修订日期: 2021-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(52072349); 中国地质大学(武汉)中央高校基本科研业务费专项资金(1910491T02)资助项目 Supported by National Natural Science Foundation of China(52072349); Fundamental Research Funds for National University, China University of Geosciences(Wuhan)(1910491T02)

**Key words:** Bi<sup>3+</sup> doping; highly symmetric crystal structure; narrow emission; blue light

## 1 引 言

近年来,白光发光二极管(LED)照明和背光显示用无机固体发光材料的开发已经吸引了许多研究人员的关注<sup>[1-3]</sup>。这是因为无机固体发光材料具有物理化学性质稳定、合成工艺简单和发光易调节等优势<sup>[4-5]</sup>。发光材料的发光性能(包括激发和发射峰位置、发光效率、热稳定性及发射光谱宽度)对于提高白光LED照明或显示器件的质量发挥了十分重要的作用。其中,窄带发射(发射半高宽低于50 nm)的荧光粉由于高色纯度的优点,不仅可以在白光LED中有较好的应用,在背光显示领域也展现了极佳的应用前景。常见的窄带荧光粉可以分为氮化物、氟化物、钙钛矿量子点和氧化物四种。窄带氮化物荧光粉主要包括UCr<sub>4</sub>C<sub>4</sub>型Sr[LiAl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]:Eu<sup>2+</sup>和SrSiMg<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>等材料<sup>[6-7]</sup>,这类荧光粉展现了高效率的红光发射,发射半高宽可低至50 nm,无论是在白光LED照明还是背光显示领域都展现了优越的应用前景。然而,氮化物荧光粉的制备条件严苛,通常需要高温(≥1 700 ℃)、高压(≥0.9 MPa)环境<sup>[8-9]</sup>。Mn<sup>4+</sup>掺杂的氟化物或氧化物荧光粉也呈现出窄带发光。其中Mn<sup>4+</sup>掺杂的氟化物荧光粉(K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>和K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>)展现了高发光效率及窄带发光。因此,Mn<sup>4+</sup>掺杂的氟化物材料在白光LED照明及背光显示领域中发挥了十分重要的作用<sup>[10-11]</sup>。而Mn<sup>4+</sup>掺杂的氧化物荧光粉发光效率较低,并且发射峰在深红光区,因而不利于其实际应用<sup>[12-13]</sup>。近几年来,由于高发光效率及窄带发光,含铅钙钛矿量子点CsPbX<sub>3</sub>(X=Cl, Br, I)已经成为了当前背光显示及LED照明领域的明星材料<sup>[14-16]</sup>。然而,钙钛矿量子点材料存在稳定性差的问题,距离在白光LED器件或背光显示器件上实现商业应用仍存在较大的差距。氧化物荧光粉由于具有物理化学稳定性高、热稳定性好等优点,在商业应用中发挥了极大的优势<sup>[17]</sup>。近年来,已经有大量的研究证明,设计稀土离子Eu<sup>2+</sup>占据在具有高对称性及强晶体场环境的氧化物基质材料中,可以实现高效率的窄带发光。最典型的是,华南理工大学夏志国教授团队筛选了一批UCr<sub>4</sub>C<sub>4</sub>矿物类型多元氧化物

基质,比如RbNa<sub>3</sub>(Li<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>和RbLi(Li<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>材料<sup>[18-20]</sup>。当Eu<sup>2+</sup>离子掺杂在这类荧光粉材料中可以实现发射光谱半高宽低至22.4 nm的高效率窄带绿光或蓝光发射,除此之外,在具有高对称性晶体结构的AELi<sub>2</sub>[Be<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]<sup>[21]</sup>、Sr<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub><sup>[22]</sup>、β-SiAlON<sup>[23]</sup>等基质材料中掺杂稀土离子Eu<sup>2+</sup>、Ce<sup>3+</sup>也实现了窄带发光。上述研究都证明,稀土离子掺杂在具有高对称性的晶体结构中可以实现发射半高宽低于50 nm的高效率发射。

除了稀土离子及过渡金属离子外,Bi<sup>3+</sup>也是常见的激活剂离子。跟战略性稀土资源相比,铋矿物资源储量更丰富、提纯工艺简单,在白光LED照明或显示领域也展示了潜在的应用。由于其裸露的6s6p外层电子排布,在近紫外光激发下,会发生6s→6p电子跃迁<sup>[24-25]</sup>。并且这种跃迁方式对外层电子的晶体场环境十分敏感,调控晶体场环境可以调整Bi<sup>3+</sup>离子的激发和发射位置、发射光谱带宽和发光效率等<sup>[26-27]</sup>。根据晶体场理论,将Bi<sup>3+</sup>离子掺杂在具有高对称性晶体结构、强晶体场环境的基质材料中,便容易出现窄带发光现象<sup>[28]</sup>。基于这一设计理念,氧化物基质材料晶体结构的筛选便成为了窄带发光材料的关键因素之一。然而,通过改变Bi<sup>3+</sup>离子周围的晶体场环境来实现窄带发光(发射光谱半高宽低于50 nm)的报道还较少。迄今为止,报道的具有窄带发光现象的Bi<sup>3+</sup>激活的基质材料有Sr<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub><sup>[28]</sup>、Cs<sub>2.98</sub>Zn<sub>6</sub>B<sub>9</sub>O<sub>21</sub><sup>[29]</sup>、Ca<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub><sup>[30]</sup>。除上述报道的基质材料,大部分Bi<sup>3+</sup>激活的氧化物荧光粉材料的发射半高宽较宽,一般高于100 nm,较宽的发射半高宽限制了Bi<sup>3+</sup>掺杂的氧化物荧光粉在背光显示领域的应用。

K<sub>4</sub>CaGe<sub>3</sub>O<sub>9</sub>锗酸盐材料具有立方结构,其中Ca阳离子具有6个O配位原子,展示了较高的晶格对称性。已经有文献证明K<sub>4</sub>CaGe<sub>3</sub>O<sub>9</sub>锗酸盐材料中可以成功掺杂Mn<sup>2+</sup>离子及Yb<sup>3+</sup>,实现橙红色发光现象<sup>[31]</sup>,证明了K<sub>4</sub>CaGe<sub>3</sub>O<sub>9</sub>锗酸盐可以为激活剂离子提供晶格环境及电子结构环境。

本文在具有高对称性晶体结构的K<sub>4</sub>CaGe<sub>3</sub>O<sub>9</sub>锗酸盐基质中掺杂Bi<sup>3+</sup>离子,实现了半高宽低至43 nm的窄带蓝光发射,同时荧光粉展现了卓越

的热稳定性。通过微观晶体结构及发光性能分析,构筑了微观晶体结构和  $\text{Bi}^{3+}$  实现窄带发光的物性关联,为未来开发出更多的窄带荧光粉提供了理论依据。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

