

文章编号: 1000-7032(2026)02-0218-25

无机荧光粉间隙发光中心研究进展

游世海^{1*}, 高静莲¹, 吕 营², 贾永超³, 解荣军^{4*}

(1. 西南交通大学 前沿科学研究院, 四川 成都 610031;

2. 江西水利电力大学理学院 南昌市光电转换与储能材料重点实验室, 江西 南昌 330099;

3. 燕山大学 环境与化学工程学院, 河北 秦皇岛 066004;

4. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 无机荧光粉在固态照明与显示等重要领域应用广泛, 一直是发光材料研究的重点。通常, 无机荧光粉的设计依赖于“晶体格位工程”, 即通过激活剂离子部分取代基质中金属离子形成发光中心, 该策略要求无机基质具备可供激活剂离子取代的标准晶体格位, 否则难以实现有效掺杂和高效发光。近年来, 在一些不具备标准取代格位的基质中, 激活剂离子进入晶格间隙也可实现高效发光, 催生了系列间隙发光材料。本文围绕间隙发光中心的构筑与表征、间隙发光材料的合成与应用进行了系统梳理和总结, 探讨了该领域研究面临的挑战和机遇。构筑间隙发光中心不仅为无机荧光粉的设计提供了一个新的视角, 也对探索和认识现有材料体系中的新颖发光性质具有重要意义。

关 键 词: 无机荧光粉; 间隙发光中心; 发光性质; 局域结构

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250255

CSTR: 32170.14.CJL.20250255

Interstitial Luminescence Centers in Inorganic Phosphors

YOU Shihai^{1*}, GAO Jinglian¹, LÜ Ying², JIA Yongchao³, XIE Rongjun^{4*}

(1. Research Institute of Frontier Science, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;

2. Nanchang Key Laboratory of Photoelectric Conversion and Energy Storage Materials, College of Science, Jiangxi University of Water Resources and Electric Power, Nanchang 330099, China;

3. School of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

4. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

* Corresponding Authors, E-mail: shihai.you@swjtu.edu.cn; rxie@xmu.edu.cn

Abstract: Inorganic phosphors are widely used in important fields such as solid-state lighting and displays, making them a key focus in the research on luminescent materials. Typically, the design of inorganic phosphors relies on the “crystallographic site engineering”, where activator ions partially substitute suitable metal cations in hosts to form luminescence centers. This strategy requires the inorganic host to provide standard crystallographic sites for activator ions occupancy; otherwise, it is difficult to realize effective doping and subsequently efficient luminescence. In recent years, it has been discovered that even in some hosts lacking standard substitution sites, efficient luminescence can be achieved when activator ions enter interstitial crystallographic sites, leading to the development of interstitial luminescent materials. This review systematically summarizes the construction and characterization of interstitial luminescence centers, and the synthesis and application of interstitial phosphors, while also discussing the opportunities and challenges in future research. The construction of interstitial luminescence centers not only provides a new perspective for developing inorganic phosphors but also holds significant importance for exploring and understanding novel luminescence properties in existing phosphors.

Keywords: inorganic phosphor; interstitial luminescence center; luminescence property, local structure

收稿日期: 2025-11-25; 修订日期: 2025-12-09

基金项目: 国家自然科学基金(52202194); 中央高校基本科研业务费(2682024CX098)

Supported by National Natural Science Foundation of China (52202194); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2682024CX098)

1 引言

21世纪以来,荧光粉转换的发光二极管(Phosphor-converted light-emitting diodes, pc-LEDs)因其节能、环保、寿命长等优点,被广泛用于通用照明、液晶背光源、特种照明等领域^[1-3]。作为pc-LEDs的核心材料,无机荧光粉直接决定着器件的光效、光色品质、工作稳定性等关键性能指标和应用领域,因此始终是学术界和工业界的研究重点^[4-7]。

无机荧光粉通常由无机基质和激活剂离子两部分构成。激活剂离子作为发光中心,吸收激发光并发射出目标波长的可见光^[8]。常见的无机基质包括硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐、氮化物、氟化物等;而激活剂离子则主要包括以 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Tb^{3+} 等为代表的稀土离子(Rare earth, RE)、以 Mn^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 等为代表的过渡金属离子(Transition metal, TM),以及其他金属离子(如 Bi^{3+} 等)。简而言之,无机荧光粉的设计可以描述为寻找最合适的无机基质和激活剂离子组合,以实现高效、可协调的发光性能,从而满足不同应用场景的需求。传统设计策略主要依赖“晶体格位工程”,即通过激活剂离子部分取代无机基质中的金属阳离子,形成发光中心,进而在不同晶体场中调控发射波长、半峰宽、量子效率、荧光寿命、热猝灭行为等发光性质。该策略要求无机基质具备可供激活剂离子取代的标准晶体格位,否则难以实现有效掺杂和高效发光。基于这样的前提,研究者们提出了一系列设计无机荧光粉的方法,如结构单元取代^[9-11]、矿物模型法^[10, 12-13]、单颗粒诊断法^[14-15]、高通量计算与机器学习^[16-18]等,显著加速了荧光粉材料的研发与应用。

近年来,在一些不具备合适取代格位的无机基质中掺杂稀土离子也获得了优异的发光性能,如经典的绿色荧光粉 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$,引起了研究者们越来越多的关注。在 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 中, Eu^{2+} 的离子半径远大于 Al^{3+} 和 Si^{4+} 的离子半径,不能取代二者占据的标准晶体格位,而是进入了其沿 c 轴方向的六边形通道中^[19-20]。受此启发,研究者们陆续在多种具有合适晶格间隙(如一维连续通道等)的无机基质中,报道了激活剂离子的间隙发光行为^[21-25]。2020年,厦门大学解荣军教授课题组

明确提出了“间隙格位工程”的无机荧光粉设计新策略^[26],即主动引导激活剂离子进入无机基质的晶格间隙,构建间隙发光中心,从而获得新颖的发光性质。该策略摆脱了对标准占据格位的依赖,不仅为新型无机发光材料的设计合成提供了一个新的视角,也对探索和理解现有发光材料体系中新颖的发光性质具有重要意义。

本文系统综述了具有间隙发光中心的无机荧光粉研究进展。首先阐述了间隙发光中心的基本概念和特性;然后依据激活剂离子种类与无机基质晶格间隙构型,分类介绍了相关发光材料的发展和应用,并探讨了间隙发光中心的构建和表征方法;最后,总结了间隙发光材料的当前研究现状,并展望了未来面临的挑战和发展机遇。

2 间隙发光中心

在金属、陶瓷、单晶等具有周期性晶格结构的材料中,间隙缺陷是普遍存在的现象,典型例子如间隙氧、间隙固溶体等。本文中,我们将激活剂离子取代无机基质中相应金属阳离子,占据标准晶体格位所形成的发光中心,定义为标准发光中心。如图1(a)所示^[2],在经典的黄色荧光粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce^{3+})中, Ce^{3+} 取代 Y^{3+} 并占据标准的晶体格位,形成标准发光中心,这也是当前无机荧光粉中激活剂离子的主要占位形式。相应地,若激活剂离子进入无机基质的晶格间隙,而未占据标准晶体格位,则将所形成的发光中心定义为间隙发光中心。如图1(b)所示,在 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 中, Eu^{2+} 因半径差异巨大,无法取代 Si^{4+} 或 Al^{3+} 的晶格位点,而是进入沿 c 轴方向的六边形通道中^[20]。同时,我们将具有间隙发光中心的无机发光材料称为间隙发光材料。

相较于标准晶体格位,间隙格位通常具有独特的空间构型,如高度对称或者高度畸变,因此可为激活剂离子提供特殊的局域配位环境,进而产生有趣的发光性质。例如, $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 所表现出的高效窄带发射与 Eu^{2+} 进入六边形通道形成高度对称的局域配位结构有密切关系^[27]。因此,构筑间隙发光中心可以为探索新颖的发光性质提供重要的平台,从而有望开发出满足新兴应用需求的高性能无机荧光粉。

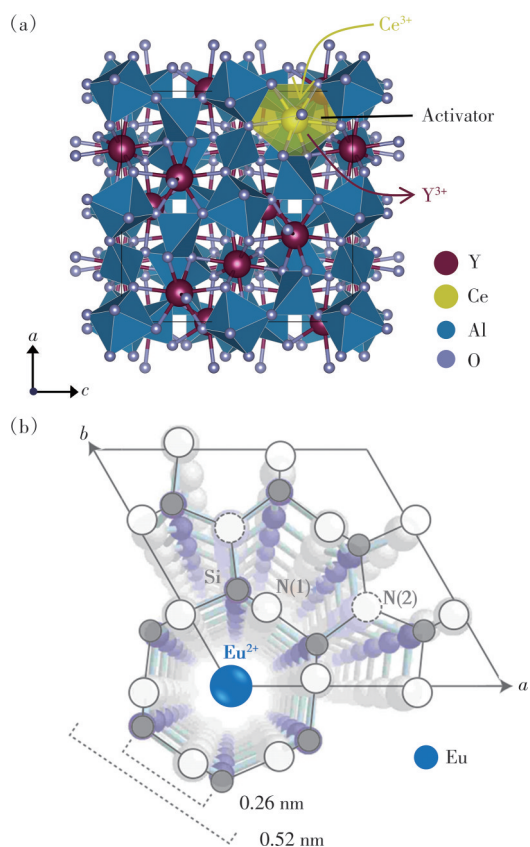


图1 (a)YAG:Ce³⁺中Ce³⁺取代Y³⁺的晶格位点,和(b)β-SiAlON:Eu²⁺中Eu²⁺位于沿c轴方向的六边形通道中^[20],分别代表标准发光中心和典型的间隙发光中心

Fig.1 (a)The substitution of Ce³⁺ for Y³⁺ in YAG:Ce³⁺, and (b) the occupancy of Eu²⁺ in the hexagonal channel along c axis of β-SiAlON, showing two types of luminescence centers: the standard and the interstitial luminescence center

3 间隙发光材料

稀土和过渡金属离子是两大类非常重要的激活剂离子,目前大多数商用无机荧光粉的发光中心主要就是基于Eu²⁺、Ce³⁺和Mn⁴⁺等。其中,Eu²⁺和Ce³⁺的发光源于宇称允许的d-f跃迁,其最外层是裸露的5d轨道电子,容易受到电子云膨胀效应和晶体场环境的影响,因而发射波长可在紫外、可见甚至到近红外范围内广泛调控^[1-2, 5, 17, 28-29]。在已报道的间隙发光材料中,稀土与过渡金属离子仍然是主要的发光中心。本节主要梳理了近年来基于不同激活剂离子和不同间隙构型设计合成的间隙发光材料,总结了它们的发光性质及其在照明显示、温度传感、光学信息存储等领域的应用。表1列举了以α-和β-SiAlON为代表的部分间隙发光材料的主要发光性能。

3.1 稀土离子掺杂的间隙发光材料

3.1.1 β-SiAlON

在众多已报到的间隙发光材料中,Eu²⁺掺杂的β-SiAlON荧光粉是最具代表性的一例,并且已在固态照明与显示器件中实现了商业化应用。β-SiAlON的晶体结构如图2(a)所示^[70],是通过z个Al—O键置换β-Si₃N₄中的Si—N键形成的一类氮氧化物固溶体,通式为Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}(0<z≤4.2),属于六方晶系,空间群为P6₃或P6₃/m^[71-72]。由图中可知,β-SiAlON是由(Si, Al)(N, O)₄四面体对顶连接形成的三维结构,在沿c轴方向具有连续的六边形通道。β-SiAlON最初因其优异的力学性能被广泛作为结构陶瓷材料进行研究,直到2005年,日本国立材料研究所的Naoto Hirotsaki博士和解荣军教授等^[19]首次合成出了β-SiAlON:Eu²⁺荧光粉(图2(b)),呈棒状形貌,能够被紫外、近紫外和蓝光高效激发,发射出明亮的窄带绿光(λ_{em}=535 nm),半峰宽仅为55 nm,CIE 1931色坐标为(0.32, 0.64)。

β-SiAlON:Eu²⁺的优异发光性能迅速引起了学术界和产业界的关注,围绕其合成工艺、结构调控、性能优化和器件应用开展了大量工作^[73-77]。例如,通过z值的精细调控,可以实现发射波长和半峰宽的有效调节,如图2(c)所示。特别是在小z值时(如z=0.025),甚至能在室温观察到零声子线等精细结构,发射峰明显蓝移、半峰宽进一步窄化,CIE 1931色坐标移动到(0.276, 0.665),实现更宽显示色域^[78]。这主要是由于Al—O键对Si—N键的取代减少,增强了结构刚性和有序性,从而抑制电声子耦合和非均匀展宽^[76]。大幅度提高z值则可获得蓝光(λ_{em}=485 nm, z=2)乃至近紫外(λ_{em}=409 nm, z=4)发光^[32, 79]。Zhang等采用溶胶-凝胶法在β-SiAlON:Eu²⁺荧光粉颗粒表面包覆SiO₂和TiO₂,有效消除了表面基团的影响,显著提升了其发光强度^[80-81];Zhao等则通过In₂O₃导电层的包覆,有效消除了阴极射线激发下的电荷累积,实现了β-SiAlON:Eu²⁺在全彩场发射显示中的应用^[82]。此外,Eu³⁺作为常见的发光猝灭中心,常共存于Eu²⁺掺杂荧光粉中,影响发光效率。Li等^[83]通过90%N₂/10%H₂的还原气氛高温处理β-SiAlON:Eu²⁺,促进了Eu³⁺→Eu²⁺还原,使其内量子效率提升至近100%(Internal quantum efficiency, IQE=96.5%),为类似多价态发光中心的调控提供了有效的

表 1 近年来报道的部分代表性间隙发光材料

Tab. 1 Some representative interstitial phosphors reported in recent years

Phosphor	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	FWHM/nm	IQE/%	TQ/%@423 K	Ref
$\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}(z=0.1)$	250~500	536	55	70	84~87	[19,30]
$\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}(z=0.06)$	300	525	47	/	/	[31]
$\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}(z=2)$	250~400	485	75	/	/	[32]
$\beta\text{-SiAlON:Ce}^{3+}(z=0.5)$	410	486	100	46.8	79~88	[33]
$\beta\text{-SiAlON:Pr}^{3+}(z=0\sim2)$	460, 488, 509	613, 624, 641	/	/	~105	[24,34]
$\beta\text{-SiAlON:Yb}^{2+}(z=0.5)$	260, 305, 355, 480	540	66	28	82	[25]
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$	325~374	425~460, 500~600	/	/	/	[35]
$\text{SiO}_2\text{:Eu}^{2+}(\alpha\text{-cristobalite})$	323	438	/	/	/	[36]
$\text{SiO}_2\text{:Eu}^{2+}, \text{Al}^{3+}(\alpha\text{-cristobalite})$	365	443	76	35.56	85	[37]
$\text{SiO}_2\text{:Eu}^{2+}(\alpha\text{-quartz})$	365	459	114	43.58	73	[21]
$\text{SiO}_2\text{:Eu}^{3+}(\alpha\text{-quartz})$	318, 361, 380, 393, 412, 463, 524	576, 590, 596, 613, 651, 701	/	/	/	[38]
$\text{SiO}_2\text{:Tb}^{3+}(\alpha\text{-quartz})$	377	487, 541, 583, 618	/	/	/	[39]
$\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}\text{:Eu}^{2+}$	365	463	/	/	59.07	[40]
$\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}\text{:Eu}^{2+}$	360	467, 615	/	/	/	[41]
$\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}\text{:Mn}^{2+}$	430	530, 650	/	/	/	[42]
$\text{SrB}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$	266, 310	374, 458	/	/	/	[43]
$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$	340	458	115	60.67	68.3@170 °C	[23]
$\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$	305, 412	592			90	[44-45]
$\text{Li-}\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$	450	563~586	/	/	88	[46]
$\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Ce}^{3+}$	385	500	/	/	/	[47]
$\text{Y-}\alpha\text{-SiAlON:Ce}^{3+}$	385	500	/	/	/	[47]
$\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Sm}^{3+}$	415	568, 602, 648, 713	/	/	/	[48]
$\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Dy}^{3+}$	245	482, 577, 664	/	/	/	[48]
$\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Tb}^{3+}$	267	490, 545, 590, 620	/	/	/	[49]
$\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Pr}^{3+}$	270	506, 545, 615, 630, 669	/	/	/	[49]
$\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Mn}^{2+}$	265	600	/	/	/	[50]
$\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Yb}^{2+}$	445	549	/	/	/	[51]
$\text{Li-}\alpha\text{-SiAlON:Yb}^{2+}$	445	537	/	/	/	[51]
$\text{Mg-}\alpha\text{-SiAlON:Yb}^{2+}$	445	543	/	/	/	[51]
$\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Er}^{3+}$	793, 980	537, 558, 682	/	/	/	[52]
$\text{AlN:Eu}^{2+}, \text{Si}^{4+}$	280, 290, 350	465	52	76	90	[53-54]
$\text{AlN:Ce}^{3+}, \text{Si}^{4+}$	340	470	90	/	/	[55]
AlN:Dy^{3+}	294	450, 482, 573, 660	/	/	/	[56]
$(\text{AlN})_{1-x}(\text{SiC})_x\text{:Eu}^{2+}$	290, 350	465~471	56	81.4	10~21	[57-58]
AlON:Eu^{2+}	260, 372	405, 495	/	69.9	~60@400 K	[59]
$\text{AlON:Eu}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	310	490	/	/	/	[60]
AlON:Ce^{3+}	305	390	/	/	86	[61]
$\text{Sr}_3\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_{4.6}\text{N}_{0.4}\text{Cl}_2\text{:Eu}^{2+}$	365	405, 527	/	/	53	[62]
$\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{:Ce}^{3+}, \text{Al}^{3+}$	380, 450, 530	530, 585, 600~665	/	3~8	55	[26]
$\text{KHF}_2\text{:Mn}^{4+}$	240, 353, 456	633.2	/	65	105	[63]
$\text{NaHF}_2\text{:Ce}^{3+}$	282, 430, 628	761	112	72.20	~30	[64]
$\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ge}_7\text{O}_{16}\text{:Mn}^{2+}$	265	600, 665	/	/	/	[65]
$\text{Rb}_4\text{CdCl}_6\text{:Mn}^{2+}$	271, 285, 333, 353, 366	608	/	88.96	/	[66]
$\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6\text{:Mn}^{2+}$	278	622	/	/	/	[67]
CdS:Cu^+	470	700	/	/	/	[68]
$\text{TlCdCl}_3\text{:Bi}^+$	405, 450, 532, 635	1 025, 1 253	/	/	/	[69]
$\text{TlCdI}_3\text{:Bi}^+$	660, 685, 780, 808	1 175	/	/	/	[69]

