

文章编号: 1000-7032(2023)12-2188-14

基于单元共取代策略调控 Mn⁴⁺/Pb²⁺ 掺杂 LaAlO₃ 荧光材料的晶格环境与发光性能研究进展

卢思瑜, 李思远, 朱琦*

(东北大学材料科学工程学院, 材料各向异性与织构工程教育部重点实验室, 辽宁沈阳 110819)

摘要: LaAlO₃属于典型的畸变钙钛矿结构,具有较低的声子能量、较宽的带隙和优异的结构稳定性,是一种优良的发光基质。Mn⁴⁺和Pb²⁺的发光性能与其所处的微观配位环境密切相关,可以通过调控晶格环境优化其发光性能。本文综述了调控Mn⁴⁺的零声子线(Zero-phonon line, ZPL)发射和Pb²⁺的发光性能研究进展,系统探讨了单元共取代对晶体结构和Mn⁴⁺、Pb²⁺的发光性能的影响,详尽分析了激活离子的晶格环境与发光性能之间的构效关系。

关键词: LaAlO₃; Mn⁴⁺; Pb²⁺; 单元共取代

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230211

Research Progress on Regulation of Lattice Environment and Luminescence for Mn⁴⁺/Pb²⁺ Doped LaAlO₃ Phosphors by Unit Co-substitution

LU Siyu, LI Siyuan, ZHU Qi*

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education) & School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhuq@smm.neu.edu.cn

Abstract: LaAlO₃, a typical distorted perovskite structure, is an excellent luminescent host owing to its low phonon energy, wide band gap and great structural stability. The luminescence properties of Mn⁴⁺ and Pb²⁺, which show great sensitivity to the micro-coordination environment, can be optimized by tuning the lattice environment. This review summarizes the recent research progress in regulating the ZPL (zero-phonon line) emission of Mn⁴⁺ and the luminescence performance of Pb²⁺. The effects of unit co-substitution on the crystal structure, and the luminescence properties of Mn⁴⁺ and Pb²⁺ are systematically discussed. The structure-activity relationship between the lattice environment and the luminescence of activated ions is also analyzed in detail.

Key words: LaAlO₃; Mn⁴⁺; Pb²⁺; unit co-substitution

1 引 言

LaAlO₃属于典型的钙钛矿结构。常温下, LaAlO₃为菱方结构(Rhombohedral),也可认为是伪立方结构,空间群R3mR(No. 160),晶格常数 $a=b=c=0.378\text{ nm}$ 、 $\beta=90.066^{\circ[1-2]}$ 。LaAlO₃的晶体结

构如图1(a)所示,每个晶胞中含有1个Al³⁺、1个La³⁺和3个O²⁻离子,Al³⁺与6个O²⁻离子相连构成AlO₆八面体,La³⁺与12个O²⁻离子相连形成LaO₁₂二十多面体。La³⁺实际位于由8个AlO₆八面体通过共用O²⁻顶点连接而成的二十面体间隙位置^[3]。LaAlO₃的晶体结构在三维空间具有规整且重复的

收稿日期: 2023-09-15; 修订日期: 2023-10-01

基金项目: 中央高校基本科研业务专项资金(N2302004); 国家自然科学基金(52371057); 辽宁省自然科学基金(2020-MS-081)
Supported by Fundamental Research Funds for The Central Universities (N2302004); National Natural Science Foundation of China (52371057); Natural Science Foundation of Liaoning Province (2020-MS-081)

分布,是一种性能优良的基质材料^[4]。例如,2017年,Manohar 等^[5]研究了 LaAlO₃:Sm³⁺ 红色荧光粉的晶体结构、微观形貌及发光性能,在 406 nm 紫光

激发下,发射光谱中存在 4 个发射带,位于 564, 597, 650, 683 nm, 分别对应于 Sm³⁺ 的 ⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}、⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}、⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2} 和 ⁴G_{5/2}→⁶H_{11/2} 跃迁。

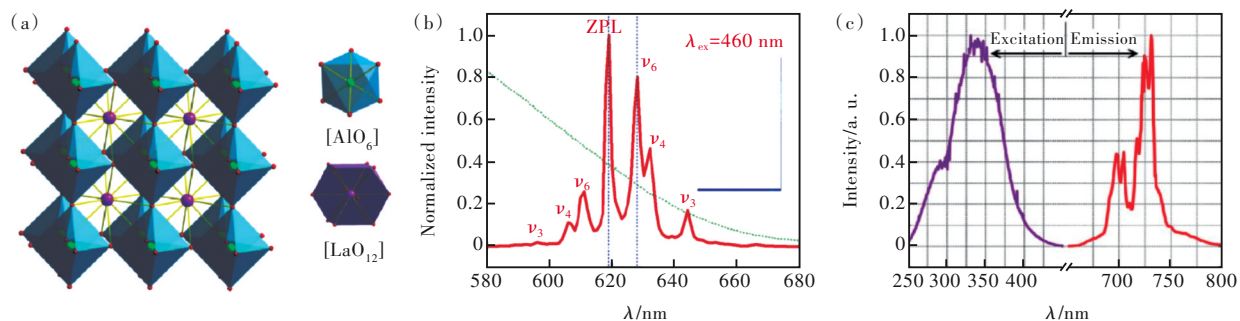


图 1 (a) LaAlO₃ 的晶体结构^[3]; (b) Na₂WO₂F₄: Mn⁴⁺ 在 580~680 nm 范围内放大的发射光谱^[8]; (c) LaAlO₃: 0.5% Mn⁴⁺ 荧光粉的激发(λ_{em}=731 nm)与发射(λ_{ex}=335 nm)光谱^[14]。

Fig.1 (a) The crystalline structure of LaAlO₃^[3]. (b) The magnified photoluminescence (PL) spectra of Na₂WO₂F₄: Mn⁴⁺ in the range of 580–680 nm^[8]. (c) Photoluminescence excitation (PLE) (λ_{em}=731 nm) and PL (λ_{ex}=335 nm) spectra of LaAlO₃: 0.5% Mn⁴⁺ phosphor^[14].

Mn⁴⁺的电子组态为 3d³,其掺杂的荧光粉往往呈现宽带吸收和窄带发射的特征,是红色荧光粉的理想激活离子。由于 3d³电子与晶格振动间强耦合,Mn⁴⁺的光谱性质与基质的晶体场强度、共价性和微观配位环境密切相关^[6-7]。在晶体场中,Mn⁴⁺的发射均由零声子线(ZPL)和 6 个 Stokes、anti-Stokes 发射峰组成。其中,ZPL 发射没有声子参与,故 ZPL 的变化可以反映 Mn⁴⁺的局域对称性和共价性的变化。目前,对 ZPL 性能的研究主要集中在 Mn⁴⁺掺杂的氟化物和氧氟化物基质上。例如,在 Na₂WO₂F₄ 荧光粉^[8]中,由于 Mn⁴⁺离子的局域结构明显扭曲,在 460 nm 激发下,荧光粉在 620 nm 处表现出前所未有的强 ZPL(图 1(b))。但是,在合成 Mn⁴⁺掺杂的氟化物和氧氟化物时,总是用到有毒的 HF,这对人体和环境有严重的危害。此外,氟化物基质在潮湿环境中不稳定,限制了其大规模应用。然而,Mn⁴⁺掺杂氧化物可以避免这些严重的问题。但是,关于 ZPL 的发射与配位环境之间关系的详细报道很少,并且没有有效的方法来

提高 Mn⁴⁺掺杂氧化物的 ZPL 强度。钙钛矿型结构的氧化物其分子式为 ABO₃^[9-10]。A 位和 B 位都可以被离子半径相近的其他金属离子部分取代,而晶体结构保持不变,但是在取代过程中会生成各种缺陷,使得这种材料成为一类性能优异、用途广泛的新型功能材料^[11-13]。但是,从表 1 可知,Mn⁴⁺在钙钛矿氧化物中的 ZPL 发射强度大多都很弱甚至有的探测不到。典型钙钛矿型氧化物 LaAlO₃ 由于其独特的结构特征,是掺杂 Mn⁴⁺产生近红外发

表 1 Mn⁴⁺掺杂钙钛矿型氧化物的 ZPL 强度
Tab. 1 The ZPL intensity for Mn⁴⁺-doped perovskite oxides

荧光粉	λ _{ex} /nm	λ _{em} /nm	ZPL 强度	参考文献
La ₂ ZnTiO ₆ : Bi ³⁺ , Mn ⁴⁺	340	710	Weak	[11]
LaAlO ₃ : Mn ⁴⁺	335	731	Weak	[14]
LaAlO ₃ : Mn ⁴⁺	340	729	Invisible	[15]
Gd ₂ ZnTiO ₆ : Mn ⁴⁺	365	705	Invisible	[16]
Y ₂ MgTiO ₆ : Mn ⁴⁺	365	698	Weak	[17]
La ₂ MgGeO ₆ : Dy ³⁺ , Mn ⁴⁺	340	708	Weak	[18]
BaLaCaSbO ₆ : Mn ⁴⁺	340	690	—	[19]

射的合适基质。例如,2017年,Du 等^[14]通过高温固相法合成了 LaAlO₃: Mn⁴⁺ 荧光粉,室温时在 335 nm 激发下,该荧光粉在 650~800 nm 范围内呈现窄带发射,最大值位于 731 nm 处,归因于 Mn⁴⁺离子中的 ²E_g→⁴A_{2g} 自旋禁止跃迁,如图 1(c) 所示。LaAlO₃: Mn⁴⁺ 荧光粉的发射峰由两个劈裂的尖峰组成,分别归属于反斯托克斯(anti-Stokes)和斯托克斯(Stokes)发射,ZPL 位于图 1(c) 中的 718 nm 处,发光强度较弱。

Pb²⁺的最外层电子构型为 6s²,6s 和 6p 电子均位于离子的最外层,故发光性能对外界的晶体环境敏感。6s 轨道上的电子吸收能量跃迁至 6p 轨道,然后回落到 6s 轨道的过程中伴随着发光^[18,20-21]。Pb²⁺能级包括一个基态能级 ¹S₀ 和两个激发态能级 ¹P₁ 和 ³P_{0,1,2},电子从基态能级 ¹S₀ 跃迁至激发态能级 ³P₁、³P₂ 和 ¹P₁ 能级分别表示为 A 带、B 带和 C 带,其发光过程如图 2(a) 所示^[22]。通常,电