采用传统的高温固相反应合成  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : x\text{Bi}^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ , 简称为  $\text{KCGO} : x\text{Bi}^{3+}$ ) 荧光粉。首先按照化学计量比准确称量  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (阿拉丁, 99.9%)、 $\text{CaCO}_3$  (Sigma-Aldrich, 99.95%)、 $\text{GeO}_2$  (国药化学试剂有限公司, 99.999%)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar, 99.99%), 放入研钵中研磨 40 min。随后,将研磨好的粉末转移至刚玉坩埚,在水平管式炉中  $830^\circ\text{C}$  煅烧,保持 8 h, 烧结气氛为空气。当缓慢降温至室温后,再次研磨获得样品,并进行后续表征分析。

### 2.2 样品表征

粉末 X 射线衍射(XRD)数据由 D8 聚焦衍射仪测得,使用 Nifiltered Cu  $\text{K}\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.154\ 059\ 8\ \text{nm}$ ),扫描速率为  $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,扫描范围为  $5^\circ \sim 90^\circ$ 。使用 TOPAS 4.2 软件对结构模型进行了 XRD Rietveld 结构精修。漫反射 (DR) 光谱数据由紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-2550pc, 日本岛津公司) 测量。采用荧光光谱仪在  $200 \sim 750\ \text{nm}$  波长范围内获得光致发光激发 (PLE) 和发射 (PL) 光谱 (Horiba Jobin Yvon, 美国新泽西州)。该光谱仪配备了 450 W 氙灯作为激励源,PLE 和 PL 光谱的狭缝设置为  $1.0\ \text{nm}$ 。发光内量子效率在爱丁堡光谱仪 (FSL1000) 上联用积分球完成测试。X 射线光电子能谱 (XPS) 数据在 Thermo ESCALAB 250XI 仪器上获得。温度相关的发射光谱数据在爱丁堡光谱仪 (FSL1000) 上联用变温荧光附件 ( $7 \sim 300\ \text{K}$ ,  $298 \sim 523\ \text{K}$ ) 测得。

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相组成和结构分析

图 1(a) 描述了  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ ) 样品的 XRD 图谱。从图中可以看到,掺杂  $\text{Bi}^{3+}$  离子之后,  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ ) 样品的 XRD 衍射峰位置和同构型的  $\text{K}_4\text{SrGe}_3\text{O}_9$  标准卡片 (ICSD No. 100202) 的衍射峰位置一致,没有出现其他杂峰。因此,合成的一

系列  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ ) 样品都是纯相。为了进一步验证合成样品的物相纯度,以  $\text{K}_4\text{SrGe}_3\text{O}_9$  标准卡片作为模板,获得  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : 0.005\text{Bi}^{3+}$  结构精修图,如图 1(b) 所示。低收敛参数 ( $R_{\text{wp}} = 7.84\%$ ,  $R_{\text{p}} = 5.49\%$ ,  $\chi^2 = 2.02$ ) 证明制备的样品为稳定的  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9$  纯相。同时,也证明了  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9$  和  $\text{K}_4\text{SrGe}_3\text{O}_9$  具有相似的结构。通过精修获得的晶胞参数数据如表 1 所示。

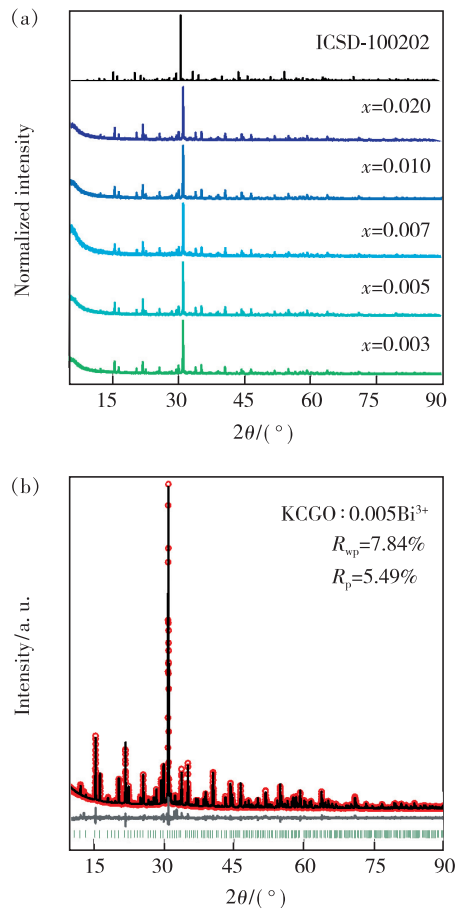


图 1 (a)  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ ) 样品的 XRD 图,  $\text{K}_4\text{SrGe}_3\text{O}_9$  (ICSD 100202) 作为标准卡片; (b)  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : 0.005\text{Bi}^{3+}$  样品的 Rietveld 结构精修图, 黑线代表测试数据, 红色圈代表拟合数据, 灰色曲线代表计算和拟合数据之间的误差, 绿色竖线是布拉格晶格位置。

Fig. 1 (a) XRD pattern of  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ ) samples, standard  $\text{K}_4\text{SrGe}_3\text{O}_9$  (ICSD 100202) is used as reference. (b) Rietveld XRD patterns of  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : 0.005\text{Bi}^{3+}$  sample, where black line represents measured data, red circles are fitted data, gray line is the difference between measured and fitted data and green lines are Bragg position.

表 1  $K_4CaGe_3O_9$  样品结构精修后的晶胞参数和精修参数Tab. 1 Main parameters of processing and refinement of the  $K_4CaGe_3O_9$  sample

Compound	Sp. Gr.	$a/nm$	$V/nm^3$	$Z$	$2\theta$ -interval/ $^\circ$	$R_{wp}/\%$	$R_p/\%$	$R_{exp}/\%$	$\chi^2$	$R_B/\%$
$K_4CaGe_3O_9$	$Pa-3$	1.640 30(1)	4.413 4(1)	8	8 ~ 90	7.84	5.49	3.87	2.02	2.76

根据精修结果,  $K_4CaGe_3O_9$  基质属于立方晶系, 其空间群为  $Pa-3$ 。图 2 展示了  $K_4CaGe_3O_9$  基质的晶体结构示意图。从图中可以看到,  $K_4CaGe_3O_9$  基质是由  $[GeO_4]$  四面体共顶点连接构成了基本框架。其中 Ge 具有两个晶格位置。基质中包含了两个 Ca 格位, Ca1 和 Ca2 格位周围都有 6 个 O 原子, 形成  $[CaO_6]$  八面体。两个  $[CaO_6]$  八面体结构展现了较高的晶格对称性。 $[CaO_6]$  八面体和  $[GeO_4]$  四面体以共顶点的方式连接而成。除此之外, 共有 5 种 K 格位, 其中, K1 ~ K4 周围有 6 个 O 原子, 形成了  $[KO_6]$  八面体, K5 周围有 8 个 O 原子, 形成了十二面体。这些  $[KO_6]$  和  $[KO_8]$  多面体以共边的方式和  $[CaO_6]$  八面体及  $[GeO_4]$  四面体相互连接, 这些紧密连接

