

# 离子掺杂黄长石结构 $ABC_3O_7$ 发光材料的研究进展

王旭平<sup>a, b, c</sup>, 沈晓娜<sup>a</sup>, 杨玉国<sup>a, b, c\*</sup>

(齐鲁工业大学(山东省科学院) a.新材料研究所; b.山东省碳化硅材料重点实验室;  
c.先进光电功能材料与器件山东省工程研究中心, 山东 济南 250014)

**摘要:**黄长石结构化合物,其通式为  $ABC_3O_7$  (其中 A 为碱土金属  $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ ; B 为三价稀土离子  $RE^{3+}$ ; C 为三价主族元素  $Ga^{3+}$  或  $Al^{3+}$ ), 是一类重要的无机功能材料。该类材料以其稳定的晶体结构、可调的组分、优良的物理化学稳定性以及为激活离子提供的多样化晶格位点,在发光材料领域展现出巨大的潜力。本文系统综述了近年来离子掺杂黄长石结构  $ABC_3O_7$  基质发光材料的研究进展。重点阐述了其典型的黄长石晶体结构特征,详细归纳了以  $Eu^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$  等为代表的激活离子在该类基质中的发光特性、格位占据行为以及浓度猝灭效应。深入探讨了  $Bi^{3+}$  等敏化剂与激活离子之间的能量传递机理,并总结了通过离子共掺杂实现发光颜色调控和性能优化的策略。最后,对该领域当前面临的挑战和未来的研究方向进行了展望,旨在为设计高性能新型黄长石结构发光材料提供理论依据和实践指导。

**关键词:**黄长石结构化合物;发光材料;离子掺杂;能量传递;性能调控

中图分类号:TB383 文献标志码:A 文章编号:1002-4026(2026)02-0074-15

开放科学(资源服务)标志码(OSID):



## Research advances in ion-doped melilite-structured

## $ABC_3O_7$ luminescent materials

WANG Xuping<sup>a, b, c</sup>, SHEN Xiaona<sup>a</sup>, YANG Yuguo<sup>a, b, c\*</sup>

(a. Advanced Materials Institute; b. Shandong Key Laboratory of Silicon Carbide Material; c. Shandong Engineering Research Center of Advanced Optoelectronic Functional Materials and Devices, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Science), Jinan 250014 China)

**Abstract:** Melilite-structured compounds with the general formula  $ABC_3O_7$ —where A is an alkaline earth metal (e.g.,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , or  $Ba^{2+}$ ), B is a trivalent rare-earth ion, and C is a trivalent main-group element (e.g.,  $Ga^{3+}$  or  $Al^{3+}$ )—represent an important class of inorganic functional materials. Owing to their stable crystal structure, tunable chemical composition, excellent physical and chemical stability, and multiple lattice sites available for activator ions, these materials have shown considerable potential in luminescence applications. This article provides a systematic review of recent

收稿日期:2025-10-24 修回日期:2025-11-07

基金项目:山东省泰山学者人才工程项目(tstp20231230)

作者简介:王旭平(1977—),博士,研究员,研究方向为光转换材料开发与器件研制。E-mail: wangxp@sdas.org

\* 通信作者,杨玉国,硕士,副研究员,研究方向为光致发光材料开发与器件研制。E-mail: yangyuguo@sdas.org

advances in ion-doped  $ABC_3O_7$ -based luminescent materials. It highlights the characteristic features of the melilite-type crystal structure and presents a comprehensive summary of the luminescent properties, site occupancy behaviors, and concentration quenching effects of representative activator ions, including  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ , and  $Cr^{3+}$ , within this host lattice. Additionally, the energy transfer mechanisms between sensitizers (e.g.,  $Bi^{3+}$ ) and activator ions are thoroughly examined, and strategies for color tuning and performance enhancement via ion co-doping are discussed. Finally, current challenges and future research directions are outlined, providing theoretical insights and practical guidance for the rational design of high-performance melilite-structured luminescent materials.

**Key words** : melilite-structured compounds; luminescent materials; ion doping; energy transfer; performance regulation

发光材料作为将外界能量(光、电、热、机械力等)转化为特定波长光辐射的功能材料,是光电子产业的核心基础,广泛应用于固态照明、显示、生物医学、信息安全等关键领域<sup>[1]</sup>。随着白光发光二极管(WLED)向高显色指数( $R_a > 97$ )、高光效( $> 200 \text{ lm/W}$ )、低色温方向迭代,以及生物成像对近红外 II 区(1 000~1 700 nm)、低生物毒性荧光探针需求的激增,传统发光基质(如  $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $CaAl_2O_4$ )的局限性日益凸显,开发新型高性能发光基质成为该领域的迫切需求<sup>[2-5]</sup>。

黄长石结构化合物因具备独特的晶体构型与灵活的成分调控能力,在功能材料领域展现出广阔的应用前景。其中, $ABC_3O_7$ 型黄长石结构化合物凭借独特的结构与性能优势,成为新型发光基质的重要研究对象。黄长石结构最早于 19 世纪在天然矿物中被发现,通式为  $X_2YZO_7$ (如  $Ca_2Al_2SiO_7$ ),由  $[ZO_4]$ 四面体与  $[XO_6]$ 八面体通过共顶点连接形成三维框架<sup>[6]</sup>。 $ABC_3O_7$ 作为该结构的重要衍生物,通过高温固相法合成,其晶体结构源于六方钙钛矿( $ABO_3$ )的衍生重构,通过在 A 位引入两种不同价态/半径的阳离子(如  $Sr^{2+}/La^{3+}$ 、 $Ba^{2+}/Gd^{3+}$ )平衡电荷,同时保留 C 位阳离子( $Al^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ )与  $O^{2-}$ 形成的  $[CO_4]$ 四面体三维框架,最终形成化学计量比为 1:1:3:7 的特殊结构<sup>[7-10]</sup>。这种结构赋予了  $ABC_3O_7$  诸多适配发光基质需求的核心特性:其晶体结构呈现由  $C_I O_4$  和  $C_{II} O_4$  两种四面体通过共顶点连接形成的无序框架,其中 A 位(碱土金属离子)与 B 位(稀土离子)分别占据不同对称性的八配位格位,C 位( $Al^{3+}/Ga^{3+}$ )占据四面体格位,多样化的晶格位点为激活离子提供了选择性掺杂空间。例如  $Eu^{3+}$  可优先占据 B 位增强  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  红光发射以提升色纯度, $Cr^{3+}$  可取代 C 位离子形成四面体配位环境实现近红外宽带发射。不同格位的对称性差异还能调控激活离子的能级分裂与跃迁概率,为发光性能精准调控提供结构基础<sup>[11-12]</sup>。 $ABC_3O_7$  的 A、B、C 三位均具备丰富的离子取代可能,A 位  $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$  的相互取代可改变晶格参数与晶体场分裂能,进而影响激活离子的能级跃迁概率;B 位可引入  $La^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $Y^{3+}$  等不同稀土离子,利用其  $4f^n$  电子构型的多样性赋予材料从紫外到近红外的宽光谱响应;C 位  $Al^{3+}$  与  $Ga^{3+}$  的取代则能调控基质电负性与晶格振动频率, $Al^{3+}$  的高电负性可增大基质带隙以提升紫外激发下的发光效率, $Ga^{3+}$  的引入则能降低晶格振动频率减少非辐射跃迁损失,这种多组分协同调控特性使  $ABC_3O_7$  可适配不同应用场景的性能需求<sup>[13]</sup>。同时,紧密的四面体-八面体三维框架结构让  $ABC_3O_7$  拥有高熔点(通常  $> 1\ 600^\circ\text{C}$ )、低热膨胀系数(约  $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )与良好的化学稳定性,在高温( $> 500 \text{ K}$ )、高湿度(相对湿度  $> 90\%$ )或强酸碱环境下仍能保持晶体结构完整,有效抑制荧光粉水解、氧化或相变,显著延长器件使用寿命,例如  $SrLaCa_3O_7$  基质在 420 K 下的发光强度仍能保持室温下的 75% 以上,远优于传统  $Y_3Al_5O_{12}$  基质(420 K 下强度保留率  $< 50\%$ )<sup>[14]</sup>。

近年来,随着材料制备技术的不断革新与表征手段的日益完善,科研工作者围绕  $ABC_3O_7$  型基质荧光粉的结构设计、发光机制、性能优化及器件应用展开了系统且深入的研究,取得了一系列突破性进展。然而,当前研究仍面临诸多挑战,例如,无序结构导致的发光均匀性调控难题、高浓度稀土掺杂引起的浓度猝灭机制尚不明确、材料在极端条件(高温、高湿度)下的稳定性有待提升等。因此,系统梳理  $ABC_3O_7$  型黄长石结构基质荧光粉的研究进展,深入剖析其结构-性能关联机制,总结现有制备工艺与性能优化策略,并展望未来研究方向与应用前景,对于推动该类材料的理论研究深化与实际应用具有重要的学术价值与指导意义。本文对

近年来  $ABC_3O_7$  型基质荧光粉的相关研究成果进行全面综述, 以为该领域的后续研究提供参考与借鉴。

## 1 材料的制备与表征

黄长石结构  $ABC_3O_7$  发光材料的性能, 包括晶相纯度、颗粒形貌、尺寸分布及缺陷浓度, 均与其合成路径密切相关, 因此选择合适的制备方法对于实现高效发光至关重要。目前, 该系列材料的制备主要依赖于高温固相法、湿化学法以及一些新兴的合成技术。高温固相法作为最传统且广泛应用的方法, 通常以高纯度的碳酸盐(如  $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ ) 和氧化物(如  $La_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $Al_2O_3$  及掺杂离子的氧化物) 为原料, 经精确称量和充分研磨混合后, 在高温(通常  $1\ 300\sim 1\ 500\ ^\circ C$ ) 下于空气或特定控制气氛中进行长时间烧结, 此方法工艺成熟、产量大, 但通常面临能耗高、产物颗粒易团聚且尺寸分布不均等问题<sup>[15]</sup>。为克服这些缺点, 多种湿化学法被成功开发并应用, 例如溶胶-凝胶法通过金属醇盐或无机盐在溶液中进行水解缩合形成分子级均匀的溶胶, 再经干燥和热处理获得超细、均匀的前驱体粉末, 有效降低了合成温度并提升了组分的均匀性<sup>[16]</sup>; 共沉淀法则通过将金属盐溶液与沉淀剂混合, 经沉淀、洗涤、干燥和煅烧后得到产物, 该方法设备简单、易于放大, 但精确控制沉淀过程的一致性与避免组分偏析是关键挑战<sup>[17]</sup>。此外, 诸如燃烧合成法利用反应物自身氧化还原反应释放的热量来快速合成材料, 具有耗时短、能耗低的优势。这些合成方法的持续创新与优化, 为获得高性能黄长石结构发光材料并推动其实际应用奠定了坚实的工艺基础。

