

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2020.06.007

白光 LED 用钙钛矿结构氧化物荧光粉的研究进展

王三海¹, 徐彦乔¹, 汤惠东¹, 陈 婷^{1,2}, 江伟辉^{1,2}, 刘健敏²,
王文强¹, 王连军^{2,3}, 江 莞^{2,3}

(1. 景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333403; 2. 国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心, 江西 景德镇 333001;
3. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘 要: 荧光粉作为白光 LED 系统中关键材料, 直接影响着 LED 器件整体的发光性能。其中, 钙钛矿结构氧化物荧光粉相对于其它结构荧光粉具有更加多样化的结构和组成, 可为多种发光离子提供灵活的局部配位环境, 从而可获得优异的发光特性, 因此, 钙钛矿结构氧化物荧光粉作为理想的候选发光材料受到越来越多的关注, 并在白光 LED 中展现出了诱人的应用前景。本文系统地综述了钙钛矿结构氧化物荧光粉在蓝色发光、绿色发光、黄色发光和红色发光等方面的最新研究进展, 涵盖了 Bi^{3+} 、 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 、 Ce^{3+} 和 Mn^{4+} 等常见的发光离子, 详细讨论了发光离子在钙钛矿结构中发光性能的影响因素和钙钛矿结构氧化物的设计思路, 最后, 概述了该类荧光粉在应用进程中遇到的挑战, 并对其未来的发展方向进行了展望。

关键词: 白光 LED; 钙钛矿结构氧化物; 荧光粉

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2020)06-0849-20

Research Progress of Perovskite Structure Oxide Phosphors for White LED

WANG Sanhai¹, XU Yanqiao¹, TANG Huidong¹, CHEN Ting^{1,2}, JIANG Weihui^{1,2},
LIU Jianmin², WANG Wenqiang¹, WANG Lianjun^{2,3}, JIANG Wan^{2,3}

(1. Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;

2. National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Phosphors, as a key material in the white LED systems, directly affect the overall luminous performance of the lighting devices. Comparatively, perovskite structured oxide phosphors have more diversified structure and composition compared with those with other structures, so that they can provide a flexible local coordination environment for different active ions, so as to achieve excellent luminescence performances. Therefore, perovskite structured oxide phosphors are ideal luminescent materials for application prospects in white LEDs. This article is aimed to offer an overview on the latest research progress of perovskite structure oxide phosphors in blue, green, yellow and red emission, covering common active ions such as Bi^{3+} , $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, Ce^{3+} and Mn^{4+} . The factors affecting the luminescence performances of the active ions in the perovskite structure and the design strategies of the perovskite structured oxide are discussed in detail. Finally, the challenges encountered in the application of perovskite structured oxide phosphor are summarized and the direction of future development is forecasted.

Key words: white LED; perovskite structured oxide; phosphor

收稿日期: 2020-08-12。

修订日期: 2020-09-15。

基金项目: 国家自然科学基金(51774096, 52062019, 51662016);
江西省重点研发项目(20192ACB80007, 20201BBE51011); 江西省
自然科学基金(20181BAB216009)。

通信联系人: 王连军(1974-), 男, 博士, 教授; 江伟辉(1965-),
男, 博士, 教授。

Received date: 2020-08-12.

Revised date: 2020-09-15.

Correspondent authors: WANG Lianjun(1974-), Male, Ph.D.,
Professor; JIANG Weihui (1965-), Male, Ph.D., Professor.

E-mail: wanglj@dhu.edu.cn; whj@jci.edu.cn

0 引 言

白光 LED (White light-emitting diode, WLED) 作为新一代照明产品, 由于其节能环保、高效稳定、经久耐用等优点已经取代日光灯进入了千家万户^[1]。另外, 白光 LED 还被广泛应用于医学显像、植物照明和背光显示等重要领域^[2-4]。白光 LED 是由 LED 芯片与荧光粉组合而成, 其中, 荧光粉起着光转换的作用, 因此, 荧光粉对白光 LED 的发光亮度、显色指数 (Color Rendering Index, CRI)、色温 (Correlated Color Temperature, CCT) 等发光性能具有决定作用。传统的商用白光 LED 是采用蓝光 LED 芯片结合 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce^{3+}) 黄色荧光粉实现白光发射^[5]。但是, 随着白光 LED 的普及程度加大, 其问题也逐渐暴露出来, 如缺乏红光成分, 造成色温偏高, 显色指数偏低^[6-8]; 缺乏青色成分 (cyan gap), 难以实现全光谱照明^[9,10]。这些问题的出现引导学者们对白光 LED 用荧光粉展开了大量研究工作。随着科技的发展和研究手段的不断创新, 一批性能优异的荧光粉成功实现了商业化, 如 Eu^{2+} 激活氮化物荧光粉^[11-13] 和 Mn^{4+} 激活氟化物荧光粉^[14,15]。这类荧光粉发光效率高, 应用效果较好, 但是, 氮化物荧光粉制备难度大, 成本高; 氟化物荧光粉的制备过程对环境有一定污染, 且稳定性较差, 难以普及; 蓝光激发的青色荧光粉也比较罕见, 迄今为止, 大部分青色荧光粉的最佳激发峰范围都位于近紫外区, 在应用于蓝光 LED 时, 发光效率将会大打折扣^[10,16]; 而且, 传统白光 LED 中蓝光成分较强, 会造成人眼的光学损伤^[17]。为了解决这些问题, 一种实现高质量白光照明的新方法诞生, 即近紫外 LED 芯片 (380-420 nm) 结合红绿蓝三基色荧光粉, 该方案产生的白光光谱均匀性较好, 显色指数能够达到 90 以上, 但是, 相对于蓝光激发的荧光粉, 近紫外激发的荧光粉的斯托克斯位移普遍较大, 因此存在较大的光效损失, 这就要求三基色荧光粉必须拥有极高的发光效率, 同时避免重吸收现象。在众多研制的荧光粉中, 氧化物荧光粉相比于氮化物和氟化物等荧光粉具有明显的优势, 如制备方便、成本低、环保、性能稳定等, 而且在近紫外区普遍具有较强的吸收。因此, 氧化物荧光粉在白光 LED 中的展现出广阔的应用前景。

钙钛矿结构氧化物起源于 CaTiO_3 矿物, 最简单分子式可写为 ABO_3 , A 格位为 12 配位, 能容纳尺寸较大的阳离子, B 格位为 6 配位, 一般容纳尺

寸较小的离子^[18]。由于钙钛矿结构氧化物在铁电、压电、电化学、激光和生物等领域也展示出优异的应用性能, 因而逐渐被人们重视^[19-23]。随后, 人们发现其在发光领域也能展现出优异的性能, 特别是当 A 格位或 B 格位掺入不同的阳离子时, 钙钛矿结构中的 BO_6 八面体会产生一定的倾斜, 这种八面体畸变可能会造成晶体对称性、电子结构和晶体场强度产生变化。因此, 科研学者可以采用多种手段来调控发光离子在钙钛矿结构氧化物的发光性能, 相对于其它结构具更大的弹性和可塑性^[24]。发展至今, 钙钛矿结构氧化物荧光粉已经成为极具潜力的备选发光材料, 大量的钙钛矿结构氧化物荧光粉也被相继开发出来, 发光颜色涵盖了从蓝色到红色所有的可见光范围, 但是迄今为止, 研制出来的荧光粉离商用还有一定距离。鉴于荧光粉对于 LED 器件的发光质量具有决定性作用, 为了加快荧光粉的发展步伐, 急需对现有的钙钛矿结构氧化物荧光粉体系进行总结, 但是至今没有关于钙钛矿结构氧化物荧光粉研究进展的整理工作。本文调研了近几年钙钛矿结构氧化物荧光粉的研究现状, 涵盖了钙钛矿结构蓝色、绿色、黄色和红色荧光粉, 详细讨论了发光离子在钙钛矿结构中的配位环境及其与发光性能之间的关系, 同时对其发光机理进行了探讨。指出了该类荧光粉在发光性能上遇到的挑战, 并对其未来的研究方向进行了展望。

1 钙钛矿结构氧化物

理想的钙钛矿结构在常温下为立方相, 但是当用不同的阳离子去占据 A 和 B 格位时, 由于离子半径、电荷和电子层结构的差异, 钙钛矿结构为了维持稳定会产生一些空位或者键角变化, 从而会形成新型的钙钛矿氧化物或者类似的衍生物, 如 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, 因此, 大部分钙钛矿氧化物并不是立方晶系, 新型的钙钛矿氧化物按照 B 格位中离子的排列方式可分为岩盐结构排列、无序排列和层状排列三大类, 如图 1 所示, A 格位同样适用这种分类方式^[25]。现有的钙钛矿氧化物结构中可掺入多种离子, 包括主族元素、过渡元素和稀土元素等, 因此, 这是一个不可忽视的庞大家族, 也是发光材料中有待深入挖掘的宝库。

在钙钛矿结构中, 立方相是最稳定的结构, 对于偏离立方相的钙钛矿结构, 为了表征其偏离程度, 常用容忍因子来反映结构的扭曲度和结构

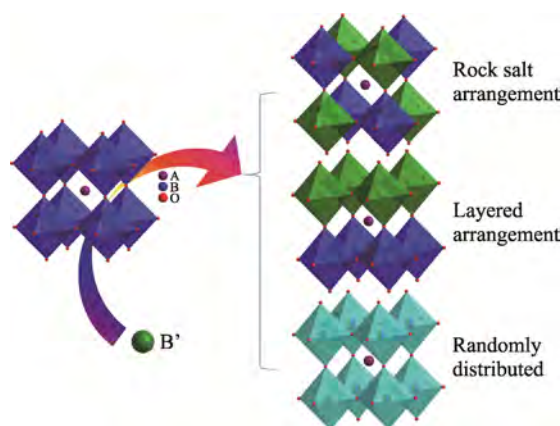


图 1 钙钛矿结构氧化物的三种类型

Fig. 1 Three types of perovskite structural oxides

稳定性。对于比较常见的钙钛矿结构氧化物 $AA'B'B'O_6$ ，其容忍因子计算如式(1)^[26]：

$$t = \frac{R_A + R_{A'} + 2R_O}{\sqrt{2(R_B + R_{B'} + 2R_O)}} \quad (1)$$

其中， R_A 和 $R_{A'}$ 分别 A 和 A' 离子的有效半径， R_B 和 $R_{B'}$ 分别 B 和 B' 离子的有效半径， R_O 为 O 离子的有效半径。一般认为 t 在 0.81-1.00 之间，都能获得较稳定的钙钛矿结构；而当 $t > 1.00$ 时，说明 A 格位的阳离子相对于 B 格位的阳离子过大；而当 $t < 0.80$ 时，则是 A 格位的阳离子相对过小，所以 t 过大或者过小都易造成钙钛矿结构崩塌而形成其它结构相^[27]。

2 钙钛矿结构蓝色荧光粉

钙钛矿结构蓝色荧光粉的发光中心主要为主族元素 Bi^{3+} 离子， Bi^{3+} 离子的本征发光主要来源于 ns^1p^1 组态向 ns^2 组态的电子跃迁，其中， ns^2 组态主要由基态 1S_0 态组成， ns^1p^1 组态主要包含三种激发态，分别为 3P_1 、 3P_2 和 1P_1 ，因而存在三种跃迁，分别为 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ (简称 A 带跃迁)、 $^3P_2 \rightarrow ^1S_0$ (简称 B 带跃迁) 和 $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ (简称 C 带跃迁)。C 带跃迁由于是自旋允许的跃迁，因此具有很高的发光强度，但是常位于深紫外区，难以应用于 LED 器件中；B 带跃迁则是完全自旋禁阻的，发光强度较低；相比之下，A 带跃迁的发光波长最长，甚至可以进入近紫外区，而且由于自旋轨道的耦合作用，导致自旋禁阻效应被破坏，因此也具有可观的发光强度，是主要的研究对象^[28]。

Bi^{3+} 离子的发光现象时常会让人困惑，对于结构相似，甚至组分相差不大的时候，发光颜色却可以千差万别。通用电气全球研发中心的 A.M.