策略。

在实际应用中,LED 芯片的温度甚至可以超过 150 °C,因此荧光粉的发光热稳定性至关重要。如图 2(d) 所示^[30],不同 z 值的 $\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ 在 150 °C 下仍能保持 80% 以上的发光强度(除 $z=0.1$ 样品),表现非常优异的抗热猝灭性能。2009 年,解荣军教授与夏普公司合作,将蓝光 LED 与 $\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ 绿粉和 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ 红粉组合,首次开发出三波段的液晶显示器背光源,色域覆盖可达 91.9% NTSC(图 2(e))^[84-85]。随后,Yoshimura 等采用窄带发射的 $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ 替代原有红光组分,进一步将色域提升至 107% NTSC^[86]。目前, $\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ 已成为液晶显示背光中最重要的绿色发光材料。为了拓展其在新一代显示技术中的应用,解

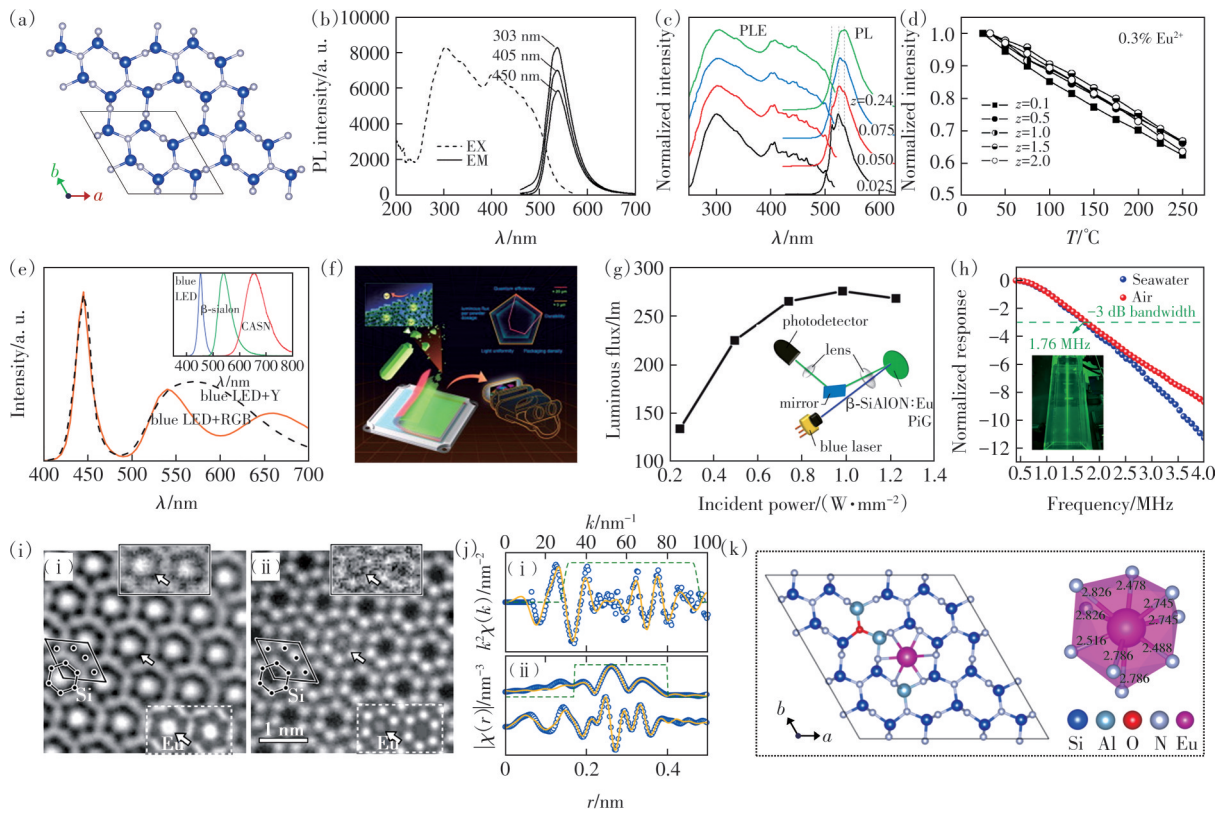


图2 (a) β -SiAlON的晶体结构,蓝色为Si/Al原子,灰色为N/O原子;(b) β -SiAlON:Eu²⁺荧光粉的激发和发射光谱^[19];(c)具有不同 z 值的 β -SiAlON:Eu²⁺的激发和发射光谱^[78];(d) β -SiAlON:0.003Eu²⁺($z=0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2$)的热猝灭性能^[30];(e)单荧光粉(虚线)和双荧光粉转换LED器件的发射光谱,插图为蓝色LED芯片、绿色 β -SiAlON:Eu²⁺和红色CaAlSiN₃:Eu²⁺的发射光谱^[84];(f)减小 β -SiAlON:Eu²⁺荧光粉粒径用于mini-LED背光源^[87];(g) β -SiAlON:Eu²⁺荧光玻璃(PiG)的发光强度随激光($\lambda_{em}=441$ nm)功率密度的变化,插图是蓝光LD激发 β -SiAlON:Eu²⁺ PiG的示意图^[88];(h)激光驱动 β -SiAlON:Eu²⁺ PiG薄膜获得的绿光在海水和空气中的频率响应特性,插图是在水池中的实际测试照片^[89];(i) β -SiAlON:Eu²⁺的(i)明场和(ii)环形暗场扫描透射电子显微照片^[20];(j)295 K下 β -SiAlON:Eu²⁺的Eu L₃扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)谱图:(i)倒空间 k^2 加权的EXAFS谱和(ii)实空间 k^2 加权的EXAFS谱的模量和实部^[90];(k) β -SiAlON:Eu²⁺中Eu²⁺位于沿 c 轴方向的六边形通道中的结构示意图及其局域配位环境[EuN₉]^[27]

Fig.2 (a)The crystal structure of β -SiAlON, blue: Si/Al atom, grey: N/O atom. (b)PL excitation and emission spectra of a typical β -SiAlON:Eu²⁺ phosphor. (c)PL excitation and emission spectra of β -SiAlON:Eu²⁺ with different z values. (d)Thermal quenching behaviors of β -SiAlON:0.003Eu²⁺($z=0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2$). (e)Emission spectra of 1-pc (dotted) and 2-pc (solid) LEDs, and the inset shows the emission spectra of blue LED chip, green β -SiAlON:Eu²⁺, and red CaAlSiN₃:Eu²⁺ phosphors. (f)Particle size reduction of β -SiAlON:Eu²⁺ phosphor for mini-LED backlights. (g)The luminous flux of β -SiAlON:Eu²⁺ PiG as a function of the incident laser power ($\lambda_{em}=441$ nm), and the inset illustrates the laser irradiation of β -SiAlON:Eu²⁺ PiG. (h)Frequency response characteristics of the green light from driven by laser, and the inset shows the real scene when testing in a water tank. (i)The (i) Bright-field and (ii) annular dark-field STEM images of β -SiAlON:Eu²⁺. (j)Eu L₃ EXAFS of collected at 295 K: (i)reciprocal space k^2 -weighted EXAFS, and (ii) real-space k^2 -weighted magnitude and real component of the EXAFS. (k)The illustration of Eu²⁺ ion residing in the hexagonal channel along the c axis and its [EuN₉] local coordination

荣军教授团队发展了球磨和氢氟酸处理的两步策略,成功地将 β -SiAlON:Eu²⁺粒径减小到了 $D_{50}=3.13\ \mu\text{m}$,并保持79%的高发光量子效率,进而实现了在次毫米级LED(mini-LED)中的集成应用(图2(f))^[87]。近年来,基于激光二极管(Laser diode, LD)的半导体照明因高亮度、高光效和小光束发

散角等优势,已经发展成为新一代固态照明与显示技术,开发出了高亮度激光大灯、激光投影等新产品^[7,91]。2015年,Zhu等将 β -SiAlON:Eu²⁺与低熔点玻璃粉共烧,制备出块状荧光玻璃,既能较好地保持 β -SiAlON:Eu²⁺的发光特性,又具有良好的透明度和耐高功率密度激光辐照性能,率先实现了该

材料在激光照明中的应用,如图2(g)所示^[88]。为进一步提高散热性能,Yue等^[92]通过丝网印刷与低温烧结技术在高导热蓝宝石基板上制备了 β -SiAlON:Eu²⁺荧光玻璃薄膜,热导率可达到 $9.5\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,能够承受 $22\text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$ 的蓝光LD激发,获得 $1\,310\text{ lm}$ 的光通量(亮度为 $880\text{ Mcd}\cdot\text{m}^{-2}$)。2022年,Chen等^[89]将 β -SiAlON:Eu²⁺荧光玻璃薄膜与蓝光LD结合,实现了 $1\,260\text{ lm}\cdot\text{mm}^{-2}$ 的光通量密度,并成功演示了其在水下无线光通信中的应用(图2(h)),调制带宽可达到 1.76 MHz ,电光转换效率为 8.7% ,传输距离为 61.6 m 。

尽管 β -SiAlON:Eu²⁺从报道以来就迅速在LED和LD照明与显示器件的实际应用中取得了巨大成功,但仍有基础的科学问题困扰着研究者们。由于Eu²⁺的离子半径(0.117 nm ,CN=6)远大于Si⁴⁺(0.026 nm ,CN=4)和Al³⁺(0.039 nm ,CN=4)的离子半径^[93],Eu²⁺难以直接取代Al³⁺或Si⁴⁺,占据标准的晶体学格位形成发光中心。换言之, β -SiAlON的晶体结构中并不存在可被掺杂离子取代的标准晶体学格位。那么Eu²⁺位于何处?其配位环境如何?又如何影响其发光性质?2008年,Li等首先通过密度泛函理论(Density functional theory,DFT)计算预测Eu²⁺位于 β -SiAlON沿 c 轴方向的六边形通道中,并与6个N或O原子配位,键长为 $0.248\,50\sim 0.250\,89\text{ nm}$ ^[94]。随后,Kimoto等^[20]利用高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(Scanning transmission electron microscopy,STEM)直接观察到Eu²⁺位于该通道内(图2(i))。2014年,Brgoch等^[90]通过Eu L₃边的扩展X射线吸收精细结构(Extended X-ray absorption fine structure,EXAFS)分析,同样确认Eu²⁺占据 β -SiAlON的六边形通道,并认为它与12个N或O原子配位(图2(j))。Wang等^[27]通过DFT计算系统研究了 β -SiAlON:Eu²⁺的结构-组成-性能之间的关系,认为Eu²⁺在六边形通道中与9个N原子配位形成高度对称的局域配位环境([EuN₉]多面体),从而影响其电子结构,产生特殊的窄带发射(图2(k))。Cozzan等系统分析了不同 z 值引起的[EuN₉]多面体畸变对发光性质的影响,建立起了组成-局域结构-发光性质之间的关联^[95-96]。最近,Takeda等^[70]利用单晶X射线衍射(X-ray diffraction,XRD)技术揭示Eu²⁺在六边形通道中的坐标为(0,0,1/4)。这些研究工作利用先进的表征技术和理论计算,共同揭示了

Eu²⁺占据 β -SiAlON沿 c 轴方向的六边形通道间隙,形成典型的间隙发光中心;并与近邻的N/O原子形成高对称配位环境,影响电子能带结构,进而诱导特殊的窄带发光特性。

受 β -SiAlON:Eu²⁺成功的启发,研究者们陆续开展了其他稀土离子(如Ce³⁺、Yb²⁺、Pr³⁺等)掺杂的 β -SiAlON荧光粉研究。2010年,解荣军课题组^[33]在 $1\,950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温和 1 MPa N₂气氛下成功合成了 β -SiAlON:Ce³⁺荧光粉,在 410 nm 近紫外激发下发射 486 nm 的蓝光,半峰宽约为 100 nm ,并在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下仍能保持室温下发光强度的 $79\%\sim 88\%$,显示出良好的热稳定性能,适用于近紫外LED激发的白光器件。Gan等进一步优化了 β -SiAlON:Ce³⁺的组成、结晶度和晶粒尺寸,提升了发光强度^[97]。随后,他们通过STEM观察和DFT计算发现,Ce在 β -SiAlON基质中存在3种占位:其中两个位于沿 c 轴的通道中,呈+3价,为发光来源;另一个取代Si/Al的晶体格位,呈+4价,不参与发光^[98]。2011年,刘如熹等采用相同工艺合成了 β -SiAlON:Pr³⁺红色荧光粉,可被蓝光有效激发,在 $613,624,641\text{ nm}$ 处呈现3个线状发射峰,CIE 1931色坐标为(0.687 6, 0.312 2)^[24]。由于Pr³⁺(0.099 nm ,CN=6)离子半径显著大于Si⁴⁺和Al³⁺的离子半径,认为Pr³⁺同样位于沿 c 轴的通道内,与6个或9个N/O原子配位^[24,34]。2016年,解荣军等报道了Yb²⁺掺杂的 β -SiAlON绿色荧光粉,在 480 nm 激发下发射峰位于 540 nm , $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的发光强度保持率为 82% ^[25]。

3.1.2 具有连续通道构型间隙的其他无机基质

这一系列 β -SiAlON:RE间隙发光材料进一步启发了在其他具有连续通道间隙构型的无机基质中构筑间隙发光中心的可能性。 β -Si₃N₄作为 β -SiAlON的结构原型,在 c 轴方向同样存在连续的六边形通道。Bao等合成了一系列不同Eu²⁺掺杂浓度的 β -Si₃N₄荧光粉(Eu/Si=0.001~0.057)。与 β -SiAlON:Eu²⁺类似,Eu²⁺占位六边形通道,形成间隙发光中心,并可通过调控掺杂浓度实现发光颜色由蓝至白再到黄的连续可调^[35]。

α -石英和 α -方石英晶型的SiO₂分别在沿 c 轴和 b 轴方向具有一维连续通道(图3(a)),是潜在的间隙发光材料基质。2015年,Kim等^[36]报道了Eu²⁺掺杂 α -方石英的发光性质(图3(b)),在 323 nm 紫外光激发下,SiO₂:Eu²⁺(α -方石英)呈现深蓝色发光,发射峰为 438 nm ,CIE 1931色坐标为(0.145,

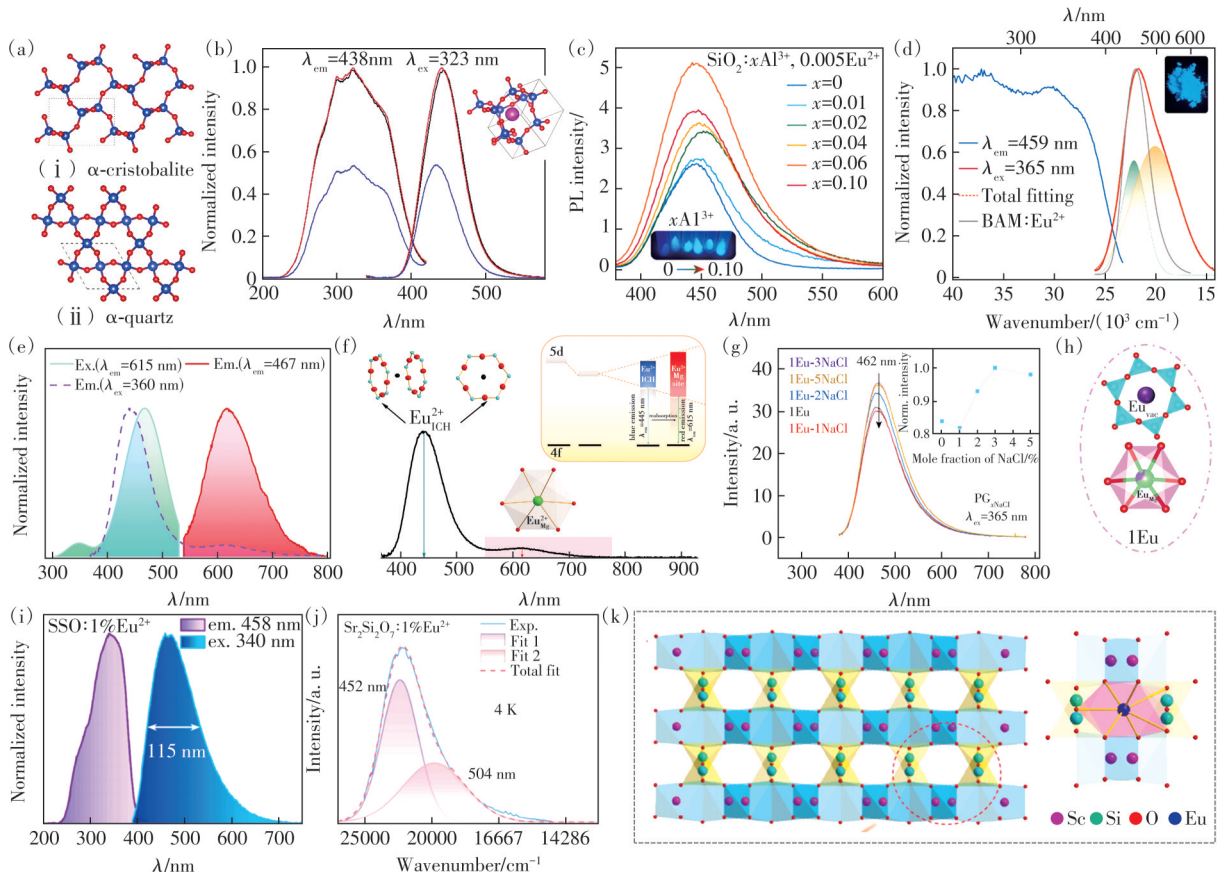


图3 (a)α-方石英和α-石英晶型SiO₂的晶体结构,蓝色为Si原子,红色为O原子;(b)Eu²⁺掺杂α-方石英的激发和发射光谱,插图为Eu²⁺间隙占位示意图^[36];(c)不同浓度Al³⁺、Eu²⁺共掺α-方石英的发射光谱(λ_{ex}=365 nm),插图为相应的发光照片^[37];(d)Eu²⁺掺杂α-石英的激发和发射光谱,插图为发光照片^[21];(e)α-Mg₂Al₄Si₅O₁₈:Eu²⁺的激发和发射光谱^[41];(f)α-Mg₂Al₄Si₅O₁₈:Eu²⁺的蓝光和红光发射峰分别归属于Eu²⁺占据α-Mg₂Al₄Si₅O₁₈通道型间隙和Mg²⁺格位^[41];(g)添加不同含量NaCl的α-Mg₂Al₄Si₅O₁₈:Eu²⁺的发光光谱(λ_{ex}=365 nm),以及(h)Eu²⁺在通道中和替换Mg²⁺的局域配位环境^[99];(i)Sr₂Si₂O₇:Eu²⁺的激发和发射光谱^[23];(j)对Sr₂Si₂O₇:1%Eu²⁺在4 K下的发光光谱进行高斯拟合,得到峰值为452 nm和504 nm的两个子峰^[23];(k)Sr₂Si₂O₇的晶体结构及Eu²⁺占据连续通道型间隙示意图^[23]