子从 1S_0 到 3P_0 、 3P_2 的跃迁是完全自旋禁止的。 3P_1 和 1P_1 能级通过自旋轨道耦合,故 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 和 $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ 跃迁具有合理的吸收强度^[23]。 Pb^{2+} 的发射由禁止的 $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ 和允许的 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 跃迁构成。低温下,电子可以从最低激发态能级 3P_0 回落到 1S_0 ,产生 $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ 跃迁,荧光寿命一般较长。但是随着温度升高, 3P_0 能级上的电子可以吸收能量跳跃到 3P_1 能级(3P_0 能级可以近似认为是电子陷阱),再从 3P_1 能级回落到基态能级 1S_0 ,对应 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 跃

迁,荧光寿命较短^[22,24]。通常, Pb^{2+} 的吸收峰位于紫外区域,但发射光非常丰富,可以呈现紫、蓝、青、绿、红等颜色,波长横跨300~800 nm区域^[25]。例如, $CdSiO_3:Pb^{2+}$ 荧光粉在230 nm紫外光激发下,发射峰位于498 nm,呈现青绿光发射^[26]; $Na_2CaGe_2O_6:Pb^{2+}$ 荧光粉在254 nm紫外光激发下,发射峰位于405 nm,呈现蓝光发射,如图2(b)所示^[27]。发射带对应的波长强烈依赖 Pb^{2+} 所处的微观配位环境^[26]。

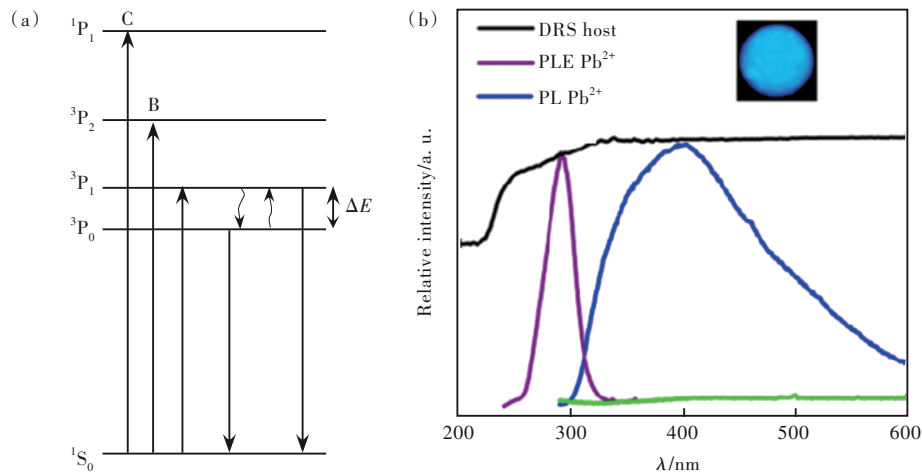


图2 (a) Pb^{2+} 的能级示意图^[22]; (b) $Na_2CaGe_2O_6:Pb^{2+}$ 荧光粉的光谱性能^[27]。

Fig.2 (a)The energy level scheme of Pb^{2+} ^[22]. (b)The photoluminescence of the $Na_2CaGe_2O_6:Pb^{2+}$ phosphor^[27].

Mn^{4+} 和 Pb^{2+} 的发光性能与其所处的微观配位环境密切相关,可以通过调控晶格环境优化其发光性能。众所周知,无机材料的结构可以被认为是由不同的多面体通过共顶点、共边或共面相连而成,通过改变相邻多面体的成分可以调控材料中激活离子的微观配位环境,从而制备性能优异的发光材料。现有的调控晶体结构的方法包括:阳离子取代法、阴离子取代法和单元共取代法。阳离子取代法和阴离子取代法在取代的过程中,通常与被取代离子的电荷不一致,可能出现由于电荷不平衡而导致的缺陷,从而影响材料发光性能的提升。但是,单元共取代策略能有效地规避单一格位非等价取代所产生的电荷不平衡问题,从而扩展材料的可开发范围^[28]。

本文主要综述了 Mn^{4+} 和 Pb^{2+} 激活的荧光材料的研究进展,尤其是利用单元共取代策略调控 $LaAlO_3$ 基质中 Mn^{4+} 和 Pb^{2+} 的微观配位环境优化其发光性能方面的进展。首先讨论了影响 Mn^{4+} 的ZPL发射的因素。ZPL发射只与 Mn^{4+} 所处的八面体环境的对称性有关,通过单元共取代策略降低八面体的对称性可有效调控ZPL的发射强度和能

量。温度和压力也可影响ZPL发射强度。接着分析了 Pb^{2+} 离子发光性能的影响因素。 Pb^{2+} 的光谱特性强烈依赖于其所处的微观配位环境,故可以通过调控基质的化学组成、晶体结构、晶格缺陷、能带结构和局域配位环境实现对 Pb^{2+} 发光性能的优化。通过以上分析,系统探讨单元共取代策略对 Mn^{4+} 和 Pb^{2+} 发光性能的作用机理和影响规律,以期对调控 Mn^{4+} 和 Pb^{2+} 掺杂的其他钙钛矿结构的荧光粉的发光性能有一定的指导作用。

2 调控 Mn^{4+} 的ZPL发射

ZPL发射没有声子参与,故强度只由 Mn^{4+} 所处的八面体环境的对称性决定。当处于高对称环境,ZPL强度较弱以至于观察不到;当处于八面体畸变环境中,ZPL发射强度增强^[8,29]。ZPL发射强度可以反映其所处的晶格环境的对称性。例如,2018年,Fang等^[30]通过共沉淀法合成了 $Na_2-(Si_xGe_{1-x})F_6:Mn^{4+}$ 和 $Na_2(Ge_yTi_{1-y})F_6:Mn^{4+}$ 荧光粉,随着 x 和 y 值的增加,激发光谱基本无变化,但是发射光谱中明显观察到ZPL发射强度一直降低,如图3(a)、(b)所示,ZPL强度的降低伴随着 Mn^{4+}

八面体环境对称性的提高。Na₂Ge_{0.75}Ti_{0.25}F₆:Mn⁴⁺ 荧光粉的发光强度低于 K₂SiF₆:Mn⁴⁺ 等商用氟化物荧光粉, 但是, 其发光效率可达到 235 lm·W⁻¹, 远远大于 K₂SiF₆:Mn⁴⁺ (ZPL 强度弱, 200 lm·W⁻¹)。发光效率具有进一步优化该荧光粉体系的吸引力。此外, ZPL 强度的提升有利于发光二极管 (Light emitting diode, LED) 器件性能的提升, 尤其是发光功效和显色指数^[8]。2017 年, Hu 等^[8]发现 Na₂WO₂F₄:Mn⁴⁺ 荧光粉中的 Mn⁴⁺ 所处的八面体环境对称性较低, ZPL 发射强度较高, 并将该荧光粉

作为红光成分制备了高性能的白光 LED 器件 (显色指数 R_a=92.7 和 R₉=87.0, 发光功效 86.06 lm·W⁻¹, 色温 4 393 K)。但是, Mn⁴⁺ 在大部分的基质中处于高对称环境, ZPL 发射强度一般较低, 甚至有的观察不到。因此, 可以通过降低 Mn⁴⁺ 八面体的对称性来提高 ZPL 的强度。当靠近 Mn⁴⁺ 的阳离子被不同于原组分的阳离子取代后, Mn⁴⁺ 所处的八面体会被拉长、压缩或倾斜, 八面体的对称性随之下落, 奇对称场产生, 打破了 Mn⁴⁺ 的 d-d 跃迁禁戒, ZPL 发射强度增强。

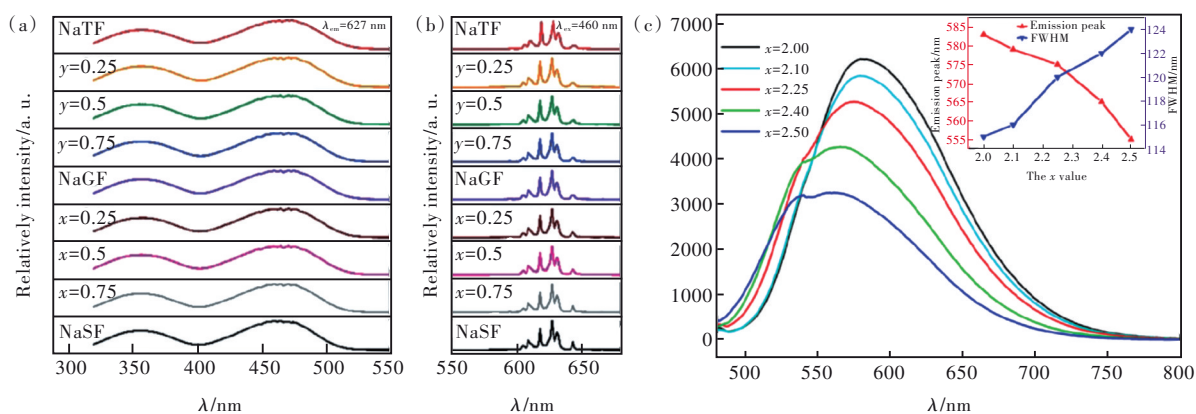


图 3 Na₂(Si_xGe_{1-x})F₆:Mn⁴⁺ 和 Na₂(Ge_yTi_{1-y})F₆:Mn⁴⁺ 荧光粉的激发 (a) 和发射 (b) 光谱^[30]; (c) (Gd_{2.97}Ce_{0.03})Mg_xGe_xAl_{5-2x}O₁₂ (x=2.0~2.5) 荧光粉的发射光谱; 插图为 Ce³⁺ 的发射峰波长和 FWHM^[33]。

Fig.3 PLE (a) and PL (b) spectra of Na₂(Si_xGe_{1-x})F₆:Mn⁴⁺ and Na₂(Ge_yTi_{1-y})F₆:Mn⁴⁺ phosphors^[30]. (c) PL spectra of (Gd_{2.97}Ce_{0.03})Mg_xGe_xAl_{5-2x}O₁₂ (x=2.0~2.5) phosphors. The inset in (c) shows the emission peak wavelength and FWHM of Ce³⁺^[33].

