文章编号:1000-7032(2021)10-1458-24

# 高功率密度激发荧光材料的反常热猝灭效应

张曦月<sup>1</sup>,张 乐<sup>1\*</sup>,孙炳恒<sup>2</sup>,马跃龙<sup>1,3</sup>,康 健<sup>1</sup>,侯 晨<sup>1</sup>, 姜本学<sup>2\*</sup>.刘永福<sup>4\*</sup>,陈 浩<sup>1</sup>

(1. 江苏师范大学物理与电子工程学院,江苏省先进激光材料与器件重点实验室,江苏徐州 221116;2. 中国科学院上海光学精密机械研究所,上海 201800;

3. 江苏大学 机械工程学院, 江苏 镇江 212013; 4. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要:荧光转换材料普遍存在的发光强度随温度升高而降低的热猝灭现象严重影响了器件的性能,限制了 其在高功率发光二极管(LED)/激光二极管(LD)照明中的应用。然而,部分荧光材料却会出现随着温度升高 发光强度增大的现象,即反常热猝灭效应。反常热猝灭作为提升发光材料及其器件应用性能的有效途径得 到了广泛研究。本文总结了目前反常热猝灭效应在发光领域的研究现状及应用,阐述了发光反常热猝灭的 机理,并对其未来发展趋势进行了展望,以期开发出具有更优反常热猝灭特性的新型发光材料,满足高效高 功率 LED/LD 照明器件的应用需求。

**关 键 词:**高功率密度; LED/LD 照明; 热猝灭现象; 反常热猝灭效应 中图分类号: 0482.31 **文献标识码:** A **DOI**: 10.37188/CJL.20210202

# Abnormal Thermal Quenching Effect of High Power Density Excited Fluorescent Materials

ZHANG Xi-yue<sup>1</sup>, ZHANG Le<sup>1\*</sup>, SUN Bing-heng<sup>2</sup>, MA Yue-long<sup>1,3</sup>, KANG Jian<sup>1</sup>,

HOU Chen1, JIANG Ben-xue2\*, LIU Yong-fu4\*, CHEN Hao1

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices,

School of Physics Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China;

2. Shanghai Institute of Optics Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

3. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)
 \* Corresponding Authors, E-mail: zhangle@jsnu.edu.cn; jiangsic@foxmail.com; liuyongfu@nimte.ac.cn

Abstract: Thermal quenching is a phenomenon that the luminescence intensity of fluorescent conversion materials decreases with the increase of temperature, and it seriously affects the performance of the devices and limits the applications in high power LED/LD lighting. However, the luminescence intensity of some fluorescent materials often increases with the rise of temperature, which is named as the abnormal thermal quenching effect. As an effective way to improve the performance of luminescent materials and devices, the abnormal thermal quenching effect has been widely studied.

收稿日期: 2021-06-02;修订日期: 2021-07-01

基金项目:国家自然科学基金(61975070,51902143,61971207);江苏省高校优势学科建设项目(PAPD);江苏省重点研发项目 (BE2018062,BE2019033);江苏省自然科学基金(BK20191467);江苏省国际科技合作项目(BZ2019063,BZ2020045, BZ2020030);徐州市技术创新专项(KC19250,KC20201,KC20244);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX21\_ 1137)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(61975070,51902143,61971207); Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD); Key Research and Development Project of Jiangsu Province (BE2018062,BE2019033); Natural Science Foundation of Jiangsu Province(BK20191467); International S&T Cooperation Program of Jiangsu Province (BZ2019063, BZ2020045, BZ2020030); Special Project for Technology Innovation of Xuzhou City (KC19250,KC20201,KC20244); Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province(SJCX21\_1137)

In this paper, the research status and application of fluorescent materials with abnormal thermal quenching effect was reviewed, the mechanism of abnormal thermal quenching effect was illustrated, and its future development trend was prospected. This review will help to develop new luminescent materials with better abnormal thermal quenching characteristics to meet the application requirements of high efficiency and high power LED/LD lighting devices.

Key words: high power density; LED/LD lighting; thermal quenching phenomenon; abnormal thermal quenching effect

1引言

白光发光二极管(Light emitting diodes, LED) 作为第四代照明光源,在固态照明与显示领域已 经得到了长时间的发展与应用<sup>[1-13]</sup>。相比 LED, 基于激光二极管(Laser diode, LD)芯片的照明技 术因其体积小、亮度高、照射距离远等优点在高功 率照明、显示和光通讯等众多领域具有广泛的应 用前景<sup>[14-17]</sup>。目前,蓝光芯片搭配黄色荧光材料 是白光 LED/LD 的主流实现方案<sup>[18]</sup>,荧光材料作 为 LD 器件的主要组成部分,其性能直接决定了 照明器件的品质。然而,在激光照明等应用场景 中,高功率密度激发会引起荧光材料温度上升,导 致发光离子的激发态电子非辐射分布增加<sup>[1,19]</sup>, 在 150~200℃的范围内发射强度降低至其初始 状态60%~70%以下,即产生显著的热猝灭(Thermal quenching, TQ)现象。

高功率密度激发下温度上升带来的热猝灭行 为严重影响着 LED/LD 用荧光材料的服役稳定 性,包括发光强度降低、色度漂移、发光饱和等一 系列问题,从而导致目前已有荧光材料的商业应 用受到限制<sup>[20]</sup>。因此,解决荧光材料的热猝灭问 题,寻找和开发在高功率密度激发下拥有更优耐 热特性的荧光材料以缓解高功率密度激发下热效 应带来的不利影响,将成为新的研究热点。

反常热猝灭效应,即在一定温度范围内,随着 工作温度上升,荧光材料的发射强度保持不变或 逐渐增加的发光现象。在高功率密度激发下,荧 光材料的反常热猝灭效应有利于提高材料的发光 量子效率和热稳定性,避免由于光转换过程中积 累的热量带来的荧光材料运行温度不断升高,最 终引起激光照明器件的发光强度达到峰值,并开 始骤降的问题;亦可以缓解由于功率增加造成的 色光比例改变,导致色温、色坐标、显色指数发生 显著变化的问题,提升高功率密度激发下荧光材 料的发光品质。自从 2017 年 Kim 等<sup>[13]</sup> 发现了一 种在 200 ℃温度下仍能保持室温发射强度 100% 的蓝光 Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:0.03Eu<sup>2+</sup> 荧光粉,反常热 猝灭荧光材料便受到了广泛关注。在高功率密度 激发下出现反常热猝灭效应、保持优越的发光性 能的荧光材料无疑具有非常光明的发展前景。

本文从材料组分掺杂改性、复合结构设计方 面概述了近年来反常热猝灭效应机理的研究进 展,对几种典型的反常热猝灭体系的结构、发光性 质及其实际应用进行了详细介绍,并讨论了目前 本领域研究中存在的问题及发展趋势,以期可以 采用新的方法与角度更好地理解高功率密度激发 下荧光材料的反常热猝灭效应,设计开发出新型 的无热猝灭或负热猝灭的高效荧光材料,满足其 在高功率密度激发照明与显示等领域的应用。

## 2 反常热猝灭效应机理相关研究

一般来说,热猝灭现象与高温工作状态下激 活离子激发态和基态能级间的交叉弛豫、热离化 等过程密切相关<sup>[19,21-22]</sup>。研究表明,较大的电离 能(激活剂离子的发射能级和导带底之间的能量 差)、较大的热猝灭活化能、较宽的禁带宽度等条 件下更容易抑制热猝灭现象,减少无辐射跃迁过 程<sup>[23-24]</sup>。科研人员对于缓解热猝灭效应做出的 诸多努力催生了荧光材料中反常热猝灭效应的发 现,有效改善了高功率密度激发下荧光材料的发 光性能。全面分析荧光材料的电子结构和光学性 质有助于认识热猝灭现象的形成机制,更深入理 解反常热猝灭效应的作用机理,并指导开发热猝 灭性能更加良好的新型荧光材料。

结合存在反常热猝灭效应荧光材料的相关文 献报道,增强反常热猝灭效应的工作主要围绕材 料组分设计(掺杂改性)和复合结构设计两个途 径开展。因此,本文对反常热猝灭机理的解释将 按照以上两个方面进行归纳总结。

#### 2.1 荧光材料组分设计

目前 LED/LD 用稀土荧光材料主要是使用 稀土发光离子中属于非禁戒的 f-d 电子跃迁的 激活剂,包括 Eu<sup>2+</sup>、Ce<sup>3+</sup>和 Yb<sup>2+</sup>。由于其 5d 轨 道裸露在 4f 电子层外,极易受到外部环境的影 响,因此通过调节基质的晶体结构可以实现荧 光材料性能的调节和优化<sup>[25]</sup>。对稀土荧光材料 进行离子掺杂或原子取代调整其化学结构组 分,调控影响其热稳定性的关键参数,利用不同 的作用机制实现反常热猝灭效应。目前通过荧 光材料组分设计实现反常热猝灭效应的机制可 以分为下述 5 种。

## 2.1.1 缺陷能级到发光中心激发能级的能量 转移

对于下转移或下转换发光,其过程是在短波激发下,发光离子的基态电子跃迁至激发态,随后 跃迁至基态并产生长波发射。然而,在高功率密 度激发特别是激光照明应用中,过高的工作温度 与过强的激发光泵浦密度使得处于激发态能级的 电子二次跃迁至导带上,随后以无辐射跃迁的形 式回到基态,造成热猝灭现象。

图1为荧光材料中典型的缺陷能级向发光中 心激发能级能量传递示意图。在低温范围内,通 过在荧光材料中引入缺陷作为陷阱能级,部分电 子被诱导捕获并存储在陷阱能级里。热刺激后, 被捕获电子从陷阱能级跃出,随后通过导带转移 到发光离子的激发态能级从而实现发光过程。因 此,电子被陷阱能级俘获与电子从陷阱解俘的过 程达到动态平衡,此时便出现零猝灭甚至负猝灭 现象<sup>[26]</sup>。从陷阱到发光中心发生了有效的能量 转移,形式上为发光离子提供了额外的激发能,从





Fig. 1 Schematic diagram of energy transfer from defect level to excitation level of emission center

而产生更强的发光。因此,陷阱能级的深度和浓 度成为影响反常热猝灭效应的关键。

在荧光材料中,充当电子陷阱的缺陷能级可 以通过以下方式引入:

(1)离子非等价取代引入缺陷作为电子陷阱

晶格内部离子半径相近的情况下易发生非等 价取代,即高价离子取代低价离子形成正缺陷,或 低价离子取代高价离子形成负缺陷。而非等价的 格点取代导致的电荷不平衡会诱导带电属性相反 的缺陷产生,增加电子陷阱深度和数量,在热激活 下充当陷阱的晶格缺陷释放载流子,抑制热猝灭 现象的出现。

北京科技大学夏志国教授团队<sup>[23]</sup>采用 Eu<sup>2+</sup> 离子取代 K<sup>+</sup>离子产生正缺陷 Eu<sub>K</sub>,加之制备过 程中存在的 V<sub>0</sub><sup>--</sup>,都会诱导负缺陷 V'<sub>k</sub>的产生,合 成的 K<sub>2</sub>BaCa(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:3% Eu<sup>2+</sup>蓝光荧光粉在 275 ℃时 TQ 为零。如图 2 所示,结合 PBEO 杂化泛函 的密度泛函(DFT)计算得到的缺陷转变能级与热 释光谱的测量结果,推测在零热猝灭的初始上升 阶段所涉及的缺陷最有可能是基体材料中的氧空 位。氧空位作为导带的电子陷阱中心捕获电子, 通过能量传递补偿热猝灭效应。

之后,该团队<sup>[27]</sup>将 Li<sup>+</sup>掺杂进 NaAlSiO<sub>4</sub>: Eu 实现了量子效率(QE)的提高、光致发光(PL)特 性的可调谐和热稳定性的提升,当 N<sub>□</sub>ASO: *y*Li, Eu 中(□表示 V<sub>NA</sub>)*y* = 0.15 时,在150 ℃时仍能 保持室温条件下 94.6%。DFT 计算结果表明,Li 倾向的占位为 Li<sub>Al</sub>-2Li<sub>VNa</sub>,Li 含量越多,发光热稳 定性越高。这是由于 Li 的相关陷阱(如位于 V<sub>Na</sub> 格点的 Li)受热释放出更多电子与 Eu<sup>2+</sup>重组,传 递至 Eu<sup>2+</sup>的 5d 激发态能级。

兰州大学王育华教授团队<sup>[28]</sup>采用 Eu<sup>2+</sup>离子 取代 K<sup>+</sup>离子, Sc<sup>3+</sup>离子取代 Hf<sup>4+</sup>离子形成缺陷 Eu<sup>\*</sup><sub>K</sub>和 Sc<sup>'</sup><sub>H</sub>, 进而分别诱导产生负空位缺陷V<sup>'</sup><sub>k</sub>和 正空位缺陷 V<sup>··</sup><sub>0</sub>以保持电中性。合成的近紫外和 蓝光激发绿光荧光粉 K<sub>2</sub>HfSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>: 2% Eu<sup>2+</sup>, 6% Sc<sup>3+</sup>在 200 ℃时仍不存在发光损耗。结合 25 ~ 250 ℃的热释光谱和衰减曲线分析, 陷阱能级的 存在使其与 Eu<sup>2+</sup>的 5d 能级之间发生能量转移。

之后,该团队<sup>[29]</sup>采用 Ce<sup>3+</sup>离子不等价取代 Li<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的 Ca<sup>2+</sup>格点,产生 Ce<sup>·</sup><sub>Ca</sub>和 V<sup>"</sup><sub>Ca</sub>缺陷。合 成的 Li<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>荧光粉在 200 ℃时零热猝



图 2 (a) KBCP: 3% Eu<sup>2+</sup> 的热释光曲线;(b) DFT 计算 KBCP 中 V<sub>K2,3</sub>和 V<sub>01,2</sub>的热力学转变能级示意图<sup>[23]</sup>。



灭。在150 ℃时,Li<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>:0.05Ce<sup>3+</sup>在507 nm 和557 nm 处的发射峰仍然保持初始强度的95% 和104%,表现出良好的热稳定性。