Fig.3 (a) The crystal structures of α-cristobalite and α-quartz, blue: Si, red: O. (b) PL excitation and emission spectra of Eu²⁺-doped α-cristobalite phosphor, and the inset shows the interstitial occupancy of Eu²⁺. (c) PL emission spectra of Eu²⁺-doped α-cristobalite with different co-doping concentrations of Al³⁺ (λ_{ex}=365 nm), the inset shows corresponding luminescent photographs. (d) PL excitation and emission spectra of Eu²⁺-doped α-quartz, and corresponding luminescent image. (e) PL excitation and emission spectra of α-Mg₂Al₄Si₅O₁₈:Eu²⁺. (f) The blue and red emission bands are attributed to Eu²⁺ occupying interstitial channel and substituting for Mg²⁺, respectively in α-Mg₂Al₄Si₅O₁₈. (g) PL emission spectra of α-Mg₂Al₄Si₅O₁₈:Eu²⁺ with different amount of NaCl (λ_{ex}=365 nm), and (h) the local coordination environment of Eu²⁺ activators. (i) PL excitation and emission spectra of Sr₂Si₂O₇:Eu²⁺ phosphor. (j) Gauss fitting of emission spectrum at 4 K of Sr₂Si₂O₇:1%Eu²⁺, deriving two sub-bands locating at 452 nm and 504 nm. (k) The crystal structure of Sr₂Si₂O₇ and the schematic for Eu²⁺ occupying in the interstitial channel

0.068);但是,由于固溶度十分有限,最佳掺杂摩尔分数仅为0.2%,发光强度为商用蓝粉BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺的40%。DFT计算表明Eu²⁺位于α-方石英晶格间隙,与邻近O原子为“伪共价键”作用。随后,西南交通大学游世海等对Eu²⁺掺杂α-方石英的发光性能进行了有效调控,通过少量Al³⁺对Si⁴⁺的不等价取代(SiO₂:Al³⁺,Eu²⁺)实现了蓝光发射峰的增

强和半峰宽展宽,如图3(c)所示^[37]。他们进一步将SiO₂:Al³⁺,Eu²⁺蓝粉与Lu₃Al₅O₁₂:Ce³⁺绿粉和(Ca,Sr)AlSiN₃:Eu²⁺红粉组合,构建了紫外激发的全光谱白光LED,显色指数达到了93。Lv等成功在α-石英晶型SiO₂中构筑了Eu²⁺间隙发光中心^[21]。由于间隙通道尺寸更小、晶体场作用更强,其发射峰红移至459 nm,半峰宽高达114 nm(图3(d)),可

完全覆盖蓝绿光区域,与单一红粉组合即可实现全光谱照明。除此之外,Zou等也报道了 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂的 SiO_2 间隙发光材料^[38-39]。

堇青石($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)具有 α 、 β 和 μ 三种晶型。其中,高温型 α - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 结晶于六方晶系(空间群 $P6/mcc$),沿 c 轴方向具有一维连续通道。早在1998年,Piriou等就报道了 Eu^{3+} 在 α - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 中同时占据通道间隙和 Mg^{2+} 格位,且高温热处理会诱导 Eu^{3+} 从通道向 Mg^{2+} 格位迁移^[100]。Thim等^[101]通过精细光谱和荧光寿命分析,进一步确认 Eu^{3+} 在 α - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 中的双重占位行为。2014年,Chen等^[40]首次在空气中合成了 α - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,在365 nm紫外光激发下呈宽带蓝光发射,发射峰为463 nm(图3(e)),最佳掺杂浓度为4%,并提出空气中 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的自还原源于不等价取代 Mg^{2+} 引起的电荷补偿机制。Stefańska等^[41]发现,在紫外光激发下($\lambda_{\text{ex}}=360$ nm),该材料呈典型的双波段发射,发射峰分别位于445 nm和615 nm(图3(f)),IQE可达到60%,并指出蓝光发射源自通道间隙占位的 Eu^{2+} ,红光发射则来自 Eu^{2+} 取代 Mg^{2+} 格位。Song等引入 N^{3-} 部分取代 O^{2-} ,合成了氮化的 α - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18-1.5y}\text{N}_y:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,有效调控基质的结构刚性和 Eu^{2+} 局域配位环境的晶体场强度,实现了发射峰红移和热稳定性提升^[102]。最近,邓文娇等^[99]通过 Cl^- 或 F^- 对 α - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 中 O^{2-} 的部分取代,诱导六元环结构开环,增加 Eu^{2+} 在间隙通道中的占位,从而实现了发光性能的调控(图3(g)~(h))。夏志国教授团队以 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 铝硅酸盐玻璃粉为前驱体,通过可控晶化制备了 α - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光玻璃和荧光陶瓷薄膜,实现了高效的红光发射($\lambda_{\text{em}}=620\sim 625$ nm),用于暖白光激光照明^[22,103-104]。结合DFT计算和EXAFS分析,他们提出红光发射源于 Eu^{2+} 占据六边形通道的间隙发光,而非取代 Mg^{2+} 。

此外,其他体系中的间隙发光性质也有陆续报道。Wang等^[23]合成了一例 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,在紫外激发下呈现宽带青光发射,发射峰为458 nm,半峰宽为115 nm,IQE为60.67%。低温光谱高斯拟合显示该发射由位于452 nm和504 nm的两个子峰组成,分别来源于 Eu^{2+} 占据沿 a 轴方向的一维通道中的间隙发光和取代 Sc^{3+} 格位的发光(图3(i)~(k))。Liu等^[105]合成了 Eu^{3+} 掺杂的沸石型金属有机框架(MOF)CPM-17-Zn,可用于水

溶液 Cd^{2+} 的检测;其中, Eu^{3+} 占据其通道位置。Yang等^[106]将 Eu^{2+} 掺杂到微孔沸石衍生物中,能够有效地孤立发光中心,从而增强发光性能。上述研究表明,具有连续通道间隙构型的无机基质是发展间隙发光材料的理想平台。

3.1.3 具有非通道构型间隙的无机基质

除了具有规则通道构型的间隙发光材料,研究者在多种具有非通道构型的不规则晶格间隙中也成功构筑了间隙发光中心,开发了如 α - $\text{SiAlON}:\text{RE}$ 、 $\text{AlN}:\text{Eu}^{2+}$ 等高性能间隙发光材料。

α - SiAlON 是 α - Si_3N_4 的同构体,是由 Al-O 和 Al-N 键部分取代 Si-N 键形成的一类固溶体,结晶于三方晶系($P3_1$ 空间群),其化学通式为 $M_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$,表示 $m+n$ 个 Si-N 键被 m 个 Al-N 和 n 个 Al-O 键取代。其中,金属离子 M 用于补偿因取代引起的电荷失衡,以稳定晶体结构, $x=m/p$ (p 为金属离子的价态,通常为+1、+2或+3)^[107-108]。金属离子占据 α - SiAlON 单胞中的两个间隙,因此 x 最大值为2,常见的金属离子包括 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Y^{3+} 和镧系离子(Ln)。图4(a)是 $\text{Ca-}\alpha$ - SiAlON 的晶体结构示意图,这里化学组成为 $\text{Ca}_{0.67}\text{Si}_{10}\text{Al}_2\text{N}_{15.3}\text{O}_{0.7}$,由 $(\text{Si/Al})(\text{N/O})_4$ 四面体共顶连接组成, Ca^{2+} 占据封闭的晶格间隙,与7个 N/O 原子配位,晶体学坐标为 $(1/3, 2/3, 3/8)$ 和 $(1/3, 2/3, 7/8)$ ^[109]。2002年,Krevel和解荣军教授等分别报道了 Eu^{2+} 、 Tb^{3+} 等稀土离子掺杂 α - SiAlON 的发光行为^[49,110],由此开启了稀土掺杂 α - SiAlON 荧光粉的研究。由于 $\text{Ca-}\alpha$ - SiAlON 可容纳较高浓度的稀土离子,且结构稳定,不易发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变,因而备受关注^[111-113]。Xie等系统研究了 Eu^{2+} 掺杂 $\text{Ca-}\alpha$ - SiAlON 荧光粉的发光性能^[44-45, 48-49, 114-115]。如图4(b)所示^[44], $\text{Ca-}\alpha$ - $\text{SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 可以被紫外光和蓝光有效激发,发射宽带黄光($\lambda_{\text{em}}=590$ nm),从而在白光LED器件中具有广阔应用前景。而且,通过改变组成中的 m 和 n 值或引入 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Y^{3+} 等其他金属离子部分取代 Ca^{2+} ,可对其发射波长有效调控^[46, 116-117]。特别地, $\text{Li-}\alpha$ - $\text{SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 的发射波长约为575 nm,比 Ca 体系蓝移15 nm左右,与蓝光LED组合能够实现更高效的白光器件^[115]。Liu等系统研究了 $\text{Ca-}\alpha$ - $\text{SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 温度依赖的发光性能^[45],在250 °C下仍能保持约80%的室温发光强度,热稳定性性能优于 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 。此外, Ce^{3+} 、 Yb^{2+} 掺杂的 α - SiAlON 的发光性质也得到了系统研

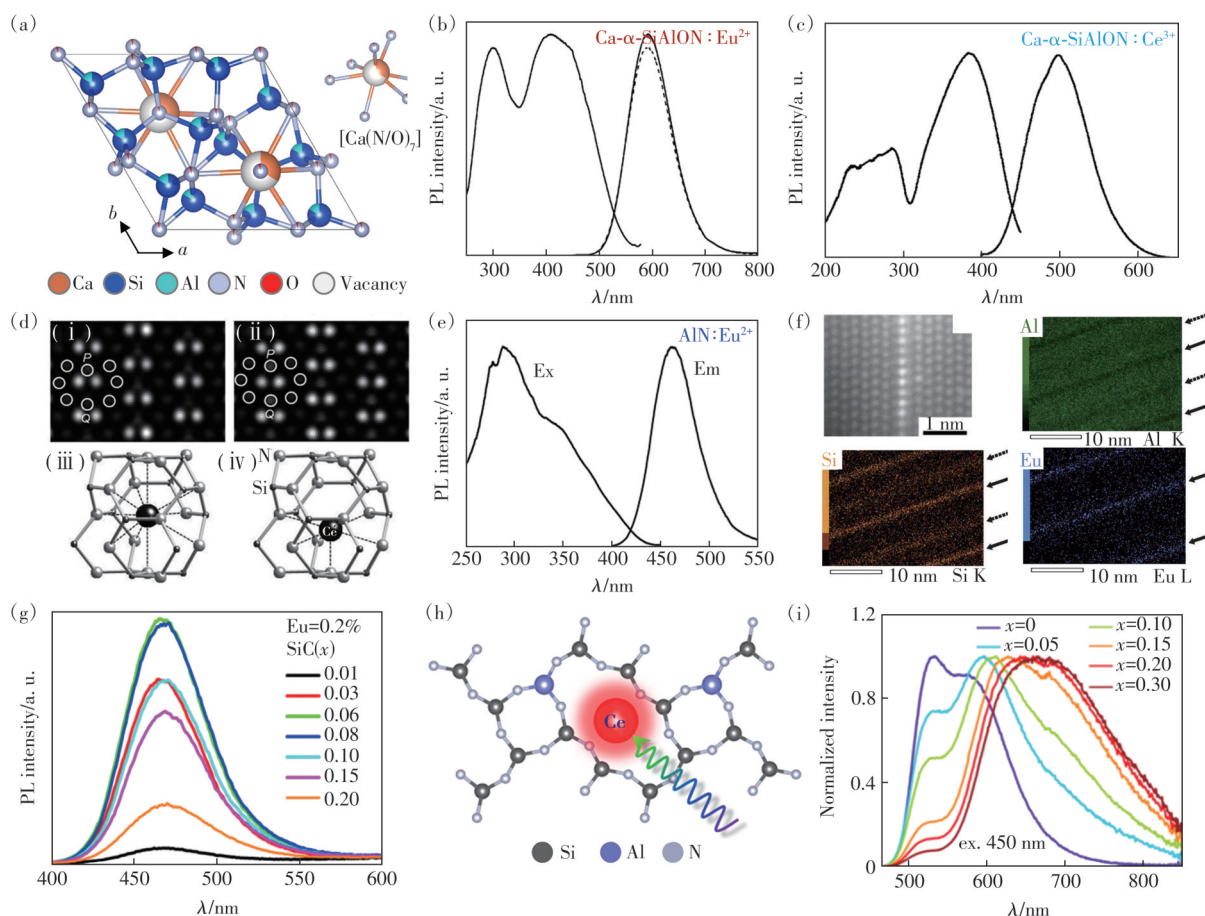


图 4 (a)Ca- α -SiAlON 的晶体结构示意图;(b)Ca- α -SiAlON:Eu²⁺的激发和发射光谱^[44];(c)Ca- α -SiAlON:Ce³⁺的激发和发射光谱^[47];(d)Ce³⁺在 Ca- α -SiAlON:Ce³⁺中的晶体学位置^[119];(e)AlN:Eu²⁺的激发和发射光谱^[53];(f)Eu、Si 共掺杂 AlN 沿[110]方向的高分辨 STEM 照片以及 Si、Al 和 Eu 的元素分布图^[54];(g)(AlN)_{1-x}(SiC)_x:Eu²⁺在紫外激发下的发射光谱^[57];(h)Ce³⁺在 La₃Si₆N₁₁:Al³⁺, Ce³⁺中占据 $c \sim 1/2$ 的 [Si₈N₈] 晶格间隙示意图^[26];(i)450 nm 激发下, La₃Si₆N₁₁:xAl³⁺, Ce³⁺($x=0 \sim 0.30$)的发射光谱^[26]

Fig.4 (a)The crystal structure of Ca- α -SiAlON. (b)PL excitation and emission spectra of Ca- α -SiAlON:Eu²⁺. (c)PL excitation and emission spectra of Ca- α -SiAlON:Ce³⁺. (d)The crystallographic site of Ce³⁺ ion in Ca- α -SiAlON:Ce³⁺. (e)PL excitation and emission spectra of AlN:Eu²⁺. (f)High-resolution STEM image of Eu, Si co-doped AlN in the [110] direction and EDS mappings for Si, Al, and Eu. (g)PL emission spectra of (AlN)_{1-x}(SiC)_x:Eu²⁺ under UV light excitation. (h)Schematic diagram of the occupy of Ce³⁺ in [Si₈N₈] void at $c \sim 1/2$ in La₃Si₆N₁₁:Al³⁺, Ce³⁺. (i)PL emission spectra of La₃Si₆N₁₁:xAl³⁺, Ce³⁺ ($x=0 \sim 0.30$) under 450 nm excitation

究^[47, 51, 118]。图 4(c)为 Ca- α -SiAlON:Ce³⁺的激发和发射光谱^[47],在 385 nm 激发下呈现宽带蓝绿光发射,发射峰为 500 nm,而且改变 Ce³⁺浓度,可以实现发射峰在 485~503 nm 范围内调控;其激发光谱包含 285 nm 和 385 nm 两个宽带,适用于紫外 LED 激发。由于 α -SiAlON 中的间隙直径可以达到 0.146 nm,因此普遍认为稀土离子是进入间隙形成了发光中心,但其精确的晶体学坐标并未确定。2011 年, Xu 等利用原子分辨的 STEM 详细研究了 Ce³⁺在 α -SiAlON 中的占位情况,如图 4(d)所示^[119]。结果显示, Ce³⁺确实占位 α -SiAlON 的晶格间隙,但比其他金属离子更靠近间隙的中心位置(1/3, 2/3,

1/4),这可能是 Ce³⁺半径更大导致的;其配位数可以达到 9~11,大于通常所认为的 7。Kshetri 等报道了 Er³⁺掺杂的 α -SiAlON, Er³⁺既是间隙发光中心也作为电荷补偿剂稳定结构^[52]。在 793 nm 和 980 nm 激发下, α -SiAlON:Er³⁺均可产生高效的上转换发光,发射峰位于 537, 558, 682 nm, 分别对应 Er³⁺的 ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}、⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 跃迁。