在结构和性能表征方面, X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱仪(XPS)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、紫外-可见-近红外分光光度计、荧光光谱仪等表征手段常被利用。XRD 结果可用于分析材料的晶体结构与结晶度; SEM 和 TEM 结果可用于观察材料的微观形貌、粒径分布及核壳结构; XPS 结果可用于分析材料的元素组成、离子价态及表面化学环境; FTIR 结果可用于表征材料的化学键振动模式与表面官能团。紫外-可见吸收光谱可确定材料的吸收峰位置与吸光强度; 激发光谱、发射光谱、发光寿命及荧光量子产率可用于分析其荧光性能。

## 2 掺杂离子

### 2.1 稀土离子

稀土离子作为发光材料中常用掺杂离子, 其独特优势源于  $[Xe]4f^n5s^25p^6$  的电子构型, 其中  $n$  的取值范围为 0 至 14, 外层  $5s^25p^6$  电子形成的屏蔽壳层使  $4f$  电子受基质晶格场影响极小, 进而呈现谱线窄、色纯度高、荧光寿命可控的特性<sup>[18-19]</sup>。稀土离子多以 +3 价为主, 常见的有  $Ce^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ , 少数情况下会形成 +2 价如  $Eu^{2+}$ 、 $Sm^{2+}$  或 +4 价如  $Ce^{4+}$ 、 $Tb^{4+}$ , 离子价态直接决定其能级跃迁路径与发光颜色<sup>[20-26]</sup>。其发光机制主要分为两类, 一类是 f-f 跃迁, 即电子在  $4f$  轨道内部发生跃迁, 典型代表为  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  跃迁和  $Tb^{3+}$  的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$  跃迁, 这类跃迁属于禁戒跃迁, 具有窄发射峰、色纯度极高、荧光寿命较长的特点, 但跃迁概率较低, 需要通过基质敏化来提升发光强度; 另一类是 f-d 跃迁, 即电子在  $4f$  轨道与外层  $5d$  轨道间发生跃迁, 典型代表为  $Ce^{3+}$  的  $4f^1 \rightarrow 5d^1$  跃迁和  $Eu^{2+}$  的  $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$  跃迁, 这类跃迁属于允许跃迁, 具有宽发射峰、发光强度高、荧光寿命短的特点, 且发射波长可通过基质进行调控。共掺杂离子可通过敏化-发光离子对提升发光效率, 或通过电荷补偿平衡晶格电荷、减少缺陷, 从而抑制非辐射跃迁; 稀土掺杂离子典型离子有发射红光的  $Eu^{3+}$  和  $Sm^{3+}$ 、发射绿光的  $Tb^{3+}$ 、以及可实现多色光发射的  $Ce^{3+}$  和  $Eu^{2+}$ <sup>[27]</sup>。在实际应用中, 稀土掺杂发光材料已覆盖显示与照明、生物医学、激光与通信、防伪与传感等多个主流领域, 未来则将朝着高量子产率、多功能集成、宽光谱覆盖的方向发展, 持续推动光电领域的技术革新。

### 2.2 过渡金属离子

过渡金属离子(如  $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{4+}$ 、 $Ni^{2+}$  等) 凭借价层未充满的  $d$  轨道电子构型, 成为发光材料中极具价值的掺杂离子<sup>[28-31]</sup>。未充满的  $d$  电子轨道无外层电子的有效屏蔽, 易受基质晶格场、配体环境影响, 进而呈

现出与稀土离子不同的发光行为;其发光主要依赖 d-d 跃迁与 d-f 跃迁,其中 d-d 跃迁因受自旋-轨道耦合和晶体场分裂影响,多表现为宽发射峰,发射波长覆盖可见光至近红外区域,且发光颜色对基质组成敏感,而 d-f 跃迁则具有相对窄的发射峰,不过受配体场强度调控明显<sup>[32]</sup>。此外,共掺杂其他离子(如碱金属离子、稀土离子)可实现电荷补偿或能量敏化,有效提升发光效率。在应用场景上,过渡金属离子掺杂发光材料凭借成本低于稀土材料、发光波长可调范围广的优势,已在显示面板、安防照明、生物传感等领域实现应用;同时,通过优化基质设计与掺杂工艺,其发光量子产率与稳定性不断提升,未来在近红外通信、新型显示技术等领域具有广阔发展前景。

### 2.3 $Bi^{3+}$ 离子

$Bi^{3+}$  离子是发光材料领域中极具应用价值的掺杂激活离子,其核心优势源于独特的电子构型与能级跃迁特性, $Bi^{3+}$  的价电子构型为  $[Xe]4f^14d^1 6s^2$ , 发光行为主要依赖  $6s \rightarrow 6p$  的电子跃迁(即  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1 / ^1P_1$  跃迁),这一跃迁的能级差对基质材料晶格环境高度敏感,使得  $Bi^{3+}$  掺杂材料可实现从紫外到近红外(UV-NIR)波段的宽范围发光调控,覆盖 250 nm(深紫外)至 1 600 nm(短波近红外)区间,尤其在传统稀土离子(如  $Eu^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ )难以覆盖的紫外-深紫外及近红外区域表现突出<sup>[33-34]</sup>。 $Bi^{3+}$  还具备优异的光学性能协同性,其自身在特定基质中可实现长余辉发光或温度传感特性,因此在多个领域具有不可替代的应用,包括紫外探测器、近红外生物成像、白光 LED 补光、防伪标记及光学温度传感器等<sup>[35]</sup>。

## 3 离子掺杂 $ABC_3O_7$ 的发光性能

### 3.1 $BaLaGa_3O_7$

$BaLaGa_3O_7$  作为典型的黄长石结构化合物,其晶体结构属于四方晶系,空间群为  $P421m$ 。该结构由  $[GaO_4]$  四面体通过共顶点连接形成三维网络,其中  $La^{3+}$  和  $Ba^{2+}$  离子分别占据两种不同的八配位格位(图 1)。这种独特的结构为掺杂离子提供了灵活的占据位点,并可通过调节离子种类和浓度实现对发光性能的精确调控。HU 等人<sup>[36]</sup> 报到  $Bi^{3+}$  掺入到  $BaLaGa_3O_7$  的发光性能, $Bi^{3+}$  离子占据  $La^{3+}$  位, $Bi^{3+}$  的  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  跃迁产生了覆盖 360~650 nm 的宽带发射带,在 470 nm 处出现峰值(图 2(a))。 $Bi^{3+}$  最佳掺杂浓度为 0.008,超过此浓度后因相邻  $Bi^{3+}$  间非辐射能量转移引发浓度猝灭,且猝灭机制为最邻近激活剂间的能量迁移。该青色荧光粉可为近紫外/紫外芯片基 WLEDs 提供色坐标可调的青色光成分,提升 WLEDs 的显色指数与光色质量。YANG 等<sup>[37]</sup> 对  $Bi^{3+}/Eu^{3+}$  共掺杂  $BaLaGa_3O_7$  体系进行了深入研究。研究表明, $Bi^{3+}$  和  $Eu^{3+}$  均以三价形式存在,并形成八配位的发射中心。在单掺杂  $Bi^{3+}$  的样品中,不同温度下呈现出可调的蓝绿色/蓝色发射特性。而在共掺杂样品中,由于  $Bi^{3+}$  与  $Eu^{3+}$  之间存在着有效的电偶极-四极相互作用,实现了从  $Bi^{3+}$  到  $Eu^{3+}$  的能量转移,如图 2(b) 所示。通过调控  $Bi^{3+}$  和  $Eu^{3+}$  的掺杂浓度,可以实现从蓝绿色到红色的可调发光颜色,最高量子产率达到 29.4%。特别值得注意的是,在 298~523 K 的温度范围内,基于  $Bi^{3+}$  与  $Eu^{3+}$  发射峰对温度的不同响应特性,该荧光粉的荧光强度比(FIR)表现出良好的温度依赖性图 2(c)。研究建立了荧光强度比与温度的定量关系,如图 2(d) 计算得到最大相对灵敏度为  $0.29\% K^{-1}$  (448 K),绝对灵敏度为  $0.20\% K^{-1}$  (523 K)。该材料在多次热循环测试中表现出优异的重复性和稳定性,温度分辨率高,证实了其在非接触式光学温度传感领域的应用潜力。

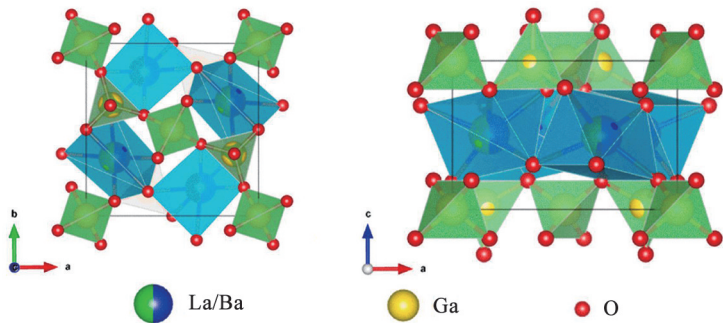
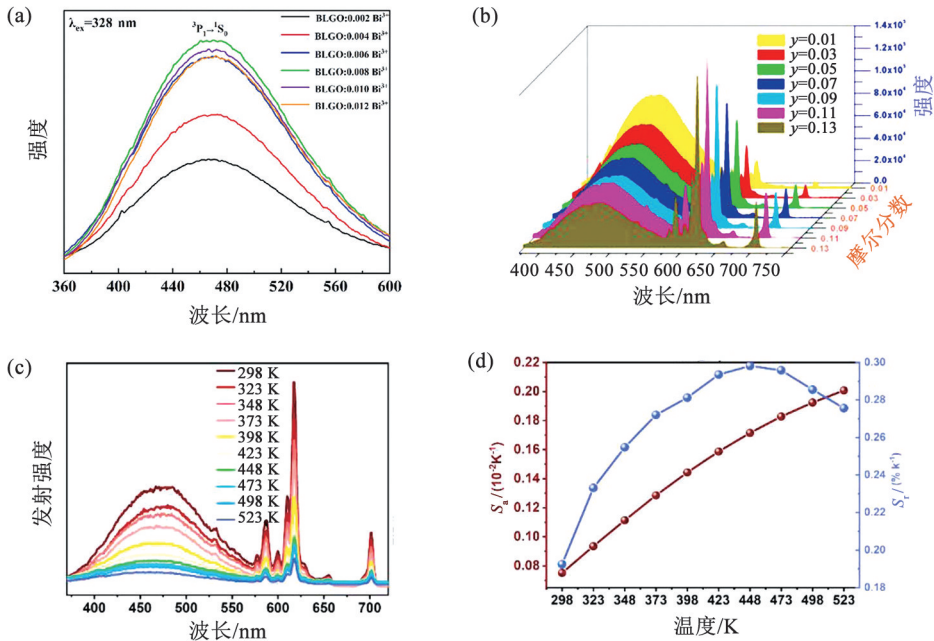