昆明理工大学邱建备教授团队<sup>[30]</sup>通过在 Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>: Eu<sup>2+</sup>中引入Tm<sup>3+</sup>占据Sr<sup>2+</sup>格点,Tm<sup>3+</sup>的 引入产生了一种具有更深陷阱深度的缺陷结构, 可以有效地捕获载流子,从而抑制了非辐射过程 中声子形式的能量损失。热扰动产生的载流子补 偿了热猝灭行为,在120℃内仍零猝灭。

西北农林科技大学周文明教授团队<sup>[31]</sup>采用 Eu<sup>3+</sup>离子取代 Ca<sup>2+</sup>离子的格点,不平衡的电荷取 代导致了空位缺陷( $V'_{Ca}$ )缺陷和间隙缺陷( $O''_{O}$ )的 产生,晶格缺陷作为电子陷阱受热释放载流子,补 偿了热猝灭效应。合成的红色荧光粉 Ca<sub>2</sub>InSbO<sub>6</sub>: Eu<sup>3+</sup>在 207 ℃时的发射强度是 27 ℃时的1.1 倍。

因此,采取非等价取代引入缺陷作为电子陷 阱是一种有效的方法。然而,过高的非等价取代 浓度会对晶格结构产生不利影响。同时,缺陷浓 度增大也将不可避免地会造成发光湮灭,反而达 不到捕获电荷的效果。

(2) 阳离子无序化增加陷阱的深度和数量

通过引入阳离子取代晶格中部分初始阳离子 的格位,实现一定程度的阳离子无序化,实际上改 变了平均离子半径,以调整晶格应变。引入阳离 子无序化不仅会导致材料结构刚性的变化,通过 破坏晶格振动来抑制无辐射过程,而且导致作为 电子陷阱的缺陷数量和深度增加。

在有序化合物中,有序度可以用来表征不同 原子在晶格格点中的优先占位情况。在固溶体  $A_{1-x}B_x$ 中,有序度  $\eta$  根据以下公式计算<sup>[32-33]</sup>:

 $\eta = O_{CCA}^{A} - O_{CCA}^{B} = O_{CCB}^{B} - O_{CCB}^{A}, \quad (1)$  $O_{CCA}^{A}, O_{CCA}^{B}, O_{CCB}^{B} = n O_{CCB}^{A} = \overline{A} - \overline{A}$ 

刘泉林教授团队<sup>[33]</sup>计算了在( $Ba_{1-x}Sr_{x}$ )<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>中Sr<sup>2+</sup>取代 Ba<sup>2+</sup>的阳离子有序度,当 x 为 0.5时,其在150 ℃时的发射光强度仍保持在 90%以上。中国台湾大学刘如熹教授团队<sup>[34]</sup>通 过Ca<sub>0.55</sub>Ba<sub>0.45</sub>组合取代Sr<sub>1.98</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sub>0.02</sub>中的Sr<sup>2+</sup>, 在一定程度上引入阳离子创造无序环境,在25~200 ℃工作温度范围内,发光强度增加了20%~26%。

在此基础上, Kim 等<sup>[35]</sup> 通过在固溶体荧光粉 Lu<sub>2.8</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.1</sub> Al<sub>1.8</sub>Ba<sub>0.2</sub> Al<sub>2.7</sub>Si<sub>0.3</sub>O<sub>12</sub> 中掺杂 Ba<sup>2+</sup> 部分取代 Al<sup>3+</sup>引入阳离子无序效应,将其发光强 度提升至商用 LuAG: Ce<sup>3+</sup> (Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup>) 的 116%。

引入阳离子无序化可以增加陷阱的深度和数量,有效抑制无辐射过程。相比异价离子取代,同 价离子取代的浓度可相对较高。然而,当引入的 阳离子与晶格中初始阳离子半径差值超过一定值 时会在晶格中产生杂相,且原子占位的优先级往 往不易调控。此外,引入阳离子无序化在产生电 子陷阱的同时有可能对晶格结构刚性产生负面影 响。因此,该方法研究相对较少。

(3)特定温度下的结构相变形成空位等缺陷

当阳离子无序化增大到一定阶段时,晶格将 产生结构相变。随着温度的升高,荧光材料从有 序到无序的相变带来的结构差异导致电导率、发 射强度和缺陷数量都发生变化,从而影响荧光材 料的性能。

2017 年, Kim 等<sup>[13]</sup>将 Eu<sup>2+</sup>离子掺入蓝光荧 光粉合成了 Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: 0.03Eu<sup>2+</sup>, 温度升高 使得 Na<sup>+</sup>无序化导致了 α 相→β 相→γ 相的相 变,增加了阳离子空位缺陷,从而形成了作为电子 捕获中心的缺陷能级的产生,在 200 ℃时实现了 零猝灭。这一过程可通过方程式 2Na<sup>+</sup> + Eu<sup>2+</sup>→ Eu<sub>Na</sub> + V'<sub>Na</sub>进行简单描述。这有利于能量从包含 电子空穴对的陷阱到 Eu<sup>2+</sup>5d 能级的转移,从而 补偿非辐射跃迁引起的发射损失,在温度上升时 维持发射强度,展示出了零猝灭的性质。电子陷 阱的深度可以通过如下公式估计:

$$E = T_{\rm M}/500, \qquad (2)$$

其中 E 代表激活能,即陷阱深度,单位为 eV; $T_M$ 代表热释光曲线中峰值对应的温度,单位为  $K^{[36]}$ 。

随后,天津理工大学王达健教授团队<sup>[37]</sup>也对 Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Eu<sup>2+</sup>荧光材料中出现反常热猝灭 效应进行了研究,也得到了升温过程导致相变、抑 制无辐射跃迁过程的结论。

荧光材料在特定温度下的结构相变有助于形 成空位等缺陷,结构差异会导致作为电子陷阱的 缺陷数量增加,有效补偿热猝灭效应。然而,研究 特定温度下荧光材料的相变对其发光性能的影响 相对较少,且研究的材料体系相对单一。

目前,由于涉及缺陷态的热猝灭现象往往难 以通过实验手段进行微观层面上的深度研究,而 理论计算可以作为一种深入了解和分析缺陷的辅 助手段。苏州大学孙洪涛教授团队<sup>[38]</sup>采用 DFT 计算分析了(C<sub>9</sub>NH<sub>20</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>4</sub> 晶体的能级情况,发 现引入 Br<sub>1</sub>和/或 Br<sub>2</sub>空位会在带隙中产生缺陷 能级,而单独引入 C<sub>9</sub>NH<sub>20</sub>空位则不会,这直接导 致了在 270 nm 激发下,在 – 268 ~ 25 ℃的温度区 间内仅加入溴源的(C<sub>9</sub>NH<sub>20</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>4</sub> 单晶出现负 猝灭现象,在 25 ~ 50 ℃的温度区间内热猝灭现象 也有明显改善。该材料仅在 11 ℃的室温下即可 制备,且展现出优异的抗热猝灭性能,具有较好的 应用前景。

近期,瑞典Linderälv等<sup>[39]</sup>借助第一性原理计算得到了Ce与氧空位间电荷转移的最低能量路径,从理论层面研究了Ce:YAG中氧空位作为深度缺陷态参与发光热猝灭的复合机制。

基于密度泛函理论的第一性原理计算可以弥 补实验的不足,但是由于稀土离子4f电子具有开 壳层特征,当其共掺杂入荧光材料中,会大大增加 理论模拟的计算量,因此往往需要经验模型辅助, 这导致理论计算存在一定的局限性。

2.1.2 提升晶格结构刚性来抑制无辐射跃迁 过程

荧光材料的结构刚性是判断材料晶格骨架结 构是否稳定的有效指标,尤其是在高功率密度激 发下,高结构刚性和晶格对称性的荧光材料有利 于降低晶格振动频率,抑制无辐射衰减过程,减少 声子损耗。影响发光材料的晶格刚性主要包括晶 格联通程度、化学键健能等。此外,依据"尺寸匹 配原则"以及"泡利经验式  $I=1-\exp(-\Delta x^2/4)$ " (Δx 为泡利电负性差)<sup>[40]</sup>,选取与所替换离子半 径差在15%以内并且与氧原子间具有更强键能 以及共价性的离子,可有效提升晶格排列紧实程 度,抑制极端服役条件下由热量引发的晶格振动, 缓解无辐射跃迁效应,提升发光材料的热稳定性 能,这使得其在高功率密度激发下往往易出现反 常热猝灭效应。通过实验和 DFT 计算得到的德 拜温度( $\Theta_{n}$ )可以作为衡量晶体结构刚性的关键 参数[4143],荧光材料的高德拜温度对应于低晶格 振动频率和小斯托克斯位移<sup>[12]</sup>,这往往会降低无 辐射跃迁的可能性,因此德拜温度可以帮助衡量 和筛选猝灭性能相对较好的基质材料。通过准谐 德拜模型可以得到德拜温度( $\Theta_{\rm p}$ ),可由公式(3) 和(4)计算得到<sup>[44-45]</sup>:

$$\Theta_{\rm D} = \frac{h}{k_{\rm B}} (6\pi^2 V^{1/2} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_{\rm s}}{M}}, \qquad (3)$$
$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}, \qquad (4)$$

其中  $k_{\rm B}$ 和 h 分别表示简化后的波尔兹曼常数和 普朗克常数, M 为原胞的相对分子质量,  $B_{\rm s}$ 为晶体 的绝热体弹模量, n 是每个原胞中包含的原子数, V表示原胞的体积,  $\sigma$  是泊松比。

Brgoch 等<sup>[46]</sup>指出,荧光材料中多面体连通度 高的晶格可以有效限制振动自由度,降低声子参 与的无辐射弛豫过程,这使得这类荧光材料通常 具有良好的猝灭特性。基于此,荧光材料中石榴 石型、UCr<sub>4</sub>C<sub>4</sub>型和β-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>型都是结构刚性较优 异的结构。

#### (1)石榴石型

石榴石型矿物结构原型属于立方晶系,空间

群为 *Ia*3*d*。其一般公式是 *A*<sub>3</sub>*B*<sub>2</sub>*C*<sub>3</sub>O<sub>12</sub>,其中 *A*、*B* 和 *C* 是位于不同对称位置的阳离子。*A* 原子占据 了 8 配位十二面体的 24(c)格点,*B* 原子占据了 6 配位八面体的 16(a)格点,*C* 原子占据了四配位 四面体的 24(d)格点。每个八面体与 6 个四面体 相连,而每个四面体通过公共角与 4 个[AlO<sub>6</sub>]八 面体相连<sup>[47-50]</sup>。正是由于三种不同阳离子格位 的存在,使得掺 Ce<sup>3+</sup>的石榴石可以通过不同阳离 子的替代灵活地调整和优化特定应用场景下所需 的发光性能。作为石榴石的主要体系,YAG 的德 拜温度高达 726 K,这大大降低了无辐射跃迁的 概率,也使其保持了较高的量子产率,从而使其在 激光领域作为增益介质的基质材料具有广泛应 用<sup>[51-52]</sup>。该结构的典型应用将在 3.1 部分介绍。

(2) β-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 型

β-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 矿物结构原型属于正交晶系,空间 群为 *Pnam*<sup>[53]</sup>。典型的两类包括正硅酸盐  $A_2$ SiO<sub>4</sub> 型(A =Sr, Ba): Eu(Eu 取代 Sr 或 Ba 位)和磷酸 盐  $ABPO_4$  型(A 是一价阳离子如 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>; B 是二 价阳离子如 Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>)<sup>[43,54-55]</sup>。

在 ABPO<sub>4</sub> 型磷酸盐体系中,随着 A、B 离子半径的变化而有所不同,其结构也会有所不同(橄榄石结构、钾芒硝结构等)。针对该体系,苏州大

学黄彦林教授团队<sup>[54]</sup>的研究表明 NaSrPO<sub>4</sub>的热 猝灭温度相较 KBaPO<sub>4</sub> 低了 200 ℃,作者认为 KBaPO<sub>4</sub> 和 NaSrPO<sub>4</sub> 不同的热稳定性是由于在 NaSrPO<sub>4</sub> 中 Eu<sup>2+</sup>占据多个 Sr<sup>2+</sup>格位导致分布在整 个晶格上的"高度无序环境"中,而 KBaPO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> 离子单一格位在晶格中具有较高的"有序态"。 β-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 矿物结构的典型应用将在 3.2 部分 介绍。

(3)UCr<sub>4</sub>C<sub>4</sub>型

UCr<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 矿物结构原型属于四方晶系,空间群 为 I4/m, Cr 和 C 相连形成 CrC<sub>4</sub> 四面体,四面体相 连构成骨架,U 离子填充在四面体之间。其化合 物通式可写为  $Me(A,B)_4X_4$ ,其中 Me 为碱金属或 碱土金属离子, A 和 B 为配位离子。[ $AX_4$ ] 和 [ $BX_4$ ]四面体通过共边或共顶点连接形成[001] 方向的 vierer 环, Me 离子位于其形成的环状结构 中,其格位具有高度对称性且致密度 k = (AB/X) =1,因此拥有较强的结构刚性<sup>[25,56]</sup>。例如 Sr-LiAl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> (95%@227 ℃)和 RbLi(Li<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup> (103%@150 ℃),它们都属于 UCr<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 型结 构<sup>[11,57]</sup>。该结构的典型应用将在 3.3 部分介绍。

除上述体系的荧光材料外,科研人员在其他 体系中也进行了诸多研究。



图 3 (a)石榴石矿物结构模型<sup>[58]</sup>;(b)UCr<sub>4</sub>C<sub>4</sub>矿物结构模型<sup>[59]</sup>;(c)K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>矿物结构模型<sup>[23]</sup>。

Fig. 3 (a) Garnet mineral structure model<sup>[58]</sup>. (b) UCr<sub>4</sub>C<sub>4</sub> mineral structure model<sup>[59]</sup>. (c)  $K_2SO_4$  mineral structure model<sup>[23]</sup>.

