

文章编号: 1000-7032(2023)12-2098-22

三价铋离子掺杂发光材料研究进展

张 敏^{1,2}, 刘冬杰¹, 魏 忆³, 党佩佩^{1*}, 李国岗^{3*}, 林 君^{1,2*}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所 稀土资源利用国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

2. 中国科学技术大学 应用化学与工程学院, 安徽 合肥 230026;

3. 中国地质大学(武汉) 材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 三价铋离子(Bi^{3+})是一种优良的发光材料激活剂和敏化剂,近年来得到了广泛研究。 Bi^{3+} 离子发光易受晶体场强度的影响,在紫外和近紫外激发下可获得覆盖整个可见光区域的丰富发射颜色及近红外发光,因而受到广泛关注,同时相关发光材料在固态照明、显示、生物医学和光学传感方面显示出良好的应用前景。本综述总结了 Bi^{3+} 的发光特点,重点阐述了几类 Bi^{3+} 掺杂发光材料的研究进展,并详细介绍了其发光性质与晶体结构间的构-效关系。针对 Bi^{3+} 掺杂发光材料的发光性能精准调控与优化的关键问题,本综述讨论了组分取代、能量传递、混合价态等设计策略诱导性能调控与优化的机理。最后,我们探讨了 Bi^{3+} 掺杂发光材料研究未来的一些挑战和机遇,以期指导pc-LED应用中新型发光材料的开发。

关键词: LED; Bi^{3+} 掺杂; 发光材料; 精准调控

中图分类号: O482. 31

文献标识码: A

DOI: 10. 37188/CJL. 20230232

Recent Progress on Bi^{3+} -doped Luminescent Material

ZHANG Min^{1,2}, LIU Dongjie¹, WEI Yi³, DANG Peipei^{1*}, LI Guogang^{3*}, LIN Jun^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

* Corresponding Authors, E-mail: ppdang@ciac. ac. cn; ggli@cug. edu. cn; jlin@ciac. ac. cn

Abstract: Trivalent bismuth ions (Bi^{3+}) are excellent activators and sensitizers of luminescent materials and have been extensively studied recently. Bi^{3+} ions have attracted much attention due to their susceptibility to crystal field strengths and their ability to obtain rich emission colors covering the entire visible region under UV and NUV excitation, as well as NIR luminescence. These phosphor materials show potential applications in solid-state lighting, display, biomedical and optical sensing. In this review, the luminescence characteristics of Bi^{3+} and the research progress of Bi^{3+} -doped phosphor materials were summarized, and the relationship between their photoluminescence properties and crystal structure was introduced in detail. In view of the key problems for precise regulation and optimization of luminescence properties of Bi^{3+} doped luminescent materials, the mechanism induced by design strategies such as component substitution, energy transfer and mixed valence state was discussed in this review. Finally, we discussed some future challenges and opportunities in Bi^{3+} -doped luminescent materials, with a view to guiding the discovery and development of new phosphor materials for pc-LED applications.

Key words: LED; Bi^{3+} doping; luminescent materials; precise regulation

收稿日期: 2023-10-09; 修订日期: 2023-10-17

基金项目: 国家自然科学基金(51932009, 51929201, 12374386, 12304461)

Supported by National Natural Science Foundation of China(51932009, 51929201, 12374386, 12304461)

1 引 言

荧光转换型白光发光二极管(Phosphor converted light-emitting diode, pc-WLED)具有环保、使用寿命长、低能耗等优点,因而被认为是新一代照明技术^[1-3]。其中,暖白光 LED 由于显色指数高(Color rendering index, CRI>80)且相关色温低(Correlated color temperature, CCT<4 500 K),在用于室内环境照明时舒适且能够延缓视觉疲劳。目前,将蓝光 LED 芯片与多色发光材料结合是实现暖白光的一种常用方法^[4-7]。然而,该技术的主要缺点是白光光谱中 450~480 nm 波段的蓝光会对视网膜造成损伤。理想情况下,暖白光 LED 需要被紫外光激发,紫外 LED 芯片激发红/绿/蓝三色发光材料发光来提高暖白光 LED 的显色指数和颜色稳定性,这种方法能够有效减轻蓝光 LED 芯片对眼睛的伤害。因此,高性能多色发光材料对于改善 pc-WLED 的照明与背光显示质量起着重要作用。近年来,近红外(Near-infrared, NIR)pc-LED 凭借其发光效率高、宽谱输出、结构紧凑、寿命长等优势,在安全监测、食品安全、现代农业、夜视诊断等领域展现出了巨大的应用潜力^[8-11]。目前实现 NIR pc-LED 的主要方式是将蓝光芯片与近红外发光材料结合,NIR pc-LED 的器件性能直接由近红外发光材料决定,因此,开发与蓝光 LED 芯片匹配良好的高效近红外宽谱发光材料至关重要。

通常,大多数无机发光材料由基质和激活剂组成,被定义为“基质+激活剂”类型^[12]。目前,大量研究集中在稀土离子(Eu^{2+} 、 Ce^{3+})激活多色发光材料与过渡金属离子(Cr^{3+})激活近红外发光材料^[13-14]。对于 Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 激活发光材料而言,它们的激发带和发射带在可见光区有部分重叠。结合各色发光材料封装的 pc-WLED 可能存在发光再吸收现象,这将导致材料的发光效率损失,并大大降低白光 pc-LED 器件的发光效率。作为一种典型的非稀土离子, Bi^{3+} 可以在不同的基质材料中实现从紫色到蓝、绿、黄、红各种颜色的光,甚至可以实现近红外光。 Bi^{3+} 激活发光材料在紫外区具有特征激发,其激发带和发射带几乎不重叠。 Bi^{3+} 的 6s 和 6p 电子裸露在外,易受局域晶体场强变化的影响,因而 Bi^{3+} 掺杂发光材料的发射和激发位置强烈依赖于周围的晶体场强和基质晶格中的共价

性。因此,通过调节基质成分和局域晶格结构,可以精确地实现 Bi^{3+} 的可控发光调节。发光颜色可调的 Bi^{3+} 掺杂发光材料可以有效避免效率损失和色纯度差的问题,提高 pc-WLED 器件的性能。另外,对于 Cr^{3+} 激活近红外发光材料而言,其发光效率已经提升至 80%,在食品组分分析中已经展现出较好的应用潜力。然而, Cr^{3+} 激活的发光材料难以实现发光性能的精细调控。一些近红外发光可以在 Bi^{3+} 激活的镓锗酸盐和铝硅酸盐玻璃材料中实现,但关于 Bi^{3+} 实现高效宽带近红外光的研究不多,其发光性能有待进一步优化,且基质晶体结构与近红外发光性能之间的内在机制尚不明确,因此对于 Bi^{3+} 的近红外发光的深入研究迫在眉睫。本综述主要集中讨论几类 Bi^{3+} 掺杂发光材料的研究进展,探索其晶体结构与发光性质间的构-效关系,总结了发光调控策略并探索其内部机制,有助于实现 Bi^{3+} 发光性能的精准调控,可以推广应用到其他体系,并提出 Bi^{3+} 掺杂发光材料领域未来的挑战。

2 Bi^{3+} 的光谱特性

Bi^{3+} 的最外层电子构型为 $6s^2$, 当 6s 轨道上的电子吸收能量跃迁到 6p 轨道然后重新回到 6s 轨道的过程中伴随着发光。这种 $6s6p \rightarrow 6s^2$ 的跃迁过程为允许跃迁,在紫外光区有很强的吸收带。 Bi^{3+} 能级图如图 1 所示,从 1S_0 到 3P_1 、 3P_2 和 1P_1 的跃迁在光谱学中表示为 A 带、B 带和 C 带。此外,在一些 Bi^{3+} 激活的基质中可以发现电荷转移跃迁,称为 D 带,其能量高于 C 带。如果不考虑其他影响因素,从 1S_0 到 3P_0 、 3P_2 的跃迁是完全自旋禁阻

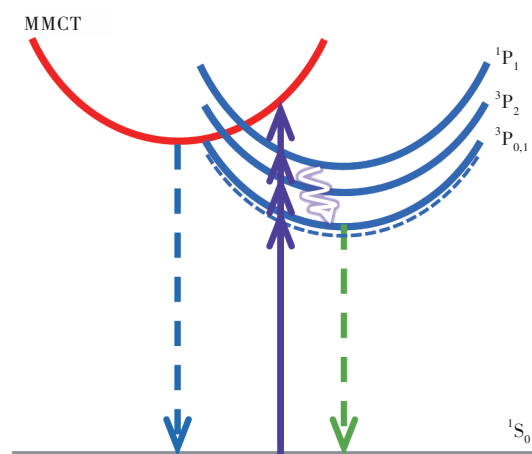


图 1 Bi^{3+} 的能级示意图

Fig.1 Energy level scheme of Bi^{3+} ion

的。两个能级 3P_1 和 1P_1 通过自旋-轨道耦合,使自旋禁阻得到部分开放。因此,只有 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 和 $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ 跃迁有望具有合理的吸收强度。在大多数基质晶格中,A带位于紫外区,C带位于真空紫外区,这构成了 Bi^{3+} 离子的宽吸收带。除了上述跃迁之外,还经常观察到其他与 Bi^{3+} 相关不同来源的发光跃迁。 Bi^{3+} 能级可以与具有 d^0 或 d^{10} 构型的主基质阳离子的电子能级相互作用,相应的状态称为 D 状态或描述为金属-金属电荷转移(Metal to metal charge transfer, MMCT)状态。例如,在 $Na_2Ca_3(Nb, Ta)_2O_9: Bi^{3+}$ 材料中, Bi^{3+} 离子的基态和主基质离子之间发生金属-金属电荷转移,从而诱导了高效的黄色/远红色发光^[15]。研究表明,在 Bi^{3+} 与其他阳离子共掺杂的发光材料中,可以观察到 Bi^{3+} 与金属离子之间的能量转移和金属-金属电荷转移。这种能量转移和电荷转移的过程可以对光谱进行修饰,在光学温度感测、生物医学和激光等领域中应用^[16-17]。 Bi^{3+} 的发光非常丰富,可以呈现紫、蓝、绿、黄、红等多色发光,位于 370~650 nm 的光谱区域。发射带的对应位置强烈依赖于基质晶格。如 $Ca_{14}Al_{10}Zn_6O_{35}: Bi^{3+}$ 在 405 nm 处呈现紫蓝光发射^[18]; $Sr_3Sc_4O_9: Bi^{3+}$ 在 526 nm 处显示绿光发射^[19]; $La_3BW_9O_{27}: Bi^{3+}$ 在 560 nm 处显示出黄光发射^[20]; $K_2MgGeO_4: Bi^{3+}$ 在 614 nm 处显示红光发射^[21]; $Na_2Ca_3Nb_2O_9: Bi^{3+}$ 在 667 nm 处显示深红光发射^[15]。对于单独的 Bi^{3+} 而言, 3P_0 和 3P_1 都是激发态。在这些情况下,发光可以通过 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 跃迁来激发,并且以 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 跃迁发射。 Bi^{3+} 发光由自旋禁阻的 $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ 和宇称允许的 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 光学跃迁组成,且 Bi^{3+} 的 3P_0 能态位于 3P_1 能态之下, 3P_0 到 1S_0 的跃迁几率很小,这个亚稳态起着电子陷阱的作用。在低温下,较低能量的 3P_0 态充当陷阱,因此 Bi^{3+} 发射由禁止的 $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ 跃迁主导。在较高温度下,较高能量 3P_1 态的热分布导致部分允许的 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 跃迁优先于禁止的 $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ 跃迁,这导致相应的斯托克斯位移(Stokes shift)变大。 Bi^{3+} 的发光通常需要考虑化学环境如配位数、位置对称性和共价性的影响。

3 Bi^{3+} 掺杂发光材料研究进展

3.1 窄带蓝(青)光材料

为了满足对高分辨率和高饱和度彩色显示日益增长的需求,研究人员通过构筑高对称、高缩合度晶格结构等方法发展了许多具有窄带发射的新

型高效 Bi^{3+} 激活发光材料。例如,龙岩学院吴泉生等报道了一种青光 $Ca_3Lu_2Ge_3O_{12}: Bi^{3+}$ 材料,该材料具有高度凝聚的晶体结构,如图 2(a) 所示, $Ca_3Lu_2Ge_3O_{12}$ 的稳定框架由 GeO_4 四面体(蓝色块)和 LuO_6 八面体(橙色块)通过角共享构建。 LuO_6 八面体被 6 个 GeO_4 四面体包围,形成对称的六方阴离子基团 $[(LuGe_6)O_{15}]^{3-}$ 。相邻的两个 $[(LuGe_6)O_{15}]^{3-}$ 基团通过共享构成基质晶格的两个 GeO_4 四面体彼此连接。为了保持晶格的电中性,将 Ca^{2+} 离子结合到空隙中并与 8 个 O 原子配位以形成扭曲的 CaO_8 立方体,其通过边共享连接相邻的 GeO_4 四面体和 LuO_6 八面体。因此, $Ca_3Lu_2Ge_3O_{12}$ 具有高度缩合与高对称的晶体结构,正是这种高度致密的晶体结构使其具有窄带发射,半高宽仅 47 nm(图 2(b)),在 380 nm 的紫光(UV)激发下,发射波长在 477 nm,内量子效率(Internal quantum efficiency, IQE)为 52%,发光热稳定性能表现良好(75% @ 150 °C)^[22]。类似地,与其同构的 $Sr_3Lu_2Ge_3O_{12}: Bi^{3+}$ 发光材料也表现出高效窄带蓝光发射,半高宽仅有 40 nm;该窄带发光材料在 390 nm 的紫光激发下,表现出 466 nm 蓝光发射与 57% 的内量子效率^[23]。

陈宝玖教授团队在具有立方相晶体结构的 $Ca_4HfGe_3O_{12}$ 中掺杂 Bi^{3+} ,实现了半峰宽窄至 36.4 nm 的蓝光发射,在紫光激发下,该蓝光发光材料表现出优异的内量子效率,高达 88.7%,色纯度高达 95%^[24];不过该材料的发光热稳定性能在 150 °C 时只能保持常温时发光强度的 50% 左右,而利用 Si^{4+} 取代 Ge^{4+} ,可将发光热稳定性能提升至 70% @ 150 °C^[25]。

王尚巍等报道了一种蓝色发光材料 $Ba_3Lu_2B_6O_{15}: Bi^{3+}$,该材料具有窄带发射(FWHM = 35.5 nm)、高色纯度(97.76%)、高内量子效率(IQE~90.6%)、优异的热稳定性(85% @ 150 °C)^[26]。其优异的光致发光性能是由于其高度对称的晶体场环境和紧密连接的 $Ba_3Lu_2B_6O_{15}$ 多面体网络,如图 2(c) 所示。中国地质大学(武汉)李国岗教授团队在具有高对称晶格结构的 $K_4CaGe_3O_9$ 基质中掺杂 Bi^{3+} ,实现了半高宽低至 43 nm 的窄带蓝光发射,由于结构的高缩合度与高对称性能,这类窄带发射发光材料的发光热稳定性能表现优异,150 °C 时,其发光强度可以保持在室温状态下的 80% 以上^[27]。另外,该团队报道了一种 Bi^{3+} 激活具有高对称晶格