Srivastava 课题组在研究 $La_2LiSbO_6:Bi^{3+}$ 蓝色荧光粉时认为，对于钙钛矿氧化物荧光粉 $AMO_3:Eu^{3+}$ ，基质中如果存在含有 ns^0 和 nd^0 态的阳离子，且以它们为主构成了导带底，则偏向于由 $Bi^{3+}-M^{n+}$ 的电荷迁移跃迁导致的发光，即金属-金属电荷迁移 (Metal-to-metal charge transfer, MMCT)，而不是 Bi^{3+} 离子本身的蓝光发射^[29]。日本京都大学的 Michele Back 课题组通过研究 $CaMO_3$ ($M = Zr, Sn, Ti$): Bi^{3+} 一系列荧光粉时发现^[30]，M 为 Zr^{4+} 离子时，能发出较纯的深蓝光；当 M 为 Sn^{4+} 离子时，则是正蓝光，且发光峰较宽，已经延伸至橙色区域；当 M 为 Ti^{4+} 离子时，则发出的是橙光，如图 2(a) 所示。从图 2(a) 中可以看出，M 位置的离子种类对发光颜色影响较大。其中，蓝色发光被认为来源于单独 Bi^{3+} 离子的 $6s^2 \leftrightarrow 6s^16p^1$ 的跃迁，而另外两种离子的发光主要来源于 MMCT，被称为 D 态，结合理论计算与实验发现， Bi^{3+} 离子在钙钛矿结构中的发光颜色取决于 MMCT 与 Bi^{3+} 离子激发态的相对位置，如果 MMCT 的能量高于 Bi^{3+} 离子激发态，则以蓝光发射为主，如图 2(b) 所示。

另外，MMCT 与阳离子的电负性和 A、B 格位中阳离子之间的距离有关，Michele Back 课题组用式(2)和(3)来预测 Bi^{3+} 离子掺杂钙钛矿结构荧光粉后，MMCT 能级以及 A 带能级的位置(E_A)：

$$E_{MMCT} (cm^{-1}) = 55000 - 45000 \frac{\chi_{CN}}{d} \quad (2)$$

$$E_A (cm^{-1}) = 23970 - 50051 e^{-\frac{h_e}{0.551}} \quad (3)$$

式中， E_{MMCT} 为金属离子之间电荷迁移的能量； χ_{CN} 是基质中阳离子在配位数为 CN 时的电负性， d 为 Bi^{3+} 离子掺杂的格位与另一阳离子之间的最短距离， h_e 为 Bi^{3+} 离子的环境因子。根据计算结果推导出，当 $\chi_{CN}/d \geq 0.53$ 时，以 MMCT 跃迁为主；当 $\chi_{CN}/d \leq 0.52$ 时，以 Bi^{3+} 离子的 A 带跃迁为主；但是在 0.52-0.53 之间则存在较宽的灰色地带，大量已知的荧光粉也在其中，导致难以判断。法国克莱蒙奥弗涅大学的 Philippe Boutinaud 课题组则在此基础上，开发出更简单的，更精确的经验归类方法，即利用式(4)来进行划分^[31]：

$$\Delta E(Bi, host) = MMCT - E_A - \Delta Stokes \quad (4)$$

式中，MMCT 即 E_{MMCT} ，为金属离子之间电荷迁移所需的能量； $\Delta Stokes$ 为斯托克斯位移的能量，这可以从实验数据中获取。采用多种 Bi^{3+} 离子掺杂氧化物来进行验证，如图 3 所示，结果证明，利用 ΔE 大大缩小了灰色空间的范围，对于发光来源的判断，准确度更高。

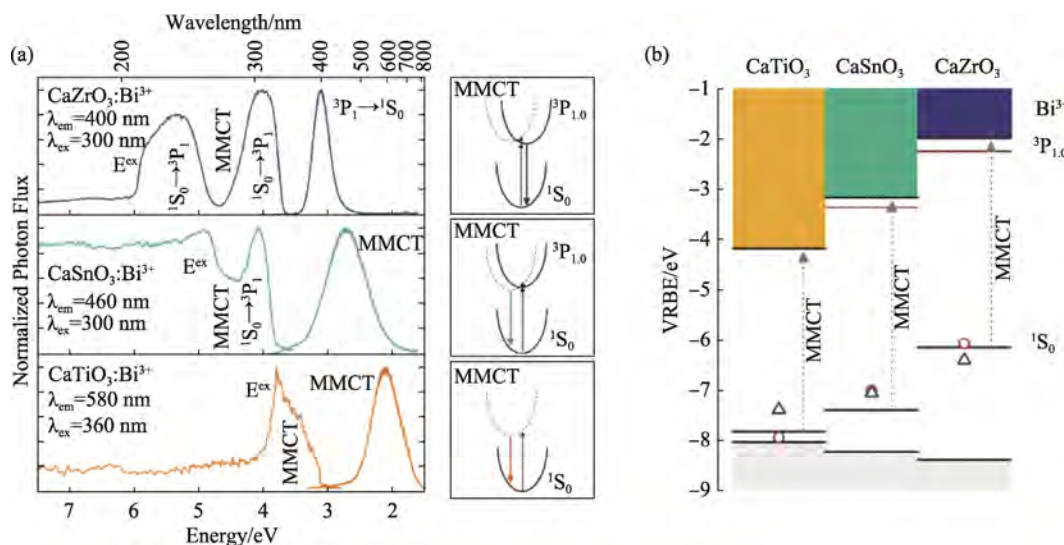


图 2 (a) $\text{CaMO}_3(\text{M} = \text{Zr, Sn, Ti})\text{:Bi}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱以及相应的发光原理图；(b) Bi^{3+} 离子的激发态和 MMCT 在带隙中的相对位置^[30]

Fig. 2 (a) PLE and PL spectra of the $\text{CaMO}_3(\text{M} = \text{Zr, Sn, Ti})\text{:Bi}^{3+}$ phosphor and the corresponding luminescence principle diagram, (b) Relative position of the excited state of Bi^{3+} ion and MMCT between the band gap^[30]

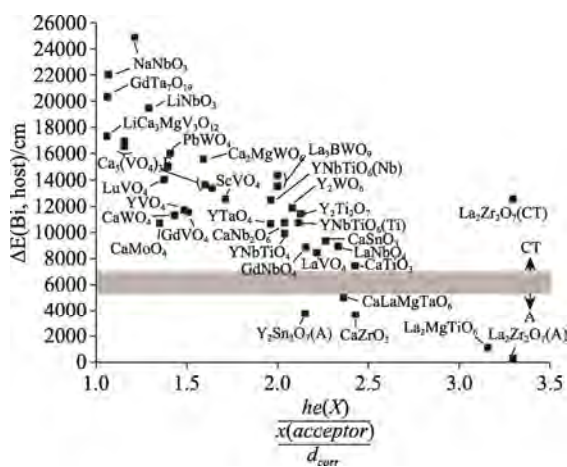


图 3 不同 Bi^{3+} 离子掺杂氧化物中主要的跃迁来源预测图^[31]

Fig. 3 Prediction diagram of the transition source in different Bi^{3+} ion doped oxides^[31]

由于 Bi^{3+} 离子激活 ABO_3 型钙钛矿结构蓝色荧光粉的激发峰通常位于 300 nm 左右, 甚至更低, 这促使研究人员开发 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ 型或 AABBO_6 型的双钙钛矿基质蓝色荧光粉。如湖南人文科技学院的汲长艳课题组采用高温固相法制备了钙钛矿结构蓝色荧光粉 $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6\text{:Bi}^{3+}$ ^[32], 该荧光粉为单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, 合成温度为 1300 °C, 在 $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ 基质中, 位于 B 格位的 Zn^{2+} 和 Ti^{4+} 呈岩盐结构排列, Bi^{3+} 离子被认为取代了 Gd^{3+} 离子而占据了 A 格位。结果显示, $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ 基质在 320-410 nm 之间存在较宽的吸收峰, 其可能是来自于 $[\text{TiO}_6]$ 和 $[\text{ZnO}_6]$ 八面体, 在 375 nm 激发下, 基质能

发出位于 440-600 nm 的蓝绿光, 如图 4(a)和(b)所示。当掺入 Bi^{3+} 离子时, 在 350-400 nm 之间的吸收峰获得了较大幅度地加强, 这是因为钙钛矿结构中的 Bi^{3+} 离子在 375 nm 左右存在 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 的跃迁吸收, 在 375 nm 激发下, 荧光粉能发出位于 400-500 nm 的窄带蓝光, 如图 4(c)和(d)所示, 该蓝光发射主要来源于 Bi^{3+} 离子的贡献, 为 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 的跃迁发射。但是该荧光粉只有 18% 的量子效率 (quantum efficiency, QE), 热稳定性也并不理想, 在 150 °C 时, 发光强度衰减了接近一半, 因此有待进一步提升。长江师范学院的谢太平教授课题组将 La^{3+} 离子取代 $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ 中的 Gd^{3+} 离子制备了新型蓝色荧光粉 $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6\text{:Bi}^{3+}$, 并进一步通过将 Mg^{2+} 离子部分置换 Zn^{2+} 离子来调控 Bi^{3+} 离子周围的晶体场环境, 成功将蓝色荧光粉的量子效率提高到了 75%^[33]。

长安大学的蒋自强课题组也制备了类似的钙钛矿结构蓝色荧光粉 $\text{CaLaMgTaO}_6\text{:Bi}^{3+}$ ^[34], 在该结构中, Ca^{2+} 和 La^{3+} 离子随机分布在 A 格位, 图 5(a)和(b)为 $\text{CaLaMgTaO}_6\text{:Bi}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱, 从图中可以看出, $\text{CaLaMgTaO}_6\text{:Bi}^{3+}$ 荧光粉具有较大的斯托克斯位移, 发光峰位于 450 nm 左右。荧光衰减曲线也符合双指数模型, 说明存在两种不同的发光中心, 作者通过图 5(c)认为两种发光中心分别来自 A 格位的 Ca 位置和 La 位置。该蓝色荧光粉的量子效率为 35.2%, 热稳定性也不理想, 另外, 其激发峰范围与现有的 LED 芯片的发光范围吻合度不佳。

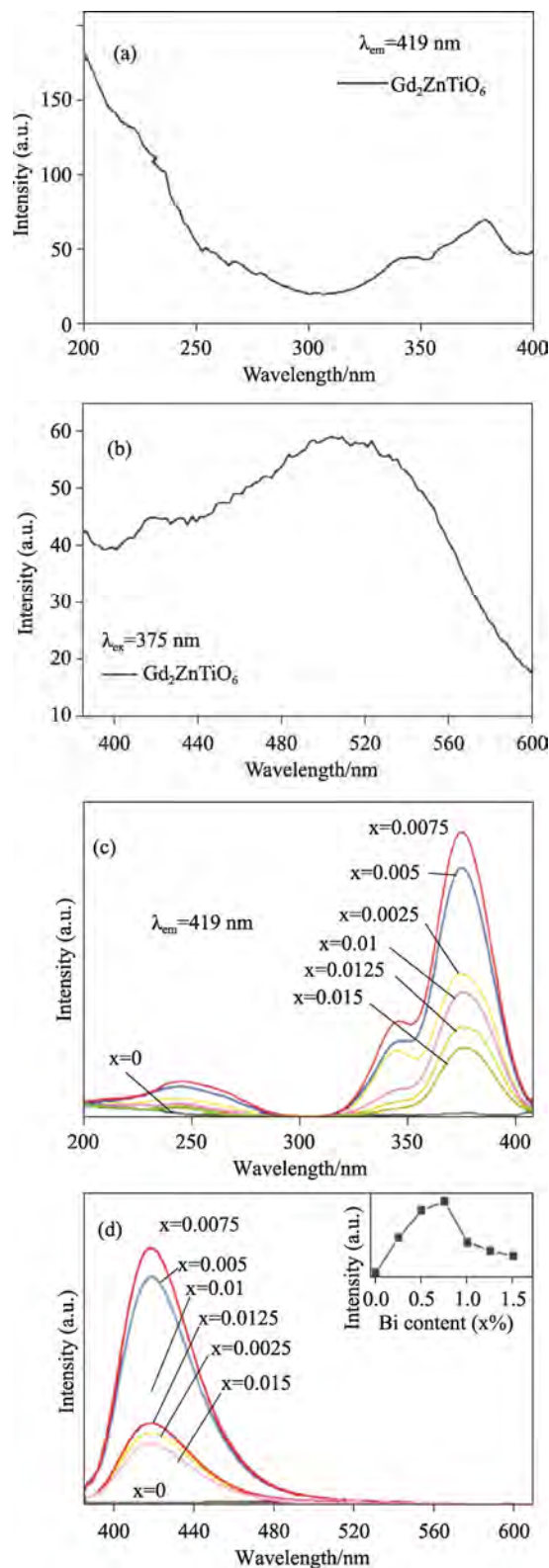


图 4 $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ 基质的激发光谱(a)和发射光谱(b), $\text{Gd}_{2-x}\text{ZnTiO}_6:\text{xBi}^{3+}$ ($0 < x < 0.015$) 荧光粉的激发光谱(c)和发射光谱(d)^[32]

Fig. 4 PLE (a) and PL spectra (b) of $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ host, PLE (c) and PL spectra (d) of $\text{Gd}_{2-x}\text{ZnTiO}_6:\text{xBi}^{3+}$ ($0 < x < 0.015$) phosphors^[32]

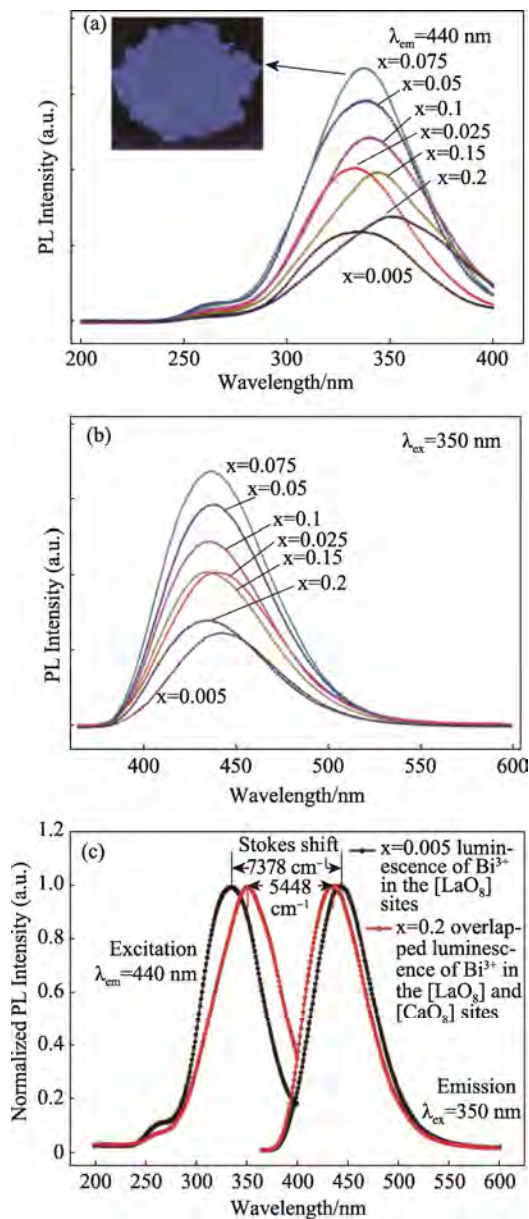


图 5 $\text{CaLaMgTaO}_6:\text{xBi}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 荧光粉的激发光谱(a)和发射光谱(b), 不同掺杂浓度下的归一化光谱对比(c)^[34]
Fig. 5 PLE (a) and PL spectra (b) of the $\text{CaLaMgTaO}_6:\text{xBi}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) phosphors, together with normalized spectra with different doping concentrations (c)^[34]