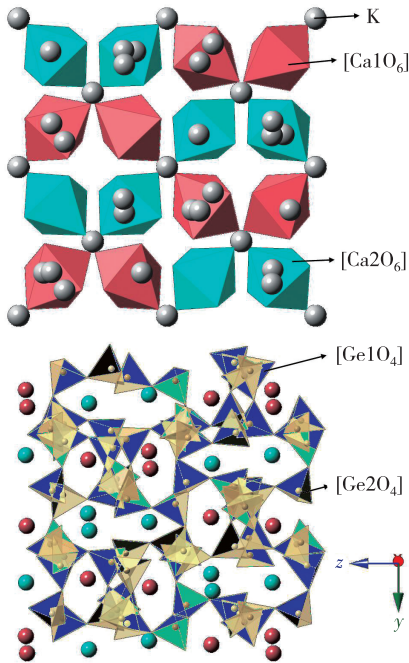


图 2  $K_4CaGe_3O_9$  的晶体结构示意图。其中灰色、红色和蓝色小球分别代表 K、Ca1、Ca2 原子; 红色、蓝色及黄色多面体分别代表  $[Ca_1O_6]$ 、 $[Ca_2O_6]$  和  $[GeO_4]$  构型。

Fig. 2 Crystal structure schematic of  $K_4CaGe_3O_9$  host, where grey, red and blue spheres represent K, Ca1 and Ca2; and red, blue and yellow polyhedra represent  $[Ca_1O_6]$ ,  $[Ca_2O_6]$  and  $[GeO_4]$  coordination configuration.

方式促进了晶体结构的高结构刚性。根据以上结构分析可以发现,  $K_4CaGe_3O_9$  基质展现了较高的结构刚性, 同时具有多种阳离子格位, 因此适合稀土离子及  $Bi^{3+}$  离子的掺杂。

图 3 展示了  $K_4CaGe_3O_9:0.005Bi^{3+}$  样品的 X 射线光电子能谱(XPS), 在全谱图中, 能够检测到 K 2p、Ca 2p、Ge 3d、O 1s 和 Bi 4f 的信号峰, 证明了元素组成符合预期要求, 同时, 也证明 Bi 成功地掺杂进入了  $K_4CaGe_3O_9$  基质中。

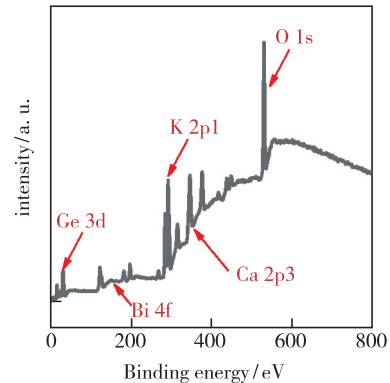


图 3  $K_4CaGe_3O_9:0.005Bi^{3+}$  的 X 射线光电子能谱

Fig. 3 XPS spectrum of  $K_4CaGe_3O_9:0.005Bi^{3+}$  sample

### 3.2 发光性能分析

图 4(a) 展示了  $K_4CaGe_3O_9:xBi^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0.02$ ) 样品的漫反射光谱, 从图中可以看到,  $K_4CaGe_3O_9$  基质在紫外区不存在光的吸收, 当掺杂  $Bi^{3+}$  离子后, 在 250 ~ 367 nm 处存在明显的吸收, 这属于  $6s^2 \rightarrow 6s6p$  的电子跃迁。图 4(b) 展示了根据漫反射光谱计算获得的  $K_4CaGe_3O_9$  基质光学带隙, 其计算公式如下<sup>[32]</sup>:

$$[F(R)h\nu]^{1/2} = A(h\nu - E_g),$$

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (1)$$

计算得到  $K_4CaGe_3O_9$  基质的光学带隙值为 3.14 eV。

图 5 详细展示了制备的一系列  $K_4CaGe_3O_9:xBi^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ ) 样品的发光性能表征图。如图 5(a) 所示,  $K_4CaGe_3O_9:xBi^{3+}$  样品在 275 ~ 350 nm 紫外至近紫外区具有较大的激发强度, 其中最

佳激发位置位于 320 nm。同时,随着  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂浓度增加,激发光位置和光谱宽度没有发生变化,但是发光强度呈现了先增加后降低的趋势。当  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂浓度为 0.005 时,激发强度最大。图 5(b)展示了  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ ) 的发射光谱。在 320 nm 激发下,  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ ) 样品在 365 ~ 600 nm 展现了窄带的蓝光发射,其最佳发射位置在 400 nm。同时其发射光谱半高宽 (Full width at half maximum, FWHM) 大约 43 nm。在  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂的无机固体发光材料中,  $\text{Bi}^{3+}$  离子实现窄带发光现象报道的还很少。窄带蓝光现象在背光显示和 LED 照明领域都具有十分卓越的潜在应用。随着  $\text{Bi}^{3+}$  浓度增加,发射波长和发射半高宽没有变化,证明  $\text{Bi}^{3+}$  在  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9$  基质中掺杂是很稳定的。从图 5(b) 的插图来看,随  $\text{Bi}^{3+}$  浓度增加,其

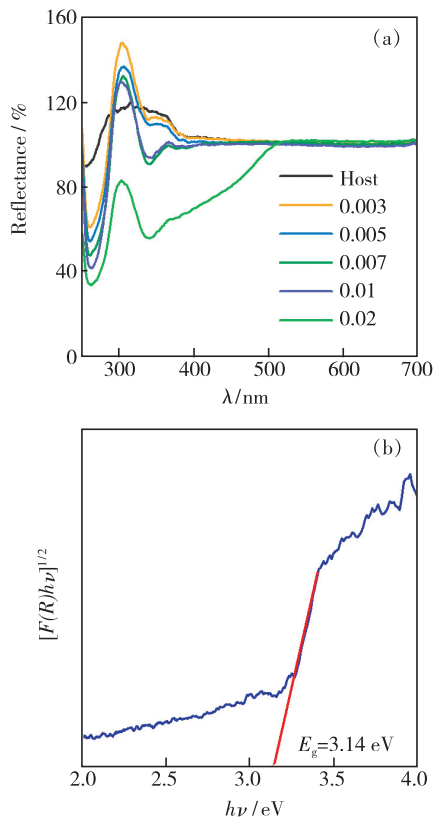


图 4 (a)  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0.02$ ) 荧光粉的漫反射光谱; (b) 基于  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9$  基质漫反射光谱的光学带隙计算。

Fig. 4 (a) Diffuse reflectance spectra of  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0.02$ ) samples. (b) Optical bandgap calculation based on diffuse reflectance spectra of  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9$  host.