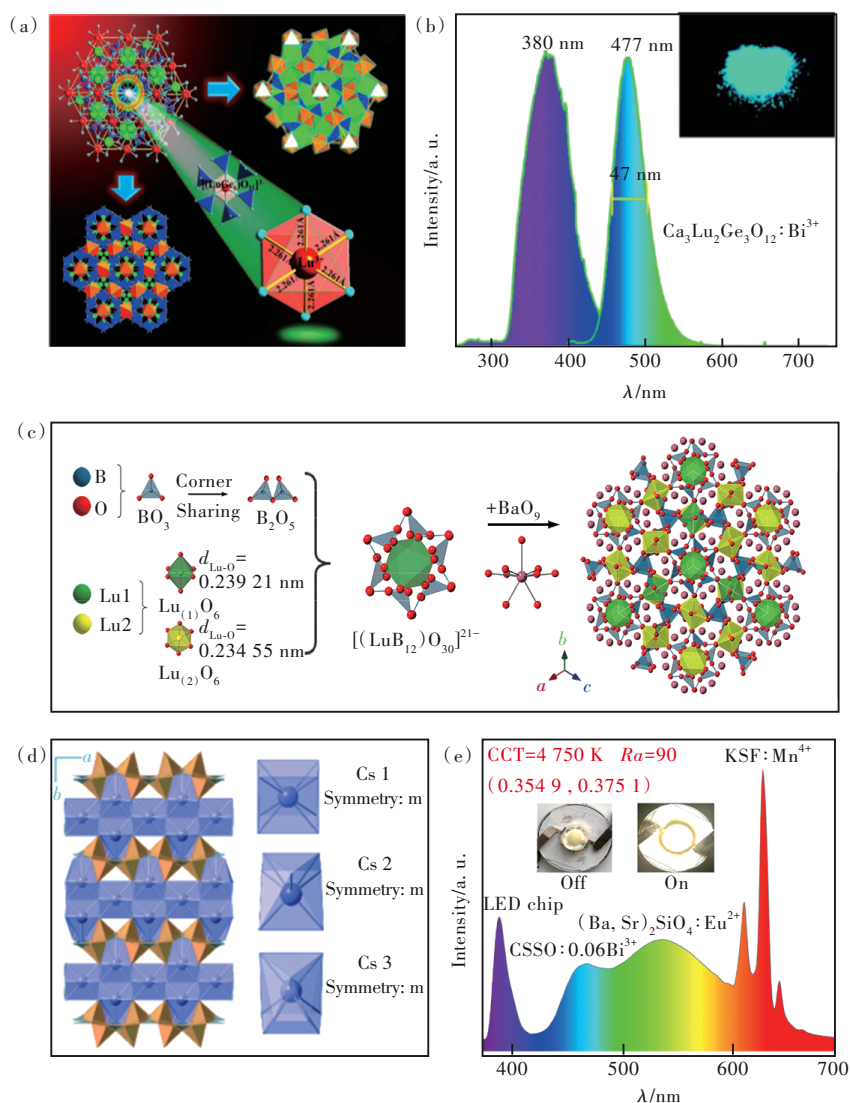


图2 $\text{Ca}_3\text{LuGe}_3\text{O}_{12}$ 的晶体结构示意图(a)和 Bi^{3+} 激活 $\text{Ca}_3\text{LuGe}_3\text{O}_{12}$ 的激发发射光谱(b);(c) $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ 的晶体结构示意图;(d) $\text{Cs}_3\text{Zn}_6\text{B}_9\text{O}_{21}$ 的晶体结构示意图;(e)利用 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$ 封装pc-WLED器件的电致发光性能。
Fig.2 Crystal structure of $\text{Ca}_3\text{LuGe}_3\text{O}_{12}$ (a), PL and PLE spectra of $\text{Ca}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$ (b). (c) Crystal structure of $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$. (d) Crystal structure of $\text{Cs}_3\text{Zn}_6\text{B}_9\text{O}_{21}$. (e) EL spectrum and performance of WLED using $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$.

结构的 $\text{Cs}_3\text{Zn}_6\text{B}_9\text{O}_{21}$ 抗热猝灭发光材料,亦可显示出以436 nm为中心的窄带蓝光发射,半高宽为50 nm^[28]。在 $\text{Cs}_3\text{Zn}_6\text{B}_9\text{O}_{21}$ 中,共面 BO_3 三角形通过四面体 ZnO_4 连接形成二维 $[\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{O}_2]_\infty$ 层(图2(d))。该2D层在(010)平面中延伸并通过 B_3O_6 基团交替方向连接,从而形成三维(3D) $[\text{Zn}_2\text{B}_3\text{O}_7]_\infty$ 框架,为了平衡电荷,Cs原子填充在 $[\text{Zn}_2\text{B}_3\text{O}_7]_\infty$ 的框架中,形成供 Bi^{3+} 占据的高对称位点。最近,中南大学蔡格梅等报道了一种窄带蓝光 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$ 材料,该材料具有出色的抗热猝灭性能(103.6%@150 °C),在365 nm紫外光激发下产生以447 nm为中心的发光,半高宽为43 nm,量子产率为48.1%^[29]。将 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$ 、商用 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:$

Eu^{2+} 绿粉和 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红粉与365 nm LED芯片相结合,制备了pc-WLED。计算其色域面积达到了NTSC(National television standards committee)标准色域的90.0%,高于商用蓝粉 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (87.4%),如图2(e)。上述这些研究为设计窄带 Bi^{3+} 激活发光材料提供了一个新的视角。不过目前所报道的 Bi^{3+} 激活窄带发光材料主要集中于蓝-青光区,在绿或红光区域还未见报道。

3.2 宽带可见光材料

基于 $6s \rightarrow 6p$ 电子跃迁, Bi^{3+} 激活的发光材料因其在紫外(UV)和近紫外(NUV)激发下具有丰富发光颜色而受到广泛关注。迄今为止,越来越多的研究人员着力研究 Bi^{3+} 激活宽带发光材料的

发光性能和性能优化,以及机理探讨。例如,华南理工大学夏志国教授团队利用拓扑低温($\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)离子交换法,以 $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ 制备了亚稳态 $\text{ALa}_{0.98}\text{Ta}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ ($A = \text{K, Na}$)材料,三种材料均表现为Dion-Jacobson型二维层状钙钛矿相^[30]。 $\text{ALa}_{0.98}\text{Ta}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ ($A = \text{Rb, K, Na}$)光致发光显示宽带发射,峰值分别在540, 550, 510 nm处。通过碱金属离子交换调控不同格位上的 Bi^{3+} 局域晶格环境,使得发射和激发光谱的分布不同,从而实现光谱性能调节。这种低温离子交换策略为研究具有亚稳态的新型发光材料提供了新的思路。 Bi^{3+} 激活橙-红光的发光材料对于改善pc-WLED照明质量起到重要作用,最近,吴泉生等在 Ba_2YGaO_5 基质中掺杂 Bi^{3+} 实现了高效黄光发射(图3(a)~(b)),在350 nm紫外光激发下,发射峰在587 nm处,内量子效率高达92%,发光热稳定性表现优秀,在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时仍然可保持室温下发光强度的 $\sim 85\%$ 。该黄光材料可与商业YAG: Ce^{3+} 黄粉相媲美,这些优异的发光性

能被证明是由MMCT状态的D能级状态产生的^[31]。结合NUV-LED芯片,商业 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM)蓝粉与该高效黄光材料封装出暖白光LED, WLED器件的CIE色度坐标为(0.367, 0.359),位于白色区域,其相关色温(CCT)和显色指数(CRI)可达5 538 K和89,如图3(b)所示;这些结果归因于 $\text{Ba}_2\text{YGaO}_5:\text{Bi}^{3+}$ 的宽发射带及其高红色发射组分。长春应化所林君团队利用碱土金属离子取代策略设计了新型光学性能可调的黄-橙光 $\text{ABZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ ($A = \text{Ca, Sr}; B = \text{Ba, Sr}$)发光材料,晶体结构变化如图3(c)所示。碱土金属离子和 Bi^{3+} 之间的相互作用为 Bi^{3+} 激活离子提供了多种局域晶格环境,影响发射和激发光谱的位置,从而实现了光谱调控,获得高效橙光发射^[32]。

由于 Bi^{3+} 的6s电子对周围环境的暴露,易受晶场环境的影响, Bi^{3+} (和其他 S^2 离子)的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 发射能量依赖于配位关系,可以在不同配位数的基质晶格中发出从蓝色到红色的不同颜色的

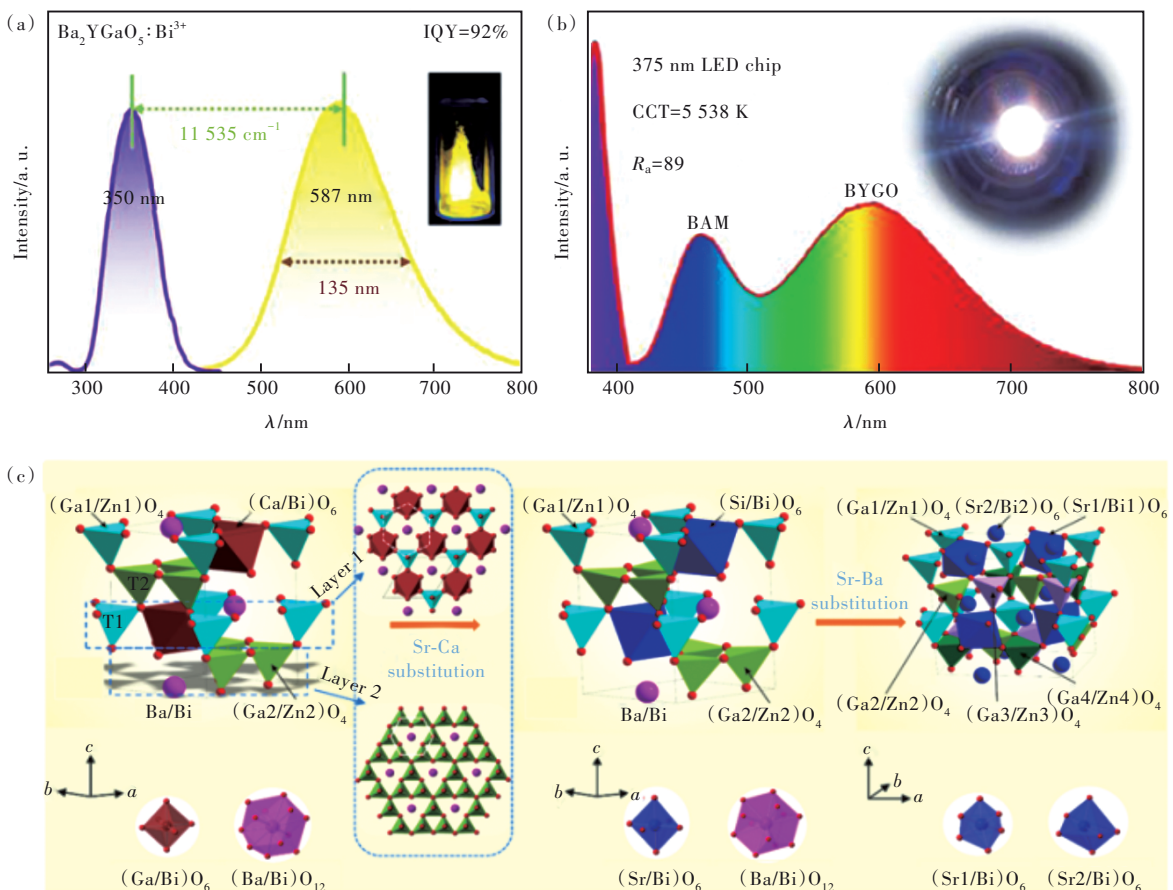


图3 (a)高效黄光发射的 $\text{Ba}_2\text{YGaO}_5:\text{Bi}^{3+}$ 的激发发射光谱;(b)pc-WLED器件的电致发光性能;(c) Bi^{3+} 掺杂三种基质 $\text{CaBaZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrBaZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ 的晶体结构示意图。

Fig.3 (a) PL and PLE spectra of $\text{Ba}_2\text{YGaO}_5:\text{Bi}^{3+}$. (b) EL spectrum of WLED. (c) Schematic crystal structure of $\text{CaBaZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$, $\text{SrBaZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$, and $\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$.

光,所以 Bi^{3+} 离子是一种很有前途的超宽发射体。陈岩等报道了一种单一基质白光发光材料 $\text{Ba}_2\text{ZnWO}_6:\text{Bi}^{3+}$, 利用 $\text{Ba}_2\text{ZnWO}_6:0.006\text{Bi}^{3+},0.03\text{Na}$ 和 365 nm InGaN 芯片,成功制备了相关色温为 3 329 K、显色指数 $R_a = 75.3$ 的 WLED 器件^[33]。此外,已有单一基质 $\text{Gd}(\text{P}_{0.7}\text{V}_{0.3})\text{O}_4:0.02\text{Sm}^{3+},0.01\text{Bi}^{3+}$ 白光发光材料的报道,发光材料和 UV 芯片封装的 WLED

以 $\text{CCT} = 3\ 132\ \text{K}$ 和 $R_a = 82.7$ 发出暖白光^[34]。

近年来,大量 Bi^{3+} 激活多色发光材料被相继报道,表 1 列出了其晶体结构、激发发射峰值、半高宽、量子效率以及热稳定性能。可以看出,大部分 Bi^{3+} 激活发光材料的发光处于蓝-绿-黄光区,而高性能的橙-红光发光材料相对较少,另外,具有窄带发射的发光材料仍需要探索。

表 1 Bi^{3+} 激活氧化物发光材料的所属空间群、激发发射峰值、半高宽、内量子效率、热稳定性比较

Tab. 1 Comparison of space group, excitation emission peak, full width at half maximum, internal quantum efficiency (IQE) and thermal stability of Bi^{3+} -activated oxide phosphors

