



缺陷态对LED用荧光材料热稳定性的影响

王超, 王荣彬, 章皓, 刘志超, 杨秀霞, 吕鸿宇, 蔡忆雨, 余雪, 邱建备, 徐旭辉

引用本文:

王超, 王荣彬, 章皓, 等. 缺陷态对LED用荧光材料热稳定性的影响[J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1554–1566.

WANG Chao, WANG Rong-bin, ZHANG Hao, et al. Effect of Defect Structure on Thermal Stability of Fluorescent Materials for LED Applications[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(12): 1554–1566.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200254>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

催化剂对热蒸发CVD法生长 β -Ga₂O₃纳米材料的结构及发光特性的影响

Influence of Catalyst on The Structure and Photoluminescence of β -Ga₂O₃ Nano-material by Thermal Evaporation
发光学报. 2013, 34(6): 716–720 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133406.0716>

稀土上转换荧光材料的发光性质调变及其应用

Luminescence Modification and Application of The Lanthanide Upconversion Fluorescence Materials
发光学报. 2018, 39(1): 92–106 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183901.0092>

羧酸型聚芴/二氧化钛杂化材料的制备及其荧光猝灭行为

Preparation and Fluorescence Quenching Behavior of Carboxylated Polyfluorene/Titanium Dioxide Hybrid Materials
发光学报. 2015(12): 1409–1415 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153612.1409>

溶液法制备基于新型热交联主体材料OLED器件的研究

Solution-processed OLEDs Based on A Novel Thermally Cross-linkable Host Material
发光学报. 2016, 37(6): 688–695 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163706.0688>

集成芯片LED场地照明灯新型叠片散热器热分析

Thermal Analysis of High Mast Integrated LED Lamp with New Heatsink Structure of Laminated Pure Aluminum Plate
发光学报. 2014, 35(6): 742–747 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143506.0742>

文章编号: 1000-7032(2020)12-1554-13

缺陷态对 LED 用荧光材料热稳定性的影响

王 超, 王荣彬, 章 皓, 刘志超, 杨秀霞,
吕鸿宇, 蔡忆雨, 余 雪, 邱建备*, 徐旭辉*

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 稀土或过渡金属离子掺杂荧光材料因其环保、易于制备、高效率、低成本、长发光寿命、全光谱、高亮度等性能在多重防伪、光学信息存储、温度传感等众多领域具有广泛的应用,特别是在 LED 照明领域。然而,荧光材料热稳定性差是阻碍其快速发展的核心问题。近年来,关于在热扰动作用下,缺陷态对载流子的俘获及释放过程,作为抑制 LED 用荧光材料热猝灭效应的有效途径被广泛研究。本文主要概述了 LED 用荧光材料中缺陷态对其热稳定性影响的研究现状,以及缺陷态作为陷阱中心对载流子的俘获、释放及其抑制 LED 用荧光材料热猝灭效应的机理,并对当前研究中存在的问题进行了总结和展望。

关键词: LED 用荧光材料; 缺陷态; 热稳定性

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20200254

Effect of Defect Structure on Thermal Stability of Fluorescent Materials for LED Applications

WANG Chao, WANG Rong-bin, ZHANG Hao, LIU Zhi-chao,

YANG Xiu-xia, LYU Hong-yu, CAI Yi-yu, YU Xue, QIU Jian-bei*, XU Xu-hui*

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

* Corresponding Authors, E-mail: qiu@kmust.edu.cn; xuxuh07@126.com

Abstract: Rare earth or transition metal ions doped into fluorescent materials have a wide range of applications, such as multiple anti-counterfeiting, optical information storage, temperature sensing and other fields because of its environmental protection, easy preparation, high efficiency, low cost, long luminous life, full spectrum, high brightness, especially in the LED lighting field. However, the poor thermal stability of fluorescent materials is still a significantly challenge, which limits its rapidly applied development, particularly in the high temperature environments. Recently, under the excited of thermal disturbance, the capture and release processes of carriers from defect structure have been widely studied as an effective way to suppress the thermal quenching effect of fluorescent materials. This paper mainly focused on the summaries on the effect of the defect structures on the thermal stabilities of the fluorescent material. Besides, the influence of the defects structures, acting as the trapping centers, on the capturing and releasing processes of carriers, and the suppressing process of thermal quenching phenomenon are also summarized. Finally, the above critical issues in the current research are summarized and prospected.

收稿日期: 2020-08-24; 修订日期: 2020-09-14

基金项目: 国家自然科学基金(11664022,61965012); 云南省后备人才项目(2017HB011); 云南省万才计划青年精英人才项目(YNWR-QNBJ-2018-295, YNWR-QNBJ-2018-325); 云南省应用基础研究优秀青年项目(2019FI001)资助
Supported by National Natural Science Foundation of China(11664022,61965012); Reserve Talents Project of Yunnan Province(2017HB011); Yunnan Ten Thousand Talents Plan Young & Elite Talents Project(YNWR-QNBJ-2018-295, YNWR-QNBJ-2018-325); Excellent Youth Project of Yunnan Province Applied Basic Research Project(2019FI001)

Key words: fluorescent materials for LED applications; defect structure; thermal stability

1 引 言

稀土或过渡金属离子掺杂荧光材料具有环保、易于制备、高发光效率、低成本、长发光寿命、全光谱、高亮度等优点,因此被广泛应用于多重防伪、温度传感、光学信息存储、照明等领域。特别地,自从高亮度 GaN 发光二极管(LED)问世以来,稀土或过渡金属离子掺杂荧光材料的研究迅速扩展到荧光转换发光二极管领域,其涉及到液晶显示器的背光显示及小众照明等领域^[1-12]。

然而,热稳定性差是阻碍 LED 用荧光材料快速发展的核心问题。随着温度的升高,荧光材料晶格振动加剧,从而增强非辐射弛豫,造成能量损失,这一过程会导致荧光发射强度减弱,称之为热猝灭效应。热猝灭会极大地损害荧光材料的发光性能,例如在大功率 LED 器件应用中,随着工作时间的延长,LED 器件包覆的荧光材料实际温度会升高,发光中心离子非辐射弛豫跃迁几率增大,部分能量会以其他能量方式损失,最终降低 LED 用荧光材料的发光效率^[12]。

为了解决 LED 用荧光材料由于温度导致的热猝灭问题,通常我们有 3 种解决途径。第一,通过添加合适的敏化剂,实现敏化剂到激活剂的能量传递,从而弥补激活剂由于热猝灭效应导致的能量损失。2018 年, Liu 等^[13]报道了一种单相全色实现 WLED 应用的荧光材料 $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$,通过 Eu^{2+} 到 Tb^{3+} 和 Mn^{2+} 的能量传递实现了良好的热稳性能,温度升高到 150 °C 时接近于零热猝灭,升高到 200 °C 时发射强度的损失小于 20%。2019 年, Shi 等^[14]向红色发射的荧光材料 $\text{BaMgP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ 中引入敏化剂 Eu^{2+} ,通过 Eu^{2+} 到 Mn^{2+} 的能量传递,使得该荧光材料具有温度直至 500 K 的零热猝灭性能。第二,选择具有刚性结构或晶体结构对称性高的材料作为基质,因为具有刚性结构的材料其非辐射弛豫过程会受到抑制,因此热稳定较好^[15-19]。例如,2018 年, Zhu 等^[4]报道了可应用于背光显示的高刚性晶体结构和对称配位环境的 $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光材料,当温度升高到 473 K 时,其发光强度仍能保持 298 K 时的 82%。同年, Wei 等^[20]报道了绿色发射的 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料,由于基质具有高度对称的晶体结构,使其在温度

高达 550 K 时仍具有较好的热稳定性。

然而,通过敏化剂到激活剂能量传递来解决热稳定性差的问题对基质材料有特殊要求,因为随着温度的升高热猝灭效应会越来越严重,因此需要同时提高敏化剂到激活剂的能量传递效率,这对基质的选择条件比较苛刻^[13-14]。另外,选择具有刚性结构的材料作为基质能解决热稳定性差的问题,但是具有刚性结构且适合用作荧光材料基质的体系比较少,且其制备条件要求也比较高^[15-20]。

因此,为了解决 LED 用荧光材料中由于温度导致的热猝灭问题,我们探讨了另外一种提高荧光材料热稳定性的有效途径,即引入合适的缺陷态。要引入合适的缺陷态,一是选择具有合适的本征缺陷态或能够掺杂合适的激活剂引入缺陷态的基质材料;二是同时掺杂敏化剂和激活剂,敏化剂引入缺陷态。在室温(甚至在高温)下通过紫外灯或太阳光的照射,这些合适的缺陷态会俘获被激发的载流子,当升高温度时,在热扰动的作用下,缺陷态俘获的载流子会释放到发光中心,从而对其由于热猝灭效应导致的能量损失进行弥补,提高荧光材料的热稳定性^[7-33]。