中国地质大学李国岗教授团队<sup>[60]</sup>合成的 Cs<sub>2</sub>BaP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.01Eu<sup>2+</sup>荧光粉(92.5%@150℃), 其低热猝灭性能是由于局部晶格对称性的增强。

同年,广东工业大学赵韦人教授团队<sup>[61]</sup>合成 了一种高效、热稳定蓝光荧光粉 NaMgBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>, 在 150 ℃时其积分强度仍保持 90% 以上,量子产 率高至 93%,在高温下色度漂移为0。NaMgBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>中紧凑对称的原子排列、高结构刚性( $\Theta_{\rm D}$  = 563 K)有利于提高效率和热稳定性。

高结构刚性的荧光材料有利于抑制声子产生 速率,稳定内部局部结构,因此建立起荧光材料结 构刚性与晶格德拜温度、致密度的关系,帮助开发 高结构刚性的荧光材料体系,对于提高高功率工 作条件下荧光材料的发光热稳定性有着十分重要 的意义。但是,结构刚性的提高往往需要基质体 系的晶格格位丰富,这将会不可避免地带来掺杂 离子格点的选择不可控,从而无法实现预期效果。 此外,晶格内部的振动模式复杂多样带来了分析 上的困难,这将导致材料的结构刚性无法准确 预测。

2.1.3 敏化离子向激活离子或激活离子不同格 位间的能量传递

通过在荧光材料的基质晶格中加入敏化剂离 子可以实现能量从敏化离子向激活离子的间接转 移,通过这种无辐射能量传递(包括"共振传递"、 "交叉弛豫"、"声子辅助"过程)可以实现热稳定 性和光学性能的提升。能量传递可以发生在例 如 Eu<sup>2+</sup>-Tb<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup>等离子 间<sup>[62-66]</sup>。因此,掺入敏化离子作为实现反常热猝 灭效应的有效手段也已被研究。

2019 年,中山大学梁宏斌教授团队<sup>[67]</sup>向红 光荧光材料 BaMgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Mn<sup>2+</sup>中引入敏化剂 Eu<sup>2+</sup>, 由于 Eu<sup>2+</sup>向 Mn<sup>2+</sup>存在能量传递过程,该荧光材 料在 227 ℃仍保持零热猝灭性能。

随后,中国地质大学李国岗教授团队<sup>[68]</sup>通过 向  $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ :  $Mn^{4+}$  荧光材料中引人敏化剂  $Eu^{3+}$ ,通过改变  $Eu^{3+}$ 的浓度,不仅实现了发射光 谱的调谐,并且基于  $Eu^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ 的能量转移,随 着温度从 25 ℃升高到 250 ℃, $Mg_3Y_{2(1-y)}Ge_3O_{12}$ :  $yEu^{3+}$ , $Mn^{4+}$ 荧光粉的光致发光强度随着  $Eu^{3+}$ 浓 度的上升不断增强。

除引入敏化离子向激活离子进行能量传递实 现发光强度和热稳定性的提升外,由于激活离子 在不同格位的占位稳定性不尽相同,因此在热刺 激下,激活离子的不同格位间同样存在能量传递。

兰州大学王育华教授团队<sup>[69]</sup> 通过在 AION 型荧光粉中掺杂  $Mg^{2+}$ 和 Si<sup>4+</sup>离子,制备了一种 [ $Mg_{1.25}Si_{1.25}Al_{2.5}$ ]O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> 荧光粉,实现了从青光到 橙光的全光谱覆盖发射和宽激发带。这是由于 Eu<sup>2+</sup>的阳离子取代了两个不同格位,从而拓宽了 发射光谱,该荧光粉在 250 ℃时初始强度达 85% 以上。作者通过衰减曲线和时间分辨发射光谱 (TRES),发现能量出现了从两个 Eu<sup>2+</sup>格点的定 向转移(C2→C1)的现象,这补偿了短波段的发光 强度,保持了高温下的热稳定性,也导致了光谱蓝 移。五邑大学陈岩团队等<sup>[70]</sup>在 Sr<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>25</sub>: Eu<sup>2+</sup>中 观察到的 27~207 ℃范围内的异常猝灭也被归因 于随温度和 Eu<sup>2+</sup>浓度增加,不同 Eu<sup>2+</sup>格位间的 能量转移增强。



图 4 MSAON: Eu<sup>2+</sup>的能级及构型坐标图<sup>[69]</sup>

Fig. 4 Energy level and configurational coordinate diagram of MSAON: Eu<sup>2+[69]</sup>

敏化离子向激活离子的能量传递作为一种抑制热猝灭现象的有效手段,在一定程度上提升了 荧光材料的光学性能和热稳定性。然而,采用敏 化离子向激活离子的能量传递方式对于离子间的 传递效率要求较高,且传递过程中存在一定程度 的能量损失。而不同格点间的能量传递现象对离 子所在格点的稳定性有特殊要求,因此研究相对 较少。

2.1.4 晶格负热膨胀效应(NTE)提升能量传递 效率

负热膨胀效应(Negative Thermal Expansion, NTE),即材料的体积随着温度升高而减小,随着 温度降低而增大。在 Sleight 等<sup>[71]</sup>发现的化学通 式为  $A_2M_3O_{12}$ 的钨(钼)酸盐系列负热膨胀材料 中,Sc<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub>的响应温度范围极宽,范围为 – 26 ~ 927 ℃。晶格的负热膨胀效应与结构相变、阳离 子迁移、刚性多面体的旋转耦合等多种机制有 关<sup>[72-73]</sup>。其中在一些特殊的晶体中,存在 M— O-M键(M为金属原子,O为桥氧原子),桥氧原 子可能存在横向热运动,导致氧原子两端连接的 非键合金属原子的间距变小,随着温度升高,氧原 子做横向振动。一些晶体的结构中存在共多面体 顶角构成的骨架结构,当氧原子占据多面体顶角 位置时,其M-O键强度高,多面体键长键角在升 温过程中不易发生变化,称其为刚性体。相比之 下,当桥氧原子做横向热运动时,刚性体之间易发 生旋转耦合,使刚性体中心金属原子间距离减小, 引起晶格收缩<sup>[74-75]</sup>,变化过程示意图如图 5 所 示。在用于上转换发光的钨酸盐、钼酸盐体系中, 升温过程中这种晶格的畸变和收缩会导致激活剂 离子对激发光能量接收效率的提高,从而提高上 转换发光强度<sup>[76-77]</sup>。具有负热膨胀效应的钨 (钼)酸盐结构的典型应用将在3.3部分介绍。





## 2.1.5 热扰动导致能量从激活离子转移至电荷 转移态(CTS)

电荷转移态(Charge transfer state, CTS),即激 发过程中,电子从周围阴离子被激发到发光离子 上时,发光离子所处的能态。随着温度的升高, 热扰动会导致能量从激活离子转移至电荷转移 态,有效减少无辐射跃迁过程,实现发光增强。中 科大施朝淑教授团队<sup>[78]</sup>采用 313 nm 和 365 nm 的激发波长激发 GdVO4: Eu3+, 当温度升高到 327 ℃时,发光强度迅速增加,而用 254 nm 激发光激 发时其发光强度则变化不大。针对反常热猝灭效 应对于不同激发波长的依赖性,从位型坐标模型 的角度进行了分析,如图4所示。当激发波长为 313 nm 和 365 nm 时,激发能量从 VO4<sup>-6</sup> 传递至 Eu<sup>3+</sup>,能量转移至 Eu<sup>3+</sup>的激发态。随着温度的升 高,更多的振动态(声子)参与到辅助传递能量的 过程中,当振动态的能量与 CTS 接近时, Eu3+ 的<sup>5</sup>D, 进入 CTS, 进而激发 Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D, 从而有效 减少无辐射跃迁<sup>[79]</sup>。而当激发波长为 254 nm 时,能量直接被激发至 CTS,随后通过无辐射跃迁 的方式弛豫至低激发态(例如 $^{5}D_{0}, ^{5}D_{1}$ ),只有当 温度极高、且振动态达到 CTS 与基态的交点时, 才会发生非辐射能量损失猝灭。因此,当激发波 长为254 nm 时,温度对发光强度影响不大。因 此,伴随温度升高的热扰动导致声子辅助下激活 离子的能量向 CTS 转移往往会导致反常热猝灭 效应的出现。

电荷转移态的能量传递与温度密切相关,由 于在传递过程中需要振动态(声子)的参与,温度 升高会使得多声子辅助能量传递过程更加有效, 多声子过程的速率随温度的变化可由公式(5) 计算<sup>[80]</sup>:

$$W(T) = W(0) (n+1)^{p}, \qquad (5)$$

其中,W(T)为温度 T 时的速率, $p = \Delta E/h\nu$  为声 子数, $h\nu$  为声子能量, $\Delta E$  为构型坐标图中 CTS 抛 物线底部与 CTS 与 Eu <sup>5</sup>D<sub>J</sub> 态交点处的能量差。



图 6 GdVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>体系中不同波长激发下的位型坐标图。(a) 254 nm; (b)313 nm 和 365 nm。 Fig. 6 Configuration of GdVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> excited at 254 nm(a), 313 nm and 365 nm(b).

 $n = [e^{h\nu/kT} - 1]^{-1}$ 。 $W(0) \ge 0$  K 时的自发速率, 可以表示为:

 $W(0) = \beta \exp[-(\Delta E - 2h\nu)\alpha], \quad (6)$ 其中,  $\alpha \, \Pi \beta \, \exists \Sigma_{\alpha}$ 

2017 年,天津理工大学别利剑教授团队<sup>[81]</sup> 在 Eu<sup>3+</sup>掺杂 LaAlO<sub>3</sub> 荧光材料中也发现了类似现 象,在 27~207 ℃的范围内,用 365 nm 激发光激 发时,592 nm 和 618 nm 处的发光强度随着温度 升高明显增强。 综上所述,上述5种方法通过荧光材料的组 分与结构设计实现了荧光材料的反常热猝灭效 应,这有助于指导开发在高功率密度激发下仍能 保持优良抗热猝灭性能的新型荧光材料。

通过荧光材料的组分设计调整原子配位环境 可以有效调控其发光性能,增强荧光材料高功率 密度激发下的反常热猝灭效应。表1给出了通过 组分设计实现的反常热猝灭应用于荧光材料的相 关参数。

Fluorescent material	Chemical composition	Excita- tion/nm	Emission/ nm	Thermal ac- tivation en- ergy $\Delta E/eV$	$E_{ m trap}/ m eV$	Thermal quench- ing performance	Defect type	Ref
	$Na_{3-2x}Sc_2(PO_4)_3$ : 0.07Eu <sup>2+</sup>	370	453			200 °C ( 100% ) peak	Vd	[13]
Phosphate	K <sub>2</sub> BaCa(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : 0.03Eu <sup>2+</sup>	350	460	0.51	0.68,0.76	275 °C (100%) integrated	$V'_K$ , $V'_0$	[23]
	$Cs_2SrP_2O_7: 0.01Eu^{2+}$	365	543			175 ℃ (120%) integrated 175 ℃ (110%) peak		[60]
Oxynitride	Sr[LiAl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ]: 0.4% Eu <sup>2+</sup>	466	654			227 °C (95%) integrated		[11]
	${\rm Li}_2{\rm CaSi}_2{\rm N}_4\!:\!0.05{\rm Ce}^{3+}$	430	507,557	0.13		150 ℃ (95%, 104%)	$\operatorname{Ad}, V_{\operatorname{Ca}}''$	[29]
Silicate	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>1.4</sub> SiO <sub>4</sub> : 0.1Ce <sup>3+</sup> ,0.1Na <sup>+</sup>	254,365	410	0.239	0.775, 1.113	150 ℃ (90%) integrated		[26]
	RbLi(Li <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : 8%Eu <sup>2+</sup>	460	530			150 °C (103%) integrated 150 °C (92.4%) peak		[57]
	$Ba_9 Y_{1.94} Ce_{0.06}$ - $Si_6 O_{24}$	394	480			227 ℃ (75%) integrated		[46]
	$Li_4 Sr_{1.4} Ca_{0.57}$ - (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :0.03Ce <sup>3+</sup>	372	435	0.122		200 ℃ (95%) peak		[82]
	$K_2 HfSi_3 O_9$ : 2% Eu <sup>2</sup> ,6% Sc <sup>3+</sup>	400	507		0.62, 0.93	200 °C (100%) peak	Ad, $V'_K$ , $V'_0$ .	[28]
Fluoride	$K_2 SiF_6$ : Mn <sup>4+</sup>	477	630			204 °C (347 times) integrated		[83]
	$K_2 (Ge_{0.7}Si_{0.3})F_6$ : Mn <sup>4+</sup>	460	631			150 °C (117%) integrated		[84]
	CsMoO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> : 3.88% Mn <sup>4+</sup>	450	633			150 °C (129%) integrated		[85]

### 表1 部分荧光材料反常热猝灭相关参数

Tab. 1 Relevant parameters of abnormal thermal quenching in some fluorescent materials

	水 1 ( <del>以</del> )													
Fluorescent material	Chemical composition	Excita- tion/nm	Emission/ nm	Thermal ac- tivation en- ergy $\Delta E/eV$	$E_{ m trap}/ m eV$	Thermal quench- ing performance	Defect type	Ref						
	NaMgBO <sub>3</sub> : 0. 01 Ce <sup>3+</sup>	370	480		0.97,0.98, 1.08	227 °C (90%) integrated	Ad	[61]						
Others	Lu <sub>0.99</sub> VO <sub>4</sub> : 1.0% Bi <sup>3+</sup>	385	576			100 °C (1.878 time: peak	s)	[86]						
	$\operatorname{Ba}_2\operatorname{ZnGe}_2\operatorname{O}_7$ : Bi <sup>3 +</sup>	346	507			250 °C (134%) integrated	$V_0^{ \cdot \cdot}   , V_{Zn}''$	[87]						

表1(续)

\* peak:峰值光强; integrated:积分光强; Vd: vacancy defect; Ad: antisite defect。

#### 2.2 荧光材料复合结构与复相设计

通过复合结构与复相设计,同样可以实现荧 光材料的反常热猝灭效应。目前荧光材料的复合 结构与复相设计主要包括荧光粉体的包覆、荧光 陶瓷的复相及复合结构设计等。

2.2.1 荧光粉体包覆

针对高温环境下荧光粉表面例如 Eu<sup>2+</sup>等激 活离子易被氧化失效从而发生严重光衰的问题, 科研人员通过对荧光粉表面进行包膜处理,在其 表面形成均匀致密的保护层防止其氧化,在一定 程度上降低了荧光材料的热衰退程度。将 SiO<sub>2</sub>、 TiO<sub>2</sub> 包覆在荧光粉颗粒上,提高了其高温下的发 光强度<sup>[88-89]</sup>。

夏志国教授团队<sup>[89]</sup>将SiO<sub>2</sub>涂层包覆在 Ca<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup>荧光粉颗粒上,在150℃时将其 PL强度从78%提升至98%,在提升其热猝灭性 能的同时,也提高了其耐水性和热稳定性。