Bi^{3+}	Space group	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	FWHM/nm	IQE	150 °C	Ref.
$\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{25}$	<i>P-6</i>	354	392	36	50%	82%	[40]
$\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9$	<i>Pa-3</i>	320	400	43	/	83%	[27]
$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	<i>C2/m</i>	372	403	38	41%	81%	[41]
$\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	<i>Ia-3d</i>	370	410	39	/	~90%	[42]
$\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$	<i>Ia-3</i>	365	413	35.5	90.6%	85%	[26]
$\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$	<i>R-3</i>	370	415	41	/	/	[43]
$\text{Ca}_3\text{HfGe}_3\text{O}_{12}$	<i>Ia-3d</i>	369	432	36.4	88%	~70%	[24]
$\text{Ca}_3\text{ZrGe}_3\text{O}_{12}$	<i>Ia-3d</i>	370	435	42.5	39%	~75%	[44]
CaYGaO_4	<i>Pnma</i>	330	435	/	45.7%	/	[45]
$\text{Cs}_3\text{Zn}_6\text{B}_3\text{O}_{21}$	<i>Cmc2_1</i>	332	436	50	8%	~100%	[28]
YNbO_4		327	437	/	/	/	[46]
CaLaMgTaO_6	/	350	440	/	35.2%	/	[47]
$\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	<i>Ia-3d</i>	365	447	43	/	103.6%	[29]
$\text{Sr}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	<i>Ia-3d</i>	390	466	40	57%	~70%	[23]
$\text{Ba}_2\text{Y}_5\text{B}_3\text{O}_{17}$	<i>Pbcn</i>	370	468	/	46%	/	[48]
$\text{Ca}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	<i>Ia-3d</i>	380	477	47	52%	75%	[22]
$\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$	<i>Cmm2</i>	370	490	~100	72%	71%	[49]
$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	<i>Imma</i>	347~372	437~496	~100	51%~62%	<60%	[50]
$\text{Ba}_2\text{Y}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{NbO}_6$	/	365	497	/	68%	60%	[51]
$\text{Ba}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$	<i>P2_1m</i>	346	500	129	70%	114%	[52]
$(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{LaGaO}_5$	<i>I4/mcm</i>	350	465~502	~100	47.3%	~15%	[53]
$\text{BaScO}_2\text{F}, \text{K}^+$	<i>Cubic</i>	415	506	~80	57%	87%	[54]
$\text{NaLaTa}_2\text{O}_7$	<i>I4/mmm</i>	300	510	~100	/	~25%	[30]
LaOF	<i>Fm-3m</i>	263	518	~160	/	/	[55]
$\text{Sr}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$	<i>R3</i>	330	526	~120	34%	~50%	[19]
$\text{La}_3\text{SnGa}_5\text{O}_{14}$	<i>P321</i>	290	360/540	/	/	/	[56]
$\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$	<i>P4/mmm</i>	310	540	~100	/	~90%	[30]
$\text{Ba}_3(\text{Y}, \text{Lu})_4\text{O}_9$	<i>R3</i>	350	526 ~ 550	~140	~46%	~57%	[57]
KLaTa_2O_7	<i>Cmmm</i>	325	550	~100	42%	~50%	[30]
$\text{CaBaZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$	<i>P63mc</i>	325	570	~150	13%	~37%	[32]
$\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$	<i>Pna2_1</i>	363	577	~220	22%	~46%	[32]
$\text{K}_{1.46}\text{Rb}_{0.54}\text{MgGeO}_4$	<i>Pca2_1</i>	330	584	~204	~47%	~89%	[58]
Ba_2YGaO_5	<i>P21/m</i>	350	587	135	92%	85%	[31]
Ba_2ZnWO_6	<i>Fm3-m</i>	370	595	217	/	<20%	[33]
$\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{Nd}, \text{Ta})_2\text{O}_9$	<i>R32</i>	350	597	205	75%	66%	[15]
$\text{SrBaZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$	<i>P63mc</i>	338	600	~200	16%	~35%	[32]
La_4GeO_8	<i>P1</i>	400	600	103	88%	~75%	[59]
$\text{BaSrGa}_4\text{O}_8$	<i>P63</i>	365	610	~150	65%	~72%	[60]
$\text{Ba}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$	<i>P-421m</i>	365, 395	497, 611	/	/	/	[61]
$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_9$	<i>R32</i>	365	667	215	84%	37%	[15]
SrSc_2O_4	<i>Pnam</i>	298	510/711	/	34%	~100%	[62]

3.3 近红外发光材料

近红外 pc-LED 是食品成分分析、安全监测和生物识别等应用中的潜在候选者。高效近红外发光的发展仍然是未来 NIR pc-LED 应用的一大挑战,迫切需要开发高效近红外发光材料。据报道,一些 Bi^{3+} 相关的硼铝酸盐和锆硼酸盐玻璃可以产生宽带近红外发射(800~1 600 nm),但玻璃的低透光率限制了其大规模应用^[35-38]。由于 Bi^{3+} 6s6p 轨道的晶体分裂能和质心位移很大程度上受配位环境的影响,6s6p 轨道的偏移将随着配位数的减少和键长的缩短而变大,因此,理论上可以通过在配位数较小的晶格中设计 Bi^{3+} 来实现近红外光发射(CN \leq 6)。魏忆等在高对称晶体结构 $X\text{Al}_2\text{O}_9$ ($X = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) 基质结构中,成功实现了 Bi^{3+} 的掺杂,通过控制合成条

件,在空气中烧结可以实现 Bi^{3+} 的近红外发光,发射波长位于 770 nm 和 808 nm(图 4(a))^[39]。 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 包含三种多面体: MO_9 ($M = \text{Ba}1, \text{Ba}2$), MO_6 ($M = \text{Al}1, \text{Al}4$) 和 MO_4 ($M = \text{Al}2, \text{Al}3$ 和 $\text{Al}5$), 这种丰富的配位环境可以使 Bi^{3+} 具有各种光致发光性能。由于 Bi^{3+} 离子裸露的 6s² 电子壳层, Bi^{3+} 的发光性能对周围微观晶体结构十分敏感。因此,这种反常的近红外发光是由于 Bi^{3+} 优先占据在具有六配位及四配位的小配位数晶格环境中(图 4(b))。当合成条件为 N_2/H_2 还原气氛时, Bi^{3+} 占据在较大配位数的 Ba^{2+} 格位中(配位数为 10), 展现出深蓝光发射, 发射波长为 440 nm。这种控制 Bi^{3+} 占据在较小配位数晶格中实现长波长发光的思路有利于开发新颖的长波长发射的 Bi^{3+} 激活发光材料。

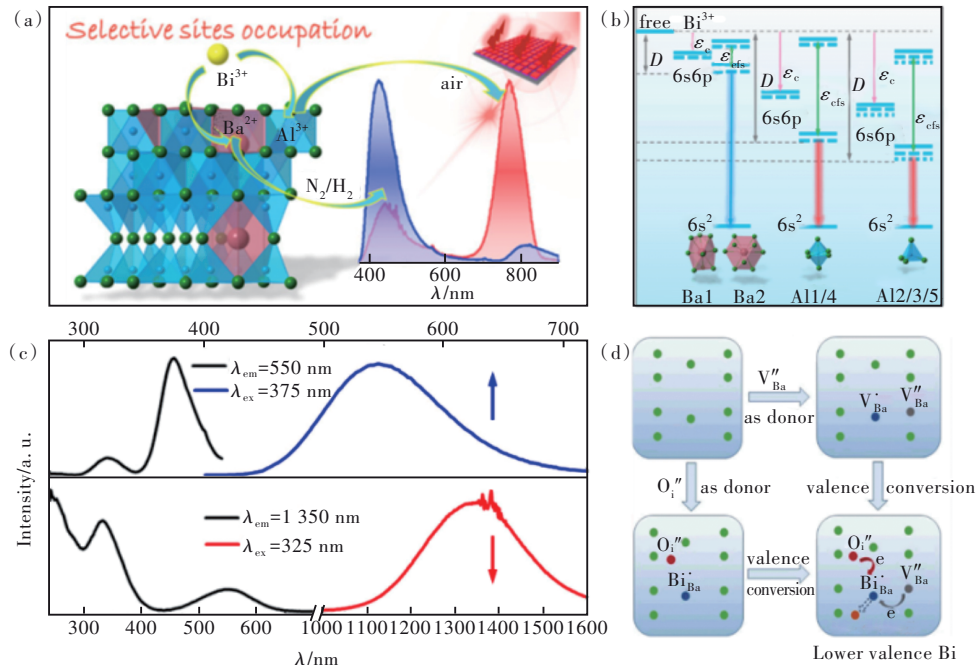


图 4 Bi^{3+} 在高对称 $\text{BaAl}_{11}\text{O}_{19}$ 基质中的近红外发射(a)和 6s6p 在不同阳离子位点处的能级示意图(b); $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9:\text{Bi}$ 在可见与近红外波长范围内的激发发射光谱(c)和 Bi^{3+} 在空气中烧结时的自还原示意图(d)。

Fig.4 NIR emission in Bi^{3+} -doped highly symmetric $\text{BaAl}_{11}\text{O}_{19}$ (a), and schematic diagram for the movement of Bi^{3+} 6s6p energy level(D) at various cationic sites(b). PLE and PL spectra of $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9:\text{Bi}$ at visible and NIR ranges(c), and self-reduction scheme for Bi^{3+} when prepared in air(d).

通常, Bi 掺杂近红外发光材料需要高能照射, 进一步加工如在还原气氛中进行热处理可以促进三价 Bi 离子转换为低价 Bi 离子, 诱导近红外发射。 Bi^{3+} 掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ 在 375 nm 激发下呈现宽带绿色发射, 半高宽约为 115 nm, 这种绿光发射归因于 Bi^{3+} 离子, 如图 4(c) 所示^[63]。未掺杂的样品未显示任何可见或近红外发射, 但在没有还原处理的 Bi 掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ 样品中观察到 1 000~1 600

nm 的宽带近红外发射, 这表明在合成过程中就发生了 Bi^{3+} 离子的自还原现象。当 Bi^{3+} 离子不等价地取代 Ba^{2+} 位点时, 两个 Bi^{3+} 离子取代三个 Ba^{2+} 离子以维持电荷平衡。因此, 产生 $\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\bullet}$ 的两个正缺陷和具有两个负电荷的 $\text{V}_{\text{Ba}}^{\bullet\bullet}$ 的一个空位缺陷。在热刺激下, 由 $\text{V}_{\text{Ba}}^{\bullet\bullet}$ 捕获的负电荷将被释放并进一步被 Bi^{3+} 捕获, 从而导致 Bi^{3+} 还原成较低价态 Bi 离子。同时, 刚性三维框架中的 ScO_6 八面体可以包

围低价 Bi 离子并防止其进一步氧化。除 $V_{Ba^{2+}}$ 外, 当样品在空气中烧结时, 可能产生间隙氧 O_i^{2-} 缺陷并作为另一种电荷补偿方法, 如图 4(d) 所示。来自 O_i^{2-} 缺陷的释放电子在热刺激下被捕获导致 Bi^{3+} 的自还原。也就是说, 当 Bi^{3+} 取代 Ba^{2+} 离子时, $V_{Ba^{2+}}$ 和 O_i^{2-} 充当电子供体, 然后 Bi^{3+} 离子捕获电子形成低价 Bi。低价 Bi 离子通过刚性三维框架稳定并产生近红外发射。

目前, 诸多国内外研究团队聚焦于近红外无机发光材料的开发。稀土离子和 Cr^{3+} 离子掺杂的近红外发光材料虽然已经取得了不错的进展, 但是对于结构设计、发光调控及新应用技术的研究仍然存在较大的发展空间及潜力。而对于 Bi^{3+} 激活深红-近红外发光材料的研究仍处于初步阶段, 且深红-近红外发光性质与结构之间构-效关系不太明确, 迫切需要研究人员对其深入探索研究。

3.4 UVC/UVB 长余辉材料

长余辉材料是一类去掉激发源后能持续发光的“光学蓄电”材料, 在防伪、传感、生物成像和疾病诊疗等领域有着广泛的应用。尽管 UVC 长余辉材料在杀菌、药物释放和癌症治疗方面有着一定的应用前景, 但其研发仍落后于可见和近红外余辉材料。目前, 所有报道的 UVC 长余辉材料都是以 Pr^{3+} 作为发光中心。由于 Pr^{3+} 特殊的能级结构, 基质材料的选择空间非常狭小, 严重制约了新型 UVC 余辉材料的开发。基于上述问题, 中国科学技术大学段昌奎教授团队提出了一种通过 Bi^{3+} 掺杂设计 UVC 长余辉材料的新思路, 开发了一种余辉超过 2 h 的非稀土 UVC 长余辉材料^[64]。在该工作中, 该团队选择 Bi^{3+} 作为 UVC 发光中心, 并选择带隙较大且易产生各种缺陷的 YPO_4 作为基质。在 X 射线照射后, 研究者观察到持续时间超过 2 h 的 UVC 余辉。热释光光谱、同步辐射 X 射线衍射以及理论计算结果表明 YPO_4 基质中的 Y 空位和 Y—O 空位复合缺陷可以作为空穴捕获陷阱, 而 Bi^{3+} 离子能级在禁带中的位置使得它可以捕获氧化后的电子。逐渐释放的空穴可以被 Bi^{3+} 捕获, 从而形成激发态 Bi^{3+} 并产生 UVC 余辉(图 5(a))。此外, 该团队发现调整反应物的比例可以调控陷阱的种类和数量, 从而最大限度地提高余辉衰减时间; 结合理论计算, 提出较长波段的 UVA 长余辉源于 Bi^{3+} 对的辐射发射。

UVB 光谱波段是指在 280~315 nm 范围内的

光谱。几个世纪以来, 天然太阳光谱中的 UVB 光一直被用于治疗各种皮肤疾病, 如牛皮癣和白癜风。UVB 技术因其独特的光谱特性而被认为是合适和最受关注的皮肤病治疗方法。在过去的几十年里, 人造 UVB 光源在治疗皮肤病方面得到了快速的发展和广泛的应用。福建物构所张云团队开发了一种余辉超过 2 h 的 Bi^{3+} 掺杂稀土基 $Mg_2Lu_2Ge_3O_{11}$ 的 UVB 长余辉材料, 并通过元素取代实现了余辉发射在 350~310 nm 的调控^[65]。通过将这种 UVB 长余辉材料以及商业粉和可见光长余辉材料结合使用, 依靠丝网印刷技术可制备成加密和防伪图案, 这些图案能够在不同探测条件下实现三重信息变化, 极大地提高了信息安全(图 5(b))。这种通过 Bi^{3+} 离子作为电子捕获中心和发光中心的策略为开发新型 UVC/UVB 长余辉材料提供了启发, 有助于开发更多性能优良的长余辉材料。

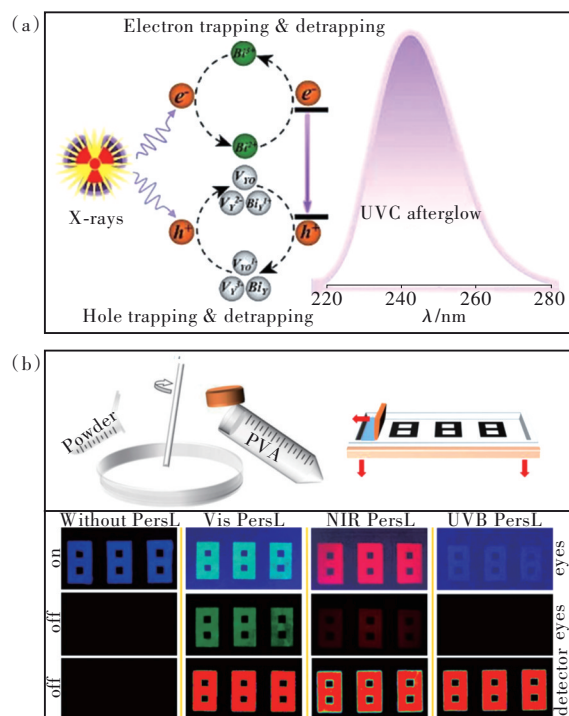


图 5 (a) Bi 掺杂 YPO_4 余辉机理示意图; (b) UVB 长余辉材料在防伪领域的应用示意图。

Fig.5 (a) Schematic diagram of afterglow mechanism for $YPO_4:Bi$. (b) Schematic of process for anti-counterfeiting patterns.