AlN 因其宽带隙(~6.2 eV)、高导热和优异稳定性,被视为 LED 和电致发光器件的理想基质之一。早期研究主要集中在稀土掺杂 AlN 薄膜的阴极射线发光,例如 AlN:Eu³⁺。2007 年, Hirosaki 等利用气压炉合成了 AlN:Eu²⁺荧光粉^[120],在阴极射

线激发下呈 461 nm 的带状蓝光发射,半峰宽为 55 nm, CIE 1931 色坐标为 (0.139, 0.106)。他们推测 $\text{AlN}:\text{Eu}^{2+}$ 的蓝光发射与 Eu^{2+} 的局域配位结构和 $\text{Eu}-\text{N}$ 键长有密切关系,但 Eu^{2+} 半径远大于 Al^{3+} 半径,其具体占位机制尚不明确。随后, Inoue 等系统优化了 $\text{AlN}:\text{Eu}^{2+}$ 的合成工艺和光致发光性能,发现共掺 Si 是实现 Eu^{2+} 在 AlN 晶格中有效固溶的关键^[53]。该材料的激发光谱覆盖 250~450 nm, 主峰位于 290 nm, 并在 350 nm 处有肩峰;在紫外激发下发射 465 nm 蓝光,半峰宽为 52 nm,外量子效率可达到 46% (图 4(e))。同时, $\text{AlN}:\text{Eu}^{2+}$ 展现出优异的热稳定性, 150 °C 时的发光强度仍可保持 90%, 可用于紫外激发型白光 LED 的蓝光成分。为了深入理解其发光机制, Takeda 等^[54]利用 X 射线近边吸收谱 (X-ray absorption near edge structure, XANES) 确认 Eu 在 AlN 中为 +2 价, 并通过 STEM 和 EDS 联用, 观察到 Eu^{2+} 并不取代 Al^{3+} 离子, 而是位于晶格层间, 与 12 个 N 原子配位, 最近邻 N 原子的键长为 0.315(8) nm, 形成了反常的 Eu 层作为发光中心 (图 4(f))。蓝光发射正是源自这种间隙占位 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁^[54, 121]。在此基础上, Shi 和 Wang 等进一步利用 SiC 与 AlN 固溶, 合成了 $(\text{AlN})_{1-x}(\text{SiC})_x:\text{Eu}^{2+}$ 蓝粉^[57-58]。随着 SiC 含量的增加, $\text{AlN}:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度先增后降, 在摩尔分数 6% 时达到最大值 (图 4(g)), 外量子效率可达到 61%; 热稳定性也显著提升, 在 200 °C 时的发光强度下降仅为 4%。进一步地, Liu 和 Wang 等分别合成 Ce^{3+} 和 Dy^{3+} 掺杂的 AlN 间隙发光材料, 获得了蓝光和单组分白光发射^[55-56]。

$\gamma\text{-AlON}$ 是 AlN 和 Al_2O_3 的二元固溶体, 具有尖晶石晶体结构, 由 $[\text{Al}(\text{O/N})_4]$ 四面体和 $[\text{Al}(\text{O/N})_6]$ 八面体共顶连接组成。与 AlN 类似, 由于稀土离子半径远大于 Al^{3+} 半径, 稀土掺杂的 $\gamma\text{-AlON}$ 发光材料也表现出间隙占位行为^[59-61, 122-123]。例如, 在 Eu^{2+} 和 Mg^{2+} 共掺的 $\gamma\text{-AlON}$ 蓝粉中, Eu^{2+} 同样形成类似的层状间隙结构^[123]。2018 年, Liang 等通过 Si—N 键取代 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 中的 Al—O 键, 合成了 $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{5-x}\text{N}_x\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim0.4$) 荧光粉^[62]。随着 x 增大, 在 400~500 nm 范围出现了一个新的发射峰, 通过结构精修、固态核磁等表征, 他们认为该蓝光发射来自 Eu^{2+} 进入 $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{5-x}\text{N}_x\text{Cl}_2$ 晶格间隙所形成的间隙发光中心。

值得注意的是, 尽管已成功合成多种间隙发

光材料, 但大多数间隙发光中心都属于“被动确认”。2020 年, You 等明确提出了“间隙格位工程”的发光材料设计思路, 旨在主动将激活剂离子引入晶格间隙, 以构筑间隙发光中心^[26]。他们在经典的 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉中引入 Al^{3+} 不等价取代 Si^{4+} , 在电荷补偿机制的驱动下, 促使 Ce^{3+} 进入 $c \sim 1/2$ 的 $[\text{Si}_8\text{N}_8]$ 间隙中, 形成非同寻常的红光发射中心 (Ce_{im}), 如图 4(h)~(i) 所示。在 450 nm 蓝光激发下, $\text{La}_3\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ ($x=0.05\sim0.30$) 出现额外的红光发射带 ($\lambda_{\text{em}}=600\sim665$ nm), CIE 1931 色坐标从 (0.428, 0.544) 红移至 (0.611, 0.383)。DFT 计算所得的 Ce_{im} 激发和发射能量与实验值高度吻合 (<0.1 eV)。该工作不仅展示了主动构筑间隙发光中心的设计思路, 而且提出了不等价取代引发的电荷补偿是驱动激活剂离子进入晶格间隙的有效手段。

3.2 其他激活剂离子掺杂的间隙发光材料

3.2.1 过渡金属离子掺杂的间隙发光材料

除稀土离子外, 过渡金属离子 (如 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Cr^{3+} 等) 也是无机荧光粉中非常重要的一类发光中心^[124]。近年来, 基于过渡金属离子掺杂的间隙发光材料也逐渐受到关注。重庆科技大学韩涛教授团队围绕 Mn^{4+} 进入 KHF_2 晶格间隙的发光性能开展了系列研究^[63, 125-126]。图 5(a) 是不同掺杂浓度 $\text{KHF}_2:\text{Mn}^{4+}$ 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=633$ nm), 在 240, 353, 456 nm 处存在 3 个激发带, 分别归属于 F^- 和 Mn^{4+} 之间的电荷迁移带以及 Mn^{4+} 的 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 和 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ 跃迁。在 456 nm 激发下, $\text{KHF}_2:\text{Mn}^{4+}$ 发出明亮的红光, 是 Mn^{4+} 典型的线状发射, 主峰位于 633.2 nm^[63]。随着 Mn^{4+} 浓度增加, 发光强度先增后减, 最佳掺杂浓度为 0.197% (图 5(b))。利用 DFT 计算了 Mn^{4+} 取代 K^+ 和占据两个晶格间隙 (IS1 和 IS2) 的形成能, 发现 Mn^{4+} 会优先占据 IS2 间隙 (图 5(c)), 与 XRD 结构精细的结果吻合。为了进一步提升 $\text{KHF}_2:\text{Mn}^{4+}$ 的发光性能, 他们将 Ti^{4+} 作为敏化剂, 实现了发光强度的明显提升^[125]。当 Ti^{4+} 的掺杂浓度为 0.8% 时, 其发光强度提升了 4.6 倍 (图 5(d)), IQE 和 EQE 可分别达到 81% 和 49%; 而且表现出更好的热稳定性能, 在 425 K 的发光强度保持率为 97.2%。利用 $\text{KHF}_2:\text{Mn}^{4+}$ 良好的水溶性, 他们还将其作为 Mn 源合成了 $\text{K}_2(\text{H})\text{-TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉, 不仅具有较高的 IQE (68%), 而且在水中浸泡 3 h 仍能保持 92% 的发光强度, 表

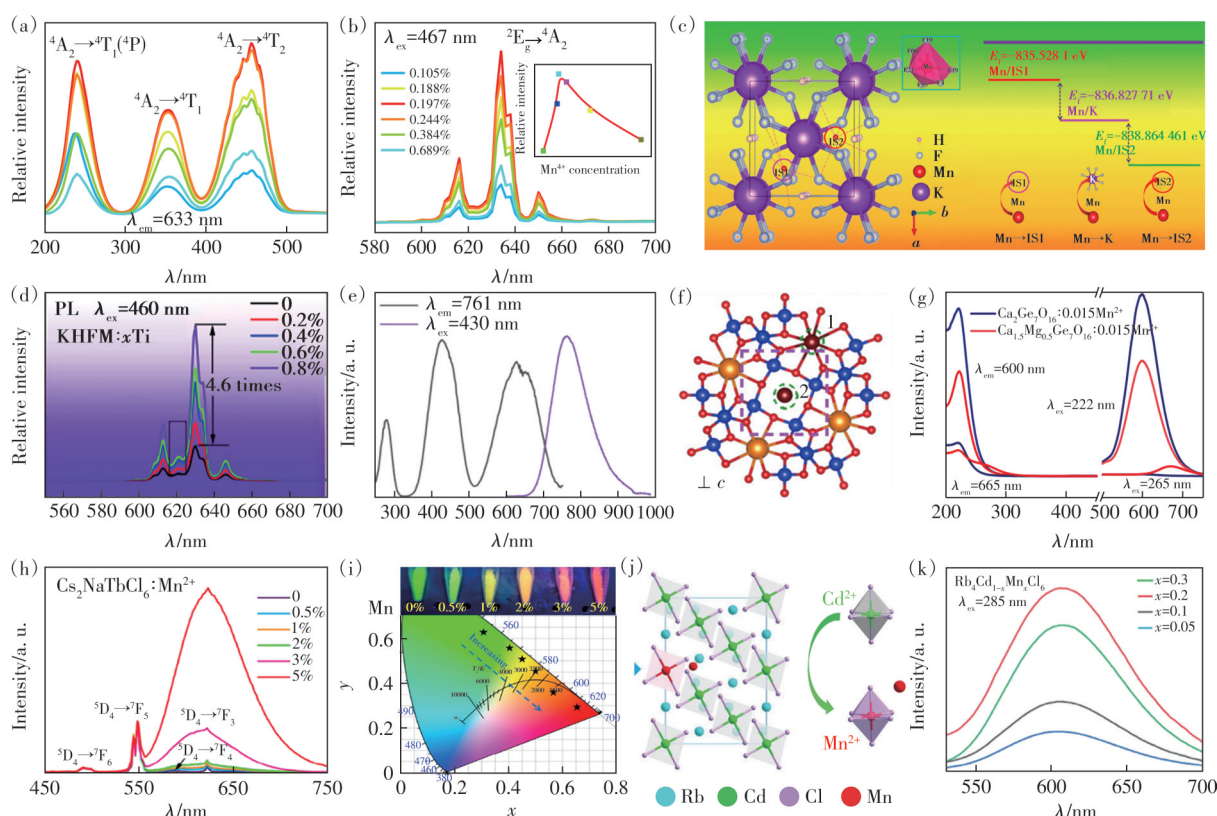


图5 (a)~(b) $\text{KHF}_2:\text{Mn}^{4+}$ 的激发和发射光谱; (b) 中的插图是发光强度随 Mn^{4+} 浓度的变化^[63]; (c) Mn^{4+} 占据 KHF_2 中两个不同间隙位置 (IS1 和 IS2) 和取代 K^+ 所需要的形成能^[63]; (d) 不同浓度 Ti^{4+} 共掺杂 $\text{KHF}_2:\text{Mn}^{4+}$ 的发光光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=460\text{ nm}$)^[125]; (e) $\text{NaHF}_2:\text{Cr}^{3+}$ 的激发 ($\lambda_{\text{em}}=761\text{ nm}$) 和发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=430\text{ nm}$)^[64]; (f) 在 $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ge}_7\text{O}_{16}:\text{Mn}^{2+}$ 中, Mn^{2+} 取代 Ca^{2+} 和占据八元环晶格间隙的示意图^[65]; (g) $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}:\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ge}_7\text{O}_{16}:\text{Mn}^{2+}$ 的激发和发射光谱^[65]; (h) 在 278 nm 激发下, 不同投料浓度 $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ 的发射光谱和 (i) 相应的 CIE 1931 色坐标及发光照片^[67]; (j) 在 $\text{Rb}_4\text{CdCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ 中, Mn^{2+} 取代 Cd^{2+} 和进入晶格间隙的晶体结构示意图^[66]; (k) 不同掺杂浓度的 $\text{Rb}_4\text{CdCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ 的发光光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=285\text{ nm}$)^[66]

Fig.5 (a)~(b) PL excitation and emission spectra of $\text{KHF}_2:\text{Mn}^{4+}$, and the inset in (b) shows the correlation between emission intensity and Mn^{4+} concentration. (c) The formation energies for Mn^{4+} occupying two different interstitial sites (IS1 and IS2) or substituting for K^+ . (d) PL emission spectra of Ti^{4+} co-doped $\text{KHF}_2:\text{Mn}^{4+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=460\text{ nm}$). (e) PL excitation ($\lambda_{\text{em}}=761\text{ nm}$) and emission ($\lambda_{\text{ex}}=430\text{ nm}$) spectra of $\text{NaHF}_2:\text{Cr}^{3+}$. (f) The schematic for Mn^{2+} substituting for Ca^{2+} or occupying the 8-membered ring interstitial site in $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ge}_7\text{O}_{16}:\text{Mn}^{2+}$. (g) PL excitation and emission spectra of $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}:\text{Mn}^{2+}$ and $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ge}_7\text{O}_{16}:\text{Mn}^{2+}$. (h) PL emission spectra of $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ with different Mn^{2+} -feeding concentrations under 278 nm excitation, and (i) corresponding CIE 1931 chromaticity coordinates and luminescent photographs. (j) The schematic for Mn^{2+} substituting for Cd^{2+} and entering lattice interstitial site in $\text{Rb}_4\text{CdCl}_6:\text{Mn}^{2+}$. (k) PL emission spectra of $\text{Rb}_4\text{CdCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ with different doping concentrations

现出优异的耐水性。华南理工大学张勤远和宋恩海教授等则将 Cr^{3+} 引入到了 NaHF_2 基质的晶格间隙中^[64], 合成了一例高效近红外发射的间隙发光材料 (图 5(e))。 $\text{NaHF}_2:\text{Cr}^{3+}$ 在 430 nm 蓝光激发下的发射峰位于 761 nm, 半峰宽为 112 nm, IQE 和 EQE 可以分别达到 72.2% 和 29.6%。基于该材料制备的 pc-LED 器件的红外输出功率在 300 mA 驱动下可达到 426.74 mW。DFT 计算和结构分析表明, Cr^{3+} 进入晶格间隙后形成 $[\text{CrF}_6]$ 八面体, 具有低的局域对称性, 从而部分解禁宇称禁阻跃迁, 实

现了高的跃迁概率。2024 年, 王笑军教授等报道了 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ge}_7\text{O}_{16}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉^[65], 尤其值得注意的是, Mn^{2+} 不仅能够取代 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, 还能进入八元环晶格间隙中 (图 5(f)), 同时形成标准和间隙占位两类发光中心。在 222 nm 和 265 nm 紫外激发下, 材料的发射峰分别为 600 nm 和 665 nm, 呈现多模态发光特性 (图 5(g)), 在光学防伪等领域具有应用潜力。

在金属卤化物钙钛矿中, 离子掺杂也是调控发光性能的重要手段, 其中金属离子进入卤化物

钙钛矿晶格间隙也有报道^[66-67, 127-129]。2022年,曾若生教授等进行了 Mn^{2+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ 双金属卤化物钙钛矿的研究^[67]。他们发现,当 Mn^{2+} 的投料浓度小于1%时, Mn^{2+} 倾向进入 $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ 的晶格间隙;当大于1%时,则开始取代 Na^+ 的晶体格位,形成两种占位共存。 Mn^{2+} 掺杂会引起 Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$)向 Mn^{2+} ($^4\text{T}_1$)的高效能量转移,呈现出 Tb^{3+} 绿光($\lambda_{\text{em}}=548\text{ nm}$, $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_{J=6,5,4,3}$)和 Mn^{2+} 红光($\lambda_{\text{em}}=622\text{ nm}$, $^4\text{T}_1\rightarrow^6\text{A}_1$)的双波段发射特性(图5(h)~(i))。通过调节 Mn^{2+} 浓度(摩尔分数0~5%), $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ 可以实现发光颜色从绿到黄再到红的连续变化;当 Mn^{2+} 的投料浓度为3%时,其量子效率最高(52.6%)。随后,邹炳锁教授等在零维的 Rb_4CdCl_6 钙钛矿中进行了 Mn^{2+} 掺杂^[66]。XRD结构分析和DFT计算表明, Mn^{2+} 不仅会取代 Cd^{2+} ,还会进入 Rb_4CdCl_6 的晶格间隙(图5(j))。在285 nm紫外光激发下, $\text{Rb}_4\text{CdCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ 呈现明亮的橘红色发光,发射峰为608 nm, CIE 1931色坐标为(0.568 2, 0.325 4),量子效率为88.96%(图5(k))。最近, Hu等发现,将少量的 Mn^{3+} (0.18%)引入 FAPbBr_3 (FA为甲脒)纳米晶的晶格间隙,能够有效提升其光稳定性^[128]。

3.2.2 其他金属离子掺杂的间隙发光材料

目前报道的其他金属离子掺杂的间隙发光材料主要集中在不同价态的Bi。2017年,彭明营教授等在 ZnWO_4 晶体中进行 Bi^{3+} 掺杂,发现可以形成 Bi_{Zn} 、 Bi_{W} 和间隙Bi等多种缺陷态,最后获得覆盖400~800 nm的可见-近红外宽带发射^[130]。同年, Vtyurina等报道了 Bi^+ 掺杂 TlCdCl_3 和 TlCdI_3 的发光性质^[69]。在不同波长激发下($\lambda_{\text{ex}}=405\sim 808\text{ nm}$), $\text{TlCdCl}_3:\text{Bi}^+$ 呈现出1 025 nm和1 253 nm两个带状发射峰,分别归属于 Bi^+ 取代 Tl^+ 和 Bi^+ 占据晶格间隙的发光; $\text{TlCdI}_3:\text{Bi}^+$ 仅有一个发射峰,位于1 175 nm处,源自 Bi^+ 进入晶格间隙形成的间隙发光中心。2019年, Zhang等通过第一性原理计算了 Bi^0 掺杂 SiO_2 光纤的电子和发光特性,预测 Bi^0 会进入六元环晶格间隙形成发光中心,通过 $^2\text{D}_{3/2}(1)\rightarrow^4\text{S}_{3/2}$ 跃迁产生约1 265 nm的近红外发光^[131]。