本文主要对改善 LED 用荧光材料热稳定性的有效途径之一,即引入合适的缺陷态,进行了探讨。主要概述了缺陷态对 LED 用荧光材料热稳定性影响的研究现状,及其作为陷阱中心对载流子的俘获、释放以及对 LED 用荧光材料热猝灭能量损失弥补的机理。最后总结了仍需解决的一些问题并对未来相关的研究和应用提出展望。

2 缺陷态对热稳定性的影响

目前,LED 器件应用领域越来越广泛,例如用于植物照明不同波段光源的 LED 灯,用于日常照明的 WLED 器件等。然而,由于 LED 芯片长时间工作产生的热量引起的热猝灭效应极大地限制了大功率 LED 器件的实际应用,因此,LED 用荧光材料热稳定性差是急需解决的一大难题^[21-23]。

2014 年, Shao 等^[24]提出了荧光材料热稳定性与缺陷态的关系,认为缺陷态的存在是 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料在 30 ~ 100 °C 具有较好热稳定性的原因。为了证明所制备样品中缺陷态的存在,测量了不同升温速率条件下荧光粉的 TL 光谱,如

图 1(a) 所示。随着加热速率的增加, TL 光谱的峰位向更高温度移动, TL 光谱的强度逐渐增加, 从而证明了 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 中缺陷态的存在。

此外, 根据 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 温度依赖性光谱的测试, 发现在 $30 \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 其峰值强度随着温度的升高而缓慢下降。由于发射带的拓宽, 积分强度随着温度从 $30 \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 的增加而有所增加, 如图 1(b) 所示 ($x=0$), 研究者认为这与荧光材料中电子俘获中心相关。在 460 nm 光源

激发下, 部分激发电子被缺陷俘获, 当温度升高时, 在热扰动作用下, 缺陷态俘获的电子会逐渐释放出来回到激发态, 最终跃迁至基态, 从而导致相对于室温下的积分强度的增加。另外, 实验还向 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 中引入 Ba^{2+} , 如图 1(b) ($x=0.25, 0.5$) 所示。在 $50 \sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 引入 Ba^{2+} 后荧光材料的发射积分强度有了更显著的提高, 这可能是由于基质中缺陷态密度增加导致的。

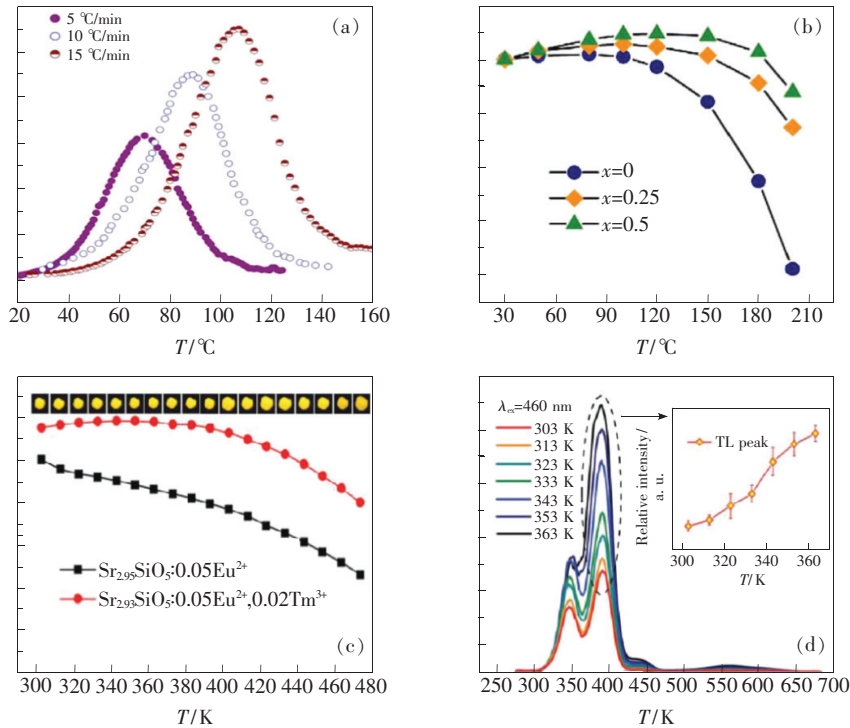


图 1 (a) 不同升温速率 (辐照时间 2 h) 的 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ TL 曲线; (b) 不同 x 浓度下 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的温度依赖性积分强度 ($\lambda_{\text{ex}} = 460\text{ nm}$), $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时进行了归一化处理; (c) 478 nm 激发下 SSET 和 SSE 发射光谱强度随温度的变化; (d) 用蓝色发光二极管 (460 nm) 预辐照 10 min 后 SSET 的温度依赖性 TL 曲线^[21,24]。

Fig. 1 (a) $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ TL curve at different heating rates (irradiation time: 2 h). (b) Temperature dependent integral intensity ($\lambda_{\text{ex}} = 460\text{ nm}$) of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphor at different x concentrations, which was normalized at $30\text{ }^\circ\text{C}$. (c) Changes of SSET and SSE emission spectral intensity with temperature under 478 nm excitation. (d) Temperature dependent TL curve of SSET after 10 min of pre-irradiation with blue LED (460 nm)^[21,24].

虽然 Shao 等^[24] 提出了陷阱态与热稳性能的关系, 但是其机理还需进一步研究, 比如引入 Ba^{2+} 之后, 是否引入了新的缺陷态以及现有缺陷态是否会发生变化, 仍需进一步证明。

因此, 2018 年, Fan 等^[21] 对 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 热稳定性性能进行了进一步的探究和改善。实验通过向 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ (记作 SSE) 中引入 Tm^{3+} 重新构建缺陷态结构。结果表明, $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ (记作 SSET) 荧光材料表现出良好的热稳定性,

使得该荧光材料具有室温到 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的零热猝灭性能, 这是由于在热能的辅助下载流子的俘获和释放之间的动态平衡导致的。

结果表明, 相比于 SSE, SSET 具有一个达到 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的零热猝灭, 如图 1(c) 所示。与 Shao 等^[24] 的研究相比, 这里发光强度的表征使用的是发射光谱的峰值强度, 而前者使用的是发射光谱的积分强度。图 1(d) 为用蓝色发光二极管 ($\lambda_{\text{ex}} = 460\text{ nm}$) 预辐照 10 min 后 SSET 的温度依赖性 TL

曲线,随着环境温度的升高,两个缺陷态的浓度显著增加。此外,随着环境温度的升高,尤其是高温环境下,深缺陷的 TL 强度较浅缺陷有较大的改善,如图 1(d) 插图所示。这个结果表明,温度的升高导致更多的载流子在热能的辅助下被缺陷态俘获,即表明了存在载流子的再俘获过程。

综上所述,作者提出了相似的机理。在 460 nm 光源激发下, Eu^{2+} 离子基态电子跃迁至 Eu^{2+} 的 ${}^4f_6, {}^5d_1$ 能级,然后部分电子返回基态产生 578 nm 的黄色光发射。一部分电子的能量以非辐射能量的形式消散,同时在热能的辅助下缺陷态通过导带俘获电子,随着温度的升高电子的俘获过程越加剧烈。另外,在电子被捕获的过程中,在热

扰动的作用下缺陷态俘获的电子同时也会被释放,通过导带至激发态,最终跃迁至基态。因此,随着温度的升高,载流子的俘获和释放能达到一个平衡态,从而使得 SSET 荧光材料具有这样一种零热猝灭性能。

2020 年, Fang 等^[10] 还研究了钙钛矿荧光材料 $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ (记作 $\text{LAO}:\text{Mn}^{4+}$) 的热稳性能,通过缺陷态的能量补偿,实现了该荧光材料的零热猝灭性能。与前面的研究相比,本文探究了发光中心与敏化剂之间的能量传递和缺陷态的共同作用以及两者之间的相互作用。图 2(a) 为 $\text{LAO}:\text{1\% Bi}^{3+}$ 、 $\text{LAO}:\text{0.1\% Mn}^{4+}$ 和 $\text{LAO}:\text{1\% Bi}^{3+}, \text{0.1\% Mn}^{4+}$ 的 PLE 和 PL 光谱。可以看出 $\text{LAO}:\text{1\% Bi}^{3+}$ 的