3.5 Bi^{3+} 掺杂钙钛矿发光材料

铅卤化物钙钛矿因其优异的光电性能、低成本和简便的溶液工艺, 在光电应用中引起了极大的关注, 例如太阳能电池、发光二极管、激光和 X

射线探测器。而铅毒性和化学稳定性差极大地限制了其实际应用,因此,开发具有良好光电性能的无铅钙钛矿具有挑战性。基于 $B(IV)$ 的空位有序型双钙钛矿变体($Cs_2M(IV)X_6$)由于 M 元素具有稳定的+4氧化态而表现出更高的稳定性。 B 元素一般为Sn、Zr和Hf,因为与Pb具有相同的价态和相似电子构型。 $Cs_2M(IV)X_6$ 的晶体结构是基于传统的钙钛矿结构,通过去除一半的八面体 $B(IV)$ 原子, $[BX_6]^{2-}$ 八面体被 Cs^+ 阳离子分离(图6(a)),这可能提供一个量子约束并增强光致发光。具有通式 $A_2B(I)B(III)X_6$ 的双钙钛矿,其中 A 和 B 是阳离子, X 是卤化物阴离子,已成为铅基钙钛矿的另一种替代品。这是一个交替的、共享角的 $[B(I)X_6]$ 和 $[B(III)X_6]$ 八面体网络,笼内有 A^+

阳离子(图6(b))。金属离子掺杂是调控双钙钛矿的电学性质和光学性能最有效和最稳健的策略之一,通过打破奇偶禁止跃迁并提供额外的发射中心。 Bi^{3+} 掺杂 Cs_2MCl_6 ($M = Sn, Zr, Hf$)表现出明显的蓝光发射,对于其发射来源研究人员做了大量研究。华中科技大学唐江教授团队报道了 Bi^{3+} 掺杂 Cs_2SnCl_6 , Bi^{3+} 离子成功地并入八面体结构中,在Bi掺杂后,原本不发光的 Cs_2SnCl_6 在455 nm有高效的深蓝发射,Stokes shift为106 nm,高光致发光量子产率(PLQY)接近80%^[66]。混合密度泛函理论(Density functional theory, DFT)计算表明,新增光吸收和相关的蓝色发射的原因是 $[Bi_{Sn}+V_{Cl}]$ 缺陷配合物的优先形成。450 nm发射的PLE光谱以353 nm为中心。PLE光谱的范围与 Bi^{3+} 掺杂

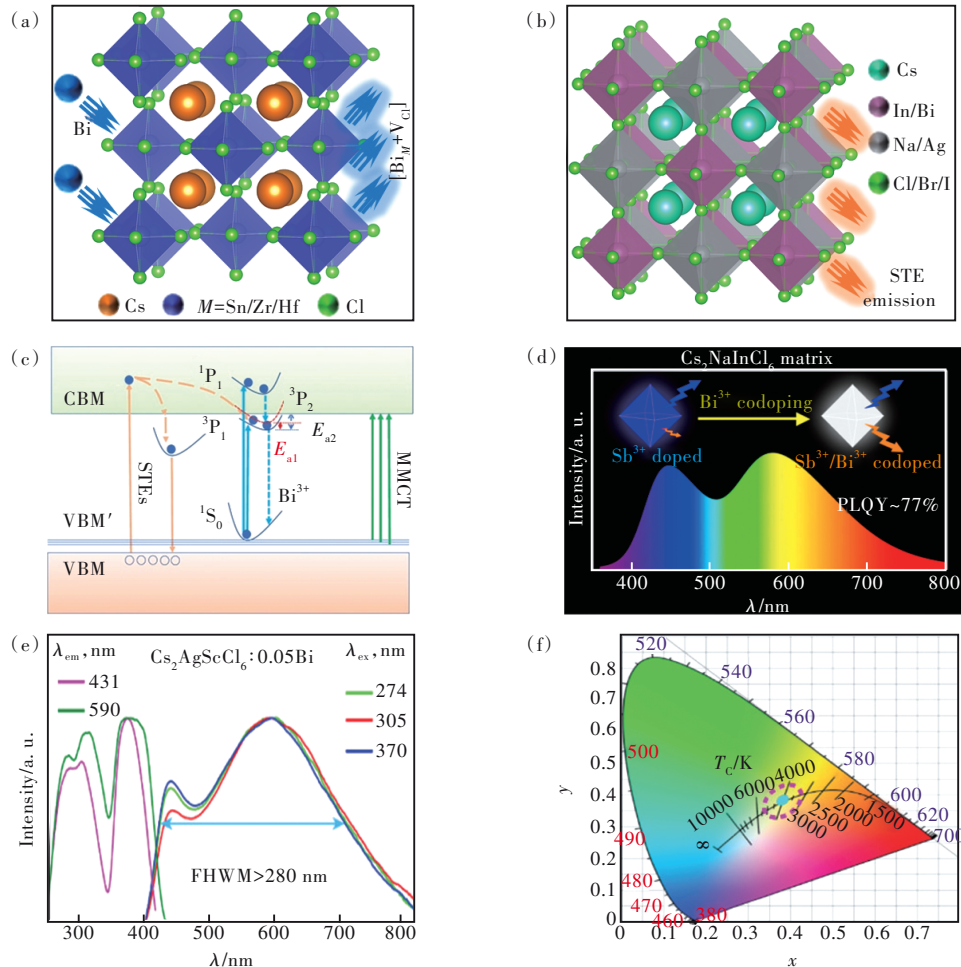


图 6 (a) Bi^{3+} 掺杂钙钛矿 Cs_2MCl_6 ($M = Sn, Zr, Hf$)的晶体结构示意图;(b) Bi^{3+} 相关双钙钛矿 $Cs_2B(I)B(III)X_6$ 的晶体结构示意图;(c) Bi^{3+} 在 Cs_2MCl_6 ($M = Sn, Zr, Hf$)中的发光机理示意图;(d) Bi^{3+} 共掺杂 $Cs_2NaInCl_6:Sb^{3+}$ 实现高效白光发射; $Cs_2AgScCl_6:0.05Bi^{3+}$ 的 PLE 和 PL 光谱(e)及 CIE 图表(f)。

Fig.6 Schematic crystal structure of Bi^{3+} -doped Cs_2MCl_6 ($M = Sn, Zr, Hf$) perovskite (a) and Bi^{3+} -based $Cs_2B(I)B(III)X_6$ perovskite (b). (c) Schematic diagram of luminescence mechanism for Bi^{3+} -doped Cs_2MCl_6 . (d) Efficient white light emission through Bi^{3+} co-doped $Cs_2NaInCl_6:Sb^{3+}$. PLE and PL spectra of $Cs_2AgScCl_6:0.05Bi^{3+}$ (e), and CIE chart(f).

所引入的新的吸收特征相匹配(图 6(c))。因此, 450 nm 的发射峰是由 Bi^{3+} 掺杂剂的 A 带 ($^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{1u}$) 激发引起的。掺杂 Bi^{3+} 的 Cs_2ZrCl_6 和 Cs_2HfCl_6 也表现出类似的 PLE^[67-68]。 Bi^{3+} 的引入为价带增加了一个新的能级, 带隙值从 3.95 eV 降低到 3.05 eV。成键轨道和反键轨道明显反映了 Bi^{3+} 离子引入后带隙值的减小。另外, 该团队首次报道了白光发光 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6: \text{Na}^+, \text{Bi}^{3+}$ 材料, Na^+ 和 Bi^{3+} 的引入使 PLQY 值从 $< 0.1\%$ 增加到 86.2%。 Na^+ 离子主要在打破奇偶禁阻跃迁和降低电子维数方面发挥重要作用, 而 Bi^{3+} 离子通过 Bi 6s/Ag 4d 轨道杂化和晶格相互作用提高晶体质量, 加速辐照复合, 促进激子局域化^[69]。许银生等报道了一种宽带黄橙光发光的 Bi^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{Na}_{0.4}\text{Ag}_{0.6}\text{InCl}_6$ 材料, 量子效率为 73.3%, 发光源自卤化物晶体中的自陷激子 (STE)^[70]。 Bi^{3+} 掺杂的 Rb_2SnCl_6 的荧光光谱呈微蓝色, 在 426 nm 处达到峰值, 峰宽为 65 nm, Stokes shift 为 70 nm, PLQY 接近 21%^[71]。

金属卤化物双钙钛矿的宽带隙或间接带隙限制了它们在可见和红外区域的光学和光电特性。为了解决这一问题, 用 Bi^{3+} 掺杂引入了新的光发射通道, 裁剪吸收和宽带可见光发射, 进一步掺杂 Ho^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 等稀土元素, 可促进红光-近红外发射。Nag 教授团队将 Bi^{3+} 离子和 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 共掺杂到无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 材料中, 从而在近紫外光激发下实现了高效的近红外光致发光^[72]。 Bi^{3+} 共掺杂改变带边缘的分态密度, 从而在较低的能量下产生了新的光吸收通道, 形成较低能量的激发态。这种活跃的激发态不仅触发了白光发射, 而且会将吸收的能量转移到 Er^{3+} 或 Yb^{3+} 的 f 电子中, 从而提供能量来促进 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 的近红外发射。类似地, 南开大学杜亚平教授团队报道了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ 共掺杂的 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 材料在近-紫外光、近红外和 X 射线激发下具有高效的多模型发光^[73]。解荣军等通过 $\text{Bi}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 实现了高效白光, PLQY 高达 98.6%。DFT 计算证明, 其内在机制是 Ce^{3+} 离子形成浅层陷阱和 $[\text{AgCl}_6]$ 晶格变形增加^[74]。李兰等报道了一种黄橙光发光的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6: \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^+$ 材料, Li^+ 掺杂使禁阻跃迁被打破, PLQY 从 $< 1\%$ 增加到 36%, Bi^{3+} 掺杂促进辐射复合的有效发光效率达到 76%^[75]。最近, 吴天敏等报道了一种 $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 三掺杂的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 材料, Bi^{3+} 合金化打破了奇偶

禁阻跃迁, 导致价带最大值到导带最大值的强吸收/激发跃迁, 形成的自由激子可以有效地转移到 STE 和 Nd^{3+} , 这可以显著增强 STE 和 Nd^{3+} 的近红外发射。 Na^+ 离子的进一步掺入阻碍了 $[\text{AgCl}_6]^{2-}$ 八面体之间的连接, 从而使 STEs 局域化, 削弱电子-声子耦合相互作用。因此, Na^+ 合金化后激子结合能增加, 这有利于降低 STE 室温发光的热猝灭, 导致更多的激子处于自陷态。此外, 电子-声子耦合的减弱导致晶格弛豫 (ΔR) 减少, 抑制了构型坐标图中激发态和基态之间的热诱导弛豫, 从而实现了室温下的高效发光。最后, STE 和 Nd^{3+} 近红外发射强度比无 Na-Bi 共合金化时增加了 648 倍, 近红外 PLQY 显著提高, 从 0.16% 提高到 30.3%^[76]。通过设计这种共掺杂系统可以实现基质的吸收光谱和发射光谱调节。这种策略可能会引领未来金属卤化物钙钛矿在光纤通信、近红外 LED 和近红外传感器等领域的应用。单一钙钛矿基质中高效可调谐色温白光发射可以通过共掺杂 Bi^{3+} 来实现。 Sb^{3+} 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 双钙钛矿中, 除了明亮的宽谱“高能量”蓝光以外, 还存在一个微弱的“低能量”宽谱黄光, 对应于一个处于“暗态”的自陷态荧光。通过微量的 Bi^{3+} 共掺杂策略, 在不影响蓝光强度的条件下, 显著地增强了 Sb^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 双钙钛矿基质中的黄光强度, 并实现了效率为 $\sim 77\%$ 的双发射白光(图 6(d))^[77]。蓝光发射归因于 Sb^{3+} 掺杂导致的有限的姜-泰勒 (Jahn-Teller) 变形。半径较大的 Bi^{3+} 增加了 $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ 八面体的变形水平, 增强了黄光 STE 发射。同时, 通过改变 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 基质中 Sb^{3+} 和 Bi^{3+} 离子的掺杂量可有效调节蓝色和黄色荧光的相对强度, 从而实现色温可调白光。杜亚平等报道了一种白光发光的 Bi^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{Ag}-\text{SeCl}_6$ 钙钛矿材料, 开发了一种新的真空蒸发辅助方法合成稀土基双钙钛矿, 该材料优异的发光性能归因于其在约 430 nm 和 590 nm 处的自由激子 (FE) 和 STE 调控发光, 如图 6(e) 所示。密度泛函理论计算表明, Bi 掺杂能够优化电子结构和晶格结构。铋掺杂不仅提供了额外的电子通道, 还诱导了 Jahn-Teller 效应, 实现了高效的电子转移, 在整个可见光范围内实现了显著的发光, PLQY 高达 60%, 半高宽大于 280 nm。该材料的 WLED 显示出高质量的白光(图 6(f)), T_c 约为 4 100 K, $R_a = 90$, $R_l = 92$, $R_g = 96$ ^[78]。总之, 共掺杂体系的本征发光机理比单掺杂体系复杂得多。离子的电子跃

迁、基质的STE态变化以及离子与基质之间的相互作用等都需要考虑。因此,需要发展精确的局部结构测量和电子结构计算方法。

4 发光性能调控策略

4.1 晶格工程策略

Bi^{3+} 的电子跃迁容易受到周围配位结构环境的影响,因而它们的发光性质与基质材料的晶体结构密切相关。当改变基质微观晶体结构时,激活离子和周围配体形成的化学键的对称性、共价性、极化性和键合强度等均发生改变,这些改变在基质晶体结构中形成内部驱动力,改变了激活剂离子周围的晶体场强度,进而实现了对材料发光性质(发光效率、发光位置、热稳定性等)的调控。一般来说,同结构基质的化学组成可以通过在单个阳离子或阴离子格位上的取代来改变。用另一种具有不同离子半径的同价或异价阳离子替代基质的阳离子将改变激活剂周围的配位环境,然后导致光谱偏移。通常,基质晶格由阳离子和阴离子配位多面体组成,其中阳离子有两种类型:基质阳离子(C_h)和阴离子配位多面体中的阳离子(C_{ic})。阳离子取代是调节发光材料发光性质的有效策略之一,可能发生在 C_h 位点,例如碱土金属离子(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+})、碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 和 K^+)和稀土金属离子(Y^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Lu^{3+});也可能发生在 C_{ic} 位点,如 $(\text{NbO}_4)^{3-}$ 中的 Nb^{5+} 、 $(\text{VO}_4)^{3-}$ 中的 V^{5+} 和 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 中的 P^{5+} 。对于 C_h 和 C_{ic} 位点阳离子取代,以典型的 $(\text{Y}_{1-y}, \text{Sc}_y)(\text{Nb}_{1-x}, \text{V}_x)\text{O}_4$: Bi^{3+} 为例,清楚地描述了 Bi^{3+} 发射带的移动^[79]。通