金顶峰教授课题组尝试将 Bi^{3+} 掺入钙钛矿的 B 格位, 成功制备了 $\text{Ba}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)\text{NbO}_6:\text{Bi}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) 蓝色荧光粉^[35], 其量子效率最高可达 49%, B 格位上也能获得较好的发光效果, 但是其发光效率有待提高。以上结果说明, 对于 Bi^{3+} 离子, 要在钙钛矿结构中发出高效的蓝光, 钙钛矿结构中的阳离子种类的选择至关重要。但从现有的文献报道来看, Bi^{3+} 掺杂蓝色荧光粉的热稳定性依然不够理想, 这也是今后需要攻克的难题。

Ce^{3+} 离子也可作为钛矿结构氧化物的发光中

心获得蓝色发光，如波兰科学院低温与结构研究所 P.J. Dereń 课题组制备了一系列钙钛矿结构荧光粉 $\text{ABO}_3:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ and $\text{B}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}$)^[36]，结果显示，当 A 为 Gd 或 Y 时，能发出近紫外光，但是此时，激发峰基本位于远紫外区，甚至是深紫外区，当 A 为 La，B 为 Sv 和 Al 时，荧光粉能发出蓝光，但是激发峰依然位于远紫外区，难以应用。法国密西西比大学的 H. Rétot 课题组制备了 $\text{Sr}(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ 蓝色荧光粉^[37]，两种荧光粉都能在 355 nm 激发下产生蓝光发射，发射峰位于 400-450 nm 之间。瓦朗加尔国立理工学院的 P.Abdul Azeem 课题组合成了类似 $\text{CaZrO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 蓝色荧光粉^[38]，但是其最佳激发波长为 250 nm，韩国崇实大学的 Y. S. Lee 课题组将 Hf 替换其中的 Zr 合成了 $\text{CaHfO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 蓝色荧光粉，其激发峰红移至 335 nm，发射峰为 430 nm，但是激发峰范围离商用 LED 的发光范围以($\lambda_{\text{em}} \geq 365 \text{ nm}$)然还有一定距离^[39]。 Ce^{3+} 离子掺杂的钙钛矿结构蓝色荧光粉的激发波长往往位于 350 nm 以下，导致难以应用，因此，如何控制将 Ce^{3+} 离子掺杂钙钛矿结构蓝色荧光粉的激发波长红移至近紫外区将是一项有意义的工作。表 1 列出了部分钙钛矿结构氧化物蓝色荧光粉的发光性质，其中，CIE(Commission Internationale de l'Eclairage)为国际照明委员会，该组织将色彩用坐标的形式在色度图中进行数组化表达，从而可以精确地定义其颜色，从表中可以看出， $\text{La}_2(\text{Zn}_{0.4}\text{Mg}_{0.6})\text{TiO}_6:\text{Bi}^{3+}$ 为比较有应用潜力的蓝色荧光粉，因此，对于 Bi^{3+} 离子掺杂钙钛矿结构蓝色荧光粉，提高热稳定性是亟待解决的重要难题。

3 钙钛矿结构绿色荧光粉

钙钛矿结构绿色荧光粉，最早可以追溯到真力时无线电公司(已被 LG 电子收购)的 Philip M. Jaffe 制备的 $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$ 钙钛矿结构绿色荧光粉^[43]，该荧光粉先采用共沉淀法获得前驱体粉末，然后在 NH_3 气氛下进行煅烧获得，煅烧温度为 1250-1350 °C。该荧光粉的发光峰位置位于 510 nm 左右，通过不同的煅烧气氛(O_2 气和 NH_3 气)证明了绿光发射来源于 Eu^{2+} 离子，漫反射光谱显示该荧光粉在 405 nm 左右存在较宽的吸收，而且 Al^{3+} 离子的相对过量有利于增强吸收强度。实际上 EuAlO_3 有两种钙钛矿结构，分别为立方相和正交相，作者并没有给出关于具体的物相分析，而且 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ 杂相也能发射绿光^[44]。墨西哥国立自治大学的 G.A.Hirata 课题组则先用低温燃烧热法合成了 EuAlO_3 红色荧光粉，并在 1100 °C 的 NH_3 气氛下还原煅烧，获得了钙钛矿结构绿色荧光粉 $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$ ^[45]，研究发现其为正交相，即扭曲的钙钛矿结构，而且钙钛矿相的纯度与 Eu 的含量密切相关，Eu 的含量越高，钙钛矿相的纯度越高。该荧光粉在 370 nm 激发下的发光范围覆盖 450-650 nm，峰值位于 538 nm。紧接着该课题组又用压力辅助燃烧热法，同样获得了钙钛矿结构绿色荧光粉 $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$ ^[46]，同样发现 Eu 的含量越高，钙钛矿相的纯度越高，特别是在还原气氛下，纯度最高，且其最佳激发波长从之前的 370 nm 红移至 400 nm 左右，与近紫外 LED 芯片非常吻合，发射光谱也产生了相应的变化，峰值移至 500 nm，如图 6(a)和(b)所示，当 Eu 的浓度为 10mol%

表 1 部分钙钛矿结构氧化物蓝色荧光粉性能对比
Tab. 1 Performance of selected perovskite structured oxide blue phosphors

Phosphor	Excitation peaks	Emission peaks	QE	CIE	Ref.
$\text{La}_2(\text{Zn}_{0.4}\text{Mg}_{0.6})\text{TiO}_6:\text{Bi}^{3+}$	365 nm	410 nm	75.0	(0.1990, 0.1290)	[33]
$\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Bi}^{3+}$	375 nm	430 nm	18.0	(0.1961, 0.1099)	[32]
$\text{Ba}_2(\text{Gd}, \text{Lu}_x\text{NbO}_6):\text{Bi}^{3+}$	367 nm	473 nm	49.0	(0.1990, 0.2270)	[35]
$\text{CaSnO}_3:\text{Bi}^{3+}$	308 nm	448 nm	38.5	(0.1786, 0.1665)	[40]
$\text{LiTaO}_3:\text{Bi}^{3+}$	302 nm	430 nm	-	(0.1727, 0.1489)	[41]
$\text{NaTaO}_3:\text{Bi}^{3+}$	250 nm	435 nm	-	-	[42]
$\text{CaZrO}_3:\text{Ce}^{3+}$	250 nm	400 nm, 426 nm, 466 nm	-	(0.2040, 0.1900)	[38]
$\text{CaHfO}_3:\text{Ce}^{3+}$	335 nm	430 nm	-	-	[39]
$\text{La}(\text{Al}, \text{Sc})\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$	320 nm, 330 nm	~425 nm	-	-	[36]

的时候, 绿光发射最强, 作者认为这是因为当 Eu 的浓度为 10 mol% 的时候, 给予了该样品最高的燃烧温度和最高的压力, 使得颗粒产生了多孔的泡沫状结构, 一方面当通入还原气体 NH_3 的时候, 多孔结构能够让 Eu^{3+} 离子充分还原为 Eu^{2+} 离子; 另一方面, 较大的比表面积吸收的激发能量更大, 因此导致绿色发光最强, 而且与近紫外芯片能够完美地吻合。然而该方法的缺点是: (1) 钙钛矿相中含有少量 Al_2O_3 杂相, 虽然 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ 也能发射绿光, 但是其激发波长位于深紫外区^[44], 在近紫外激发下, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ 无法高效吸收激发光; (2) 还原气氛较弱, 制备时间长。为了克服这些缺点, 该课题提出采用纯氢气气氛作为强还原气氛, 并将 Al 和 Eu 的摩尔比例调整为 1:1, 合成了绿色纳米荧光粉 $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$ ^[47], 虽然同样没有获得纯相, 但是少量的杂相变成了单斜相 EuAl_2O_4 , 与该杂相结构相似 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉的激发波长位于近紫外区^[48,49], 说明 EuAl_2O_4 杂相有利于 $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在近紫外激发下的绿光发射,

该荧光粉的激发光谱和发射光谱如图 6(c)和(d)所示, 发光位置变为 530 nm, 这可能是 EuAl_2O_4 杂相与 $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的发光光谱重叠的结果。总体而言, $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$ 钙钛矿结构绿色荧光粉能较好地符合近紫外 LED 芯片的发光范围, 唯一不足是都难以获得纯相, 对于合成工艺还需继续深入研究。

休斯顿大学的 Jakoah Brgoch 课题组采用固相法制备钙钛矿结构青绿色荧光粉 $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ ^[50], 结果表明, 其发光光谱来源于两种不同的发光中心, 如图 7(a)所示, 该荧光粉在近紫外区域具有较宽的激发带, 发光峰则覆盖了较宽的发光范围, 峰值位于 481 nm, 更为重要的是其量子效率高达 80.3%, 是一类比较理想的近紫外激发青绿色荧光粉。研究证明, 结构中存在两种发光中心, 但是结构中只有 A 格位中的 Ba^{2+} 离子能够被取代, 因此, 理论上只有一类发光中心, 结合 DFT 理论计算发现, Eu^{2+} 离子掺杂后, 钙钛矿结构发生扭曲并产生了 B 位置所在的八面体的倾斜, 从而在 A 位置产生了两种略有差异的格位, 如图 7(b)所示。

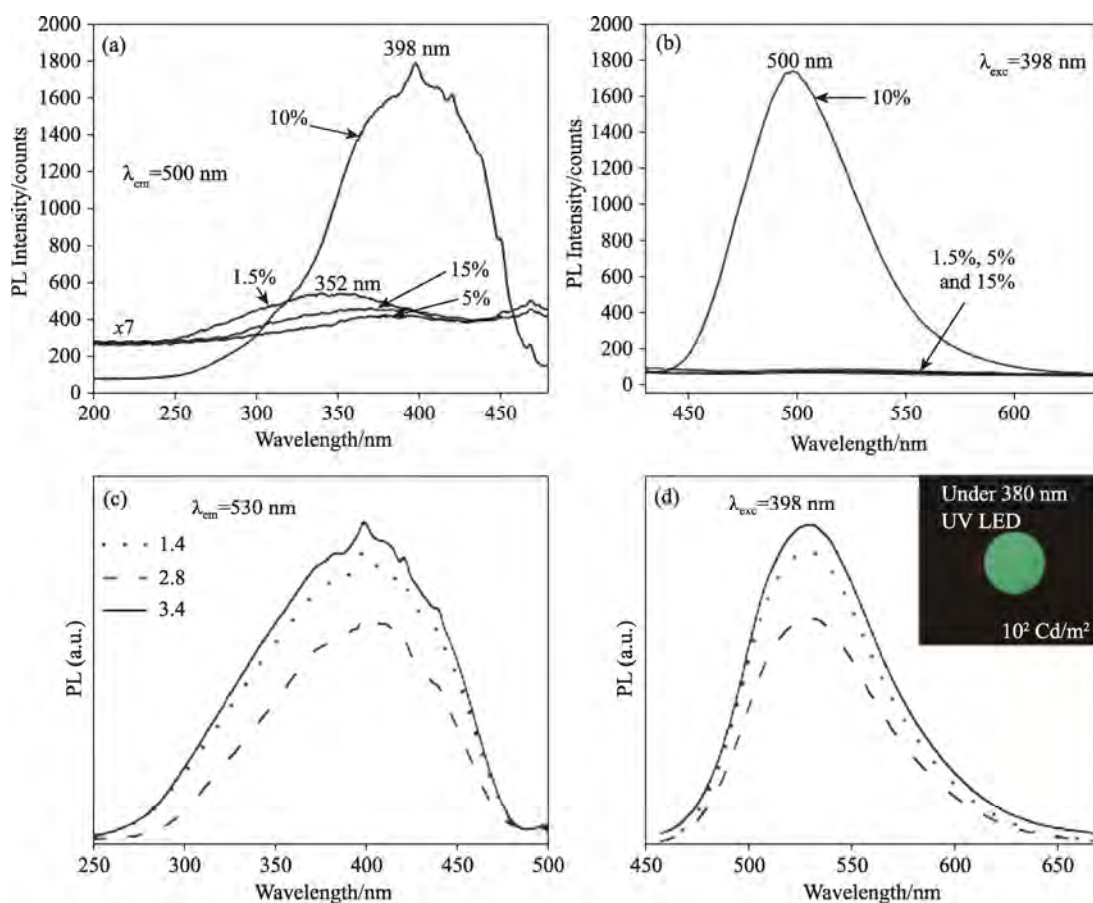


图 6 NH_3 气氛下所制 $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱(a)和发射光谱(b)^[46], 纯 H_2 气氛下所制 $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱(c)和发射光谱(d)^[47]

Fig. 6 PLE (a) and PL (b) spectra of the $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor prepared in NH_3 atmosphere^[46] PLE (c) and PL (d) spectra of the $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor prepared in pure H_2 atmosphere^[47]

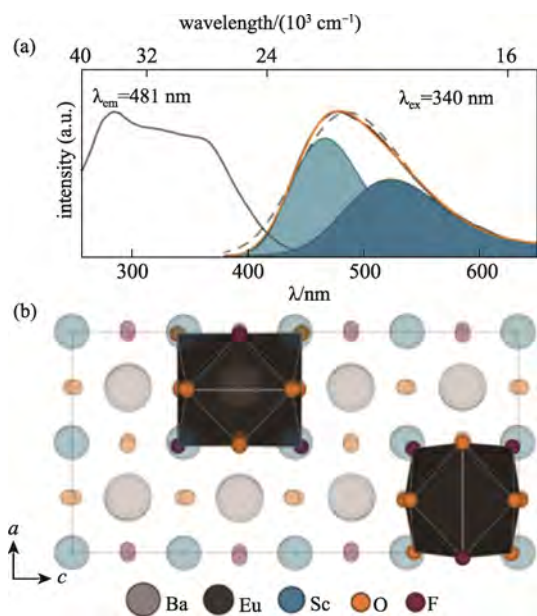


图 7 (a) $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱和发射光谱,
(b) $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 结构中两种不同的 Eu^{2+} -配位环境^[50]
Fig. 7 (a) PLE and PL spectra of $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}$, (b) two
 Eu^{2+} -coordination environments^[50]