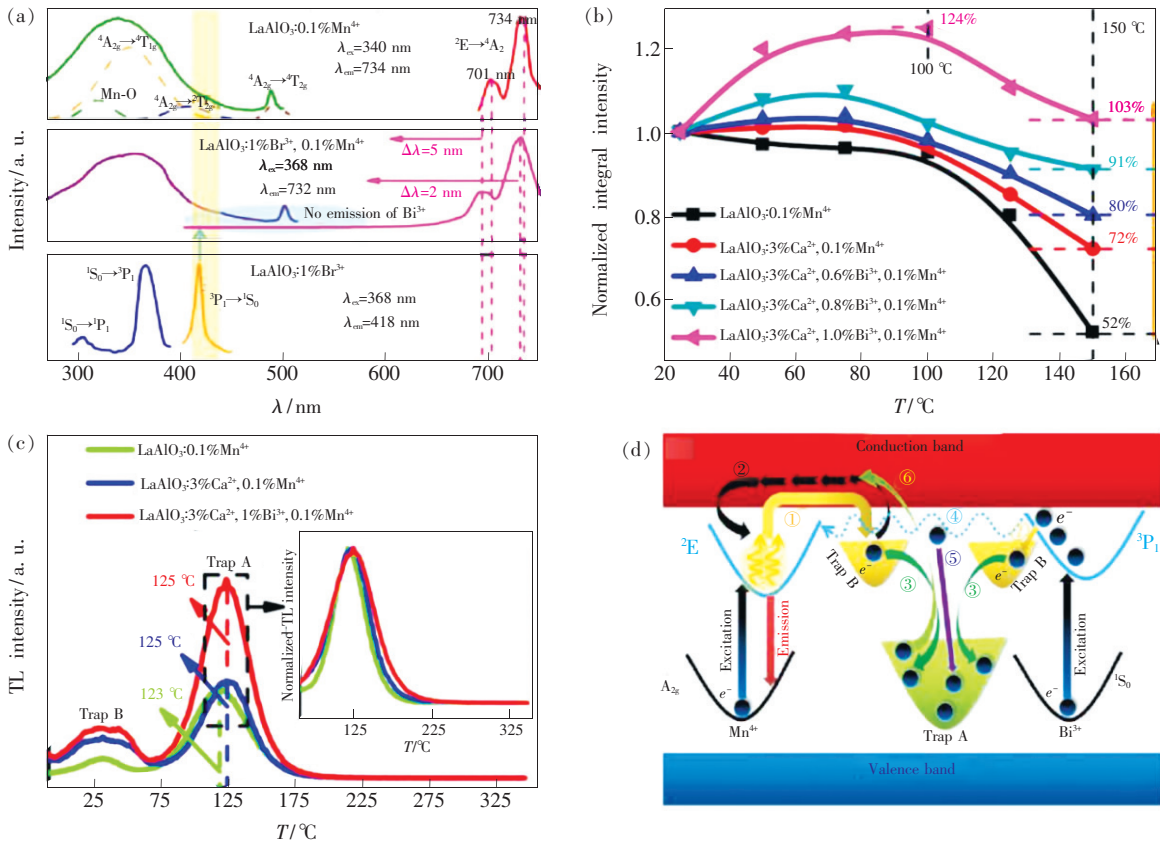


图 2 (a) $\text{LAO}:\text{1\% Bi}^{3+}$ 、 $\text{LAO}:\text{0.1\% Mn}^{4+}$ 、 $\text{LAO}:\text{1\% Bi}^{3+}, \text{0.1\% Mn}^{4+}$ 的 PLE 和 PL 谱;(b) 在 368 nm 激发下, $\text{LAO}:\text{0.1\% Mn}^{4+}$ 、 $\text{LAO}:\text{3\% Ca}^{2+}, \text{0.1\% Mn}^{4+}$ 和 $\text{LAO}:\text{3\% Ca}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, \text{0.1\% Mn}^{4+}$ ($y=0.6\%, 0.8\%, 1.0\%$) 的温度依赖性发射光谱积分强度;(c) 在 0 ~ 340 °C 范围内, $\text{LAO}:\text{0.1\% Mn}^{4+}$ 、 $\text{LAO}:\text{3\% Ca}^{2+}, \text{0.1\% Mn}^{4+}$ 和 $\text{LAO}:\text{3\% Ca}^{2+}, \text{1\% Bi}^{3+}, \text{0.1\% Mn}^{4+}$ 的热释光曲线,插图为 75 ~ 340 °C 范围内的归一化光谱;(d) $\text{LAO}:\text{3\% Ca}^{2+}, \text{1\% Bi}^{3+}, \text{0.1\% Mn}^{4+}$ 发光材料热增强发光机理示意图^[10]。

Fig. 2 (a) PLE and PL spectra of $\text{LAO}:\text{1\% Bi}^{3+}$, $\text{LAO}:\text{0.1\% Mn}^{4+}$ and $\text{LAO}:\text{1\% Bi}^{3+}, \text{0.1\% Mn}^{4+}$. (b) Temperature-dependent integrated emission intensity of $\text{LAO}:\text{0.1\% Mn}^{4+}$, $\text{LAO}:\text{3\% Ca}^{2+}, \text{0.1\% Mn}^{4+}$ and $\text{LAO}:\text{3\% Ca}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, \text{0.1\% Mn}^{4+}$ ($y=0.6\%, 0.8\%, 1.0\%$) under 368 nm excitation. (c) Thermo-luminescence curves of $\text{LAO}:\text{0.1\% Mn}^{4+}$, $\text{LAO}:\text{3\% Ca}^{2+}, \text{0.1\% Mn}^{4+}$ and $\text{LAO}:\text{3\% Ca}^{2+}, \text{1\% Bi}^{3+}, \text{0.1\% Mn}^{4+}$ in the range of 0 – 340 °C. The inset is the normalized spectra in the range of 75 – 340 °C. (d) Schematic illustration of the mechanism for the thermal-enhanced luminescence in $\text{LAO}:\text{3\% Ca}^{2+}, \text{1\% Bi}^{3+}, \text{0.1\% Mn}^{4+}$ phosphor^[10].

发射光谱和 LAO:0.1% Mn⁴⁺ 的激发光谱重叠,表明 Bi³⁺ 和 Mn⁴⁺ 之间可能存在能量传递。同时从 LAO:1% Bi³⁺,0.1% Mn 的 PL 光谱中没有发现 Bi³⁺ 的特征发射,这进一步证明了 Bi³⁺ 到 Mn⁴⁺ 的高效的能量传递。

引入 Ca²⁺ 和 Bi³⁺ 后,LAO:0.1% Mn⁴⁺ 热稳性能的变化如图 2(b) 所示。可以看出 LAO:3% Ca²⁺,1% Bi³⁺,0.1% Mn⁴⁺ 的热稳性能最好,当温度上升到 150 °C 时其发射强度仍能保持室温下的 103%,实现了零热猝灭性能。为了更加完全地探究其零热猝灭的机理,实验进行了如图 2(c) 所示的 TL 光谱测试。结果表明,引入 Ca²⁺ 和 Bi³⁺ 之后,没有引入新的缺陷态,但是缺陷的浓度有很大提升,Ca²⁺ 主要影响浅缺陷 B,Bi³⁺ 主要影响深缺陷 A,且缺陷 A 对热稳定性的影响起主要作用。

综上所述,作者提出了如图 2(d) 所示的机理示意图。与之前其他学者对热猝灭性能研究有所区别,由图 2(c) 可看出 Bi³⁺ 没有引入新的缺陷而

是增加了深缺陷的浓度,Fang 等提出敏化剂 Bi³⁺ 不仅将能量传递给了发光中心,同时将一部分能量也传递给了深缺陷 A,其传递过程如图 2(d) 中途径④和⑤所示。

这种将能量传递和缺陷态的共同作用结合的方式为荧光材料热稳性能的改善提供了一种新思路。

将以上通过 TL 光谱表征的零热猝灭荧光材料的缺陷态通过以下公式转换为陷阱深度^[25]:

$$E_T = T_M/500(\text{eV}), \quad (1)$$

其中 T_M 为 TL 峰最大值处的温度,单位为 K。如表 1 所示,我们总结发现室温到 150 °C 温度范围内具有良好热稳定性的荧光材料的陷阱深度基本在 0.70 ~ 0.80 eV 之间。

在实际应用中,LED 用荧光材料的实际工作环境温度可能超过 150 °C,比如应用于特定环境的大功率 WLED,其实际工作温度可能高达 200 °C。因此,对于荧光材料在更高温度下的热稳定性也需要进行改善。