过用 V^{5+} 和 Sc^{3+} 代替 Nb^{5+} 和 Y^{3+} 可以实现从蓝光到橙光再到深红光的发光颜色调节。当 C_{ic} 位点的 Nb^{5+} 被离子半径较小的 V^{5+} 取代时, Bi^{3+} 发射带从456 nm红移至566 nm;当 C_h 位点的 Y^{3+} 被离子半径较小的 Sc^{3+} 取代时,发射带从566 nm红移至647 nm,均由于取代过程中, $\text{Bi}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 键长减小,晶体场强度增加,导致发射红移。类似地, $(\text{Y}_x-\text{Lu}_y\text{Sc}_z)\text{VO}_4$: Bi^{3+} 通过阳离子取代策略也可以显示出覆盖整个可见光(400~760 nm)范围的宽带发射^[80]。 Bi^{3+} 激活 $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ 展现出效率为51%的青光发射,设计组分 Ca^{2+} 取代 Sr^{2+} ,发射峰从497 nm蓝移至437 nm,激发峰从372 nm蓝移至347 nm,可实现从青到蓝光的可控发光调节^[50]。随着 Ca^{2+} 浓度的增加,晶胞体积收缩会挤压 Bi^{3+} 周围的配位多面体,增强晶体场强度;同时随着 Ca^{2+} 比例的增加, $\text{Bi}-\text{O}$ 键变得更长、更松弛,共价性变得更小,导致 Bi^{3+} 的电子云收敛。在该体系中,电子云重排效应与晶体场劈裂对 Bi^{3+} 的发光调控影响正好相反,因此,随着 Ca^{2+} 比例的增加,发射、激发峰向高能方向移动的主要原因是电子云重排效应(图7)。华南师范大学王前明教授团队采用阳-阴离子共取代策略,利用 $[\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}]$ 取代 $[\text{Sr}^{2+}-\text{F}^-]$ 构建了一种新型 Bi^{3+} 激活的 $\text{Sr}_{3-x}\text{Gd}_x\text{GaO}_{4+x}\text{F}_{1-x}$ 蓝光材料。随着取代进行,即 x 从0增加到1,高电荷离子半径小的 Gd^{3+} 取代低电荷离子半径大的 Sr^{2+} 离子,导致晶体场劈裂增强,发射峰从438 nm红移至470 nm^[81]。研究人员报道了在锆石型 ScPO_4 基质中掺杂 Bi^{3+} ,通过V离子逐渐取代P离子,晶格单元扩展,激发边从295 nm移到385 nm,激发尾

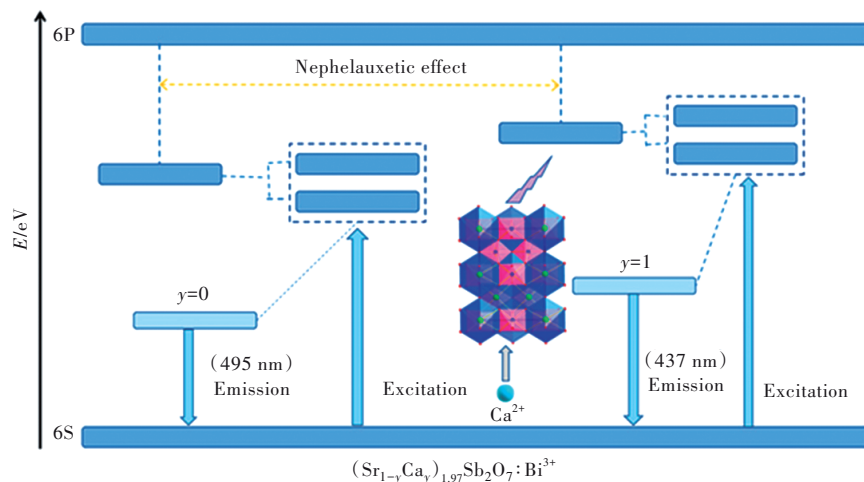


图7 电子云重排和晶体场劈裂效应对 Bi^{3+} 能级影响示意图

Fig.7 Graphical representation of the nephelauxetic and crystal field splitting effects to impact the energy levels of Bi^{3+}

部从 340 nm 移到 425 nm, 发射位置从 455 nm 移到 641 nm, Stokes shift 变化不大^[82]。类似地, (Y, Sc)(Nb, V)O₄:Bi³⁺ 发光材料通过调整阳离子组分, 可以在光谱范围约 340~420 nm 内专门定制激发方案, 同时允许在 450 nm (蓝色) 到 647 nm (橙红色) 范围内可调谐发射^[79]。这种光谱移动是电荷转移相关跃迁与晶体结构复杂依赖的结果。最近, 福建物构所张云团队合成了一系列掺杂 Bi³⁺ 的深蓝色发光材料 Ln₂Si₂O₇:Bi³⁺ (Ln = Gd, Y, Lu, Sc), 通过阳离子取代实现了从 422 nm 到 403 nm 的发射调谐, 最强的吸收峰位于 370~380 nm, 表现出半高宽小于 50 nm 的窄带深蓝色发射^[41]。

通常需要在基质中合理控制激活离子浓度 (通常小于 20%)。通过控制激活离子浓度, 发光材料的发光强度和效率都可以调节到最大值, 而且发射光谱的位置也可以在一定程度上进行调整。调节发光材料中激活离子的掺杂浓度是实现光谱调节的最简单和最常见的方法, 即可改变激活离子周围微观晶体结构。例如, Ca₅(BO₃)₃:Bi³⁺ 体系中, Bi³⁺ 占据不同的 Ca²⁺ 阳离子格位, 诱导不同程度的电子云重排效应和晶体场劈裂, 从而引起发射光谱的移动^[83]。该基质中有三种类型的 Ca²⁺ 格位可以被 Bi³⁺ 取代。在该体系中, 共价性顺序为 Ca(2)O₆ > Ca(1)O₅F > Ca(3)O₄F₂, Bi³⁺ 优先占据 Ca3 格位, 然后取代 Ca1 位点和 Ca2 位点。随着 Bi³⁺ 浓度增加, 配体电负性的降低, 共价性逐渐增加, 电子云重排效应增强, 导致发射光谱发生红移。同时, 随着 Bi³⁺ 浓度的增加, Bi³⁺—Bi³⁺ 的距离变短, 这导致 Bi³⁺ 离子之间的相互作用增强。因此, Bi³⁺ 周围的晶场强度增大, 这增强了 Bi³⁺ 离子 ³P₁ 能级劈裂, Bi³⁺ 离子激发态到基态的距离变短, 导致发射光谱向更长波长移动, 产生红移。当然, 随着 Bi³⁺ 浓度的增加, 整个晶体结构的平均键长变长, 电子云重排效应减弱。因此, 当 Bi³⁺ 浓度超过 0.15 时, 可以观察到轻微的蓝移。在其他 Bi³⁺ 激活发光材料中, 通过调节激活离子浓度也能观察到光谱红移, 如 LiCa₃MgV₃O₁₂:Bi³⁺^[84]。

激活离子占据不同的阳离子格位会导致不同发光中心的存在, 在不同的激发波长下, 每个发光中心的发光比例不同, 激发波长的控制亦可以诱导宽光谱范围内的发光调节。La₃BWO₉:Bi³⁺ 中 Bi³⁺ 进入 La1/Bi1O₈ 和 La1/Bi1O₉ 多面体, 形成两个 Bi³⁺ 发光中心, 随着发射波长从 450 nm 增加到 600

nm, 激发峰位置从 326 nm 移动到 350 nm; 当激发波长在 250~380 nm 之间调节时, 发射峰呈现出从 540~580 nm 的红移^[20]。该系列发射可看作由 ~540 nm 和 ~580 nm 的两个重叠带组成, 其相对强度强烈依赖于激发波长。激发波长越长, 后一个波段的贡献越大。Sr₃Ga₄O₉ 基质有 3 个 Sr 位点, Bi³⁺ 单掺 Sr₃Ga₄O₉ 发光材料在 Sr1 和 Sr3 位点上表现出暖黄色发光, 为 Bi³⁺ 的 ³P₁→¹S₀ 跃迁。而 Yb³⁺ 的引入使其在 445 nm 处出现了额外的蓝色发射带, 并使整体光致发光强度显著增强。结果表明, Yb³⁺ 的化学取代引起 Sr 空位的晶格无序和空位浓度的增加, 局部化学环境的变化主导了 Bi³⁺ 进入 Sr2 位, 导致显著的蓝色发射^[85]。Na₂Y₂B₂O₇ 基质中有 4 个潜在的晶格位点 (Y1/Y2/Na1/Na2), 其中 Bi³⁺ 离子优先占据 Y1 和 Y2 位, 在 370 nm 激发下, 在 415 nm 处表现出不对称的蓝色发射。通过 (PO₄)³⁻ 部分取代 (BO₃)³⁻ 单元, 畸变的影响促使部分 Bi³⁺ 离子进入 Na⁺ 晶格位置形成新的发光中心, 在 590 nm 处发出橙红色的光。此外, 通过改变 (PO₄)³⁻ 的浓度, 获得了蓝光到白光的发光颜色调节和高内量子效率 (IQE = 56.42%)^[86]。

4.2 能量传递策略

发光材料基质中不同激活离子之间的能量传递作用在不同发光颜色发光材料的设计中也是一种非常重要的策略。利用可用的激发能量增强具有弱吸收的活化剂 (A) 的光致发光, 敏化剂 (S) 通常作为中间体被共掺到基质晶格中, 并且其激发能量被转移到活化剂 (A), 由 S* + A → S + A* 表示。通常情况下, Bi³⁺ 可以作为良好的敏化剂离子, 因为它们能有效吸收紫外光, 然后将能量转移到激活剂离子, 如 Eu³⁺、Mn²⁺、Tb³⁺ 等 (图 8(a))。

研究人员设计了 Bi³⁺-Eu³⁺ 能量传递。在 356 nm 光激发下, 从 Ba₃Lu₄O₉:Bi³⁺, Eu³⁺ 中观察到了从 Bi³⁺ 到 Eu³⁺ 离子的能量转移现象, 并确定 Bi³⁺→Eu³⁺ 能量转移机制是一种通过四极-四极相互作用的共振型。通过增加 Eu³⁺ 掺杂浓度, 实现了绿-黄-橙-红色可调发射^[87]。类似地, La₂ZnTiO₆:Bi³⁺/Eu³⁺ 在 350 nm 激发下, Bi³⁺ 到 Eu³⁺ 的能量转移过程使样品显示出可调的多色发射。这些发光材料在温度传感领域是很有前途的光学测温材料^[88]。在 Y₄GeO₈ 基质中共掺 Bi³⁺ 和 Eu³⁺ 离子, 呈现红光发射, 制备样品的色坐标为 (0.645 7, 0.349 0), 与标准红光的色坐标 (0.670 0, 0.330 0) 非常接近^[89]。

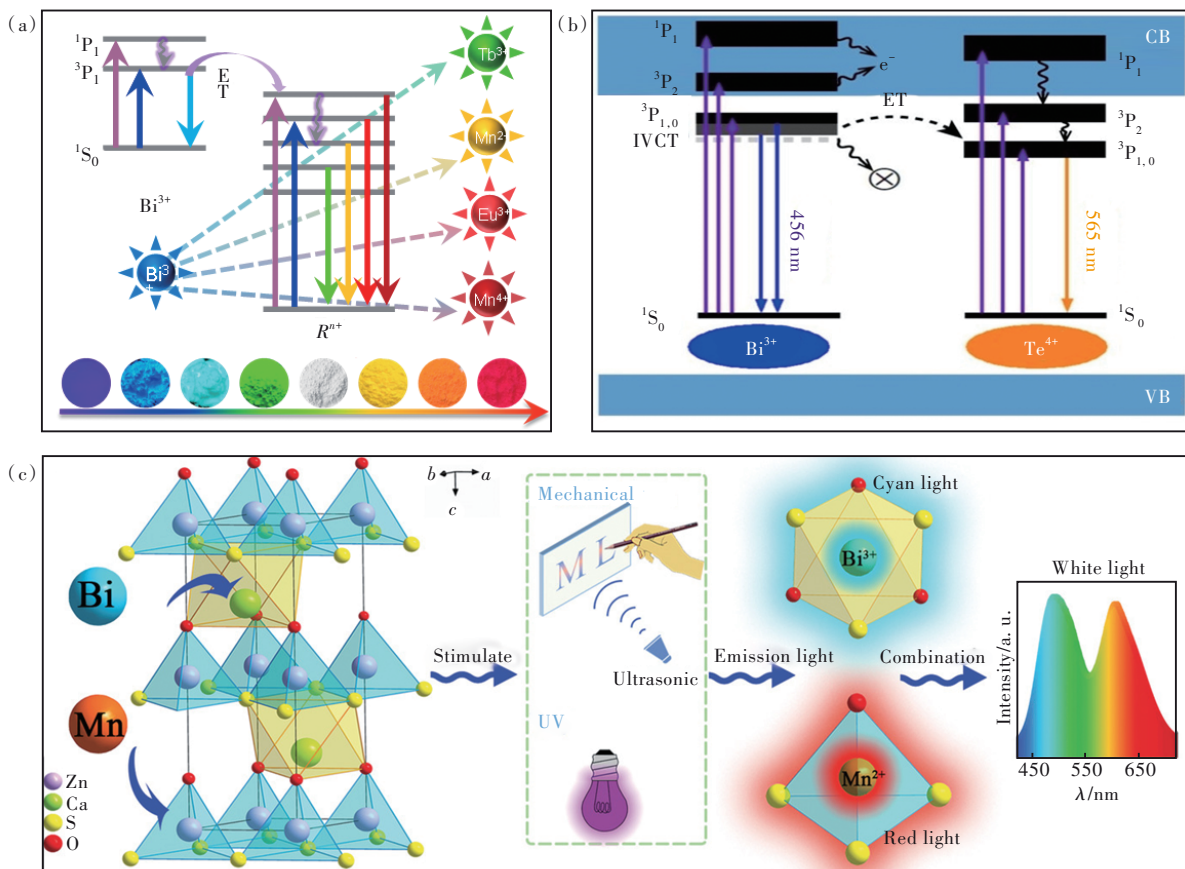


图 8 (a)Bi³⁺与其他激活离子间的能量传递示意图;(b)Cs₂SnCl₆中Bi³⁺和Te⁴⁺的简化能级跃迁示意图;(c)机械发光中获得白光的设计过程及CaZnOS:Bi³⁺,Mn²⁺的晶体结构示意图。

Fig.8 (a)Energy transfer between Bi³⁺ and other ions are illustrated in the energy level scheme. (b)Simplified energy level transition diagram of Bi³⁺ and Te⁴⁺ in Cs₂SnCl₆. (c)Schematic diagram of the designing process of white ML and the crystal structure of CaZnOS:Bi³⁺,Mn²⁺.

