

文章编号: 1000-7032(2023)07-1186-16

Eu²⁺/Ce³⁺激活的近紫外LED用发光材料研究进展

王育华^{1*}, 张 强^{1,2}, 李泽彬¹, 康润天¹, 刘政强¹, 王浩洋¹

(1. 兰州大学 材料与能源学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 兰州大学 口腔医学院(医院), 甘肃 兰州 730000)

摘要: 作为新一代固态照明光源,白光LED在能量转换效率、亮度、化学稳定性和环保性等多方面显示出突出的性能优势,广泛应用于照明领域。而在其多种白光构筑方式中,“近紫外LED+多色荧光粉”更有利于实现高显色指数和低色温的健康照明,这种方法受到高度关注,高品质多色发光材料的开发和性能调控也是近年来的研究热点。本文主要介绍了Eu²⁺/Ce³⁺激活的近紫外LED用发光材料的最新进展,包括商用荧光粉的性能优化和新体系的开发,讨论了材料设计和性能调控的手段。最后,对近紫外LED用发光材料的部分机遇和挑战进行了讨论,从而对白光LED的发展提供一定的参考和指导。

关键词: 稀土元素; 发光材料; 近紫外LED; 性能调控

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230106

Advances in Eu²⁺/Ce³⁺ Activated Luminescent Materials for N-UV LEDs

WANG Yuhua^{1*}, ZHANG Qiang^{1,2}, LI Zebin¹, KANG Runtian¹, LIU Zhengqiang¹, WANG Haoyang¹

(1. School of Materials and Energy, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. School/Hospital of Stomatology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

* Corresponding Author, E-mail: wyh@lzu.edu.cn

Abstract: As a new generation of solid-state lighting source, white LED has shown outstanding performance advantages in energy conversion efficiency, brightness, chemical stability and environmental protection, and is widely used in the lighting field. Among its various white light construction methods, “near ultraviolet LED+ multicolor phosphors” is more conducive to the realization of high color rendering index and low color temperature healthy lighting, which has been highly concerned. The development and performance control of high-quality multi-color luminescent materials is also a research hotspot in recent years. This paper introduces the latest development of Eu²⁺/Ce³⁺ activated luminescent materials for near ultraviolet LED, including the performance optimization of commercial powder and the development of new system, and discusses the means of material design and performance control. Finally, some opportunities and challenges of luminescent materials for near ultraviolet LED are discussed, This review provides reference and guidance for the development of white LED.

Key words: rare earths; luminescent materials; n-UV LEDs; property regulation

1 引 言

人类近、现代照明史的发展经历了白炽灯、荧光灯、可见光发光二极管(LED)到白光LED的历程。相较于传统光源,白光LED具有节能、使用寿命长、化学稳定性高和安全环保等显著优势,受

到广泛关注。目前实现白光的两种常见方式包括“蓝光LED+黄色荧光粉”和“近紫外LED+三基色荧光粉”,统称为荧光转换法。前者可以通过黄色荧光粉Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺(YAG:Ce)涂覆在蓝光LED芯片上来得到白光,是最为简单的白光实现方式。但这种方式所得白光中由于缺失红光成分,其色

收稿日期: 2023-04-25; 修订日期: 2023-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(U1905213)

Supported by National Natural Science Foundation of China(U1905213)

温偏高(CCT通常高于7 000 K)且显色指数不佳(R_a 通常低于75),只能应用于部分对光源性能要求不高的场合,而难以符合健康照明的性能要求。第二种方式较为复杂,即将三基色荧光粉与近紫外芯片相结合,三种颜色的光复合形成白光,所得白光由于包含红、绿、蓝三种单色光且相对均衡,因而更接近于太阳光。更为重要的是,该方案可减轻蓝光方案所带来的潜在危害,即在蓝光方案中,过量的蓝光一方面对于人眼视网膜具有不利的影响,同时也会影响人体褪黑素的分泌,从而影响人的睡眠^[1]。目前影响白光性能的因素主要取决于荧光粉,包括其激发光谱匹配性、发光效率、热稳定性和化学稳定性等。另外,在实际生产过程中,原料价格和反应条件直接影响到成本,因而也需要综合考量。目前,已有多种性能优异的荧光粉得以产业化并应用于近紫外LED中,包括 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM)、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 等。表1给出了商用粉的具体性能参数。商用蓝粉BAM和 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 虽然发光效率高,但这两种材料的最佳激发波长都相对靠前,和最佳近紫外芯片($\sim 405\text{ nm}$)匹配度不佳,另外BAM热裂化严重(即在长时间工作后容易出现发光亮度下降和色坐标漂移等问题);商用绿粉 $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的

最大问题在于热稳定性不佳,尽管Denault和Lin等通过调控固溶体 $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中Ba和Sr的比例来优化发光性能,但热稳定性的提升仍然有限^[2-3];商用黄粉 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 具有可观的量子效率($>80\%$),但其热稳定性也难以满足大功率LED的要求;商用红粉包括 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$,在近紫外和蓝光区域都有很好的吸收,发光效率高且热稳定性好,但两者在制备过程中需要昂贵的氮化物原料和苛刻的反应条件(高温、高压),同时红粉在应用过程中对蓝粉发出的蓝光具有重吸收的作用,从而影响发光效率;另外 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的发光颜色偏红(650 nm),提高显色指数的能力不如光谱更靠前的红橙光。基于以上问题,科研人员开展了广泛研究,主要选取基于f-d跃迁的 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 为激活剂离子,充分利用其发光性能受晶体场强度和共价键效应影响较大的特性,设计开发了多种可被近紫外光有效激发的发光材料,同时通过多种手段对发光性能进行优化调控,探讨其内在机理。本文主要基于本课题组近年来的工作,总结了近紫外白光LED用发光材料的研究进展,从商用粉改性和新体系的开发优化两方面,讨论了获得具有优异性能的发光材料的手段;最后,总结了目前仍然存在的问题,并展望了发展方向。

表1 近紫外LED用商用粉的性能^[4-10]Tab. 1 Properties of commercial phosphors for n-UV LEDs^[4-10]

组成	激发峰/nm	发射峰位/nm	内量子效率/%	热稳定性
BAM	365	450	89	良好
$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$	345	445	80	良好
$(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	330~380	510~570	88~95	不好
$\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$	390	570	91	良好
$\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$	400	580	78	不好
$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$	450	650	95	良好
$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$	300~500	620	75	良好

2 商用荧光粉的改性

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 是一种具有优异发光性能的红色氮化物荧光粉,但其热稳定性还需要进一步提升。在我们的关于 $(\text{Sr},M)_2(\text{Si},\text{Al})_5(\text{N},\text{O})_8:\text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Sr}$ 或 Ca)的研究中,将 (Sr,M) 位置的阳离子与其配位的阴离子形成的 $[(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})-(\text{O},\text{N})_n]$ 多面体定义为离子部分,因为其中化学键的离子性较强;将 (Si,Al) 位置的阳离子与其配位的阴离子

形成的 $[(\text{Si},\text{Al})-(\text{N},\text{O})_4]$ 四面体定义为共价部分,因为其中化学键的共价性较强。尺寸平衡机制为当材料设计中的化学单元取代使共价部分膨胀(或收缩)时,需要相应的化学单元取代使离子部分膨胀(或收缩),使荧光粉材料中的离子部分和共价部分同时膨胀(或收缩)以达到两个部分的平衡,从而使材料具有较好的发光性能。图1为 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 中的尺寸平衡机制^[11]。 Ba^{2+} 取代 Sr^{2+} 使离子部分膨胀,与因 $(\text{AlO})^+$ 取代膨胀的 $[(\text{Si},$

Al)(N,O)₄]四面体共价部分相平衡,从而减少了晶格畸变和晶格应力,如图1(a)、(c)所示。其中,当只有(AIO)⁺取代Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺时,(AIO)⁺取代的局部结构因为尺寸不匹配,使晶格应变增加,如图1(e)、(f)所示。当Ca²⁺被引入时,很少量的Ca²⁺可以减少(AIO)⁺在局部结构引起的膨胀,也降低了晶格应变,如图1(f)、(d)所示。然而,当(AIO)⁺的含量增加时,(AIO)⁺引起的局部结构膨胀增加,小尺寸Ca²⁺离子的引入不足以减少更多的(AIO)⁺引起的膨胀。此外,随着(AIO)⁺

含量的增加,整个四面体网络框架的平均尺寸增大,而阳离子尺寸并未因Ca²⁺的引入而增加,导致尺寸不平衡,如图1(b)所示。在此基础上,我们制备得到了结晶性和热稳定性更好的红色氮氧化物荧光粉Sr_{2-y}M_ySi_{5-x}Al_xN_{8-x}O_x:Eu²⁺(Ba-AIO-258(M_y = Ba_{0.3}, x>0)和Ca-AIO-258(M_y = Ca_{0.3}, x>0)),其激发发射可以很好地应用于白光LED器件。同时,这种共取代可以引入合适的陷阱能级以补偿高温时的发光,显著改善了该荧光粉发光的热稳定性。

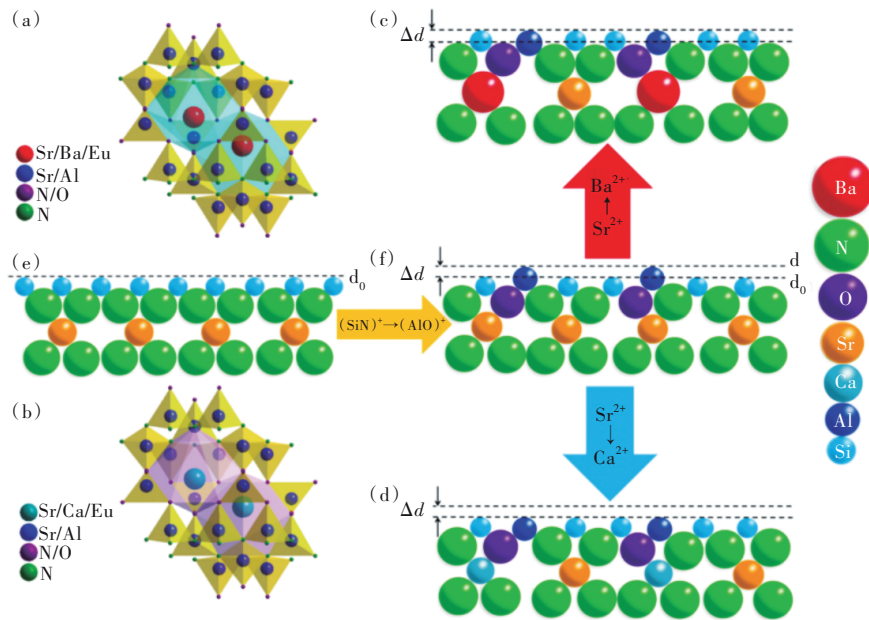


图1 尺寸平衡机制说明和示意图。Rietveld精修结果中阳离子周围的[(Si, Al)(N, O)₄]四面体结构:(a)Ba-AIO-258;(b)Ca-AIO-258;局部阳离子和阴离子分布示意图:(c)Ba-AIO-258;(d)Ca-AIO-258;(e)258;(f)AIO-258。

Fig.1 Explanation and illustration schematic of the size balance mechanism. The frame network of the [(Si, Al)(N, O)₄] tetrahedron around the cations in the crystal structure of the Rietveld refinement result: (a)Ba-AIO-258, (b)Ca-AIO-258. Schematic illustration of the local cation and anion distribution. (c)Ba-AIO-258. (d)Ca-AIO-258. (e)258. (f)AIO-258.