3.3 间隙发光材料的应用

与具有标准发光中心的无机荧光粉一样,间隙发光材料也主要应用于固态照明与显示、荧光温度传感、光学防伪等领域。尤其值得关注的是,由于晶格间隙独特的局域配位环境(如高对称性

或高畸变),间隙发光材料有时可呈现有趣的发光性能,从而在特定应用场景展现出明显优势。例如,在 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Al}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ 中, Ce^{3+} 占据的 $[\text{Si}_8\text{N}_8]$ 晶格间隙空间很小,表现出强晶体场作用,增大 Ce^{3+} 的5d能级劈裂,从而获得了短荧光寿命的红光发射,为大功率激光照明与显示提供了理想的红光组分^[26]。

图6(a)是 $\text{Li}-\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 黄粉与 InGaN 蓝光芯片($\lambda_{\text{em}}=450\text{ nm}$)组合制备的pc-LED在20 mA电流驱动下的发光光谱及相应的CIE 1931色坐标^[46]。通过调节 $\text{Li}-\alpha\text{-SiAlON}$ 基质Al/Si和N/O比以及 Eu^{2+} 掺杂浓度,可以实现发射波长在563~586 nm内大范围调控,获得不同色温的白光光源(3 000~5 200 K)。在液晶显示背光中,绿光间隙发光材料 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 作为经典组分,与蓝光LED和红光 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 组合可以实现高亮度、宽色域的白光背光源,色域覆盖达101.2% NTSC,流明效率为93.91 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$,如图6(b)~(c)所示^[77]。Chen等利用蓝光LD激发 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光玻璃薄膜,制备了高亮度绿光光源(1 260 $\text{lm}\cdot\text{mm}^{-2}$),初步演示了其在水下无线光通讯中的应用^[89]。Li等通过球磨和酸洗两步工艺将 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 的粒径减小到了 $d_{50}=3.13\text{ }\mu\text{m}$,但其IQE仍可达到79%,而且具有优秀的长期稳定性^[87]。与 $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 红粉组合制备的mini-LED背光源亮度可达到300 000 nits,稳定工作时间超过2 000 h(图6(d))。在激光照明与显示领域,短荧光寿命的红色发光材料是获得高亮度激光暖白光和全彩激光显示的关键。You等开发的 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Al}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ 红色荧光粉,荧光寿命仅为43 ns,可适用于高功率密度LD激发。与 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ 黄粉组合,能够有效补充激光白光的红光成分,将显色指数提升至78,相关色温降低到3 321 K,实现了暖白光激光照明(图6(e)~(f))^[26]。夏志国教授等^[103]将红色间隙发光材料 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ 烧结成荧光陶瓷,可承受21 $\text{W}\cdot\text{mm}^{-2}$ 的蓝光激光辐照,光出射度达209 $\text{lm}\cdot\text{mm}^{-2}$ 。在荧光温度传感领域, Kshetri等^[52]制备的 $\alpha\text{-SiAlON}:\text{Er}^{3+}$ 荧光陶瓷在298~1 373 K宽温区内能保持高效的上转换发光($\lambda_{\text{ex}}=793\text{ nm}$ 和980 nm),如图6(g)所示。利用537 nm和558 nm发射峰的强度比可以实现超高温区温度传感,在1 273 K时绝对灵敏度仍可达到约 $1.0\times 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ (图6(h)~(i))。在近红外光源领域,张勤远教授等利

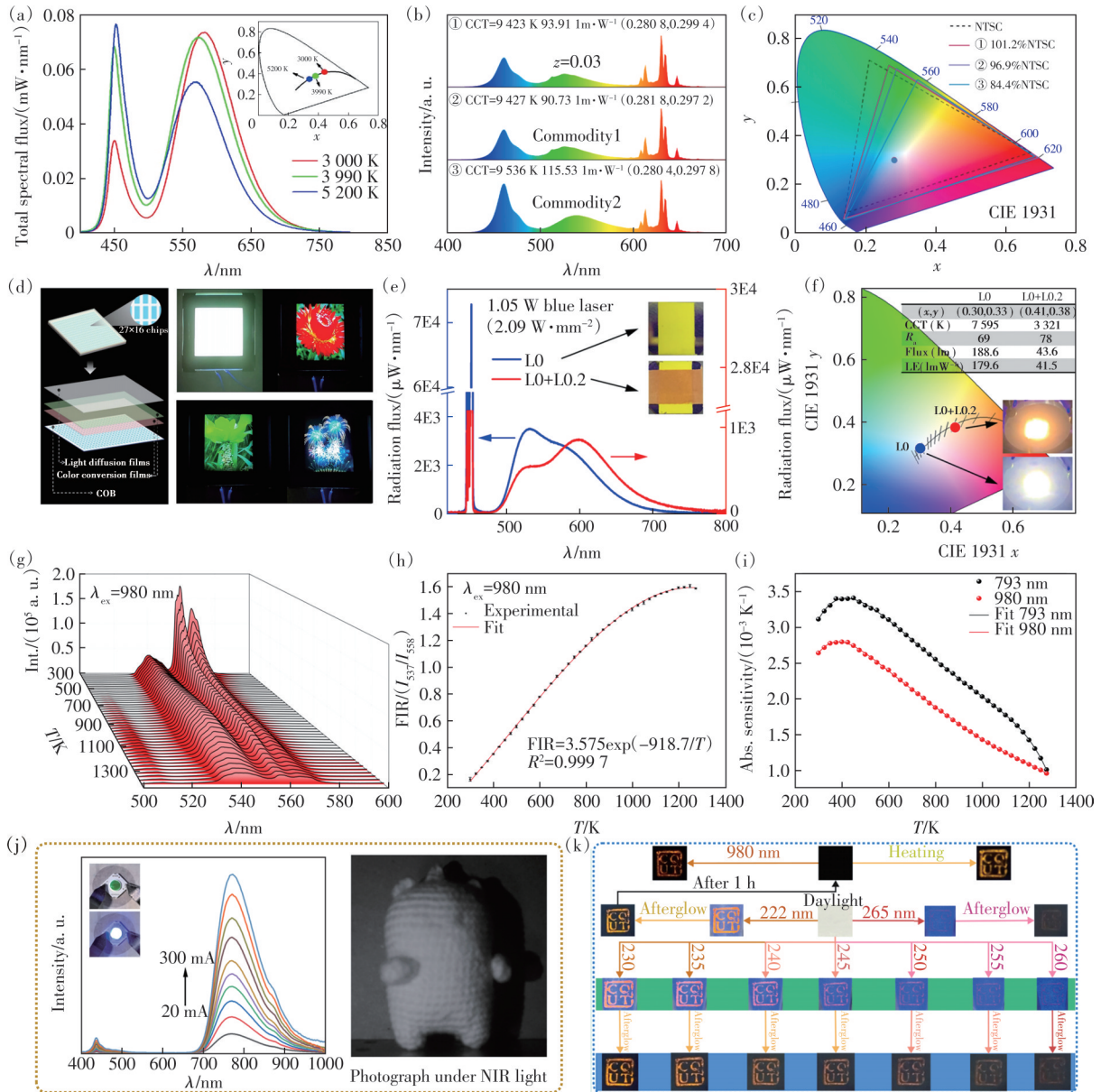


图 6 (a) 不同波长 Li- α -SiAlON:Eu²⁺ 荧光粉制备的白光 LED 器件的发射光谱, 插图为相应的 CIE 1931 色坐标^[46]; (b) 不同波长 β -SiAlON:Eu²⁺ 绿粉与 K₂SiF₆:Mn⁴⁺ 红粉制备的 3 个白光 LED 器件的发射光谱及 (c) 所覆盖的色域面积^[77]; (d) mini-LED 背光源示意图及其被点亮和用于显示的照片^[87]; (e) 蓝光 LD 激发两种荧光玻璃薄膜 (L0: La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺, L0+L0.2: La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺+La₃Si₆N₁₁:0.2Al³⁺, Ce³⁺) 的发光光谱, 及其 (f) CIE 1931 色坐标和被点亮的照片^[26]; (g) 在 980 nm 激发下, α -SiAlON:Er³⁺ 陶瓷的变温光谱及 (h) 537 nm 和 558 nm 发射峰强度比与温度的关系^[52]; (i) 分别在 793 nm 和 980 nm 激发下, α -SiAlON:Er³⁺ 的绝对灵敏度随温度的变化^[52]; (j) 近红外 pc-LED 的驱动电流依赖性发射光谱, 插图是 LED 器件, 以及玩偶在 pc-LED 近红外光照射下的照片^[64]; (k) 利用 Ca₁₅Mg_{0.5}Ge₇O₁₆:0.02Mn²⁺ 荧光粉制备的 CQUT 字样标签, 具有多模态动态加密功能^[65]

Fig.6 (a) Emission spectra of white LEDs using phosphors with different emission wavelengths, the inset shows corresponding CIE 1931 chromaticity coordinates. (b) PL spectra of 3 white LEDs fabricated with green-emitting phosphors β -SiAlON:Eu²⁺ with different emission wavelengths and red-emitting phosphor K₂SiF₆:Mn⁴⁺, and (c) their coverage area in CIE 1931 color space. (d) The schematic diagram of mini-LED backlights, and photographs of as-designed mini-LED backlight and display demos. (e) EL spectra of two phosphor-in-glass film color converters (L0: La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺, L0+L0.2: La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺+La₃Si₆N₁₁:0.2Al³⁺, Ce³⁺) driven by blue LD, and (f) corresponding CIE 1931 chromaticity coordinates and luminescent images. (g) Temperature-dependent emission spectra of α -SiAlON:Er³⁺ ceramic under 980 nm excitation, and (h) the ratio of 537 nm and 558 nm emission intensities as a function of temperature in (g). (i) The absolute sensitivity *versus* temperature plots of α -SiAlON:Er³⁺ under 793 nm and 980 nm excitations. (j) Driven current-dependent emission spectra of the NIR pc-LED, the insets are photographs of LED devices, and the photograph of a toy under pc-LED NIR light irradiation. (k) CQUT multimode dynamic security label using Ca₁₅Mg_{0.5}Ge₇O₁₆:0.02Mn²⁺ phosphor

用 $\text{NaHF}_2\text{:Cr}^{3+}$ 间隙发光材料与蓝光 InGaN 芯片结合,成功制备了近红外 pc-LED 器件^[64]。在 300 mA 驱动下,其输出功率为 426.74 mW,电光转换效率可达 9.04%,在夜视照明和红外光学成像等方面展现出了良好的应用前景(图 6(j))。Fang 等^[65]利用 $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ge}_7\text{O}_{16}\text{-Mn}^{2+}$ 中标准发光中心和间隙发光中心的多模态发射特性,成功实现了光学防伪应用(图 6(k))。综上,间隙发光材料的应用从常规的 LED 照明与显示,逐步拓展到激光照明、高温传感、近红外光源及光学信息存储等新兴领域,展现出广阔的应用前景。

4 间隙发光中心构筑与表征

在间隙发光材料的研究中,如何筛选合适的基质并实现高效、可控的间隙发光中心构筑是设计合成间隙发光材料的前提;而准确确认激活剂离子的间隙占位、解析其局域配位环境,则是理解间隙发光机理、建立“组成-结构-发光性能”构效关系,进而指导间隙发光材料设计和性能优化的关键。

4.1 间隙发光中心构筑

事实上,目前大多数间隙发光中心的构筑仍属于“事后确认”,即在观察到新颖的发光现象后,再结合研究经验、结构表征、光谱分析与理论计算等手段,反推出激活剂离子的间隙占位。因此,现有间隙发光材料大多仍沿用标准发光中心的构筑思路进行设计合成。例如,在合成 $\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ 时,考虑的是 Eu 取代 Si/Al,却在后续的高分辨 STEM 观察中发现 Eu^{2+} 实际位于沿 c 轴方向的六边形通道中。该类具有连续通道间隙构型的晶体结构也为后续间隙发光中心的主动构筑提供了重要启示。例如,结晶于六方晶系的纤锌矿结构化合物往往具有一维连续的晶格通道,是设计间隙发光中心非常有潜力的位点。当然,这类通道的尺寸大小也是影响激活剂离子能否成功进入的关键因素。解荣军教授等提出了通过不等价取代的电荷补偿机制来诱导激活剂离子进入晶格间隙^[26]。他们在 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{:Ce}^{3+}$ 中利用 Al^{3+} 不等价取代 Si^{4+} ,在电荷补偿的驱动下成功地将 Ce^{3+} 引入了 $c\sim 1/2$ 的 $[\text{Si}_8\text{N}_8]$ 间隙,形成了红光发射中心。然而,在什么样的晶体结构中进行不等价取代,用什么样的金属离子进行不等价取代,直接影响间隙发光中心构筑的成功与否。例如,同样在 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{:Ce}^{3+}$ 中,采用 Ca^{2+} 取代 La^{3+} ,会导致 Ca^{2+} 进入晶格间隙

以平衡电荷^[132];而在 $\text{LaSi}_3\text{N}_5\text{:Ce}^{3+}$ 中尝试 Al^{3+} 取代 Si^{4+} ,则因晶格间隙过小而无法实现 Ce^{3+} 的间隙占位^[133]。为此,他们进一步提出了“平均原子占据体积”的概念,定义为单个晶胞体积除以单胞内原子个数。可以计算出 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 的平均原子占据体积为 0.01282 nm^3 ,而 LaSi_3N_5 的仅为 0.00775 nm^3 ,说明晶体结构致密的无机基质难以容纳间隙发光离子。该参数可为间隙发光基质的初步筛选提供量化依据。总而言之,如何实现高效、可控的间隙发光中心构筑,仍是当前设计合成间隙发光材料面临的重要挑战。

4.2 间隙发光中心表征

精准确认激活剂离子的间隙占位是间隙发光材料与标准发光材料的显著区别,也是揭示间隙发光机理、调控间隙发光性能的关键。2022 年,姬海鹏博士系统综述了荧光粉中激活剂离子掺杂格位的分析手段,包括光谱学方法、结构分析法和计算光谱学方法三大类,均可用于间隙发光材料中激活剂离子的占位分析^[134]。本节聚焦间隙发光中心的确认与局域配位环境解析,总结了 X 射线衍射、高分辨电镜、谱学分析和理论计算在间隙发光中心表征中的应用。

4.2.1 X 射线衍射分析

分析 XRD 谱图的变化是初步判断掺杂离子取代占位还是间隙占位的有效手段。例如,在 Mn^{2+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{PbI}_2\text{Cl}_2$ 中,由于 Mn^{2+} 的离子半径小于 Pb^{2+} 的离子半径,如果 Mn^{2+} 取代 Pb^{2+} ,将导致晶格整体收缩,即特征衍射峰向高角度偏移;然而,随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的增大, $\text{Cs}_2\text{PbI}_2\text{Cl}_2\text{:Mn}^{2+}$ 的特征衍射峰一致地向低角度偏移(图 7(a)),表明发生了晶格膨胀,从而初步判断 Mn^{2+} 进入了 $\text{Cs}_2\text{PbI}_2\text{Cl}_2$ 晶格间隙^[129]。Chen 等在研究 Mn^{2+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ 时发现,随着 Mn^{2+} 投料浓度增加,其特征衍射峰先向低角度偏移,后略微向高角度移动(图 7(b)),说明晶胞体积先增后减;从而推断 Mn^{2+} 在低浓度时优先占据晶格间隙,高浓度时开始取代 Na^+ 或 Tb^{3+} 格位^[67]。随后,他们通过形成能计算和结构精修进一步支持了该推断。类似地,在 Mn^{4+} 掺杂 $\text{KHF}_2\text{:Mg}^{2+}$ 共掺 $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}\text{:Zn}^{2+}$ 和 Sb^{3+} 掺杂 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ (PEA 为苯乙胺)等体系中,均利用 XRD 衍射峰位移初步判断了掺杂离子的间隙占位行为^[63, 127, 135]。