表 1 不同荧光材料的热稳定性参数

Tab. 1 Thermal stability parameters of different fluorescent materials

年份	荧光材料	陷阱深度/eV	零热猝灭温度范围/°C	参考文献
2014	Sr ₃ SiO ₅ :Eu ²⁺ ,Ba ²⁺	0.73	25 ~ 120	[28]
2014	LuVO ₄ :Bi ³⁺	0.72	25 ~ 125	[26]
2018	CaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Tm ³⁺	0.74	25 ~ 90	[27]
2018	Sr ₃ SiO ₅ :Eu ²⁺ ,Tm ³⁺	0.70,0.76	25 ~ 120	[25]
2020	LaAlO ₃ :Bi ³⁺ ,Mn ⁴⁺	0.80	25 ~ 150	[10]

2017 年,Kim^[25] 的团队首次详细报道了具有零热猝灭性能的 Na_{3-2x}Sc₂(PO₄)₃:xEu²⁺ (基质记作 NSPO) 荧光材料,并详细解释了其机制,指出零热猝灭源于缺陷态释放载流子,即电子空穴对到发光中心激发能级的能量传递。图 3(c) 为 NSPO:0.07Eu²⁺ 与其他商业荧光粉的温度依赖性光谱的比较,结果表明激活剂的浓度较高时,NSPO 荧光粉能维持高达 200 °C 的零热猝灭。然而,实际上当激活剂的浓度较低时,NSPO 荧光粉零热猝灭性能可维持到更高的 250 °C,如图 3(d) 所示。

与其他荧光材料不同,在升温的过程中,NSPO 发生了相变,如图 3(a)、(b) 所示,这种相变与 α 相中 Na⁺ 的空位造成的 Na⁺ 的紊乱有关。随着温度的升高,Na⁺ 的紊乱造成更多的 Na⁺ 空位,这些空位作为电子俘获中心。不同的相导致不同的

陷阱深度,如图 3(e) 所示, α 相基本没有产生缺陷态,而 β 相和 γ 相缺陷态对应的温度分别为 127 °C 和 202 °C。通过公式(1)转换为陷阱深度,计算表明 β 相和 γ 相的陷阱深度分别为 0.80 eV 和 0.98 eV。

基于作者提出的机理,在缺陷态辅助下,NSPO 零热猝灭性能可高达 200 °C。因此在升温的过程中缺陷态会持续地将能量传递给发光中心,也就是说在升温的过程中荧光材料应该一直表现出余辉释放的过程,然而文章中缺乏这一证明。2019 年,Zhu 等^[9] 研究发现 SrCaGa₄O₈ 也具有一种高达 200 °C 以上的负热猝灭现象,其表征了随温度升高变化的余辉光谱,如图 5(d) 所示,结果证明了随温度的升高,缺陷态俘获的载流子持续向发光中心释放的过程。

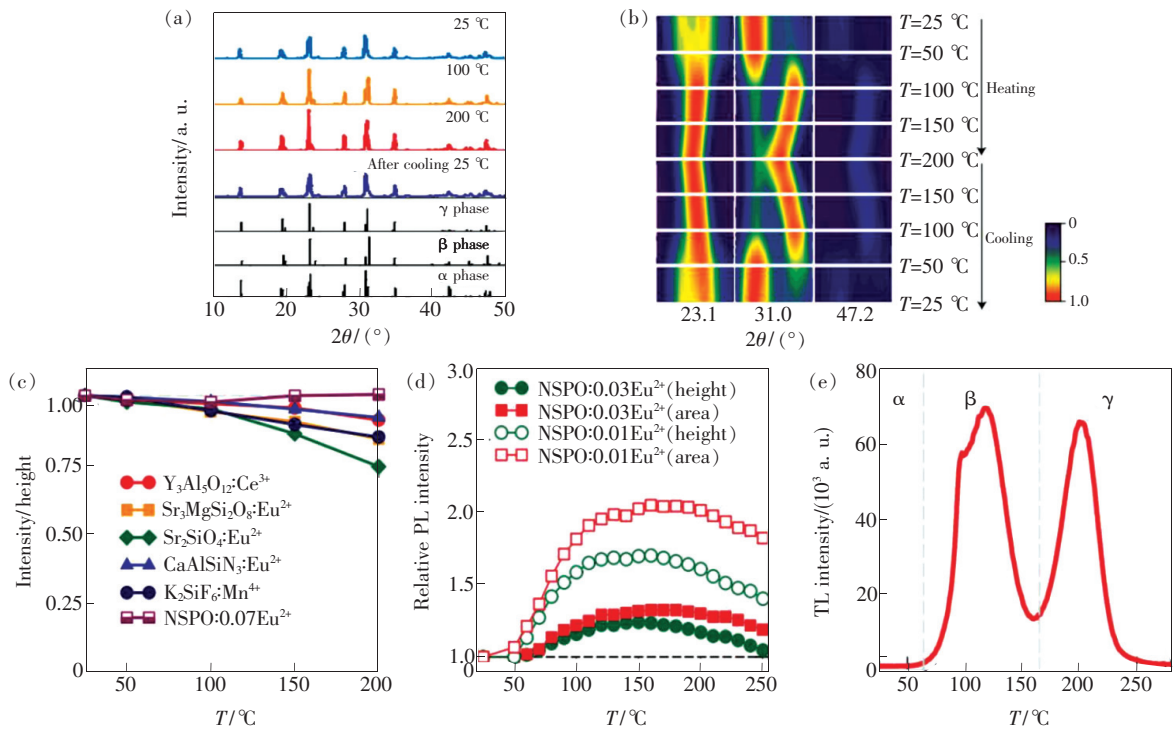


图 3 从 25 °C 加热至 250 °C、随后冷却至 25 °C 的 NSPO:0.03Eu²⁺ 的温度依赖性 XRD 图谱(a) 和选定的 XRD 图谱(b); (c) 加热至 200 °C, 与商用 LED 荧光材料相比, NSPO:0.07Eu²⁺ 在 370 nm 激励下的温度依赖性归一化发射光谱; (d) 温度从 25 °C 加热至 200 °C, NSPO:0.01Eu²⁺ 和 NSPO:0.03Eu²⁺ (发射面积和发射高度) 在 370 nm 光源激发下的温度依赖性归一化发射光谱; (e) NSPO 在 25 ~ 300 °C 温度范围内的热释光曲线^[25]。

Fig. 3 Temperature-dependent XRD pattern(a) and a selected XRD pattern(b) of NSPO:0.03Eu²⁺ upon heating from 25 to 250 °C, and subsequent cooling to 25 °C. (c) Temperature-dependent normalized emission spectra of NSPO:0.07Eu²⁺ under 370 nm excitation in comparison with commercial LED phosphors upon heating to 200 °C. (d) Temperature-dependent normalized emission spectra of NSPO:0.01Eu²⁺ and NSPO:0.03Eu²⁺ (in terms of emission area and height) under 370 nm excitation upon heating from 25 to 200 °C. (e) Thermoluminescence curves of NSPO host in the temperature range 25 ~ 300 °C^[25].

诚然, Kim 团队的工作中还有一些机理性的问题需进一步完善, 但其研究成果为后来其他学者的研究提供了很大的指导意义。例如, 同年 Lin 等^[26] 报道的 Sr_{1.98-x}(Ca_{0.55}Ba_{0.45})_xSi₅N₈:Eu²⁺; 2018 年, Qiao 等^[27] 报道的 K₂BaCa(PO₄)₂:Eu²⁺;

2019 年, Shi 等^[14] 报道的 BaMgP₂O₇:Eu²⁺, Mn²⁺, Li 等^[28] 报道的 BaGa₂O₄:Bi³⁺ 以及 2020 年 Wei 等^[29] 报道的 Li₂CaSi₂N₄:Ce³⁺。这些荧光材料在合适的缺陷态辅助下, 热猝灭温度都高达 200 °C 及以上, 如表 2 所示。

表 2 不同荧光材料的热稳定性参数

Tab. 2 Thermal stability parameters of different fluorescent materials

年份	荧光材料	陷阱深度/eV	零热猝灭温度范围/°C	参考文献
2017	Na _{3-2x} Sc ₂ (PO ₄) ₃ :xEu ²⁺	0.75, 0.80	25 ~ 250	[25]
2017	Sr _{1.98-x} (Ca _{0.55} Ba _{0.45}) _x Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺	0.79	25 ~ 200	[26]
2018	K ₂ BaCa(PO ₄) ₂ :Eu ²⁺	0.68, 0.76	25 ~ 300	[27]
2019	BaGa ₂ O ₄ :Bi ³⁺	0.87	25 ~ 200	[28]
2019	BaMgP ₂ O ₇ :Eu ²⁺ , Mn ²⁺	0.57, 0.81	-163 ~ 227	[14]
2020	Li ₂ CaSi ₂ N ₄ :Ce ³⁺	0.68, 0.75	25 ~ 200	[29]