对于另外一种商用的红色氮化物荧光粉CaAlSiN₃:Eu²⁺,国内外学者也开展了相关的研究并取得了一定的进展。Li等将同构的Si₂N₂O引入到CaAlSiN₃晶格中,从而设计了Ca_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}N_{3-x}O_x固溶体(x = 0~0.22)。随着x的增加,发射峰位逐渐从650 nm蓝移至638 nm,另外其热猝灭性能也有所提高,从而扩大了CaAlSiN₃:Eu²⁺的应用范围^[12]。Lu等采用等离子场辅助合成技术制备了CaAlSiN₃:Eu²⁺样品,同时研究了硼掺杂对于材料发光性能的调控情况^[13]。结果表明,当硼的掺杂量为5%时,样品的外量子效率可以由48.83%显著提升至70.67%。作者认为发光效率的提高一方面在于硼的掺杂提高了材料的结晶性,另一方面在于Eu²⁺/Eu³⁺比值的增大。

正交硅酸盐Ba₂SiO₄:Eu²⁺是一种已经商用的绿色荧光粉,价格低廉、物理化学性质稳定且能高效吸收近紫外光,量子效率超过80%,但其热稳定性性能较差,150℃时发光强度有明显的下降,影响了该材料在大功率LED上的应用^[14]。为了改善这项性能,尝试采用双取代[Al³⁺+Al³⁺]→[Si⁴⁺+Si⁴⁺+O²⁻]这一方式对其进行结构优化^[15]。实验表明,Al³⁺的最大固溶度为0.25,超过该范围后出现了杂质相。发光性能研究后发现,随Al³⁺离子取代量的增大,激发光谱的范围展宽,在400 nm附近的吸收增强;同时发射光谱出现明显的红移,发光颜色也从蓝绿色(505 nm)转变为绿色(540 nm)。红移的原因可以通过电负性更小的Al³⁺造成晶体的极化率增加来解释。另外,发射光谱的半峰宽也明

显增大,通过结构精修证明发射光谱的展宽与 Al^{3+} 进入晶格后降低了 Eu^{2+} 周围晶体场的对称性有关。对比 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:0.02\text{Eu}^{2+}$ (简称为 $\text{BSO}:0.02\text{Eu}^{2+}$) 和最佳固溶样品 $\text{Ba}_2\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3.9}:0.02\text{Eu}^{2+}$ (简称为 $\text{BSAO}:0.02\text{Eu}^{2+}$) 的结构后发现,前者的 $\text{Ba}2-\text{O}$ 平均键长较短且配位多面体的对称性较低,从而影响了 Eu^{2+} 离子在占据该位点时的顺利还原,进而对整体的发光效率有所影响。而通过 Al^{3+} 取代后,通过结构精修可知 $\text{Ba}2-\text{O}$ 平均键长明显增加,有利于 Eu^{3+} 的还原,因而可以对于提高发光强度具有积极的作用。根据 Dorenbos 理论, Eu^{2+} 离子 5d 能级的质心移动 ε_c 可通过下列公式计算^[16]:

$$\varepsilon_c = 1.79 \times 10^{13} \sum_{j=1}^N \frac{\alpha_{sp}}{(R_j - 0.6\Delta R)^6}, \quad (1)$$

该关系式表征了光谱极化率、离子间距和电负性之间的关系。另外,对于本工作的两种基质 BSO

和 BSAO ,其光谱极化率 α_{sp} 可通过如下公式计算得到^[17-19]:

$$\alpha_s = 0.33 + 4.8/\lambda_{av}^2, \quad (2)$$

前者的 α_{sp} 为 $2.80(10^{-30} \text{ m}^3)$,而后者的 α_{sp} 为 $2.93(10^{-30} \text{ m}^3)$,因而 Al^{3+} 的掺入得到了更大的质心移动,从而引起激发和发射光谱红移,如图 2(a)所示。除了激发、发射光谱和发光强度发生变化外, $\text{BSAO}:0.02\text{Eu}^{2+}$ 的热猝灭表现明显减弱,由 150°C 时剩余室温下的 36% 显著提升到 68%。热稳定性能的改善和材料斯托克斯位移的减小有密切关系,具体可由位型坐标图来解释(图 2(b)~(c))。斯托克斯位移减小导致 5d 能级的最低点到 5d 与 4f 能级的交叉点距离增大,当温度升高时电子更加容易通过辐射跃迁的形式从激发态 4f 能级回到基态 5d 能级,而不是在 5d 与 4f 能级的交叉点通过非辐射跃迁的方式回到基态,因此热稳定性提升。

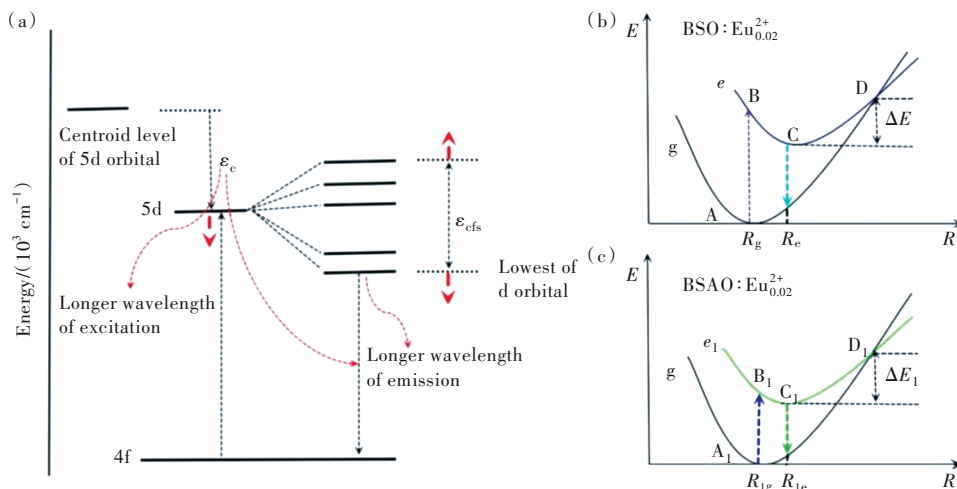


图 2 (a) Eu^{2+} 的 5d 能级变化; $\text{BSO}:0.02\text{Eu}^{2+}$ (b) 和 $\text{BSAO}:0.02\text{Eu}^{2+}$ (c) 中的位型坐标图。

Fig.2 (a) The variation of Eu^{2+} 5d energy level. The configuration coordinate diagram of $\text{BSO}:0.02\text{Eu}^{2+}$ (b) and $\text{BSAO}:0.02\text{Eu}^{2+}$ (c).

同样,为了改善 $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 体系的热稳定性,本课题组刘政强等通过离子取代工程,以 Na^+/K^+ 等一价碱金属离子,对 $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4$ 晶格中的二价 Sr^{2+} 进行非对称取代,并加入 F^- 以平衡电荷,制备了一系列的 $\text{Sr}_{0.98-x}\text{A}_x\text{BaSiO}_{4-x}\text{F}_x:0.02\text{Eu}^{2+}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Na}$) 固溶体发光材料^[20]。通过对其结构与发光性能表征发现, Na^+/K^+ 等碱金属离子可以增强固溶体的结构刚性,并引入更深的陷阱能级。一方面刚性更强的晶体结构可以减小 Eu^{2+} 5d 电子的自电离概率,另一方面更深的陷阱能级能够在高温下通过陷阱补偿机制补偿 5d 电子的自电

离过程。两方面共同作用使得 $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的热稳定性得到显著提高,在 150°C 时的发光强度能提升至室温下的 81.5%,大大拓宽了其应用范围。

另外,汪雨等设计了 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}^{2+}$ 系列发光材料^[21]。在 Lu^{3+} 固溶后,样品的发光强度逐渐增加。作者认为发光强度提高的机理在于 Lu^{3+} 的掺杂可以提高 Ba_2SiO_4 晶体的刚度,同时促进了自还原反应 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的进行,从而使 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 比值变大,进而提升了粉体绿光发光强度。

Fu 等向商用蓝粉 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 中掺入三价稀土离子 (La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+}) 以期改善其发光性能^[22]。实验结果发现,少量三价稀土离子的引入可以有效提高发光强度,其中最佳样品 $\text{Sr}_{4.72}\text{Lu}_{0.2}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 是 $\text{Sr}_{4.95}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 发光强度的 1.97 倍。结果表明,三价稀土离子的引入不仅可以提高激活剂离子的猝灭浓度,同时也增加了 Eu^{3+} 向 Eu^{2+} 的还原。

由以上工作可以看出,商用粉的改性思路集中于通过设计固溶体、阳离子取代和阴、阳离子共取代等方式对其微结构进行调控从而实现性能优化的目的,但设计思路没有系统性和预测性,往往需要大量实验验证。

3 新体系的设计与性能调控

3.1 磷酸盐发光材料

在磷酸盐结构中,通常有两种结构单元,即 P 和周围 4 个 O 原子配位形成 $[\text{PO}_4]$ 四面体或者两个

$[\text{PO}_4]$ 四面体共角连接后形成 $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 单元,进而这两种结构组成单元同周围的 $[\text{ScO}_6]$ 、 $[\text{InO}_6]$ 或 $[\text{YO}_6]$ 等八面体连接形成其结构框架,碱金属和碱土金属离子填充在孔道中。本课题组基于磷酸盐基质材料也做了大量研究,并取得了积极的成果。 $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$ 是一种具有代表性的蓝色发光材料,在近紫外光激发下,该材料的发射光谱为半峰宽约 50 nm 的蓝光,峰值位于 458 nm (图 3(a))^[23]。同商用粉 BAM 对比后发现,其发光强度是后者的 1.26 倍,色纯度计算表明该磷酸盐体系也比 BAM 具有更佳的颜色纯度(图 3(b))。而该材料的最大优势在于其发光性能受温度的影响极小,是一种零热猝灭材料。如图 3(c) 所示,随温度的升高,样品的发光强度逐渐上升,150 °C 时达到室温强度的 110%,远远超出了 BAM 的热稳定性。产生这种现象的原因归结于 Eu^{2+} 不等价取代 Na^+ 离子后在结构中出现带负电荷的 V_{Na} ,而 V_{Na} 起电子陷阱作用,通过测试样品的热释光谱可以估计出其陷阱