目前, 对 ZPL 性能的研究主要集中在 Mn⁴⁺ 掺杂的氟化物和氧氟化物基质上。但是, 有毒的 HF 总是用于合成 Mn⁴⁺ 掺杂的氟化物和氧氟化物, 这对人体和环境有严重的危害。此外, 氟化物基质在潮湿环境中不稳定, 限制了其大规模应用。然而, Mn⁴⁺ 掺杂氧化物可以避免这些严重的问题。但是, 关于 ZPL 的发射与配位环境之间关系的详细报道很少, 并且没有有效的方法来提高 Mn⁴⁺ 掺杂氧化物的 ZPL 强度。LaAlO₃ 属于典型的畸变钙钛矿结构氧化物, 具有较低的声子能量、较宽的带隙和优异的结构稳定性, 是掺杂 Mn⁴⁺ 产生近红外发射的合适基质。但是, 从表 1 可知 Mn⁴⁺ 在 LaAlO₃ 基质中的 ZPL 发射强度较弱甚至有的探测不到。

单元共取代策略是一种可以有效调控激活离子微观配位环境和发光性能的手段, 其能有效地规避单一格位非等价取代所产生的电荷不平衡问题, 从而扩展材料的可开发范围^[28]。在选择异种离子对共取代基质中的本征离子对时, 需要

考虑离子对的价态和离子对的半径是否匹配。离子对之间等价共取代可以避免产生电荷不平衡问题。而离子对半径的大小影响发光中心的微观配位环境, 从而影响其发光性能。例如, 2015 年, Zhang 等^[31]通过“Si⁴⁺-Ca²⁺”取代 CaYAlO₄:Eu²⁺,Eu³⁺ 荧光粉中的“Al³⁺-Y³⁺”, 使得部分 Eu³⁺ 还原成 Eu²⁺, 导致荧光粉中 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F_{1,2} 跃迁 (593 nm 和 624 nm 窄带发射) 减弱, 而 Eu²⁺ 的 4f⁶5d¹→4f⁷ 跃迁 (503 nm 宽带发射) 增强, 诱导荧光粉的发射颜色从红色到白色再到蓝绿色。2021 年, Si 等^[32]发现 ZnGaO₄:Mn²⁺,Mn⁴⁺ 荧光粉中 Mn²⁺ 和 Mn⁴⁺ 分别取代 Zn²⁺ 和 Ga³⁺ 发射绿光 (505 nm) 和深红光 (668 nm)。当利用“Mg²⁺-Ge⁴⁺”取代“Ga³⁺-Ga³⁺”, 越来越多的 Mg²⁺ 占据 Zn 位, 导致 Mn⁴⁺ 占据 Ga 位数量增多, Mn²⁺ 数量相对减少, 从而使得红光增强、绿光减弱。同一时期, Meng 等^[33]利用“Mg²⁺-Ge⁴⁺”取代 Gd₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ 荧光粉中的“Al³⁺-Al³⁺”, CeO₈ 十二面体的畸变度随掺杂量增加而减小, 降低了 Ce³⁺ 的 5d 能级劈裂, 使得发射峰从 583 nm 蓝移至 555

nm, 半峰宽(Full width at half maxima, FWHM)从 115 nm 宽化至 124 nm, 如图 3(c) 所示。由此可见, 单元共取代策略可以有效调控激活离子的微观配位环境, 从而赋予荧光粉独特的发光现象, 为优化和改善 Mn^{4+} 的发光性能提供一定的指导和借鉴作用。

2021 年, Zhu 等^[3]采取单元共取代策略, 通过“ $Mg^{2+}-Ge^{4+}$ ”取代 $LaAlO_3:Mn^{4+}$ 荧光粉中的“ $Al^{3+}-Al^{3+}$ ”, 使得 GeO_6 八面体收缩, MgO_6 八面体膨胀和铝氧八面体倾斜畸变程度加重, 导致 MnO_6 八面体对称性降低(图 4(a)), 从而导致激发峰红移, ZPL 发射强度提升和荧光寿命缩短。ZPL 发射峰位于 Stokes 和 anti-Stokes 发射峰中间, ZPL 发射的增强使得原先劈裂的两个发射峰变成一个完整连续的发射带, FWHM 达 50 nm, 如图 4(b) 所示。将性能最优的 $LaAl_{0.599}(Mg/Ge)_{0.4}O_3:0.001Mn^{4+}$ 荧光粉与 365 nm 紫外 LED 芯片封装, 获得了高发光功效的植物照明 LED 器件(图 4(c)、(d))。值得关注的

是, 在同一个荧光粉中, 掺杂价态不同、离子半径不同的单元组分时, 对激活离子微观配位环境的调控效果是不同的, 从而对荧光粉发光性能的影响也不同。2022 年, Zhu 等^[34]进一步利用“ $Ba^{2+}-Ti^{4+}$ ”和“ $Y^{3+}-Ga^{3+}$ ”取代 $LaAlO_3:0.001Mn^{4+}$ 荧光粉中的“ $La^{3+}-Al^{3+}$ ”, 使得 MnO_6 八面体的对称性产生不同程度的变化(如图 5(e) 所示)。“ $Ba^{2+}-Ti^{4+}$ ”掺杂增大了离子半径失配畸变, 但是抑制了铝氧八面体倾斜畸变。两种畸变的竞争作用使得 $Mn-O$ 键增长、 $O-Mn-O$ 键角畸变程度减小和 MnO_6 八面体的对称性缓慢下降, 导致 ZPL 发射位于 710 nm 和 ZPL 发射强度缓慢增强(图 5(a)、(b))。但是, “ $Y^{3+}-Ga^{3+}$ ”掺杂不仅增大了离子半径失配畸变, 同时加重了铝氧八面体倾斜畸变。两种畸变的协同作用使得 $Mn-O$ 键增长、 $O-Mn-O$ 键角畸变程度增大和 MnO_6 八面体的对称性急剧下降, 导致 ZPL 发射蓝移至 704 nm 和 ZPL 发射强度急剧增强, 如图 5(c)、(d) 所示。

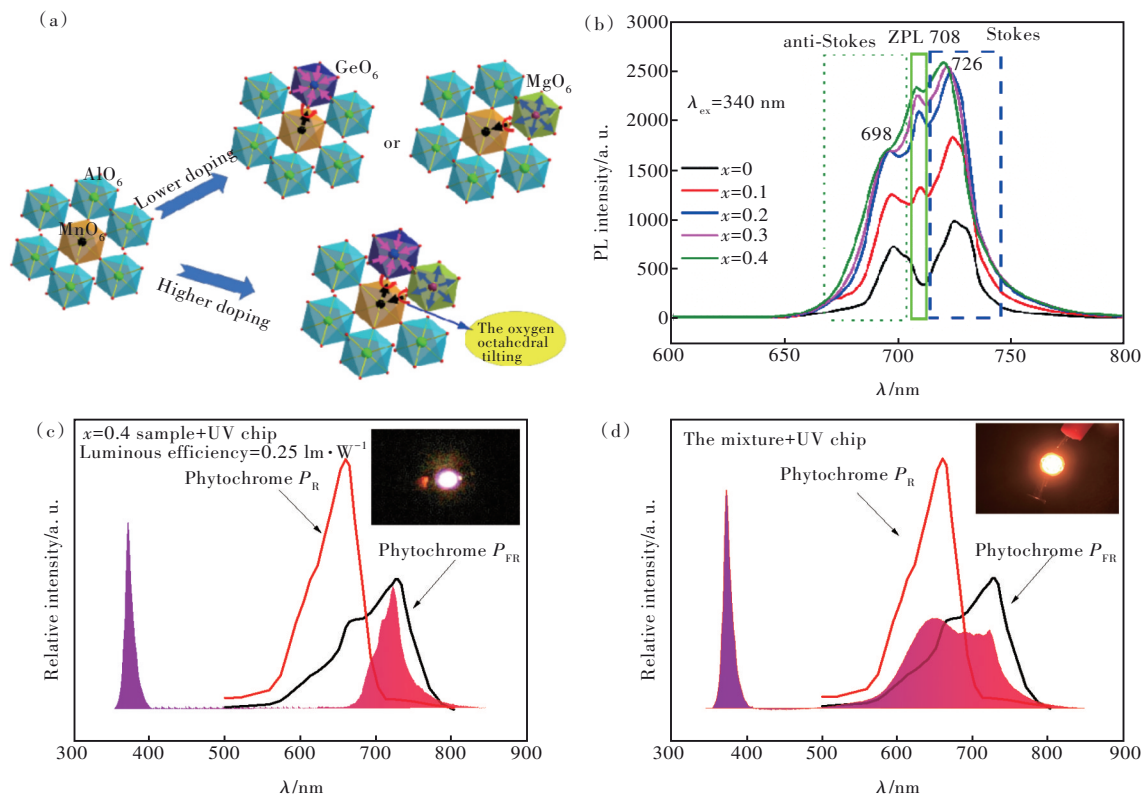


图 4 (a) MnO_6 八面体对称性随 x 值的变化; (b) $LaAl_{0.999-x}(Mg/Ge)_xO_3:0.001Mn^{4+}$ ($x=0\sim 0.4$) (LAMG: Mn^{4+}) 荧光粉在室温条件下的发射光谱; $LaAl_{0.599}(Mg/Ge)_{0.4}O_3:0.001Mn^{4+}$ 荧光粉 (c) 和 $LaAl_{0.599}(Mg/Ge)_{0.4}O_3:0.001Mn^{4+}$ 与商业 $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ 混合荧光粉 (d) 封装所得 LED 器件的光谱及发光照片^[3]。

Fig.4 (a) Diagram of the octahedral symmetry of MnO_6 with the x value. (b) PL spectra of the $LaAl_{0.999-x}(Mg/Ge)_xO_3:0.001Mn^{4+}$ ($x=0\sim 0.4$) (LAMG: Mn^{4+}) phosphors at room temperature. Photographs taken for the luminescence of the fabricated LED devices using $LaAl_{0.599}(Mg/Ge)_{0.4}O_3:0.001Mn^{4+}$ sample (c) and mixture of the $LaAl_{0.599}(Mg/Ge)_{0.4}O_3:0.001Mn^{4+}$ sample and $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ (d)^[3].