图 1  $BaLaCa_3O_7$  晶体结构

Fig.1 Crystal structure of  $BaLaCa_3O_7$



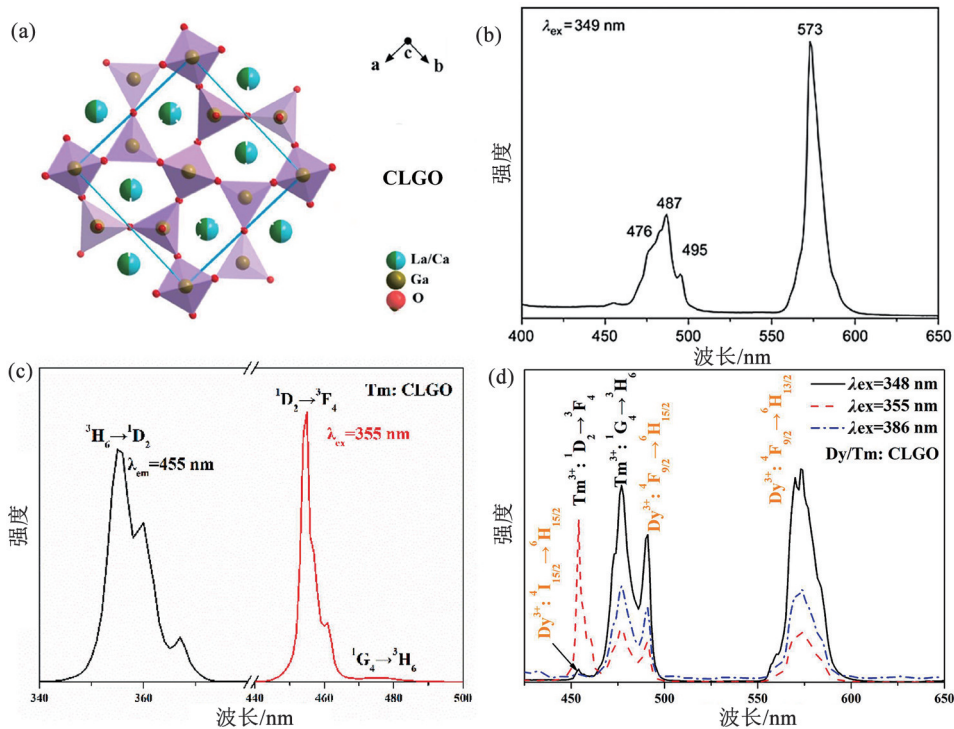
注:(a) BLGO: $x\text{Bi}^{3+}$  荧光粉的发光光谱<sup>[36]</sup>; (b) 不同  $\text{Eu}^{3+}$  摩尔分数的 BLGO:0.04 $\text{Bi}^{3+}$ ,  $y\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发射光谱; (c) 在 298~523 K 温度范围内, BLGO:0.04 $\text{Bi}^{3+}$ , 0.11 $\text{Eu}^{3+}$  的变温光致发光光谱; (d) BLGO:0.04 $\text{Bi}^{3+}$ , 0.11 $\text{Eu}^{3+}$  荧光粉在不同温度下的  $S_f$  和  $S_a$  值<sup>[37]</sup>。

图 2 BaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 发光光谱

Fig.2 Luminescence spectra of BaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

### 3.2 CaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

CaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (CLGO) 具有与 BaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 相似的黄长石结构, 但由于 Ca<sup>2+</sup> 的离子半径较小, 导致其晶格参数相对较小, 晶体场环境也有所差异, 这为调控掺杂离子的发光性能提供了新的可能性 (图 3(a))。ZHAO 等<sup>[38]</sup> 采用化学共沉淀法制备出新型单基质白光荧光粉 CLGO:Dy<sup>3+</sup>。XRD 证实 Dy<sup>3+</sup> 成功掺入 CLGO 晶格, 因离子半径相近且均为 +3 价, Dy<sup>3+</sup> 取代 La<sup>3+</sup> 占据 C<sub>s</sub> 对称的八配位无反演对称中心格位, 导致晶格常数与晶胞体积略有减小。如图 3(b) 所示, 在 349 nm 紫外激发下, 荧光粉呈现 Dy<sup>3+</sup> 的特征发射: <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> (476、487、495 nm, 蓝色) 与 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> (573 nm, 黄色), CIE 坐标 (0.360 4, 0.394 6) 位于白光区。CLGO:5% Dy<sup>3+</sup> 辐射效率高, 兼具优异 PL 与 CL 性能, 为 FEDs 和白光 LEDs 提供了理想的单基质白光荧光粉候选材料。Liu 等<sup>[39]</sup> 针对传统白光 LEDs 显色指数低、色温高等问题, 采用高温固相反应法成功制备了 Tm<sup>3+</sup> 单掺杂及 Dy<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> 共掺杂 CLGO 荧光粉。如图 3(c) 所示, 在 355 nm 激发下, Tm<sup>3+</sup> 单掺杂 CLGO 因 <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 跃迁产生 455 nm 强蓝光发射, 色纯度高达 99%, CIE 坐标 (0.149 7, 0.024 1) 接近标准蓝光光源。Dy<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> 共掺杂样品则同时呈现 Dy<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> (蓝色) 与 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> (黄色) 特征发射, 且通过调控 Tm<sup>3+</sup> 浓度 (0.005~0.03) 或激发波长 (348、355、386 nm) 可实现发光颜色可调 (图 3(d))。其中, CLGO: 0.02 Dy<sup>3+</sup>/0.01 Tm<sup>3+</sup> 在 355 nm 激发下实现最优白光发射, CIE 坐标 (0.332 1, 0.323 1) 接近标准白光 (0.333, 0.333), 色温 5 515 K, 色纯度低至 7.18%。能量转移分析显示, Tm<sup>3+</sup> 与 Dy<sup>3+</sup> 的临界距离  $R_c \approx 21.96 \text{ \AA}$ , 能量转移机制以多极-多极相互作用为主, 且二者存在双向能量转移 (Dy<sup>3+</sup> → Tm<sup>3+</sup> 效率 19%、Tm<sup>3+</sup> → Dy<sup>3+</sup> 效率 10%), 衰减曲线中 Tm<sup>3+</sup> 与 Dy<sup>3+</sup> 寿命的变化进一步证实该过程。此外, 热稳定性测试表明, Tm<sup>3+</sup> 与 Dy<sup>3+</sup> 的热猝灭激活能分别为 0.14 eV 和 0.22 eV, 具备良好的高温发光稳定性。离子掺杂 CLGO 荧光粉为白光 LEDs 及其他光发射器件提供了优质候选材料。



注:(a)  $CaLaGa_3O_7$  晶体结构;(b)  $CaLaGa_3O_7:5\%Dy^{3+}$  的发射光谱<sup>[38]</sup>;(c)  $CaLaGa_3O_7:Tm$  的激发和发射光谱;(d) CLGO:Dy/Tm 荧光粉发射光谱<sup>[39]</sup>。