3 机 理

3.1 缺陷态的作用

一般来说,我们普遍认为缺陷态对荧光材料的热稳定性起促进作用,而关于缺陷态对荧光材料热稳定性起抑制作用的研究却很少。

2020年,Zhang等^[30]探究了 $(C_9NH_{20})_2SnBr_4$ 在5~325 K温度范围内的热稳定性,并结合实验表征和第一性原理计算表明其热稳定性与缺陷态的关系。实验结果表明,深陷阱俘获的载流子以非辐射复合为主,而浅陷阱对荧光材料的热稳定性起促进作用。

实验通过控制原料的比例和合成温度来控制缺陷态,将正常制备的 $(C_9NH_{20})_2SnBr_4$ 单晶记作S-1,通过增加溴源 $SnBr_2$ 的比例和降低温度到11℃制备得到的 $(C_9NH_{20})_2SnBr_4$ 单晶记作S-2。如图4所示,实验研究了S-1和S-2的温度依赖性的发射光谱。可明显看出,在270 nm激发下,S-1的发射光谱在一个较宽的5~325 K温度区间内发生热猝灭效应,即其发射强度随温度的升高单调下降,如图4(a)所示;而S-2在5~298 K范围内表现出与之相反的负热猝灭,如图4(b)所示。

为了深入了解缺陷态对 $(C_9NH_{20})_2SnBr_4$ 发光性能的影响,实验进行了第一性原理计算。结果表明,引入 Br_1 和 Br_2 空位会在带隙之间产生中间态,而单独引入 C_9NH_{20} 空位没有使带隙间产生新的中间态,表明Br离子空位的引入会在导带附近产生缺陷态。不同结构缺陷对应的缺陷能级如图4(d)所示,结果表明 $2Br_1$ 空位只能引入浅缺陷能级,而其他与Br相关的空位则同时引入浅缺陷能级和深缺陷能级, $V_{(C_9NH_{20})}$ 不会引入缺陷能级。这些理论结果表明,缺陷态的存在可以引入一系列不同深度的导带内缺陷能级,这些缺陷能级可以作为载流子的俘获中心。

在结合实验和理论结果的基础上,对于观察到的 $(C_9NH_{20})_2SnBr_4$ 中PL光谱的负热猝灭现象,作者提出了如图4(e)、(f)所示的位型坐标模型。合成的 $(C_9NH_{20})_2SnBr_4$ 单晶存在缺陷能级,这些缺陷能级可以作为载流子的俘获中心。通过实验和理论结合,作者推测S-1和S-2都具有浅和深的缺陷能级,S-1和S-2的主要区别在于,S-2以浅陷阱为主,而S-1以深陷阱为主。深陷阱使得被俘获的载流子非辐射复合,而浅陷阱使被俘获的载流子在温度升高时逃离陷阱中心达到激发态,最后

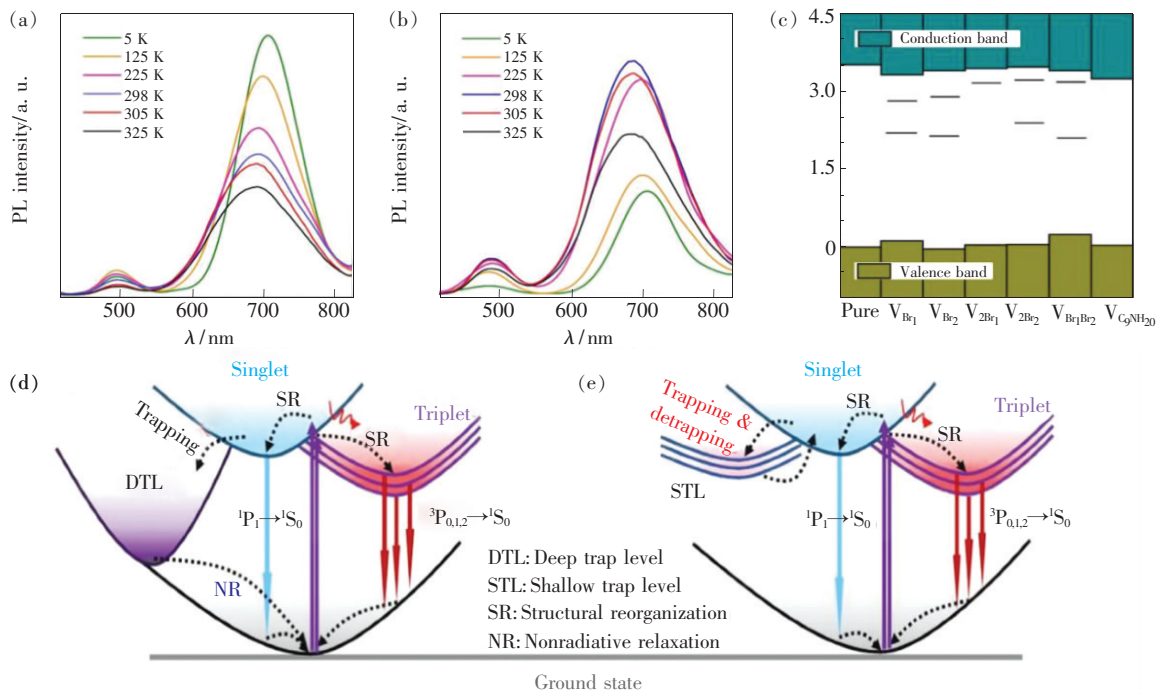


图4 270 nm激发下S-1(a)和S-2(b)的光致发光光谱;(c) $(C_9NH_{20})_2SnBr_4$ 的不同缺陷能级;S-1(d)和S-2(e)的光致发光机理示意图^[30]。

Fig. 4 Photo-luminescence spectra of S-1(a) and S-2(b) under excitation at 270 nm. (c) Different defect levels of $(C_9NH_{20})_2SnBr_4$. Schematic diagram of the PL mechanism of S-1(d) and S-2(e)^[30].

跃迁至基态。因此,能够观察到 S-2 表现出 5 ~ 298 K 的负热猝灭,而以深陷阱为主的 S-1 表现出严重的热猝灭效应。

除此之外, Ma 等在探究 CsPbCl₃ 钙钛矿荧光材料的热稳定时,也提出了相同的观点,认为特定的钙钛矿荧光材料中缺陷态有两种存在形式,即辐射缺陷态和非辐射缺陷态两种,且较深的陷阱以非辐射缺陷态的形式存在。辐射缺陷态对钙钛矿荧光材料的热稳定性起促进作用,而非辐射缺陷态将其俘获的载流子以非辐射复合的形式消散,对钙钛矿荧光材料的热稳定性无贡献甚至起到抑制作用^[31-32]。

然而,关于缺陷态对荧光材料热稳性能起抑制作用的研究仍然很少,特别是稀土或过渡金属离子掺杂荧光材料的相关研究鲜有报道。

3.2 缺陷态释放载流子

基于当前研究提出的机理,我们认为随着温度的升高,在热扰动作用下,缺陷态俘获的载流子

释放到同一发光中心,从而弥补热猝灭效应导致的能量损失。我们可以通过表征发射光谱和余辉光谱,证明载流子的释放是否到达同一发光中心。如图 5 (a)、(b) 所示, Fan 等^[21] 测试了室温下 Sr₃SiO₅: Eu²⁺, Tm³⁺ 的发射光谱 (PL) 和余辉光谱 (LPL), 两者峰的位置相同, 结果表明缺陷态俘获的载流子在热扰动的作用下释放到了同一发光中心。但是, 按照实验提出的机理, 这一结论随温度的升高也应该是相同的。如图 5 (c) 所示, Zhu 等^[9] 研究发现 SrCaGa₄O₈ 荧光粉的温度依赖性 PL 光谱中在 550 nm 处出现负热猝灭现象。为了证明缺陷态中载流子的释放到达相同的发光中心, 测试了如图 5 (d) 所示的温度依赖性 LPL 光谱。随着温度的升高, 峰的位置并未发生变化, 一直为 550 nm, 从而更加充分地证明了随温度的升高缺陷态俘获的载流子连续释放到同一发光中心并影响其热稳性能。