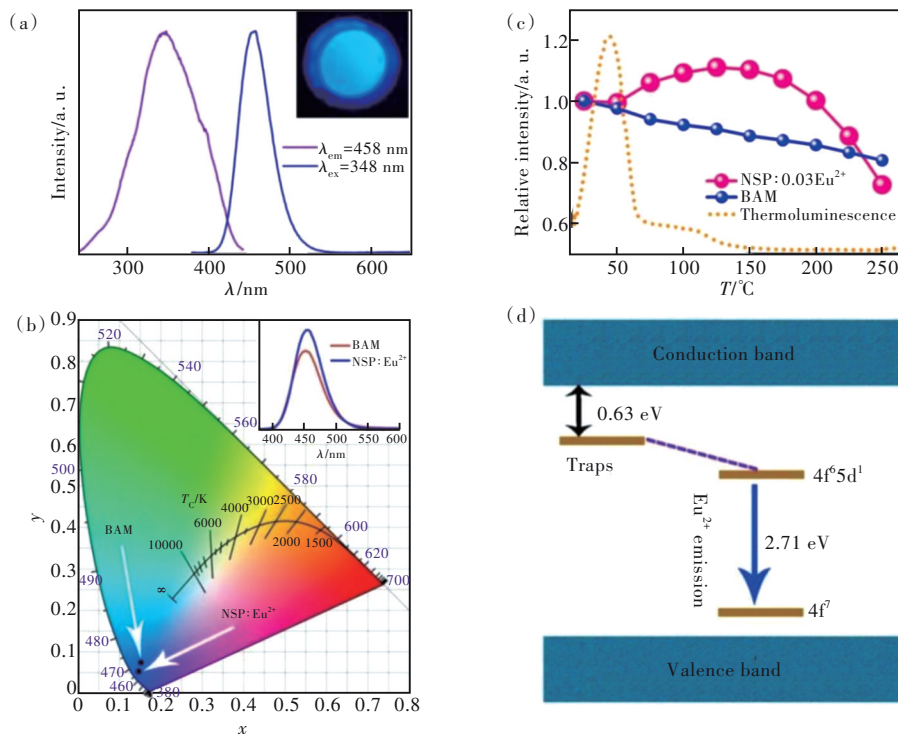


图 3 (a) $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$ 的激发、发射光谱,插图为该样品在 365 nm 紫外灯下的照片;(b) $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:0.03\text{Eu}^{2+}$ 与商用粉 BAM 的发射光谱色坐标对比,插图为两者的发光强度对比;(c) $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:0.03\text{Eu}^{2+}$ 与商用粉 BAM 的热稳定性对比,虚线为该样品的热释光谱;(d) $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:0.03\text{Eu}^{2+}$ 反常热猝灭表现机理图。

Fig.3 (a) PLE and PL spectra of $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor, the inset shows its digital photo under a 365 nm UV lamp. (b) The comparison of CIE chromaticity diagram of $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:0.03\text{Eu}^{2+}$ and commercial BAM, the inset displays the comparison of PL intensity of these two samples. (c) The comparison of thermal quenching property of $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:0.03\text{Eu}^{2+}$ and commercial BAM, the dotted line is the TL curve of $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:0.03\text{Eu}^{2+}$. (d) The mechanism diagram of the abnormal thermal quenching performance of $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:0.03\text{Eu}^{2+}$.

深度大约为 0.63 eV (如图 3(c))^[24-25]。图 3(d) 给出了发生反常热猝灭现象的机理, 即近紫外光激发材料后, 有部分能量被电子陷阱俘获。随温度的升高, 陷阱将其俘获的能量缓慢释放出来并转移至发光中心, 这种对于发光中心的能量补偿超过了体系在温度升高时非辐射跃迁引起的能量损失, 因而发光强度随温度升高表现出一定的增大。另外, 对本体系进行 $\text{Si}^{4+}-\text{P}^{5+}$ 补偿后, 消除了电荷不平衡对于发光性能的影响, 避免了非辐射跃迁, 材料的发光强度也有所上升。

类似的反常热猝灭现象同样可以在 $\text{Na}_3\text{CsMg}_7-(\text{PO}_4)_6:\text{Eu}^{2+}$ (简称为 $\text{NCMPO}:\text{Eu}^{2+}$) 体系中观察到^[26]。NCMPO 在空间群为 $C12/c1$ 的单斜晶系中结晶, 其基本结构框架由 $[\text{MgO}_5]$ 、 $[\text{MgO}_6]$ 多面体和

$[\text{PO}_4]$ 四面体通过共边或者共角的方式连结形成, 这种致密的结构类型保证了基质的结构刚性, 有利于获得高效稳定的发光。稀土 Eu^{2+} 离子掺杂后, $\text{NCMPO}:\text{Eu}^{2+}$ 可被近紫外光高效激发, 最佳样品的内量子效率接近 90% (88.1%), 达到商用粉的标准。同 BAM 比较后发现, 该样品在近紫外区的吸收范围更宽, 可以和 410 nm 芯片匹配(如图 4(a))。该样品也表现出优异的热稳定性能, 150°C 时, 发光强度相较于室温时仅有 8% 的损失, 而其积分强度则为初始值的 107% 。对样品的热释光谱进行分析, 发现其热致光曲线包含多个热释峰, 峰值分别位于 $78, 130, 260^\circ\text{C}$, 说明陷阱能级为 $0.7\sim 1.07 \text{ eV}$, 来自于 Eu^{2+} 不等价取代 Cs^+ 离子后产生的 V_{Cs} 缺陷。这种缺陷在室温下捕获电子, 温度

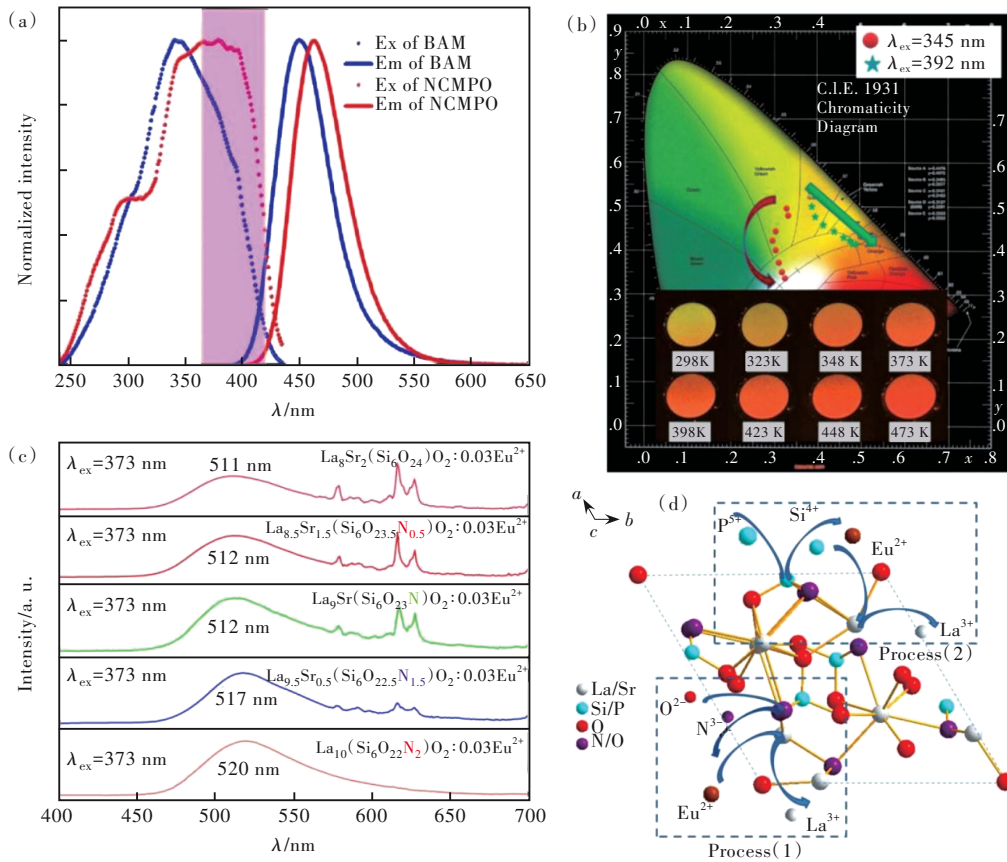


图 4 (a) $\text{NCMPO}:\text{Eu}^{2+}$ 与商用粉 BAM 的激发发射光谱比较; (b) $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{La}_6(\text{SiO}_4)_4(\text{PO}_4)_2\text{O}:0.02\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 分别在 345 nm 和 392 nm 激发下的发射光谱色坐标随温度的变化情况, 照片给出了样品在紫外灯照射下, 发光颜色随温度的变化情况; (c) $\text{La}_{8+z}\text{Sr}_{2-z}(\text{Si}_6\text{O}_{24-z}\text{N}_z)\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($z = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 样品的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 373 \text{ nm}$); (d) Eu^{2+} 在 $\text{La}_{8+z}\text{Sr}_{2-z}(\text{Si}_6\text{O}_{24-z}\text{N}_z)\text{O}_2$ 基质中的三价阳离子格位上稳定存在的示意图。

Fig.4 (a) The comparison of PL and PLE spectra of $\text{NCMPO}:\text{Eu}^{2+}$ and commercial BAM. (b) The variation of CIE coordinates of $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{La}_6(\text{SiO}_4)_4(\text{PO}_4)_2\text{O}:0.02\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ under 345 nm and 392 nm excitation with the ranging temperature, respectively, the insets depict the photos of the sample excited by a UV lamp at different temperature. (c) The PL spectra of $\text{La}_{8+z}\text{Sr}_{2-z}(\text{Si}_6\text{O}_{24-z}\text{N}_z)\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($z = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) samples, the excitation is 373 nm . (d) The schematic diagram of stable presence of Eu^{2+} on trivalent cation sites in $\text{La}_{8+z}\text{Sr}_{2-z}(\text{Si}_6\text{O}_{24-z}\text{N}_z)\text{O}_2$ host.