表 2 常见  $\text{Bi}^{3+}$  激活荧光粉材料发光性能对比

Tab. 2 Luminescence performances summary of common  $\text{Bi}^{3+}$ -activated phosphor materials

Phosphor	Emission peak/nm	FWHM/nm	ref.
$\text{K}_2\text{MgGeO}_4:\text{Bi}^{3+}$	614	148	[33]
$\text{Ca}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$	476	47	[30]
$\text{YNbO}_4:\text{Bi}$	456	120	[34]
$\text{YVO}_4:\text{Bi}$	566	164	[34]
$\text{ScVO}_4:\text{Bi}$	647	230	[34]
$\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$	560	125	[35]
$\text{Sr}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$	466	40	[28]
$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Bi}^{3+}$	770	82	[36]
$\text{Cs}_{2.98}\text{Zn}_6\text{B}_9\text{O}_{21}:0.02\text{Bi}^{3+}$	436	50	[29]
$\text{BaSrCa}_4\text{O}_8:\text{Bi}^{3+}$	470	192	[37]
$\text{Ba}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_4\text{O}_8:\text{Bi}^{3+}$	630	283	[37]
$\text{Ba}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$	500	100	[38]
$\text{La}_4\text{GeO}_8:\text{Bi}^{3+}$	600	103	[39]
$\text{LiCa}_{2.92}\text{MgV}_3\text{O}_{12}:0.08\text{Bi}^{3+}$	610	210	[40]
$\text{LiBaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$	588	~200	[41]
$\text{Ca}_2\text{MgWO}_6:\text{Bi}^{3+}$	550	~160	[42]
$\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:\text{Bi}^{3+}$	400	43	This work

积分强度呈现了先增加后降低的趋势。在  $\text{Bi}^{3+}$  浓度为 0.005 时,发射强度达到最大。在 320 nm 激发下,测试得到的发光内量子效率为 61.13%。这个结果和激发光谱强度变化趋势一致。图 5(b) 的插图还展示了在 302 nm 激发下  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  样品的发光照片,直观反映了蓝紫光发射。上述光学性能分析证明  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ ) 样品具有窄带蓝光发射,在诸多光电器件中具有潜在应用。

表 2 总结了常见的  $\text{Bi}^{3+}$  激活的荧光粉材料,并对其发光性能与  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  样品做了比较。对比发现,绝大部分  $\text{Bi}^{3+}$  激活的荧光粉材料展示了宽带发射,其发射半高宽 (FWHM) 大约在 80 ~ 280 nm 范围内。也有少量荧光粉基质展现了窄带发射,比如  $\text{Ca}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Cs}_{2.98}\text{Zn}_6\text{B}_9\text{O}_{21}:0.02\text{Bi}^{3+}$  荧光粉材料。这些荧光粉材料都具有高对称性的晶体结构,跟本文设计思路一致。

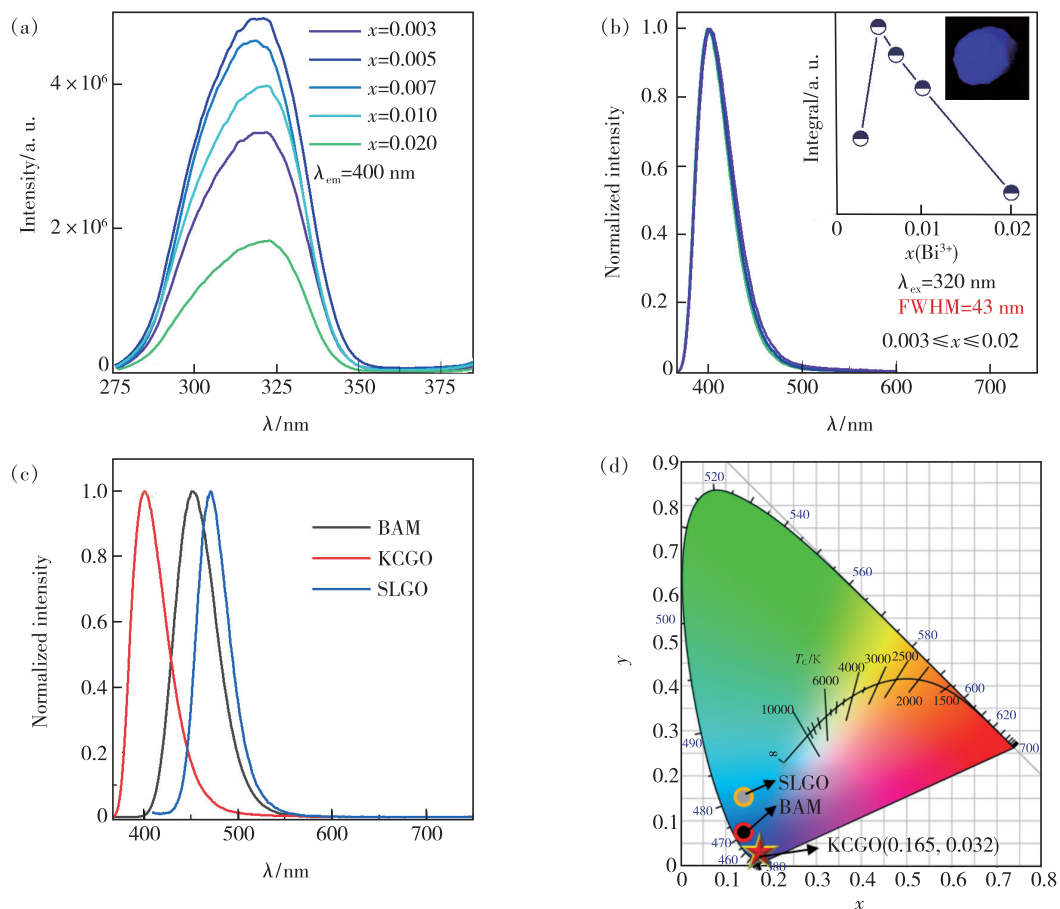


图 5 (a)  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ ) 的激发光谱; (b)  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ ) 归一化的发射光谱, 插图是积分强度随铋浓度变化趋势图和 302 nm 激发下的发光照片; (c) 在最佳激发波长下,  $\text{BAM} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SLGO} : \text{Bi}^{3+}$  和  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : 0.005\text{Bi}^{3+}$  样品的归一化发射光谱对比; (d)  $\text{BAM} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SLGO} : \text{Bi}^{3+}$  和  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : 0.005\text{Bi}^{3+}$  样品的 CIE 色度坐标。

Fig. 5 (a) Photoluminescence excitation (PLE) spectra of  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ ) samples. (b) Photoluminescence emission (PL) spectra of  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ ) samples, inset displays the integrated intensity as function of  $\text{Bi}^{3+}$  concentration as well as the luminescence photo under 302 nm lighting. (c) Normalized PL intensity of  $\text{BAM} : \text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SLGO} : \text{Bi}^{3+}$  and  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : 0.005\text{Bi}^{3+}$  samples under the optimal excitation wavelength. (d) CIE coordination diagram of  $\text{BAM} : \text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SLGO} : \text{Bi}^{3+}$  and  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : 0.005\text{Bi}^{3+}$  samples.