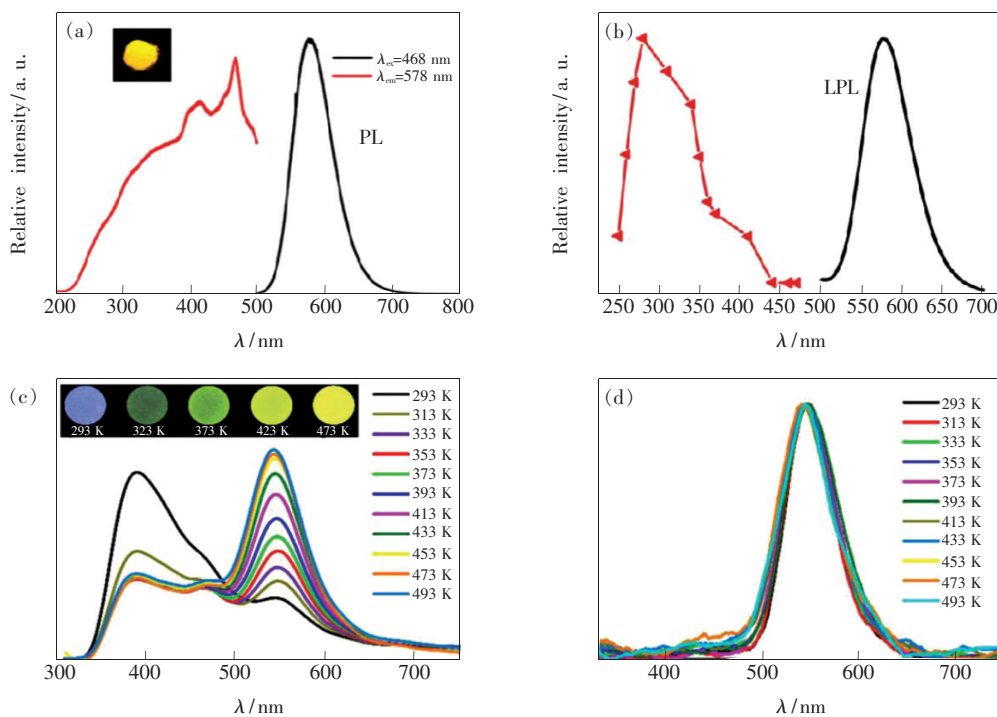


图 5 (a) SSET 的 PL 和 PLE 谱, 插图是 SSET 在紫外线辐射下的照片; (b) SSET 在室温下的 LPL 光谱和 LPL 填充光谱; (c) SrCaGa₄O₈-A 随温度变化的 PL 光谱; (d) SrCaGa₄O₈-A 的归一化温度依赖性 LPL 光谱^[9,21]。

Fig. 5 (a) PL and PLE spectra of SSET, the inset is a photograph of SSET under UV radiation. (b) LPL spectrum and LPL charging spectrum of SSET at room temperature. (c) Temperature-dependent PL spectra of SrCaGa₄O₈-A. (d) Normalized temperature-dependent LPL spectra of SrCaGa₄O₈-A^[9,21].

同时,温度依赖性的 LPL 光谱也能说明缺陷态载流子是一个连续释放的过程。另外,还能通过荧光寿命进一步证明其连续释放过程。Kim^[25]

团队和 Fan 等^[21] 通过温度依赖性的荧光寿命来证明这一过程。如图 6 所示,随着温度的升高,发光中心的荧光寿命先增加后降低,其寿命的增加

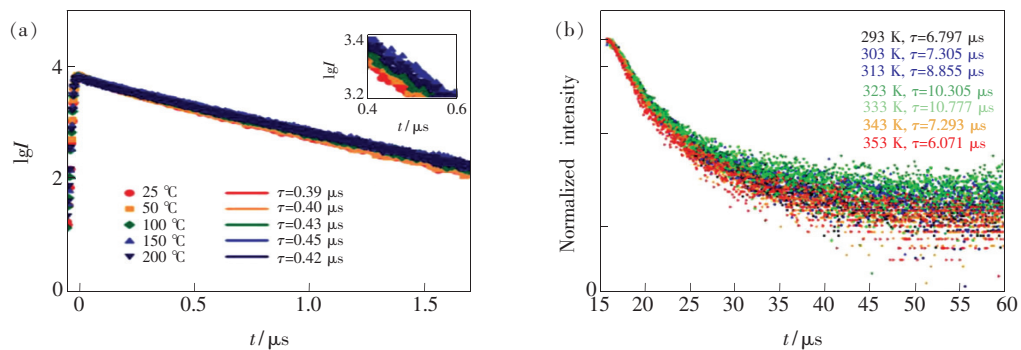


图 6 (a) NSPO:0.03Eu²⁺ 中 Eu²⁺ 随温度变化的衰减时间; (b) SSET 中 Eu²⁺ 随温度变化的衰减时间^[21,25]。

Fig. 6 (a) Temperature-dependent decay time of Eu²⁺ in NSPO:0.03Eu²⁺. (b) Temperature-dependent decay time of Eu²⁺ in SSET^[21,25].

表明在热扰动作用下,更多载流子被俘获,同时随着温度升高载流子被释放。但是这一机理有待进一步证实,因为在升温的过程中荧光寿命的增加可能来自于自吸收。

3.3 缺陷态类型

目前,关于缺陷态类型,主要通过密度泛函理论(DFT)来证明。例如,2018年,Qiao等^[27]在其实验中通过密度泛函理论(DFT)计算证明了缺陷

态的类型,其推测如图7(a)所示的陷阱中心来自于氧空位V_O和钾空位V_K并通过公式(1)将其转换为陷阱深度,分别为0.68 eV和0.76 eV。通过DFT计算出了如图7(b)所示的V_{K2,3}和V_{O1,2}空位的能级,其中V_{O1,2}空位的深度分别为0.42 eV和0.82 eV,与图7(a)的结果相近,因此推测影响K₂BaCa(PO₄)₂:3% Eu²⁺(基质记作KBCP)零热猝灭的缺陷为氧空位。2020年,Zhong等^[33]在探

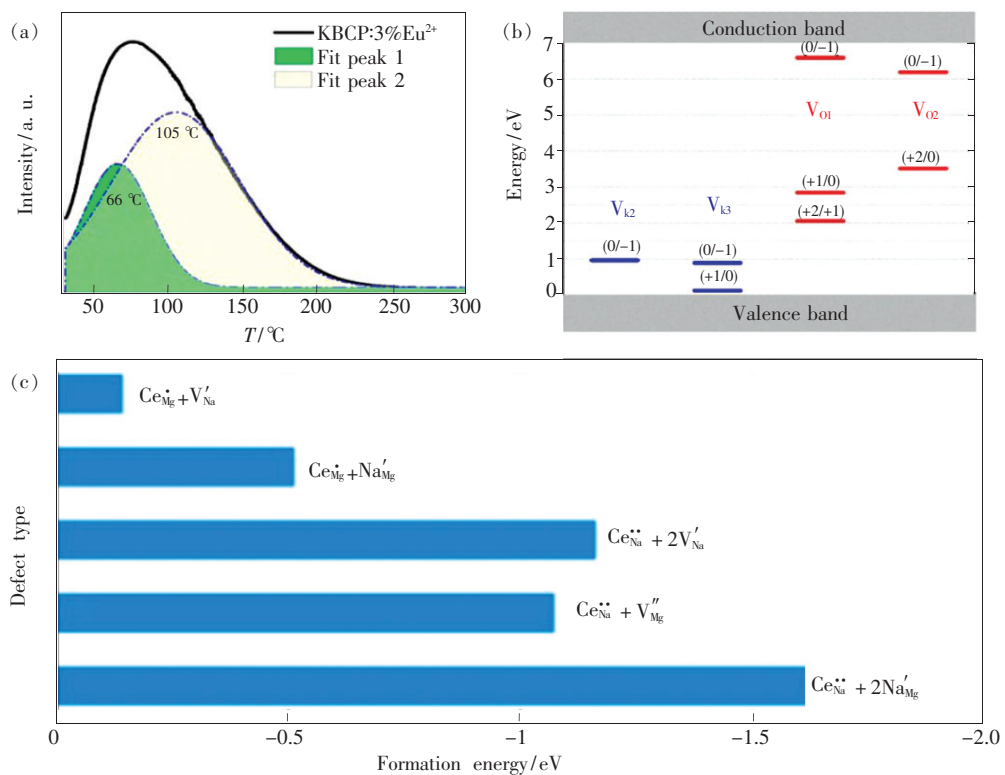


图 7 (a) KBCP:3% Eu²⁺ 的 TL 曲线及其积分面积; (b) 在 KBCP 中,使用 DFT-PBE0 方法计算出的 V_{K2,3} 和 V_{O1,2} 的热力学电荷跃迁能级示意图; (c) 使用 DFT 方法计算的相对缺陷形成能^[27,33]。

Fig. 7 (a) TL curve of KBCP:3% Eu²⁺. (b) Schematic representation of calculated thermodynamic charge transition levels for V_{K2,3} and V_{O1,2} in KBCP using the DFT-PBE0 method. (c) Calculated relative defect formation energies using the DFT method^[27,33].