韩国 Lee 等<sup>[88]</sup>将 TiO<sub>2</sub> 涂层包覆在 Ba<sup>2+</sup>、 Mg<sup>2+</sup>共掺的 Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu 荧光粉颗粒上,在 150 ℃ 时将其 PL 强度从 60% 提升至 78%,达到了较好 的效果。

荧光材料的物理包膜技术对改善热衰减性能 具有较好的效果。然而,大部分表面包覆的荧光 材料随着温度的进一步上升(>300 ℃),其抗热 猝灭效果相对较差,表面膜的存在同时可能给荧 光材料的发光性能和散热效果带来负作用。

2.2.2 荧光陶瓷复相设计

相比"荧光粉"的复合结构设计相对困难、效 果不好等问题,在"荧光陶瓷"材料领域中,通过 对陶瓷成型方式、烧结制度、退火工艺的研究,可 以有效提高其致密度;而通过优化二相含量及调 控二相的晶粒尺寸,也有利于高功率密度激发下 荧光陶瓷热稳定性的提高。

厦门大学解荣军教授团队<sup>[90]</sup>设计的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG: Ce 复相荧光透明陶瓷,通过引入氧化铝相, 陶瓷在 200 ℃时发光强度仅下降 8%,在 50 W・ mm<sup>-2</sup>的高功率密度激发下,0.1 mm 厚度的荧光 陶瓷并未表现出明显的发光饱和。

东北大学孙旭东教授团队<sup>[91]</sup>采用热压法制 备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG: Ce 复合陶瓷,通过在保持较高复 合密度的同时促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒的生长,可以显著 提高复合陶瓷的热性能。由于复合陶瓷的透光率 低于纯 YAG 陶瓷,因此可以吸收更多的蓝光,减 少漏光。复合陶瓷厚度的减小也降低了 Ce<sup>3+</sup>离 子从陶瓷侧边缘泄漏黄光的概率,如图 7 所示。 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40% YAG: Ce 陶瓷的导热系数达到21.8 W・ m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。采用尺寸为 1 mm × 1 mm 的大功率 LED 芯片封装后,该陶瓷产生了 639 lm 的高光通 量,而在 250 ℃时的输出功率仅降低 6%。



图 7 YAG: Ce 陶瓷(a)与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG: Ce 复合陶瓷(b) 侧边漏光示意图<sup>[91]</sup>

Fig. 7 Schematics of the light leakage through the edges of the YAG: Ce ceramic ( a ) and  $Al_2O_3$ -YAG: Ce composite ceramic ( b)<sup>[91]</sup>

江苏师范大学王晓君等<sup>[92]</sup>开发了一种用于 大功率白光 LEDs 的 CaF<sub>2</sub>-YAG: Ce 荧光陶瓷。 CaF<sub>2</sub> 陶瓷可以在 700 ~ 900 ℃ 的低温下制备,在 可见光范围内无吸收,导热性能好,非常适合作为 复合荧光陶瓷基质材料。通过在 CaF<sub>2</sub> 陶瓷基体 中引入 YAG: Ce,在 700 ℃下成功制备了半透明 的 CaF<sub>2</sub>-YAG: Ce 荧光陶瓷,具有较高的内量子效 率(IQE = 83.2%)和较低的热猝灭率(91% @ 150 ℃)。

中国计量大学徐时清教授团队<sup>[93]</sup> 制备的 Eu 掺杂(Ba/Sr)<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 玻璃陶瓷(GC),从 20 ℃升 温到 300 ℃的过程中,<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 的红光发射峰呈 现出增长趋势,其增强因子在 1.3 倍左右,补偿了 发射损失,实现了零热猝灭。这是由于 TiO<sub>5</sub> 和 SiO<sub>4</sub> 作为层状刚性单元一层层组成了表面晶体 簇,形成了低频的配位环境,同时缺陷能级和 Eu<sup>3+</sup>的 5d 能级间存在着能量转移。





在陶瓷的复合结构设计方面,南京邮电大学 韦玮教授团队<sup>[94]</sup>将 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>: Eu 的蓝色粉末 和(Sr,Ba)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu 粉末涂覆在掺 Sm 的 YAG 透 明陶瓷上,在 LD 激发条件下,将双层转换结构的 温度从 250 ℃降至 80 ℃,保持了相对低温的工作 条件,更适合大功率 LED/LD 器件。

荧光材料中合理的复合结构和复相设计可以 有效提升其热猝灭性能,尤其是在"荧光陶瓷"材 料领域,在荧光透明陶瓷中引入复相不仅可以有 效提升其光提取额和发光效率,同时复相结构的 引入在一定程度上优化了荧光透明陶瓷的散热属 性,使其保持在相对较低的工作温度下,有利于投 入高功率密度激发的应用场景中。

通过组分设计来实现缺陷引入、刚性提升、离 子间/离子格位间能量传递、晶格负热膨胀与复合 结构或复相结构为实现发光离子抗氧化、荧光材 料散热和光提取率提升提供了新的思路,能够指 导新型抗热猝灭荧光材料的开发及发现,并实现 荧光材料在高功率密度激发下的广泛应用。

# 3 反常热猝灭效应在典型荧光材料 体系中的应用

反常热猝灭效应用于大功率 LED/LD 发光材 料有利于提升其发光强度,改善光学品质。近年 来,科研人员对无机荧光材料进行的大量研究中, 在众多体系里都发现了反常热猝灭效应的存在。 本章总结了目前在硅(锗)酸盐、氮(氧)化物、氟 化物、钒酸盐体系下的反常热猝灭效应。

#### 3.1 铝酸盐荧光材料

铝酸盐因其稳定的化学性质和热稳定性广泛 应用于荧光灯、白光 LED 照明与显示等方面。作 为最著名的铝酸盐荧光材料,石榴石型铝酸盐凭 借其优异的晶格对称性、多面体连通性及其丰富 的晶格格点可取代特性吸引了大量科研人员对其 开展研究工作。石榴石型矿物结构已在2.1.2节 进行了介绍。

北京有色金属研究院庄卫东教授团队<sup>[95]</sup>以 Ba<sup>2+</sup>-Si<sup>4+</sup>离子对的形式,通过重金属 Ba<sup>2+</sup>组分替 换十二面体 Lu<sup>3+</sup>制备得到(Lu<sub>2</sub>Ba)Al<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>Si)O<sub>12</sub>: Ce 荧光粉,其在150 ℃时仍能保持93%的发光 强度。在有效调节其光色性能的同时,展现了 优于商业 YAG: Ce 与 LuAG: Ce 荧光粉的热稳 定性。

近期,基于重原子可以抑制晶格弛豫、提高热稳定性的设计思路,中科院宁波材料技术与工程研究所刘永福研究员团队<sup>[15]</sup>也对LuAG: Ce<sup>3+</sup>采用了Ba<sup>2+</sup>-Si<sup>4+</sup>离子对共取代,Ba<sup>2+</sup>的引入改善了LuAG: Ce<sup>3+</sup>的热稳定性,在150℃的温度下,当Ba<sup>2+</sup>-Si<sup>4+</sup>从0增加到0.01时,相对强度从76.4%增加到91%(退火后),在空气中退火起到了消除氧空位缺陷的作用,实现了最大转换效率达到58.8%,发光效率达到216.9 lm·W<sup>-1</sup>。

华南理工大学张勤远教授等<sup>[40]</sup>采取非等价 取代策略,通过具有更强共价键能的 Be<sup>2+</sup> 替换 Lu<sub>2</sub>SrAl<sub>4</sub>SiO<sub>12</sub>: Ce 荧光粉四面体位的 Si<sup>4+</sup>,在提升 材料量子效率与光谱红移(514 nm→552 nm)的 同时,在 200 ℃下展现了几近零猝灭的性能 (97%@210 ℃)。 我们课题组<sup>[96]</sup> 通过 Sc<sup>3+</sup> 对 Al<sup>3+</sup> 的取代制备 了一种具有良好热稳定性的 Ce: Y<sub>3</sub>(Al,Sc)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Ce: YASG) 透明陶瓷,增强了十二面体 CeO<sub>8</sub> 的 局部对称性,使 Ce: YASG 具有更大的刚性结构。 在 150 ℃下,与室温时相比,积分发射强度仅降低 了 6%,提升其热猝灭性能的同时有效缓解了发 射光谱的青光峡谷问题。在此基础上,我们继续 在 Ce: (Lu,Y)<sub>3</sub>(Al,Sc)<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>中通过相邻格位 的诱导效应实现了高钪含量纯相 LuAG 基透明陶 瓷,在温度为 200 ℃时,发光强度热衰减仅为 10%<sup>[97]</sup>。随后,我们通过同时调节 Ce<sup>3+</sup>离子所 处晶体场和增加红光发射离子,使 Ce: (Y,Tb)<sub>3</sub>-(Al,Mn)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>陶瓷的发光强度在 150 ℃仍保留室 温时的 85.4%<sup>[98]</sup>。

兰州大学王育华教授团队<sup>[99]</sup>合成的高 Hf<sup>4+</sup> 浓度的 Ca<sub>2</sub>YHf<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:0.01Ce<sup>3+</sup>荧光粉发光强度 在 150 ℃仍保留室温时的 88.1%,其热猝灭性能 的改善被归因于其具有高对称性的结构。采用 395 nm 芯片激发 BAM: Eu<sup>2+</sup>, Ca<sub>2</sub>YHf<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: 0.09 Ce<sup>3+</sup>和(Sr/Ca) AlSiN<sub>3</sub>: Eu<sup>2+</sup>的混合荧光粉 获得了白色发光 LED,电致发光光谱(EL)表明其 可以发出相对色温 4 117 K、显色指数  $R_a = 83$ 、 CIE 色坐标为(0.368 4,0.347 7)的暖白光。

通过对铝酸盐荧光材料进行化学组分的掺杂 改性,凭借其内部丰富的格点配位环境可以实现 光学性能有针对性调谐,并有效提高其 PL 强度、 量子转化效率和显色性等,使其在高功率密度激 发下仍保持较好的抗热猝灭性能。

### 3.2 硅(锗)酸盐荧光材料

硅酸盐荧光材料作为最早投入实际使用的荧 光材料之一,拥有优异的热稳定性和丰富的化合物结构,具有生产成本低、易获取等优点,因而得 到了人们的广泛关注<sup>[66]</sup>。硅酸盐由 SiO<sub>4</sub> 四面体 通过不同的链接方式构成,其丰富的电子结构和 多样的配位环境更加方便调控荧光材料的光学性 能,提高其热稳定性<sup>[100]</sup>。

由于  $Sr_2SiO_4$  和  $Ba_2SiO_4$  具有相同的晶体结构,  $Ba_2SiO_4$ 中的  $Ba^{2+}$ 可以任意比例被  $Sr^{2+}$ 取代,绿色 商用荧光粉(Sr, Ba)  $SiO_4: Eu^{2+}$ 就是以  $Sr_2SiO_4$ 和  $Ba_2SiO_4$ 形成的连续固溶体<sup>[101]</sup>。Denault 等<sup>[102]</sup>在  $Sr_xBa_{2-x}SiO_4$ :  $Eu^{2+}$ 中通过调整 Sr/Ba 的比例,发现当 Sr 成分含量为 46% 时具有最

佳的抗热猝灭性能,能够在 140 ℃时仍保持 75% 的发射效率。作者认为 Sr 成分达到 46% 时,其内 部成键环境更好,有利于增加晶格的结构刚性,提 高热猝灭性能。

湖南师范大学廉世勋教授团队<sup>[26]</sup>合成的 0.1Ce<sup>3+</sup>,0.1Na<sup>+</sup>掺杂蓝光荧光粉 Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>1.4</sub>SiO<sub>4</sub>: 0.1Ce<sup>3+</sup>,0.1Na<sup>+</sup>,在150 ℃时的发射强度为室温 时的90%。拉曼光谱结果表明,随着 Sr<sup>2+</sup>对 Ba<sup>2+</sup> 的取代,在800 cm<sup>-1</sup>附近的主峰波数逐渐增加, 直至 Sr<sup>2+</sup>的含量达到1.4 为止。Si—O 键长的缩 短,对应斯托克斯位移减小和德拜温度升高,这保 证了其优异的量子效率和热稳定性。该团队<sup>[82]</sup> 在制备的 Li<sub>4</sub> $M_{1.97}$ (SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:0.03Ce<sup>3+</sup>(M = Sr,Ca) 蓝色荧光粉中也发现 Sr<sup>2+</sup>含量的增加有利于提高 量子效率和热稳定性(95%@200 ℃)。

相比  $M_2$ SiO<sub>4</sub> (M =Sr, Ba) 中孤立的 SiO<sub>4</sub> 四面 体单元, Brgoch 等<sup>[46]</sup>研究了具有更强结构连通性 的近紫外激发 Ba<sub>9</sub> Y<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>: Ce<sup>3+</sup> 蓝绿色荧光粉, 其高结构连通性抑制了通过活性声子途径的非辐 射弛豫过程,在 227 ℃时其光致发光量子产额仅 减少 25%。通过 Lu<sup>3+</sup>对 Y<sup>3+</sup>的替代,可以得到晶 体结构相似的 Ba<sub>9</sub>Lu<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>荧光粉。

中科院宁波材料技术与工程研究所刘永福研 究员团队<sup>[103]</sup>合成的 Ba<sub>9</sub> Lu<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>: Ce<sup>3+</sup>(BLS: Ce<sup>3+</sup>)绿色荧光粉在 160 ℃时内量子效率接近室 温的 94%,较高的结构刚性导致了更高的激活 能,进一步提高了其热稳定性。BLS: Ce<sup>3+</sup>不仅表 现出较高的发光热稳定性,而且在发光颜色上也 表现出较强的稳定性。当温度从 20 ℃升高到 280 ℃时,仅出现约5 nm 的轻微蓝移。

依赖于硅酸盐体系中多样的结构类型,通过 阳离子的共掺杂实现对荧光粉的组分设计,可以 使原子分布更加合理,有利于提高晶体结构的结 构刚性,增强反常热猝灭效应。

由于锗酸盐中存在的[GeO<sub>4</sub>]四面体结构与 硅酸盐体系中的[SiO<sub>4</sub>]四面体三维结构相似,因 而它们可能具有相似的发光性能<sup>[104]</sup>。但是由于 锗元素比硅元素价格更加昂贵,且制备条件更高, 因此针对锗酸盐体系的研究相对较少。

近期,华南师范大学王前明研究员<sup>[105]</sup>设计 的新型窄带红发光荧光粉 CaMgGeO<sub>4</sub>:0.01Eu<sup>3+</sup> 在 205 ℃时的发射强度仍能保持 25 ℃时初始值



图 9 (a)在 400 nm 激发下随着温度升高,Ba<sub>9</sub>Lu<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>:11% Ce<sup>3+</sup>相对内量子效率的变化;(b)随着温度升高观察到的 小幅蓝移和发射强度降低<sup>[103]</sup>;(c)荧光陶瓷 LuAG:0.5% Ce + 0.01BS(Ba<sup>2+</sup>-Si<sup>4+</sup>)退火后 PL 光谱随温度的变化; (d)归一化积分发射强度<sup>[15]</sup>。

Fig. 9 (a) Temperature dependence of the relative internal QE for BLS:  $11\% \text{ Ce}^{3+}$  excited at 400 nm. (b) A minimal blue shift and decrease in emission intensity is observed with increasing temperature<sup>[103]</sup>. (c) Temperature-dependent PL spectra of annealed LuAG: 0.5% Ce + 0.01BS(Ba<sup>2+</sup>-Si<sup>4+</sup>) ceramic phosphors. (b) Normalized integrated PL intensities<sup>[15]</sup>.