单晶 XRD 可以直接解析晶体结构,获得精准

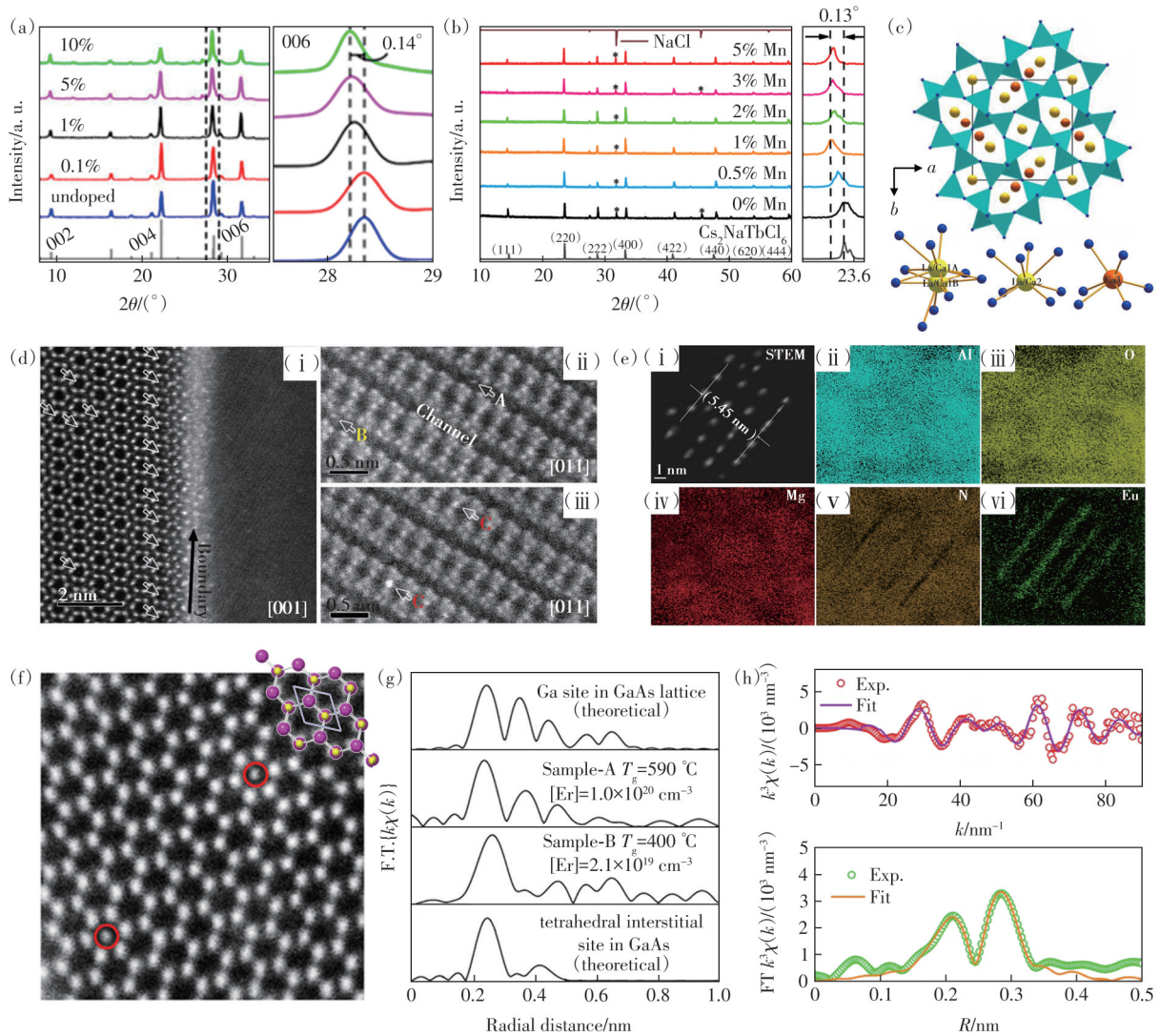


图 7 (a) $\text{Cs}_2\text{PbI}_2\text{Cl}_2:x\text{Mn}^{2+}$ 的 XRD 谱图^[129]; (b) $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6:x\text{Mn}^{2+}$ 的 XRD 谱图^[67]; (c) $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_{1.5x}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ ($x \sim 0.77$) 的晶体结构示意图及 Ca^{2+} 的 3 种配位情况^[132]; (d) $\beta\text{-SiAlON}:\text{Ce}^{3+}$ 的高分辨 STEM 照片^[98]; (e) $\text{AlON}:\text{Eu}^{2+}$ 的高分辨 STEM 照片及 Al、Mg、O、N 和 Eu 的元素分布图^[123]; (f) Cu^+ 在纤锌矿结构 CdS 纳米晶晶格间隙的 STEM 照片^[68]; (g) Er 掺杂 GaAs 的傅里叶变换 Er L_{III} 边 EXAFS $k\chi(k)$ 谱图以及理论模拟的 Er 在 Ga 位和间隙位的 EXAFS 谱图^[136]; (h) $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ 中 k^3 权重的 Eu L_3 边 EXAFS 谱图及相应的傅里叶变换^[22]

Fig.7 (a) XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{PbI}_2\text{Cl}_2:x\text{Mn}^{2+}$. (b) XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6:x\text{Mn}^{2+}$. (c) Crystal structure of $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_{1.5x}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ ($x \sim 0.77$) and the coordination environment of three different Ca^{2+} sites. (d) High-resolution STEM image of $\beta\text{-SiAlON}:\text{Ce}^{3+}$. (e) High-resolution STEM image of $\text{AlON}:\text{Eu}^{2+}$ and corresponding EDS mappings for Al, Mg, O, N, and Eu. (f) High-resolution STEM image of interstitially Cu^+ doped wurtzite CdS nanocrystal. (g) Fourier transformation of Er L_{III} -edge EXAFS $k\chi(k)$ spectra for Er-doped GaAs and the theoretically calculated EXAFS spectra for Er on Ga site and tetrahedral interstitial site in GaAs lattice. (h) k^3 -weighted Eu L_3 edge EXAFS spectra and the corresponding Fourier transform in $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$

的原子占位信息。德国慕尼黑大学 Schnick 教授等在研究 Ca^{2+} 共掺 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ 时,通过收录和解析 $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_{1.5x}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ ($x \sim 0.77$) 的单晶 XRD 数据,发现 Ca^{2+} 不仅会部分取代 La^{3+} 的两个晶体格位,还会进入晶格间隙以保持电荷平衡(图 7(c))^[132]。然而,由于激活剂离子的掺杂浓度往往较低,单晶

XRD 难以有效获得其周期性占位信息。

4.2.2 高分辨电镜分析

高分辨 STEM 可在原子尺度提供元素的原子序数衬度成像,结合 EDS 元素分布图像,是目前确认间隙发光中心最直接的手段。例如, $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 中, Eu^{2+} 间隙占位的直接证据就是通过高分辨

STEM获得的^[20]。

中国科学院上海硅酸盐研究所许钊钊研究员等利用高分辨STEM系统研究了 Ce^{3+} 在 α -和 β -SiAlON中的占位行为^[97, 119, 137]。如图7(d)所示^[98],在 β -SiAlON: Ce^{3+} 中,他们不仅在沿 c 轴方向的六边形通道中观察到了亮点,而且在某些Si(Al)位置上观察到了亮点,表明Ce不仅会进入通道间隙形成间隙发光中心,还会取代Si(Al)的位点。其中,间隙位的 Ce^{3+} 有两类,其 c 轴坐标分别为0.5和0.75,是 β -SiAlON: Ce^{3+} 发光的来源;而取代位的Ce,价态为+4,不发光。Takeda和Yin等通过STEM-EDS联用研究了 Eu^{2+} 在AlN和AlON中的晶体学占位^[54, 121, 123]。图7(e)是AlON: Eu^{2+} 的高分辨STEM照片与Al、Mg、O、N和Eu的元素分布图^[123],显示 Eu^{2+} 在AlON基质中形成了特殊的层状结构,而非取代 Al^{3+} 。Yurdakul等也利用STEM技术对稀土掺杂SiAlON陶瓷在原子尺度进行了成像^[138]。在 β -SiAlON: Yb^{3+} 中,他们发现虽然 Yb^{3+} 也是进入晶格间隙,但与 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 占据六边形通道不同, Yb^{3+} 倾向于占据两个六边形通道之间的晶格间隙。Jia等对Cu⁺掺杂的纤锌矿结构CdS纳米晶进行高分辨STEM成像,可以清楚观察到Cu⁺位于其六边形通道中,如图7(f)所示^[68]。

与电子显微镜利用电子束与原子相互作用产生信号类似,卢瑟福背散射(Rutherford backscattering spectrometry, RBS)是通过测量高能离子(如 He^+)与原子碰撞后背散射能量分布发展起来的材料分析方法。其中,卢瑟福背散射/沟道(RBS/channeling)技术则聚焦“沟道效应”(指当高能离子束沿着晶体沟道运动时,其穿透材料的深度会大于其沿着晶体随机方向的深度)下离子和原子的大角度碰撞的几率大大减小而导致背散射产额很低来研究晶体结构完好性、掺杂原子的分布^[139-140],尤其是在半导体晶体、薄膜质量表征中广泛应用。例如,Alves等利用RBS/channeling技术研究了GaAs注入Er时的原子占位情况,发现当注入剂量大于 10^{14} cm^{-2} 时,Er不仅会发生取代占位还会进入晶格间隙^[141]。这些研究结果表明,RBS/channeling技术在间隙发光中心的占位分析中也具有相当潜力,可在后续表征中关注。

4.2.3 谱学分析

扩展X射线吸收谱技术是一种可用以分析发光中心配位结构的手段。通过测试激活剂离子离

吸收边30~50 eV直到近1 000 eV范围内的振荡,即扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)^[134],就可以获得其局域配位环境信息(如近邻配位原子种类、原子间距、配位数、无序度因子等),同时反演出其格位占据情况。Ogawa等分别在400 °C和590 °C下利用分子束外延生长了Er掺杂的GaAs薄膜^[136]。通过比对它们的实验和理论模拟Er L_{III} 边EXAFS谱图(图7(g)),成功获得了Er的占位信息:在低温下,Er占据GaAs晶格的四面体间隙格位;而在高温下(590 °C),Er会取代Ga位点。夏志国教授等利用Eu L_3 边的EXAFS谱图研究了 Eu^{2+} 在 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ 中的占位情况(图7(h))^[22]。结果显示,Eu第一配位层的配位数为 6.5 ± 1.6 ,Eu—O键长为 $(0.260 \pm 0.03) \text{ nm}$,与 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 沿 c 轴方向的通道直径约为0.56 nm和配位数为6高度相符,从而确认 Eu^{2+} 进入了通道间隙,形成了典型的间隙发光中心。这一结果与DFT计算一致,显示了EXAFS从实验上确认间隙发光中心的有效性和准确性。

电子顺磁共振(Electron paramagnetic resonance, EPR)对离子所处微环境也高度敏感,尤其适合 Mn^{2+} 为代表的过渡金属离子的局域配位环境研究。Liu等^[42]利用EPR系统研究了ZnS: Mn^{2+} 纳米晶中 Mn^{2+} 的占位行为,通过谱图中的 g 值和精细结构等信息发现, Mn^{2+} 不仅有取代占位,也会进入晶格间隙。此外,固态核磁共振波谱(Nuclear magnetic resonance, NMR)、精细光谱分析(如激发依赖的发射光谱、发射依赖的激发光谱、浓度依赖的激发/发射光谱、时间分辨光谱、低温光谱等)等谱学手段都可以直接或间接地提供激活剂离子间隙占位信息,与占据标准格位的发光中心分析类似,不再赘述。

4.2.4 理论计算

理论计算在间隙发光中心的确认、结构表征和发光机理研究中具有重要作用,常贯穿整个研究过程^[143-146]。例如,在高分辨STEM直接观察到 Eu^{2+} 在 β -SiAlON中间隙占位之前,Li等已经通过第一性原理对其间隙占位、晶体和电子结构和发光性质进行了计算^[94]。在计算激活离子占位时,一般是通过计算不同占据构型的形成能来进行格位占据判断;以及模拟激活离子不同格位占据时的跃迁能量(例如 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 的4f-5d)与荧光粉在低温下实测的激发和发射光谱进行对比,从而确定占据格位^[134]。

在研究 Mn^{2+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ 时, Chen 等构造了 6 种不同的占位构型(图 8(a)), 然后通过 DFT 计算了这些不同构型的形成能^[67]。结果显示, 当 Mn^{2+} 单独进入晶格间隙时形成能为 -1.72 eV , 而同时取代 Na^+ 格位和占据间隙格位时, 形成能最低, 为 -2.15 eV 。最终, 结合 XRD 结果, 推断低浓

度时, Mn^{2+} 进入间隙, 高浓度时间隙占位与取代占位共存。基于形成能计算初步判断激活剂离子的占位情况是无机荧光粉中的常用手段, 包括在多种间隙发光材料中都采用了形成能的判据, 例如 $\text{KHF}_2:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{NaHF}_2:\text{Cr}^{3+}$ 和 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Ce}^{3+}$ 等^[63-64, 98]。

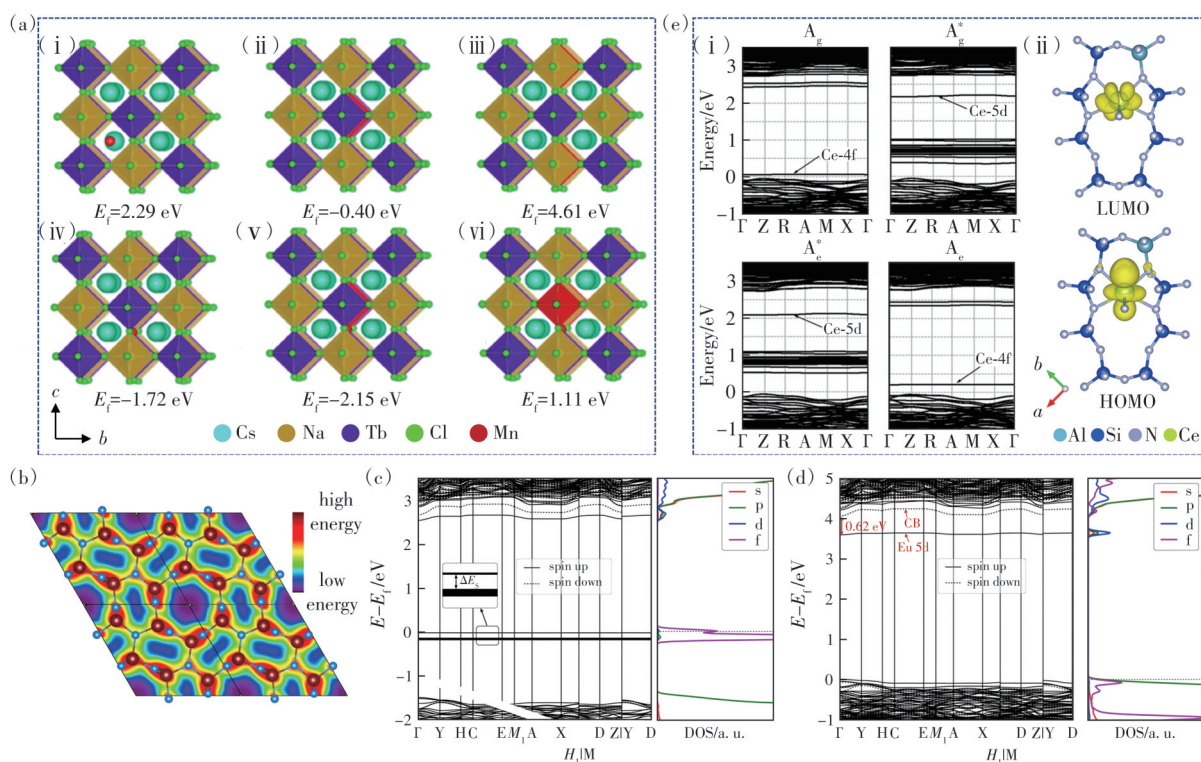


图 8 (a) Mn^{2+} 占据 $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ 不同晶体格位的形成能^[67]; (b) 基于 DFT 计算的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (001) 面的势能面^[90]; (c) $\beta\text{-SiAlON}:\text{yEu}^{2+}$ ($z=0.125, y=0.0417$) 的电子能带结构和态密度^[27]; (d) $\beta\text{-SiAlON}:\text{yEu}^{2+}$ ($z=0.125, y=0.0417$) 激发态的电子能带结构和态密度^[27]; (e) $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Al}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 中间隙发光中心 (Ce_{int}) 的电子能带结构及其在 A_e^* 态的 LUMO 和 HOMO 电荷密度分布^[26]

Fig.8 (a) Formation energies of Mn^{2+} occupying different crystallographic sites in $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$. (b) Potential energy surface of the (001) plane for $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ using DFT calculation. (c) Calculated band structure and projected DOS of $\beta\text{-SiAlON}:\text{yEu}^{2+}$ ($z=0.125, y=0.0417$). (d) Calculated excited-state band structure and projected DOS of $\beta\text{-SiAlON}:\text{yEu}^{2+}$ ($z=0.125, y=0.0417$). (e) Calculated electronic band structure of the interstitial luminescence center (Ce_{int}) in $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Al}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ and its charge densities of LUMO and HOMO at A_e^* case

在分析 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 中激活剂离子占位时, Brgoch 等首先通过 DFT 模拟了其原型 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (001) 晶面的势能分布, 如图 8(b) 所示^[90], 发现六边形通道间隙处势能最低, 为 Eu^{2+} 的优先占据点; 并进一步通过 EXAFS 谱图支持了这一计算结果。Wang 等从头构建了 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 晶体模型, 系统计算了其基态和激发态的电子能带结构^[27]。他们发现, 在基态时(图 8(c)), Eu^{2+} 的 4f 电子局域在 Fermi 能级附近, 但两条最高的 4f 能级之间的劈裂超过了 0.1 eV , 被认为是窄带发射稀

土掺杂发光材料的一个判据^[147]。在激发态电子能带结构中(图 8(d)), 显示激发态的 5d 能级与导带底的能量差达到了 0.62 eV , 与实验测得的热猝灭激活能相近(约 0.70 eV), 为解释其优异的热猝灭稳定性提供了理论支撑。

Jia 和 Xie 等在 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Al}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 的发光中心确认过程中同时进行了不同占位构型的形成能和电子能带结构计算^[26]。基于 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 的晶体结构特点和取代模型, 他们构建了 7 种发光中心并进行了形成能计算, 首先证明了形成 Ce^{3+} 间隙发光中心

的可能性;然后系统计算了 Ce^{3+} 间隙占位的基态和激发态电子能带结构(图8(e)),所得的激发和发射跃迁的能量与实验值相差小于0.1 eV,有力支持了 Ce^{3+} 间隙发光中心的占位模型。