究缺陷态对 $\text{NaMgBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 荧光材料热稳定性的影响时,也通过 DFT 计算来证明其缺陷态类型。如图 7(c) 所示为根据格位占据推测的可能存在的几种缺陷组合,并通过 DFT 计算出缺陷形成能,其中 $\text{Ce}_{\text{Na}}^{\cdot\cdot} + 2\text{Na}'_{\text{Mg}}$ ($\text{Ce}_{\text{Na}}^{\cdot\cdot}$ 表示 Ce^{3+} 占据 Na^+ 格位, Na'_{Mg} 表示 Na^+ 占据 Mg^{2+} 格位) 缺陷组合形成能最低,因此推测其为该材料中缺陷态的存在形式。

然而,在探究缺陷态对荧光材料热稳定性的影响时,关于缺陷态类型的证明较少。此外,在长余辉材料中,余辉的来源也为缺陷态在热扰动作用下释放载流子。因此,我们可以总结长余辉材料与具有良好热稳定性 LED 用荧光材料中缺陷态存在的异同,从而更好地探究缺陷态对 LED 用荧光材料热稳定性的影响。

由表 1、表 2 可以看出,具有良好热稳定性荧光材料的主陷阱深度大多都在 0.70 ~ 0.90 eV 范围内。此外,我们调研了近几年报道的一些主陷阱深度也属于 0.70 ~ 0.90 eV 范围内的长余辉材料。如表 3 所示,我们发现这些长余辉材料中的陷阱深度大多与表 1、表 2 所示荧光材料的陷阱深度相似。而这一陷阱深度范围内的长余辉材料的缺陷态多为空位型缺陷,所以我们据此推测具有良好热稳定性荧光材料中的缺陷态多为空位型缺陷态,且空位型缺陷态对荧光材料热稳定性提升的可能性比较大。根据这一猜想我们可以通过一些方法或途径在相应的荧光材料中构建空位型缺陷态,从而使该荧光材料获得良好的热稳定性,比如通过不等价取代等方法来构建氧空位等缺陷^[34-38]。

表 3 长余辉荧光材料缺陷态类型相关参数

Tab. 3 Parameters related to defect type of long afterglow fluorescent material

年份	长余辉材料	计算或分析方法	缺陷态类型	主陷阱深度/eV	参考文献
2015	$\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Nd}$	缺陷形成能	氧空位、钙空位	—	[39]
2016	$\text{KGaGeO}_4:\text{Bi}^{3+}$	—	镱空位、锆空位、钾空位	0.68, 0.87	[40]
2016	$\text{Y}_3(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$	DFT	氧空位	0.73	[41]
2017	$\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$	—	氧空位	0.71, 0.82	[34]
2017	$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$	EPR	—	0.72, 0.91, 1.48	[35]
2017	$\text{Y}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$	DFT	氧空位	0.75	[42]
2018	$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+},\text{Pr}^{3+}$	—	氧空位、反位缺陷	0.68, 0.84	[36]
2019	$\text{Na}_2\text{CaSn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+},\text{Dy}^{3+}$	—	钙空位、钠空位	0.65, 0.90	[43]
2019	$\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+},\text{Ge}^{4+}$	DFT	氧空位	0.72	[37]
2019	$\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+},\text{Nb}^{5+}$	DFT	氧空位	0.72	[38]
2019	$\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}$	EPR	氧空位、未配对电子	0.50, 0.80	[44]
2019	$\text{BaGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$	—	氧空位	0.87	[31]
2020	$\text{LiTaO}_3:\text{Bi}^{3+}$	XPS	氧空位、反位缺陷	0.75	[45]
2020	$\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$	DFT	氧空位、氮空位	0.77, 1.19	[46]
2020	$\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$	DFT	氮空位	0.71, 0.95	[47]
2020	$\text{NaScGe}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$	EPR	氧空位	0.74	[48]

4 结 论

文章综述了 LED 用荧光材料中缺陷态对其热稳定性的影响,以及缺陷态对载流子的俘获、释放及其对荧光材料热猝灭能量损失弥补的机理。然而,缺陷态对 LED 用荧光材料热稳定性影响的机理仍然存在一些问题:

(1) 缺陷态对 LED 用荧光材料热稳定性影响

的抑制作用有待进一步研究。通过热释光谱来表征的陷阱中心,可将其简单分为浅陷阱和深陷阱,但是关于这些陷阱对荧光材料热稳性能抑制作用的相关研究很少,特别是稀土或过渡金属离子掺杂荧光材料的相关研究鲜有报道。因此,特定荧光材料中的缺陷态对其热稳性能的影响是促进作用还是抑制作用有待进一步研究。

(2) 关于缺陷态类型的证明较少。目前,关于

缺陷态,通常用热释光谱来表征,同时,关于缺陷态类型,多为通过 DFT 计算来证明。然而,目前的实验手段不足以使我们充分理解和完全确定缺陷态的确切性质以及缺陷态是如何在制备过程中形成的。因此缺陷态类型的证明需进一步完善。

(3) 缺陷态对热猝灭效应的抑制作用程度不同。目前报道的众多荧光材料中,缺陷态对其热猝灭能量损失的弥补程度不同,一些表现为到达一定温度的零热猝灭,然而另一些表现出与热猝

灭完全相反的负热猝灭,即随着温度的升高其发射强度越强。近年来,也有很多研究专门报道了有关负热猝灭的现象,但是为什么在缺陷态辅助下会得到这两种不同的结果,到目前为止还没有其机理的相关报道。

在今后的研究工作中,需要对以上几种或其他机理性的问题做进一步探究,使缺陷态对 LED 用荧光材料热稳性能影响的机理更加完善,进而推进其实际应用探索。

参 考 文 献:

- [1] AZEVEDO I L, MORGAN M G, MORGAN F. The transition to solid-state lighting [J]. *Proc. IEEE*, 2009, 97(3): 481-510.
- [2] TIAN Y C. Development of phosphors with high thermal stability and efficiency for phosphor-converted LEDs [J]. *J. Solid State Light.*, 2014, 1(1): 11.
- [3] HERMUS M, PHAN P C, DUKE A C, *et al.*. Tunable optical properties and increased thermal quenching in the blue-emitting phosphor series: $\text{Ba}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_5\text{B}_5\text{O}_{17}:\text{Ce}^{3+}$ ($x=0-1$) [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(12): 5267-5275.
- [4] ZHU Y L, LIANG Y J, LIU S Q, *et al.*. Narrow-band green-emitting $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Mn}^{2+}$ phosphors with superior thermal stability and wide color gamut for backlighting display applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(6): 1801419-1-9.
- [5] 张斌. GaN 基 LED 材料特性研究及芯片结构设计 [D]. 武汉:华中科技大学, 2008.
ZHANG B. *Research of Material Characteristic of GAN Based LED and Design of Chip Structure* [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008. (in Chinese)
- [6] ZHANG L Q, YANG X L, JIANG Q, *et al.*. Ultra-bright and highly efficient inorganic based perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 15640-1-8.
- [7] VISHWAKARMA P K, SHAHI P K, RAI S B, *et al.*. Low temperature optical sensor based on non-thermally coupled level of Ho^{3+} and defect level of Zn^{2+} in $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ phosphor [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2020, 142: 109445.
- [8] BACK M, UEDA J, XU J, *et al.*. Effective ratiometric luminescent thermal sensor by Cr^{3+} -doped mullite $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ with robust and reliable performances [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(11): 2000124.
- [9] ZHU C C, LONG Z W, WANG Q, *et al.*. Insights into anti-thermal quenching of photoluminescence from $\text{SrCaGa}_4\text{O}_8$ based on defect state and application in temperature sensing [J]. *J. Lumin.*, 2019, 208: 284-289.
- [10] FANG S Q, LANG T C, HAN T, *et al.*. Zero-thermal-quenching of Mn^{4+} far-red-emitting in LaAlO_3 perovskite phosphor via energy compensation of electrons' traps [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 389: 124297.
- [11] WANG B, WANG H W, HUANG J H, *et al.*. Trap distribution and photo-stimulated luminescence in $\text{LaSrAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ long-lasting phosphors for optical data storage [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(1): 315-323.
- [12] 刘志超. LED 用荧光材料在缺陷态辅助下的热稳定性机理研究 [D]. 昆明:昆明理工大学, 2019.
LIU Z C. *Study on The Thermal Stability Mechanism of Fluorescent Materials for Led with The Assist of Defect State* [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019. (in Chinese)
- [13] LIU D, JIN Y H, LV Y, *et al.*. A single-phase full-color emitting phosphor $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ with near-zero thermal quenching and high quantum yield for near-UV converted warm w-LEDs [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101(12): 5627-5639.
- [14] SHI R, NING L X, WANG Z Q, *et al.*. Zero-thermal quenching of Mn^{2+} red luminescence via efficient energy transfer from Eu^{2+} in BaMgP_2O_7 [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(23): 1901187.
- [15] QIAO J W, ZHAO J, LIU Q L. Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence [J]. *J. Rare Earths*, 2019, 37(6): 565-572.
- [16] DUKE A C, HARIYANI S, BRGOCH J. $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+}$ —a high symmetry, narrow-emitting blue phosphor for wide-