的 125%。作者通过电荷补偿实验证明了这种反 常热猝灭效应是由于 Eu<sup>3+</sup>对 Ca<sup>2+</sup>的非等效取代 产生了大量缺陷作为陷阱用于捕获电子,并通过 在高温下释放捕获的电子来抑制非辐射过程。

同年,中国地质大学李国岗教授团队<sup>[87]</sup>也报 道了一种具有较高结构刚性的锗酸盐荧光粉 Ba<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(BZGO): Bi<sup>3+</sup>,在 250 ℃时,其 PL 强 度提高到初始强度的 134%。这是由于 Bi<sup>2+</sup>的热 致自氧化过程和氧空位缺陷的产生,从顺磁共振 谱(EPR)可以看出通过增加 Zn 空位也可以诱导 氧空位的增加,随着 Zn 空位的增加,陷阱的深度 也进一步增大。作者在 BMGO: Bi<sup>3+</sup>中引入 Si<sup>4+</sup> 取代 Ge<sup>4+</sup>导致抗 TQ 能的下降,发现氧空位对于 热猝灭效应起到了抑制作用。

硅酸盐荧光材料的结构丰富、可调谐手段众 多,因此关于其研究也相对较多。然而,硅酸盐 SiO<sub>4</sub>的四面体结构多变会给荧光材料的组分设 计带来不可预测性。因此,关于硅酸盐荧光材料 的设计方案和思路不可简单借鉴,需要通过实验 证实。

#### 3.3 氮(氧)化物荧光材料

氮氧化物荧光材料主要以硅基或铝基氮氧化 物为主,由于 AlN<sub>4</sub>和 SiN<sub>4</sub>的多种连接方式,氮氧 化物荧光材料通常具有较强的刚性结构和优异的 热稳定性<sup>[106-108]</sup>。例如 La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>: Ce<sup>3+</sup>荧光粉,其 量子效率高(>80%),发光带宽大(半高宽~120 nm),在 200 ℃下其发射强度可保持室温发射强 度的 95%<sup>[109]</sup>。相比 O<sup>2-</sup>,N<sup>3-</sup>的电负性更强,由 于电子云重排效应,激活剂离子 5d 能级的晶体场 劈裂增强,因其具有长波发射特性,氮氧化物作为 白光 LED/LD 红光材料被开发最早也最成熟。

中国台湾大学刘如熹教授团队<sup>[110]</sup>在红光 (Sr,Ca)AlSiN<sub>3</sub>: Eu<sup>2+</sup>荧光粉中采用Sr<sup>2+</sup>取代 Ca<sup>2+</sup>,Sr<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.093</sub>AlSiN<sub>3</sub>:0.007Eu<sup>2+</sup>在200℃时的 发光强度相比没有引入  $Sr^{2+}$  时上升了 10% (>80%)。阳离子的引入增强了  $SiN_4$ 和  $AIN_4$ 四 面体单元的有序化排列,减少了晶格振动造成的能量损失。

除此以外,该团队<sup>[34]</sup>还研究了氮化物系列红 色荧光粉的另一体系: $M_2$ Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>: Eu<sup>2+</sup>(M = Ca,Sr, Ba),通过 Ca<sub>0.55</sub>Ba<sub>0.45</sub>组合取代 Sr<sub>1.98</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>: Eu<sub>0.02</sub> 中的 Sr<sup>2+</sup>,可以在一定程度上引入阳离子创造无 序环境,有助于产生在高温下释放电子的深阱,诱 导声子被捕获或散射,通过破坏晶格振动来抑制 非辐射过程,实现了在 200 ℃时保持初始发射强 度的 92%。

相比上述较宽的长波发射会导致材料显色指数偏低,Schnick团队<sup>[11]</sup>在1000℃的中温下合成了一种窄带发射的红色荧光粉Sr[LiAl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]:Eu<sup>2+</sup> 有效提升了显色指数,且其较强的结构刚性限制 了激活剂离子斯托克斯位移的增加,在200℃时 相对量子效率仍大于95%,227℃时发光强度仅 下降5%。

厦门大学解荣军教授团队<sup>[111]</sup>采用"单颗粒 诊断法"发现了一种窄带绿光荧光粉 Ba<sub>2</sub>LiSi<sub>7</sub>-AlN<sub>12</sub>: Eu<sup>2+</sup>,在405 nm 激发下 QE 高达 79%,即 使在 300 ℃时,其发光强度也仅仅略有下降。

氮(氧)化物发光材料凭借其稳定的刚性结构,往往具有高量子效率和优异的热稳定性,在高 温工作状态下容易出现反常热猝灭效应。但是由 于氮(氧)化物发光材料以金属氮化物为原料,制 作成本高和制备条件要求相对较高,限制了其在 发光领域的应用。

#### 3.4 氟化物荧光材料

 $Mn^{4+}$ 激活氟化物荧光材料是一类化学稳定 性更高、组分新颖、具有 F<sup>-</sup>/O<sup>2-</sup> 配位而形成畸变 八面体的红光荧光材料,有望部分解决 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (KSF)类荧光材料的不足<sup>[112]</sup>。作为氟化物基质 红色荧光材料的重要体系之一,在  $A_2MF_6$ :  $Mn^{4+}$ ( $A = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, M = Si, Ge, Sn, Ti$ )体 系的氟化物红色发光材料中, Mn—F 键的电负性 高,极化率低,共价性低,这使得其在 460 nm 处具 有高的激发效率,可实现 610 ~ 650 nm 高能红光 发射(<sup>2</sup>E→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 跃迁),往往容易出现反常热猝灭 效应。同时与氮(氧)化物苛刻的合成条件相比, 兼具生产成本低、制作工艺温和等优点<sup>[113-114]</sup>。 中国香港大学徐世杰教授团队<sup>[83]</sup>采用全溶 液低温合成的  $K_2SiF_6: Mn^{4+}$ 荧光粉在 477 nm 弱 激光的激发下,在 – 269 ~ 204 °C 的温度范围内, 发光强度持续增强至初温的 347 倍(且相比于室 温下,高温段 PL 强度仍能保持),如图 9 所示。 作者认为产生这种现象是由于  $Mn^{4+}$ 严格占据反 演中心并与 6 个 F<sup>-</sup>配位,这种中心反演对称性直 接导致了<sup>2</sup>E<sub>g</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2g</sub>的声子辅助跃迁,声子辅助跃 迁的概率随着温度升高而显著增加,导致了反斯 托克斯发射。



图 10 (a)477 nm 激光激发下,不同温度下 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> 荧光粉的 PL 光谱; (b) 样品在不同温度下的 PL 图片<sup>[83]</sup>。

Fig. 10 (a) PL spectra of the phosphor measured at different temperatures under the excitation of 477 nm laser light. (b) PL photographs of the sample at various temperatures<sup>[83]</sup>.

为了进一步提高掺杂  $Mn^{4+}$  的氟化物荧光粉 的热稳定性,江西理工大学叶信宇团队<sup>[85]</sup>在氟化 物基质中引入了氧离子,改变了  $F^-$ 离子作为唯一 的阴离子,氧元素的引入导致其结构骨架更加稳 定。作为氟氧化物的  $CsMoO_2F_3: Mn^{4+}$  新型红色 荧光粉,从室温升高到 150 C时,其光致发光相对 强度保持在初始水平的 129.3% 左右,增加幅度 远大于商用  $K_2SiF_6: Mn^{4+}$  红粉。随着温度的升 高,被激发的电子倾向于填充在更高的振动态,反 斯托克斯边带的出现和增强导致荧光强度的显著 提高。

同年,重庆文理学院韩涛教授团队<sup>[84]</sup>在

 $K_2$ GeF<sub>6</sub>中用 Si<sup>4+</sup> 部分取代 Ge<sup>4+</sup>, 合成的窄带红 色荧光粉  $K_2$ (Ge,Si)F<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup>(KGSFM)在 150 ℃ 的发光强度相比在 25 ℃时增加了 17%。将其与 商用 YAG: Ce<sup>3+</sup>荧光粉混合后采用 InGaN 芯片激 发,可以有效弥补 YAG: Ce<sup>3+</sup>中缺少的红光成分, 提高了白光的光学品质。

 $Mn^{4+}$ 作为氟化物系列荧光粉的激活离子,其 发光过程中存在的零声子线发射峰(ZPL)强度与 基质晶格的结构对称性呈负相关,而 ZPL 的增强 有利于提高荧光粉的显色。 $A_2MF_6$ :  $Mn^{4+}$  (A = Li,  $Na, K, Rb, Cs, NH_4; M = Si, Ge, Sn, Ti$ )系列的氟化 物荧光粉也凭借其优异的热猝灭特性投入商用。 然而,  $Mn^{4+}$ 在 KSF 类基质中处于八面体反转中 心, R 线跃迁强度弱, 对蓝光吸收强度低, 易在大 功率 LED 辐照下出现吸收饱和<sup>[112]</sup>。

#### 3.5 钨(钼)酸盐荧光材料

在钨酸盐、钼酸盐中,其 $WO_4^{2-}/MoO_4^{2-}$ 根离 子具有四面体结构,每一个W/Mo原子被4个等 价的氧原子包围<sup>[115]</sup>。以钼酸盐为例,基态 $Mo^{6+}$ 的外层轨道是充满电子的 $(s^2p^2)$ ,受激发时, $O^{2-}$  $(2s^2p^6)中的1个2p电子向<math>Mo^{6+}$ 的d空轨道作 电荷迁移态激发,形成 $Mo^{5+}(s^2p^6d)$ ,随即又回到 基态,产生跃迁辐射<sup>[116]</sup>。作为典型的自激活荧 光材料,钨酸盐、钼酸盐的发光源自受激发时 $O^2$ 的电子向 $M^{6+}(M = W, Mo)$ 的电荷转移<sup>[117]</sup>。对 钨(钼)酸盐进行稀土激活离子的掺杂, $WO_4^{2-}/MoO_4^{2-}$ 与发光稀土离子发生能量转移,有利于改 善其发光性能。

中国香港城市大学王锋教授团队<sup>[76]</sup>提出了 一种利用负热膨胀的基质材料增强高温下上转换 发光的新方法。当温度从 30 ℃升高到 300 ℃时, 在以  $Er^{3+}$  作为激活离子的  $Yb_2W_3O_{12}$ 中,绿色上转 换发光增强了 29 倍。 $Yb_2W_3O_{12}$ 属于正交晶系, 具有较好的热稳定性和较大的负热膨胀系数( $\alpha_1 =$ -6.38×10<sup>6</sup> K<sup>-1</sup>@ 200~800 ℃), Yb<sup>3+</sup>可以被 980 nm 的近红外光激发并敏化上转换发射,从而 提高发射强度。对照实验和寿命测试证明,晶格 的收缩和畸变也强化了激活离子对激发光能量的 接收效率。

隔年,该团队<sup>[77]</sup>合成的 Sc<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: Yb/Ho 微 晶在温度从30 ℃上升至 300 ℃时,其红色上转换 发射峰增强了5 倍左右,这同样利用了材料的负 热膨胀特性,晶格的收缩促进了从 Yb<sup>3+</sup>敏化剂到 Ho<sup>3+</sup>激活剂的能量转移。

借助  $Sc_2Mo_3O_{12}$ 体系特殊的负热膨胀特性,南 京工业大学吕忆农教授团队<sup>[118]</sup>采用微波水热法 合成的  $Sc_2(MoO_4)_3$ :4%  $Eu^{3+}$ ,3%  $Dy^{3+}$ ,1%  $Ce^{3+}$ 荧光粉也表现出类似性质,随着温度从 30 ℃升高 至 210 ℃,其 PL 强度的总发射强度增强至 约 260%。

钨(钼)酸盐作为一种很有前途的荧光基质 材料,已经引起国内外广泛关注。然而目前钨 (钼)酸盐在近紫外和蓝光区域均为线状激发,很 大程度上影响其光利用率。与商用荧光粉相比, 钨(钼)酸盐体系仍缺乏深入研究。

#### 3.6 钒酸盐荧光材料

钒酸盐是指含有 VO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的化合物,如 YVO<sub>4</sub>、 Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ba<sub>3</sub>Y(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>等,具有结晶性能好、可 见光透过率高等优点。VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 是由中心的 V<sup>5+</sup>和 周围的4个O<sup>2-</sup>组成的对称四面体结构。钒酸盐 基质在紫外光波长范围内有强吸收,并且能够将 吸收的能量高效传递至激活离子,具有高发光效 率及发光强度<sup>[112]</sup>。将 Bi<sup>3+</sup>作为钒酸盐体系的激 发离子可以被近紫外光激发从而避免了荧光材料 间的重吸收<sup>[86,119]</sup>。在钒酸盐荧光材料中,YVO<sub>4</sub> 目前研究最多,应用也最为广泛。