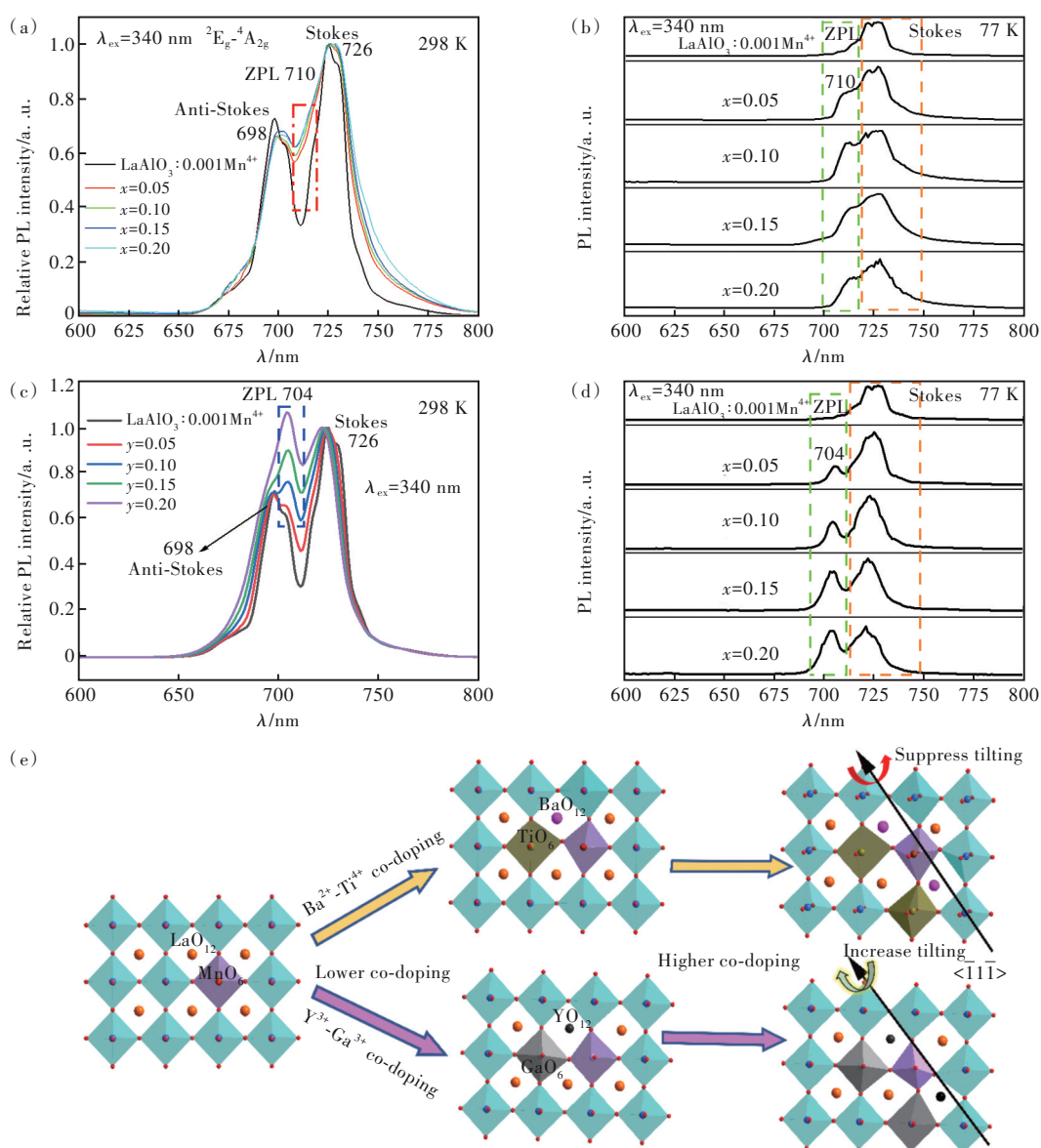


图 5 La_{1-x}Ba_xAl_{0.999-x}Ti_xO₃: 0.001Mn⁴⁺ ($x=0\sim 0.25$) (LBAT: Mn⁴⁺) ((a) ~ (b)) 和 La_{1-y}Y_yAl_{0.999-y}Ga_yO₃: 0.001Mn⁴⁺ ($y=0\sim 0.25$) (LYAG: Mn⁴⁺) ((c) ~ (d)) 荧光粉在室温 (298 K) 和 77 K 条件下的发射光谱; (e) MnO₆ 八面体对称性随 x/y 值的变化图^[34]。

Fig.5 PL spectra of the La_{1-x}Ba_xAl_{0.999-x}Ti_xO₃: 0.001Mn⁴⁺ ($x=0\sim 0.25$) (LBAT: Mn⁴⁺) ((a) - (b)) and La_{1-y}Y_yAl_{0.999-y}Ga_yO₃: 0.001Mn⁴⁺ ($y=0\sim 0.25$) (LYAG: Mn⁴⁺) ((c) - (d)) phosphors at room temperature and 77 K. (e) Diagram of the octahedral symmetry of MnO₆ with the x/y value^[34].

压力和温度也可以改变 Mn⁴⁺ 所处的八面体对称性, 从而调控 ZPL 发射强度。Wu 等^[35] 研究发现, 对 Rb₂GeF₆: Mn⁴⁺ 荧光粉施加压力, 随着压力逐渐增大至 7 GPa, ZPL 发射逐渐增强; 而当压力大于 7 GPa, ZPL 强度反而下降。当压力增大至 29 GPa 后, 撤掉压力, ZPL 发射强度与 29 GPa 压力下的强度一致, 说明压力对 ZPL 发射强度的影响是永久的, 如图 6(a) ~ (c) 所示。同时, Wu 等^[35] 在 Rb₂GeF₆: Mn⁴⁺ 荧光粉中研究了温度对 ZPL 强度的影响, 10~600 K 范围内, 随着温度升高, ZPL 强度逐渐降低

(图 6(d))。值得注意的是, ZPL、Stokes 和 anti-Stokes 发射的热稳定性完全不同。当温度低于 100 K, 发射光谱中只表现 ZPL 和 Stokes 特征发射峰。当温度高于 100 K, 电子获得足够的能量跃迁至更高的能级, 随后回落至基态能级, 此时, 发射光谱中呈现 ZPL、Stokes 和 anti-Stokes 特征发射。随着温度升高, 电子在非辐射跃迁过程中互相竞争, 导致 ZPL 和声子振动发射的热稳定性不同。温度较高时, 电子更容易跃迁至较高能级随后回落至基态能级, 因此, 随着温度升高, ZPL 强度逐渐降低。

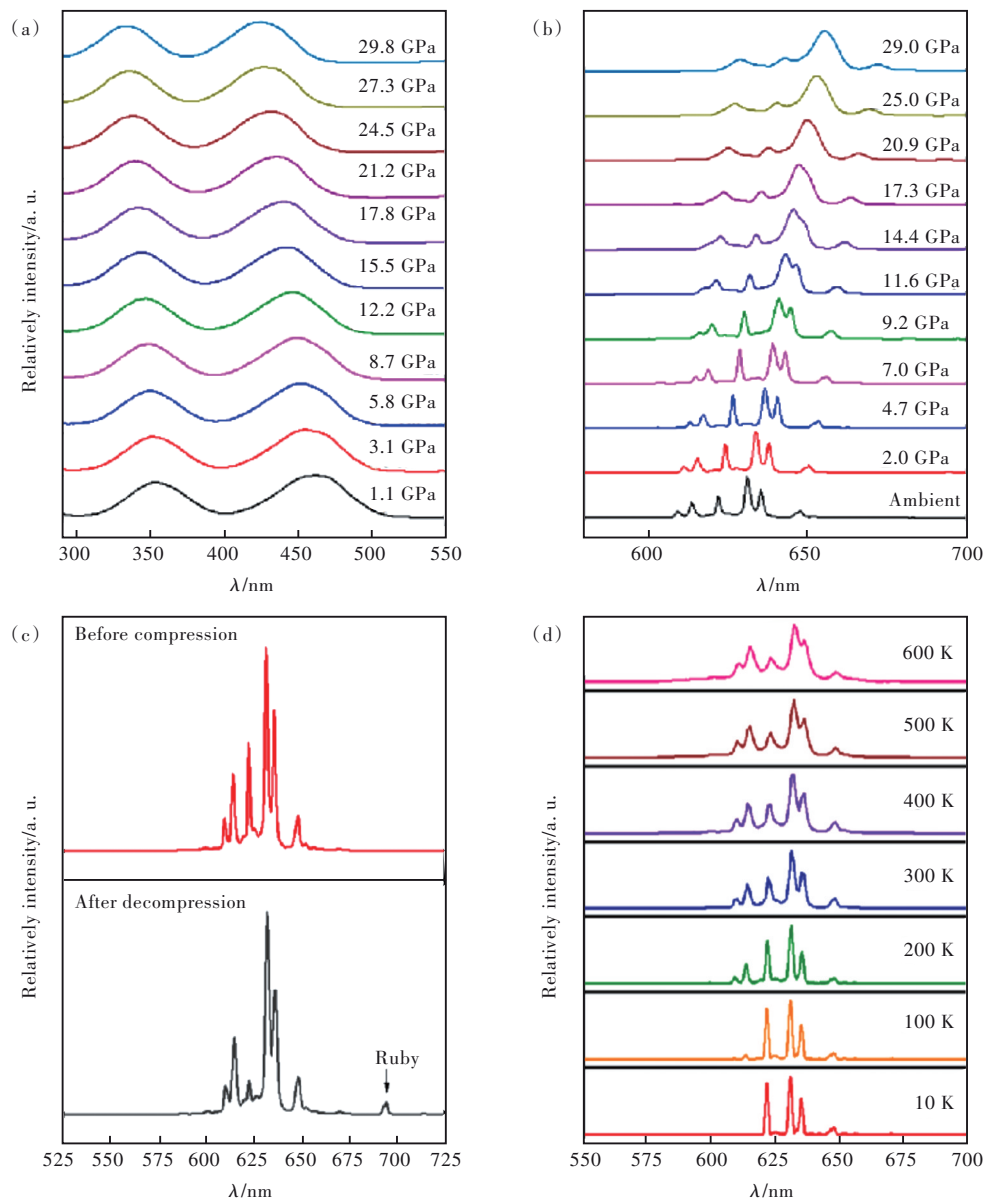


图6 $\text{Rb}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 随压力变化的激发($\lambda_{\text{em}}=\nu_6$ 发射峰)(a)和发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=442\text{ nm}$)(b);(c)压缩-减压循环前后压力发射谱的比较;(d)温度相关光谱(10~600 K)^[35]。

Fig.6 Pressure dependent PLE($\lambda_{\text{em}}=\nu_6$ emission peak)(a) and PL spectra ($\lambda_{\text{ex}}=442\text{ nm}$)(b) of $\text{Rb}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$. (c) Comparison of ambient pressure emission spectra before and after compression-decompression cycle. (d)Temperature dependent spectra(10~600 K)^[35].