升高时缓慢释放,从而弥补了非辐射跃迁产生的能量损失,使其热稳定性能保持在一个较高的水平。另外,作者也选取该样品为蓝光成分,同商用红、绿粉复合后封装于近紫外 395 nm 芯片上,所得白光 LED 器件的色温、显色指数和发光效率分别为 3 543 K、89.7 和 33.01 lm/W。

磷灰石结构型材料是磷酸盐家族中的一类重要基质,其结构通式可用 $A_{10}[XO_4]_6Z_2$ 表示,属于 $P63/m$ 空间群的六方晶系^[27]。在其基本结构中,A 格位提供两种阳离子配位环境,可被碱金属离子、碱土金属离子和三价稀土离子 (La^{3+} 、 Lu^{3+} 和 Y^{3+} 等) 占据。X 位点一般为形成酸根的高价态阳离子 (V^{5+} 、 P^{5+} 、 Ge^{4+} 以及 Si^{4+} 等),阴离子 Z 可以为 F^- 、 Cl^- 和 O^{2-} ,因而磷灰石型基质具有丰富的阳离子格位和结构可调性。为了获得高品质磷灰石型结构发光材料体系,本课题组展开了多项研究,主要基于改变 Eu^{2+} 周围配位环境而调控发光性能。首先对基质 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ 进行了 Sr^{2+} 的取代,制备了 $Ca_{10-x}Sr_x(PO_4)_6F_2:Eu^{2+}$ ($x = 4, 6, 8$) 系列样品^[28]。随着 Sr^{2+} 取代量的增大,晶格膨胀,增大了 Eu^{2+} 和配位阴离子之间的平均键长,从而使得 Eu^{2+} 周围的晶体场强度减弱,在激发-发射光谱上直接表现为两者的蓝移 (459→447 nm)。对于该体系性能提升最大的地方在于热稳定性能的改善, $Ca_{10-x}Sr_x(PO_4)_6F_2:Eu^{2+}$ ($x = 4, 6, 8$) 系列样品在 150 °C 时的发光强度由室温下 $x = 4$ 时的 55.01% 增加到 $x = 8$ 时的 68.28%。这种现象来源于 Sr^{2+} 的增加使得斯托克斯位移减小,被激发电子在升温时到达能量交叉点的激活能增大,从而更难以发生热猝灭。同时为了探究其应用潜力,将 $Ca_4Sr_6(PO_4)_6F_2:0.02Eu^{2+}$ 和商用红、绿粉混合后,与近紫外 380 nm LED 芯片进行封装后得到了色温为 3 728 K、显色指数为 90.21 的暖白光发射。

另外,也通过阳离子-阴离子基团双取代的方式,获得了两种磷灰石型发光材料 $Ca_4Y_6(SiO_4)_2(PO_4)_4O_2:Eu^{2+}$ 和 $Ca_2Na_2La_6(SiO_4)_4(PO_4)_2O:Eu^{2+}/Eu^{3+}$ ^[29-30]。前者可以有效响应近紫外光的激发并表现出量子效率为 42.91% 的蓝光发射;而后者出现了 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 两种离子共存的情况,即归属于 Eu^{2+} 离子 5d-4f 跃迁的 528 nm 宽带发射和归属于 Eu^{3+} 离子 5D_0 - 7F_2 跃迁的 618 nm 线状光谱。随着温度的升高,两种跃迁的发射强度表现出不同的衰减速率,直观表现为发光颜色的变化,如图

4(b) 所示。

实际上,在磷灰石结构体系中存在 Eu^{2+} 离子难以被完全还原从而影响发光效率的普遍现象。针对这个问题以及热稳定不足的缺陷,我们首先制备了 $La_{8+z}Sr_{2-z}(Si_6O_{24-2z}N_2)O_2:0.03Eu^{2+}$ ($z = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 系列样品,研究 N^{3-} 离子对于 Eu^{2+} 离子还原程度的影响,其发射光谱如图 4(c) 所示^[31]。可见其发射峰位随 N^{3-} 含量的增大逐渐红移,归因于 Eu^{2+} 离子周围晶体场强度的逐渐降低。同时,归属于 Eu^{3+} 离子发射的特征线状发射谱也随之减弱,到 $z = 2$ 时几乎观察不到,说明 N 元素的存在对于 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 具有促进作用。具体原因推测为 N^{3-} 离子本身具有一定的还原能力,在烧结过程中与 Eu^{3+} 发生如下反应: $6Eu^{3+} + 2N^{3-} = 6Eu^{2+} + N_2$ 。另外, N^{3-} 的存在有利于中和 Eu^{2+} 进入 La^{3+} 的位置而产生的多余负电荷,从而使得整体电荷平衡,进而保证了 Eu^{2+} 离子在体系中的稳定存在,如图 4(d) 所示。基于以上工作,进而设计了 $La_{10-x}Sr_x(Si_{6-x}P_xO_{22}N_2)O_2:Eu^{2+}$ 系列材料 ($0 < x < 4$),通过 [Sr^{2+} - P^{5+}] 共取代 [La^{3+} - Si^{4+}] 的方式来改变格位上不同元素的比例,调节 Eu^{2+} 离子的配位环境并促进 Eu^{3+} 离子充分还原成 Eu^{2+} 离子。随着 x 的增大,系列样品的激发峰位置由 373 nm→351 nm 而发射峰位置由 520 nm→464 nm。在本体系中,N/O 元素的比例没有明显变化,因而取决于配位阴离子性质的电子云膨胀效应并未对 Eu^{2+} 离子 5d 能级的位置产生明显的影响;相反地, [Sr^{2+} - P^{5+}] 共取代 [La^{3+} - Si^{4+}] 后, Eu^{2+} 离子与配位离子的平均键长逐渐增加,因而减小了 Eu^{2+} 离子 5d 能级的晶体场劈裂,5d 最低能级有所升高,从而造成激发和发射光谱都向高能量区域移动的现象。另外,样品的斯托克斯位移随 x 的增加而逐渐变小,和晶体结构的变化有关,有利于减小因非辐射跃迁引起的能量损耗,进而提升发光效率和热稳定性。

基于磷灰石结构良好的“柔韧性”,选取 $Ba_5(PO_4)_3F$ 为结构原型,采用 [SiO_4] $^{4-}$ →[PO_4] $^{3-}$ + F^- 这一取代方式设计得到了新相 $Ba_5(PO_4)_2SiO_4$ ^[32]。相较于 P^{5+} 离子, Si^{4+} 离子具有更高的电负性,预计掺杂 Eu^{2+} 离子的电子云更为扩散,5d 能级重心同时降低,激发发射波长发生红移。实验结果表明, Eu^{2+} 离子掺杂系列样品具有一个很宽的吸收带,覆盖了紫外到近紫外区域。在 405 nm 近紫外光激发下表现出峰值位于 516 nm 的非对称性绿光发射,源于 Eu^{2+} 离

子占据两种不同的Ba²⁺格位,结果表明阴离子集团取代是一种有效改善发光性能的手段。

除了以上几种磷酸盐基蓝、绿色发光材料外,本课题组也合成报道了多种长波长发光材料。包括高温相Ba₃P₄O₁₃:Eu²⁺,可以在近紫外区有高效的吸收并产生半高宽为175 nm的黄光发射,最佳样品的量子效率为39.03%^[33]。以及Rb₂SrP₂O₇:Eu²⁺,该材料在368 nm近紫外光激发下,辐射出峰位于575 nm的黄光^[34]。当Eu²⁺离子的掺杂量为0.5%时,样品的量子效率可达72.96%,色纯度为87.1%,普遍高于多个之前报道的黄色发光材料。为了进一步对其发光性能进行优化和调控,设计了Rb₂SrP₂O₇:0.5%Eu²⁺,yCa²⁺(0≤y≤1)系列固溶体。随着Ca²⁺离子取代量的提高,样品的激发光谱在400 nm附近的吸收增强,有利于和近紫外芯片更好地匹配;发射光谱也随之发生了规律性红移(575 nm→613 nm),从而实现了发光颜色从黄光到橙光的连续可调。然而,Ca²⁺离子固溶后,样品的发光强度和量子效率有所下降,可能与斯托克斯位移增大以及基质材料带隙的变化有关。另外,以天然矿物Sr₉Fe_{1.5}(PO₄)₇为结构原型,通过LiMg、NaMg或KMg对Fe_{1.5}的等价替换,设计构筑了Sr₉(Li, Na, K)Mg(PO₄)₇基质^[35]。该材料属三方晶系,空间群为R-3m(166)。Li/Na/K/Mg原子在顶点和边缘位置均匀分布,并和周围的[PO₄]多面体共角连接,从而构成结构的基本骨架。三种不同格位的Sr原子填充于3D结构孔道中,为Eu²⁺离子掺杂提供了丰富的配位环境。Sr₉(Li, Na, K)Mg(PO₄)₇:Eu²⁺系列样品对于近紫外光都有很好的响应,辐射出峰值位于635 nm左右的宽带橙光。由于该发光材料的发射光谱覆盖了更多的红光成分,因而有利于提高白光的显色性。最后选取Sr₉LiMg(PO₄)₇:0.04Eu²⁺为橙光组分,BAM为蓝光组分,同405 nm GaN近紫外芯片复合获得了色温为3131 K、显色指数为94.8的白光LED器件,其发光效率也达到了66.1 lm/W。另外,华南理工大学夏志国教授课题组设计了一种β-K₂SO₄构型的蓝色发光材料K₂BaCa(PO₄)₂:Eu²⁺,在275 °C时仍表现出零热猝灭现象。通过理论计算和热释光谱分析,作者认为在Eu²⁺掺杂过程中的非等价取代和制备过程均有利于产生氧空位,而氧空位在升温过程中捕获电子并传递给发光中心,从而有效避免了热猝灭现象造成的能量损失^[36]。中国科学

院长春应化所林君研究员课题组通过调控局域晶格对称性,获得了一种具有高量子效率(98.9%)和低热猝灭性能(92.5%@150 °C)的绿色发光材料Cs₂Ba_{0.2}Ca_{0.8}P₂O₇:Eu²⁺,选取该材料作为绿光组分,封装得到了色温为4044 K、显色指数为92.6且发光效率为152.56 lm/W的白光LED器件,表现出较大的应用潜力^[37]。

以磷酸盐材料作为基质的发光材料通常具有原料成本低、易于合成、良好的热稳定性和发光效率高等优势,同时大部分磷酸盐基质的结构组元为[PO₄]四面体,表现出对离子转换的高度耐受性,从而更易于开展性能调控,并获得优异的发光性能,应是今后研究的重点。

3.2 硼酸盐发光材料

硼酸盐材料是一类重要的无机发光材料用基质材料,根据硼酸根的种类可以分为正硼酸盐、三硼酸盐和过硼酸盐等三类^[38-39]。其中在正硼酸盐和三硼酸盐的结构中存在着特殊的平面框架[BO₃],而[BO₄]四面体则是过硼酸盐的典型结构特征^[40]。研究发现,[BO₃]、[BO₄]和[SiO₄]配位多面体在部分硼酸盐体系中可以共存,如Cs₂B₄SiO₉、La₅Si₂BO₁₃和Ba₇-(BO₃)₃(SiO₄)Cl等,然而实现从[BO₃]到[BO₄]的结构单元转变仅仅发生于玻璃体系中的结构扭曲^[41-44]。由于结构扭曲会相应地对Eu²⁺离子5d能级的晶体场劈裂和电子云膨胀效应产生影响,因此为了探讨发光性能在结构单元转变下的变化,选取Ca₂B₃O₇:Eu²⁺为研究对象,采用[Si⁴⁺-N³⁻]→[B³⁺-O²⁻]双取代的方式,期望实现从[BO₃]到[BO₄]的结构转变,从而改善发光性能^[45]。实验过程中发现,由于B³⁺和Si⁴⁺离子的半径差(50%)对比于N³⁻和O²⁻的半径差(6%)偏大,因而[Si⁴⁺-N³⁻]的最大取代量为0.2。在该范围内得到良好的单相样品,同时随取代量的增大,晶格膨胀而样品XRD衍射峰表现出向小角度方向移动的趋势。在双取代后,傅里叶变换红外光谱测试中检测到[BO₄]基团中B-O非对称伸缩振动的特征峰,说明成功实现了结构单元[BO₃]向[BO₄]的转变。发光性能研究表明,双取代后样品的发光颜色从586 nm的黄光移动到525 nm的绿光,这种现象和常见的掺氮后发射峰位红移的情况明显不一致。深入研究后发现,在该体系中,晶格常数的增大对于电子云膨胀效应的影响要高于电负性,另外配位多面体结构的变化也使得5d能级的劈裂程度有所减弱。在双重