遗憾的是, 该类荧光粉只能在低温下稳定发光, 高于常温时, 则会衰减严重。

除 Eu^{2+} 离子外, 比较典型的绿色发光离子是 Tb^{3+} 离子, Tb^{3+} 离子和 Eu^{3+} 离子由于是 $4f$ 组内的跃迁, 因此发光颜色基本不会随基质的变化而变化, 发光颜色稳定, 在钙钛矿结构中研究也较多, 如兰州大学的王育华教授课题组采用柠檬酸盐凝胶法制备了 $(\text{Gd}, \text{Y})\text{AlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 绿色荧光粉^[51], 通过调节 Gd^{3+} 离子和 Y^{3+} 离子的相对含量来调整化合物的离子性, 从而优化 Tb^{3+} 离子的发光强度, 其在真空紫外的激发下, 能产生来源于 $^5\text{D}_4$ 能级的绿光发射。波兰科学院的 P.J. Deren' 课题组用溶胶-凝胶法制备了 $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶 ($D < 100 \text{ nm}$), 研究发现 Tb^{3+} 离子的发光强度与荧光粉的颗粒尺寸密切相关^[52], 并推断出 $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶相比于块状 $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 具有更高的立方对称性, 所以发光性能不同^[53]。因此, 人们对于 $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶也展开了长期的研究。

意大利威尼斯大学的 A. Benedetti 课题组用燃烧热法同样成功制备 $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶^[54], 颗粒尺寸在 60 nm 左右, 研究表明, Tb^{3+} 离子在钙钛矿结构 LaAlO_3 中的最佳掺杂浓度为 $10 \text{ mol}\%$, 且该荧光粉在 377 nm 激发下也能产生绿光发射, 但是之后被证明, 近紫外的激发强度其实远远弱于其在深紫外区的激发强度^[55]。 $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶的激发和发射光谱如图 8 所示^[56], 绿光发射主要来

源于 $^5\text{D}_4$ 能级的跃迁, $^5\text{D}_3$ 能级的跃迁可以产生蓝光发射, 但是由于存在 Tb^{3+} 离子之间的交叉弛豫跃迁, 因此容易被猝灭, 只出现了绿光发射, 韩国化学技术研究所的 Kee-Sun Sohn 课题组发现 Tb^{3+} 离子之间有两处弛豫路径, 分别为 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{D}_J$ ^[57], 另外还可以看出, Tb^{3+} 离子掺杂钙钛矿氧化物的激发峰基本都位于深紫外区, 如何提高 Tb^{3+} 离子在近紫外区的吸收强度同样是一项有挑战性的课题。

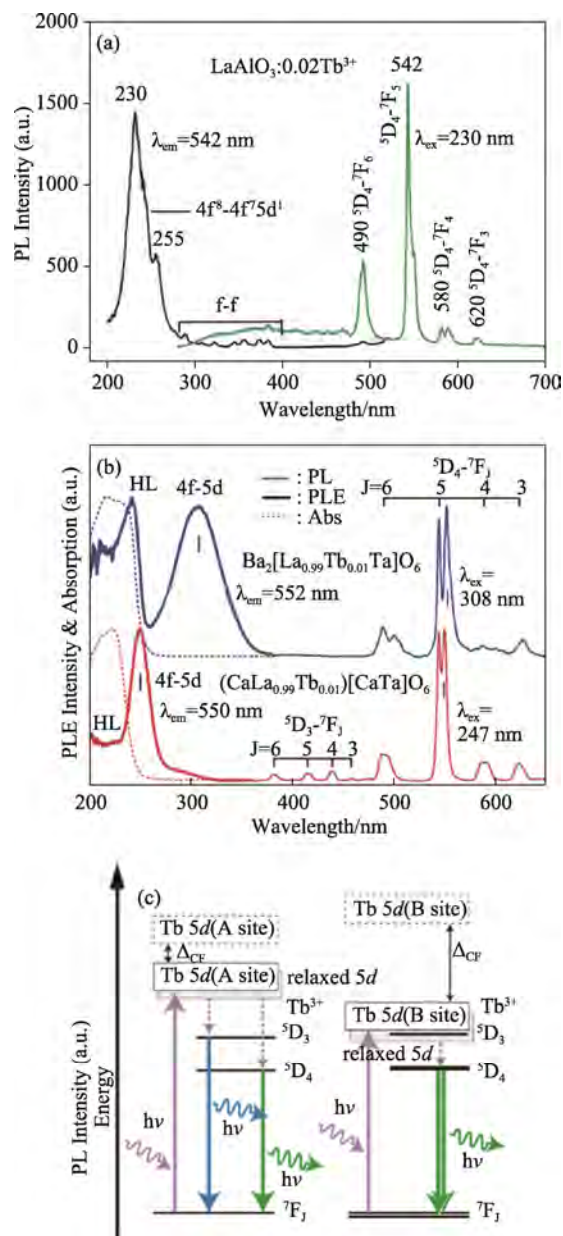


图 8 (a) $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶的激发光谱和发射光谱^[56],
(b) $(\text{Ba}, \text{Ca})_2\text{LaTaO}_6:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱^[60],
(c) 对应的发光机制^[59]

Fig. 8 (a) PLE and PL spectra of the $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ nanocrystals^[56], (b) PLE and PL spectra of the $(\text{Ba}, \text{Ca})_2\text{LaTaO}_6:\text{Tb}^{3+}$ phosphor^[60], (c) corresponding luminescence mechanism^[59]

日本九州工业大学的 Kazushige Ueda 课题组将半径较小的 Al 元素替换为半径较大的 Sc 元素, 制备出 $\text{LaScO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 绿色荧光粉^[58], 该荧光粉不仅在深紫外区存在激发峰, 在 313 nm 左右处也出现了较强的激发带, 带边延伸至 350 nm, 研究认为, 该处的激发峰来源于 B 格位的 Tb^{3+} 离子, 在 313 nm 激发下, 荧光粉能发出纯绿光, 但是如果激发 A 格位的 Tb^{3+} 离子, 荧光粉除了发射绿光还会产生源于 $^5\text{D}_3$ 能级的蓝光发射。该课题组将 B 格位离子换成半径更大的 Lu^{3+} 离子, 得出同样的发光现象^[59], 这是因为 B 格位的 Tb^{3+} 离子受到更大的晶体场强度, 还会导致 $^5\text{D}_4$ 能级的绿光发射峰产生明显的劈裂。为了更精确地将 Tb^{3+} 掺入 A 格位或 B 格位, 又直接用固相法制备了 $(\text{CaLa}_{1-x}\text{Tb}_x)[\text{CaTa}]\text{O}_6$ 和 $\text{Ba}_2[\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ta}]\text{O}_6$ 两种绿色荧光粉^[60], 利用碱土金属离子来控制 Tb^{3+} 离子的掺杂格位, 研究也发现, Tb^{3+} 离子在 B 格位会在 250-350 nm 之间形成来源于 $4f-5d$ 的跃迁吸收峰, 强度较高, 如图 8(b) 所示。值得注意的是, 在钙钛矿中, A 格位与 B 格位是完全不同的两种格位, 主要体现在配位数的不同和对称性的不同, 因此, 稀土离子在两种格位中会展现出两种不同的发光性能, 在 B 格位, 由于键长更短且配位数更少, Tb^{3+} 离子在 B 格位往往受到更大的晶体场强度, $5d$ 能级的高度降低, 从而与 $^5\text{D}_3$ 能级部分重合, 这是导致激发光谱不同的主要原因, 如图 8(c) 所示, 这种控制格位占据的方法给这些 $4f$ 组内跃迁的稀土离子指出了一条新的设计方向, 即将稀土离子掺入晶体场强度较大的格位, 使其能在近紫外区产生较强的 $4f-5d$ 跃迁吸收峰, 从而实现荧光粉宽带吸收, 窄带发射

的愿景。

另一种可行的策略是加入敏化离子, 如 Ce^{3+} 离子, Ce^{3+} 离子的发射光谱往往会和 Tb^{3+} 离子的激发光谱发生重叠, 而且 Ce^{3+} 离子拥有较强的近紫外吸收能力, 因此常被用来作为 Tb^{3+} 离子的敏化离子^[61]。韩国崇实大学的 Junsoo Lee 课题组制备了钙钛矿结构荧光粉 $\text{CaHfO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ^[62], 在该荧光粉中 Ce^{3+} 离子能把激发能量传递给 Tb^{3+} 离子, 但是 Ce^{3+} 离子的激发波长位于 350 nm 以下, 而且传递效率低下, 且在发光光谱中还出现 Ce^{3+} 离子的发光。波兰比得哥熙卡基米日维尔基学院的 Yu. Zorenko 课题组类似地将 Ce^{3+} 离子和 Tb^{3+} 离子共掺入钙钛矿氧化物 $(\text{Gd}, \text{Lu})\text{AlO}_3$ 中^[63], 在约 300 nm 处获得了 Ce^{3+} 离子的宽带激发峰, 但是仍然在 350 nm 以下, 这可能是因为简单的钙钛矿结构中, 格位受到的晶体场强度太小, Ce^{3+} 离子的 $5d$ 能级太高, 因此吸收所需能量较大。为此, 中山大学的吴明梅课题组将 Ce^{3+} 离子和 Tb^{3+} 离子共掺入新型的层状钙钛矿结构 CaYAlO_4 中^[64], 成功将 Ce^{3+} 离子的激发波长移至 400 nm 左右, CaYAlO_4 的结构如图 9(a) 所示, Ca 和 Y 无序分布在 A 格位, Al 占据 B 格位, 在这类特殊的钙钛矿结构中, A 格位的配位数为 9, 该荧光粉的最佳激发波长位于 380 nm, 且将 Ce^{3+} 离子向 Tb^{3+} 离子的能量传递效率大幅度提升至 92.5%, 最优样品为 $\text{CaY}_{0.92}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.07}\text{AlO}_4$, 如图 9(b) 所示, 相比于类似的绿色荧光粉, 具有巨大的优势, 但是其在 380 nm 激发下的量子效率只有 6%, 而对于 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{LnAlO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 绿色荧光粉^[65,66], 在深紫外激发下其测试的量子效率可达到 48%, 因此, 如何平衡能量传递效率和量子效率也需要深入研究。

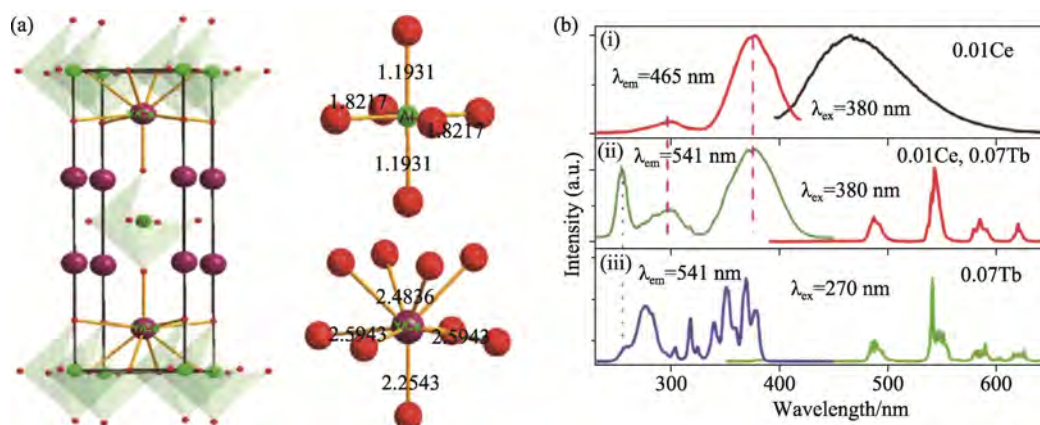


图 9 (a) CaYAlO_4 的晶体结构, (b) Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 单掺和共掺 CaYAlO_4 的激发光谱和发射光谱^[64]

Fig. 9 (a) Crystal structure of CaYAlO_4 , (b) PLE and PL spectra of Tb^{3+} and Ce^{3+} mono- and codoped CaYAlO_4 ^[64]

4 钙钛矿结构黄色荧光粉

钙钛矿结构黄色荧光粉中,一般以 Bi^{3+} 离子作为发光离子。井冈山大学的曹人平教授课题组利用固相法制备了钙钛矿结构的 $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 黄色荧光粉^[67],其激发光谱和发射光谱如图 10 所示,其激发波长有两类,分别是来自电子从基态 $^1\text{S}_0$ 跃迁至 MMCT 跃迁的 272 nm 以及跃迁至 Bi^{3+} 离子激发态 $^3\text{P}_1$ 的 320 nm,在两种激发波长的激发下,都能产生黄色发光,发光范围为 400-800 nm,峰值位于 555 nm,如图 10(a)所示,黄色发光被认为来源于 Bi^{3+} 离子的跃迁,从 Philippe Boutinaud 的分析结果来看^[31],MMCT 的能量确实高于 A 带跃迁的能量,因此这种推断是合理的,但是实际上必须注意的是,这两种能量是非常接近的,很难真正区分开来,随后该课题组又在双钙钛矿结构氧化物 Ca_2MgWO_6 中获得了 Bi^{3+} 离子的黄光发射^[68],且激发波长红移至 338 nm,发射波长位于 550 nm,如图 10(b)所示,量子效率达到了 42.5%,而且研究发现随着温度的升高,发光颜色逐渐蓝移,这是因为黄色发光来源于 $^3\text{P}_{1,0} \rightarrow ^1\text{S}_0$ 的跃迁,虽然 $^3\text{P}_1$ 能级高于 $^3\text{P}_0$ 能级,但是却非常接近,在低温时,发光主要来源于最低激发态 $^3\text{P}_0$ 的跃迁,而温度升高时, $^3\text{P}_1$ 能级的跃迁发光增强,因此产生蓝移,但是这种异价取代往往会造成一定缺陷,影响发光效率。