3 Pb^{2+} 掺杂荧光粉的发光性能调控

基于 $6s \rightarrow 6p$ 电子跃迁, Pb^{2+} 掺杂的发光材料因其在紫外和近紫外激发下具有丰富的发光颜色而受到广泛的关注和研究。表 2 列举了 Pb^{2+} 掺杂不同基质时的发光性能。例如, 2008 年, Taşcıoğlu 等^[36]通过溶液燃烧法合成了 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Pb}^{2+}$ 荧光粉, 在 277 nm 激发下, 发射峰位于 420 nm, 呈现蓝光发射(如图 7(a)所示), 斯托克斯位移为 $12\,292\text{ cm}^{-1}$, 归因于 Pb^{2+} 的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 。2016 年, Pekgözlü 等^[37]

通过溶液燃烧法获得了 $\text{NaSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Pb}^{2+}$ 荧光粉。由于离子半径相似和价态相同, Pb^{2+} 倾向于取代 Sr^{2+} 位。在 291 nm 激发下, 荧光粉的发射峰位于 368 nm, 呈现紫光发射, 归因于 Pb^{2+} 的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$, 斯托克斯位移为 $7\,190\text{ cm}^{-1}$ 。2020 年, Yılmaz 等^[38]通过高温固相法制备了 $\text{ZnB}_2\text{O}_4:\text{Pb}^{2+}$ 荧光粉, 在 304 nm 激发下, 发射峰位于 386 nm, 呈现紫光发射, 斯托克斯位移为 $7\,000\text{ cm}^{-1}$, 如图 7(b)所示。随着掺杂浓度的增加, 激发峰略微向较高波长移动, 而发射峰向较低波长移动, 归因于斯托克斯位移的变

化。值得注意的是,当 Pb²⁺在同一基质中处于不同的晶格环境时,会形成多种 Pb²⁺发光中心,进而产生独特的发光现象。1992年, Schipper 等^[39]发现 SrOCl₆:Pb²⁺荧光粉中存在多种独立的 Pb²⁺发光中心,在 308 nm 激发下,发射峰位于 440 nm,呈现蓝光发射,斯托克斯位移为 9 530 cm⁻¹;而在 280 nm 激发下,发射峰位于 600 nm,呈现红光发射,斯托克斯位移为 19 320 cm⁻¹。2001年, Bol 等^[23]发现 ZnS:Pb²⁺荧光粉存在多种独立的 Pb²⁺发光中心,在 380 nm 激发下,发射峰位于 520 nm,呈现白光发射,斯托克斯位移为 8 490 cm⁻¹;而在 480 nm 蓝光激发下,发射峰位于 650 nm,呈现红光发射,斯托克斯位移为 5 650 cm⁻¹。

Pb²⁺不仅可以作为发光中心,还可作为余辉发射中心^[27,43]。例如,2016年, Liang 等^[43]研究了 Sr₂MgGe₂O₇:Pb²⁺荧光粉的余辉性能,利用 254 nm 紫外灯照射 15 min,撤掉激发源后,该荧光粉在

表 2 不同基质中 Pb²⁺的发光性能

Tab. 2 The photoluminescence properties of Pb²⁺ in different hosts

基质	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	斯托克斯位移/cm ⁻¹	参考文献
ZnS	380	520	8 490	[23]
ZnS	480	650	5 650	[23]
CdSiO ₃	230	498	23 397	[26]
SrAl ₂ B ₂ O ₇	277	420	12 292	[36]
NaSr ₄ (BO ₃) ₃	291	368	7 190	[37]
SrOCl ₆	308	440	9 530	[39]
SrOCl ₆	280	600	19 320	[39]
Sr ₂ MgGe ₂ O ₇	245	351	10 880	[40]
SrZnO ₂	283/317	455	3 832	[41]
Na ₂ CaGe ₂ O ₆	250	400	15 000	[42]

370 nm 处的余辉发射可以持续 12 h 以上,如图 7(c)所示。同时发现当利用高能量(250~310 nm)的激发源对荧光粉进行短暂照射后,利用低能量

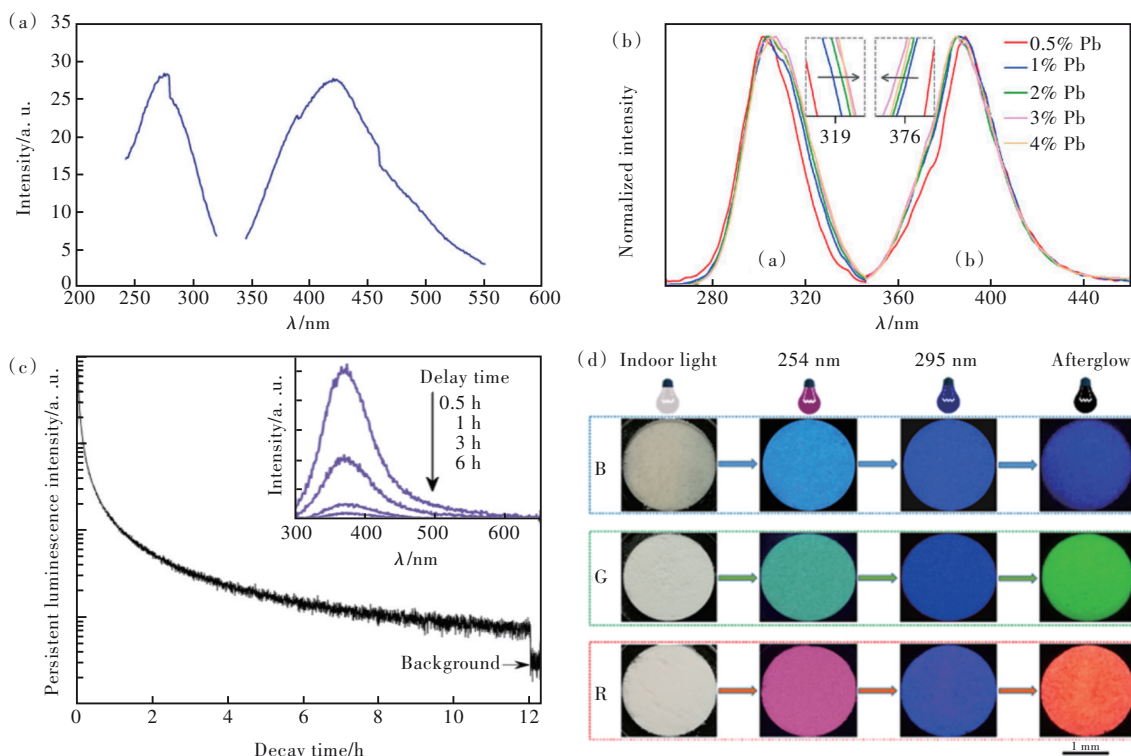


图 7 (a)室温下 SrAl₂B₂O₇:0.01Pb²⁺荧光粉的激发($\lambda_{em}=420$ nm)与发射($\lambda_{ex}=277$ nm)光谱^[36]; (b) ZnB₂O₄:Pb²⁺荧光粉的激发与发射光谱^[38]; (c)用 254 nm 紫外灯照射 15 min 后,在 370 nm 处监测 Sr₂MgGe₂O₇:Pb²⁺的余辉衰减曲线(插图显示了在停止照射后 0.5, 1, 3, 6 h 记录的余辉发射光谱)^[43]; (d) Na₂CaGe₂O₆:Pb²⁺, Y³⁺, Na₂CaGe₂O₆:Pb²⁺, Tb³⁺和 Na₂CaGe₂O₆:Pb²⁺, Mn²⁺, Yb³⁺系列荧光粉不同条件下的发光照片^[42]。

Fig. 7 (a) PLE ($\lambda_{em}=420$ nm) and PL ($\lambda_{ex}=277$ nm) spectra of SrAl₂B₂O₇: 0.01Pb²⁺ phosphor at room temperature^[36]. (b) PLE and PL spectra of ZnB₂O₄:Pb²⁺ phosphors^[38]. (c) Persistent luminescence decay curve monitoring at 370 nm after irradiation with a 254 nm UV lamp for 15 min(The inset shows the persistent luminescence emission spectra recorded at 0.5, 1, 3, 6 h after the stoppage of the irradiation)^[43]. (d) Photographs taken for the luminescence of the Na₂CaGe₂O₆: Pb²⁺, Y³⁺, Na₂CaGe₂O₆: Pb²⁺, Tb³⁺ and Na₂CaGe₂O₆: Pb²⁺, Mn²⁺, Yb³⁺ phosphors under different conditions^[42].

的可见光或近红外光再次照射,荧光粉依然呈现 370 nm 处的余辉发射,说明 $\text{Sr}_2\text{MgGe}_2\text{O}_7:\text{Pb}^{2+}$ 荧光粉存在光激励现象。2019 年, Shi 等^[42] 制备了 $\text{Na}_2\text{CaGe}_2\text{O}_6:\text{Pb}^{2+}, \text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Na}_2\text{CaGe}_2\text{O}_6:\text{Pb}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Na}_2\text{CaGe}_2\text{O}_6:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$ 系列荧光粉, 日光下, 所有荧光粉呈现白色, 254 nm 激发下荧光粉分别呈现蓝白色、绿色和红色, 295 nm 激发下均呈现深蓝色。撤掉激发源后, 荧光粉分别呈现深蓝色、绿色和红色余辉发射, 如图 7(d) 所示。由于 Pb^{2+} ($r=0.149 \text{ nm}$, $\text{CN}=12$) 的离子半径与 La^{3+} ($r=0.136 \text{ nm}$, $\text{CN}=12$) 相近, LaAlO_3 是 Pb^{2+} 掺杂的合适基质。2022 年, Zhu 等^[44] 利用 Pb^{2+} 取代 La^{3+} 成功合成了同时发射蓝光和近红外光的 $\text{LaAlO}_3:\text{Pb}^{2+}$ 新型长余辉荧光材料。 Pb^{2+} 掺杂使得晶格膨胀和 $\text{La}/\text{Pb}-\text{O}$

键增长。取代后基质带隙能量不变, 但由于 Pb^{2+} 与 La^{3+} 价态不平衡, 在带隙中产生了明显的 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 和 Pb'_{La} 缺陷条带(图 8(a))。发射光谱由位于 460 nm (图 8(b)) 和 735 nm (图 8(c)) 的两个发射峰构成。460 nm 发射来源于 Pb^{2+} 的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 跃迁, 而 735 nm 发射归属于缺陷发光, 其中 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 和 Pb'_{La} 分别作为激发态能级和基态能级。两种发光中心都呈现余辉发射(图 8(d)), 余辉时间都可持续 10 min 以上。由于 $\text{LaAlO}_3:\text{Pb}^{2+}$ 荧光粉在不同的条件下可呈现多种颜色发射(如图 8(e)所示), 故有望应用于防伪领域。