图 5(c) 展示了  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$  (商业蓝色荧光粉,  $\text{BAM} : \text{Eu}^{2+}$ )、 $\text{Sr}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12} : \text{Bi}^{3+}$  ( $\text{SLGO} : \text{Eu}^{2+}$ ) 和  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : 0.005\text{Bi}^{3+}$  样品的归一化光谱, 3 个样品均展现了窄带蓝光发射。本文制备的  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : 0.005\text{Bi}^{3+}$  样品的发射波长更小。图 5(d) 描述了  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : 0.005\text{Bi}^{3+}$  样品的 CIE (Commission International de l'Eclairage) 色度坐标, 其 CIE 色度坐标点为 (0.165, 0.032)。相比于商业  $\text{BAM} : \text{Eu}^{2+}$  和  $\text{SLGO} : \text{Eu}^{2+}$  蓝色荧光粉, 合成的样品发光颜色位于深蓝光区。根据色纯度 ( $P$ ) 计算公式<sup>[43]</sup>:

$$P = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100\%, \quad (2)$$

其中,  $(x, y)$  代表合成样品的 CIE 色度坐标位置, 即 (0.165, 0.032);  $(x_i, y_i)$  是标准白光位置, 也就是 (0.333, 0.333);  $(x_d, y_d)$  是主波长色度坐标位置, 即将发射峰处的波长及强度导入 CIE 色度坐标软件中计算得出的值 (0.173, 0.005)。根据公式计算得到  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9 : 0.005\text{Bi}^{3+}$  样品的色纯度为 94.5%, 优于商业  $\text{BAM} : \text{Eu}^{2+}$  蓝色荧光粉 (色纯度为 91.4%) 以及报道的  $\text{Sr}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12} : \text{Bi}^{3+}$  蓝光荧光粉 (色纯度为 80.92%)<sup>[28,44]</sup>。因此, 合成

的  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  样品具有十分卓越的色纯度。

根据电荷守恒和离子半径匹配的原则,  $\text{Bi}^{3+}$  在六配位和八配位情况下的离子半径分别为 0.103 nm 和 0.117 nm,  $\text{Ca}^{2+}$  在六配位中的离子半径为 0.1 nm,  $\text{K}^+$  离子在六配位和八配位中的离子半径分别为 0.138 nm 和 0.151 nm。结合精细的晶体结构分析,  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂在  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9$  基质中, 可能主要占据具有高对称性晶格的  $\text{Ca}^{2+}$  阳离子晶格位置。为了探讨  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂在  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9$  基质中格位占据情况, 改变监测波长分别测试了  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  样品的激发和发射光谱, 如图 6 所示。当使用的监测波长从 360 nm 到 440 nm 变化时, 每间隔 10 nm 测试一次激发光谱, 结果如图 6(a) 所示。随着改变监测波长, 除了光

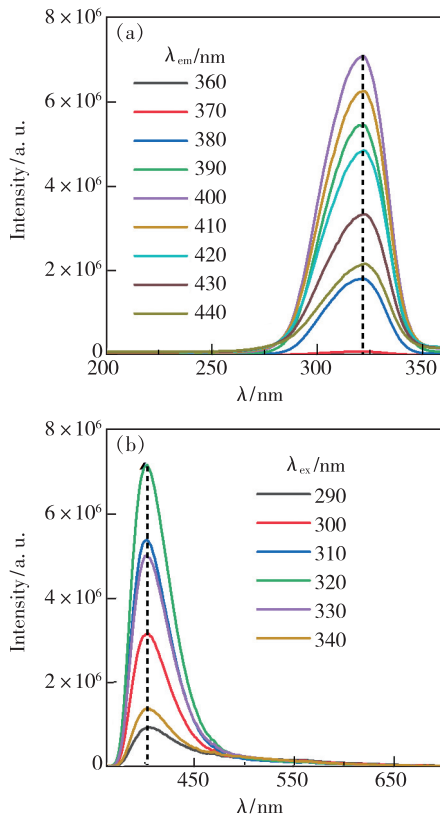


图 6 (a)  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  样品的激发光谱, 监测波长为 360 ~ 440 nm, 间隔 10 nm 测试一次; (b)  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  样品的发射光谱, 监测波长为 290 ~ 340 nm, 间隔 10 nm 测试一次。

Fig. 6 (a) PLE spectra of  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  phosphor, monitoring at 360 - 440 nm with step of 10 nm. (b) PL spectra of  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  phosphor with excitation wavelength in the region of 290 - 340 nm.

谱强度出现了先升高后降低的趋势, 激发光谱的峰位置和形状几乎没有发生移动。随后, 改变激发波长, 在 290 ~ 340 nm 范围内, 每隔 10 nm 监测获得一个发光光谱, 测试结果如图 6(b) 所示。和变波长测试获得的激发光谱结果一致, 随着激发波长改变, 发射峰强度呈现了变化的趋势, 在 320 nm 激发下, 发射强度最高。然而, 发射峰位置及形状几乎没有发生变化。上述实验结果证明了  $\text{Bi}^{3+}$  离子只存在一个发光中心, 由于  $\text{Ca}^{2+}$  离子和  $\text{Bi}^{3+}$  离子的离子半径接近, 并且两个  $\text{Ca}^{2+}$  格位周围都是由 6 个 O 配位成高对称性的八面体晶格结构。因此, 我们推测  $\text{Bi}^{3+}$  是随机占据在两个  $\text{Ca}^{2+}$  格位中。

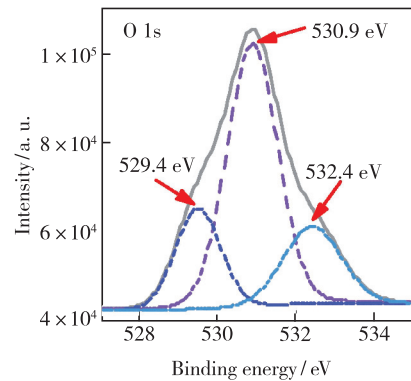


图 7  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  中 O 1s 轨道的 X 射线光电子能谱

Fig. 7 O 1s of XPS spectra for  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  sample