等价取代是荧光粉设计的常用原则,法国克莱蒙奥弗涅大学的 Philippe Boutinaud 课题组制备了 $\text{YNbTiO}_6:\text{Bi}^{3+}$ 黄色荧光粉^[31],研究表明, Bi^{3+} 离子的 A 带能量与 MMCT 的能量非常接近,难以区分,虽然其能发出较强的黄光发射,但是最佳激发波长位于 300 nm 以下。北京科技大学的夏志国教授课题组采用低温离子交换法制备了一系

列二维层状钙钛矿结构黄色荧光粉 $(\text{Na}, \text{K}, \text{Rb})\text{LaTa}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ ^[69],其结构如图 11(a)所示,在三种不同的钙钛矿结构中, Bi^{3+} 离子都为 12 配位,但是受到的晶体场强度却截然不同,因此光谱形状略有差异,如图 11(b)和(c)所示,值得注意的是,当 A 格位为 K^+ 离子时,其激发光谱离 400 nm 最近,为 325 nm,此时的量子效率也达到了 42.5%,作为一种潜力较大的紫外激发黄色荧光粉,仍然需要继续深入研究如何将激发光谱继续红移,并提高其热稳定。

5 钙钛矿结构红色荧光粉

钙钛矿结构红色荧光粉的研究非常具有吸引力,因此相关报道也较多,不仅因为红色荧光粉的稀缺性,更在于钙钛矿作为红色荧光粉基质的巨大潜力,这类研究主要集中在 Eu^{3+} 离子和 Mn^{4+} 离子等发光离子上。 Eu^{3+} 离子的电子层结构决定了其发光主要来源于 4f 组内的跃迁,当其位于反演对称中心的时,将以来源于磁偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的橙光发射为主,当其位于非反演对称中心时,将以来源于电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的红光发射为主。

如中国科学院大连化学物理研究所的张洪武课题组制备了一系列 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{ZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 钙钛矿结构红色荧光粉^[70],发现 BaZrO_3 为立方相,当 A 格位为 Ba^{2+} 离子时, Eu^{3+} 离子只能发橙光,而当 A 格位为 Sr 或 Ba 时,钙钛矿结构变成正交相,但是 CaZrO_3 中 Ca 格位对称性低于 SrZrO_3 中 Sr 格位,因此只有 $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 能产生红光发射,而且其最佳激发波长都位于深紫外区,即 300 nm 以下。由于钼酸盐钙钛矿的 $[\text{MoO}_6]$ 八面体基团自身在近紫外区具有较宽的激发带,并且能把吸收的激发能量传递给 Eu^{3+} 离子,因此钼酸盐的钙钛矿结构极受科研学者青睐。如 $\text{Ba}_2\text{CaMoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉^[71],

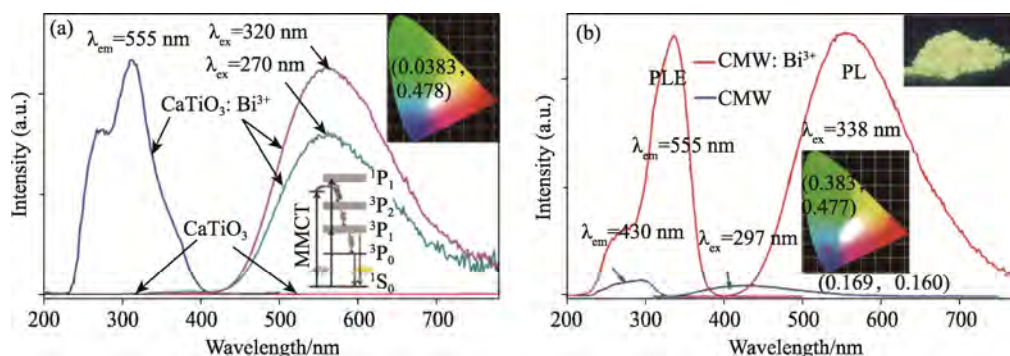


图 10 (a) $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$ ^[67], (b) $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6:\text{Bi}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱^[68]
Fig. 10 PLE and PL spectra of $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$ (a) ^[67] and $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6:\text{Bi}^{3+}$ (b) ^[68]

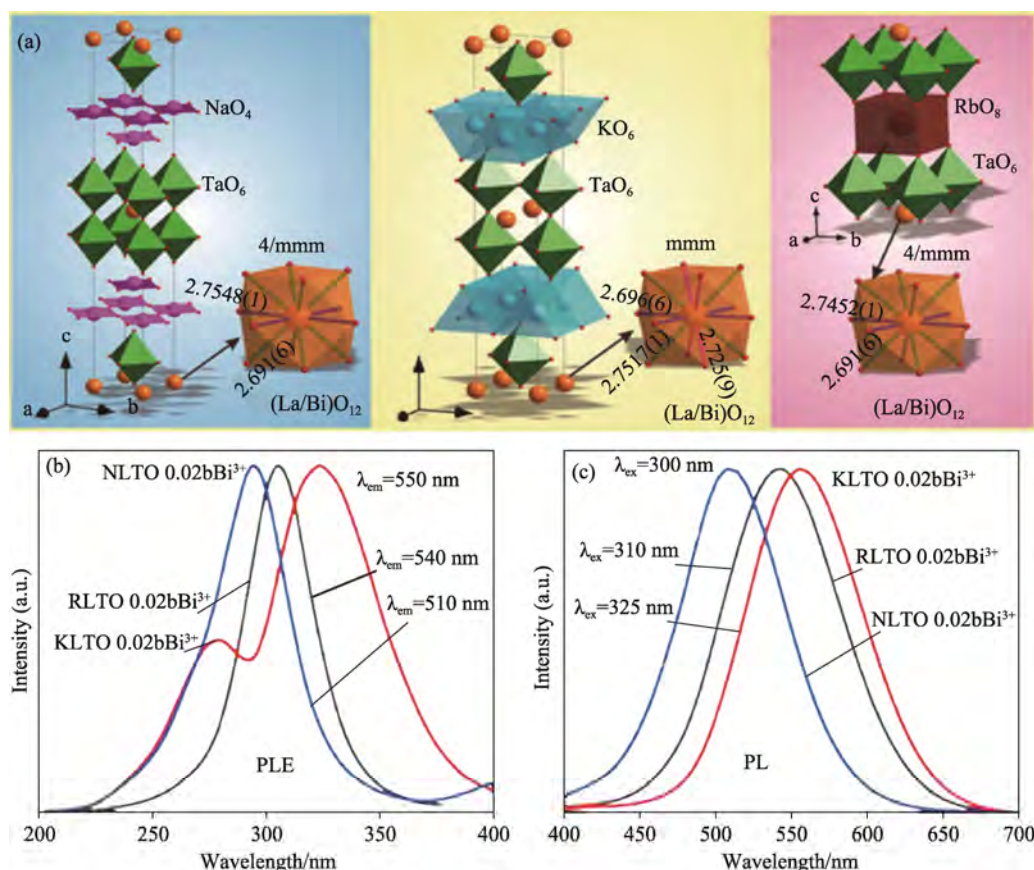


图 11 (Na, K, Rb)LaTa₂O₇ 的晶体结构(a), (Na, K, Rb)LaTa₂O₇:Bi³⁺ 的激发光谱(b)和发射光谱(c)^[69]
Fig. 11 (a) Crystal structure of (Na, K, Rb)LaTa₂O₇, PLE (b) and PL (c) spectra of (Na, K, Rb)LaTa₂O₇ ^[69]

吸收带覆盖 250-450 nm 的范围, 最强激发峰位于 380 nm 处, 与近紫外 LED 芯片能较好地匹配, 但是其最强发射峰为 595 nm, 来源于磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 显示橙光发射, 如图 12(a)和(b)所示; 将 Sr²⁺ 离子替换其中的 Ba²⁺ 离子^[72], 此时 Eu³⁺ 离子有两种掺杂位置, 分别是取代 Sr²⁺ 离子占据 A 格位或取代 Ca²⁺ 离子占据 B 格位, 两种占位方式导致发光性能截然不同, 如图 12(c)、(d)所示, 当 Eu³⁺ 离子占据 B 格位时, 依然是以较纯的橙光发射为主, 而当 Eu³⁺ 离子占据 A 格位时, 会产生一定强度的红光发射, 来源于电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, 但是依然没有达到纯红光发射的目的。继续减小 A 格位离子的半径, 将 Ca²⁺ 离子替换 Sr₂CaMoO₆ 中的 Sr²⁺ 离子则形成 Ca₃MoO₆:Eu³⁺ 红色荧光粉^[73], 其在宽带吸收峰范围内激发, 能产生较纯的红光发射, 说明当 A 格位离子半径较小时, 结构的对称性越低, Eu³⁺ 离子的电偶极跃迁概率越高, 从而能产生较纯的红光, 这与 (Ca, Sr, Ba)ZrO₃:Eu³⁺ 的情况非常相似, 即随着 A 格位离子半径的变化, 晶体从立方过渡到正交和单斜相, 结构扭曲程度增大, 从而使得红光强度逐渐增强, 且掺入一定的

W⁶⁺ 离子能够增强宽带激发峰的吸收强度, 但与此同时也会让宽带激发峰产生蓝移, 另外, W⁶⁺ 离子的存在会产生较强的 Eu³⁺ 离子本征吸收, 而 Mo⁶⁺ 离子则会抑制 Eu³⁺ 离子本征吸收, 这可能是因为 [MoO₆] 八面体之间存在较强的相互作用。

从以上分析不难看出, 虽然在一系列 A^{II}B^{II}(W/Mo)O₆:Eu³⁺ 类钼酸盐钙钛矿结构红色荧光粉获得了宽带激发和窄带发射的发光性能, 但是在该类基质中, 基本都是异价取代, 掺杂浓度较低, 另外, Eu³⁺ 离子的红光发射为理论禁阻跃迁, 必须增大浓度才能获得相当的红光亮度。为此, 科研学者对其组成进行改进, 将 A 格位的离子用不同离子掺入, 获得了系列 A^IA^{III}B^{II}(W/Mo)O₆:Eu³⁺ 新型钙钛矿荧光粉, 但是, 在这一系列钙钛矿结构中, 一般 Mo⁶⁺ 离子难以掺入, 最稳定的组成是 A^IA^{III}MgWO₆。如重庆邮电大学的李丽课题组所制备的 LiLaMgWO₆:Eu³⁺^[74], 该荧光粉最佳掺杂浓度为 30%, 此时直接激发 Eu³⁺ 离子 (393 nm) 的量子效率可达 87%, 而 [WO₆] 八面体虽然也具有较弱的吸收, 但是位于 350 nm 以下, 为此, 将 Mo⁶⁺ 离子掺入 W⁶⁺ 离子位置, 得到

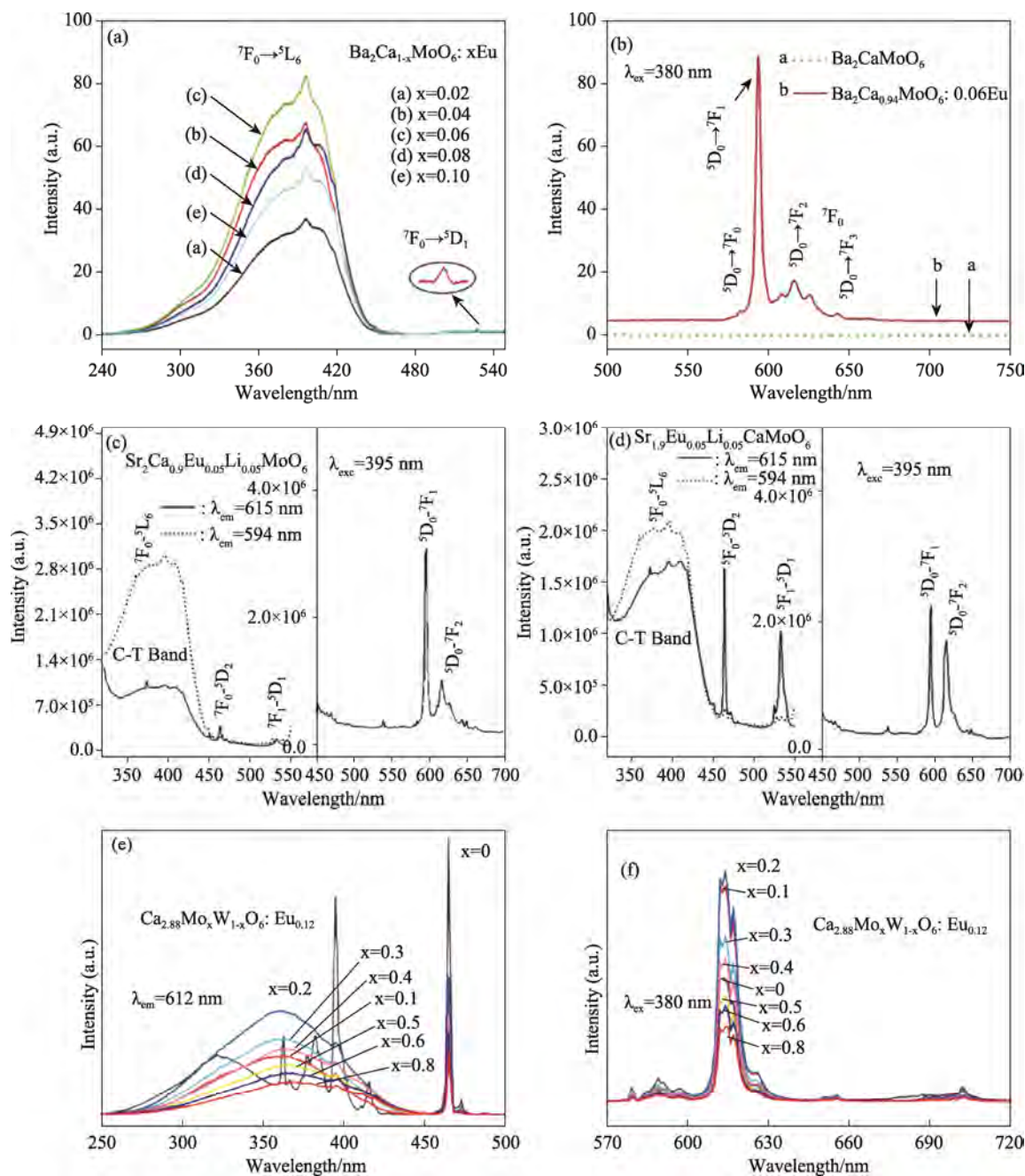


图 12 $\text{Ba}_2\text{CaMoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ (a)(b), $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ (c)(d) 和 $\text{Ca}_3\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ (e)(f) 的激发和发射光谱
Fig. 12 PLE and PL spectra of different phosphors: (a, b) $\text{Ba}_2\text{CaMoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ [71], (c, d) $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ [72] and (e, f) $\text{Ca}_3\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ [73]