综上所述, Pb^{2+} 具有优异的发光性能, 是一种理想的激活离子。但是, 近些年来, 调控 Pb^{2+} 发光性能的报道鲜少。 Pb^{2+} 的最外层电子结构(s^2) 与

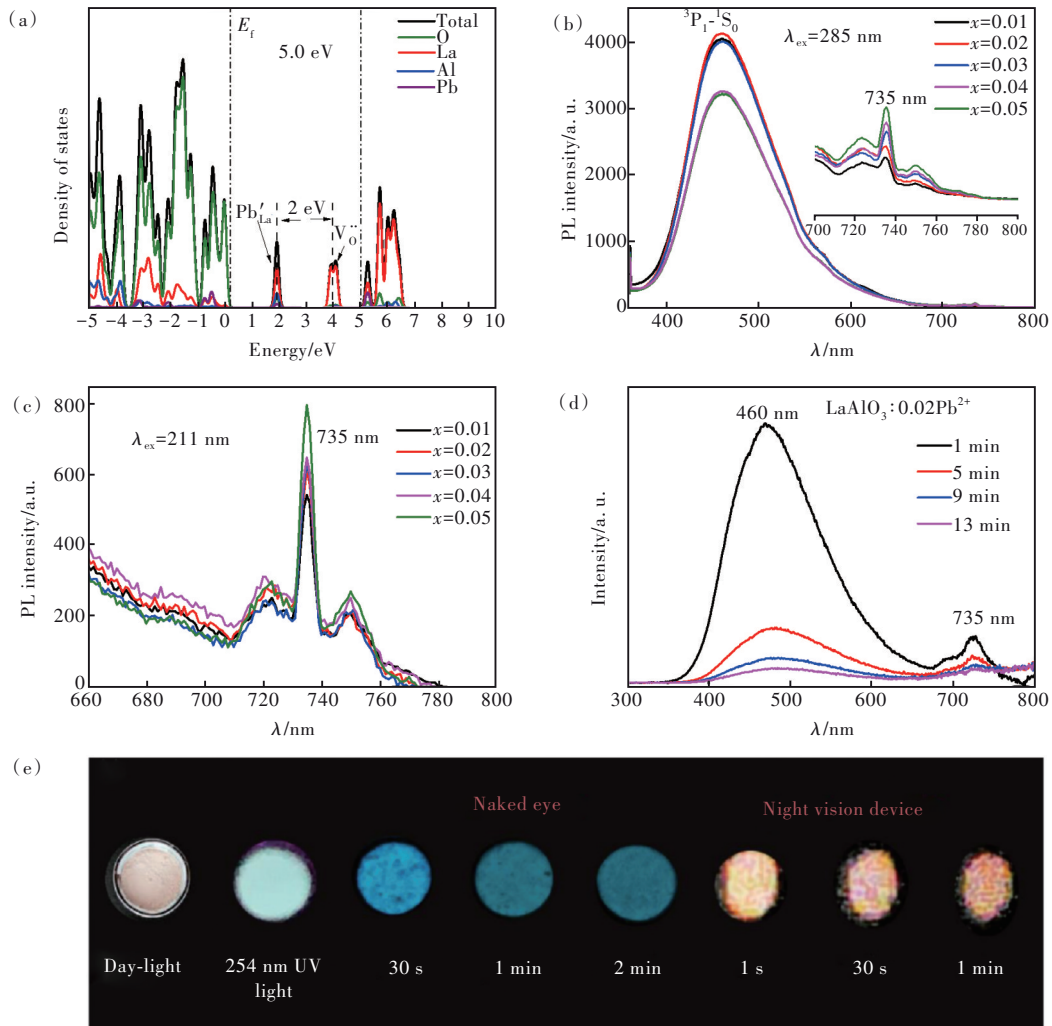


图 8 (a) $\text{LaAlO}_3:\text{Pb}^{2+}$ 的态密度; 在 285 nm (b) 和 211 nm (c) 激发时, $\text{LaAlO}_3:x\text{Pb}^{2+}$ ($x=0\sim 0.5$) 荧光粉的室温发射光谱; (d) $\text{LaAlO}_3:0.02\text{Pb}^{2+}$ 荧光粉的余辉光谱; (e) 不同条件下 $\text{LaAlO}_3:0.02\text{Pb}^{2+}$ 荧光粉的发光照片^[44]。

Fig.8 (a) The corresponding density of states for $\text{LaAlO}_3:\text{Pb}^{2+}$. PL spectra of the $\text{LaAlO}_3:x\text{Pb}^{2+}$ ($x=0\sim 0.5$) phosphors at room temperature when excited at 285 nm (b) and 211 nm (c). (d) Persistent luminescence spectra of the $\text{LaAlO}_3:0.02\text{Pb}^{2+}$ phosphor. (e) Photographs taken for the luminescence of the $\text{LaAlO}_3:0.02\text{Pb}^{2+}$ phosphor under different conditions^[44].

Bi^{3+} 相似, $6s$ 和 $6p$ 电子均位于离子的最外层, 故发光性能对外界的晶体场环境敏感, 同时存在明显的电子云重排效应^[45-47]。研究表明, Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 掺杂的发光材料的发射和激发带受配位数、共价性、价态、电子云重排效应和晶体场劈裂的强烈影响^[48]。图 9(a) 揭示了微观配位环境对 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 掺杂荧光材料光致发光性能的影响。可见, Pb^{2+} 的光谱特性强烈依赖于其所处的微观配位环境, 故可以通过调控基质的化学组成、晶体结构、晶格缺陷、能带结构和局域配位环境实现对 Pb^{2+} 发光性能的优化。例如, 2018 年, Wang 等^[40] 通过高温固相法, 利用 Ba^{2+} 取代 $Sr_2MgGe_2O_7: Pb^{2+}$ 荧光粉中的 Sr^{2+} 调控 Pb^{2+} 的微观配位环境。 Pb^{2+} 离子的 $^1S_0-^3P_1$ 电子跃迁对 $Pb^{2+}-O^{2-}$ 键的共价性十分敏感。相较于 Ba^{2+} , Sr^{2+} 的电负性更大、原子半径更小, 容易吸附 O^{2-} , 故 $Pb^{2+}-O^{2-}$ 平均共价性随着 Ba^{2+} 的掺杂量增加而增大, 导致 Pb^{2+} 的发射峰从 351 nm 红移至 365 nm (图 9(b))。

Pb^{2+} 与 Bi^{3+} 有相似的电子构型, 调控 Bi^{3+} 的晶

格环境有效改善 Bi^{3+} 发光性能的大量工作可以为优化 Pb^{2+} 的发光性能提供一定的指导和借鉴。例如, 2016 年, Kang 等^[24] 制备了 $[(Y, Sc)(Nb, V)O_4: Bi^{3+}]$ 荧光粉, 利用 V^{5+} 和 Sc^{3+} 取代 Nb^{5+} 和 Y^{3+} , 使得 $Bi^{3+}-O^{2-}$ 键长缩短, 晶体场劈裂程度增加, 导致 $6s$ 能级下移。因此, 随着掺杂量增加, Bi^{3+} 的发射峰从 456 nm 红移至 647 nm (图 9(c)), 该系列荧光粉可以实现从蓝光到橙光再到深红光的发射颜色调节 (图 9(d))。2020 年, Wei 等^[49] 利用 Bi^{3+} 在 XAl_2O_9 ($X=Ba, Sr, Ca$) 中的不同占位调控 Bi^{3+} 的发射, Bi^{3+} 可以占据 X^{2+} 位和 Al^{3+} 位。当 Bi^{3+} 占据 X^{2+} 时, Bi^{3+} 的发射位于 460 nm (蓝光); 但是当 Bi^{3+} 占据 Al^{3+} 时, $Bi^{3+}-O^{2-}$ 键长急剧缩短, 导致电子云重排效应增大和晶体场劈裂增大, 使得 Bi^{3+} 的发射位于近红外光范围。利用异种离子对取代 Bi^{3+} 周围的本征离子对以及使 Bi^{3+} 处于同一基质中不同的晶格环境下可对 Bi^{3+} 的发光性能进行有效的调控, 这给优化和改善 Pb^{2+} 的发光性能提供了新的参考。

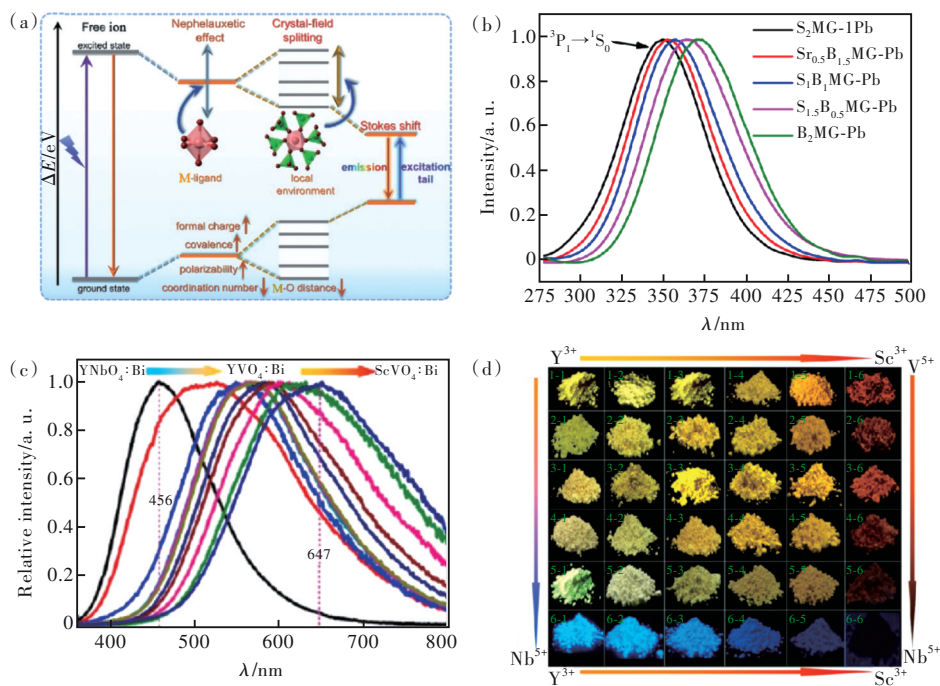


图 9 (a) M^{n+} ($M=Bi, Pb$) 的能级图^[48]; (b) 254 nm 激发下 $Sr_{2-x}Ba_xMgGe_2O_7: 0.01Pb^{2+}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 的发射光谱^[40]; (c) $(Y, Sc)(Nb, V)O_4: Bi^{3+}$ 荧光粉的归一化发射光谱^[24]; (d) 在紫外灯照射下, $(Y, Sc)(Nb, V)O_4: Bi^{3+}$ 荧光粉中 Bi^{3+} 发光的典型照片^[24]。

Fig.9 (a) Schematic energy levels of M^{n+} ion ($M=Bi, Pb$)^[48]. (b) The PL spectra of $Sr_{2-x}Ba_xMgGe_2O_7: 0.01Pb^{2+}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) under 254 nm excitation^[40]. (c) Normalized emission spectra for $(Y, Sc)(Nb, V)O_4: Bi^{3+}$ phosphors^[24]. (d) Exemplary photographs of Bi^{3+} luminescence in $(Y, Sc)(Nb, V)O_4: Bi^{3+}$ phosphors during exposure to an ultraviolet lamp^[24].