需要强调的是,在间隙发光中心确认、局域配位环境表征和发光机理研究中,通常需要运用多种表征技术,同时与理论计算的结果相互印证,以形成全面、可靠的科学认识。

5 总结与展望

无机荧光粉在固态照明与显示、X射线成像、光学信息存储、荧光温度传感、机器视觉、压力传感等领域具有广泛的应用。随着新技术的不断发展和新兴应用场景的不断涌现,对荧光粉的发光性能提出了新的和更高的要求,持续推动着新型无机发光材料体系的开发。有别于现行的“晶体格位工程”,即激活剂离子部分取代金属阳离子占据标准的晶体格位;“间隙格位工程”旨在将激活剂离子引入无机基质的晶格间隙,构筑间隙发光中心,利用间隙格位独特的空间构型探索新颖的发光性质,从而为荧光粉的设计提供一个新的视角。尽管近年来成功合成了多种间隙发光材料,其中个别体系还实现了产业化,但该领域仍然处于非常初级的发展阶段。如何在合适的无机基质中实现间隙发光中心的可控构筑,如何调控间隙发光性能,揭示间隙构型与发光性质之间的有效关系,仍是当前面临的核心挑战。值得关注的是,先进表征技术的普及与人工智能等新兴技术的发展,也为间隙发光材料的研究带来了新的机遇。

首先,现有间隙发光材料的体系和数量仍然相对有限,亟需建立高效、普适性的设计策略。目前,间隙发光材料的设计主要依赖个人经验,缺乏系统性、可靠的指导原则。然而,丰富的无机晶体学数据库为间隙发光材料的设计提供了

强有力的保障。例如,具有纤锌矿结构的无机化合物通常具有一维连续的通道间隙构型,是开发间隙发光材料的理想基质。当然,在实际筛选中,应当充分考虑平均原子占据体积、间隙尺寸及电荷分布等因素。此外,结合高通量计算、机器学习等新兴工具,有望实现间隙发光材料基质的快速、大规模筛选和预测。同时,深入探索驱动激活剂离子进入晶格间隙的热力学和动力学机制,开发新型合成路径或精细控制合成条件以促进间隙占位,也是实现间隙发光中心可控构筑的重要研究方向。

其次,不同于标准发光中心的晶体场环境相对可知,间隙发光中心的精确确认和局域配位结构解析仍然极具挑战。未来仍需借助XRD精细结构分析、高分辨STEM直接观察,并结合EXAFS、固态NMR、EPR等谱学表征进行多角度验证与解析。同步辐射、中子散射等大科学装置也有望为揭示微观结构提供更深入的支撑。

最后,晶格间隙的独特空间构型(如高对称性或高畸变)为探索新颖发光性能提供了一个理想平台。然而,目前研究多集中于基本的发光性质报道,如何系统调控其发光性能并建立“空间构型-发光性质”构效关系,进而指导间隙发光材料的设计合成仍需深入探索。未来依托精准的结构信息与精细光谱学分析,结合第一性原理计算,阐明间隙发光中心的电子结构、激发态动力学以及能量跃迁过程,进而实现对发射波长、光谱半峰宽、发光效率、热猝灭稳定性等关键性能的精准调控,推动间隙发光材料走向体系化和理性化设计任重道远。

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.20250255>

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] HARIYANI S, SÓJKA M, SETLUR A, *et al.* A guide to comprehensive phosphor discovery for solid-state lighting [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2023, 8(11): 759-775.
- [3] YOU S H, ZHUO Y, CHEN Q L, *et al.* Dual-site occupancy induced broadband cyan emission in $\text{Ba}_2\text{CaB}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}:\text{Ce}^{3+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(44): 15626-15633.
- [4] 潘泽晟, 游雅萍, 郑雅, 等. 面向紫光激发白光LED用荧光材料的耐候性 [J]. *无机材料学报*, 2025, 40(3):

314-322.

- PAN Z S, YOU Y P, ZHENG Y, *et al.* Stability of phosphors for white LED excitable by violet light [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2025, 40(3): 314-322. (in Chinese)
- [5] QIN X, LIU X W, HUANG W, *et al.* Lanthanide-activated phosphors based on 4f-5d optical transitions: theoretical and experimental aspects [J]. *Chem. Rev.*, 2017, 117(5): 4488-4527.
- [6] WANG Y B, CHENG Z Q, ZHOU Z Z, *et al.* Pore-coexisting BaAl₂O₄-LuAG:Ce composite phosphor ceramics for solid-state lighting [J]. *J. Adv. Ceram.*, 2025, 14(10): 9221156.
- [7] YOU S H, LI S X, ZHENG P, *et al.* A thermally robust La₃Si₆N₁₁:Ce-in-glass film for high-brightness blue-laser-driven solid state lighting [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2019, 13(2): 1800216.
- [8] BLASSE G, GRABMAIER B C. *Luminescent Materials* [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 1994.
- [9] XIA Z G, MA C G, MOLOKEEV M S, *et al.* Chemical unit cosubstitution and tuning of photoluminescence in the Ca₂(Al_{1-x}Mg_x)(Al_{1-x}Si_{1+x})O₇:Eu²⁺ phosphor [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(39): 12494-12497.
- [10] 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.
- [11] YOU S H, LI S X, WANG L, *et al.* Ternary solid solution phosphors Ca_{1-x-y}Li_xAl_{1-x-y}Si_{1+x+y}N_{3-y}O_y:Ce³⁺ with enhanced thermal stability for high-power laser lighting [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 404: 126575.
- [12] ZHOU X Q, QIAO J W, XIA Z G. Learning from mineral structures toward new luminescence materials for light-emitting diode applications [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33(4): 1083-1098.
- [13] PUST P, WEILER V, HECHT C, *et al.* Narrow-band red-emitting Sr[LiAl₃N₄]:Eu²⁺ as a next-generation LED-phosphor material [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(9): 891-896.
- [14] HIROSAKI N, TAKEDA T, FUNAHASHI S, *et al.* Discovery of new nitridosilicate phosphors for solid state lighting by the single-particle-diagnosis approach [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(14): 4280-4288.
- [15] WANG L, DING G Z, LI S X, *et al.* Broadband orange-emitting Sr₃Si₈O₄N₁₀:Eu²⁺ phosphor discovered by a modified single-particle-diagnosis approach [J]. *J. Adv. Ceram.*, 2023, 12(4): 734-746.
- [16] ZHUO Y, MANSOURI TEHRANI A, OLIYNYK A O, *et al.* Identifying an efficient, thermally robust inorganic phosphor host *via* machine learning [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 4377.
- [17] ZHUO Y, HARIYANI S, YOU S H, *et al.* Machine learning 5d-level centroid shift of Ce³⁺ inorganic phosphors [J]. *J. Appl. Phys.*, 2020, 128(1): 013104.
- [18] TAKEDA T, KOYAMA Y, IKENO H, *et al.* Exploring new useful phosphors by combining experiments with machine learning [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2024, 25(1): 2421761.
- [19] HIROSAKI N, XIE R J, KIMOTO K, *et al.* Characterization and properties of green-emitting β-SiAlON:Eu²⁺ powder phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(21): 211905.
- [20] KIMOTO K, XIE R J, MATSUI Y, *et al.* Direct observation of single dopant atom in light-emitting phosphor of β-SiAlON:Eu²⁺ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(4): 041908.
- [21] LV Y, XUE Y, XIA Z W, *et al.* Engineering interstitial Eu²⁺ in α-quartz creates broadband cyan emission toward full-visible-spectrum white LED lighting [J]. *Mater. Today Chem.*, 2024, 40: 102203.
- [22] HU T, NING L X, GAO Y, *et al.* Glass crystallization making red phosphor for high-power warm white lighting [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2021, 10(1): 56.
- [23] WANG C Q, MA X X, LV Q Y, *et al.* Broadband spectral cyan emission phosphor for full-spectrum LED caused by interstitial site occupation [J]. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2025, 325: 124977.
- [24] LIU T C, CHENG B M, HU S F, *et al.* Highly stable red oxynitride β-SiAlON:Pr³⁺ phosphor for light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(16): 3698-3705.
- [25] LIU L H, XIE R J, HIROSAKI N, *et al.* Photoluminescence properties of β-SiAlON:Yb²⁺, a novel green-emitting phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2011, 12(3): 034404.
- [26] YOU S H, LI S X, JIA Y C, *et al.* Interstitial site engineering for creating unusual red emission in La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺ [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(8): 3631-3640.
- [27] WANG Z B, YE W K, CHU I H, *et al.* Elucidating structure-composition-property relationships of the β-SiAlON:Eu²⁺ [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(23): 8622-8630.

- [28] JIA Y C, PONCÉ S, MIGLIO A, *et al.* Design rule for the emission linewidth of Eu^{2+} -activated phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2020, 224: 117258.
- [29] QIAO J W, ZHANG S, ZHOU X Q, *et al.* Near-infrared light-emitting diodes utilizing a europium-activated calcium oxide phosphor with external quantum efficiency of up to 54.7% [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(26): 2201887.
- [30] XIE R J, HIROSAKI N, LI H L, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of β -sialon: Eu^{2+} ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$: Eu^{2+}): a promising green oxynitride phosphor for white light-emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154(10): J314-J319.
- [31] TAKAHASHI K, XIE R J, HIROSAKI N. Toward higher color purity and narrower emission band β -sialon: Eu^{2+} by reducing the oxygen concentration [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2011, 14(11): E38-E40.
- [32] 李友芬, 李杰, 杨建龙. β -SiAlON: Eu^{2+} 蓝色荧光粉的合成及光谱性能 [J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(12): 2334-2338.
- LI Y F, LI J, YANG J L. Synthesis and photoluminescence of β -SiAlON: Eu^{2+} blue phosphor [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2010, 31(12): 2334-2338. (in Chinese)
- [33] LIU L H, XIE R J, HIROSAKI N, *et al.* Optical properties of blue-emitting $\text{Ce}_x\text{Si}_{6-z}\text{Al}_{2-x}\text{O}_{z+1.5x}\text{N}_{8-z-x}$ for white light-emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, 157(1): H50-H54.
- [34] LAZAROWSKA A, MAHLIK S, GRINBERG M, *et al.* New Pr^{3+} site in β -SiAlON red phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2013, 35(11): 2001-2005.
- [35] BAO S C, CHENG X, ZHANG Y, *et al.* Effects of europium content on structures and luminescence properties of tunable light-emitting silicon oxynitride phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2019, 45(12): 15048-15056.
- [36] KIM D, JIN Y H, JEON K W, *et al.* Blue-silica by Eu^{2+} -activator occupied in interstitial sites [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(91): 74790-74801.
- [37] XIA Z W, WANG Y H, YANG R J, *et al.* Broadened and enhanced blue emission of interstitial Eu^{2+} in α -cristobalite *via* Al^{3+} codoping for high color rendering white LEDs [J]. *Ceram. Int.*, 2025, 51(18): 25797-25803.
- [38] CHEN J, SHENG Y, ZHOU X Q, *et al.* Dendrimer-based preparation and luminescence studies of SiO_2 fibers doping Eu^{3+} activator in interstitial sites [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(20): 16452-16460.
- [39] ABUALREJAL M M A, ZOU H F, CHEN J, *et al.* A facile synthesis and photoluminescence properties of SiO_2 : Tb^{3+} spherical nanoparticles [J]. *Adv. Nanopart.*, 2017, 6(2): 11-21.
- [40] CHEN J, LIU Y G, LIU H K, *et al.* The luminescence properties of novel α - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$: Eu^{2+} phosphor prepared in air [J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(35): 18234-18239.
- [41] STEFAŃSKA D, DEREŃ P J. High efficiency emission of Eu^{2+} located in channel and Mg-site of $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ cordierite and its potential as a Bi-functional phosphor toward optical thermometer and white LED application [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(22): 2001143.
- [42] WEI D L, SEO H J. Determination of phase-formation of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($x=0-1$) cordierite solid-solutions *via* crystallographic sites and luminescence dynamics of Mn^{2+} centers [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(23): 7899-7907.
- [43] JIN Y, RAN R X, LIN H, *et al.* The luminescence properties of the interstitial Eu^{2+} in SrB_2O_4 for UV light-emitting diode [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2023, 220(9): 2200823.
- [44] XIE R J, HIROSAKI N, MITOMO M, *et al.* Optical properties of Eu^{2+} in α -SiAlON [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(32): 12027-12031.
- [45] LIU L H, XIE R J, HIROSAKI N, *et al.* Temperature dependent luminescence of yellow-emitting α -sialon: Eu^{2+} oxynitride phosphors for white light-emitting diodes [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, 92(11): 2668-2673.
- [46] XIE R J, HIROSAKI N, MITOMO M, *et al.* Wavelength-tunable and thermally stable Li- α -sialon: Eu^{2+} oxynitride phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(24): 241103.
- [47] XIE R J, HIROSAKI N, MITOMO M, *et al.* Photoluminescence of cerium-doped α -SiAlON materials [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87(7): 1368-1370.
- [48] XIE R J, HIROSAKI N, MITOMO M, *et al.* Photoluminescence of rare-earth-doped Ca- α -SiAlON phosphors: composition and concentration dependence [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88(10): 2883-2888.
- [49] XIE R J, MITOMO M, UHEDA K, *et al.* Preparation and luminescence spectra of calcium- and rare-earth ($R=\text{Eu}$, Tb , and Pr)-codoped α -SiAlON ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85(5): 1229-1234.

- [50] NI J, LIU Q, WAN J Q, *et al.* Novel luminescent properties and thermal stability of non-rare-earth Ca- α -sialon: Mn²⁺ phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2018, 202: 514-522.
- [51] XIE R J, HIROSAKI N, MITOMO M, *et al.* Strong green emission from α -SiAlON activated by divalent ytterbium under blue light irradiation [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(19): 9490-9494.
- [52] KSHETRI Y K, KAMIYAMA T, TORII S, *et al.* Electronic structure, thermodynamic stability and high-temperature sensing properties of Er- α -SiAlON ceramics [J]. *Sci. Rep.*, 2020, 10(1): 4952.
- [53] INOUE K, HIROSAKI N, XIE R J, *et al.* Highly efficient and thermally stable blue-emitting AlN:Eu²⁺ phosphor for ultraviolet white light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(21): 9392-9397.
- [54] TAKEDA T, HIROSAKI N, XIE R J, *et al.* Anomalous Eu layer doping in Eu, Si co-doped aluminium nitride based phosphor and its direct observation [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(44): 9948-9953.
- [55] LIU T C, KOMINAMI H, GREER H F, *et al.* Blue emission by interstitial site occupation of Ce³⁺ in AlN [J]. *Chem. Mater.*, 2012, 24(17): 3486-3492.
- [56] WANG W, WANG X B, ZHANG P, *et al.* Near-white emission observed in Dy doped AlN [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(60): 54801-54805.
- [57] WANG L, WANG X J, TAKEDA T, *et al.* Structure, luminescence, and application of a robust carbide nitride blue phosphor (Al_{1-x}Si_xC_xN_{1-x}:Eu²⁺) for near UV-LED driven solid state lighting [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27(24): 8457-8466.
- [58] SHI Z Q, WEI Z L, HECHT C, *et al.* Synthesis, crystal structure and photoluminescence of novel blue-emitting Eu²⁺-doped (SiC)_x-(AlN)_{1-x} phosphors by a nitriding combustion reaction [J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(108): 62926-62934.
- [59] ZHANG F, CHEN S, CHEN J F, *et al.* Characterization and luminescence properties of AlON:Eu²⁺ phosphor for white-emitting-diode illumination [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, 111(8): 083532.
- [60] YIN L J, XU X, HAO L Y, *et al.* Synthesis and photoluminescence of Eu²⁺-Mg²⁺ co-doped γ -AlON phosphors [J]. *Mater. Lett.*, 2009, 63(17): 1511-1513.
- [61] 钟红梅, 刘茜, 周遥, 等. AlON:Ce³⁺荧光粉的制备及光谱研究 [J]. *物理学报*, 2013, 62(8): 087804.
ZHONG H M, LIU Q, ZHOU Y, *et al.* Synthesis and photoluminescence of AlON:Ce³⁺ phosphors [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2013, 62(8): 087804. (in Chinese)
- [62] LIANG S S, DANG P P, LI G G, *et al.* New insight for luminescence tuning based on interstitial sites occupation of Eu²⁺ in Sr₃Al_{2-x}Si_xO_{5-x}N_xCl₂ (x=0-0.4) [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(22): 1800940.
- [63] WANG J Y, LANG T C, FANG S Q, *et al.* Discovery of an environmentally friendly water-soluble luminous material with interstitial site occupancy [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9(7): 2717-2726.
- [64] 何帆铨, 宋思海, 张勤远. 激活剂间隙位占据诱导氟化物 NaHF₂:Cr³⁺的高效近红外发光 [J]. *发光学报*, 2024, 45(11): 1828-1838.
HE F Q, SONG E H, ZHANG Q Y. Interstitial site occupancy of activator induces highly-efficient near-infrared luminescence in fluoride NaHF₂:Cr³⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(11): 1828-1838. (in Chinese)
- [65] FANG F, JIN Y, HU W X, *et al.* Optical information transmission and multimode fluorescence anticounterfeiting of Ca_{2-x}Mg_xGe₇O₁₆:Mn²⁺ [J]. *Inorg. Chem.*, 2024, 63(15): 6938-6947.
- [66] HE B, KE B, YANG C Z, *et al.* Efficient and stable red-orange emission from polaronic magnetic excitons in Mn (II)-doped 0D all-inorganic Rb₄CdCl₆ [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(7): 2402624.
- [67] CHEN Y J, ZENG R S, WEI Q L, *et al.* Competing energy transfer-modulated dual emission in Mn²⁺-doped Cs₂NaTbCl₆ rare-earth double perovskites [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(36): 8529-8536.
- [68] JIA S M, SONG C S, XU M, *et al.* Cation exchange enabled Cu dopants location tailoring and photoelectric properties regulation in CdS nanosheets [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(16): 3976-3982.
- [69] VTYURINA D N, EISTRIKH-GELLER P A, KUZ' MICHEVA G M, *et al.* Influence of monovalent Bi⁺ doping on real composition, point defects, and photoluminescence in TlCdCl₃ and TlCdI₃ single crystals [J]. *Sci. China Mater.*, 2017, 60(12): 1253-1263.
- [70] TAKEDA T, FUNAHASHI S, TAKAHASHI K, *et al.* Structure elucidation of luminescent centers in green emitting Eu²⁺ doped Si₆₋₂Al₂O₂N₈₋₂ phosphors [J]. *Scr. Mater.*, 2022, 207: 114238.
- [71] OYAMA Y, KAMIGAITO O. Solid solubility of some oxides in Si₃N₄ [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1971, 10(11): 1637.
- [72] JACK K H, WILSON W I. Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems [J]. *Nat. Phys. Sci.*, 1972, 238(80):