- gamut white lighting [J]. *Chem. Mater.*, 2018,30(8):2668-2675.
- [17] XIA Z G, MOLOKKEEV M S, BIN W B, *et al.*. Crystal structure and photoluminescence evolution of $\text{La}_5(\text{Si}_{2+x}\text{B}_{1-x})(\text{O}_{13-x}\text{N}_x)$: Ce^{3+} solid solution phosphors [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015,119(17):9488-9495.
- [18] DENAULT K A, BRGOCH J, KLOB S F, *et al.*. Average and local structure, Debye temperature, and structural rigidity in some oxide compounds related to phosphor hosts [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015,7(13):7264-7272.
- [19] 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.
- [20] WEI Y, CAO L, LV L M, *et al.*. Highly efficient blue emission and superior thermal stability of $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors based on highly symmetric crystal structure [J]. *Chem. Mater.*, 2018,30(7):2389-2399.
- [21] FAN X T, CHEN W B, XIN S Y, *et al.*. Achieving long-term zero-thermal-quenching with the assistance of carriers from deep traps [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(12):2978-2982.
- [22] KANG F W, PENG M Y, ZHANG Q Y, *et al.*. Abnormal anti-quenching and controllable multi-transitions of Bi^{3+} luminescence by temperature in a yellow-emitting $\text{LuVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ phosphor for UV-converted white LEDs [J]. *Chem.-Eur. J.*, 2014,20(36):11522-11530.
- [23] LIU Z C, ZHAO L, CHEN W B, *et al.*. Effects of the deep traps on the thermal-stability property of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018,101(8):3480-3488.
- [24] SHAO Q Y, LIN H Y, DONG Y, *et al.*. Thermostability and photostability of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for white LED applications [J]. *J. Solid State Chem.*, 2015,225:72-77.
- [25] KIM Y H, ARUNKUMAR P, KIM B Y, *et al.*. A zero-thermal-quenching phosphor [J]. *Nat. Mater.*, 2017,16(5):543-550.
- [26] LIN C C, TSAI Y T, JOHNSTON H E, *et al.*. Enhanced photoluminescence emission and thermal stability from introduced cation disorder in phosphors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017,139(34):11766-11770.
- [27] QIAO J W, NING L X, MOLOKKEEV M S, *et al.*. Eu^{2+} site preferences in the mixed cation $\text{K}_2\text{BaCa}(\text{PO}_4)_2$ and thermally stable luminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018,140(30):9730-9736.
- [28] LI H M, CAI J Z, PANG R, *et al.*. A strategy for developing thermal-quenching-resistant emission and super-long persistent luminescence in $\text{BaGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(42):13088-13096.
- [29] WEI Q, DING J Y, WANG Y H. A novel tunable extra-broad yellow-emitting nitride phosphor with zero-thermal-quenching property [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,386:124004.
- [30] ZHANG B B, CHEN J K, MA J P, *et al.*. Antithermal quenching of luminescence in zero-dimensional hybrid metal halide solids [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020,11(8):2902-2909.
- [31] MONDAL N, DE A, SAMANTA A. Achieving near-unity photoluminescence efficiency for blue-violet-emitting perovskite nanocrystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019,4(1):32-39.
- [32] MA J P, CHEN Y M, ZHANG L M, *et al.*. Insights into the local structure of dopants, doping efficiency, and luminescence properties of lanthanide-doped CsPbCl_3 perovskite nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(10):3037-3048.
- [33] ZHONG J Y, ZHUO Y, HARIYANI S, *et al.*. Closing the cyan gap toward full-spectrum LED lighting with $\text{NaMgBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ [J]. *Chem. Mater.*, 2020,32(2):882-888.
- [34] YU X, WANG S B, ZHU Y C, *et al.*. High-temperature long persistent and photo-stimulated luminescence in Tb^{3+} doped gallate phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017,701:774-779.
- [35] LIN H H, BAI G X, YU T, *et al.*. Site occupancy and near-infrared luminescence in $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ persistent phosphor [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017,5(18):1700227.
- [36] LINS P, XIONG C W, MA D C, *et al.*. Persistent luminescence found in Mg^{2+} and Pr^{3+} co-doped LiNbO_3 single crystal [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,37(6):10067-10072.
- [37] WANG Z Z, SONG Z, NING L X, *et al.*. Enhanced yellow persistent luminescence in $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ through Ge incorporation [J]. *Inorg. Chem.*, 2019,58(13):8694-8701.
- [38] WANG Z Z, SONG Z, NING L X, *et al.*. Sunlight-activated yellow long persistent luminescence from Nb-doped $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ for warm-color mark applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(3):1143-1150.
- [39] QU B Y, ZHANG B, WANG L, *et al.*. Mechanistic study of the persistent luminescence of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Nd}$ [J]. *Chem.*

Mater., 2015,27(6):2195-2202.

- [40] SUN W Z, PANG R, LI H M, *et al.*. Investigation of a novel color tunable long afterglow phosphor $\text{KGaGeO}_4:\text{Bi}^{3+}$; luminescence properties and mechanism [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017,5(6):1346-1355.
- [41] KATAYAMA Y, VIANA B, GOURIER D, *et al.*. Photostimulation induced persistent luminescence in $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ [J]. *Opt. Mater. Express*, 2016,6(4):1405-1413.
- [42] SONG Z, WANG Z Z, HE L Z, *et al.*. After-glow, luminescent thermal quenching, and energy band structure of Ce-doped yttrium aluminum-gallium garnets [J]. *J. Lumin.*, 2017,192:1278-1287.
- [43] XU J, JU Z H, YANG X J, *et al.*. Considerable improvement of $\text{Na}_2\text{CaSn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ reddish orange long-persistent phosphorescence with co-doping of Dy^{3+} [J]. *Dyes Pigm.*, 2019,162:951-958.
- [44] UEDA J, HASHIMOTO A, TANABE S. Orange persistent luminescence and photodarkening related to paramagnetic defects of nondoped $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{GeO}_2$ glass [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019,123(49):29946-29953.
- [45] HU R, ZHANG Y, ZHAO Y, *et al.*. UV-Vis-NIR broadband-photostimulated Luminescence of $\text{LiTaO}_3:\text{Bi}^{3+}$ long-persistent phosphor and the optical storage properties [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,392:124807.
- [46] WANG F X, GUO J Z, WANG S X, *et al.*. Yellow persistent luminescence and electronic structure of $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020,821:153482.
- [47] ZHANG S Y, SONG Z, WANG S X, *et al.*. Red persistent and photostimulable phosphor $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(14):4956-4964.
- [48] ZHOU X F, GENG W Y, LI J Y, *et al.*. An ultraviolet-visible and near-infrared-responded broadband NIR phosphor and its NIR spectroscopy application [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020,8(8):1902003.



王超(1994-),男,云南昭通人,硕士研究生,2019年于昆明理工大学获得学士学位,主要从事LED荧光材料的制备及其热稳定性的研究。
E-mail: Chao48002@126.com



徐旭辉(1986-),男,山东菏泽人,博士,教授,2012年于兰州大学获得博士学位,主要从事上转换激光、长余辉、LED发光材料的发光机理及应用的研究。
E-mail: xuxuh07@126.com



邱建备(1970-),男,浙江宁波人,博士,教授,2000年于日本神户大学获得博士学位,主要从事稀土光电功能材料的研究。
E-mail: qiu@kmust.edu.cn