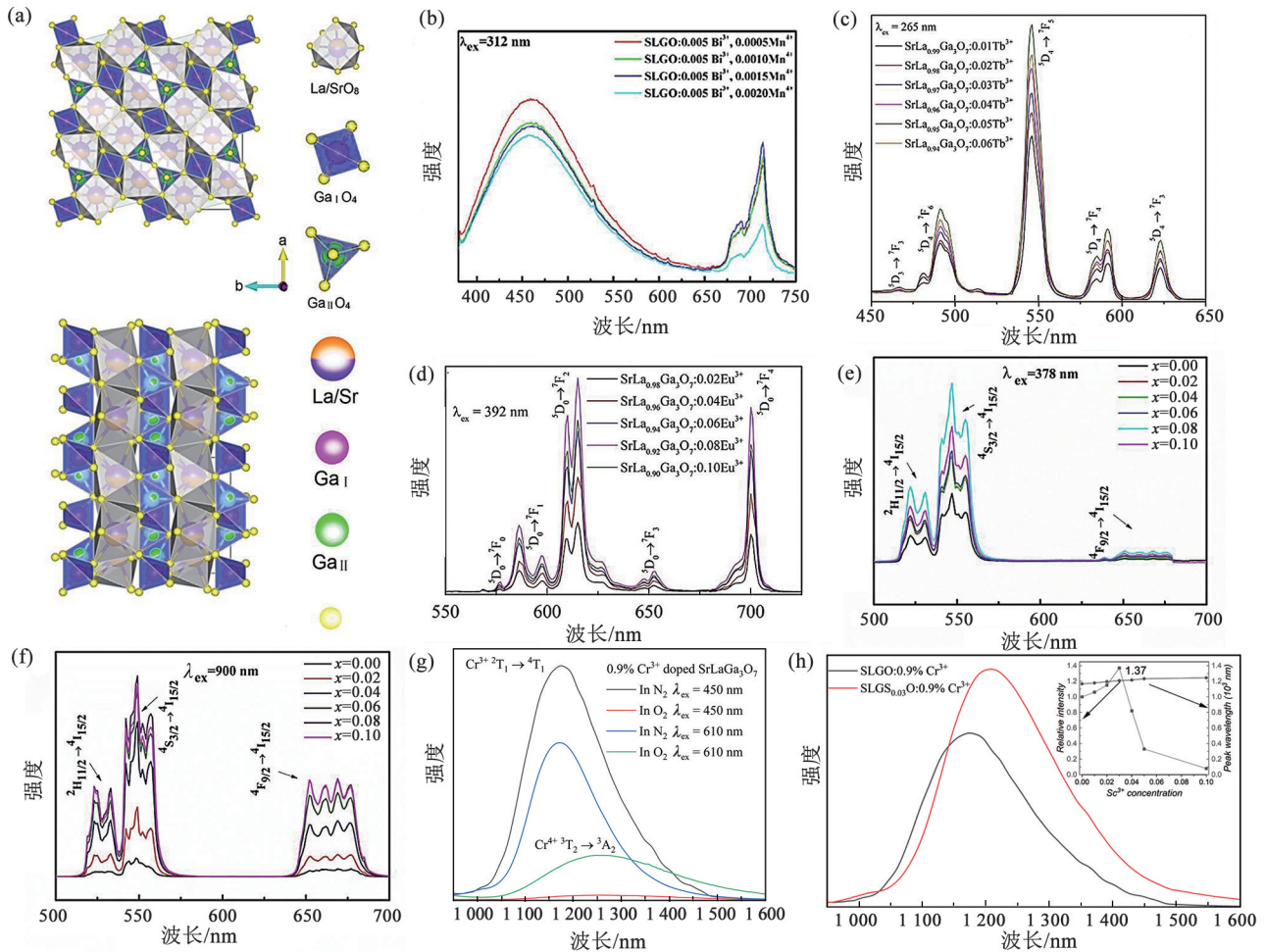
图3  $CaLaGa_3O_7$  晶体结构和发射光谱

Fig.3 Crystal structure and emission spectrum of  $CaLaGa_3O_7$

### 3.3 $SrLaGa_3O_7$

$SrLaGa_3O_7$  作为黄长石家族的重要成员,其结构特征介于  $CaLaGa_3O_7$  和  $BaLaGa_3O_7$  之间,具有适中的晶格参数和晶体场强度,为多种离子的掺杂提供了理想的基质环境(图4(a))。LI 等<sup>[40]</sup>为解决传统白光 LEDs 红光成分不足的问题,制备了  $Bi^{3+}$  单掺杂、 $Mn^{4+}$  单掺杂及  $Bi^{3+}/Mn^{4+}$  共掺杂的  $SrLaGa_3O_7$  荧光粉。 $Bi^{3+}$  单掺杂样品因  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  跃迁产生 475 nm 青色发射, $Mn^{4+}$  单掺杂样品因  $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$  跃迁产生 714 nm 深红色发射。如图4(b)共掺杂样品中, $Bi^{3+}$  发射谱与  $Mn^{4+}$  激发谱重叠引发  $Bi^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$  能量转移,通过调控激发波长(312~365 nm)或  $Bi^{3+}/Mn^{4+}$  浓度可实现发光颜色可调,该系列荧光粉为紫外/近紫外芯片基暖白光 LEDs 提供了优质候选材料。由 YANG 等<sup>[41]</sup>制备  $Eu^{3+}$  或  $Tb^{3+}$  掺杂的  $SrLaGa_3O_7$  荧光粉。如图4(c)所示在 392 nm 激发下,  $SrLaGa_3O_7:Eu^{3+}$  呈现  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  跃迁发射,其中  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁(红光)最强,浓度猝灭机制为偶极-偶极相互作用。265 nm 激发下,  $SrLaGa_3O_7:Tb^{3+}$  呈现  $Tb^{3+}$  的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁(绿光)最强(图4(d))。衰减曲线显示两种荧光粉均呈单指数衰减,寿命随掺杂浓度增加而降低。LI 等<sup>[42]</sup>报道了  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  共掺杂的  $SrLaGa_3O_7$  荧光粉的上/下转换发光特性。该材料在 378 nm(下转换)和 980 nm(上转换)激发下均能产生强烈的可见光发射,其主要源于  $Er^{3+}$  离子的绿光(547 nm)和红光(665 nm)跃迁(图4(e)和4(f))。 $Yb^{3+}$  的引入作为敏化剂显著增强了  $Er^{3+}$  的发光强度,最佳掺杂浓度为 8% mol。该材料展现出的高效上/下转换发光特性,表明其在提升太阳能薄膜电池光电转换效率等方面具有潜在应用价值。SHEN 等<sup>[43]</sup>成功通过高温固相反应法合成了  $Cr^{3+}/Cr^{4+}$  掺杂的  $SrLaGa_3O_7$  近红外 II 区(NIR-II, 900~1700 nm)荧光粉。研究证实  $Cr^{3+}$  优先占据四面体  $Ga^{3+}$  位点,在 450 nm 蓝光激发下产生峰值位于 1167 nm、半高宽达 194 nm 的宽带 NIR-II 发射,内量子效率为 76.12%。通过在空气中烧结,可实现  $Cr^{3+}$  向  $Cr^{4+}$  的转化,获得峰值 1270 nm、半高宽 305 nm 的超宽带  $Cr^{4+}$  发射(图4(g))。如图4(h)所示,进一步引入  $Sc^{3+}$  部分取代  $Ga^{3+}$  后,优化后的 SLGO:0.9% $Cr^{3+}/3\%Sc^{3+}$  荧光粉发射峰红移至 1208 nm,内量子效率提升至 92.78%,热稳定性显著增强(420 K 下强度保持 75.62%)。该材料

与蓝光 LED 芯片组装的光转换器件表现出高输出功率和良好的光电转换效率, 显示出在 NIR pc-LEDs 中的潜在应用价值。上述研究结果表明,  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  通过掺杂不同离子可以实现从可见到近红外的多波段发光, 是一种性能优异的荧光粉基质材料。



注: (a)  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  的晶体结构图; (b)  $\text{SLGO}:0.005\text{Bi}^{3+}, z\text{Mn}^{4+}$  荧光粉的发射光谱<sup>[40]</sup>; (c)  $\text{SrLa}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  和  $0.10$ ) 的荧光光谱; (d)  $\text{SrLa}_{(1-x)}\text{Ga}_3\text{O}_7:y\text{Tb}^{3+}$  ( $y = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$  和  $0.06$ ) 的荧光光谱<sup>[41]</sup>; (e)  $\text{SrLa}_{(0.93-x)}\text{Ga}_3\text{O}_7:0.07\text{Er}^{3+}, x\text{Yb}^{3+}$  ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ ) 荧光粉的发射光谱; (f)  $\text{SrLa}_{(0.93-x)}\text{Ga}_3\text{O}_7:0.07\text{Er}^{3+}, x\text{Yb}^{3+}$  ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ ) 荧光粉的发射光谱<sup>[42]</sup>; (g) 不同气氛下制备的  $\text{SLGO}:0.9\%\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{SLGO}:0.9\%\text{Cr}^{4+}$  荧光粉的发射光谱; (h)  $\text{SLGO}:0.9\%\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{SLGS}_{0.03}\text{O}:0.9\%\text{Cr}^{3+}$  荧光粉的发光光谱<sup>[43]</sup>。

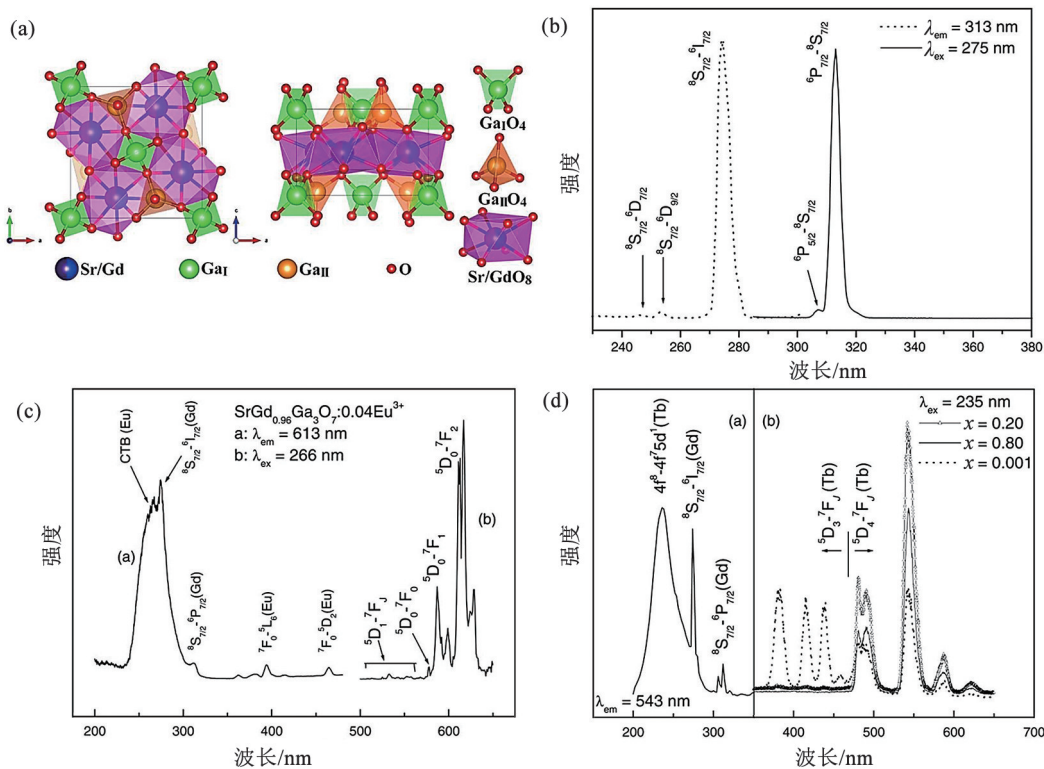
图4  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  的晶体结构图与发射光谱图

Fig.4 Crystal structure and emission spectra of  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$