根据以上格位占据结果分析,  $\text{Bi}^{3+}$  占据在  $\text{Ca}^{2+}$  离子晶格中, 存在电荷不匹配的问题, 因此, 可能会存在电荷缺陷。在多元氧化物基质中, 由于高温烧结等工艺条件, 氧空位缺陷极易产生。根据  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  中 O 1s 轨道的高斯拟合结果来看, 在 529.4 eV 处出现了吸附氧特征信号, 这个信号归因于  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  样品在空气中化学稳定性较差, 容易吸附环境中的水分<sup>[45]</sup>。530.9 eV 处的信号峰归属为样品中的氧信号, 532.4 eV 处的信号峰是氧空位的特征。在  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  中, 氧空位的出现主要是由不等价取代  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{K}^+$  导致的。

### 3.3 热稳定性分析

热稳定性是衡量无机固体发光材料在白光 LED 照明及背光显示中实际应用的重要指标<sup>[46]</sup>。图 8 展示了  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  样品发光热稳

定性分析图。图 8(a) 是 298 ~ 523 K 温度范围内的发射光谱, 从图中可以看到, 随着温度升高, 发射光谱的位置及形状基本没有发生变化, 只有发射光谱强度随温度的升高呈现出逐渐减弱的趋势。图 8(b) 是积分光谱强度随温度变化的趋势图, 也展示了发光强度随温度变化逐渐降低的趋势。当温度升高至 423 K 时, 发光强度可以保持在初始强度 (423 K) 的 83%, 证明制备的  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  样品展现了卓越的热稳定性。其发光强度随温度升高逐渐降低的原因是温

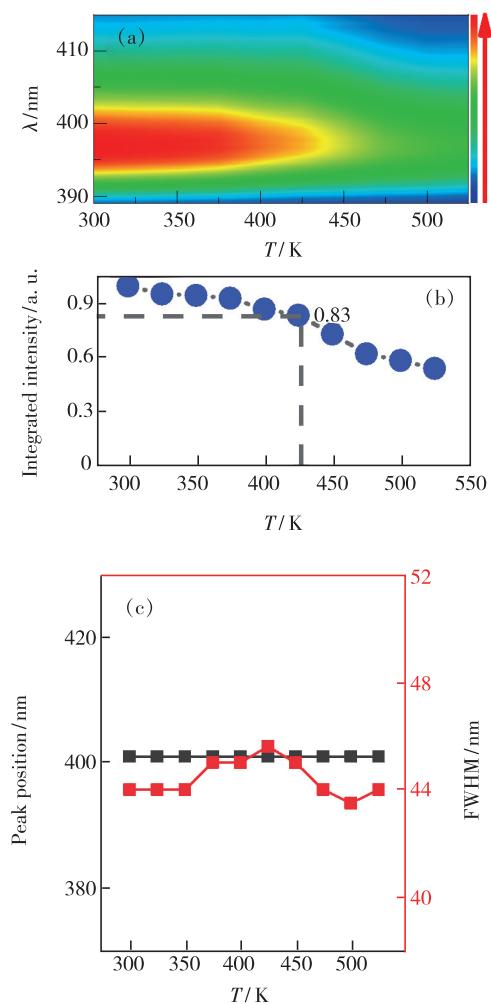


图 8  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  样品。(a) 随温度变化的发射光谱 (298 ~ 523 K); (b) 积分强度随温度变化趋势图; (c) 发射峰位置和发射半高宽随温度变化趋势图。

Fig. 8 (a) Temperature-dependent PL spectra of  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  sample. (b) Integrated intensity variation of  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  sample. (c) Emission peak position and FWHM value variation as function of temperature.

度升高会导致激活剂离子间的非辐射跃迁损失部分能量, 因此, 发光随温度升高而降低。图 8(c) 展示了发射峰位置及半高宽 (FWHM) 随温度升高的变化趋势, 从图中可以看到, 发射峰位置一直位于 401 nm, 完全没有发生移动。而发射半高宽在 43.5 ~ 45.6 nm 范围内有小幅波动, 变化十分微小。因此, 在 298 ~ 523 K 的温度范围,  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  样品的颜色稳定性十分卓越。

为了进一步表征发光随温度变化趋势, 测试了  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  样品在低温状态下 (7 ~ 300 K) 随温度变化的发射光谱。从图 9(a) 可以看到, 随着温度从 7 K 升高到 300 K, 发射光谱强度呈现了依次降低的趋势, 这跟高温光谱图变化趋势一致, 都是由于升温诱导的非辐射跃迁增加导致的。除此之外, 随着温度升高, 发射峰位置出现了从 400 nm 到 397 nm 的蓝移。其原因是温度升高会诱导晶格膨胀, 一定程度上诱导晶体场劈裂能降低, 因此发射峰出现蓝移。图 9(b) 展

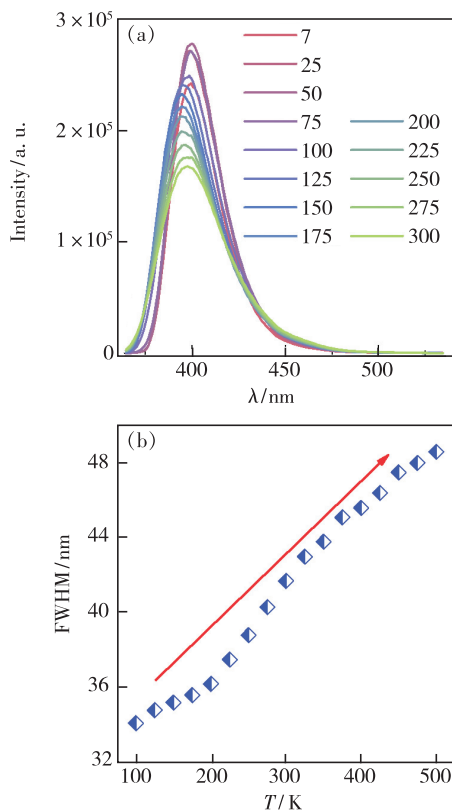


图 9 (a)  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  样品随温度变化的发射光谱 (7 ~ 300 K); (b) 发射光谱半高宽随温度变化曲线图 (100 ~ 500 K)。

Fig. 9 (a) Temperature-dependent PL spectra of  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:0.005\text{Bi}^{3+}$  sample (7 ~ 300 K). (b) FWHM variation as function of temperature (100 ~ 500 K).