华南理工大学邱建荣教授团队<sup>[86]</sup>制备了 Bi<sup>3+</sup>掺杂的LuVO<sub>4</sub> 荧光粉,发射光谱显示随着温 度的升高,能量从VO<sup>4-</sup>传递至Bi<sup>3+</sup>,Lu<sub>0.99</sub>VO<sub>4</sub>: 1.0%Bi<sup>3+</sup>在100℃时发射强度是室温时的1.878 倍, $T_{50\%}$ 约300℃。作者认为反常猝灭的出现部 分归因于陷阱的存在与<sup>3</sup>P<sub>0</sub>和<sup>3</sup>P<sub>1</sub>激发态之间的 粒子数重新分布。

南方医科大学张信果等<sup>[120]</sup>在 LuVO<sub>4</sub>: Bi<sup>3+</sup>荧 光粉中共掺入 Eu<sup>3+</sup>,组分优化后的 LuVO<sub>4</sub>: 0.02Bi<sup>3+</sup>,0.09Eu<sup>3+</sup>荧光粉具有较高的量子效率 (76.2%)和优异的热稳定性(103%@200℃)。 作者认为,这种优异的热稳定性是由于受到热刺 激时,<sup>3</sup>P<sub>0</sub>和<sup>3</sup>P<sub>1</sub>激发态之间的粒子数重新分布, 从 Bi<sup>3+3</sup>P<sub>1</sub>态到 Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>4</sub>态的能量转移增强。

钒酸盐荧光材料因其稳定的物理和化学性能 而成为研究重点,目前工业上多采用固相反应法 来制备 YVO<sub>4</sub>,这将不可避免地带来粒度分布不 均、易形成杂相等缺点,因而仍需探究更优的合成 方法。

目前,关于反常热猝灭的研究大都集中在一 些特定体系中,例如石榴石等结构刚性较高、格位 丰富的荧光材料。反常热猝灭作为一种发光现 象,往往与荧光材料的缺陷水平、晶格刚性及配位 环境的稳定性等有关,采用上述基质体系的分类 方法有一定的局限性。此外,反常热猝灭效应往 往是几种效应以不同程度叠加或抵消所致,目前 仍无法准确认识各机制的作用程度与协同机制, 还需要深入研究。

此外,虽然反常热猝灭效应很大程度改善了 荧光材料的 PL 强度,但是到目前为止,在实际应 用场景中,蓝光芯片激发下其在 EL 中的表现至 今仍鲜有报道。

### 4 存在的问题

近年来,热猝灭行为作为荧光材料的负面影 响已引起极大关注,尤其是在高功率密度激发下, 热效应已经严重制约了高亮度、高效率的实现,阻 碍了商业应用。关于荧光材料反常热猝灭效应的 研究虽取得了较大进展,但仍存在一些问题:

(1)理论认识不足:荧光材料内部缺陷态的 存在往往是导致荧光材料发生反常热猝灭的主要 原因。晶格内部的固有缺陷充当陷阱能级,在低 温时捕获电荷,随着工作温度的上升,陷阱能级内 的电荷被释放至发光中心,将导致非辐射跃迁的 不利缺陷转变为补偿在高温下的发光损失有利的 能量缺陷,有效补偿了高温下发光强度的降低,保 持发光强度的动态平衡,大大改善了荧光材料的 发光性能。实际上,缺陷会诱导电子陷阱深度和 数量增加,通过分析缺陷能级的电子迁移机制,设 计合适的陷阱能级,有利于使荧光材料具有优异 的抗热猝灭性能。但是目前我们对于这种缺陷产 生正向效果的原因仍不清楚,只是简单地从缺陷 的类型和陷阱能级的深浅入手分析,缺乏有针对 性的引入和管控缺陷的手段。这对于我们主动引 人可控缺陷以期提高荧光材料的热猝灭性能是十 分不利的,因此有待继续深入研究。

(2)表征手段匮乏:晶格缺陷作为电子陷阱, 其深度、数量及演变规律与荧光材料的反常热猝 灭效应息息相关,对缺陷的全面表征有利于深入 研究反常热猝灭效应的作用机理。目前关于缺陷 类型的认知不够完善,表征方式较少。主要是通 过热释光谱观察陷阱能级的深浅、电子顺磁共振、 正电子湮没等手段辅助观察缺陷能级,同时结合 密度泛函理论计算陷阱类型。然而,对荧光材料 在原子尺度上的空位等缺陷认识不足,缺乏系统 的表征和研究,无法深入识别和分析缺陷,因而阻 碍了在荧光材料中建立良好的构效关系,实现其 抗热猝灭性能的提升。

(3)理论计算欠缺:基于密度泛函理论的第一性原理计算一定程度上可以弥补实验手段的不足。然而,DFT计算往往会带来能带隙严重偏低、理论数据与实验现象不匹配等问题。由于传统的LDA 在描述激发态时存在一定限制,而材料性质往往和其电子激发态联系密切,这会导致材料的性质无法通过计算被准确描述,因而无法准确预测或解释荧光材料的发光现象。因此,第一性原理计算在算法理论方面仍存在一些欠缺。此外,由于稀土离子4f电子具有开壳层特征,当其共掺杂入荧光材料中,会大大增加理论模拟的计算量,因此往往需要经验模型的辅助,这导致稀土荧光材料的理论计算存在一定局限性。

(4)设计策略模糊:一般来说,高结构刚性的 基质材料有利于抑制声子产生速率,稳定内部局 部结构,因此建立起荧光材料结构刚性与晶格德 拜温度、致密度的关系,帮助开发高结构刚性的新 型逆热猝灭荧光材料体系,这对于提高高功率工 作条件下器件发光热稳定性有着十分重要的意 义。但是,结构刚性的提高往往需要基质体系的 晶格格位丰富,将会不可避免地带来掺杂离子格 点的选择不可控,从而无法实现预期效果。此外, 晶格内部的振动模式复杂多样且难以分析,将导 致我们往往无法准确预测材料的结构刚性。

虽然具有反常热猝灭性质的荧光材料具有光明的应用前景,但是目前我们对于反常热猝灭作 用的机理仍然停留在定性描述的层面上,如何调 控缺陷使得其在最大程度发挥反常热猝灭现象优 势的同时,又能避免由于浓度猝灭或基质结构刚 性下降带来的不利影响,更好地协同不同机制的 作用程度以优化光学性能,是仍需思考的。

## 5展望

近年来,随着大功率 LED/LD 的快速发展,热 猝灭带来的效率下降和对器件的严重破坏问题变 得更加突出。在高功率密度激发下,器件产生的 热量也会增加,荧光材料的温度将远远高于100~200℃的温度范围。开发抗热猝灭性能更高的新型荧光材料,关键在于对材料微观结构分析的深入、表征手段的全面、理论计算的进步等方面的关注。

从材料的微观结构上来说,其核心在于了解 荧光材料内在结构与性质间的相关性,发现及总 结荧光材料的设计规律。基于微观结构特性对 LED 荧光转换材料进行设计有利于有针对性地 优化荧光材料的发光特性,例如吸收光谱、发射光 谱、量子效率以及发光热稳定性等,提高光学品 质。一方面,通过阳/阴离子、离子对、异价离子取 代等策略调配晶体场环境,引入合适深度的缺陷 作为电子陷阱有助于在高温条件下弥补无辐射跃 迁对发光强度带来的不利影响;另一方面,通过调 控荧光材料的电子结构,使得激活剂离子的激发 态能级远离导带底部,提升荧光材料的热稳定性, 实现发光光谱的调谐。同时,这也有利于推动其 他新型功能材料的发现。此外,从微观层面研究 高功率密度激发下具有负热膨胀特性材料的结构 变化,有助于实现其在高功率下转换发光中的 应用。

从材料的表征手段上来说,其核心在于提升 表征的互补性及分析的全面性。材料的表征手段 主要包括结构测试和性能测试。对涉及缺陷态的 材料可以采用阴极射线荧光光谱(CL)、共聚焦显 微镜(LCS)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和 X射线吸收精细结构(XAFS)等分析荧光材料的 结构与成分,结合正电子湮没技术(PAS)、热释发 光光谱(TSL)、电子顺磁共振(EPR)从缺陷的深 度及其周围原子的振动模式进行全方位探测。同 时结合透射/反射率、荧光光谱、热导率、折射率的 性能测试结果综合分析,建立一套系统完善的高 功率密度激发下荧光材料抗热猝灭性能的评价与 应用体系,总结具有普适性的规律。

从材料的理论计算上来说,其核心在于提高 计算的准确性。以密度泛函理论为基础的第一性 原理计算不仅很好地弥补了实验的不足,而且通 过高通量计算对荧光材料进行筛选,节约了时间 与经济成本,准确度高,人为误差小,已经成为目 前加速开发与设计材料的有力工具。通过 DFT 计算电子结构和能带有利于我们更深入地了解带 隙与激活离子激发态能级之间的位置关系,结合 实验结果更好地分析实验现象。针对目前 DFT 计算存在的带隙低估等诸多问题,除提高计算机 硬件性能外,有必要优化或开发新的算法理论。 此外,荧光材料的阳离子缺陷作为陷阱能级时往 往影响着其反常热猝灭性能,而晶胞内部例如氧 空位缺陷的迁移路径与掺杂成分之间有着密切的 联系,因此组分掺杂带来的点缺陷在晶胞内的存 在及迁移情况也需要进一步探索。

在众多荧光材料中,Ce:YAG 系列荧光陶瓷 凭借其稳定的物理化学性质、优异的导热性能,在 高功率密度激发下的 LED/LD 照明与显示中表现 出光明的应用前景。在抗热猝灭方面, Ce: YAG 系列荧光陶瓷兼备组分、复相和复合结构的设计 可能,这使得其具有独特的研究与应用优势。在 荧光材料的组分设计方面, Ce: YAG 系列荧光陶 瓷凭借石榴石结构丰富的配位环境提高了其热稳 定性,有极大的研究空间,通过对其进行多种离子 掺杂与组合取代,研究基质刚性获得高激活能系 统,可实现光学性能和热稳定的针对性调控与优 化:在荧光材料的复合结构设计方面,相比其他材 料对抗热猝灭性能的提升有限、结构设计困难的 缺点,Ce:YAG 系列荧光陶瓷结合二相设计,引入 高热导复相,平衡八面体骨架结构,增加陶瓷和器 件的散热,实现出光率及热稳定性提升的方式也 是"得天独厚"的。此外,通过透明荧光陶瓷器件 多功能一体化设计,例如光纤式、透镜式、圆棒式 等几何形状,并结合波导结构、梯度浓度掺杂、周 期式掺杂等结构,有可能在封装层面缓解热猝灭 效应。这表明在深入研究高功率密度激发下反常 热猝灭机理的基础上,如 Ce: YAG 系列荧光陶瓷 仍有很大的发展空间和很高的研究价值。

因此,在进一步开发并利用多态材料,深入研 究其振动模式、电声耦合及热行为的基础上,结合 能带工程或声子工程调控缺陷,将热猝灭过程中 产生的热辐射转化为光子辐射,抑制甚至消除荧 光材料的热猝灭现象,推动其在固体激光和高功 率照明与显示等领域的应用,将成为未来的新兴 研究方向。

虽然目前对于在高功率密度激发下荧光材 料的反常热猝灭效应认识仍受限,但随着科研 人员对其抗热猝灭性能研究工作的不断深入, 具有优异抗热猝灭性能的新型荧光材料的开发 必将取得重大突破。可以预见,新型抗热猝灭 性能荧光材料的研发将指导大功率 LED/LD 器件的发展与应用,从而推动经济、环境和社会效益的大幅增长。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/ CJL.20210202.

## 参考文献:

- [1] LIU M M, WAN Q, WANG H M, et al. Suppression of temperature quenching in perovskite nanocrystals for efficient and thermally stable light-emitting diodes [J]. Nat. Photonics, 2021, 15(5):379-385.
- [2] ESPASA A, LANG M, AGUIÑOC F, et al. Long-living and highly efficient bio-hybrid light-emitting diodes with zero-thermal-quenching biophosphors [J]. Nat. Commun., 2020,11(1):879-1-10.
- [3] LING J R, XU W T, YANG J, et al. The effect of Lu<sup>3+</sup> doping upon YAG: Ce phosphor ceramics for high-power white LEDs
   [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2021,41(12):5967-5976.
- [4] HE S,ZHANG L L, WU H, et al. Efficient super broadband NIR Ca<sub>2</sub>LuZr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: Cr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> garnet phosphor for pc-LED light source toward NIR spectroscopy applications [J]. Adv. Opt. Mater., 2020,8(6):1901684.
- [5] LIU X, QIAN X L, ZHENG P, et al. Composition and structure design of three-layered composite phosphors for high color rendering chip-on-board light-emitting diode devices [J]. J. Adv. Ceram., 2021,10(4):729-740.
- [6] DANG P P, LIU D J, LI G G, et al. Recentadvances in bismuth ion-doped phosphor materials: structure design, tunable photoluminescence properties, and application in white LEDs [J]. Adv. Opt. Mater., 2020,8(16):1901993.
- [7] HU T, GAO Y, MOLOKEEV M S, et al. Eu<sup>2+</sup> stabilized at octahedrally coordinated Ln<sup>3+</sup> site enabling red emission in Sr<sub>3</sub>LnAl<sub>2</sub>O<sub>7.5</sub> (Ln = Y or Lu) phosphors [J]. Adv. Opt. Mater., 2021,9(9):2100077.
- [8] ZHAO M, LIAO H X, MOLOKEEV M S, et al. Emerging ultra-narrow-band cyan-emitting phosphor for white LEDs with enhanced color rendition [J]. Light: Sci. Appl., 2019,8:38-1-9.
- [9] ZHOU T Y, HOU C, ZHANG L, *et al.* Efficient spectral regulation in Ce: Lu<sub>3</sub>(Al, Cr)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Ce: Lu<sub>3</sub>(Al, Cr)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Ce: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics with high color rendering index for high-power white LEDs/LDs [J]. *J. Adv. Ceram.*, 2021, doi:10.21203/rs.3.rs-142225/v1.
- [10] PUST P, SCHMIDT P J, SCHNICK W. A revolution in lighting [J]. Nat. Mater., 2015, 14(5):454-458.
- [11] PUST P, WEILER V, HECHT C, et al. Narrow-band red-emitting Sr[LiAl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]: Eu<sup>2+</sup> as a next-generation LED-phosphor material [J]. Nat. Mater., 2014,13(9):891-896.
- [12] GEORGE N C, PELL A J, DANTELLE G, et al. Local environments of dilute activator ions in the solid-state lighting phosphor Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [J]. Chem. Mater., 2013,25(20):3979-3995.
- [13] KIM Y H, ARUNKUMAR P, KIM B Y, et al. A zero-thermal-quenching phosphor [J]. Nat. Mater., 2017, 16(5): 543-550.
- [14] YAO Q, HU P, SUN P, et al. YAG: Ce<sup>3+</sup> transparent ceramic phosphors brighten the next-generation laser-driven lighting [J]. Adv. Mater., 2020,32(19):1907888.
- [15] DING H, LIU Z H, HU P, et al. High efficiency green-emitting LuAG: Ce ceramic phosphors for laser diode lighting [J]. Adv. Opt. Mater., 2021,9(8):2002141.
- [16] STREK W, CICHY B, RADOSINSKI L, et al. Laser-induced white-light emission from graphene ceramics-opening a band gap in graphene [J]. Light: Sci. Appl., 2015,4(1):e237-1-8.
- [17] SCHÜTT F, ZAPF M, SIGNETTI S, et al. Conversionless efficient and broadband laser light diffusers for high brightness illumination applications [J]. Nat. Commun., 2020,11(1):1437-1-10.
- [18] 胡松. 高亮白光 LED 用稀土掺杂荧光陶瓷的制备与性能研究 [D]. 南京:南京工业大学, 2017.
   HU S. Fabrication and Properties of Rare-earth Doped Ceramic Phosphors for High-power White Light-emitting Diodes [D].
   Nanjing:Nanjing University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [19] LIN Y C, BETTINELLI M, KARLSSON M. Unraveling themechanisms of thermal quenching of luminescence in Ce<sup>3+</sup>doped garnet phosphors [J]. Chem. Mater., 2019,31(11):3851-3862.
- [20] HERMUS M, PHAN P C, DUKE A C, et al. Tunable optical properties and increased thermal quenching in the blue-

emitting phosphor series:  $Ba_2(Y_{1-x}Lu_x)_5B_5O_{17}$ :  $Ce^{3+}(x=0-1)$  [J]. Chem. Mater., 2017,29(12):5267-5275.