2022 年, Zhu 等^[50] 采取单元共取代的策略, 通过 “ Li^+-Ta^{5+} ”、“ $Ba^{2+}-Ge^{4+}$ ” 和 “ $Y^{3+}-Sc^{3+}$ ” 分别取代

$LaAlO_3: 0.02Pb^{2+}$ 荧光粉中的 “ $La^{3+}-Al^{3+}$ ”, 对 Pb^{2+} 的发光性能进行调控。异种离子对的掺入导致晶格

畸变程度增大和晶格缺陷增多, 归因于离子半径明显不同。共掺杂使得荧光粉中的 Pb^{2+} 处于两种晶格环境中, 如图 10(a) 所示。由于每种微观配位环境中 Pb^{2+} 的 $\text{Pb}-\text{O}$ 键长和 PbO_6 多面体对称性不同, 影响了质心位移、晶体场劈裂和 Stokes 位移, 导致不同的激发和发射。本征发射位于 460 nm (蓝光), 共掺杂后新的发射分别位于 410 (蓝紫

光), 320 (紫外光), 420 nm (蓝紫光)。“ $\text{Li}^+-\text{Ta}^{5+}$ ”、“ $\text{Ba}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$ ”和“ $\text{Y}^{3+}-\text{Sc}^{3+}$ ”掺杂使得 735 nm 缺陷发射强度大幅度提升, 归因于共掺杂导致荧光粉中的深电子陷阱数量增加。当共掺杂单元的类型和浓度、激发波长以及温度不同时, 不同荧光粉呈现各自独特的发光现象 (如图 10(b) 所示), 说明其在荧光防伪领域具有潜在的应用价值。

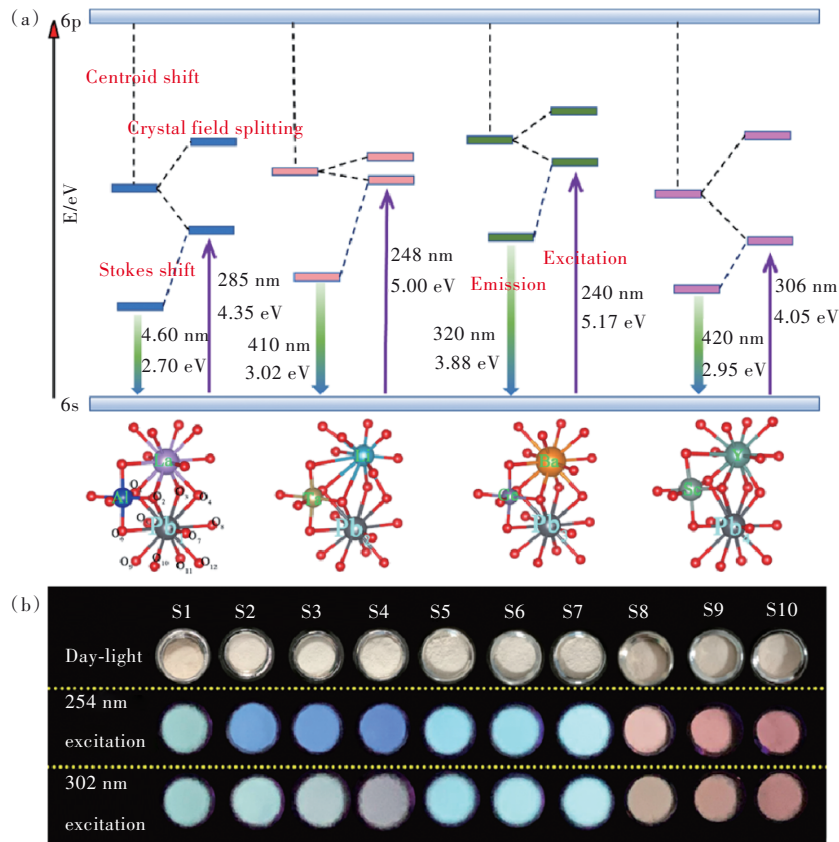


图 10 (a) Pb^{2+} 在不同微观配位环境中的发光示意图; (b) S1~S10 荧光粉在日光及 254 nm 和 302 nm 紫外灯照射下的发光照片^[50]。

Fig.10 (a) Graphical representation of the luminescence of Pb^{2+} in different local coordination environments. (b) Digital photographs taken for the S1-S10 phosphors under exposure to day-light and 254 nm and 302 nm UV light^[50].

4 总结与展望

本文重点介绍了调控 Mn^{4+} 的 ZPL 发射和 Pb^{2+} 的发光性能的研究进展, 尤其是通过单元共取代策略调控 LaAlO_3 基质中 Mn^{4+} 和 Pb^{2+} 的微观配位环境优化其发光性能方面的进展。单元共取代策略可有效调控激活离子的微观配位环境, 优化其发光性能。值得关注的是, 在同一个荧光粉中, 掺杂不同的单元组分时, 对发光性能的影响是不一样的。“ $\text{Mg}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$ ”取代 $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ 中的“ $\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ ”, 导致离子半径失配畸变和铝氧八面体倾斜畸变, 降低了 Mn^{4+} 八面体的对称性, 从而提升了 ZPL 的

强度, 最终获得了高发光功效的植物照明 LED 器件。“ $\text{Ba}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ ”和“ $\text{Y}^{3+}-\text{Ga}^{3+}$ ”取代 $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉中的“ $\text{La}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ ”, 使 MnO_6 八面体的畸变增大, ZPL 强度增强。 Pb^{2+} 的 6s 和 6p 电子均位于离子的最外层, 故其光谱特性强烈依赖于其所处的微观配位环境。因此, 可以通过调控基质的化学组成、晶体结构、晶格缺陷、能带结构和局域配位环境实现对 Pb^{2+} 发光性能的优化。通过单元共取代策略, “ $\text{Li}^+-\text{Ta}^{5+}$ ”、“ $\text{Ba}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$ ”和“ $\text{Y}^{3+}-\text{Sc}^{3+}$ ”分别取代 $\text{LaAlO}_3:0.02\text{Pb}^{2+}$ 荧光粉中的“ $\text{La}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ ”, 使得荧光粉中的 Pb^{2+} 处于两种晶格环境中, 实现对 Pb^{2+} 和缺

陷的发光性能的有效调控。本文系统探讨了单元共取代策略对 Mn⁴⁺和 Pb²⁺发光性能的作用机理和影响规律,以期对调控 Mn⁴⁺和 Pb²⁺掺杂的其他钙钛矿结构的荧光粉以及其他激活离子的发光性能有一定的指导和借鉴作用。但是,未来以下工作尚需进一步的分析和研究:(1)尝试采用其他单元组分(例如“Y³⁺-Lu³⁺”)置换 LaAlO₃:0.001Mn⁴⁺中的“La³⁺-La³⁺”,调控 Mn⁴⁺的 ZPL 发射强度和能量;(2)

不同温度下,La_{0.98-x}Li_xAl_{1-x}Ta_xO₃:0.02Pb²⁺(x=0~0.03)、La_{0.98-y}Ba_yAl_{1-y}Ge_yO₃:0.02Pb²⁺(y=0~0.03)和 La_{0.98-z}Y_zAl_{1-z}Sc_zO₃:0.02Pb²⁺(z=0~0.03)荧光粉的发光热稳定性影响因素尚不明确。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230211>.

参 考 文 献:

- [1] MING Z Q, QIAO J W, MOLOKKEEV M S, *et al.* Multiple substitution strategies toward tunable luminescence in Lu₂MgAl₄SiO₁₂:Eu²⁺ phosphors [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(2): 1405-1413.
- [2] MING H, ZHAO Y F, ZHOU Y Y, *et al.* A guanidinium-based Mn⁴⁺-doped red-emitting hybrid phosphor with high stability [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, 2(12): 4134-4145.
- [3] LI S Y, ZHU Q, SUN X D, *et al.* Magical polyhedral twist *via* chemical unit co-substitution in LaAlO₃:Mn⁴⁺ to greatly enhance the zero phonon line for high-efficiency plant-growth LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(22): 7163-7173.
- [4] 储刚, 吴静, 范华凤, 等. 溶液燃烧法制备纳米 LaAlO₃:Dy³⁺ 及发光性能研究 [J]. *光电子激光*, 2021, 32(10): 1124-1128.
CHU G, WU J, FAN H F, *et al.* Preparation and luminescent properties of LaAlO₃:Dy³⁺ nanoparticles by solution combustion method [J]. *J. Optoelectron. Laser*, 2021, 32(10): 1124-1128. (in Chinese)
- [5] MANOHAR T, PRASHANTHA S C, NAIK R, *et al.* A benign approach for tailoring the photometric properties and Judd-Ofelt analysis of LaAlO₃:Sm³⁺ nanophosphors for thermal sensor and WLED applications [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2017, 243: 1057-1066.
- [6] LI K, VAN DEUN R. Obtaining efficiently tunable red emission in Ca_{3-δ}Ln_δWO₆:Mn⁴⁺ (Ln = La, Gd, Y, Lu, δ = 0.1) phosphors derived from nearly nonluminescent Ca₃WO₆:Mn⁴⁺ *via* ionic substitution engineering for solid-state lighting [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, 8(19): 7256-7261.
- [7] WANG B, LIN H, HUANG F, *et al.* Non-rare-earth BaMgAl_{10-2x}O₁₇:xMn⁴⁺, xMg²⁺: a narrow-band red phosphor for use as a high-power warm w-LED [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(10): 3515-3524.
- [8] HU T, LIN H, CHENG Y, *et al.* A highly-distorted octahedron with a C_{2v} group symmetry inducing an ultra-intense zero phonon line in Mn⁴⁺-activated oxyfluoride Na₂WO₂F₄ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(40): 10524-10532.
- [9] BISWAS A, YANG C H, RAMESH R, *et al.* Atomically flat single terminated oxide substrate surfaces [J]. *Prog. Surf. Sci.*, 2017, 92(2): 117-141.
- [10] SONG Z, ZHAO J, LIU Q L. Luminescent perovskites: recent advances in theory and experiments [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2019, 6(11): 2969-3011.
- [11] XING G C, FENG Y X, PAN M, *et al.* Photoluminescence tuning in a novel Bi³⁺/Mn⁴⁺ co-doped La₂ATiO₆ (A = Mg, Zn) double perovskite structure: phase transition and energy transfer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(48): 13136-13147.
- [12] 王雪晴, 王庆虎, 梁雄, 等. Ca²⁺和 Co²⁺摩尔比对共掺杂 LaAlO₃ 陶瓷红外辐射性能的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(9): 2380-2387.
WANG X Q, WANG Q H, LIANG X, *et al.* Effect of molar ratio of Ca²⁺ and Co²⁺ on infrared radiation properties of co-doped LaAlO₃ ceramics [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2022, 50(9): 2380-2387. (in Chinese)
- [13] ZHAO J F, GAO J C, LI W M, *et al.* A combinatory ferroelectric compound bridging simple ABO₃ and A-site-ordered quadruple perovskite [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 747.
- [14] DU J R, DE CLERCQ O, KORTHOOUT K, *et al.* LaAlO₃:Mn⁴⁺ as near-infrared emitting persistent luminescence phosphor for medical imaging: a charge compensation study [J]. *Materials*, 2017, 10(12): 1422.
- [15] CHEN J Q, YANG C H, CHEN Y B, *et al.* Local structure modulation induced highly efficient far-red luminescence of La_{1-x}Lu_xAlO₃:Mn⁴⁺ for plant cultivation [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(13): 8379-8387.