### 3.4 $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$

$\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$  与  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  具有相似的结构特征, 但由于  $\text{Gd}^{3+}$  的存在, 使其具有独特的能量传递特性 (图 5(a))。ZHANG 等<sup>[44]</sup> 采用高温固相反应法成功合成了  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂的  $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$  荧光粉, 并系统研究了其发光特性。XRD 结果表明,  $\text{Sr}(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ga}_3\text{O}_7$  和  $\text{Sr}(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Ga}_3\text{O}_7$  在  $x = 0 \sim 1.0$  范围内均形成连续固溶体。如图 5(b) 所示未掺杂的  $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$  表现出典型的  $\text{Gd}^{3+}$  激发 (275 nm) 与发射 (313 nm) 特征。如图 5(c) 和 (d) 所示, 在  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂样品中, 通过激发光谱中出现的  $\text{Gd}^{3+}$  特征峰, 证实了从  $\text{Gd}^{3+}$  到  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  的能量转移。 $\text{Eu}^{3+}$  掺杂样品在 266 nm 激发下发射主峰位于 613 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ), 表明  $\text{Eu}^{3+}$  占据无对称中心的位置。 $\text{Tb}^{3+}$  掺杂样品在 235 nm 激发下发射以 543 nm ( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ) 为主, 且随浓度升高出现  ${}^5\text{D}_3$  能级的浓

度猝灭。衰减曲线进一步验证了  $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$  能量转移的存在。与商用  $Y_2O_3:Eu$  和  $LaPO_4:Ce, Tb$  相比,该体系荧光粉的发光强度分别约为 15% 和 10%, 展现了其作为潜在发光材料的可行性。



注:(a)  $SrGdGa_3O_7$  的晶体结构图;(b) 未掺杂的  $SrGdGa_3O_7$  的光致发光光谱;(c)  $Sr(Gd_{0.96}Eu_{0.04})Ga_3O_7$  的光致发光光谱;(d)  $Sr(Gd_{1-x}Tb_x)Ga_3O_7$  的光致发光光谱<sup>[44]</sup>。

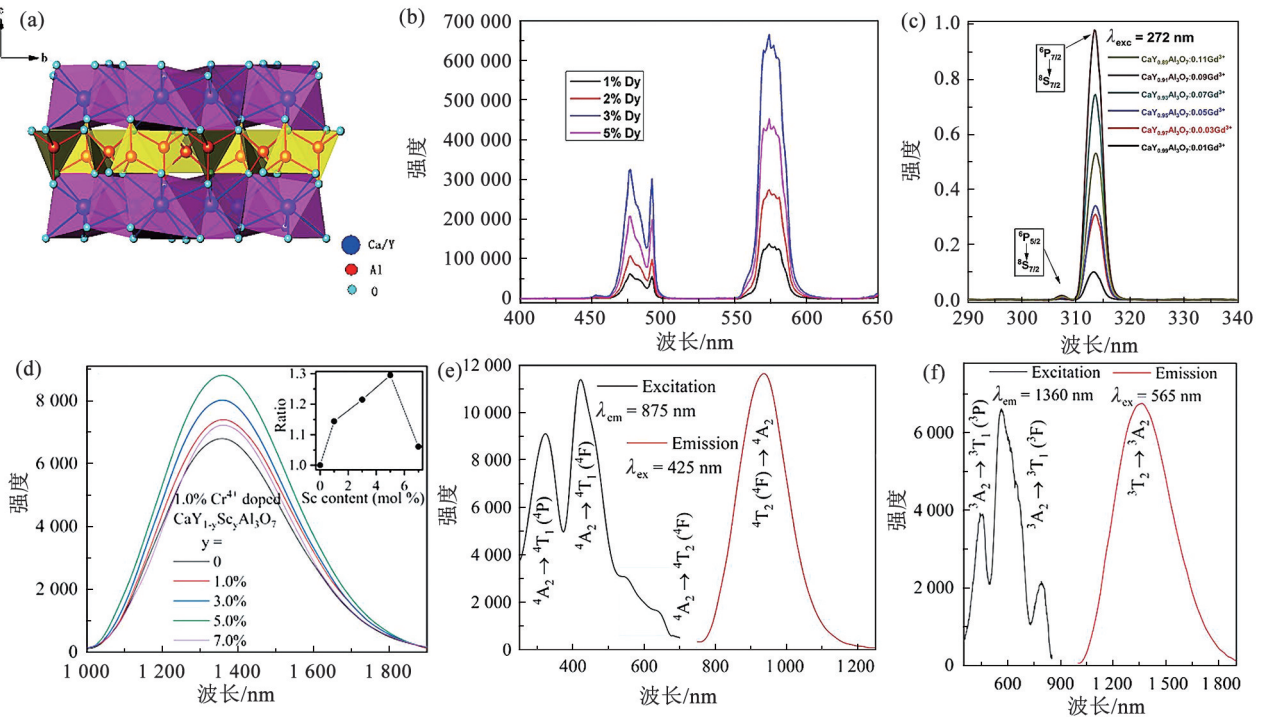
图 5  $SrGdGa_3O_7$  的晶体结构图和光致发光光谱

Fig.5 Crystal structure of  $SrGdGa_3O_7$  and photoluminescence spectrum

### 3.5 $CaYAl_3O_7$

$CaYAl_3O_7$  以其可调的配位环境,成为一种极具吸引力的基质材料(图 6(a))。GIORDANO 等<sup>[45]</sup>的研究首次报道了  $Tb^{3+}$  掺杂  $CaYAl_3O_7$  材料在 X 射线或 UVC 激发后表现出超过 1.5 h 的持久发光现象。该研究通过热释光曲线分析,揭示了材料中存在的陷阱能级分布及其与持久发光性能的关联,为理解  $CaYAl_3O_7$  基质中稀土离子的持久发光机制和陷阱行为提供了新的见解。ZHANG 等<sup>[46]</sup>研究采用高温固相反应法成功合成了一系列  $Dy^{3+}$  掺杂的  $CaYAl_3O_7$  荧光粉,并系统研究了其结构、光谱特性及发光动力学。XRD 表征显示  $Dy^{3+}$  成功掺入基质晶格,第一性原理计算表明  $CaYAl_3O_7$  为间接带隙半导体(带隙约 4.064 eV)。如图 6(b)所示,在 350 nm 激发下,样品表现出以 574 nm ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ) 为主的强黄光发射和较弱的 477 nm 蓝光发射,CIE 色坐标位于黄光区域,表明其在黄光 LED 中具有应用潜力,该研究为开发高效黄光发光材料提供了理论依据和实验基础。LEE 等<sup>[47]</sup>采用低温燃烧合成法成功制备了  $Gd^{3+}$  掺杂的  $CaYAl_3O_7$  荧光粉。该材料在 272 nm 激发下发射出以 313 nm 为主的窄带紫外 B(NB-UVB)光,对应于  $Gd^{3+}$  的  ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$  跃迁,半高宽仅为 3.02~3.22 nm,显示出优异的光谱单色性,如图 6(c)所示。该荧光粉在窄带 UVB 光疗,特别是皮肤病治疗方面展现出良好的应用前景。WANG 等<sup>[48]</sup>报道了一系列  $Cr^{3+}/Cr^{4+}$  掺杂的  $CaYAl_3O_7$  近红外荧光粉,并系统研究了其结构、价态调控及发光性能。研究表明,在空气气氛中烧结可获得占据四面体  $Al^{3+}$  位的  $Cr^{4+}$ ,其在 565 nm 激发下产生中心位于 1 360 nm 的宽带 NIR-II 发射(图 6(f)),内量子效率达 62.1%;而在氮气气氛中烧结则保留八面体配位的  $Cr^{3+}$ ,发射峰位于 935 nm(图 6(e))。如图 6(d)所示,通过  $Sc^{3+}$  共掺杂可进一步优化晶体场环境和

带隙,使发光强度提升至 129.5%,并在 480 K 下保持 67.3%的发光强度,热稳定性显著增强。最终制备的荧光转换型近红外 LED 在 300 mA 驱动下输出功率达 92.2 mW,展示了该材料在生物成像、夜视及光学传感等领域的应用潜力。



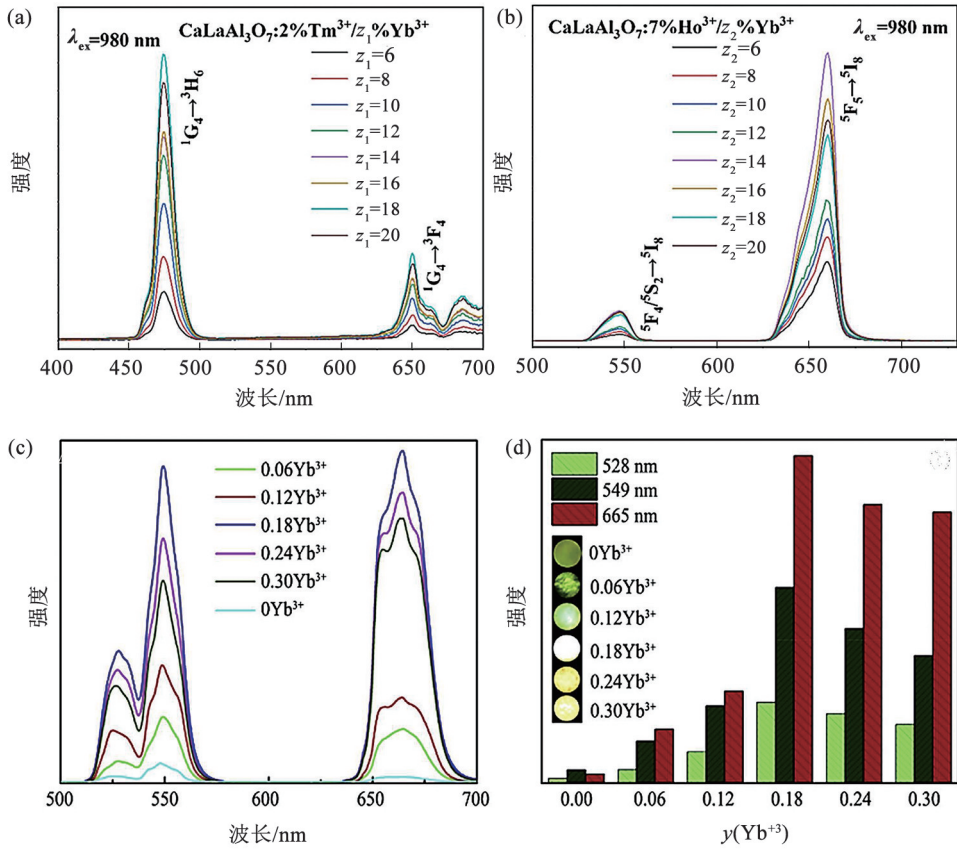
注:(a)  $\text{CaYAl}_3\text{O}_7$ 的晶体结构图;(b)不同掺杂浓度的CYAO:Dy荧光粉的发射光谱<sup>[46]</sup>;(c) $\text{CaY}_{(1-x)}\text{Al}_3\text{O}_7:x\text{Gd}^{3+}$ 荧光粉的光致发光发射光谱<sup>[47]</sup>;(d) $\text{Cy}_{(1-y)}\text{S}_3\text{AO}:1.0\%\text{Cr}^{4+}$ 荧光粉的发射光谱;(e)CYAO:1.0% $\text{Cr}^{3+}$ 的发射光谱;(f)CYAO:1.0% $\text{Cr}^{4+}$ 荧光粉的激发和发射光谱<sup>[48]</sup>。