因素影响下,发射光谱实现了向低能区域的反常移动。同商用粉比较发现,最佳样品 $\text{Ca}_{1.96}\text{B}_{0.8}\text{Si}_{0.2}-\text{O}_{2.8}\text{N}_{0.2}\text{Cl}:0.04\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度达到 $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的 93%, $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的 86%。热稳定性能也在双取代后实现明显提升,可以达到商用标准。

广东工业大学赵韦人教授课题组选择了一种具有结构紧凑且高结构刚性的硼酸盐基质 NaMg-BO_3 , 稀土 Ce^{3+} 离子掺杂后实现了具有高量子效率 (93%) 的蓝色发光材料; 同时该材料具有优异的热稳定性能, 在高温下色度漂移为 $0^{[46]}$ 。

在氧化物体系中, 获得红光发射的必要条件是基质应具有高晶体场强度和高共价性, 这样的结构类型更接近于氮化物体系。经过结构筛选, 丁鑫等合成了一种表现为圆环孔道结构且三种 Ba^{2+} 离子呈现层状排列的特殊硼酸盐基质 $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ (LBBF), Eu^{2+} 离子掺杂后获得中心波长达到 644 nm 的宽带红光发射^[47]。该材料对于近紫外光有良好的响应, 最强激发峰位于 400 nm 附

近, 可以和近紫外 LED 芯片很好地匹配。对 LBBF 的结构进行深入研究后发现, 其基本结构中包括一种 Li 和三种 Ba 原子。两个 Li 原子和周围的 4 个 F 原子连接形成 $[\text{LiF}_4]$ 多面体, 并位于晶胞框架的顶点处。同时, $[\text{LiF}_4]$ 多面体和 $[\text{BO}_3]$ 平面框架通过共享氧原子的方式形成 $\text{LiF}_4\text{-BO}_3$ 结构单元。该结构单元在 c 轴线性排列, 以共享 Ba3 原子的方式相互连接, 从而建立形成了八角形隧道, 其晶体特征可以从 $[001]$ 方向清楚地看到 (图 5(a))。从 $[010]$ 方向可以更直观地观察 Ba 原子的分布情况 (图 5(b)), 可以看出 Ba1 和 Ba2 均匀分布于同一层, 而所有的 Ba3 则位于相邻的另一层。Ba 原子这种特殊的隧道结构和层状排列, 增强了电子云的非定域化, 将导致 Eu^{2+} 掺杂后的长波长发射。选取该材料为红光组分, 同商用蓝、绿粉复合到 405 nm 近紫外芯片上, 实现了 CCT、Ra 和发光效率分别为 4 856 K, 84. 1 和 72. 6 lm/W 的白光 LED 器件。该项工作为基于结构设计获得红光发射提供了一定的指导作用, 具有较高的理论意义。

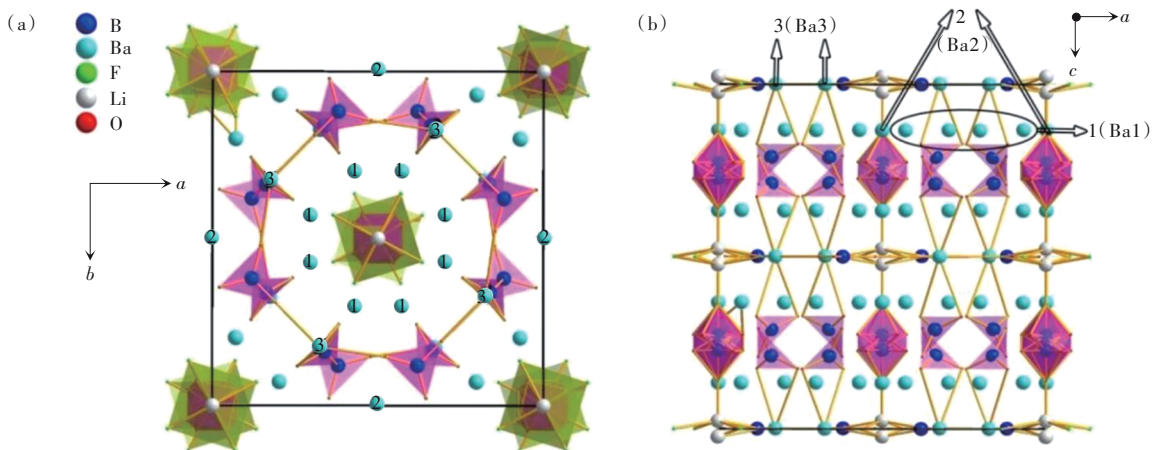


图 5 $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ 的晶体结构示意图

Fig.5 The crystal structure of $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$

3.3 硅酸盐发光材料

作为地壳中含量第二高的元素, 硅元素及其化合物为无机发光材料体系提供了丰富的基质材料, 同时相应的硅酸盐发光材料普遍具有物理化学性能稳定、成本低廉等优点, 成为近年来研究人员高度关注的对象^[48-50]。本课题组首先选取了一种具有较高的结构稳定性、良好的抗酸碱性和耐潮湿性的含铈硅酸盐基质 $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, 掺杂的 Eu^{2+} 离子进入基质结构中 K^+ 的位置, 可以高效响应近紫外光的激发并产生峰值位于 462 nm 的蓝光发射^[51]。热稳定性测试表明, 样品的发光强度随温度升高表现出明显的下降趋势 (150 °C 时光强

度仅剩室温下的 24%)。为了改善其热稳定性, 采用离子半径相近的 Hf^{4+} 取代 Zr^{4+} , 设计了部分固溶体 $\text{K}_2\text{Zr}_{0.5}/\text{Hf}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 和完全固溶体 $\text{K}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, 得到了惊喜的结果。部分固溶体和完全固溶体在 150 °C 时光强分别上升至初始值的 46% 和 73%, 说明在该体系中 Hf^{4+} 取代 Zr^{4+} 离子是提升热稳定性的有效手段。其原理可归结于半径偏小的 Hf^{4+} 在取代 Zr^{4+} 离子的过程中, 晶体结构的晶胞参数逐渐减小, 配位多面体的对称性增加, 增加了体系的结构稳定性, 这也可以解释含铈荧光粉的热稳定性普遍较好的现象^[52]。

近年来, UCr_4C_4 型氧化物基发光材料因其特

殊的结构类型和优异的发光性能而引起了科研人员的广泛兴趣,通式为 $A_4(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4$,其中 A 为碱金属原子 Li 、 Na 、 K 、 Rb 或 Cs 中的一种或多种,其不同的组合方式可以为 Eu^{2+} 提供不同的晶体场环境,从而产生不同颜色的发光。2018年8月,夏志国教授课题组和 Huppertz 教授课题组几乎同期报道了 $\text{RbNa}_3(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{RbLi}(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{NaK}_7[\text{Li}_3\text{SiO}_4]_8:\text{Eu}^{2+}$ 三种 UCr_4C_4 型发光材料^[53-55]。其中 $\text{RbNa}_3(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$ 可以在近紫外激发下表现出主峰位于 471 nm 的青光发射,半峰宽仅为 22.4 nm,热稳定性能上佳(96%@150 °C); $\text{RbLi}(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 样品对于近紫外光和蓝光都有高效的响应,可以产生峰值位于 540 nm 的窄带绿光发射,内量子效率达到了 80%,在背光显示领域展现出较大的应用潜力;而 $\text{NaK}_7[\text{Li}_3\text{SiO}_4]_8:\text{Eu}^{2+}$ 的主峰同样位于绿光波段,但发射光谱在长波长区域有所拖尾,来源于 Eu^{2+} 进入晶格后占据不同的阳离子格位。随后,基于碱金属原子的不同组合,多种 UCr_4C_4 构型的氧化物体系相继被报道,比如 $\text{NaKLi}[\text{Li}_3\text{SiO}_4]_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{NaKLi}[\text{Li}_3\text{SiO}_4]_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CsKNa}_{2-y}\text{Li}(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$ ($y = 0\sim 1$) 和 $\text{CsKNa}_2(\text{Li}_3\text{Si}_{1-z}\text{Ge}_z\text{O}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$ ($z = 0\sim 1$) 等^[56-58],这些材料由于强刚性结构的原因而普遍表现出热稳定性优异的窄带发射。然而在实际应用中,宽带发射更有利于白光 LED 的发射光谱完整覆盖可见光范围并实现高显色指数。矛盾的是,根据人眼敏感度曲线,高显色指数会反过来导致白光 LED 的发光效率降低,因而在实际的照明应用中需要根据不同需求对显色指数和发光效率进行权衡。

$\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 是一种具有高亮度、宽发射的黄色发光材料,在较低温度 900 °C 下即可合成,表现出较大的应用潜力,但这种材料仍存在热稳定性不佳和红光成分不足的问题。 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 的 5d 轨道裸露在最外层,因而其发光性能极易受晶体场环境的影响。阴离子取代是一种改善样品发光性能的可行方法,当选取电负性更小的 N 取代 O 时,激活剂离子周围的晶体场强度和电子云膨胀效应随之得到增强,发光性能的直接表现即为发射峰位的红移;另外,引入 N 后,也有效改善了 $\text{Si}[\text{O}/\text{N}]_4$ 四面体的致密度和结构刚性,从而对热稳定性产生积极的影响。基于以上考虑,我们设计了氮氧化物基质 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$,掺杂稀土 Eu^{2+} 后发现该样品

的体色为橘黄色,其吸收范围覆盖了紫外到可见的部分(300~550 nm),可以同时被近紫外和蓝光芯片高效激发^[59]。在近紫外光激发下,表现出峰值位于 586 nm 的宽带橙光发射,半峰宽为 110 nm,量子效率也较为可观(52.7%),其发光强度可以达到商用黄粉 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 的 80% 左右。另外,热稳定性测试表明,150 °C 时,它的发射强度相较于室温时下降 22%,和 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 较为接近。以上结果表明,氧化物掺氮是一种可以使发射光谱红移且提高热稳定性的有效手段。