李慧敏等设计了一种基于能量转移的Bi³⁺、Eu³⁺、Tb³⁺掺杂YBO₃晶体的白光温度传感器,通过分析不同掺杂离子浓度的光谱,证明了从基质和Bi³⁺到Eu³⁺和Tb³⁺的温度敏感能量转移,其中Bi³⁺既是发射中心又是敏化剂^[90]。此外,还有Bi³⁺-Mn⁴⁺能量传递,例如,将Bi³⁺离子引入Mn⁴⁺激活的Ca₂GdNbO₆双钙钛矿发光材料中,通过Bi³⁺到Mn⁴⁺的能量传递,实现了高效的植物生长照明和温度测量^[91]。类似地,由于Bi³⁺到Mn⁴⁺的能量传递过程,CaLaMgTaO₆:Bi³⁺,Mn⁴⁺发光材料在350 nm光源的激发下,可以同时提供良好的蓝色和深红色发射,适当地满足生长中的植物照明需求^[92]。

同时,研究人员也设计了Bi³⁺在钙钛矿中的能量传递过程。夏志国教授团队报道了Tb³⁺、Bi³⁺共掺杂到Cs₂AgInCl₆中,可以观察到从绿色到暖白色的可控调色^[93]。此外,作者首次提出能量转移发生在Tb³⁺和Cs₂AgInCl₆:Bi³⁺之间。最近,陈学

元等报道了具有双波段可调谐白光的Bi³⁺-Te⁴⁺共掺杂Cs₂SnCl₆材料。双波段发射由蓝色发射(Bi³⁺)和黄色发射(Te⁴⁺)组成,可调谐发射归因于Bi³⁺→Te⁴⁺的能量转移(图8(b))^[94]。采用Bi³⁺作为敏化剂,在Sm³⁺-Bi³⁺共掺杂的Cs₂AgInCl₆纳米晶体中以更低的激发能诱导Sm³⁺的发射。微量的Bi³⁺(~1%)掺杂提供了STEs的双发射和Sm³⁺的特征发射,激发能量为368 nm。瞬态吸收光谱结果表明,Sm³⁺从STEs到激发态能量传递通道形成。Bi³⁺可以有效地敏化Sm³⁺,从而改变钙钛矿光学性质,扩大其发光应用^[95]。

应力发光(Mechanoluminescence, ML)是一种智能光子发射现象,应力发光材料可以直接将机械能转化为光能。作为智能材料,ML半导体由于其在应力传感、柔性可拉伸显示器和信息安全防护及编码等领域有重要的潜在应用,近些年来受到了广泛关注并取得了重要进展。CaZnOS具有

优异的压电性能,是力致发光最有效的基质材料,晶格中两个阳离子位点(Ca^{2+} 和 Zn^{2+})显示出不同的配位环境, Ca^{2+} 和 Zn^{2+} 离子半径分别与 Bi^{3+} 和 Mn^{2+} 离子半径相似,基质可以实现良好的晶体相容性和高效 ML,以及在相同作用下从青光到红光发光,实际应用中更具有优势。青光 $\text{CaZnOS}:\text{Bi}^{3+},\text{Li}^+$ 材料表现出比商业 $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$ 材料更强的 ML 强度。 Mn^{2+} 发射带的波长位置强烈依赖于晶体场,它可以从绿色到深红色。通常,八面体配位的 Mn^{2+} 产生红色发射。因此,设计 Bi^{3+} 和 Mn^{2+} 共掺杂,取代 Ca^{2+} 和 Zn^{2+} 进入内部主晶格,利用 Bi-Mn 的能量传递实现 ML 颜色控制(图 8(c))^[96]。在近紫外光激发下,也可以获得从青光、白光到红光的可控发光颜色调节。

4.3 缺陷工程策略

基质晶体中缺陷调节包括空位缺陷、阳离子缺陷等可赋予 Bi^{3+} 卓越的发光性能。比如,中国地质大学李国岗教授团队通过设计氧空位诱导 Bi^{3+} 周围的电子局域化,开发了一种新型高效橙红光 $\text{La}_4\text{GeO}_8:\text{Bi}^{3+}$ 发光材料,在紫外光($\lambda_{\text{ex}}=400\text{ nm}$)激发下,其发射峰位于 600 nm 处,如图 9(a)所示,半高宽为 103 nm ,效率达到 88% ,其发光性能可以媲美 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 商业粉^[59]。该团队结合 Rietveld 结构精修技术、X 射线光电电子能谱技术(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测试手段和第一性原理计算方法,揭示了 Bi^{3+} 周围存在的氧空位缺陷,可以诱导 Bi^{3+} 离子周围发生电子局域化效应,由此诱导 Bi^{3+} 高效率的长波长发射行为。这种调控激活离子周围电子局域化的策略为探索独特发光性能的无机发光材料提供了新的视角和见解。该研究团队在 Bi^{3+} 掺杂的黄长石结构 $\text{Ba}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ ($M=\text{Zn},\text{Mg}$) 中通过制造锌空位缺陷,实现了具有反热猝灭特性的青光发射。锌空位缺陷诱导形成部分缺陷能级,常温下,锌缺陷能级会储存部分电子,抑制非辐射电子空穴复合,通过热刺激,缺陷能级的电子受热经过导带跃迁至 Bi^{3+} 及激发态能级,在一定程度上补充了发光损失(图 9(b)~(c))。这种缺陷能级较强的能量补偿效应诱导了反热猝灭性能^[52]。

合理控制激活离子价态转变,可有效促进发光调控并实现白光发射。通过调节合成条件与激活离子周围的配位环境可以促进 $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{2+}$ 之间的相互转变,诱导光谱的大范围调控。在 $\text{La}_2\text{Mg}_{1.14}\text{Zr}_{0.86}\text{O}_6:$

Bi^{3+} 双钙钛矿型发光材料中,当从 $300\sim 370\text{ nm}$ 改变激发波长, Bi^{3+} 的发光可以从蓝光到绿光实现连续调控,如图 9(d)所示^[97]。这是因为,材料中存在氧空位缺陷,在近紫外光照射下, Bi^{3+} 容易得到电子被还原为 Bi^{2+} 离子,由于能量损失,光谱逐渐出现红移。当近紫外光移除后, Bi^{2+} 离子不稳定,又极易失去电子形成 Bi^{3+} ,因此,在没有光照情况下,几乎检测不到 Bi^{2+} 的存在。类似地,在 SrSc_2O_4 基质中掺杂 Bi^{3+} ,实现了最大波长为 711 nm 的深红色发光,具有高热稳定性($98\% @ 150\text{ }^\circ\text{C}$),半高宽为 110 nm 。深红色发光是由光诱导电荷转移机制允许的 Bi^{2+} 跃迁所致,近紫外光照射诱导电子从 $\text{Bi}_{\text{Sc}}^{3+}$ 转移到邻近的 $\text{Bi}_{\text{Sr}}^{3+}$,形成 $\text{Bi}_{\text{Sr}}^{2+}(^2\text{P}_{3/2}(1))$ 激发态,并由此产生深红色发射^[62],如图 9(e)所示。

研究人员设计了 Bi^{3+} 掺杂的 ZnWO_4 , Bi^{3+} 的取代可能在不同的电荷状态下产生多个缺陷,例如, Bi_{Zn} 、 Bi_{W} 、 2Bi_{Zn} 、 V_{W} 、 2Bi_{W} 和 3V_{Zn} 等(图 10(a)~(b)),并且计算了所有可能类型缺陷的平均化学键共价性,推断有可能产生从可见光到近红外光的宽范围发射^[98]。 Bi^{3+} 掺杂到 ZnWO_4 晶体中,由于 $\text{Bi}_{\text{Zn}}^{3+}$ 缺陷,可以观察到 365 nm 激发波长激发下 $\sim 665\text{ nm}$ 的红光发射,如图 10(b),这种红光发射的形成能是所有可能缺陷中最低的。当对每种类型的缺陷使用适当的激发时,其中一种缺陷控制的发光占据优势将导致可控发光调控。因此, $\text{ZnWO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 中,随着激发波长从 250 nm 增加到 400 nm ,发射逐渐从 498 nm 红移至 672 nm 。另外,张洪武等报道了一种新的亮橙色长余辉发光材料 $\text{BaZn-GeO}_4:\text{Bi}^{3+}$,在 440 nm 和 595 nm 处的两个发射带的 Bi^{3+} 分别来自正常的 Ba^{2+} 位点和空位缺陷附近的 Ba^{2+} 位点。当引入少量 Zn 和 Ge 空位缺陷时,材料的橙色发射和余辉特性可以得到改善,因为引入 Zn 和 Ge 空位缺陷不仅使 Bi^{3+} 更容易进入 Ba^{2+} 位点,还可以作为有效的陷阱中心捕获更多的电荷。另外,该材料具有较好的热稳定性,且在 1 h 内肉眼可观察到亮橙色余辉^[99]。最近,蔡格梅等报道了一种窄带蓝光发射抗热猝灭 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$ 发光材料, Bi^{3+} 同时占据晶格中的 Ca 和 Sc 位点。由于 Ca^{2+} 对 Bi^{3+} 的非等价取代而形成的点缺陷(图 10(c))使该材料具有出色的发光热稳定性,在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时的综合发射强度比 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时高 103.6% ^[29]。

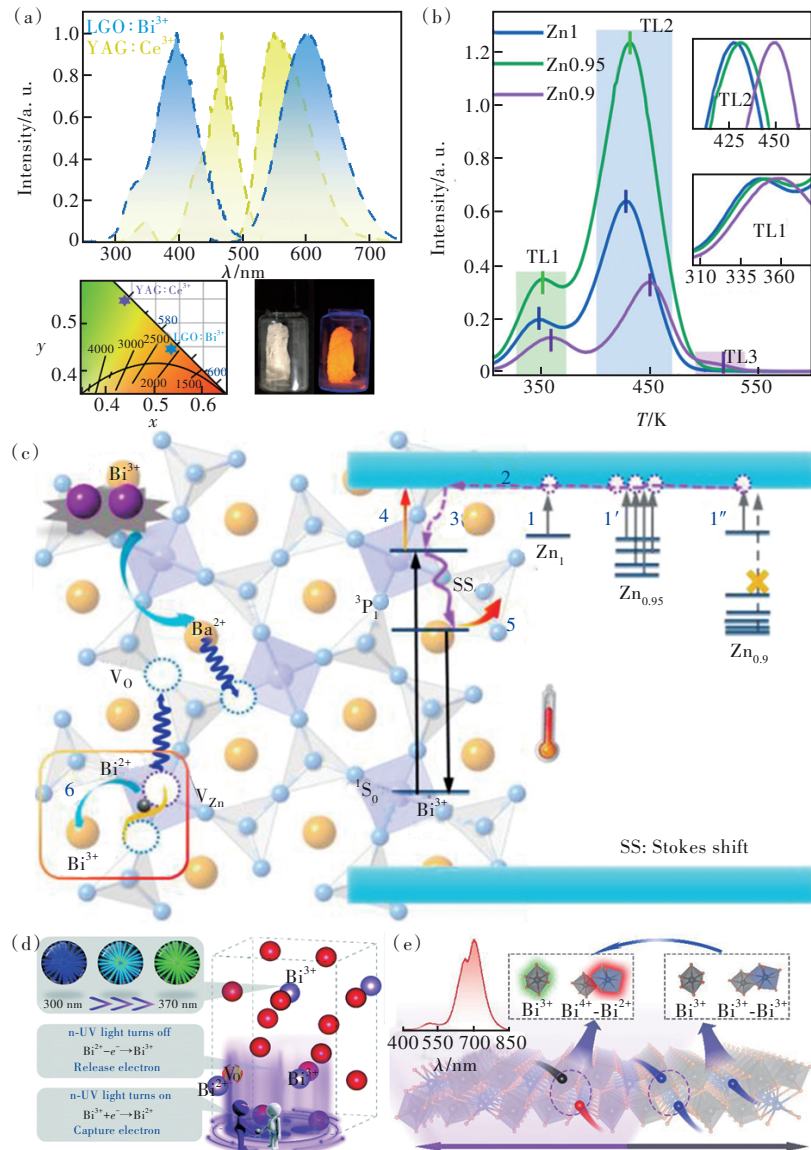


图9 (a) $\text{La}_4\text{GeO}_8:\text{Bi}^{3+}$ 与 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 发光材料的激发发射光谱;(b) $\text{BZGO}:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{BZ}_{0.95}\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{BZ}_{0.9}\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ 发光材料的TL曲线,插图是TL1和TL2峰的放大曲线,TL1、TL2和TL3分别代表陷阱;(c) $\text{Ba}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ 中锌空位和氧空位缺陷诱导反热猝灭性能机理示意图;(d) $\text{La}_2\text{Mg}_{1.14}\text{Zr}_{0.86}\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$ 的价态转变诱导发射红移原理示意图;(e) SrSc_2O_4 的价态转变诱导发射红移原理示意图。

Fig.9 (a) PLE and PL spectra of an $\text{La}_4\text{GeO}_8:\text{Bi}^{3+}$ sample and commercially available yellow $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor. (b) TL curves of $\text{BZGO}:\text{Bi}^{3+}$, $\text{BZ}_{0.95}\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$, $\text{BZ}_{0.9}\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ phosphors, and insets are the magnified curves of TL1 and TL2 peaks. TL1, TL2 and TL3 represent the traps, respectively. (c) Schematic mechanism of zinc vacancy and oxygen vacancy defect in $\text{Ba}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ for anti-TQ property. (d) Schematic diagram of the principle of emission redshift induced by valence transition of $\text{La}_2\text{Mg}_{1.14}\text{Zr}_{0.86}\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$. (e) Schematic diagram of the principle of valence state transition-induced emission redshift of SrSc_2O_4 .

铋离子掺杂的磷酸盐材料显示出丰富的发光现象。然而, Bi^{3+} 相关转变的复杂性和多样性给理解其基本机理带来了巨大挑战, 从而使得难以合理地设计新的发光材料并优化其性能。研究人员基于密度泛函的广义梯度近似执行第一性原理计算, 以获得激发态平衡几何结构, 然后计算磷酸盐

$\text{RPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ ($R = \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}$) 中各种 Bi^{3+} 相关激发态的电子结构, 如图 10(d) 所示。通过使用混合密度泛函方法, 计算可以很好地解释实验测得的激发和发射特征。计算表明, $\text{LaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 中的发射具有电荷转移性质, 而 $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 或 $\text{LuPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 中的主导发射是特征性的 A 带发射。由于内在缺陷而