图6  $\text{CaYAl}_3\text{O}_7$ 的晶体结构图和光致发光发射光谱

Fig.6 Crystal structure and emission spectra of  $\text{CaYAl}_3\text{O}_7$

### 3.6 $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$

$\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$ 作为黄长石结构的重要代表,其多模光学特性在防伪领域展现出独特优势。ZHAO等<sup>[49]</sup>成功制备了 $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7:\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ( $\text{RE}=\text{Tm}, \text{Ho}$ )上转换荧光粉,实现了在980 nm近红外激光激发下的多色发光。 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺样品呈现以474 nm为主的蓝光发射(图7(a)),属于三光子吸收过程, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺样品则以660 nm红光为主(图7(b)),属于双光子吸收过程。该材料在不同激发波长(288、361、450、980 nm)下可呈现绿色、黄绿色、蓝色和红色等多种发光颜色,色纯度最高达99.9%,表现出优异的多模式发光特性。通过将荧光粉与PDMS复合制备成薄膜和三维立体模型,展示了其在多色光学防伪、信息存储和激光显示等方面的应用潜力,尤其在980 nm激光激发下可实现高对比度的彩色图案与文字显示,为高级防伪和新型激光显示技术提供了可行的材料平台。GAO等<sup>[50]</sup>将 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺到 $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$ 基质中得到上转换荧光粉,系统研究了其结构、发光特性及温度传感性能。如图7(c)所示,在980 nm激光激发下,该材料呈现528 nm( $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ )、549 nm( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ )和665 nm( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ )的特征发射,且发光强度随 $\text{Yb}^{3+}$ 浓度增加而增强,最高在 $y=0.18$ 时达到最大。通过荧光强度比技术(图7(d)),基于 $\text{Er}^{3+}$ 的 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 两个热耦合能级的发射强度比值,在313~573 K温度范围内实现了光学温度传感,最大灵敏度达到 $0.00345\text{ K}^{-1}$ (473 K),优于多数已报道的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺材料,表明该荧光粉在非接触式光学测温领域具有重要应用潜力。



注:(a)  $CaLaAl_3O_7:2\%Tm^{3+}/Z_1\%Yb^{3+}$  上转换荧光粉发光光谱;(b)  $aLa_3O_7:7\%Ho^{3+}/Z_2\%Yb^{3+}$  多晶荧光粉的上转换发光光谱<sup>[49]</sup>;  
(c)  $CaLaAl_3O_7:0.06Er^{3+}, Yb^{3+}$  的发射光谱;(d) 528、549 和 665 nm 处的发射强度与  $0.06Er^{3+}, y(Yb^{3+})$  离子浓度的函数关系<sup>[50]</sup>。

图 7 黄长石结构的多模光学特性

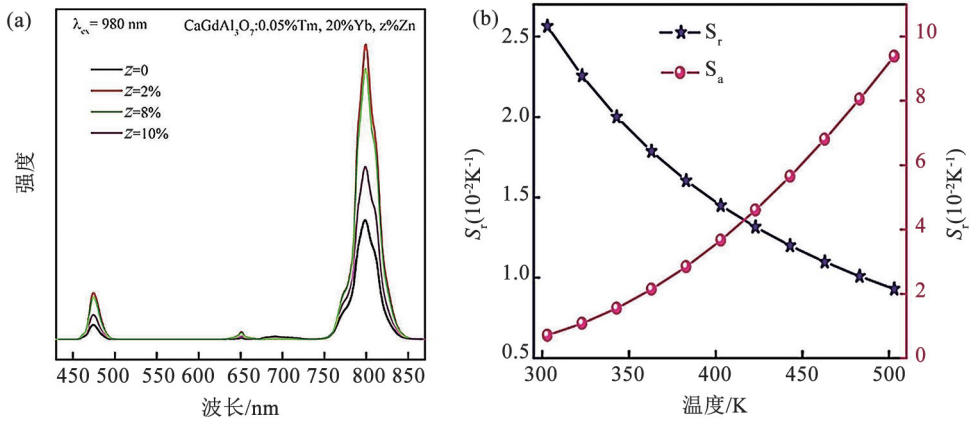
Fig.7 Multimode optical properties of melilite-structured compounds

### 3.7 $CaGdAl_3O_7$

光学温度计具有灵敏度高、空间分辨率高、反应时间快、非接触式等优点,在许多领域有着重要的应用。LIU 等<sup>[51]</sup>报道了一种基于  $CaGdAl_3O_7: Tm^{3+}, Yb^{3+}, Zn^{2+}$  的高灵敏度近红外激发光学温度计。如图 8(a) 所示该材料在 980 nm 激光激发下表现出  $Tm^{3+}$  的强蓝色(475 nm,  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ )和近红外(800 nm,  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ )上转换发光,其中  $Zn^{2+}$  的引入通过改变  $Tm^{3+}$  的局域晶体场对称性,使发光强度增强 3 倍。利用  $Tm^{3+}$  的热耦合能级  $^3H_4$  与  $^3F_2,3$  (能级差约  $1636\text{ cm}^{-1}$ ) 的发光强度比(LIR)进行温度传感,在 303~503 K 范围内表现出优异的测温性能(图 8(b)),最大相对灵敏度达  $0.026\text{ K}^{-1}$  (303 K),绝对灵敏度为  $0.094\text{ K}^{-1}$  (503 K),优于多数已报道的  $Tm^{3+}$  基上转换材料。该研究证实  $CaGdAl_3O_7: Tm^{3+}, Yb^{3+}, Zn^{2+}$  在高温、强化学稳定性要求的非接触光学测温领域具有重要应用潜力。

### 3.8 $SrGdAl_3O_7$

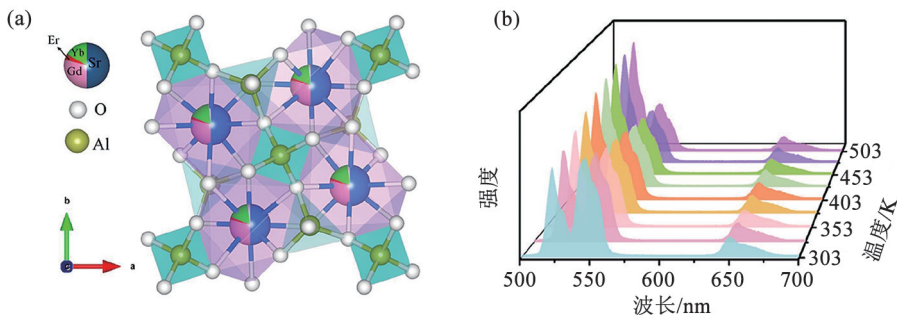
具有黄长石结构的  $SrGdAl_3O_7$  荧光粉由于其四方晶系和多个阳离子中心的存在,为稀土离子掺杂提供了灵活的晶格环境(图 9(a))。ZHANG 等<sup>[52]</sup>采用溶胶-凝胶法首次合成了具有近零热猝灭特性的黄长石结构  $SrGdAl_3O_7: Er^{3+}/Yb^{3+}$  上转换荧光粉,系统研究了其在 980 nm 激光激发下的上转换发光特性与机制,并重点探讨了其用于比率式光学测温的性能。如图 9(b) 所示,该材料在 303~503 K 温度范围内表现出优异的热稳定性,基于  $Er^{3+}$  的热耦合能级 ( $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$ ) 所构建的温度传感器,在 303 K 时最大相对灵敏度达  $1.20\% \text{ K}^{-1}$ ; 同时,利用非热耦合能级对(如  $^2H_{11/2}/^4F_{9/2}$  等)也实现了多模式温度探测,最高灵敏度分别为  $0.51\% \text{ K}^{-1}$  和  $0.35\% \text{ K}^{-1}$ ,并展现出良好的温度循环稳定性,表明其在非接触光学测温领域具有重要应用潜力。



注:(a)  $\text{CaGdAl}_3\text{O}_7:0.05\%\text{Tm}^{3+}, 20\%\text{Yb}^{3+}, z\%\text{Zn}$  的上转换发光光谱;(b)绝对灵敏度和相对热敏系数<sup>[51]</sup>。

图8  $\text{CaGdAl}_3\text{O}_7$ 转换发光光谱与热敏性质

Fig.8 Upconversion luminescence spectra and thermosensitive properties of  $\text{CaGdAl}_3\text{O}_7$



注:(a)  $\text{SrGdAl}_3\text{O}_7$  的晶体结构图;(b)  $\text{SrGdAl}_3\text{O}_7:5\%\text{Er}^{3+}, 35\%\text{Yb}^{3+}$  的温度相关 UC 发射光谱<sup>[52]</sup>。

图9  $\text{SrGdAl}_3\text{O}_7$  的晶体结构图和温度相关 UC 发射光谱

Fig.9 Crystal structure of  $\text{SrGdAl}_3\text{O}_7$  and temperature-dependent upconversion emission spectra