示了发射光谱半高宽随温度升高的变化趋势(100 ~ 500 K),随着温度升高,发射半高宽值逐渐从 34.1 nm 增加至 48.6 nm。这是因为温度升高会增加发射声子数,因此,发射半高宽逐渐变宽。

## 4 结 论

本文通过高温固相法合成了新颖的铋激活高对称性  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:\text{Bi}^{3+}$  蓝色窄带发射荧光粉,并对其晶体结构、发光性能和发光热稳定性进行了详细分析。 $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9$  锗酸盐基质的晶系结构为立方晶系,其空间群为  $Pa-3$ 。由于高对称的晶体结构, $\text{Bi}^{3+}$  离子掺杂实现了超窄带蓝光发射,发射

峰为 400 nm,发射半高宽低至 43 nm,并且其色纯度高达 94.5%。此外, $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:\text{Bi}^{3+}$  荧光粉展现了卓越的发光热稳定性,当温度升高至 423 K 时,发光强度可以保持在 298 K 时的 83%。上述结果证明制备的  $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:\text{Bi}^{3+}$  蓝色荧光粉展现了优越的发光性能。这种在高对称性晶体结构中掺杂  $\text{Bi}^{3+}$  的设计思路可以为窄带荧光粉的研

发提供理论思路。  
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.20210141>。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] ZAMPETTI A, MINOTTO A, CACIALLI F. Near-infrared(NIR) organic light-emitting diodes(OLEDs): challenges and opportunities [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019,29(21):1807623-1-22.
- [ 2 ] WANG L, XIE R J, SUEHIRO T, *et al.* Down-conversion nitride materials for solid state lighting: recent advances and perspectives [J]. *Chem. Rev.*, 2018,118(4):1951-2009.
- [ 3 ] ZHAO M, ZHANG Q Y, XIA Z G. Narrow-band emitters in LED backlights for liquid-crystal displays [J]. *Mater. Today*, 2020,40:246-265.
- [ 4 ] FANG M H, LEAÑO J L JR, LIU R S. Control of narrow-band emission in phosphor materials for application in light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018,3(10):2573-2586.
- [ 5 ] MA Z Z, SHI Z F, YANG D W, *et al.* High color-rendering index and stable white light-emitting diodes by assembling two broadband emissive self-trapped excitons [J]. *Adv. Mater.*, 2021,33(2):e2001367.
- [ 6 ] FANG M H, MENG S Y, MAJEWSKA N, *et al.* Chemical control of  $\text{SrLi}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  red phosphors at extreme conditions for application in light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2019,31(12):4614-4618.
- [ 7 ] FANG M H, MAHLIK S, LAZAROWSKA A, *et al.* Structural evolution and effect of the neighboring cation on the photoluminescence of  $\text{Sr}(\text{LiAl}_3)_{1-x}(\text{SiMg}_3)_x\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphors [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019,58(23):7767-7772.
- [ 8 ] YOSHIMURA K, FUKUNAGA H, IZUMI M, *et al.* Achieving superwide-color-gamut display by using narrow-band green-emitting  $\gamma\text{-AlON}:\text{Mn},\text{Mg}$  phosphor [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2017,56(4):041701-1-5.
- [ 9 ] PUST P, WEILER V, HECHT C, *et al.* Narrow-band red-emitting  $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$  as a next-generation LED-phosphor material [J]. *Nat. Mater.*, 2014,13(9):891-896.
- [ 10 ] HUANG L, ZHU Y W, ZHANG X J, *et al.* HF-free hydrothermal route for synthesis of highly efficient narrow-band red emitting phosphor  $\text{K}_2\text{Si}_{1-x}\text{F}_6:x\text{Mn}^{4+}$  for warm white light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2016,28(5):1495-1502.
- [ 11 ] HUANG D C, ZHU H M, DENG Z H, *et al.* Moisture-resistant  $\text{Mn}^{4+}$ -doped core-shell-structured fluoride red phosphor exhibiting high luminous efficacy for warm white light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019,58(12):3843-3847.
- [ 12 ] AMARASINGHE D K, RABUFFETTI F A. Bandshift luminescence thermometry using  $\text{Mn}^{4+}:\text{Na}_4\text{Mg}(\text{WO}_4)_3$  phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2019,31(24):10197-10204.
- [ 13 ] ZHOU Z W, ZHENG J M, SHI R, *et al.* *Ab initio* site occupancy and far-red emission of  $\text{Mn}^{4+}$  in cubic-phase  $\text{La}(\text{MgTi})_{1/2}\text{O}_3$  for plant cultivation [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017,9(7):6177-6185.
- [ 14 ] RAINÒ G, BECKER M A, BODNARCHUK M I, *et al.* Superfluorescence from lead halide perovskite quantum dot superlattices [J]. *Nature*, 2018,563(7733):671-675.
- [ 15 ] KANG C H, DURSUN I, LIU G Y, *et al.* High-speed colour-converting photodetector with all-inorganic  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite