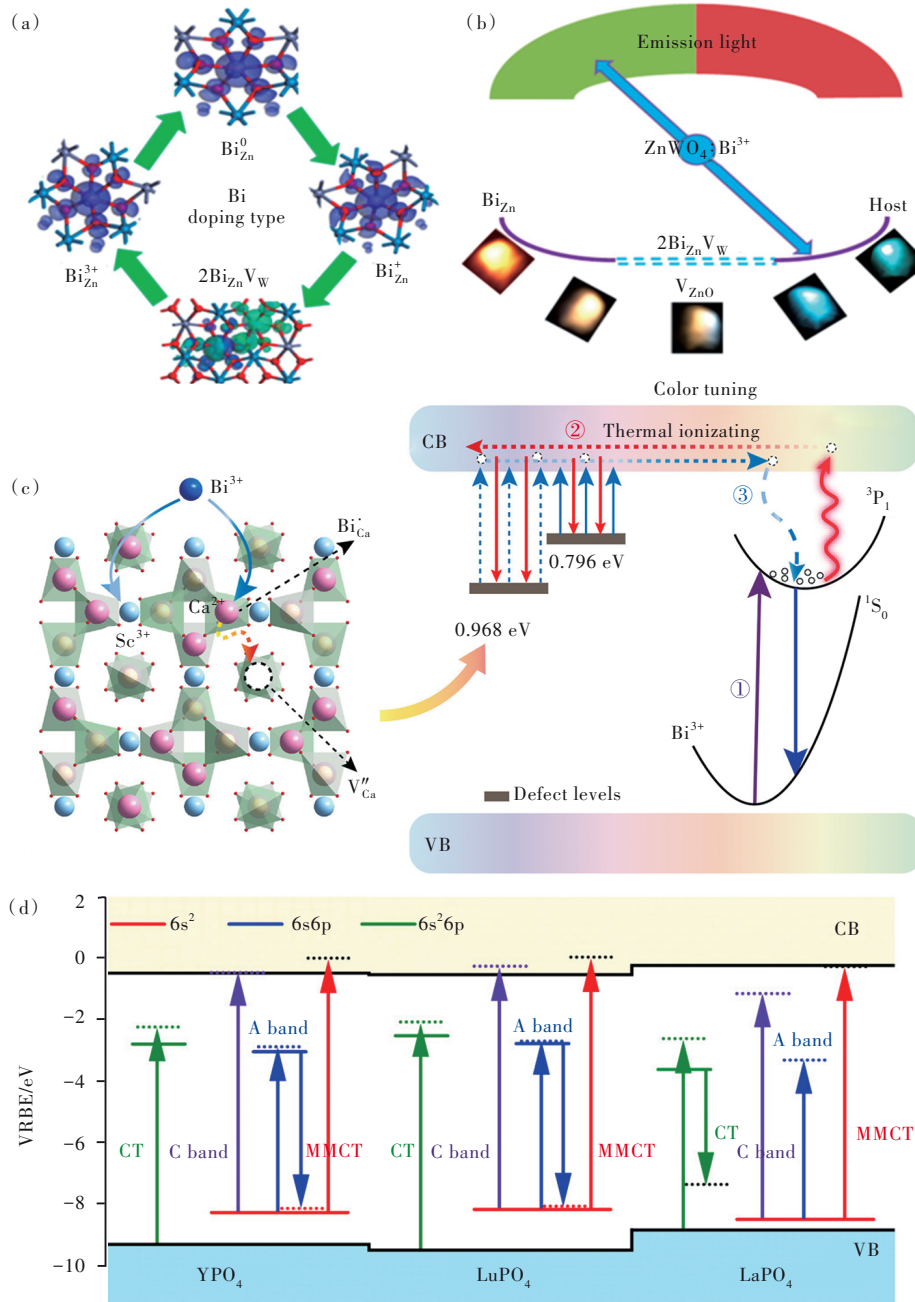


图 10 $\text{ZnWO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 中的可调可控发光示意图 (a), 以及不同类型缺陷之间的转换, 如 Bi_{Zn}^0 、 Bi_{Zn}^+ 、 $\text{Bi}_{\text{Zn}}^{3+}$ 和电荷补偿复合物 $2\text{Bi}_{\text{Zn}}\text{V}_{\text{W}}$ (b); (c) $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$ 的一个简化模型, 用于演示晶格缺陷的产生以及温度升高对发射的影响; (d) 根据 Franck-Condon 原理, $\text{RPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ ($R = \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}$) 中的 VRBE 能级示意图。

Fig.10 Schematic diagram for tunable luminescence and emission images in $\text{ZnWO}_4:\text{Bi}^{3+}$ (a) and transition between different types of defects such as Bi_{Zn}^0 , Bi_{Zn}^+ , $\text{Bi}_{\text{Zn}}^{3+}$, and charge-compensated complex $2\text{Bi}_{\text{Zn}}\text{V}_{\text{W}}$ (b). (c) A simplified model to demonstrate the generation of lattice defects and the contribution to the emission with rising temperature of $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$. (d) Vacuum-referred binding energy (VRBE) level diagrams of Bi^{3+} -induced defect levels and excited levels following the Franck-Condon principle in $\text{RPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ ($R = \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}$).

在价带最大值以上形成的缺陷被认为在 LaPO_4 电荷转移发射中起作用。计算表明, YPO_4 或 LuPO_4 中 Bi^{3+} 对的激发态是 $(\text{Bi}^{3+}-\text{Bi}^{3+})^*$, 而不是 $\text{Bi}^{2+}-\text{Bi}^{4+}$ 。这样的 Bi^{3+} 对有助于更长的波长发射。此外, 电

荷跃迁能级计算表明, Bi^{3+} 离子可以充当 RPO_4 ($R = \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}$) 中的电子和空穴陷阱^[100]。总之, 第一性原理计算有助于探索掺杂 Bi^{3+} 发光材料的各种发光过程。

5 结论与展望

本文综述了几类 Bi³⁺掺杂发光材料的晶体结构、发光性能以及应用前景等方面的研究进展,探讨了发光调控策略及调控机制。首先,阐述了 Bi³⁺的能级跃迁特征和光谱特性,为深入了解其发光性能和开发新型发光材料提供了依据;其次,系统地总结了几种 Bi³⁺掺杂发光材料,包括 Bi³⁺掺杂的窄带蓝(青)光材料、宽带可见光材料、近红外发光材料、UVC/UVB 长余辉材料和钙钛矿发光材料;最后,讨论了 Bi³⁺掺杂发光材料的发射调谐策略。对于 ³P₁→¹S₀ 的 Bi³⁺,由于 Bi³⁺的发光强烈依赖于周围的晶体场强度和晶格中的配位环境,因此通过晶格工程调控、阳离子取代和阴-阳离子共取代等修饰基质组成成分是实现可控发射调谐的一种很有前途的策略;由于 Bi³⁺发光中心的不同,调节激发波长也可以调节宽光谱区域的发射。同时,调节 Bi³⁺掺杂量也是一种基于晶体场分裂变化实现光谱位移的替代策略。此外,还可以通过设计从 Bi³⁺到其他激活剂的能量转移,产生包括白光在内的多种可调发射颜色。通过缺陷调控和价态转变调控,也能赋予 Bi³⁺优异的发光性能。

Bi³⁺掺杂的发光材料的可控发射调节已经取得了很大进展,但仍有一些挑战需要解决。(1)对于

Bi³⁺激活发光材料,目前所制备及报道的高效 Bi³⁺激活的发光材料,大部分为宽带发射,且发光颜色处于蓝-绿-黄光区,具有窄带发射的发光材料和具有高性能的橙-红光-近红外发光材料仍需要探索。未来,通过构筑高对称晶格结构等方法发展更多具有窄带发射的新型高效 Bi³⁺激活发光材料,对高分辨率和高饱和度彩色显示日益增长的需求具有重要意义。(2)如何控制不同类型 Bi 缺陷和氧空位的产生,以实现红色或近红外区域的长波长发射和可控的发射调谐,是一项具有挑战性的工作。而且 Bi³⁺激活的发光材料仍处于研究阶段,需要进一步优化和改进以满足实际应用。寻找不同调控策略与手段设计出更多红光及近红外光 Bi³⁺激活发光材料,探索其在生物、医疗设备等方面的应用具有深远的意义。随着新型红光及近红外发光材料的发现和对晶体结构与发光性能关系的深入理解,高性能的近红外发光材料将在更多领域得到开发和探索应用。(3)探索 Bi 基钙钛矿量子点(QDs)发光材料和 Bi³⁺激活的双钙钛矿发光材料等新型相关材料具有挑战性和意义。

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.20230232>.

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] 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.
- [3] SENDEN T, VAN DIJK-MOES R J A, MEIJERINK A. Quenching of the red Mn⁴⁺ luminescence in Mn⁴⁺-doped fluoride LED phosphors [J]. *Light Sci. Appl.*, 2018, 7: 8.
- [4] 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.
- [5] HUANG X Y. Red phosphor converts white LEDs [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(10): 748-749.
- [6] ZHU H M, LIN C C, LUO W Q, *et al.* Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 4312.
- [7] MA Z Z, SHI Z F, YANG D W, *et al.* High color-rendering index and stable white light-emitting diodes by assembling two broadband emissive self-trapped excitons [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(2): 2001367.
- [8] SONG E H, JIANG X X, ZHOU Y Y, *et al.* Heavy Mn²⁺ doped MgAl₂O₄ phosphor for high-efficient near-Infrared light-emitting diode and the night-vision application [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(24): 1901105.
- [9] QIAO J W, ZHOU G J, ZHOU Y Y, *et al.* Divalent europium-doped near-infrared-emitting phosphor for light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 5267.
- [10] SU B B, LI M Z, SONG E H, *et al.* Sb³⁺-doping in cesium zinc halides single crystals enabling high-efficiency near-infrared

- emission [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(40): 2105316.
- [11] DING C P, HUANG Y J, SHEN Z Y, *et al.* Synthesis and bioapplications of Ag₂S quantum dots with near-infrared fluorescence [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(32): 2007768.
- [12] SHANG M M, LI C X, LIN J. How to produce white light in a single-phase host? [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(5): 1372-1386.
- [13] YANG Z Y, ZHAO Y F, ZHOU Y Y, *et al.* Giant red-shifted emission in (Sr, Ba)Y₂O₄:Eu²⁺ phosphor toward broadband near-infrared luminescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 32(1): 2103927.
- [14] LI G G, TIAN Y, ZHAO Y, *et al.* Recent progress in luminescence tuning of Ce³⁺ and Eu²⁺-activated phosphors for pc-WLEDs [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(23): 8688-8713.
- [15] ZHANG H Z, ZHANG J, SU Y C, *et al.* Metal to metal charge transfer induced efficient yellow/far-red luminescence in Na₂Ca₃(Nb, Ta)₂O₉:Bi³⁺ toward the applications of white-LEDs and plant growth light [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(10): 2200150.
- [16] XUE J P, WANG X F, JEONG J H, *et al.* Spectral and energy transfer in Bi³⁺-Reⁿ⁺ (n = 2, 3, 4) co-doped phosphors: extended optical applications [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20(17): 11516-11541.
- [17] 楼碧波, 尹氏. Bi³⁺掺杂体系的发光机理: 第一性原理研究 [J]. *发光学报*, 2022, 43(9): 1446-1458.
LOU B B, YIN M. Luminescence mechanism of Bi³⁺ doped materials: First principles studies [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(9): 1446-1458. (in Chinese)
- [18] ZHANG Y, ZHANG X J, ZHENG L L, *et al.* Energy transfer and tunable emission of Ca₁₄Al₁₀Zn₆O₃₅:Bi³⁺, Sm³⁺ phosphor [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2018, 100: 56-61.
- [19] DANG P P, LIANG S S, LI G G, *et al.* Broad color tuning of Bi³⁺/Eu³⁺-doped(Ba, Sr)₃Sc₄O₉ solid solution compounds *via* crystal field modulation and energy transfer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(37): 9990-9999.
- [20] HAN J, PAN F J, MOLOKEEV M S, *et al.* Redefinition of crystal structure and Bi³⁺ yellow luminescence with strong near-ultraviolet excitation in La₃BWO₉:Bi³⁺ phosphor for white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(16): 13660-13668.
- [21] LI H M, PANG R, LIU G Y, *et al.* Synthesis and luminescence properties of Bi³⁺-activated K₂MgGeO₄: a promising high-brightness orange-emitting phosphor for WLEDs conversion [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(19): 12303-12311.
- [22] YE S S, LIU H, WANG Y J, *et al.* Design of a bismuth-activated narrow-band cyan phosphor for use in white light emitting diodes and field emission displays [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, 8(49): 18187-18195.
- [23] WU Q S, LI Y Y, WANG Y J, *et al.* A novel narrow-band blue-emitting phosphor of Bi³⁺-activated Sr₃Lu₂Ge₃O₁₂ based on a highly symmetrical crystal structure used for WLEDs and FEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 401: 126130.
- [24] PIAO S Q, WANG Y C, ZHU G, *et al.* Structural design and evolution of a novel Bi³⁺-doped narrow-band emission blue phosphor with excellent photoluminescence performance for wide color gamut wLED [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(41): 14777-14787.
- [25] PIAO S Q, WANG Y C, ZHANG J S, *et al.* A tunable blue-cyan dual emission phosphor in Ca_{4-x}Lu_{2x}Hf_{1-x}Ge₃O₁₂:Bi³⁺ *via* forming segregation structure for WLEDs [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2022, 105(12): 7522-7534.
- [26] WANG S W, WU H Y, FAN Y F, *et al.* A highly efficient narrow-band blue phosphor of Bi³⁺-activated cubic borate Ba₃Lu₂B₆O₁₅ towards backlight display applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 432: 134265.
- [27] 魏忆, 李国岗. 高对称性晶体结构中实现Bi³⁺窄带蓝光发射 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1365-1375.
WEI Y, LI G G. Narrow-band blue emission of Bi³⁺ based on high crystal structure symmetry [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1365-1375. (in Chinese)
- [28] GUAN M Y, WANG W, YAN W, *et al.* Novel narrow-band blue-emitting Cs₃Zn₆B₉O₂₁:Bi³⁺ phosphor with superior thermal stability [J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(35): 5792-5798.
- [29] LI G H, YANG Q H, WANG R R, *et al.* Cation defects succeed in triggering super stability of narrow-band blue-emitting phosphors Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Bi³⁺ for backlighting display application [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(17): 28159-28166.
- [30] ZHOU G J, JIANG X X, ZHAO J, *et al.* Two-dimensional-layered perovskite ALaTa₂O₇:Bi³⁺ (A = K and Na) phosphors with versatile structures and tunable photoluminescence [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(29): 24648-24655.
- [31] YE S S, DING J Y, WU Q S. MMCT-induced high-bright yellow light-emitting phosphor Bi³⁺-activated Ba₂YGaO₅ used