在硅酸盐体系中,钾钙板锆石型硅酸盐常作为一种重要的光学材料而被人们广泛研究。其结构通式为 $A_2B\text{Si}_3\text{O}_9$,其中 A 和 B 分别代表碱金属阳离子 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 和四价阳离子 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ge^{4+} 和 Si^{4+} 等^[60-62]。丁鑫等制备了 $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ 系列样品,可以在 400 nm 近紫外光激发下产生高亮度蓝光。但其热稳定性较差,发光强度和发射峰位随温度升高都有明显变化,导致应用受限^[63]。唐作彬等受完全固溶体 $\text{K}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的启发,采用 Hf^{4+} 完全取代 Zr^{4+} ,设计了 $\text{K}_2\text{HfSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ 体系,希望获得性能优异的发光材料^[64]。该体系同样可以对近紫外光有良好的响应并辐射出峰值位于 465 nm 的明亮蓝光(图 6(a))。发射光谱表现为典型的非对称性宽带,说明 Eu^{2+} 进入晶格后占据不同的 K1 和 K2 格位;同时对发光中心占据的格位进行了归属,结果表明高能量的 Eu1 发射来源于 Eu^{2+} 占据 K1 位点,而低能量的 Eu2 发射来源于 Eu^{2+} 占据 K2 位点。随后重点关注了其热稳定性,发现了一个有意思的现象,即随温度的升高,发射光谱产生了显著的变化。高能量的 Eu1 发射逐渐降低并最终基本消失而低能量的 Eu2 发射则显著升高,发射光谱的中心波长也从 465 nm 红移到 499 nm。针对这个现象,作者推测是 Eu1 和 Eu2 两个发光中心间受温度影响而发生能量转移。为了验证这个猜测,测试了样品在不同温度下的发光衰减曲线,如图 6(b)所示。发现随温度的升高,衰减曲线中快衰减分量始终在减小,而慢的衰减分量在增大,充分证明 Eu1 到 Eu2 发生了非辐射能量转移。为了进一步改善其发光性能,采用 Sc^{3+} 离子不等价取代 Hf^{4+} 离子。 Sc^{3+} 离子的引入对于其发射光谱产生了显著的影响,高能区 Eu1 的发射逐渐减小而低能区 Eu2 的发射逐渐增大。当 Sc^{3+} 的取代量为 6% 时,蓝色发射带完全消失而绿色发射带占据主导地位,获得了中心波长位于 507 nm 的绿光发射,半峰宽为 59

nm,从而实现了发光颜色从蓝色到绿色可调(图6(c));同时其发光强度为商用绿色荧光粉($\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的80.7%,表现出较大的应用潜力。最后测试了其热稳定性, $\text{K}_2\text{HfSi}_3\text{O}_9:1\%\text{Eu}^{2+}, 6\%\text{Sc}^{3+}$ 样品在200 °C时发光强度基本没有损失,发光积分强度甚至有一定的提升,要明显优于商用粉 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 和BAM等,如图6(d)所示。针对该体系反常的热猝灭表现,测试了其热释光曲线。从样品的热释光谱中可以明显注意到两个分别位于40 °C和190 °C处的陷阱,陷阱深度可分别估算为

0.62 eV和0.93 eV。在温度升高时,能量从缺陷能级缓慢释放并转移到邻近 Eu^{2+} 的5d激发带,从而补偿体系因非辐射跃迁引起的能量损失,在发射光谱上表现为发光强度基本保持不变。同时测试了样品在不同温度下的衰减曲线,相较于常规体系的衰减寿命随温度逐渐降低的情况,本材料的衰减寿命基本保持稳定,再次证明了升温过程中体系自身的能量补偿行为。基于 $\text{K}_2\text{HfSi}_3\text{O}_9:1\%\text{Eu}^{2+}, 6\%\text{Sc}^{3+}$ 优异的发光性能,制作了白光LED器件(395 nm芯片,商用蓝粉和橙粉),性能参数经测试为 $\text{CCT} = 3\,397\text{ K}$, $R_a = 84.7$ 。

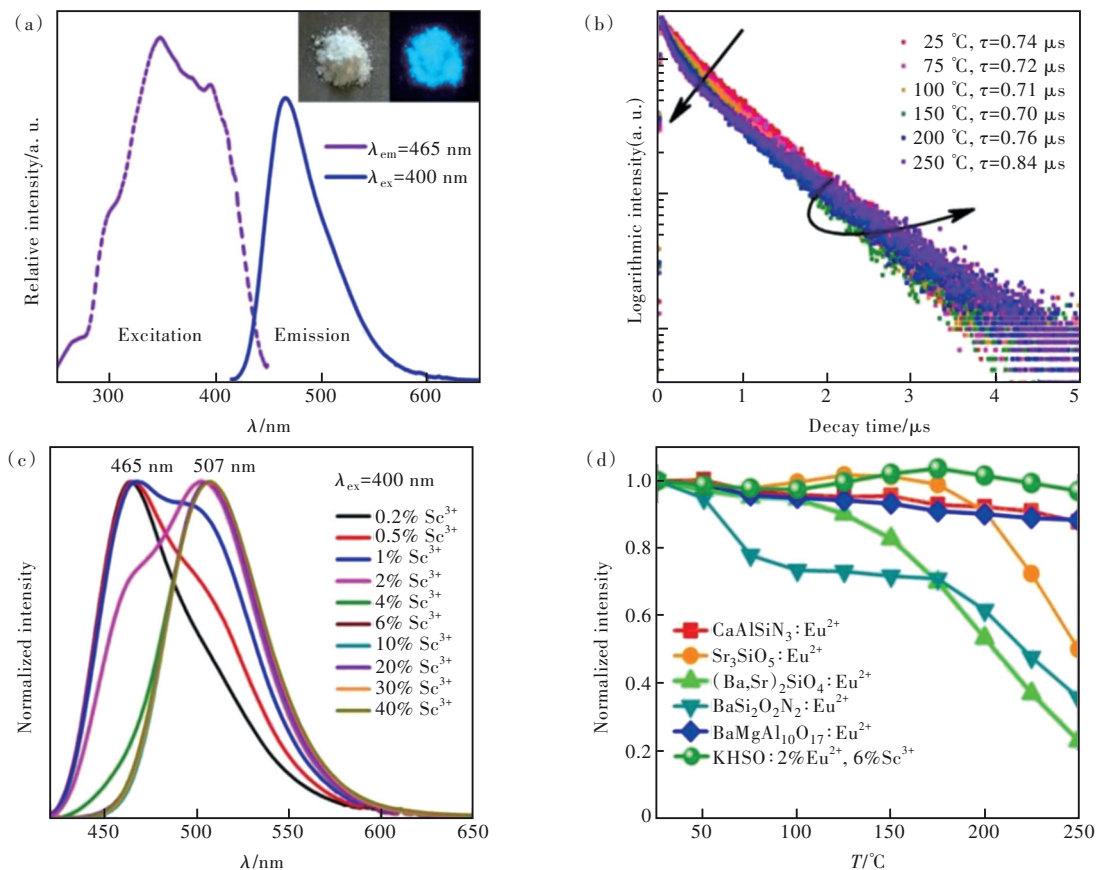


图6 (a) $\text{K}_2\text{HfSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ 的激发和发射谱;(b) $\text{K}_2\text{HfSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ 样品在不同温度下的发光衰减曲线;(c) $\text{K}_2\text{HfSi}_3\text{O}_9:1\%\text{Eu}^{2+}, \gamma\text{Sc}^{3+}$ 的发射光谱($\gamma \leq 40\%$);(d) $\text{K}_2\text{HfSi}_3\text{O}_9:1\%\text{Eu}^{2+}, 6\%\text{Sc}^{3+}$ 样品同几种商用粉热稳定性的对比。

Fig.6 (a) PL and PLE spectra of $\text{K}_2\text{HfSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$. (b) The decay curves of $\text{K}_2\text{HfSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ at different temperatures. (c) PL spectra of $\text{K}_2\text{HfSi}_3\text{O}_9:1\%\text{Eu}^{2+}, \gamma\text{Sc}^{3+}$ ($\gamma \leq 40\%$). (d) The comparison of thermal stability of $\text{K}_2\text{HfSi}_3\text{O}_9:1\%\text{Eu}^{2+}, 6\%\text{Sc}^{3+}$ and several commercial phosphors.

类似地,同样在硅酸盐体系 $\text{K}_7\text{Ca}_9[\text{Si}_2\text{O}_7]_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 中获得了具有高热稳定性蓝色发光材料,200 °C时,样品的发光强度仍有室温强度的90%左右,该现象与 Ce^{3+} 不等价取代 Ca^{2+} 形成的缺陷及 $\text{K}_7\text{Ca}_9[\text{Si}_2\text{O}_7]_4\text{F}$ 自身的刚性结构有关^[65]。同时,也制备了其他多种硅酸盐发光材料体系,比如蓝色的 $\text{SrHfSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{NaBa}_3\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$

以及黄色的 $\text{Na}_2\text{HfSiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Na}_4\text{Hf}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 等,大大丰富了硅酸盐发光材料体系^[66-71]。

部分硅酸盐体系在发光效率和热稳定性方面已具备商用的潜力,但在物理化学稳定性方面有所欠缺,同时 HfO_2 、 Sc_2O_3 和 Rb_2CO_3 等原料成本较高,相信在突破这两方面的瓶颈后很快会有新的硅酸盐体投入市场。

3.4 氮(氧)化物发光材料

相较于传统的氧化物发光材料,氮(氧)化物发光材料因具有显著的物理、化学稳定性而在白光LED领域具有重要的应用。实际上,氮(氧)化物体系作为一类庞大的无机发光材料用基质,近年来也有诸多相关总结^[72-76],本文在此基础上,仅选取近五年具有特色的氮(氧)化物体系进行总结和介绍,其他内容不再赘述。本课题组丁建炎等通过气压烧结成功获得了Li₂SrSi₂N₄:Ce³⁺发光材料^[77]。研究其晶体结构后发现,在该材料中存在着两种由[SiN₄]四面体构成的环状结构,两种多元环相互连接而构成了其三维网络结构。Ce³⁺进入晶格后可以占据两种不同的Sr²⁺格位,从而在近紫外光激发下产生了峰值位于553 nm的宽带黄光发射。与商用黄粉YAG:Ce对比,该样品的发射光谱具有更多的红光成分,从而有利于提高显色指数。同时该样品也表现出优异的热稳定性(91%@150 °C),展现出应用于近紫外LED的潜力。李俊毅等通过[Si⁴⁺-Mg²⁺] \rightarrow [Al³⁺-Al³⁺]双取代的方式设计了一种AlON型发光材料[Mg_{1.25}Si_{1.25}Al_{2.5}]O₃N₃:Eu²⁺^[78]。由于在该体系中存在着两种可供Eu²⁺占据的Mg²⁺格位,因而产生了典型的双格位发射,发射光谱可实现从青光到橙光的全覆盖,在稍微弥补少量红光成分后即可实现暖白光发射。卫琪等制备了一种Ce³⁺激活的黄色发光材料Li₂CaSi₂N₄:Ce³⁺,展现出显著的零猝灭特性^[79]。对样品的变温XRD图谱和热释光谱研究后发现,这种反常热猝灭表现归因于Ce³⁺离子非等价取代Ca²⁺离子时产生的V_{Ca}缺陷。另外,本课题组从M₃N₂-Si₃N₄-AlN(M=Ca, Sr和Ba)组成的三元相图中,选取了一种碱土金属含量较高的体系Ca₅Si₂Al₂N₈^[19]。该样品在常压下即可合成, Eu²⁺离子掺杂后实现了可同时被近紫外光和蓝光高效激发的红色发光材料。样品发射光谱的色坐标非常接近于标准红光且在150 °C时发光强度仍有室温下的90%以上,表现出一定的潜在应用价值。