- nanocrystals for ultraviolet light communication [J]. *Light:Sci. Appl.*, 2019,8:94-1-12.
- [16] DIROLL B T, NEDELCO G, KOVALENKO M V, *et al.* High-temperature photoluminescence of CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) nanocrystals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017,27(21):1606750-1-7.
- [17] TANG Z B, ZHANG G Y, WANG Y H. Design and development of a bluish-green luminescent material(K<sub>2</sub>HfSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:Eu<sup>2+</sup>) with robust thermal stability for white light-emitting diodes [J]. *ACS Photonics*, 2018,5(9):3801-3813.
- [18] LIAO H X, ZHAO M, MOLOKKEEV M S, *et al.* Learning from a mineral structure toward an ultra-narrow-band blue-emitting silicate phosphor RbNa<sub>3</sub>(Li<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018,57(36):11728-11731.
- [19] ZHAO M, LIAO H X, NING L X, *et al.* Next-generation narrow-band green-emitting RbLi(Li<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor for backlight display application [J]. *Adv. Mater.*, 2018,30(38):e1802489.
- [20] ZHAO M, CAO K, LIU M J, *et al.* Dual-shelled RbLi(Li<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ODTMS phosphor as a stable green emitter for high-power LED backlights [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020,59(31):12938-12943.
- [21] STROBEL P, MAAK C, WEILER V, *et al.* Ultra-narrow-band blue-emitting oxoberyllates AELi<sub>2</sub>[Be<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]:Eu<sup>2+</sup> (AE = Sr, Ba) paving the way to efficient RGB pc-LEDs [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018,57(28):8739-8743.
- [22] DUTTA S, SOM S, MEENA M L, *et al.* Multisite-occupancy-driven intense narrow-band blue emission from Sr<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor with excellent stability and color performance [J]. *Inorg. Chem.*, 2020,59(3):1928-1939.
- [23] WANG Z B, YE W K, CHU I H, *et al.* Elucidating structure-composition-property relationships of the β-SiAlON:Eu<sup>2+</sup> phosphor [J]. *Chem. Mater.*, 2016,28(23):8622-8630.
- [24] DANG P, ZHANG Q, LIU D, *et al.* Hetero-valent substitution strategy toward orange-red luminescence in Bi<sup>3+</sup> doped layered perovskite oxide phosphors for high color rendering index white light-emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 420:127640.
- [25] LIU D J, YUN X H, DANG P P, *et al.* Yellow/orange-emitting ABZn<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:B<sup>3+</sup> (A = Ca, Sr; B = Ba, Sr) phosphors: optical temperature sensing and white light-emitting diode applications [J]. *Chem. Mater.*, 2020,32(7):3065-3077.
- [26] ARFIN H, KAUR J, SHEIKH T, *et al.* Bi<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> double perovskite near-infrared emitters [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020,59(28):11307-11311.
- [27] LI X, LI P L, WANG Z J, *et al.* Color-tunable luminescence properties of Bi<sup>3+</sup> in Ca<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>F via changing site occupation and energy transfer [J]. *Chem. Mater.*, 2017,29(20):8792-8803.
- [28] WU Q S, LI Y Y, WANG Y J, *et al.* A novel narrow-band blue-emitting phosphor of Bi<sup>3+</sup>-activated Sr<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> based on a highly symmetrical crystal structure used for WLEDs and FEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,401:126130.
- [29] GUAN M Y, WANG W, YAN W, *et al.* Novel narrow-band blue-emitting Cs<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>B<sub>9</sub>O<sub>21</sub>:B<sup>3+</sup> phosphor with superior thermal stability [J]. *CrystEngComm*, 2020,22(35):5792-5798.
- [30] YE S S, LIU H, WANG Y J, *et al.* Design of a bismuth-activated narrow-band cyan phosphor for use in white light emitting diodes and field emission displays [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020,8(49):18187-18195.
- [31] ZHOU X F, GENG W Y, GUO H J, *et al.* K<sub>4</sub>CaGe<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:Mn<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup>: a novel orange-emitting long persistent luminescent phosphor with a special nanostructure [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(27):7353-7360.
- [32] WEI Q, DING J Y, WANG Y H. A novel tunable extra-broad yellow-emitting nitride phosphor with zero-thermal-quenching property [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,386:124004.
- [33] LI H M, PANG R, LIU G Y, *et al.* Synthesis and luminescence properties of Bi<sup>3+</sup>-activated K<sub>2</sub>MgGeO<sub>4</sub>: a promising high-brightness orange-emitting phosphor for WLEDs conversion [J]. *Inorg. Chem.*, 2018,57(19):12303-12311.
- [34] KANG F W, ZHANG H S, WONDRAKZEK L, *et al.* Band-gap modulation in single Bi<sup>3+</sup>-doped yttrium-scandium-niobium vanadates for color tuning over the whole visible spectrum [J]. *Chem. Mater.*, 2016,28(8):2692-2703.
- [35] WANG D Y, TANG Z B, KHAN W U, *et al.* Photoluminescence study of a broad yellow-emitting phosphor K<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Bi<sup>3+</sup> [J]. *Chem. Eng. J.*, 2017,313:1082-1087.
- [36] WEI Y, GAO Z Y, YUN X H, *et al.* Abnormal Bi<sup>3+</sup>-activated NIR emission in highly symmetric XAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (X = Ba, Sr, Ca) by selective sites occupation [J]. *Chem. Mater.*, 2020,32(19):8747-8753.
- [37] DANG P P, LIU D J, YUN X H, *et al.* Ultra-broadband cyan-to-orange emitting Ba<sub>1+x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>8</sub>:Bi<sup>3+</sup> phosphors: luminescence control and optical temperature sensing [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(5):1598-1607.
- [38] WEI Y, YANG H, GAO Z Y, *et al.* Anti-thermal-quenching Bi<sup>3+</sup> luminescence in a cyan-emitting Ba<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Bi

- phosphor based on zinc vacancy [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2021, 15(1):2000048-1-10.
- [39] WEI Y, XING G C, LIU K, *et al.* New strategy for designing orangish-red-emitting phosphor *via* oxygen-vacancy-induced electronic localization [J]. *Light:Sci. Appl.*, 2019, 8(1):15-1-9.
- [40] CAO R P, CHEN T, REN Y C, *et al.* Tunable emission of  $\text{LiCa}_3\text{MgV}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$  *via* energy transfer and changing excitation wavelength [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2019, 111:87-92.
- [41] CAO R P, QUAN G J, SHI Z H, *et al.* Synthesis and luminescence properties of  $\text{LiBaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  yellow-emitting phosphor for solid-state lighting [J]. *J. Mater. Sci.:Mater. Electron.*, 2018, 29(7):5287-5292.
- [42] CAO R P, QUAN G J, SHI Z H, *et al.* A double perovskite  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6:\text{Bi}^{3+}$  yellow-emitting phosphor: synthesis and luminescence properties [J]. *J. Lumin.*, 2017, 181:332-336.
- [43] WANG W, TAO M X, LIU Y X, *et al.* Photoluminescence control of  $\text{UCr}_4\text{C}_4$ -type phosphors with superior luminous efficiency and high color purity *via* controlling site selection of  $\text{Eu}^{2+}$  activators [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(21):9200-9210.
- [44] WEI Y, CAO L, LV L M, *et al.* Highly efficient blue emission and superior thermal stability of  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$  phosphors based on highly symmetric crystal structure [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(7):2389-2399.
- [45] XING Z H, LI P L, DAI D J, *et al.* Self-luminescence of perovskite-like  $\text{LaSrGaO}_4$  *via* intrinsic defects and anomalous luminescence analysis of  $\text{LaSrGaO}_4:\text{Mn}^{2+}$  [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(8):4869-4879.
- [46] KIM Y H, ARUNKUMAR P, KIM B Y, *et al.* A zero-thermal-quenching phosphor [J]. *Nat. Mater.*, 2017, 16(5):543-550.



魏忆(1995-),女,四川宜宾人,博士研究生,2017年于中国地质大学(武汉)获得学士学位,主要从事稀土及铋掺杂型无机固体发光材料的晶体结构及发光性能的研究。  
E-mail: yiwei@cug.edu.cn



李国岗(1983-),男,河北衡水人,博士,教授,博士研究生导师,2012年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事掺杂型无机固体发光材料局域结构设计与发光性能调控、外界环境诱导低维钙钛矿智能响应发光材料的应用基础研究。  
E-mail: ggli@cug.edu.cn