- for WLED [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 428: 131238.
- [32] LIU D J, YUN X H, DANG P P, *et al.* Yellow/Orange-emitting $ABZn_2Ga_2O_7:Bi^{3+}$ ($A = Ca, Sr; B = Ba, Sr$) phosphors: optical temperature sensing and white light-emitting diode applications [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(7): 3065-3077.
- [33] WU S, LIU Q, XIONG P X, *et al.* Single Bi^{3+} ultrabroadband white luminescence in double perovskite *via* crystal lattice engineering toward light-emitting diode applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(11): 2102842.
- [34] DOU C, YIN Y Z, ZHENG F, *et al.* Realization of warm white light emitting in single phase $Gd(P_xV_{1-x})O_4:y$ at% Sm^{3+} , 1 at% Bi^{3+} phosphor [J]. *J. Rare Earths*, 2022, 40(4): 559-566.
- [35] XIANG S, ZHANG M, ZENG T X, *et al.* Optimizing broadband near-infrared emission in Bi/Sn-doped aluminosilicate glass by modulating glass composition [J]. *Micromachines*, 2022, 13(6): 921.
- [36] ZHANG K, CHEN J F, DONG Q, *et al.* Broadband optical amplification in Bi-doped multicomponent glass fiber [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2023, 8(12): 2202042.
- [37] CHEN W W, WANG Y F, ZHANG J, *et al.* Ultra-broadband and thermally stable NIR emission in Bi-doped glasses and fibers enabled by a metal reduction strategy [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2023, 106(7): 4128-4141.
- [38] LUO Y H, CHU Y S, FU X H, *et al.* 3D printing specialty multi-function twin core Bi/Er co-doped silica optical fibres for ultra-broadband polarized near infrared emission and sensing applications [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2024, 168: 109817.
- [39] WEI Y, GAO Z Y, YUN X H, *et al.* Abnormal Bi^{3+} -activated NIR emission in highly symmetric $XAl_{12}O_{19}$ ($X = Ba, Sr, Ca$) by selective sites occupation [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(19): 8747-8753.
- [40] DANG P P, YANG W, ZHANG Q Q, *et al.* (INVITED) Narrow-band violet and blue emission of Bi^{3+} in $M_{10}P_6O_{25}$ ($M = Ca, Sr$) based on highly symmetric crystal structure [J]. *Opt. Mater. X*, 2022, 13: 100136.
- [41] LIU L, PENG S S, FU L, *et al.* Closing the deep-blue gap: Realizing narrow-band deep-blue emission with strong n-UV excitation by cationic substitution for full-spectrum warm W-LED lighting [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2022, 10(19): 6190-6195.
- [42] ZHENG C B, XIONG P X, PENG M Y, *et al.* Discovery of a novel rare-earth free narrow-band blue-emitting phosphor $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Bi^{3+}$ with strong NUV excitation for LCD LED backlights [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(39): 13668-13675.
- [43] WU S, XIONG P X, LIU X Q, *et al.* $Sr_3Y(BO_3)_3:Bi^{3+}$ phosphor with excellent thermal stability and color tunability for near-ultraviolet white-light LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9: 3672-3681.
- [44] YAN W, CHEN S T, LIU Y X, *et al.* Giant photoluminescence improvement and controllable emission adjustment in Bi^{3+} -activated $Ca_4ZrGe_3O_{12}$ phosphors for high-quality white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2019, 1(9): 1970-1980.
- [45] CHEN Y Y, ZHANG H H, LIU K L, *et al.* Luminescence performance of $CaYGaO_4:Bi^{3+}$, $CaYGaO_4:Mn^{4+}$ and $CaYGaO_4:Bi^{3+}/Mn^{4+}$ phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 918: 165759.
- [46] WANG X, LI X P, YU H Q, *et al.* Effects of Bi^{3+} on down-/up-conversion luminescence, temperature sensing and optical transition properties of Bi^{3+}/Er^{3+} co-doped $YNbO_4$ phosphors [J]. *J. Rare Earths*, 2022, 40(3): 381-389.
- [47] LUO W H, JIANG Z Q, CHEN M H, *et al.* Blue luminescence of Bi^{3+} in the double perovskite $CaLaMgTaO_6$ matrix for n-UV pumped white light-emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 814: 152354.
- [48] WANG X, WANG J, LI X Y, *et al.* Novel bismuth activated blue-emitting phosphor $Ba_2Y_5B_5O_{17}:Bi^{3+}$ with strong NUV excitation for WLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(36): 11227-11233.
- [49] LIU D J, YUN X H, LI G G, *et al.* Enhanced cyan emission and optical tuning of $Ca_3Ga_4O_9:Bi^{3+}$ for high-quality full-spectrum white light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(22): 2001037.
- [50] ZHAO D, LI Y N, ZHANG R J, *et al.* Tuning emission from greenish to blue *via* chemical composition modulation in solid solutions $(Sr_{1-y}Ca_y)_2Sb_2O_7:Bi^{3+}$ under near-UV light excitation [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9(22): 7569-7577.
- [51] GAO Z H, FU F Y, NIU L L, *et al.* Emission-tunable $Ba_2Y_{1-x}Sc_xNbO_6:Bi^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) phosphors for white LEDs [J]. *J. Rare Earths*, 2022, 40(12): 1819-1826.
- [52] WEI Y, YANG H, GAO Z Y, *et al.* Anti-thermal-quenching Bi^{3+} luminescence in a cyan-emitting $Ba_2ZnGe_2O_7:Bi$ phosphor based on zinc vacancy [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2020, 15(1): 2000048.

- [53] LIU D J, DANG P P, YUN X H, *et al.* Luminescence color tuning and energy transfer properties in $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{LaGaO}_5$: Bi^{3+} , Eu^{3+} solid solution phosphors: realization of single-phased white emission for WLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(43): 13536-13547.
- [54] CAI M S, LANG T C, HAN T, *et al.* Novel cyan-green-emitting Bi^{3+} -doped BaScO_2F , R^+ ($R = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) perovskite used for achieving full-visible-spectrum LED lighting [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(20): 15519-15528.
- [55] JAFFAR B M, SWART H C, SEED AHMED H A A, *et al.* Luminescence properties of Bi doped LaOF phosphor powder [J]. *Opt. Mater.*, 2023, 135: 113367.
- [56] LIU X Q, XIONG P X, LIU H L, *et al.* Origin of D-band emission in a novel Bi^{3+} -doped phosphor $\text{La}_3\text{SnGa}_5\text{O}_{14}:\text{Bi}^{3+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(10): 3455-3461.
- [57] XING G C, GAO Z Y, TAO M X, *et al.* Novel orange-yellow-green color-tunable Bi^{3+} -doped $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-w}\text{Lu}_w\text{O}_9$ ($0 \leq w \leq 4$) luminescent materials: site migration and photoluminescence control [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2019, 6(12): 3598-3603.
- [58] ZHU H F, FENG S Q, KONG Z H, *et al.* Bi^{3+} occupancy rearrangement in $\text{K}_{2-x}\text{A}_x\text{MgGeO}_4$ phosphor to achieve ultra-broad-band white emission based on alkali metal substitution engineering [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2021, 563: 150252.
- [59] WEI Y, XING G C, LIU K, *et al.* New strategy for designing orangish-red-emitting phosphor *via* oxygen-vacancy-induced electronic localization [J]. *Light Sci. Appl.*, 2019, 8: 15.
- [60] HU S H, LONG Z W, WEN Y G, *et al.* An orange-emitting phosphor $\text{BaSrGa}_4\text{O}_8:\text{Bi}^{3+}$, K^+ with unique one-dimensional chain structure for high index color WLEDs [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(11): 6075-6080.
- [61] LI H M, PANG R, LUO Y Q, *et al.* Structural micromodulation on Bi^{3+} -doped $\text{Ba}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ phosphor with considerable tunability of the defect-oriented optical properties [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2019, 1(2): 229-237.
- [62] WEI Y, HENG C, YANG H, *et al.* Light-induced charge transfer to achieve deep-red emission in $\text{SrSc}_2\text{O}_4:\text{Bi}$ toward multiple optical applications [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(19): 8831-8839.
- [63] LI Y Y, XIONG P X, LIU G C, *et al.* Visible and near-infrared emission in $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9:\text{Bi}$ phosphor: an investigation on bismuth valence modification [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(17): 13510-13516.
- [64] LIU Q, FENG Z Y, LI H, *et al.* Non-rare-earth UVC persistent phosphors enabled by bismuth doping [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(8): 2002065.
- [65] LIU L, SHI J P, LI Y A, *et al.* Disguise as fluorescent powder: ultraviolet-B persistent luminescence material without visible light for advanced information encryption and anti-counterfeiting applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 430: 132884.
- [66] TAN Z F, LI J H, ZHANG C, *et al.* Highly efficient blue-emitting Bi-doped Cs_2SnCl_6 perovskite variant: Photoluminescence Induced by Impurity doping [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(29): 1801131.
- [67] LIU M Z, DUAN C K, TANNER P A, *et al.* Understanding photoluminescence of Cs_2ZrCl_6 doped with post-transition-metal ions using first-principles calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2022, 105(19): 195137.
- [68] LIU R X, ZHANG W J, LIU W J, *et al.* Synthesis of a Bi^{3+} -doped Cs_2HfCl_6 double perovskite with highly efficient blue light emission at room temperature [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(14): 10451-10458.
- [69] LUO J J, WANG X M, LI S R, *et al.* Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 541-545.
- [70] LI X X, LI W W, XIA M L, *et al.* Facile melting-crystallization synthesis of $\text{Cs}_2\text{Na}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InCl}_6:\text{Bi}$ double perovskites for white light-emitting diodes [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(12): 5040-5047.
- [71] QAMAR S A, LIN T-W, Y-TTSAI, *et al.* Lead-free $\text{Rb}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}$ perovskite nanocrystals for luminescence emission [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2022, 5(5): 7580-7587.
- [72] ARFIN H, KAUR J, SHEIKH T, *et al.* $\text{Bi}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ and $\text{Bi}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ double perovskite near-infrared emitters [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(28): 11307-11311.
- [73] ZENG Z C, HUANG B L, WANG X, *et al.* Multimodal luminescent $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ -doped perovskite single crystals for X-ray detection and anti-counterfeiting [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(43): 2004506.
- [74] WANG C Y, LIANG P, XIE R J, *et al.* Highly efficient lead-free (Bi, Ce)-codoped $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$ double perovskites for white light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(18): 7814-7821.
- [75] YANG S D, WANG F C, LI L, *et al.* Synthesis of Li^+ and Bi^{3+} codoped $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ lead-free double perovskites [J]. *Opt.*

- Mater.*, 2023, 139: 113748.
- [76] JIN S L, YUAN H, PANG T, *et al.* Boosting STE and Nd³⁺ NIR luminescence in Cs₂AgInCl₆ double perovskite *via* Na⁺/Bi³⁺-induced local structure engineering [J]. *Adv. Funct. Mater.*, doi: 10.1002/adfm.202304577.
- [77] ZHOU B, LIU Z X, FANG S F, *et al.* Efficient white photoluminescence from self-trapped excitons in Sb³⁺/Bi³⁺-codoped Cs₂NaInCl₆ double perovskites with tunable dual-emission [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(9): 3343-3351.
- [78] ZENG Z C, SUN M Z, ZHANG S, *et al.* Rare-earth-based perovskite Cs₂AgScCl₆:Bi for strong full visible spectrum emission [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(32): 2204780.
- [79] KANG F W, ZHANG H S, WONDRAKZEK L, *et al.* Band-gap modulation in single Bi³⁺-doped yttrium-scandium-niobium vanadates for color tuning over the whole visible spectrum [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(8): 2692-2703.
- [80] KANG F W, PENG M Y, YANG X B, *et al.* Broadly tuning Bi³⁺ emission *via* crystal field modulation in solid solution compounds (Y,Lu,Sc)VO₄:Bi for ultraviolet converted white LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(30): 6068-6076.
- [81] NI Q W, MEI Z B, LI C X, *et al.* Realization of an optical thermometer *via* structural confinement and energy transfer [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(24): 19315-19327.
- [82] KANG F W, SUN G H, BOUTINAUD P, *et al.* Tuning the Bi³⁺-photoemission color over the entire visible region by manipulating secondary cations modulation in the ScV_xP_{1-x}O₄:Bi³⁺ (0≤x≤1) solid solution [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(32): 9865-9877.
- [83] LI X, LI P L, WANG Z J, *et al.* Color-tunable luminescence properties of Bi³⁺ in Ca₅(BO₃)₃F *via* changing site occupation and energy transfer [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(20): 8792-8803.
- [84] DANG P P, LIANG S S, LI G G, *et al.* Full color luminescence tuning in Bi³⁺/Eu³⁺-doped LiCa₃MgV₃O₁₂ garnet phosphors based on local lattice distortion and multiple energy transfers [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(15): 9251-9259.
- [85] ZHU X Y, WANG T, LIU H Z, *et al.* Achievement of full-visible-spectrum lighting in Bi³⁺-activated strontium gallates *via* lattice site occupancy engineering toward WLEDs applications [J]. *Mater. Today Phys.*, 2023, 31: 100968.
- [86] WU S, XIONG P X, JIANG D L, *et al.* Anionic regulation toward Bi³⁺ selective occupation for full-spectrum white light emission [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(12): 4894-4902.
- [87] YU H N, CHAN J M, DEVAKUMAR B, *et al.* Novel Ba₃Lu₄O₉:Bi³⁺, Eu³⁺ phosphors for white LEDs: efficient energy transfer, broad near-UV excitation band and green-yellow-orange-red color tunable emissions [J]. *J. Lumin.*, 2021, 238: 118291.
- [88] WANG J W, LEI R S, ZHAO S L, *et al.* Color tunable Bi³⁺/Eu³⁺ co-doped La₂ZnTiO₆ double perovskite phosphor for dual-mode ratiometric optical thermometry [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 881: 160601.
- [89] 徐淑君, 陈静, 陈礼元, 等. 效应面优化模型获取 Y₄GeO₈:Bi³⁺, Eu³⁺ 红色荧光粉掺杂浓度 [J]. *发光学报*, 2022, 43(5): 633-641.
- XU S J, CHEN J, CHEN L Y, *et al.* Optimal doping content of red emitting Y₄GeO₈:Bi³⁺, Eu³⁺ phosphor designed by response surface methodology [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(5): 633-641. (in Chinese)
- [90] WU H Y, LI H M, JIANG L H, *et al.* Design of white-emitting optical temperature sensor based on energy transfer in a Bi³⁺, Eu³⁺ and Tb³⁺ doped YBO₃ crystal [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(23): 7264-7273.
- [91] SUN J Q, SUN Z, LI Y, *et al.* Realization of plant growth lighting and temperature detecting based on novel Bi³⁺, Sm³⁺ and Mn⁴⁺ doped Ca₂GdNbO₆ double perovskite phosphors [J]. *Opt. Mater.*, 2023, 145: 114394.
- [92] JIANG Z Q, LUO W H, SUN Z H, *et al.* Dual emission and energy transfer of Bi³⁺ and Mn⁴⁺ in double perovskite CaLaMg-TaO₆ phosphors for white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2021, 32(5): 6598-6606.
- [93] LIU Y, RONG X M, LI M Z, *et al.* Incorporating rare-earth terbium(III) ions into Cs₂AgInCl₆:Bi nanocrystals toward tunable photoluminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(28): 11634-11640.
- [94] ZHANG W, ZHENG W, LI L Y, *et al.* Dual-band-tunable white-light emission from Bi³⁺/Te⁴⁺ emitters in perovskite-derivative Cs₂SnCl₆ microcrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(9): e202116085.
- [95] RACHNA, SINGH A, LAMBA R S, *et al.* Self-trapped excitons mediated energy transfer to Sm³⁺ in Cs₂AgIn_(1-x)Sm_xCl₆:Bi double perovskite nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2022, 127(1): 468-475.
- [96] YANG Y L, YANG X C, YUAN J Y, *et al.* Time-resolved bright red to cyan color tunable mechanoluminescence from CaZnOS:Bi³⁺, Mn²⁺ for anti-counterfeiting device and stress sensor [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(16): 2100668.
- [97] WEI Y, YANG H, GAO Z Y, *et al.* Bismuth activated full spectral double perovskite luminescence materials by excitation

- and valence control for future intelligent LED lighting [J]. *Chem. Commun.*, 2020, 56(64): 9170-9173.
- [98] 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.
- [99] SUN W Z, JIAO M M, FAN L Y, *et al.* Design of a defect-induced orange persistent luminescence phosphor BaZnGeO₄: Bi³⁺ [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2022, 105(3): 2128-2139.
- [100] FENG Z Y, LOU B B, YIN M, *et al.* First-principles study of Bi³⁺-related luminescence and electron and hole traps in (Y/Lu/La)PO₄ [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(7): 4434-4446.



张敏(2000-),女,内蒙古包头人,硕士研究生,2022年于内蒙古大学获得学士学位,主要从事掺杂型无机发光材料的合成与发光性质的研究。

E-mail: zhangmin2620@ciac. ac. cn



党佩佩(1993-),女,陕西榆林人,博士,助理研究员,2021年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事稀土及铋离子掺杂无机固体发光材料局域结构设计与发光性质调控的应用基础研究。

E-mail: ppdang@ciac. ac. cn



李国岗(1983-),男,河北衡水人,博士,教授,2012年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事稀土、(后)过渡金属掺杂的无机发光材料结构设计及其光电应用,金属卤化物发光材料合成及其光电应用等领域研究。

E-mail: ggli@cug. edu. cn



林君(1966-),男,吉林长春人,博士,研究员,1995年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事纳-微米结构发光材料的控制合成、形态结构和性能调控及其在显示照明及生物医学领域的应用基础研究。

E-mail: jlin@ciac. ac. cn