$\text{LiLaMg(W, Mo)O}_6:\text{Eu}^{3+}$ [75]。研究发现, 当掺杂少量的 Eu^{3+} 离子时(10%), Mo^{6+} 离子掺入 5%, 就出现了明显的杂相, 而且在一定程度上会抑制 Eu^{3+} 离子的本征吸收, 原因在于在该类钙钛矿中 A 格位呈现层状排列, 本身这种层状排列会导致化学键强的不均匀, 对于钙钛矿结构来说是不稳定的, 但是正好可以被 B 格位中 W^{6+} 离子的二阶姜泰勒效应所弥补, 而 Mo^{6+} 离子虽然与 W^{6+} 离子半径相似, 价态相等, 但是其二阶姜泰勒效应是 W^{6+}

离子的两倍以上, 因此, Mo^{6+} 离子取代 W^{6+} 离子之后, 虽然可以抵消 A 格位层状排列带来的不稳定因素, 但还是会形成多余的应力无法消除。为此, 南京工业大学的张其土教授课题组利用复杂的柠檬酸-EDTA 络合法成功将高浓度的 Mo^{6+} 离子掺入到 NaGdMgWO_6 晶格中获得了 $\text{NaGd}_{0.9}\text{MgW}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6:10\%\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉 [76], 但是当 Eu^{3+} 离子掺杂量提高至 30% 时, Mo^{6+} 只要引入 5-10% 就会出现明显的杂相 [77], 因此, 仅仅从制备

方法上依然很难解决该难题。

值得注意的是, Eu^{3+} 离子自身在 395 nm 处也有着相当的激发强度, 来源于 ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$ 的电子跃迁, 只是由于其激发带较窄, 因此不能完全吸收 LED 芯片的发射光, 但是可以通过提高掺杂浓度来增加 Eu^{3+} 离子的吸收位点, 从而在整体上提高荧光粉的吸收强度^[78]。另外还可以通过调控 Eu^{3+} 离子的配位环境, 降低其对称性, 提高键强, 从而提高 4f 组内跃迁吸收的概率, 也能提高量子效率, 弥补吸收效率的不足。图 2 是部分已报道的 Eu^{3+} -激活钙钛矿结构红色荧光粉的发光性质, 从表中可以看出, 直接激发 $f-f$ 跃迁的发光效率和热稳定性都较好, 而且在一定程度上, A 格位中的离子

半径越小, Eu^{3+} 离子发光强度越高, 这可能是由于 A 格位半径越小, 结构对称性越低, 使得 $f-f$ 跃迁概率越高^[79]。

Mn^{4+} 离子属于 d^5 类过渡金属, 由于 d 层电子裸露在外层, 受到晶体场影响较大, 可以实现宽带吸收, 窄带发射。其中, Mn^{4+} 激活氟化物红色荧光粉 $\text{A}^1_2\text{B}^{\text{II}}\text{F}_6$ 就由于发光效率高, 与蓝光 LED 能够较好地匹配成为研究热点并成功商业化^[103], 但是其环保制备、热稳定性以及化学稳定性依然是人们需要攻克的方向。因此, Mn^{4+} 离子激活氧化物作为有潜力的替代物也引起了科学家的兴趣, 特别是在钙钛矿中, 其 B 格位可以为 Mn^{4+} 离子提供稳定的八面体配位环境。

表 2 Eu^{3+} -激活钙钛矿结构红色荧光粉激发 $f-f$ 跃迁的发光性能
Tab. 2 Luminescence properties of the Eu^{3+} -activated perovskite red phosphor through exciting $f-f$ transition

Phosphor	Concentration (mol)	Thermal stability	QE	CIE	Ref.
$\text{La}_2\text{LiSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$	20%	-	70.0%	-	[80]
$\text{La}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Eu}^{3+}$	40%	-	-	(0.6600, 0.3400)	[81]
$\text{Ca}_2\text{LaSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$	50%	83.0% @ 150 °C	81.0%	-	[82]
$\text{Ca}_2\text{LuSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$	30%	69.0% @ 150 °C	82.0%	(0.6610, 0.3390)	[83]
$\text{Ca}_2\text{LaTaO}_6:\text{Eu}^{3+}$	40%	54.0% @ 150 °C	-	(0.6650, 0.3340)	[84]
$\text{Ca}_2\text{YSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$	70%	81.6% @ 150 °C	92.1% (465 nm)	-	[85]
$\text{Ca}_2\text{GdSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$	50%	73.0% @ 150 °C	73.0%	(0.6629, 0.3367)	[86]
$\text{Ca}_2\text{InSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$	80%	113.0% @ 150 °C	82.0%	(0.6560, 0.3380)	[87]
$\text{Ca}_2\text{LuSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$	30%	69.0% @ 150 °C	82.0%	(0.6610, 0.3390)	[87]
$\text{Ca}_2\text{LuNbO}_6:\text{Eu}^{3+}$	40%	65.0% @ 150 °C	66.0%	-	[88]
$\text{Ca}_2\text{LuTaO}_6:\text{Eu}^{3+}$	40%	78.0% @ 150 °C	74.0%	(0.6675, 0.3322)	[89]
$\text{Ca}_2\text{YTao}_6:\text{Eu}^{3+}$	50%	61.0% @ 150 °C	-	(0.6678, 0.3319)	[90]
$\text{Ca}_2\text{GdTao}_6:\text{Eu}^{3+}$	40%	78.0% @ 150 °C	82.0%	(0.6676, 0.3321)	[91]
$\text{LiLaMgWO}_6:\text{Eu}^{3+}$	30%	~60.0% @ 150 °C	87.0%	(0.6660, 0.3337)	[74]
$\text{NaLaMgWO}_6:\text{Eu}^{3+}$	40-50%	-	-	-	[92, 93]
$\text{NaYMgWO}_6:\text{Eu}^{3+}$	30%	-	-	-	[93]
$\text{NaGdMgWO}_6:\text{Eu}^{3+}$	40-50%	-	39.3%	-	[93, 94]
$\text{KLaMgWO}_6:\text{Eu}^{3+}$	>26%	-	-	(0.6474, 0.3360)	[95]
$\text{CaLaMgSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$	50%	84.7% @ 200 °C	-	(0.6590, 0.3410)	[96]
$\text{BaLaMgSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$	70%	-	-	(0.6580, 0.3418)	[97]
$\text{BaLaMgNbO}_6:\text{Eu}^{3+}$	50%	22.7% @ 200 °C	-	(0.6700, 0.3300)	[98]
$\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$	20%	60.0% @ 150 °C	46.1%	-	[99]
$\text{Ba}_2\text{La}_2\text{ZnW}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$	40%	~87% @ 150 °C (Integral)	57.0%	-	[100]
$\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$	10%	~70% @ 150 °C (Integral)	41.0%	-	[101]
$\text{La}_3\text{Ti}_2\text{TaO}_{11}:\text{Eu}^{3+}$	10%	-	37.5%	-	[102]

香港城市大学的 Tanner 课题组通过简单的固相法成功将 Mn^{4+} 离子掺入到立方相 $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$ 基质中^[104], 探测到了 Mn^{4+} 离子的发光, 研究发现, 异价取代更容易导致 Mn^{4+} 离子所在八面体的扭曲, 从而导致明显的发光峰劈裂效应。韩国仁荷大学的 Yun Suk Huh 课题组对 $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉进行了更加系统的研究^[105], 研究结果显示, 其最佳激发波长位于 250-450 nm 之间, 峰值在 351 nm 左右, 发射波长位于 630-750 nm 之间, 源于 ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ 跃迁, 最佳掺杂浓度为 0.25mol%, 但是该类荧光粉的激发波长难以与近紫外 LED 匹配。

广西大学的周立亚教授课题组尝试用 Y 替换 La 制备 $\text{Ba}_2\text{YNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉^[106], 但是其最佳的激发波长变化不大, 依然在 350 nm 左右, 且量子效率只有 29.2%; 紧接着他们改用 Gd 替换 La 获得 $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉^[107], 其最佳掺杂浓度变为 0.5mol%, 最强激发带的峰值红移至 360 nm 左右, 接近于商业近紫外 LED 芯片的发光范围, 荧光粉的发光范围在 630-750 nm 之间, 峰值位于 676 nm; 井冈山大学的曹人平教授课题组将 Sb 替换其中的 Nb, 合成了 $\text{Ba}_2\text{LaSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉^[108], 其最佳掺杂浓度为 0.20mol%, 该荧光粉将最佳激发带的峰值进一步红移至 380 nm, 与近紫外 LED 芯片更加匹配, 发射波长位于 625-740 nm 之间, 变化不大, 但是其量子效率只有 33.5%。

河北科技师范学院的张志伟课题组在此基础上尝试用 Sr 替换其中的 Ba 制备出 $\text{Sr}_2\text{LaSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉^[109], 其量子效率提高至 35.2%, 并采用 Al^{3+} 离子阻隔 Mn^{4+} - Mn^{4+} 离子对之间的能量传递, 量子效率提高至 38.1%; 随后该课题组改用 Ca 替换其中的 Ba 制备出 $\text{Ca}_2\text{LaSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉^[110], 将量子效率进一步提高到了 52.2%, 但是其最佳激发带的峰值蓝移至 300 nm 左右, 而且热稳定性不佳, 在 150 °C 只剩下 17.1% 的发光强度, 可以看出在 $\text{A}^{\text{II}}_2\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{V}}\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ 系列红色荧光粉中, A 的离子半径越小, 量子效率越高, 但是最佳激发光谱离 400 nm 越远。除此之外, $\text{A}^{\text{II}}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{VI}}\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ 系列钙钛矿红色荧光粉也被开发出来, 如曹人平教授课题组制备的 $\text{Sr}_2\text{ZnWO}_6:\text{Mn}^{4+}$ ^[111], 但是该荧光粉的最强激发峰位于 325 nm 处, 紧接着将 Mo 替换其中的 W 制备了 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Mn}^{4+}$ ^[112], 该荧光粉有两段较强的吸收峰, 分别位于 430 nm 和 520 nm, 适合近紫外 LED 芯片, 发光范围在 650-750 nm 之间。

韩国釜庆大学的 Hyo Jin Seo 课题组制备了 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{CaWO}_6:\text{Mn}^{4+}$ 系列红色荧光粉^[113], 研究结果显示, 随着 A 格位离子半径的增大, 热稳定性逐渐增强, 而且激发光谱逐渐红移。荧光粉除了关注热稳定性, 也会同时关注量子效率, 通过掺入杂质离子可以大幅度地提高该类 Mn^{4+} 激活钙钛矿结构荧光粉的量子效率^[114, 115], 其中最为显著的为重庆文理学院的韩涛教授课题组的工作, 即在 $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ 引入 Bi^{3+} 离子^[116], 实现了高效发光, 其量子效率高达 89.3%, 这是目前报道的 Mn^{4+} 激活钙钛矿结构荧光粉中最大的量子效率, 更难能可贵的是其在缺陷陷阱的辅助下没有热猝灭效应, 但是其光谱形状如图 13 所示, 其最佳激发光谱依然在 350 nm 以下。因此, Mn^{4+} 激活钙钛矿结构荧光粉与 LED 芯片的匹配问题必须加大科研投入进行深入研究。另外, 可以看出, Mn^{4+} 激活氧化物荧光粉的发光光谱一般都位于 750 nm 左右, 而理想的红光范围是 600-650 nm, 这是因为氧化物内的共价性强于氟化物, 其发光光谱一般处在深红光区域, 即超过 650 nm, 且强度弱于氟化物, 另外在蓝光区的吸收也较低^[117-119]。因此, 如何调控钙钛矿结构中的键性, 从而调整发射光谱位置, 也是一项艰巨的挑战。

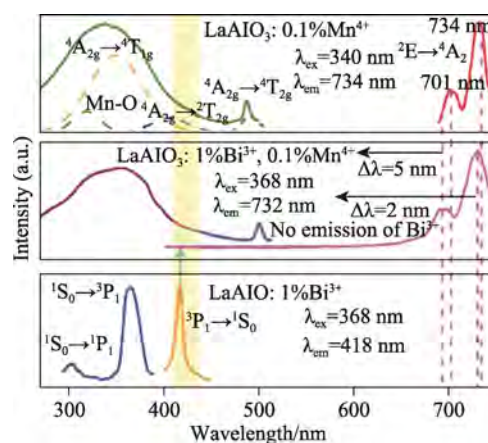


图 13 $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+}$, $\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ 的激发光谱和发射光谱^[116]
Fig. 13 PLE and PL spectra of $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+}$, $\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$ and $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ ^[116]

6 结 语

综上所述, 在白光 LED 中, 钙钛矿结构氧化物荧光粉具有巨大应用潜力, 首先, 其发光范围广泛, 包含从蓝光到红光的所有可见光范围; 其

次, 其设计性强, 钙钛矿结构存在一系列衍生结构, 如层状结构, 甚至是空位型结构, 为荧光粉发光性能的提高提供了较大的结构调控空间; 最后, 其结构稳定, 晶格中的 A、B 格位能够容纳不同尺寸, 不同价态的离子而不引起结构崩塌, 因此能够为发光离子的掺杂提供稳定的宿主。