- [16] CHEN H, LIN H, HUANG Q M, *et al.* A novel double-perovskite $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor for UV-based w-LEDs: structure and luminescence properties [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(12): 2374-2381.
- [17] CAI P Q, QIN L, CHEN C L, *et al.* Optical thermometry based on vibration sidebands in $\text{Y}_2\text{MgTiO}_6:\text{Mn}^{4+}$ double perovskite [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(6): 3073-3081.
- [18] CHEN W, SHEN L L, SHEN C Y, *et al.* Mn^{4+} -related photoemission enhancement *via* energy transfer in $\text{La}_2\text{MgGeO}_6:\text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ phosphor for plant growth light-emitting diodes [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, 102(1): 331-341.
- [19] LI G X, LI G, MAO Q A, *et al.* Efficient luminescence lifetime thermometry with enhanced Mn^{4+} -activated $\text{BaLaCa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SbO}_6$ red phosphors [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 430: 132923.
- [20] WEI Y, YANG H, GAO Z Y, *et al.* Strategies for designing antithermal-quenching red phosphors [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(8): 1903060.
- [21] FANG S Q, LANG T C, HAN T, *et al.* A novel efficient single-phase dual-emission phosphor with high resemblance to the photosynthetic spectrum of chlorophyll A and B [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(18): 6245-6253.
- [22] FOLKERTS H F, BLASSE G. Luminescence of Pb^{2+} in several calcium borates [J]. *J. Mater. Chem.*, 1995, 5(2): 273-276.
- [23] BOL A A, MEIJERINK A. Luminescence of nanocrystalline $\text{ZnS}:\text{Pb}^{2+}$ [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3(11): 2105-2112.
- [24] KANG F W, ZHANG H S, WONDRAKZEK L, *et al.* Band-gap modulation in single Bi^{3+} -doped yttrium-scandium-niobium vanadates for color tuning over the whole visible spectrum [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(8): 2692-2703.
- [25] YANG P, LÜ M K, SONG C F, *et al.* Photoluminescence of Pb^{2+} ions in sol-gel derived Zn_2SiO_4 [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, 7(2): 268-270.
- [26] KUANG J Y, LIU Y L. Luminescence properties of a Pb^{2+} activated long-afterglow phosphor [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153(3): G245-G247.
- [27] SUN Z Y, YANG J X, HUAI L W, *et al.* Spy must be spotted: a multistimuli-responsive luminescent material for dynamic multimodal anticounterfeiting and encryption [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(25): 21451-21457.
- [28] XIA Z G, LIU Q L. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2016, 84: 59-117.
- [29] LIANG S S, LI G G, DANG P P, *et al.* Cation substitution induced adjustment on lattice structure and photoluminescence properties of $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$: optimized emission for w-LED and thermometry applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(12): 1900093.
- [30] FANG M H, WU W L, JIN Y, *et al.* Control of luminescence by tuning of crystal symmetry and local structure in Mn^{4+} -activated narrow band fluoride phosphors [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(7): 1797-1801.
- [31] ZHANG Y, LI X J, LI K, *et al.* Crystal-site engineering control for the reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in CaYAlO_4 : structure refinement and tunable emission properties [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(4): 2715-2725.
- [32] SI T, ZHU Q, XIAHOU J Q, *et al.* Regulating $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ activators in ZnGa_2O_4 *via* $\text{Mg}^{2+}/\text{Ge}^{4+}$ doping to generate multi-mode luminescence for advanced anti-counterfeiting [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2021, 3(5): 2005-2016.
- [33] MENG Q H, ZHU Q, LI X D, *et al.* New $\text{Mg}^{2+}/\text{Ge}^{4+}$ -stabilized $\text{Gd}_3\text{Mg}_x\text{Ge}_x\text{Al}_{15-2x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ garnet phosphor with orange-yellow emission for warm-white LEDs ($x = 2.0-2.5$) [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(13): 9773-9784.
- [34] LI S Y, ZHANG C Y, ZHU Q, *et al.* Cationic pair substitution in $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ for octahedral-tilting-dependent zero-phonon line [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2023, 10(2): 638-650.
- [35] WU W L, FANG M H, ZHOU W L, *et al.* High color rendering index of $\text{Rb}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ for light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(3): 935-939.
- [36] TAŞÇIOĞLU S, PEKGÖZLÜ İ, MERGEN A. Synthesis and photoluminescence properties of Pb^{2+} doped $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, 112(1): 78-82.
- [37] PEKGÖZLÜ İ. A novel UV-emitting phosphor: $\text{NaSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Pb}^{2+}$ [J]. *J. Lumin.*, 2016, 169: 182-185.
- [38] YILMAZ M, ERDOĞMUŞ E. Luminescence properties of $\text{ZnB}_2\text{O}_4:\text{Pb}^{2+}$ phosphors: suppression of concentration quenching [J]. *J. Lumin.*, 2020, 218: 116868.
- [39] SCHIPPER W J, VROON Z A E P, BLASSE G, *et al.* Luminescence of Eu^{2+} - and Pb^{2+} -activated alkaline-earth oxyhalides M_4OX_6 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) [J]. *Chem. Mater.*, 1992, 4(3): 688-692.

- [40] WANG Q, MU Z F, ZHANG S A, *et al.* The effect of Sr/Ba ratio on the structure and luminescence properties of phosphors $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{MgGeO}_7:\text{Pb}^{2+}$ [J]. *Optik*, 2018, 174: 56-61.
- [41] MANAVBASI A, LACOMBE J C. A new blue-emitting phosphor, $\text{SrZnO}_2:\text{Pb}^{2+}$, synthesized by the adipic acid templated sol-gel route [J]. *J. Lumin.*, 2008, 128(1): 129-134.
- [42] SHI C, SHEN X Y, ZHU Y N, *et al.* Excitation wavelength-dependent dual-mode luminescence emission for dynamic multicolor anticounterfeiting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(20): 18548-18554.
- [43] LIANG Y J, LIU F, CHEN Y F, *et al.* Long persistent luminescence in the ultraviolet in Pb^{2+} -doped $\text{Sr}_2\text{MgGe}_2\text{O}_7$ persistent phosphor [J]. *Dalton Trans.*, 2016, 45(4): 1322-1326.
- [44] LI S Y, ZHU Q, XIAHOU J Q, *et al.* Doping Pb^{2+} in LaAlO_3 to generate dual emission centers and an optical storage container for visible and near infrared persistent luminescence [J]. *Dalton Trans.*, 2022, 51(3): 1112-1122.
- [45] MOTLOUNG S V, TSEGA M, DEJENE F B, *et al.* Effect of annealing temperature on structural and optical properties of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:1.5\% \text{Pb}^{2+}$ nanocrystals synthesized *via* sol-gel reaction [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 677: 72-79.
- [46] WANG S Q, WANG T, YU X, *et al.* Tailored luminescence output of Bi^{3+} -doped BaGa_2O_4 phosphors with the assistance of the introduction of Sr^{2+} ions as secondary cations [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(18): 14467-14474.
- [47] ZHAO D, LI Y N, ZHANG R J, *et al.* Tuning emission from greenish to blue *via* chemical composition modulation in solid solutions $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Sb}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ under near-UV light excitation [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, 9(22): 7569-7577.
- [48] DANG P P, LIU D J, LI G G, *et al.* Recent advances in bismuth ion-doped phosphor materials: structure design, tunable photoluminescence properties, and application in white LEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(16): 1901993.
- [49] WEI Y, GAO Z Y, YUN X H, *et al.* Abnormal Bi^{3+} -activated NIR emission in highly symmetric XAl_2O_9 ($X = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) by selective sites occupation [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(19): 8747-8753.
- [50] LI S Y, ZHU Q, XIAHOU J Q, *et al.* Polyhedron engineering by chemical unit co-substitution in $\text{LaAlO}_3:0.02\text{Pb}^{2+}$ to generate multimode and condition-sensitive luminescence for dynamic anticounterfeiting [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 450: 138440.



卢思瑜(1999-),女,贵州毕节人,硕士研究生,2022年于东北大学获得学士学位,主要从事 Cr^{3+} 掺杂的近红外长余辉荧光粉的研究。

E-mail: 2200588@stu.neu.edu.cn



朱琦(1983-),男,江苏镇江人,博士,研究员,博士生导师,2012年于东北大学获得博士学位,主要从事光功能陶瓷材料的合成、晶体结构解析及光学性能的研究。

E-mail: zhuq@smm.neu.edu.cn