- [21] SHARMA S K, LIN YC, CARRASCO I, et al. Weak thermal quenching of the luminescence in the Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup> garnet phosphor [J]. J. Mater. Chem. C, 2018,6(33):8923-8933.
- [22] LIN Y C, BETTINELLI M, SHARMA S K, et al. Unraveling the impact of different thermal quenching routes on the luminescence efficiency of the Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup> phosphor for white light emitting diodes [J]. J. Mater. Chem. C, 2020, 8 (40):14015-14027.
- [23] QIAO J W, NING L X, MOLOKEEV M S, et al. Eu<sup>2+</sup> site preferences in the mixed cation K<sub>2</sub>BaCa(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and thermally stable luminescence [J]. J. Am. Chem. Soc., 2018, 140(30):9730-9736.
- [24] LI J H, YAN J, WEN D W, et al. Advanced red phosphors for white light-emitting diodes [J]. J. Mater. Chem. C, 2016, 4(37):8611-8623.
- [25] 王金迪,黄帅,尚蒙蒙. Eu<sup>2+</sup>掺杂 UCr<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-型窄带发射荧光材料的研究进展及应用 [J]. 发光学报, 2020,41(10): 1214-1233.
  WANG J D, HUANG S, SHANG M M. Advances in Eu<sup>2+</sup> doped UCr<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-type phosphors with narrow-band emissions and their applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(10):1214-1233. (in Chinese)
- [26] JI X Y,ZHANG J L,LI Y, *et al.* Improving quantum efficiency and thermal stability in blue-emitting Ba<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> phosphor *via* solid solution [J]. *Chem. Mater.*, 2018,30(15):5137-5147.
- [27] ZHAO M, XIA Z G, HUANG X X, et al. Li substituent tuning of LED phosphors with enhanced efficiency, tunable photoluminescence, and improved thermal stability [J]. Sci. Adv., 2019,5(1); eaav0363-1-7.
- [28] TANG Z B, ZHANG G Y, WANG Y H. Design and development of a bluish-green luminescent material ( $K_2$ 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.
- [29] 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.
- [30] FAN X T, CHEN W B, XIN S Y, et al. Achieving long-term zero-thermal-quenching with the assistance of carriers from deep traps [J]. J. Mater. Chem. C, 2018,6(12):2978-2982.
- [31] GENG X, XIE Y, MA Y Y, et al. Abnormal thermal quenching and application for w-LEDs: double perovskite Ca<sub>2</sub>InSbO<sub>6</sub>: Eu<sup>3+</sup> red-emitting phosphor [J]. J. Alloys Compd., 2020,847:156249.
- [32] LIU G Y, RAO G H, FENG X M, *et al.* Structural transition and atomic ordering in the non-stoichiometric double perovskite Sr<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Mo<sub>2-x</sub>O<sub>6</sub> [J]. *J. Alloys Compd.*, 2003,353(1-2):42-47.
- [33] HE L Z, SONG Z, XIANG Q C, et al. Relationship between thermal quenching of Eu<sup>2+</sup> luminescence and cation ordering in (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu phosphors [J]. J. Lumin., 2016,180:163-168.
- [34] LIN C C, TSAI Y T, JOHNSTON H E, et al. Enhanced photoluminescence emission and thermal stability from introduced cation disorder in phosphors [J]. J. Am. Chem. Soc., 2017,139(34):11766-11770.
- [35] KIM Y H, KIM H J, ONG S P, et al. Cation-size mismatch as a design principle for enhancing the efficiency of garnet phosphors [J]. Chem. Mater., 2020,32(7):3097-3108.
- [36] WANG X C,ZHAO Z Y, WU Q S, et al. Structure, photoluminescence and abnormal thermal quenching behavior of Eu<sup>2+</sup>doped Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: a novel blue-emitting phosphor for n-UV LEDs [J]. J. Mater. Chem. C, 2016, 4 (37): 8795-8801.
- [37] LIU Z H, ZHOU T R, YANG C, *et al.* Tunable thermal quenching properties of Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Eu<sup>2+</sup> phosphors tailored by phase transformation details [J]. *DaltonTrans.*, 2020,49(11):3615-3621.
- [38] ZHANG B B, CHEN J K, MA J P, et al. Antithermal quenching of luminescence in zero-dimensional hybridmet al halide solids [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2020,11(8):2902-2909.
- [39] LINDERÄLV C, ÅBERG D, ERHART P. Luminescence quenching via deep defect states: a recombination pathwayvia oxygen vacancies in Ce-doped YAG [J]. Chem. Mater., 2021,33(1):73-80.
- [40] HU T, MOLOKEEV M S, XIA Z G, et al. Aliovalent substitution toward reinforced structural rigidity in Ce<sup>3+</sup>-doped garnet phosphors featuring improved performance [J]. J. Mater. Chem. C, 2019,7(46):14594-14600.
- [41] GEORGE N C, BRGOCH J, PELL A J, *et al.* Correlating local compositions and structures with the macroscopic optical properties of Ce<sup>3+</sup>-doped CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, an efficient green-emitting phosphor [J]. *Chem. Mater.*, 2017,29(8):3538-3546.

- [42] DENAULT K A, BRGOCH J, KLOBS D, et al. Average and local structure, debye temperature, and structural rigidity in some oxide compounds related to phosphor hosts [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015,7(13):7264-7272.
- [43] XIA Z G, LIU Q L. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs [J]. Prog. Mater. Sci., 2016,84:59-117.
- [44] TIAN J H, SUN X W, SONG T, et al. Phase transition and high-pressure thermodynamic properties of CdN derived from first-principles and quasi-harmonic Debye model [J]. Comput. Theor. Chem., 2017,1120:91-95.
- [45] FRANCISCO E, RECIO J M, BLANCO M A, et al. Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF<sub>2</sub> [J]. J. Phys. Chem. A, 1998,102(9):1595-1601.
- [46] BRGOCH J, BORG C K H, DENAULT K A, et al. An efficient, thermally stable cerium-based silicate phosphor for solid state white lighting [J]. Inorg. Chem., 2013,52(14):8010-8016.
- [47] GAO T Y, TIAN J H, LIU Y H, et al. Garnet phosphors for white-light-emitting diodes: modification and calculation [J]. Dalton Trans., 2021,50(11):3769-3781.
- [48] MA Y L,ZHANG L,ZHOU T Y, et al. High recorded color rendering index in single Ce, (Pr, Mn): YAG transparent ceramics for high-power white LEDs/LDs [J]. J. Mater. Chem. C, 2020,8(13):4329-4337.
- [49] HUA H, FENG S W, OUYANG Z Y, et al. YAGG: Ce transparent ceramics with high luminous efficiency for solid-state lighting application [J]. J. Adv. Ceram., 2019,8(3):389-398.
- [50] LING J R,ZHOU Y F,XU W T, et al. Red-emitting YAG: Ce, Mn transparent ceramics for warm WLEDs application [J]. J. Adv. Ceram., 2020,9(1):45-54.
- [51] 袁明星,周天元,周伟,等. 太阳光直接泵浦固体激光器研究进展 [J]. 发光学报, 2021,42(1):10-27. YUAN M X,ZHOU T Y,ZHOU W, et al. Research progress of solar directly pumped solid-state laser [J]. Chin. J. Lumin., 2021,42(1):10-27. (in Chinese)
- [52] ZHOU T Y, ZHANG L, LI Z, et al. Enhanced conversion efficiency of Cr<sup>4+</sup> ion in Cr: YAG transparent ceramic by optimizing the annealing process and doping concentration [J]. J. Alloys Compd., 2017,703:34-39.
- [53] BLACK A P, DENAULT K A, ORÓ-SOLÉ J, et al. Red luminescence and ferromagnetism in europium oxynitridosilicates with a β-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> structure [J]. Chem. Commun., 2015,51(11):2166-2169.
- [54] ZHANG S Y, NAKAI Y, TSUBOI T, *et al.* The thermal stabilities of luminescence and microstructures of Eu<sup>2+</sup>-doped KBa-PO<sub>4</sub> and NaSrPO<sub>4</sub> with β-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> type structure [J]. *Inorg. Chem.*, 2011,50(7):2897-2904.
- [55] TANG Y S, HU S F, LIN C C, et al. Thermally stable luminescence of KSrPO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> phosphor for white light UV lightemitting diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 2007,90(15):151108-1-3.
- [56] 赵鸣,廖泓旭,夏志国. Eu<sup>2+</sup>掺杂 UCr<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 基窄带硅酸盐荧光粉的研究进展与应用 [J]. 中国稀土学报, 2020,38 (3):257-277.

ZHAO M, LIAO H X, XIA Z G. Progress and application of  $Eu^{2+}$ -doped narrow-band silicate phosphors with UCr<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-related type structure [J]. J. Chin. Soc. Rare Earths, 2020, 38(3):257-277. (in Chinese)

- [57] 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):1802489.
- [58] XIA Z G, MEIJERINK A. Ce<sup>3+</sup>-doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications [J]. Chem. Soc. Rev., 2017,46(1):275-299.
- [59] XIA Z G, XU Z H, CHEN M Y, et al. Recent developments in the new inorganic solid-state LED phosphors [J]. Dalton Trans., 2016,45(28):11214-11232.
- [60] WEI Y, GAO Z Y, LIU S W, et al. Highly efficient green-to-yellowish-orange emitting Eu<sup>2+</sup>-doped pyrophosphate phosphors with superior thermal quenching resistance for w-LEDs [J]. Adv. Opt. Mater., 2020,8(6);1901859.
- [61] ZHONG J Y, ZHUO Y, HARIYANI S, et al. Closing the cyan gap toward full-spectrum LED lighting with NaMgBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup> [J]. Chem. Mater., 2020,32(2):882-888.
- [62] XU S C, LI P L, WANG Z J, et al. Luminescence and energy transfer of Eu<sup>2+</sup>/Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> in LiBaBO<sub>3</sub> phosphors with tunable-color emission [J]. J. Mater. Chem. C, 2015,3(35):9112-9121.
- [63] LIU D J, DANG P P, YUN X H, et al. Luminescence color tuning and energy transfer properties in (Sr, Ba)<sub>2</sub>LaGaO<sub>5</sub>: Bi<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> solid solution phosphors: realization of single-phased white emission for WLEDs [J]. J. Mater. Chem. C,

2019,7(43):13536-13547.