尽管钙钛矿结构氧化物荧光粉获得了快速发展, 但是在实际应用过程中依然遭遇较大的挑战, 如荧光粉与 LED 芯片的匹配问题, 量子效率较低, 热稳定性不佳, 因此, 笔者认为应该从以下三方面进行深入研究以提高其应用价值: (1) 开发更多的钙钛矿结构设计策略, 已获得更多的调控手段去提高荧光粉的发光性能; (2) 深入研究发光离子在钙钛矿中的配位环境的特点, 有针对性地通过组分设计、缺陷设计或能带修饰等方法改善发光性能; (3) 对于纯钙钛矿结构氧化物, O^{2-} 离子自身的特点往往会带来一定的局限性, 从而无法获得理想的光谱形状, 如 Mn^{4+} 离子发光, 可以尝试掺杂其它阴离子, 如 F 或 N 等来获得理想的发光性能。

参考文献:

- [1] PIMPUTKAR S, SPECK J S, DENBAARS S P, et al. Prospects for LED lighting [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(4): 180-182.
- [2] LI GH, YANG N, ZHANG J, et al. The non-concentration-quenching phosphor $Ca_3Eu_2B_4O_{12}$ for WLED application [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(6): 3894-3904.
- [3] ZHANG Q, WANG X, WANG Y. A novel germanate based red-emitting phosphor with high efficiency, high color purity and thermal stability for white light-emitting diodes and field emission displays [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(4): 1034-1045.
- [4] XIA M, WU X, ZHONG Y, et al. A novel $Na_3La(PO_4)_2/LaPO_4:Eu$ blue-red dual-emitting phosphor with high thermal stability for plant growth lighting [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(8): 2385-2393.
- [5] HSU WT, WU WH, LU CH. Synthesis and luminescent properties of nano-sized $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ phosphors [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2003, 104(1): 40-44.
- [6] ZHAO Y, YIN L, TEN KATE O M, et al. Enhanced thermal degradation stability of the $Sr_2Si_3N_8:Eu^{2+}$ phosphor by ultra-thin Al_2O_3 coating through the atomic layer deposition technique in a fluidized bed reactor [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(19): 5772-5781.
- [7] SONG E H, WANG J Q, YE S, et al. Room-temperature synthesis and warm-white LED applications of Mn^{4+} ion doped fluoroaluminate red phosphor $Na_3AlF_6:Mn^{4+}$ [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(13): 2480-2487.
- [8] DING J, WU Q, LI Y, et al. $\alpha-M_3B_2N_4$ ($M = Ca, Sr$): Eu^{3+} : A nitride-based red phosphor with a sharp emission line and broad excitation band used for WLED [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(18): 10102-10111.
- [9] ZHAO M, LIAO H, MOLOKKEEV M S, et al. Emerging ultra-narrow-band cyan-emitting phosphor for white LEDs with enhanced color rendition [J]. *Light: Science & Applications*, 2019, 8(1): 1-9.
- [10] LIANG J, DEVAKUMAR B, SUN L, et al. Full-visible-spectrum lighting enabled by an excellent cyan-emitting garnet phosphor [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(14): 4934-4943.
- [11] KELLER K, R SLER S, SCHLOTHAUER T, et al. Shock synthesis of $Sr_2Si_3N_8:Eu^{2+}$ phosphor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784(1): 1270-1275.
- [12] UHEDA K, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, et al. Luminescence properties of a red phosphor, $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$, for white light-emitting diodes [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(4): H22-H25.
- [13] WATANABE H, YAMANE H, KIJIMA N. Crystal structure and luminescence of $Sr_{0.99}Eu_{0.01}AlSiN_3$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(8): 1848-1852.
- [14] KIM M, PARK W B, LEE JW, et al. $Rb_3SiF_7:Mn^{4+}$ and $Rb_2CsSiF_7:Mn^{4+}$ red-emitting phosphors with a faster decay rate [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(19): 6936-6944.
- [15] VERSTRAETE R, SIJBOM H F, JOOS J J, et al. Red Mn^{4+} -Doped Fluoride Phosphors: Why Purity Matters [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(22): 18845-18856.
- [16] SUN L, DEVAKUMAR B, LIANG J, et al. A broadband cyan-emitting $Ca_2LuZr_2(AlO_4)_3:Ce^{3+}$ garnet phosphor for near-ultraviolet-pumped warm-white light-emitting diodes with an improved color rendering index [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(3): 1095-1103.
- [17] UEDA T, NAKANISHI-UEDA T, YASUHARA H, et al. Eye damage control by reduced blue illumination [J]. *Experimental Eye Research*, 2009, 89(6): 863-868.
- [18] CHENG Z, LIN J. Layered organic-inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering [J]. *CrystEngComm*, 2010, 12(10): 2646-2662.

- [19] GAO W, ZHU Y, WANG Y, et al. A review of flexible perovskite oxide ferroelectric films and their application [J]. *Journal of Materiomics*, 2020, 6(1): 1-16.
- [20] THONG HC, ZHAO C, ZHU ZX, et al. The impact of chemical heterogeneity in lead-free (K, Na)NbO₃ piezoelectric perovskite: Ferroelectric phase coexistence [J]. *Acta Materialia*, 2019, 166(1): 551-559.
- [21] DU X, AI H, CHEN M, et al. PLD-fabricated perovskite oxide nanofilm as efficient electrocatalyst with highly enhanced water oxidation performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272(1): 119046.
- [22] BAYART A, BLACH JF, HUV M, et al. Optical properties of Ln₂Ti₂O₇ (with Ln = La to Lu) thin films grown on (110)-SrTiO₃ substrates by pulsed laser deposition [J]. *Optical Materials*, 2019, 92(1): 303-310.
- [23] MUTHUKUTTY B, KARTHIK R, CHEN SM, et al. Designing novel perovskite-type strontium stannate (SrSnO₃) and its potential as an electrode material for the enhanced sensing of anti-inflammatory drug mesalamine in biological samples [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(31): 12264-12274.
- [24] WANG H, ZHOU M, CHOUDHURY P, et al. Perovskite oxides as bifunctional oxygen electrocatalysts for oxygen evolution/reduction reactions – a mini review [J]. *Applied Materials Today*, 2019, 16(1): 56-71.
- [25] YOUNG J, RONDINELLI J M. Atomic scale design of polar perovskite oxides without second-order Jahn–Teller ions [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(22): 4545-4550.
- [26] MILLER V L, TIDROW S C. Perovskites: Temperature and coordination dependent ionic radii [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2013, 148(1): 1-16.
- [27] TRAVIS W, GLOVER E N K, BRONSTEIN H, et al. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system [J]. *Chemical Science*, 2016, 7(7): 4548-4556.
- [28] WANG X, WANG J, LI X, et al. Novel bismuth activated blue-emitting phosphor Ba₂Y₃B₅O₁₇:Bi³⁺ with strong NUV excitation for WLEDs [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(36): 11227-11233.
- [29] SRIVASTAVA A M, COMANZO H A, BRIK M G. The nature of Bi³⁺ luminescence in the double perovskite, La₂LiSbO₆ [J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 192(1): 620-625.
- [30] BACK M, UEDA J, XU J, et al. Uncovering the origin of the emitting states in Bi³⁺-activated CaMO₃ (M = Zr, Sn, Ti) perovskites: metal-to-metal charge transfer versus s–p transitions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(23): 14677-14688.
- [31] BOUTINAUD P, BRIK M G. The optical properties of Bi³⁺ and Sb³⁺ in YNbTiO₆ analysed by means of DOS and semi-empirical calculations [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(6): 2086-2093.
- [32] JI C, HUANG Z, WEN J, et al. Blue-emitting Bi-doped double perovskite Gd₂ZnTiO₆ phosphor with near-ultraviolet excitation for warm white light-emitting diodes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 788(1): 1127-1136.
- [33] XIE T, ZHANG L, GUO Y, et al. Tuning of Bi³⁺-related excitation and emission positions through crystal field modulation in the perovskite-structured La₂(Zn_x, Mg_{1-x})TiO₆ (0 ≤ x ≤ 1):Bi³⁺ solid solution for white LEDs [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(3): 3502-3509.
- [34] LUO W, JIANG Z, CHEN M, et al. Blue luminescence of Bi³⁺ in the double perovskite CaLaMgTaO₆ matrix for n-UV pumped white light-emitting diodes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 814(1): 152354.
- [35] TANG X, JIN D, ZHAO J, et al. Color tuning of Bi³⁺-doped double-perovskite Ba₂(Gd_{1-x}, Lu_x)NbO₆ (0 ≤ x ≤ 0.6) solid solution compounds via crystal field modulation for white LEDs [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(43): 25500-25508.
- [36] WATRAS A, PAZIK R, DEREN P J. Optical properties of Ce³⁺ doped ABO₃ perovskites (A=La, Gd, Y and B=Al, Ga, Sc) [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 133(1): 35-38.
- [37] R TOT H, BESSI RE A, KAHN-HARARI A, et al. Synthesis and optical characterization of SrHfO₃:Ce and SrZrO₃:Ce nanoparticles [J]. *Optical Materials*, 2008, 30(7): 1109-1114.
- [38] EVANGELINE B, AZEEM P A, PRASADA RAO R, et al. Structural and luminescent features of cerium doped CaZrO₃ blue nanophosphors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 705(1): 618-623.
- [39] LEE S, LIM J, LEE Y S. Violet-blue emission property of the cerium-ion doped CaHfO₃: Doping and temperature dependence [J]. *Luminescence*, 2018, 33(7): 1257-1261.
- [40] CAO R, ZHANG J, WANG W, et al. Synthesis and luminescence properties of CaSnO₃:Bi³⁺ blue phosphor and the emission improvement by Li⁺ ion [J]. *Luminescence*, 2017, 32(6): 908-912.
- [41] HU R, ZHANG Y, ZHAO Y, et al. UV-Vis-NIR broadband-photostimulated luminescence of LiTaO₃:Bi³⁺ long-persistent phosphor and the optical storage properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392(1): 124807.
- [42] WANG X, BAI H, MENG Y, et al. Synthesis and optical properties of Bi³⁺ doped NaTaO₃ nano-size photocatalysts [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(3): 1788-1793.

- [43] JAFFE P M. Photoluminescence of Eu(II) Activated EuAlO_3 [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1970, 117(7): 918.
- [44] RAKOV N, MACIEL G S. Photoluminescence analysis of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders doped with Eu^{3+} and Eu^{2+} ions [J]. *Journal of Luminescence*, 2007, 127(2): 703-706.
- [45] HIRATA G A, RAMOS F E, MCKITTRICK J. Development of luminescent materials with strong UV-blue absorption [J]. *Optical Materials*, 2005, 27(7): 1301-1304.
- [46] RODR GUEZ-GARC A C E, PEREA-L PEZ N, HIRATA G A. Near UV-blue excitable green-emitting nanocrystalline oxide [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2011, 2011(1): 790517.
- [47] GARC A C R, DIAZ-TORRES L A, OLIVA J, et al. Green $\text{EuAlO}_3\text{:Eu}^{2+}$ nanophosphor for applications in WLEDs [J]. *Optical Materials*, 2014, 37(1): 520-524.
- [48] ROH HS, CHO IS, AN JS, et al. Enhanced photoluminescence property of Dy^{3+} co-doped $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ green phosphors [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(1): 443-447.
- [49] SUN F, ZHAO J. Blue-green $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors synthesized via combustion synthesis method assisted by microwave irradiation [J]. *Journal of Rare Earths*, 2011, 29(4): 326-329.
- [50] HARIYANI S, BRGOCH J. Local structure distortion induced broad band emission in the all-inorganic $\text{BaScO}_2\text{F:Eu}^{2+}$ perovskite [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(15): 6640-6649.
- [51] WANG Y, GAO H. Vacuum ultraviolet optical properties of $(\text{Gd}, \text{Y})\text{AlO}_3\text{:Tb}^{3+}$ [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(4): H19.
- [52] DEREN P J, WEGLAROWICZ M A, MAZUR P, et al. Spectroscopic properties of LaAlO_3 nanocrystals doped with Tb^{3+} ions [J]. *Journal of Luminescence*, 2007, 122-123(1): 780-783.
- [53] SZTOLBERG D, BRZOSTOWSKI B, DEREN P J. Spectroscopic properties of LaAlO_3 single-crystal doped with Tb^{3+} ions [J]. *Optical Materials*, 2018, 78(1): 292-294.
- [54] DHAHRI A, HORCHANI-NAIFER K, BENEDETTI A, et al. Combustion synthesis and photoluminescence of Tb^{3+} doped LaAlO_3 nanophosphors [J]. *Optical Materials*, 2013, 35(6): 1184-1188.
- [55] YOON S J, DHOBLE S J, PARK K. Synthesis and photoluminescence properties of $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3\text{:xTb}^{3+}$ green phosphors for white LEDs [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(3): 4345-4350.
- [56] LIU X, YAN L, LIN J. Synthesis and luminescent properties of $\text{LaAlO}_3\text{:RE}^{3+}$ (RE = Tm, Tb) nanocrystalline phosphors via a sol-gel process [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(19): 8478-8483.
- [57] SOHN KS, CHOI Y G, CHOI Y Y, et al. Energy transfer between Tb^{3+} ions in YAlO_3 host [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(9): 3552.
- [58] UEDA K, AOKI T, SHIMIZU Y, et al. Luminescence and location of Gd^{3+} or Tb^{3+} ions in perovskite-type LaScO_3 [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(15): 8718-8721.
- [59] UEDA K, TANAKA S, YOSHINO T, et al. Site-selective doping and site-sensitive photoluminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} in perovskite-type LaLuO_3 [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(16): 10890-10897.
- [60] UEDA K, TANAKA S, YAMAMOTO R, et al. Site dependence of Tb^{3+} luminescence in double perovskite-type alkaline earth lanthanum tantalates [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(1): 854-860.
- [61] SUN L, DEVAKUMAR B, LIANG J, et al. Highly efficient $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ energy transfer induced bright narrowband green emissions from garnet-type $\text{Ca}_2\text{YZr}_2(\text{AlO}_4)_3\text{:Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors for white LEDs with high color rendering index [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(34): 10471-10480.
- [62] LEE J, LIM J, LIM H, et al. Emission property and energy transfer in Ce^{3+} and Tb^{3+} co-doped CaHfO_3 phosphor [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 211(1): 382-387.
- [63] GORBENKO V, ZORENKO T, PAPROCKI K, et al. Epitaxial growth of single-crystalline-film scintillators based on Tb^{3+} -doped and $\text{Tb}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$ -codoped $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ (x = 0-1) mixed perovskites [J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(9): 1433-1441.
- [64] ZHOU L, HONG J, LI X, et al. Bright green emitting $\text{CaYAlO}_4\text{:Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ phosphor: energy transfer and 3D-printing artwork [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020: 2000523.
- [65] HUANG X, HE C, WEN X, et al. Preparation, structure, luminescence properties of terbium doped perovskite-like structure green-emitting phosphors $\text{SrLaAlO}_4\text{:Tb}^{3+}$ [J]. *Optical Materials*, 2019, 95(1): 109191.
- [66] DEVI S, KHATKAR A, TAXAK V B, et al. Influence of Tb^{3+} doping on the structural and down-conversion luminescence behaviour of SrLaAlO_4 nanophosphor [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 221(1): 117064.
- [67] CAO R, FU T, XU H, et al. Synthesis and luminescence enhancement of $\text{CaTiO}_3\text{:Bi}^{3+}$ yellow phosphor by codoping $\text{Al}^{3+}/\text{B}^{3+}$ ions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 674(1): 51-55.
- [68] CAO R, QUAN G, SHI Z, et al. A double perovskite $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6\text{:Bi}^{3+}$ yellow-emitting phosphor: Synthesis and luminescence properties [J]. *Journal of*