## 4 应用

表 1 给出了部分离子掺杂黄长石结构  $\text{ABC}_3\text{O}_7$  发光材料的汇总。离子掺杂黄长石结构  $\text{ABC}_3\text{O}_7$  发光材料依托其可灵活调控的发光性能、出色的环境稳定性及丰富的光学特征,在多个技术领域形成了独特应用优势,为相关产业的技术升级提供了关键材料保障。在固态照明领域,该类材料有效解决了传统白光 LED 在光谱完整性与性能稳定性上的不足。部分材料能补充传统 LED 光谱中缺失的青色或深红色波段,通过调整掺杂离子种类与浓度,可实现从暖白光到冷白光的色温调节,满足不同场景的照明需求,同时其良好的高温稳定性确保了 LED 在长期运行中光效与色温的稳定,延长了器件的使用寿命,且部分单基质白光荧光粉还简化了 LED 封装工艺,避免了多粉混合带来的性能不一致问题。生物医学领域中,该类材料在近红外成像与精准光疗方面展现出显著价值。特定掺杂的材料可发射近红外 II 区宽带光,该波段光在生物组织中穿透深、散射低,能为深层组织病变诊断提供高分辨率成像支持;在光学传感领域,该类材料凭借对外部条件的敏感响应构建了高效解决方案。在温度传感方面,部分材料利用不同离子发射峰对温度的差异化响应,可实现对极端环境或精密设备的非接触式温度监测,且具备高灵敏度与良好的循环稳定性;在防伪领域,特定材料在不同激发波长下可呈现多种高纯度颜色,将其制成特定形态的防伪标识,能实现动态防伪效果,有效提升防伪等级,适用于多种高价值物品的防伪保护。能源利用领域,该类材料为提升太阳能转换效率提供了新途径。部分具有上/下转换发光特性的材料,可对太阳光谱中未被太阳能电池有效利用的波段进行能量转换,既减少了紫外光对电池的损伤,又提升了对近红外光的利用率,从而助力太阳能电池光电转换效率的提升,

且其稳定的性能使其能适应长期日晒高温的工作环境。

表1 离子掺杂  $ABC_3O_7$  的发光性能表

Table 1 Research progress in ion-doped melilite  $ABC_3O_7$  luminescent materials

基质材料	掺杂离子	激发波长/nm	发射波长/nm	宽带范围/nm	参考文献
$BaLaGa_3O_7$	$Bi^{3+}$	470	328	360~650	[36]
	$Bi^{3+}/Eu^{3+}$	480	335	370~710	[37]
$CaLaGa_3O_7$	$Dy^{3+}$	573	349	400~650	[38]
	$Dy^{3+}/Tm^{3+}$	573	355	350~650	[39]
$SrLaGa_3O_7$	$Bi^{3+}$	475	365	350~650	[40]
	$Bi^{3+}/Mn^{4+}$	714	365	350~750	[40]
	$Eu^{3+}$	615	392	550~750	[41]
	$Tb^{3+}$	546	265	450~650	[42]
	$Er^{3+}/Yb^{3+}$	900	378	500~700	[42]
	$Cr^{3+}$	1167	450	950~1 500	[43]
	$Cr^{4+}$	1270	610	950~1 600	[43]
$SrGdGa_3O_7$	$Tb^{3+}$	543	235	350~650	[44]
$CaYAl_3O_7$	$Dy^{3+}$	574	350	400~650	[45]
	$Gd^{3+}$	313	272	290~340	[46]
	$Cr^{4+}$	1360	565	900~1 850	[47]
	$Cr^{3+}$	875	425	750~1 250	[47]
$CaLaAl_3O_7$	$Ho^{3+}/Yb^{3+}$	547	450	450~800	[48]
	$Tm^{3+}/Yb^{3+}$	650	462	450~800	[49]
	$Er^{3+}/Yb^{3+}$	549	450	500~700	[50]
$CaGdAl_3O_7$	$Tm^{3+}/Yb^{3+}/Zn^{2+}$	980	475	350~900	[51]
$SrGdAl_3O_7$	$Er^{3+}/Yb^{3+}$	980	550	500~700	[52]

此外,该类材料在激光显示与信息存储领域也具备潜在应用价值。部分材料的窄带特征发射符合激光显示对高色纯度的要求,抗光漂白性能也能保障显示器件的长期使用;另有材料的近红外激发响应特性,可满足高密度光存储对信息写入与读取的需求,为相关技术的发展提供了材料基础。随着研究的不断深入,其应用范围有望进一步扩大,为更多高技术领域的进步提供支持。

## 5 结论与展望

本文系统综述了离子掺杂黄长石结构  $ABC_3O_7$  发光材料的研究进展,重点讨论了材料的主流合成方法、不同掺杂离子在各类  $ABC_3O_7$  基质中的发光特性、能量转移机制及应用前景。研究表明,黄长石结构由于其独特的晶体框架和灵活的组分可调性,为多种激活离子(稀土离子、过渡金属离子、 $Bi^{3+}$ 等)提供了理想的掺杂环境;而合成方法的合理选择是实现材料结构优化与性能调控的前提,高温固相法、化学共沉淀法、溶胶-凝胶法及低温燃烧合成法在不同应用场景下各具优势,为材料的实验室开发与工业化生产提供了多元技术路径。通过精确调控掺杂离子的种类、浓度及共掺杂策略,可以实现从紫外到近红外的宽光谱发射,满足不同应用场景的需求。

尽管黄长石结构  $ABC_3O_7$  发光材料已取得显著进展,但仍面临若干关键挑战亟待突破。其晶体结构的

本征无序性导致发光均匀性难以精确调控,亟需深入解析局域结构对发光行为的微观影响机制;高浓度掺杂下的浓度猝灭机理尚不明确,需建立更完善的物理模型来阐释复杂的能量迁移过程;材料在高温、高湿等极端环境下的长期稳定性仍有待系统评估。针对上述挑战,研究领域内已开展了一系列有益的探索。在调控发光均匀性方面,研究者正尝试通过精细的合成工艺控制(如溶胶-凝胶法结合后续热处理)来优化材料的微观结构,以期减少由结构无序引起的发光不均匀性。例如,有研究通过调控前驱体的烧结气氛和时间,成功获得了组分分布更均匀的  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$  前驱体,最终烧结产物在近红外发射的均匀性上有所提升<sup>[43]</sup>。在阐明高浓度掺杂下的浓度猝灭机制方面,除了传统的 Dexter 理论模型,一些研究开始结合光谱分析与第一性原理计算,试图从电子结构层面揭示能量在掺杂离子团簇间的迁移路径与竞争性猝灭过程。例如,对  $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  体系的研究,通过系统分析不同掺杂浓度下的发光衰减动力学和能量转移效率,量化了  $\text{Bi}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$  之间的能量转移参数,为理解共掺杂体系中的浓度效应提供了更深入的见解<sup>[37]</sup>。在提升极端环境稳定性方面,研究者通过离子取代策略来增强晶格键能和减少缺陷。例如,在  $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Cr}^{4+}$  中引入  $\text{Sc}^{3+}$  部分取代  $\text{Al}^{3+}$ ,不仅优化了晶体场环境,提升了发光效率,更因其形成的更强键能,显著增强了材料在高温下的热稳定性,使其在 420 K 下仍能保持较高的发光强度<sup>[47]</sup>。这些初步尝试为解决当前瓶颈问题提供了有价值的思路和方法学借鉴。

此外,当前研究多集中于实验室阶段,与实际器件集成的工艺探索相对薄弱,且部分高性能合成方法的成本与规模化问题尚未解决。未来,应致力于开发新型合成方法以实现材料形貌与尺寸的精准控制;深化材料结构与性能的构效关系研究,借助第一性原理计算与原位表征技术指导定向设计;拓展 NIR-II 区发光、量子剪裁等新型掺杂体系,满足生物成像与高效能源等前沿领域需求;同时加强材料与器件的集成化研究,优化荧光粉涂覆工艺与封装技术,推动实际应用落地。随着这些研究的持续推进,该类材料有望在固态照明、显示技术、生物成像及光学传感等领域展现更广阔的应用前景。

## 参考文献:

- [1] LI L, FAN Z Y. Optoelectronic materials and devices [J]. *Small Methods*, 2024, 8(2): 2301632. DOI:10.1002/smt.202301632.
- [2] WANG X, ZHONG Y J, WANG D, et al. Fracture morphology and mechanism of a directionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  eutectic single crystal[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 135: 46-49. DOI:10.1016/j.scriptamat.2017.03.027.
- [3] ZHAI B G, XU H F, ZHUO F L, et al. Annealing temperature dependent photoluminescence and afterglow of undoped  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 821: 153563. DOI:10.1016/j.jallcom.2019.153563.
- [4] LAI S Q, ZHAO M, QIAO J W, et al. Data-driven photoluminescence tuning in  $\text{Eu}^{2+}$ -doped phosphors [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(14): 5680-5685. DOI:10.1021/acs.jpcclett.0c01471.
- [5] PAN M, LIAO W M, YIN S Y, et al. Single-phase white-light-emitting and photoluminescent color-tuning coordination assemblies [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(18): 8889-8935. DOI:10.1021/acs.chemrev.8b00222.
- [6] AKIYAMA M, XU C N, NONAKA K. Improvement in mechanoluminescence intensity of  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}$  by the statistical approach [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(5): H115. DOI:10.1149/1.1566418.
- [7] LIU Y Y, PAN F, GAO J, et al.  $\text{Nd}^{3+}$  doped  $\text{CaLaGa}_3\text{O}_7$ : Growth, structure, and optical properties of a disordered laser crystal [J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 244: 118748. DOI:10.1016/j.jlumin.2022.118748.
- [8] SINGH V, BODDULA R, NIKHARE G N, et al. Orange-red luminescence features of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  phosphors [J]. *Optik*, 2022, 270: 169954. DOI:10.1016/j.ijleo.2022.169954.
- [9] LIU Y Y, PAN F, TU C Y, et al. Structure, first-principles calculations and yellow spectral properties of  $\text{Dy}^{3+}:\text{CaLaGa}_3\text{O}_7$  single crystal [J]. *Journal of Luminescence*, 2021, 236: 118122. DOI:10.1016/j.jlumin.2021.118122.
- [10] KUBOTA S I, IZUMI M, YAMANE H, et al. Luminescence of  $\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  in  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 283(1/2): 95-101. DOI:10.1016/S0925-8388(98)00866-4.