- 28-29.
- [73] GAO Y, IIHAMA J, HAMANA D, *et al.* Polymer-derived β -SiAlON:Eu²⁺ phosphors [J]. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2023, 20(2): 768-779.
- [74] NIE L S, JIA K, GUO H G, *et al.* Low-temperature synthesis and luminescence properties of blue-emitting β -SiAlON:Eu²⁺ phosphor using melamine as a self-propagating raw material [J]. *J. Alloys Compd.*, 2024, 1005: 176157.
- [75] GE W Y, YANG M H, YIN H L, *et al.* Tuning β -Si₃Al₃O₃N₅ phosphors by Eu or Ce doping for white light-emitting diodes (wLEDs) [J]. *J. Lumin.*, 2024, 276: 120855.
- [76] ZHANG X J, FANG M H, TSAI Y T, *et al.* Controlling of structural ordering and rigidity of β -SiAlON:Eu through chemical cosubstitution to approach narrow-band-emission for light-emitting diodes application [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(16): 6781-6792.
- [77] ZHANG X Y, LI W Y, WANG C, *et al.* Narrow-band green nitride phosphor for wide color gamut backlighting [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 509: 161073.
- [78] TAKAHASHI K, YOSHIMURA K I, HARADA M, *et al.* On the origin of fine structure in the photoluminescence spectra of the β -sialon:Eu²⁺ green phosphor [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2012, 13(1): 015004.
- [79] ZHU X W, MASUBUCHI Y, MOTOHASHI T, *et al.* The z value dependence of photoluminescence in Eu²⁺-doped β -SiAlON (Si_{6-z}Al₂O₂N_{8-z}) with 1 $\leq$ z $\leq$ 4 [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 489(1): 157-161.
- [80] ZHANG C N, UCHIKOSHI T, XIE R J, *et al.* Photoluminescence efficiency significantly enhanced by surface modification of SiO₂ coating on β -sialon:Eu²⁺ phosphor particle [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 741: 454-458.
- [81] ZHANG C N, UCHIKOSHI T, XIE R J, *et al.* Significantly improved photoluminescence of the green-emitting β -sialon:Eu²⁺ phosphor via surface coating of TiO₂ [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, 102(1): 294-302.
- [82] ZHAO Y J, XIE R J, DIERRE B, *et al.* Enhanced cathodoluminescence of green β -sialon:Eu²⁺ phosphor by In₂O₃ coating [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 727: 1110-1114.
- [83] LI S X, WANG L, TANG D M, *et al.* Achieving high quantum efficiency narrow-band β -Sialon:Eu²⁺ phosphors for high-brightness LCD backlights by reducing the Eu³⁺ luminescence killer [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(2): 494-505.
- [84] XIE R J, HIROSAKI N, TAKEDA T. Wide color gamut backlight for liquid crystal displays using three-band phosphor-converted white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Express*, 2009, 2(2): 022401.
- [85] 解荣军, 李淑星. 氮化物荧光粉的前世今生: 材料探索和应用的新启示 [J]. *发光学报*, 2020, 41(6): 646-650.
- XIE R J, LI S X. Past and present of nitride phosphors: new inspirations on materials discovery and applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(6): 646-650. (in Chinese)
- [86] YOSHIMURA K, FUKUNAGA H, IZUMI M, *et al.* White LEDs using the sharp β -sialon:Eu phosphor and Mn-doped red phosphor for wide-color gamut display applications [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2016, 24(7): 449-453.
- [87] LI S X, TIAN R D, YAN T Y, *et al.* Small-sized nitride phosphors achieving mini-LED backlights with superhigh brightness and ultralong durability [J]. *Mater. Today*, 2023, 70: 82-92.
- [88] ZHU Q Q, WANG X J, WANG L, *et al.* β -Sialon:Eu phosphor-in-glass: a robust green color converter for high power blue laser lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(41): 10761-10766.
- [89] CHEN H X, LIN T, HUANG F, *et al.* Laser-driven high-brightness green light for underwater wireless optical communication [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(17): 2200836.
- [90] BRGOCH J, GAULTOIS M W, BALASUBRAMANIAN M, *et al.* Local structure and structural rigidity of the green phosphor β -SiAlON:Eu²⁺ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105(18): 181904.
- [91] LI S X, WANG L, HIROSAKI N, *et al.* Color conversion materials for high-brightness laser-driven solid-state lighting [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2018, 12(12): 1800173.
- [92] YUE X M, XU J, LIN H, *et al.* β -SiAlON:Eu²⁺ phosphor-in-glass film: an efficient laser-driven color converter for high-brightness wide-color-gamut projection displays [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2021, 15(11): 2100317.
- [93] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallogr. A*, 1976, 32(5): 751-767.
- [94] LI Y Q, HIROSAKI N, XIE R J, *et al.* Crystal and electronic structures, luminescence properties of Eu²⁺-doped Si_{6-z}-Al₂O₂N_{8-z} and M_ySi_{6-z}Al_{2-y}O_{2+y}N_{8-z-y} (M=2Li, Mg, Ca, Sr, Ba) [J]. *J. Solid State Chem.*, 2008, 181(12): 3200-3210.
- [95] COZZAN C, LAURITA G, GAULTOIS M W, *et al.* Understanding the links between composition, polyhedral distortion,

- and luminescence properties in green-emitting β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$: Eu^{2+} phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(38): 10039-10046.
- [96] COZZAN C, GRIFFITH K J, LAURITA G, *et al.* Structural evolution and atom clustering in β -SiAlON: β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(4): 2153-2158.
- [97] GAN L, MAO Z Y, ZHANG Y Q, *et al.* Effect of composition variation on phases and photoluminescence properties of β -SiAlON: Ce^{3+} phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2013, 39(4): 4633-4637.
- [98] GAN L, XU F F, ZENG X H, *et al.* Multiple doping structures of the rare-earth atoms in β -SiAlON: Ce phosphors and their effects on luminescence properties [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(26): 11393-11400.
- [99] 邓文娇, 朱伟华, 张志峰, 等. Cl^-/F^- 取代及增加 Na^+ 位调控 Eu^{2+} 在 α -堇青石中占位发光 [J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(2): 267-279.
- DENG W J, ZHU W H, ZHANG Z F, *et al.* Regulation of Eu^{2+} occupancy luminescence in α -cordierite by Cl^-/F^- substitution and Na^+ site addition [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2025, 53(2): 267-279. (in Chinese)
- [100] PIRIOU B, CHEN Y F, VILMINOT S. Site-selective spectroscopy in Eu^{3+} doped α -cordierite [J]. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1998, 35(1-4): 341-355.
- [101] THIM G P, BRITO H F, SILVA S A, *et al.* Preparation and optical properties of trivalent europium doped into cordierite using the sol-gel process [J]. *J. Solid State Chem.*, 2003, 171(1-2): 375-381.
- [102] SONG K, YU H, NIE Q M, *et al.* Synthesis and luminescence characteristics of $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$: Eu^{2+} and nitrated $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$: Eu^{2+} phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2020, 224: 117317.
- [103] CHEN W B, WANG Y Z, XU J, *et al.* Red-emitting cordierite ceramic enabling general healthy warm white laser lighting [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2024, 18(2): 2300963.
- [104] CHEN W B, WANG Y Z, LIU G C, *et al.* Si/Al order and texture orientation optimization of red-emitting $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$: Eu^{2+} ceramics for laser phosphor display [J]. *J. Materiomics*, 2024, 10(5): 1137-1143.
- [105] LIU C, YAN B. Zeolite-type metal organic frameworks immobilized Eu^{3+} for cation sensing in aqueous environment [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, 459: 206-211.
- [106] YANG X Y, TIAM T S, YU X B, *et al.* Europium (II)-doped microporous zeolite derivatives with enhanced photoluminescence by isolating active luminescence centers [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3(11): 4431-4436.
- [107] KARUNARATNE B S B, LUMBY R J, LEWIS M H. Rare-earth-doped α' -Sialon ceramics with novel optical properties [J]. *J. Mater. Res.*, 1996, 11(11): 2790-2794.
- [108] HAMPSHIRE S, PARK H K, THOMPSON D P, *et al.* α' -Sialon ceramics [J]. *Nature*, 1978, 274(5674): 880-882.
- [109] IZUMI F, MITOMO M, BANDO Y. Rietveld refinements for calcium and yttrium containing α -sialons [J]. *J. Mater. Sci.*, 1984, 19(9): 3115-3120.
- [110] VAN KREVEL J W H, VAN RUTTEN J W T, MANDAL H, *et al.* Luminescence properties of terbium-, cerium-, or europium-doped α -Sialon materials [J]. *J. Solid State Chem.*, 2002, 165(1): 19-24.
- [111] JANG B Y, PARK J S, KIM J S, *et al.* Structures and luminescence properties of Eu^{2+} -doped α -sialon phosphors for UV-LED [J]. *J. Electroceram.*, 2008, 23(2-4): 312-316.
- [112] YANG J J, CHEN G D, DU F F, *et al.* The crystal structure and luminescent properties of nitrogen-rich Ca- α -sialon: Eu with saturated calcium solubility fabricated by the alloy-nitridation method [J]. *Chin. Phys. B*, 2012, 21(7): 077802.
- [113] XIE R J, HIROSAKI N. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—a review [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2007, 8(7-8): 588-600.
- [114] SUEHIRO T, HIROSAKI N, XIE R J, *et al.* Powder synthesis of Ca- α' -SiAlON as a host material for phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17(2): 308-314.
- [115] XIE R J, HIROSAKI N, MITOMO M, *et al.* Highly efficient white-light-emitting diodes fabricated with short-wavelength yellow oxynitride phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(10): 101104.
- [116] SAKUMA K, HIROSAKI N, XIE R J, *et al.* Luminescence properties of (Ca, Y)- α -SiAlON: Eu phosphors [J]. *Mater. Lett.*, 2007, 61(2): 547-550.
- [117] SAKUMA K, HIROSAKI N, XIE R J. Red-shift of emission wavelength caused by reabsorption mechanism of europium activated Ca- α -SiAlON ceramic phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2007, 126(2): 843-852.
- [118] CHEN P, ZHU Q Q, TAKEDA T, *et al.* A promising thermally robust blue-green Li- α -sialon: Ce^{3+} for ultraviolet LED-

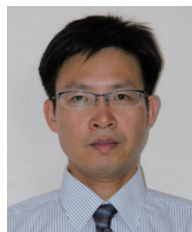
- driven white LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 805: 1004-1012.
- [119] XU F F, SOURTY E, SHI W, *et al.* Direct observation of rare-earth ions in α -Sialon:Ce phosphors [J]. *Inorg. Chem.*, 2011, 50(7): 2905-2910.
- [120] HIROSAKI N, XIE R J, INOUE K, *et al.* Blue-emitting AlN:Eu²⁺ nitride phosphor for field emission displays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(6): 061101.
- [121] YIN L J, ZHANG S H, WANG H, *et al.* Direct observation of Eu atoms in AlN lattice and the first-principles simulations [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, 102(1): 310-319.
- [122] JIAN X, WANG H, LEE M H, *et al.* Insight the luminescence properties of AlON:Eu, Mg phosphor under VUV excitation [J]. *Materials*, 2017, 10(7): 723.
- [123] WANG M, ZHANG S H, ZHU Q Q, *et al.* Eu sites in Eu-doped AlON phosphors: anomalous Eu occupancy layers [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(5): 3110-3114.
- [124] WANG Y J, PAN X, LIU Z Q, *et al.* Self-reduction-induced Mn heterovalent coexistence for Vis-NIR dual-emission [J]. *J. Adv. Ceram.*, 2025, 14(8): 9221118.
- [125] YAO X T, KONG L Y, GUAN G X Y, *et al.* Optimizing interstitial site luminescence *via* a sensitizer strategy towards green synthesis of Mn⁴⁺-activated fluoride phosphors [J]. *Phys. Scr.*, 2023, 98(11): 115502.
- [126] LANG T C, WANG J Y, HAN T, *et al.* Enhancing structural rigidity *via* a strategy involving protons for creating water-resistant Mn⁴⁺-doped fluoride phosphors [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(3): 1832-1838.
- [127] XIANG Z H, CHEN J, HUANG T C, *et al.* Improving the scintillation performance of PEA₂PbBr₄ through Zn²⁺ and Sb³⁺ interstitial doping strategy [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(10): 2414784.
- [128] HU H Y, FEHN D, BARR M K S, *et al.* Enhanced photostability of lead halide perovskite nanocrystals with Mn³⁺ incorporation [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(14): 17946-17953.
- [129] TORMA A J, LI W B, ZHANG H, *et al.* Interstitial nature of Mn²⁺ doping in 2D perovskites [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 20550-20561.
- [130] HAN J, LI L J, PENG M Y, *et al.* Toward Bi³⁺ red luminescence with no visible reabsorption through manageable energy interaction and crystal defect modulation in single Bi³⁺-doped ZnWO₄ crystal [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(19): 8412-8424.
- [131] ZHANG J, HAN L H, GUAN Z X, *et al.* Electronic and luminescence characteristics of interstitial Bi⁰ atom in bismuth-doped silica optical fiber [J]. *J. Lumin.*, 2019, 207: 346-350.
- [132] MAAK C, DURACH D, MARTINY C, *et al.* Narrow-band yellow-orange emitting La_{3-x}Ca_{1.5x}Si₆N₁₁:Eu²⁺ ($x \approx 0.77$): a promising phosphor for next-generation amber pcLEDs [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(10): 3552-3558.
- [133] WOONG PARK J, SINGH SPAL, SOHN K S. The effect of Al on a red shift in LaSi₃N₅:Ce³⁺ phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(6): J184-J188.
- [134] 姬海鹏. 荧光粉中激活剂离子掺杂格位分析 [J]. 发光学报, 2022, 43(1): 26-41.
JI H P. Analysis of site-occupation of activator in phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(1): 26-41. (in Chinese)
- [135] WANG C, ZHAO Z Y, WU Q S, *et al.* Enhancing the emission intensity and decreasing the full widths at half maximum of Ba₃Si₆O₁₂N₂:Eu²⁺ by Mg²⁺ doping [J]. *Dalton Trans.*, 2015, 44(22): 10321-10329.
- [136] OGAWA K, OFUCHI H, MAKI H, *et al.* Local structures around Er atoms doped in GaAs by low-temperature molecular beam epitaxy [J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2003, 6(5-6): 425-427.
- [137] XU F F, SOURTY E, ZENG X H, *et al.* Atomic-scaled investigation of structure-dependent luminescence in Sialon:Ce phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(16): 161904.
- [138] YURDAKUL H, IDROBO J C, PENNYCOOK S J, *et al.* Towards atomic scale engineering of rare-earth-doped SiAlON ceramics through aberration-corrected scanning transmission electron microscopy [J]. *Scr. Mater.*, 2011, 65(8): 656-659.
- [139] 张硕. 利用卢瑟福沟道背散射模拟研究合金与石英的辐照效应 [D]. 兰州: 兰州大学, 2017.
ZHANG S. *Study of the Irradiation Effect of Alloys and Quartzs by Simulations of Rutherford Backscattering Spectrometry in Channelling Conditions* [D]. Lanzhou: Lanzhou Univeristy, 2017. (in Chinese)
- [140] LORENZ K, ROQAN I S, FRANCO N, *et al.* Europium doping of zincblende GaN by ion implantation [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105(11): 113507.

- [141] ALVES E, SILVA M FDA, SOARES J C, *et al.* Lattice site location of thulium and erbium implanted GaAs [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. Atoms*, 1998, 136-138: 421-425.
- [142] LIU C X, LIU J Y, DOU K. EPR study of ZnS: Mn²⁺ nanocrystals in pyrex glasses [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2005, 5(9): 1552-1556.
- [143] JIN P P, DENG X P, ZANG C H, *et al.* Assignment of the luminescent center in the Ba₃Sc₂(BO₃)₄: Eu²⁺ phosphor: a combined study from topological crystallography and first-principles calculation [J]. *ACS Appl. Opt. Mater.*, 2025, 3(11): 2574-2582.
- [144] JIN P P, ZHANG X D, ZHAI W H, *et al.* Topological understanding of luminescence in Eu²⁺-doped borate phosphors [J]. *Inorg. Chem.*, 2025, 64(42): 21227-21234.
- [145] JIA Y, MIGLIO A, PONCÉS, *et al.* First-principles study of the luminescence of Eu²⁺-doped phosphors [J]. *Phys. Rev. B*, 2017, 96(12): 125132.
- [146] JIA Y C, MIGLIO A, PONCÉS, *et al.* First-principles study of Ce³⁺-doped lanthanum silicate nitride phosphors: neutral excitation, Stokes shift, and luminescent center identification [J]. *Phys. Rev. B*, 2016, 93(15): 155111.
- [147] WANG Z B, CHU I H, ZHOU F, *et al.* Electronic structure descriptor for the discovery of narrow-band red-emitting phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(11): 4024-4031.



游世海(1988–),男,四川德阳人,博士,副研究员,2021年于厦门大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料、金属卤化物钙钛矿及光电器件的研究。

E-mail: shihai.you@swjtu.edu.cn



解荣军(1969–),男,江苏镇江人,博士,教授,1998年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事发光材料和发光器件的研究。

E-mail: rxjie@xmu.edu.cn