- Luminescence, 2017, 181(1): 332-336.
- [69] ZHOU G, JIANG X, ZHAO J, et al. Two-dimensional-layered perovskite $\text{ALaTa}_2\text{O}_7\text{:Bi}^{3+}$ ($A = \text{K}$ and Na) phosphors with versatile structures and tunable photoluminescence [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(29): 24648-24655.
- [70] ZHANG H, FU X, NIU S, et al. Synthesis and photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped AZrO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) perovskite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 459(1): 103-106.
- [71] LI Y, LIU X. Energy transfer and luminescence properties of $\text{Ba}_2\text{CaMoO}_6\text{:Eu}^{3+}$ phosphors prepared by sol-gel method [J]. *Optical Materials*, 2015, 42(1): 303-308.
- [72] SIVAKUMAR V, VARADARAJU U V. A promising orange-red phosphor under near uv excitation [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(6): H35.
- [73] WANG C, YE S, LI Y, et al. The impact of local structure variation on thermal quenching of luminescence in $\text{Ca}_3\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6\text{:Eu}^{3+}$ solid solution phosphors [J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(12): 123105.
- [74] LI L, CHANG W, CHEN W, et al. Double perovskite $\text{LiLaMgWO}_6\text{:Eu}^{3+}$ novel red-emitting phosphors for solid state lighting: synthesis, structure and photoluminescent properties [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(2): 2720-2729.
- [75] LI L, CHANG W, HE J, et al. Molybdenum substitution simultaneously induced band structure modulation and luminescence enhancement in $\text{LiLaMg(W, Mo)O}_6\text{:Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor for near ultraviolet excited white light diodes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 763(1): 278-288.
- [76] ZHANG L, LU Z, HAN P, et al. Synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} -activated double perovskite NaGdMg(W, Mo)O_6 a potential red phosphor for solid state lighting [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2012, 1(1): 54-57.
- [77] LIANG Y, NOH H M, RAN W, et al. The design and synthesis of new double perovskite $(\text{Na, Li})\text{YMg(W, Mo)O}_6\text{:Eu}^{3+}$ red phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 716(1): 56-64.
- [78] GRIGORJEVAITE J, KATELNIKOVAS A. Luminescence and luminescence quenching of $\text{K}_2\text{Bi(PO}_4\text{)(MoO}_4\text{):Eu}^{3+}$ phosphors with efficiencies close to unity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(46): 31772-31782.
- [79] RAN W, NOH H M, CHOI B C, et al. Eu^{3+} doped $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})\text{LaMgWO}_6$ red emission phosphors: An example to rational design with theoretical and experimental investigation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 785(1): 651-659.
- [80] GU D, DU K, QIN L, et al. Eu^{3+} -activated perovskite $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$: Efficient photoluminescence and initial rise time on decay curve for potential thermometry [J]. *Materials Letters*, 2016, 177(1): 64-67.
- [81] FU A, GUAN A, GAO F, et al. A novel double perovskite $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6\text{:Eu}^{3+}$ red phosphor for solid-state lighting: Synthesis and optimum luminescence [J]. *Optics & Laser Technology*, 2017, 96(1): 43-49.
- [82] ZHONG J S, GAO H B, YUAN Y J, et al. Eu^{3+} -doped double perovskite-based phosphor-in-glass color converter for high-power warm w-LEDs [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 2303-2310.
- [83] LIANG J, DEVAKUMAR B, SUN L, et al. Synthesis and photoluminescence properties of a novel high-efficiency red-emitting $\text{Ca}_2\text{LuSbO}_6\text{:Eu}^{3+}$ phosphor for WLEDs [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 214(1): 116605.
- [84] ZHANG Z, SUN L, DEVAKUMAR B, et al. Synthesis and photoluminescence properties of a new blue-light-excitable red phosphor $\text{Ca}_2\text{LaTaO}_6\text{:Eu}^{3+}$ for white LEDs [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 222(1): 117173.
- [85] LIU M, SHEN B, WANG K, et al. Highly efficient red-emitting $\text{Ca}_2\text{YSbO}_6\text{:Eu}^{3+}$ double perovskite phosphors for warm WLEDs [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(36): 20742-20748.
- [86] ZHANG Z, SUN L, DEVAKUMAR B, et al. Novel highly luminescent double-perovskite $\text{Ca}_2\text{GdSbO}_6\text{:Eu}^{3+}$ red phosphors with high color purity for white LEDs: Synthesis, crystal structure, and photoluminescence properties [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 221(1): 117105.
- [87] GENG X, XIE Y, MA Y, et al. Abnormal thermal quenching and application for w-LEDs: Double perovskite $\text{Ca}_2\text{InSbO}_6\text{:Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 847(1): 156249.
- [88] HUANG X, SUN Q, DEVAKUMAR B. Preparation, crystal structure, and photoluminescence properties of high-brightness red-emitting $\text{Ca}_2\text{LuNbO}_6\text{:Eu}^{3+}$ double-perovskite phosphors for high-CRI warm-white LEDs [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 225(1): 117373.
- [89] SUN Q, WANG S, DEVAKUMAR B, et al. Double perovskite $\text{Ca}_2\text{LuTaO}_6\text{:Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors: Synthesis, structure and photoluminescence characteristics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 804(1): 230-236.
- [90] HUANG X, WANG S, LIANG J, et al. Eu^{3+} -activated

- Ca₂YTaO₆ double-perovskite compound: a novel highly efficient red-emitting phosphor for near-UV-excited warm w-LEDs [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 226(1): 117408.
- [91] WANG S, SUN Q, DEVAKUMAR B, et al. Novel highly efficient and thermally stable Ca₂GdT₂O₆:Eu³⁺ red-emitting phosphors with high color purity for UV/blue-excited WLEDs [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 804(1): 93-99.
- [92] LIU Q, LI X, ZHANG B, et al. Structure evolution and delayed quenching of the double perovskite NaLaMgWO₆:Eu³⁺ phosphor for white LEDs [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(14): 15294-15300.
- [93] SHARITS A R, KHOURY J F, WOODWARD P M. Evaluating NaREMgWO₆ (RE = La, Gd, Y) doubly ordered double perovskites as Eu³⁺ phosphor hosts [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(23): 12383-12390.
- [94] ZHANG L, LIU Q, DING N, et al. Dual-channel enhanced luminescence of double perovskite NaGdMgWO₆:Eu³⁺ phosphor based on alternative excitation and delayed quenching [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 642(1): 45-52.
- [95] RAN W, NOH H M, MOON B K, et al. Crystal structure, electronic structure and photoluminescence properties of KLaMgWO₆:Eu³⁺ phosphors [J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 197(1): 270-276.
- [96] LIU Q, WANG L, HUANG W, et al. Thermally stable double perovskite CaLaMgSbO₆:Eu³⁺ phosphors as a tunable LED-phosphor material [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(2): 1662-1667.
- [97] WANG L, LIU Q, SHEN K, et al. A high quenching content red-emitting phosphor based on double perovskite host BaLaMgSbO₆ for white LEDs [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 696(1): 443-449.
- [98] LI X, LIU Q, HUANG W, et al. Structural and luminescent properties of Eu³⁺-doped double perovskite BaLaMgNbO₆ phosphor [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(2): 1909-1915.
- [99] ZHONG J, CHEN D, ZHOU Y, et al. New Eu³⁺-activated perovskite La_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ phosphors in glass for warm white light emitting diodes [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(11): 4762-4770.
- [100] YU R, LI M, XIE N, et al. Structure and Luminescence characteristics of Eu³⁺-activated trigonal layered perovskite Ba₂La₂ZnW₂O₁₂ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(12): 3849-3855.
- [101] ZHANG S, ZHANG P, LIU X, et al. Synthesis, structure, and luminescence of Eu³⁺-activated La₄Ti₃O₁₂ nanoparticles with layered perovskite structure [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(4): 1784-1793.
- [102] ZHANG S, ZHANG P, TAO S, et al. Rearranging cations on B sites to modify luminescence in layered-perovskite-like La₃Ti₂TaO₁₁:Eu³⁺ ceramic phosphors [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 226(1): 117410.
- [103] LIN H, HU T, HUANG Q, et al. Non-rare-earth K₂XF₇:Mn⁴⁺ (X = Ta, Nb): a highly-efficient narrow-band red phosphor enabling the application in wide-color-gamut LCD [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11(6): 1700148.
- [104] TANNER P A, PAN Z. Luminescence properties of lanthanide and transition metal ion-doped Ba₂LaNbO₆: Detection of MnO₆⁸⁻ and CrO₆⁹⁻ clusters [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(23): 11142-11146.
- [105] PAVITRA E, RAJU G S R, PARK J Y, et al. An efficient far-red emitting Ba₂LaNbO₆:Mn⁴⁺ nanophosphor for forensic latent fingerprint detection and horticulture lighting applications [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(7): 9802-9809.
- [106] FU A, PANG Q, YANG H, et al. Ba₂YNbO₆:Mn⁴⁺-based red phosphor for warm white light-emitting diodes (WLEDs): photoluminescent and thermal characteristics [J]. *Optical Materials*, 2017, 70(1): 144-152.
- [107] FU A, ZHOU C, CHEN Q, et al. Preparation and optical properties of a novel double-perovskite phosphor, Ba₂GdNbO₆:Mn⁴⁺, for light-emitting diodes [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(8): 6353-6362.
- [108] REN Y, CAO R, CHEN T, et al. Photoluminescence properties of Ba₂LaSbO₆:Mn⁴⁺ deep-red-emitting phosphor for plant growth LEDs [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 209(1): 1-7.
- [109] SHI L, WANG S, HAN Y J, et al. Sr₂LaSbO₆:Mn⁴⁺ far-red phosphor for plant cultivation: synthesis, luminescence properties and emission enhancement by Al³⁺ ions [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 221(1): 117091.
- [110] SHI L, HAN Y J, ZHANG Z G, et al. Synthesis and photoluminescence properties of novel Ca₂LaSbO₆:Mn⁴⁺ double perovskite phosphor for plant growth LEDs [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(4): 4739-4746.
- [111] CAO R, CENG X, HUANG J, et al. A double-perovskite Sr₂ZnWO₆:Mn⁴⁺ deep red phosphor: synthesis and luminescence properties [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(15): 16817-16821.
- [112] CAO R, CENG X, HUANG J, et al. Synthesis and luminescence properties of double perovskite Sr₂ZnMoO₆:Mn⁴⁺ deep red phosphor [J]. *Optical Materials*, 2016, 62(1): 706-710.
- [113] QIN L, WEI D, BI S, et al. Comparative study of Mn⁴⁺ ²E_g → ⁴A_{2g} luminescence in isostructural A₂CaWO₆ (A=Ca, Sr, Ba) with double perovskite structure [J].

- Optical Materials, 2019, 98(1): 109496.
- [114] LI K, DEUN R V. Obtaining efficiently tunable red emission in $\text{Ca}_{3-\delta}\text{Ln}_\delta\text{WO}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Y, Lu}$, $\delta = 0.1$) phosphors derived from nearly nonluminescent $\text{Ca}_3\text{WO}_6:\text{Mn}^{4+}$ via ionic substitution engineering for solid-state lighting [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(19): 7256-7261.
- [115] LI K, DU J, POELMAN D, et al. Achieving efficient red-emitting $\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-\delta}\text{Ln}_\delta\text{WO}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Y, Lu}$, $\delta = 0.10$) phosphors with extraordinary luminescence thermal stability for potential UV-LEDs application via facile ion substitution in luminescence-ignorant $\text{Sr}_2\text{CaWO}_6:\text{Mn}^{4+}$ [J]. ACS Materials Letters, 2020, 2(7): 771-778.
- [116] FANG S, LANG T, 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]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389(1): 124297.
- [117] LIANG S, LI G, DANG P, et al. Cation substitution induced adjustment on lattice structure and photoluminescence properties of $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$: Optimized emission for w-LED and thermometry applications [J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(12): 1900093.
- [118] CHEN Y B, WU K, HE J, et al. A bright and moisture-resistant red-emitting $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$ garnet phosphor for high-quality phosphor-converted white LEDs [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(34): 8828-8835.
- [119] BRIK M, CAMARDELLO S, SRIVASTAVA A. Influence of covalency on the $\text{Mn}^{4+} {}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ emission energy in crystals [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, 4(3): R39-R43.