- [11] WANG Y, KE Y E, CHEN S S, et al. Luminescence investigation of red-emitting  $Sr_2MgMoO_6: Eu^{3+}$  phosphor for visualization of latent fingerprint[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 583: 89-99. DOI:10.1016/j.jcis.2020.09.024.
- [12] MALINOWSKI M, PRACKA I, SURMA B, et al. Spectroscopic and laser properties of  $SrLaGa_3O_7: Pr^{3+}$  crystals[J]. *Optical Materials*, 1996, 6(4): 305-312. DOI:10.1016/S0925-3467(96)00048-1.
- [13] MATSUKIYO H, TOYAMA H, UEHARA Y, et al. Reduction of degradation of  $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}: Tb$  phosphors by Sc doping[J]. *Journal of Luminescence*, 1997, 72: 229-230. DOI:10.1016/S0022-2313(96)00317-1.
- [14] 闫凤巧, 李飞, 顾明广, 等. 荧光粉制备方法的研究进展[J]. *广州化工*, 2015, 43(16): 32-33.
- [15] ZHOU J J, ZHENG G J, LIU X F, et al. Defect engineering in lanthanide doped luminescent materials[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 448: 214178. DOI:10.1016/j.ccr.2021.214178.
- [16] KEE C C, ANG B C, METSELAAR H S C. Synthesis of europium-doped calcium silicate hydrate via hydrothermal and coprecipitation method[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(4): 4803-4812. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.10.050.
- [17] QIN X, LIU X W, HUANG W, et al. Lanthanide-activated phosphors based on 4f-5d optical transitions: Theoretical and experimental aspects[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(5): 4488-4527. DOI:10.1021/acs.chemrev.6b00691.
- [18] DORENBOS P. The  $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1} 5d$  transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides[J]. *Journal of Luminescence*, 2000, 91(1/2): 91-106. DOI:10.1016/S0022-2313(00)00197-6.
- [19] FU J, KOBAYASHI M, SUGIMOTO S, et al.  $Eu^{3+}$ -activated heavy scintillating glasses[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(6): 1502-1508. DOI:10.1016/j.materresbull.2007.06.024.
- [20] ZONG Q, ZHAO D, ZHANG R J, et al. A new blueish phosphor  $K_2Ca_3Si_3O_{10}: Ce^{3+}$  with excellent thermal stability[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2023, 651: 414589. DOI:10.1016/j.physb.2022.414589.
- [21] LI H, WU Q S, AN Z B, et al. A broadband yellow-emitting nitridoalumosilicate  $Ca_4SiAl_3N_7: Ce^{3+}$  phosphor for solid-state lighting[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(8): 12491-12498. DOI:10.1016/j.ceramint.2022.12.109.
- [22] YIN Z Q, YUAN P, ZHU Z, et al.  $Pr^{3+}$  doped  $Li_2SrSiO_4$ : An efficient visible-ultraviolet C up-conversion phosphor[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(4): 4858-4863. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.10.058.
- [23] ZHANG N N, JIANG X X, WANG Y N, et al. Synthesis, structure and luminescence characteristics of  $La_3Ga_5SiO_{14}: Pr^{3+}$  phosphors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 932: 167626. DOI:10.1016/j.jallcom.2022.167626.
- [24] WEI D L, SEO H J, LIU Y S, et al. Broadband infrared emission of  $Pr^{3+}$ -doped  $BiLa_2O_{4.5}$  phosphor for optical amplifier applications[J]. *Journal of Luminescence*, 2023, 253: 119488. DOI:10.1016/j.jlumin.2022.119488.
- [25] HE C, TAKEDA T, HUANG Z H, et al. Powder synthesis and luminescence of a novel yellow-emitting  $Ba_5Si_{11}Al_7N_{25}: Eu^{2+}$  phosphor discovered by a single-particle-diagnosis approach for warm w-LEDs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140932. DOI:10.1016/j.cej.2022.140932.
- [26] WANG F, CHEN H H, ZHANG S W, et al. Photoluminescence properties of novel blue-light excited orange-red phosphors  $Sr_3Al_2Si_3O_{12}: Eu^{2+}$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 942: 168888. DOI:10.1016/j.jallcom.2023.168888.
- [27] ZHANG Q, WANG X C, TANG Z B, et al. A  $K_3ScSi_2O_7: Eu^{2+}$  based phosphor with broad-band NIR emission and robust thermal stability for NIR pc-LEDs[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(34): 4644-4647. DOI:10.1039/d0cc01838d.
- [28] 姬海鹏.  $Mn^{4+}$  离子光谱学基础[J]. *发光学报*, 2022, 43(8): 1175-1187.
- [29] WEI Y, DANG P P, DAI Z G, et al. Advances in near-infrared luminescent materials without  $Cr^{3+}$ : Crystal structure design, luminescence properties, and applications [J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(14): 5496-5526. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c01325.
- [30] YAN Y, SHANG M M, HUANG S, et al. Photoluminescence properties of  $ASeSi_2O_6: Cr^{3+}$  (a = Na and Li) phosphors with high efficiency and thermal stability for near-infrared phosphor-converted light-emitting diode light sources[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(6): 8179-8190. DOI:10.1021/acsami.1c23940.
- [31] SENDEN T, VAN DIJK-MOES R J A, MEIJERINK A. Quenching of the red  $Mn^{4+}$  luminescence in  $Mn^{4+}$ -doped fluoride LED phosphors[J]. *Light, Science & Applications*, 2018, 7: 8. DOI:10.1038/s41377-018-0013-1.
- [32] ZHAO F Y, SONG Z, LIU Q L. Advances in chromium-activated phosphors for near-infrared light sources[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2022, 16(11): 2200380. DOI:10.1002/lpor.202200380.
- [33] 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]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(19): 8747-8753. DOI:10.1021/acs.chemmater.0c02814.
- [34] HUANG A J, YANG Z W, YU C Y, et al. Photoluminescence properties in novel  $Ba_2Y(BO_3)_2Cl: Bi^{3+}$  blue phosphors with

- various Bi<sup>3+</sup> sites[J]. *Materials Letters*, 2016, 185: 440-442. DOI:10.1016/j.matlet.2016.09.053.
- [35] HU R, ZHANG Y, ZHAO Y, et al. UV-Vis-NIR broadband-photostimulated luminescence of LiTaO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> long-persistent phosphor and the optical storage properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 124807. DOI:10.1016/j.cej.2020.124807.
- [36] HU S N, LIU B, YANG Y G, et al. Preparation and luminescence characteristics of Bi<sup>3+</sup> doped BaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> phosphors[J]. *Optical Materials*, 2023, 143: 114220. DOI:10.1016/j.optmat.2023.114220.
- [37] YANG S, SUN W Z, HE Z F, et al. Photoluminescence property, energy transfer mechanism, and optical thermometric behavior of bismuth-europium codoped disordered melilite-type phosphor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 980: 173622. DOI:10.1016/j.jallcom.2024.173622.
- [38] ZHAO W Y, AN S L, FAN B, et al. Photoluminescence and cathodoluminescence properties of a novel CaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Dy<sup>3+</sup> phosphor[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(7): 827-831. DOI:10.1007/s11434-011-4938-5.
- [39] LIU Y Y, HUANG C X, WANG J Y, et al. Blue emission and color-tunable behavior in Tm<sup>3+</sup> singly- and Dy<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> Co-doped CaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> phosphors[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(12): 21304-21310. DOI:10.1016/j.ceramint.2024.03.240.
- [40] LI Z J, LIU B, ZHANG Y Y, et al. Cyan, deep red and white light emission generated by SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Bi<sup>3+</sup>, SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Mn<sup>4+</sup> and SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Bi<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> phosphors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 894: 162455. DOI:10.1016/j.jallcom.2021.162455.
- [41] YANG Y G, WU F N, LV X S, et al. Luminescence investigation of lanthanum ions (Eu<sup>3+</sup> or Tb<sup>3+</sup>) doped SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> fluorescent powders[J]. *Optical Materials*, 2020, 107: 110010. DOI:10.1016/j.optmat.2020.110010.
- [42] LI Z J, ZUO X G, LIU B, et al. Luminescence properties of SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> fluorescent powders doped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> [J]. *Optical Materials*, 2021, 116: 111079. DOI:10.1016/j.optmat.2021.111079.
- [43] SHEN X N, LI Z J, YANG Y G, et al. Broadband NIR-II emission generated by tetrahedral Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>4+</sup> in SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2025, 19(3): 2401212. DOI:10.1002/lpor.202401212.
- [44] ZHANG X M, ZHANG J H, LIANG L F, et al. Luminescence of SrGdGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: RE<sup>3+</sup> (RE=Eu, Tb) phosphors and energy transfer from Gd<sup>3+</sup> to RE<sup>3+</sup> [J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(2): 281-288. DOI:10.1016/j.materresbull.2004.10.011.
- [45] DA C BISPO G F, ANDRADE A B, DA SILVA I R F A, et al. Thermoluminescence and persistent luminescence of Tb<sup>3+</sup> activated CaYAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [J]. *Optical Materials*, 2019, 91: 413-418. DOI:10.1016/j.optmat.2019.03.051.
- [46] ZHANG W, SHEN H, HU X L, et al. Solid-state synthesis, structure and spectroscopic analysis of Dy: CaYAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> phosphors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 255-260. DOI:10.1016/j.jallcom.2018.12.113.
- [47] LEE J K, AHMAD BHAT A, WATANABE S, et al. Unveiling the photoluminescence and electron paramagnetic resonance of Gd<sup>3+</sup>-Doped CaYAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> phosphor emitting narrowband ultraviolet B radiation [J]. *Ceramics International*, 2025, 51(8): 10415-10422. DOI:10.1016/j.ceramint.2024.12.474.
- [48] WANG G L, ZHANG X J, XU L Y, et al. Oxidation state regulation and polyhedron deformation in Cr<sup>3+</sup> doped CaYAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> NIR phosphors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1039: 183249. DOI:10.1016/j.jallcom.2025.183249.
- [49] ZHAO S S, DONG H H, LI W C, et al. Upconversion phosphors of CaLaAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: RE<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> (RE = Tm, Ho) and their multifunctional applications for multi-color anti-counterfeiting and laser displays [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, 13(19): 9875-9887. DOI:10.1039/D5TC00012B.
- [50] GAO P, LI X, GONG Y, et al. Highly sensitive up-conversion phosphor for optical thermometry: CaLaAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(9): 937-942. DOI:10.1016/j.jre.2018.12.005.
- [51] LIU X L, MI X Y, GUO Y Y, et al. Highly sensitive and near-infrared excitable optical thermometer based on CaGdAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 929: 167240. DOI:10.1016/j.jallcom.2022.167240.
- [52] ZHANG C, WEI L C, CAO L, et al. Near-zero thermal quenching in SrGdAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> melilite phosphor for ratiometric optical thermometry [J]. *Ceramics International*, 2025, 51(27): 55230-55239. DOI:10.1016/j.ceramint.2025.09.245.