- [64] KANG F W, SUN G H, WANG A W, et al. Multicolor tuning and temperature-triggered anomalous Eu<sup>3+</sup>-related photoemission enhancement via interplay of accelerated energy transfer and release of defect-trapped electrons in the Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>-doped strontium-aluminum chlorites [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10(42):36157-36170.
- [65] KUMAR K N, VIJAYALAKSHMI L, KIM J S. Enhanced red luminescence quantum yield from Gd<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>: CaLa<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub> phosphor spheres for photonic applications [J]. Mater. Res. Bull., 2018,103:234-241.
- [66] TANG H,ZHANG X Y,CHENG L Q, *et al.* Photoluminescence properties and energy transfer mechanisms of Na<sub>4</sub>CaSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>: Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> novel orange-red phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2019,214:116532.
- [67] SHI R, NING L X, WANG Z Q, et al. Zero-thermal quenching of Mn<sup>2+</sup> red luminescence via efficient energy transfer from Eu<sup>2+</sup> in BaMgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [J]. Adv. Opt. Mater., 2019,7(23):1901187
- [68] WEI Y, YANG H, GAO Z Y, et al. Strategies for designing antithermal-quenching red phosphors [J]. Adv. Sci., 2020,7 (8):1903060-1-9.
- [69] LI J Y, DING J Y, CAO Y X, et al. Color-tunable phosphor [Mg<sub>1.25</sub> Si<sub>1.25</sub> Al<sub>2.5</sub>]O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: Eu<sup>2+</sup>—a new modified polymorph of AlON with double sites related luminescence and low thermal quenching [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10 (43):37307-37315.
- [70] LIU H L,LIU X Q, WANG X, *et al.* Unusual concentration induced antithermal quenching of the Eu<sup>2+</sup> emission at 490 nm in Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>: Eu<sup>2+</sup> for near ultraviolet excited white LEDs [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020,103(10):5758-5768.
- [71] EVANS J S O, MARY T A, SLEIGHT A W. Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family [J]. J. Solid State Chem., 1997, 133(2):580-583.
- [72] MILLER W, SMITH C W, MACKENZIE D S, et al. Negative thermal expansion: a review [J]. J. Mater. Sci., 2009,44 (20):5441-5451.
- [73] GUZMÁN-AFONSO C, GONZÁLEZ-SILGO C, GONZÁLEZ-PLATAS J, et al. Structural investigation of the negative thermal expansion in yttrium and rare earth molybdates [J]. J. Phys. : Condens. Matter., 2011,23(32):325402-1-9.
- [74] 蔡方硕,黄荣进,李来风. 负热膨胀材料研究进展 [J]. 科技导报, 2008,26(12):84-88.
  CAIFS, HUANG RJ, LILF. Advances in negative thermal expansion materials [J]. Sci. Technol. Rev., 2008,26(12): 84-88. (in Chinese)
- [75] 谭强强,张中太,方克明. 复合氧化物负热膨胀材料研究进展 [J]. 功能材料, 2003,34(4):353-356.
   TAN Q Q,ZHANG Z T, FANG K M. Developments of negative thermal expansion materials in complex oxides [J]. J. Funct. Mater., 2003,34(4):353-356. (in Chinese)
- [76] ZOU H, YANG X Q, CHEN B, et al. Thermal enhancement of upconversion by negative lattice expansion in orthorhombic Yb<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2019,58(48):17255-17259.
- [77] ZOU H, CHEN B, HU Y F, et al. Simultaneous enhancement and modulation of upconversion by thermal stimulation in Sc<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> crystals [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2020,11(8):3020-3024.
- [78] LIU B, SHI C S, ZHANG Q L, *et al.* Temperature dependence of  $GdVO_4$ :  $Eu^{3+}$  luminescence [J]. *J. Alloys Compd.*, 2002,333(1-2):215-218.
- [79] DENG J K, LI W, ZHANG H R, et al. Eu<sup>3+</sup>-doped phosphor-in-glass: a route toward tunable multicolor materials for near-UV high-power warm-white LEDs [J]. Adv. Opt. Mater., 2017,5(3):1600910.
- [80] LIU B, GU M, LIU X L, et al. Enhanced luminescence through ion-doping-induced higher energy phonons in GdTaO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> phosphor [J]. Appl. Phys. Lett., 2009,94(6):061906-1-3.
- [81] CHEN J J,ZHAO Y,MAO Z Y, et al. Investigation of thermal quenching and abnormal thermal quenching in mixed valence Eu co-doped LaAlO<sub>3</sub> phosphor [J]. J. Lumin., 2017,186:72-76.
- [82] ZHANG J C, ZHANG J L, ZHOU W L, et al. Composition screening in blue-emitting Li<sub>4</sub>Sr<sub>1+x</sub>Ca<sub>0.97-x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Ce<sup>3+</sup> phosphors for high quantum efficiency and thermally stable photoluminescence [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9 (36):30746-30754.
- [83] TANG F, SU Z C, YE H G, et al. Large negative-thermal-quenching effect in phonon-induced light emissions in Mn<sup>4+</sup>-activated fluoride phosphor for warm-white light-emitting diodes [J]. ACS Omega, 2018,3(10):13704-13710.
- [84] LANG T C, HAN T, FANG S Q, et al. Improved phase stability of the metastable  $K_2 GeF_6$ :  $Mn^{4+}$  phosphors with high thermal

stability and water-proof property by cation substitution [J]. Chem. Eng. J., 2020,380:122429.

- [85] HE S A, XU F F, HAN T T, et al. A Mn<sup>4+</sup>-doped oxyfluoride phosphor with remarkable negative thermal quenching and high color stability for warm WLEDs [J]. Chem. Eng. J., 2020,392:123657-1-10.
- [86] KANG F W, PENG M Y, ZHANG Q Y, et al. Abnormal anti-quenching and controllable multi-transitions of Bi<sup>3+</sup> luminescence by temperature in a yellow-emitting LuVO<sub>4</sub>: Bi<sup>3+</sup> phosphor for UV-converted white LEDs [J]. Chem. Eur. J., 2014, 20(36):11522-11530.
- [87] 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., 2020,15(1):2000048-1-10.
- [88] LEE H S, YOO J W. Yellow phosphors coated with TiO<sub>2</sub> for the enhancement of photoluminescence and thermal stability [J]. Appl. Surf. Sci., 2011,257(20):8355-8359.
- [89] ZHUANG J Q, XIA Z G, LIU H K, *et al.* The improvement of moisture resistance and thermal stability of Ca<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup> phosphor coated with SiO<sub>2</sub> [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011,257(9):4350-4353.
- [90] LI S X, ZHU Q Q, TANG D M, et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG: Ce composite phosphor ceramic: a thermally robust and efficient color converter for solid state laser lighting [J]. J. Mater. Chem. C, 2016, 4(37):8648-8654.
- [91] ZHAO H Y, LI Z, ZHANG M W, et al. High-performance Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG: Ce composite ceramic phosphors for miniaturization of high-brightness white light-emitting diodes [J]. Ceram. Int., 2020, 46(1):653-662.
- [92] GU C, WANG X J, XIA C, et al. A new CaF<sub>2</sub>-YAG: Ce composite phosphor ceramic for high-power and high-color-rendering WLEDs [J]. J. Mater. Chem. C, 2019,7(28):8569-8574.
- [93] XIE W Q,LI P P, WANG Y, et al. Zero thermal-quenching photoluminescence in fresnoite glass achieved with the assistance of carrier compensating and surface crystal clusters [J]. J. Mater. Chem. C, 2019,7(28):8655-8659.
- [94] ZHENG R L, ZHANG Q, GAO Y J, et al. A double-layer white light converter with high-efficiency heat transfer structure for high-power NUV LEDs/LDs [J]. ACS Appl. Electron. Mater., 2019,1(10):2157-2165.
- [95] ZHOU Y N, ZHUANG W D, HU Y S, *et al.* Cyan-green phosphor (Lu<sub>2</sub>M)(Al<sub>4</sub>Si)O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup> for high-quality LED lamp: tunable photoluminescence properties and enhanced thermal stability [J]. *Inorg. Chem.*, 2019,58(2):1492-1500.
- [96] MA Y L,ZHANG L,ZHOU T Y, *et al.* Weak thermal quenching and tunable luminescence in Ce: Y<sub>3</sub>(Al,Sc)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics for high power white LEDs/LDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,398:125486-1-14.
- [97] MA Y L,ZHANG L,ZHOU T Y, *et al.* High quantum efficiency Ce: (Lu,Y)<sub>3</sub> (Al,Sc)<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics with excellent thermal stability for high-power white LEDs/LDs [J]. J. Mater. Chem. C, 2020,8(46):16427-16435.
- [98] MA Y L,ZHANG L,ZHOU T Y, et al. Dual effect synergistically triggered Ce: (Y,Tb)<sub>3</sub>(Al,Mn)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics enabling a high color-rendering index and excellent thermal stability for white LEDs [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2021, 41(4):2834-2846.
- [99] WANG Y C, DING J Y, ZHOU X F, et al. Promotion of efficiency and thermal stability by restraining dynamic energy migration based on the highly symmetric rigid structure in the n-UV excitation green emission garnet phosphors [J]. Chem. Eng. J., 2020,381:122528.
- [100] RAUT S K, DHOBLE N S, DHOBLE S J. Optical properties of Eu, Dy, Mn activated M<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, (M<sub>2</sub> = Ca, Sr, Zn) orthosilicate phosphors [J]. J. Lumin., 2013,134:325-332.
- [101] 何丽珠. Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>基系列荧光粉的制备及构效关系研究 [D]. 北京:北京科技大学, 2018.
   HE L Z. Study on Synthesis and the Structure-property Relationship of Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> Based Phosphors [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018. (in Chinese)
- [102] DENAULT K A, BRGOCH J, GAULTOIS M W, et al. Consequences of optimal bond valence on structural rigidity and improved luminescence properties in Sr<sub>x</sub>Ba<sub>2-x</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> orthosilicate phosphors [J]. Chem. Mater., 2014, 26 (7): 2275-2282.
- [103] LIU Y F, ZHANG J X, ZHANG C H, et al. Ba<sub>9</sub> Lu<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>: Ce<sup>3+</sup>: an efficient green phosphor with high thermal and radiation stability for solid-state lighting [J]. Adv. Opt. Mater., 2015,3(8):1096-1101.
- [104] 王宝辰. 硅(锗)酸盐发光材料的晶体结构与光谱调节 [D]. 北京:中国地质大学(北京), 2020.
   WANG B C. Crystal Structure and Spectral Tuning of Silicate (Germanate) Luminescent Materials [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020. (in Chinese)

- [105] HUO J S, YU A W, NI Q W, et al. Efficient energy transfer from trap levels to Eu<sup>3+</sup> leads to antithermal quenching effect in high-power white light-emitting diodes [J]. Inorg. Chem., 2020,59(20):15514-15525.
- [106] YOU S H, LI S X, ZHENG P, et al. A thermally robust La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>: Ce-in-glass film for high-brightness blue-laser-driven solid state lighting [J]. Laser Photonics Rev., 2019,13(2):1800216-1-10.
- [107] XIE R J, HIROSAKI N, KIMURA N, et al. 2-phosphor-converted white light-emitting diodes using oxynitride/nitride phosphors [J]. Appl. Phys. Lett., 2007,90(19):191101-1-3.
- [108] XIE R J, HINTZEN H T. Optical properties of (Oxy) nitride materials: a review [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2013,96 (3):665-687.
- [109] 岳相铭,林航,林世盛,等. La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>: Ce<sup>3+</sup>荧光玻璃陶瓷及其在高功率固态照明中的应用 [J]. 发光学报, 2020, 41(12):1529-1537.
   YUE X M,LIN H,LIN S S, *et al.* La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>: Ce<sup>3+</sup> luminescent glass ceramics applicable to high-power solid-state lighting

[J]. Chin. J. Lumin., 2020,41(12):1529-1537. (in Chinese)

- [110] TSAI Y T, CHIANG C Y, ZHOU W Z, et al. Structural ordering and charge variation induced by cation substitution in (Sr, Ca) AlSiN<sub>3</sub>: Eu phosphor [J]. J. Am. Chem. Soc., 2015,137(28):8936-8939.
- [111] TAKEDA T, HIROSAKI N, FUNAHSHI S, et al. Narrow-band green-emitting phosphor Ba<sub>2</sub>LiSi<sub>7</sub>AIN<sub>12</sub>: Eu<sup>2+</sup> with high thermal stability discovered by a single particle diagnosis approach [J]. Chem. Mater., 2015,27(17):5892-5898.
- [112] 郭锐,汤松龄,程袍昌,等. 白光 LED 用 Eu<sup>3+</sup>激活红色荧光粉的研究进展 [J]. 材料导报, 2013,27(15):1-7.
   GUO R, TANG S L, CHENG B C, et al. Research progress on Eu<sup>3+</sup>-activated red phosphors for white light-emitting diodes
   [J]. Mater. Rev., 2013,27(15):1-7. (in Chinese)
- [113] KIM Y H, HA J, IM W B. Towards green synthesis of Mn<sup>4+</sup>-doped fluoride phosphors: a review [J]. J. Mater. Res. Technol., 2021,11:181-195.
- [114] SHAO Q Y, WANG L, SONG L, et al. Temperature dependence of photoluminescence spectra and dynamics of the redemitting K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> phosphor [J]. J. Alloys Compd., 2017,695:221-226.
- [115] 张国有,赵晓霞,孟庆裕,等. 白光 LED 用红色荧光粉 Gd<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>: Eu<sup>3+</sup>的制备及表征 [J]. 发光学报, 2007,28 (1):57-61.
  ZHANG G Y, ZHAO X X, MENG Q Y, *et al.* Preparation and properties of red emitting phosphor Gd<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>: Eu<sup>3+</sup> for

ZHANG G Y,ZHAO X X, MENG Q Y, *et al.* Preparation and properties of red emitting phosphor  $Gd_2Mo_3O_9$ : Eu<sup>-1</sup> for white LEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2007,28(1):57-61. (in Chinese)

[116] 耿秀娟,田彦丈,陈永杰,等. 白光 LED 用钨/钼酸盐红色荧光粉的研究进展 [J]. 材料导报, 2010,24(13): 54-57.

GENG X J, TIAN Y W, CHEN Y J, et al. Progress in studies on tungstate and molybdate red emitting phosphor used for white-LED [J]. Mater. Rev., 2010,24(13):54-57. (in Chinese)

- [117] 刘英. 稀土钨钼酸盐的制备、结构与性能研究 [D]. 长沙:中南大学, 2012.
   LIU Y. Synthesis, Structure and Properties of Rare Earth Tungstates and Molybdates [D]. Changsha: Central South University, 2012. (in Chinese)
- [118] ZHU R, JIA K, BI Z, et al. Realizing white emission in Sc<sub>2</sub> (MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> phosphors through computation and experiment [J]. J. Solid State Chem., 2020,290:121592.
- [119] HUIGNARD A, BUISSETTE V, FRANVILLE A C, et al. Emission processes in YVO<sub>4</sub>: Eu nanoparticles [J]. J. Phys. Chem. B, 2003, 107(28):6754-6759.
- [120] ZHANG X G, ZHU Z P, GUO Z Y, et al. A zero-thermal-quenching and color-tunable phosphor LuVO<sub>4</sub>: Bi<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> for NUV LEDs [J]. Dyes Pigm., 2018, 156:67-73.



**张曦月**(1998 –),女,江苏徐州人, 硕士研究生,2020 年于江苏师范大 学获得学士学位,主要从事光功能 陶瓷应用的研究。 Email: zhangxiyuedhr@ foxmail.com



**张乐**(1988 -),男,山东新泰人,博士, 教授,2013 年于南京工业大学获得博 士学位,主要从事光功能陶瓷材料的 研究。

Email: zhangle@jsnu.edu.cn



**姜本学**(1980-),男,山东青州人, 博士,研究员,2007年于中国科学 院上海光学精密机械研究所获得博 士学位,主要从事激光与光电子材 料的研究。

Email: jiangbx@ siom. ac. cn



**刘永福**(1985 -),男,江苏丰县人,博 士,研究员,2012 年于中国科学院长 春光学精密机械与物理研究所获得博 士学位,主要从事稀土发光材料物理、 透明功能陶瓷及应用的研究。 Email: liuyongfu@ nimte.ac. cn