除此之外,国内外其他课题组也开展相关研究,制备了多种新型的氮(氧)化物发光材料。具有代表性的包括:厦门大学谢荣军教授课题组通过深入研究,从HP-CaSiN₂:Ce³⁺体系中获得了在近紫外和蓝光区域皆有高效吸收的红色荧光材料,该材料的光通量和光效相较于商用粉CaAlSiN₃:Eu²⁺均有显著提高^[80];德国慕尼黑大学Schnick教

授课题组报道了可被近紫外光激发的窄带氮(氧)化物体系Sr[Be₆ON₄]:Eu²⁺^[81],其发射光谱表现为半峰宽仅为35 nm的青光发射,且在250 °C时其发光强度保持在90%以上。

氮(氧)化物体系因其具有刚性结构而在发光效率和热稳定性方面表现出显著的优势,但由于制备氮(氧)化物普遍需要高温、高压条件及昂贵的氮化物原料,因而材料成本也是一个值得关注的问题。

4 总结与展望

针对当下健康照明的需求,近紫外LED芯片复合三基色荧光粉是更有前景的白光构筑方式,因此开发激发谱带宽、量子效率高、热稳定性能好的近紫外LED用荧光粉具有极其重要的理论和实际意义。本文基于商用粉改性和新体系的开发及性能调控两方面,总结了本课题组近年来关于近紫外LED用发光材料的研究进展,对于开发、设计和调控近紫外LED用发光材料具有一定的指导作用。关于该方向今后的发展,相关建议如下:(1)氧化物体系在化学稳定性、原料成本及制备条件等方面具备显著优势,仍然是重点研究对象;(2)在红、橙光波段,由于氮(氧)化物相较于氧化物具有更强的共价性,以及在发光效率和稳定性方面的突出优势,因而探索高品质红、橙光发光材料的重点仍应集中于氮(氧)化物体系;(3)新材料的设计方面,今后应从基质结构出发,配合高通量计算筛选,从而提高效率;(4)性能调控方面,目前有多种手段包括激活剂离子掺杂浓度的控制、多种稀土离子共掺杂、阳离子取代、阴离子取代、化学单元共取代和设计共溶体等方式可以对荧光体的发光性能进行优化和调控,但设计思路缺乏系统性和预测性,因而如果能基于材料微结构的变化总结出相对确定的理论和普适性规律,将对该领域的发展具有重要的推动作用;(5)理论方面,进一步深入理解与结构相关的发光机理,完善晶体微结构、掺杂、能量传递机制等理论,对于设计新材料和性能调控具有重要的指导作用。

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.20230106>.

参 考 文 献:

- [1] 柯城, 吴春法, 李伟军, 等. 理性认识蓝光危害及蓝光生物安全性评价 [J]. 激光生物学报, 2023, 32(2): 97-110.
KE C, WU C F, LI W J, *et al.* Rational understanding of blue light hazard and blue light biological safety assessment [J]. *Acta Laser Biol. Sinica*, 2023, 32(2): 97-110. (in Chinese).
- [2] DENAULT K A, BRGOCH J, GAULTOIS M W, *et al.* Consequences of optimal bond valence on structural rigidity and improved luminescence properties in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ orthosilicate phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(7): 2275-2282.
- [3] LIN L T, NING L X, ZHOU R F, *et al.* Site occupation of Eu^{2+} in $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4$ ($x=0-1.9$) and origin of improved luminescence thermal stability in the intermediate composition [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(12): 7090-7096.
- [4] ZHENG J H, CHENG Q J, WU S Q, *et al.* An efficient blue-emitting $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for application in near-UV white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(42): 11219-11227.
- [5] KIM J S, PARK Y H, KIM S M, *et al.* Temperature-dependent emission spectra of $M_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) phosphors for green and greenish white LEDs [J]. *Solid State Commun.*, 2005, 133(7): 445-448.
- [6] JOSEPH T, SEBASTIAN M T. Microwave dielectric properties of alkaline earth orthosilicates $M_2\text{SiO}_4$ ($M= \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) [J]. *Mater. Lett.*, 2011, 65(5): 891-893.
- [7] LEI B F, MACHIDA K I, HORIKAWA T, *et al.* Preparation of $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor and its luminescence properties [J]. *Chem. Lett.*, 2011, 40(2): 140-141.
- [8] JEE S D, PARK J K, LEE S H. Photoluminescence properties of Eu^{2+} -activated Sr_3SiO_5 phosphors [J]. *J. Mater. Sci.*, 2006, 41(10): 3139-3141.
- [9] UHEDA K, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, *et al.* Luminescence properties of a red phosphor, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, for white light-emitting diodes [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, 9(4): H22-H25.
- [10] LI Y Q, VAN STEEN J E J, VAN KREVEL J W H, *et al.* Luminescence properties of red-emitting $M_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($M= \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) LED conversion phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2006, 417(1-2): 273-279.
- [11] LI Z B, SETO T, WANG Y H. Enhanced crystallinity and thermal stability of Ba^{2+} and $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$ co-substituted $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(29): 9874-9884.
- [12] LI S X, WANG L, ZHU Q Q, *et al.* Crystal structure, tunable emission and applications of $\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{N}_{3-x}\text{O}_x:\text{RE}$ ($x=0-0.22$, $\text{RE}=\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$) solid solution phosphors for white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(47): 11219-11230.
- [13] LU X Y, YUAN H L, HUANG Z F, *et al.* Enhanced red emission and improved thermal quenching of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphors via boron doping [J]. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2021, 18(5): 1582-1593.
- [14] ZHANG M, WANG J, ZHANG Q, *et al.* Optical properties of $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for green light-emitting diode (LED) [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2007, 42(1): 33-39.
- [15] 毛爱君. 白光LED用 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 掺杂的几种典型发光材料的制备及发光性能研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2019.
MAO A J. *Preparation and Luminescence Properties of Ce^{3+} , Eu^{2+} Doped Several Typical Luminescence Materials for White LED Application* [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2019. (in Chinese)
- [16] 王淑欣, 宋振, 刘泉林. $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 掺杂无机发光材料构效关系与唯象理论 [J]. 发光学报, 2022, 43(9): 1319-1339.
WANG S X, SONG Z, LIU Q L. Structure-property correlation and phenomenological theory in $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ -doped inorganic luminescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(9): 1319-1339. (in Chinese)
- [17] LI S X, WANG L, TANG D M, *et al.* Achieving high quantum efficiency narrow-band β -Sialon: Eu^{2+} phosphors for high-brightness LCD backlights by reducing the Eu^{3+} luminescence killer [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(2): 494-505.
- [18] NAZAROV M, BRIK M G, SPASSKY D, *et al.* Crystal field splitting of 5d states and luminescence mechanism in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2017, 182: 79-86.
- [19] DING J Y, WU Q S, LI Y Y, *et al.* Eu^{2+} -activated $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_8$ -A novel nitridoalumosilicate red phosphor containing the special polyhedron of separated corner-shared $[\text{Al}_2\text{N}_6]$ and $[\text{Si}_2\text{N}_6]$ [J]. *Chem. Eng. J.*, 2016, 302: 466-474.
- [20] LIU Z Q, SETO T, TIAN H D, *et al.* A new strategy to improve the thermal stability of $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors by ion substitution engineering [J]. *J. Lumin.*, 2023, 258: 119811.

- [21] 汪雨. Eu激活碱土正硅酸盐发光材料设计、合成和性能研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2021.
WANG Y. *Design, Fabrication and Property of Eu-activated Alkaline Earth Orthosilicate Luminescent Materials* [D]. Nanchang: Nanchang University, 2021. (in Chinese)
- [22] FU L, WU D, XIAO Y F, *et al.* Turning on the luminescence of $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ by doping of La, Gd and Lu ions for full-spectrum lighting application [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 878: 160354-1-9.
- [23] WANG X C, ZHAO Z Y, WU Q S, *et al.* Structure, photoluminescence and abnormal thermal quenching behavior of Eu^{2+} -doped $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$: a novel blue-emitting phosphor for n-UV LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(37): 8795-8801.
- [24] XIE H D, LU J, GUAN Y, *et al.* Abnormal reduction, $\text{Eu}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{2+}$, and defect centers in Eu^{3+} -doped pollucite, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, prepared in an oxidizing atmosphere [J]. *Inorg. Chem.*, 2014, 53(2): 827-834.
- [25] CHEN R. On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves [J]. *J. Appl. Phys.*, 1969, 40(2): 570-585.
- [26] CHEN H, SETO T, WANG Y H. An efficient blue phosphor with high thermal stability for lighting and optical pressure sensor applications [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9(8): 1644-1654.
- [27] ZHOU J, LIU Q L, XIA Z G, *et al.* Structural construction and photoluminescence tuning *via* energy transfer in apatite-type solid-state phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(16): 4371-4383.
- [28] ZHOU X F, GENG W Y, DING J Y, *et al.* Structure, bandgap, photoluminescence evolution and thermal stability improved of Sr replacement apatite phosphors $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($x=4, 6, 8$) [J]. *Dyes Pigm.*, 2018, 152: 75-84.
- [29] ZHOU X F, GENG W Y, WANG Y H. First-principles calculations, structure research and luminescence properties for a novel apatite blue/green phosphor $\text{Ca}_6\text{Y}_4(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ [J]. *J. Lumin.*, 2019, 211: 276-283.
- [30] ZHOU X F, GENG W Y, DING J Y, *et al.* $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{La}_6(\text{SiO}_4)_4(\text{PO}_4)_2\text{O}:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$: a visual dual-emitting fluorescent ratio-metric temperature sensor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, 102(9): 5443-5453.
- [31] WANG Y C, DING J Y, WANG Y H. Enhancing stability of Eu^{2+} in $\text{La}_{10-x}\text{Sr}_x(\text{Si}_{6-x}\text{P}_x\text{O}_{22}\text{N}_2)\text{O}_2$ phosphors by the design of apatite structures with an $([\text{Si}/\text{P}][\text{O}/\text{N}]_4)$ framework and tunable luminescence properties [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(4): 985-994.
- [32] DING X, WANG Y H. Structure and photoluminescence properties of a novel apatite green phosphor $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ excited by NUV light [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19(3): 2449-2458.
- [33] LI Y Y, CHEN W B, WANG Y H. Synthesis and photoluminescence properties of high- $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}$: a broadband yellow-emitting phosphor for near ultraviolet white light-emitting diodes [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2016, 84: 363-369.
- [34] ZHANG Q, WANG X C, ZHOU X P, *et al.* Design of novel highly efficient yellow-orange color-tunable luminescence in $\text{Rb}_2\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y\text{P}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}$ solid solutions for white light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(3): 1087-1092.
- [35] DING X, WANG Y H. Novel orange light emitting phosphor $\text{Sr}_9(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})\text{Mg}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ excited by NUV light for white LEDs [J]. *Acta Mater.*, 2016, 120: 281-291.
- [36] QIAO J W, NING L X, MOLOKKEEV M S, *et al.* Eu^{2+} site preferences in the mixed cation $\text{K}_2\text{BaCa}(\text{PO}_4)_2$ and thermally stable luminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(30): 9730-9736.
- [37] WEI Y, GAO Z Y, LIU S W, *et al.* Highly efficient green-to-yellowish-orange emitting Eu^{2+} -doped pyrophosphate phosphors with superior thermal quenching resistance for w-LEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(6): 1901859-1-13.
- [38] LI L Y, JIN X L, LI G B, *et al.* Novel rare earth polyborates. 2. Syntheses and structures [J]. *Chem. Mater.*, 2003, 15(11): 2253-2260.
- [39] APPEGARTH L M S G, PYE C C, COX J S, *et al.* Raman spectroscopic and *ab initio* investigation of aqueous boric acid, borate, and polyborate speciation from 25 to 80 °C [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, 56(47): 13983-13996.
- [40] GUO C F, LUAN L, SHI F G, *et al.* White-emitting phosphor $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ for UV light-emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156(6): J125.
- [41] WU H P, YU H W, PAN S L, *et al.* $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$: a deep-ultraviolet nonlinear optical crystal [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(12): 3406-3410.
- [42] XIA Z G, MOLOKKEEV M S, IM W B, *et al.* Crystal structure and photoluminescence evolution of $\text{La}_5(\text{Si}_{2+x}\text{B}_{1-x})(\text{O}_{13-x}\text{N}_x):\text{Ce}^{3+}$ solid solution phosphors [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(17): 9488-9495.

- [43] JU H D, QIAN R, DENG X J, *et al.* Synthesis, structure and luminescent properties of a new white phosphor $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3\text{-(SiO}_4\text{)Cl:Dy}^{3+}$ for light-emitting diodes [J]. *J. Mol. Struct.*, 2018, 1173: 776-780.
- [44] STOCH L. Early stage of crystallisation in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO (ZnO)}$ and $\text{SiO}_2\text{-BPO}_4$ glasses-HRTEM study [J]. *Phys. Chem. Glasses*, 2008, 49(4): 220-228.
- [45] MAO A J, ZHAO Z Y, SETO T, *et al.* Promising color controllable phosphors $\text{CBSOCN}_y\text{:Eu}^{2+}$ with excellent thermal stability [J]. *Mater. Des.*, 2019, 180: 107865.
- [46] ZHONG J Y, ZHUO Y, HARIYANI S, *et al.* Closing the cyan gap toward full-spectrum LED lighting with $\text{NaMgBO}_3\text{:Ce}^{3+}$ [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(2): 882-888.
- [47] DING X, WANG Y H. Commendable Eu^{2+} -doped oxide-matrix-based $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ red broad emission phosphor excited by NUV light: electronic and crystal structures, luminescence properties [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(28): 23983-23994.
- [48] BLASSE G, WANMAKER W L, WTERVRUGT J. Some new classes of efficient Eu^{2+} -activated phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115(6): 673.
- [49] BARRY T L. Equilibria and Eu^{2+} luminescence of subsolidus phases bounded by $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, and $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115(7): 733.
- [50] YAO G Q, LIN J H, ZHANG L, *et al.* Luminescent properties of $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$, Mn^{2+} [J]. *J. Mater. Chem.*, 1998, 8(3): 585-588.
- [51] TANG Z B, WANG D Y, KHAN W U, *et al.* Novel zirconium silicate phosphor $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$ for white light-emitting diodes and field emission displays [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(23): 5307-5313.
- [52] 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: 122528-1-11.
- [53] LIAO H X, ZHAO M, MOLOKEEV M S, *et al.* Learning from a mineral structure toward an ultra-narrow-band blue-emitting silicate phosphor $\text{RbNa}_3(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4\text{:Eu}^{2+}$ [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(36): 11728-11731.
- [54] ZHAO M, LIAO H X, NING L X, *et al.* Next-generation narrow-band green-emitting $\text{RbLi}(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_2\text{:Eu}^{2+}$ phosphor for backlight display application [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(38): 1802489-1-7.
- [55] DUTZLER D, SEIBALD M, BAUMANN D, *et al.* Alkali lithosilicates: renaissance of a reputable substance class with surprising luminescence properties [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(41): 13676-13680.
- [56] FANG M H, MARIANO C O M, CHEN K C, *et al.* High-performance $\text{NaK}_2\text{Li}[\text{Li}_3\text{SiO}_4]_4\text{:Eu}$ green phosphor for backlighting light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33(5): 1893-1899.
- [57] FANG M H, CHEN P Y, BAO Z, *et al.* Broadband $\text{NaK}_2\text{Li}[\text{Li}_3\text{SiO}_4]_4\text{:Ce}$ alkali lithosilicate blue phosphors [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(16): 6621-6625.
- [58] WANG W, TAO M X, LIU Y X, *et al.* Photoluminescence control of UCr_4C_4 -type phosphors with superior luminous efficiency and high color purity via controlling site selection of Eu^{2+} activators [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(21): 9200-9210.
- [59] MAO A J, ZHAO Z Y, WANG Y H. Orange phosphor $\text{Li}_2\text{SrSiON}_2\text{:Eu}^{2+}$ for blue light chip based warm white LEDs [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(68): 42634-42640.
- [60] XU H W, NAVROTSKY A, BALMER M L, *et al.* Crystal-chemical and energetic systematics of wadeite-type phases $\text{A}_2\text{BSi}_3\text{O}_9$ ($A = \text{K, Cs}$; $B = \text{Si, Ti, Zr}$) [J]. *Phys. Chem. Miner.*, 2005, 32(5): 426-435.
- [61] SAKAI K, NAKAGAWA T, OKUNO M, *et al.* A mineral wadeite in glass, occurrence and crystal structure [J]. *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 2000, 95(4): 24-31.
- [62] RAINHO J P, ANANIAS D, LIN Z, *et al.* Photoluminescence and local structure of $\text{Eu}(\text{III})$ -doped zirconium silicates [J]. *J. Alloys Compd.*, 2004, 374(1-2): 185-189.
- [63] DING X, ZHU G, GENG W Y, *et al.* Novel blue and green phosphors obtained from $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9\text{:Eu}^{2+}$ compounds with different charge compensation ions for LEDs under near-UV excitation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(26): 6676-6685.
- [64] TANG Z B, ZHANG G Y, WANG Y H. Design and development of a bluish-green luminescent material ($\text{K}_2\text{HfSi}_3\text{O}_9\text{:Eu}^{2+}$) with robust thermal stability for white light-emitting diodes [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(9): 3801-3813.
- [65] GENG W Y, ZHOU X F, DING J Y, *et al.* $\text{K}_7\text{Ca}_9[\text{Si}_2\text{O}_7]_4\text{F:Ce}^{3+}$: a novel blue-emitting phosphor with good thermal stability for ultraviolet-excited light emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(44): 11605-11613.

- [66] ZHANG Q, DING X, WANG Y H. Novel highly efficient blue-emitting SrHfSi₂O₇:Eu²⁺ phosphor: a potential color converter for WLEDs and FEDs [J]. *Dyes Pigm.*, 2019, 163: 168-175.
- [67] CHEN H, WANG Y H. Eu²⁺ activated NaBa₃Si₂O₇F: a new efficient blue-emitting luminescent material for solid-state lighting and display [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2022, 105(2): 1095-1105.
- [68] ZHANG Q, WANG X C, TANG Z B, *et al.* Design of a novel scandium silicate based blue-emitting phosphor with high efficiency and robust thermal stability for warm WLEDs and field emission displays [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2019, 3(10): 2120-2127.
- [69] WEI Q, DING J Y, WANG Y H. A novel wide-excitation and narrow-band blue-emitting phosphor with hafnium silicon multiple rings structure for photoluminescence and cathodoluminescence [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 831: 154825-1-9.
- [70] WEI Q, DING J Y, CHEN H, *et al.* A novel yellow-green emitting phosphor with hafnium silicon multiple rings structure for light-emitting diodes and field emission displays [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 385: 123392-1-9.
- [71] WEI Q, DING J Y, ZHOU X P, *et al.* New strategy of designing a novel yellow-emitting phosphor Na₄Hf₂Si₃O₁₂:Eu²⁺ for multifunctional applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 817: 152762-1-9.
- [72] TAKEDA T, XIE R J, SUEHIRO T, *et al.* Nitride and oxynitride phosphors for white LEDs: synthesis, new phosphor discovery, crystal structure [J]. *Prog. Solid State Chem.*, 2018, 51: 41-51.
- [73] TIAN J H, ZHUANG W D. Thermal stability of nitride phosphors for light-emitting diodes [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2021, 8(22): 4933-4954.
- [74] 韩美旭, 蔡伦, 王小泽, 等. 白光LED用氮化物红色荧光粉的研究进展 [J]. *材料导报*, 2021, 35(S1): 51-55.
HAN M X, CAI L, WANG X Z, *et al.* Research progress of nitride red phosphors for white LED [J]. *Mater. Rep.*, 2021, 35(S1): 51-55. (in Chinese).
- [75] LI S X, XIE R J, TAKEDA T, *et al.* Critical review-narrow-band nitride phosphors for wide color-gamut white LED back-lighting [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2018, 7(1): R3064-R3078.
- [76] LEAÑO J L JR, FANG M H, LIU R S. Critical review-narrow-band emission of nitride phosphors for light-emitting diodes: perspectives and opportunities [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017, 7(1): R3111-1-23.
- [77] DING J Y, YOU H P, WANG Y C, *et al.* Site occupation and energy transfer of Ce³⁺-activated lithium nitridosilicate Li₂SrSi₂N₄ with broad-yellow-light-emitting property and excellent thermal stability [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(13): 3435-3444.
- [78] LI J Y, DING J Y, CAO Y C, *et al.* Color-tunable phosphor [Mg_{1.25}Si_{1.25}Al_{2.5}]O₃N₃:Eu²⁺: 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.
- [79] 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: 124004-1-8.
- [80] XIA Y H, LI S X, ZHANG Y X, *et al.* Discovery of a Ce³⁺-activated red nitride phosphor for high-brightness solid-state lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(41): 14402-14408.
- [81] STROBEL P, DE BOER T, WEILER V, *et al.* Luminescence of an oxonitridoberyllate: a study of narrow-band cyan-emitting Sr[Be₆ON₄]:Eu²⁺ [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(9): 3122-3130.



王育华(1965-),男,甘肃甘南藏族自治州人,博士,教授,博士生导师,2001年于日本东北大学获得博士学位,主要从事长余辉发光材料、高亮度LED/Mini LED/Micro LED照明及显示用发光材料、植物生长用发光材料、光电催化材料、发光材料与阻燃材料的复合等光转化材料及器件、极端条件下新材料的合成、结构精修及性能表征的研究。

E-mail: wyh@lzu.edu.cn