

激光与光电子学进展

铋离子发光研究进展

陈婷, 曹人平*

井冈山大学数理学院, 江西 吉安 343009

摘要 总结了铋(Bi)离子在荧光粉、玻璃、晶体等基质材料中的发光特性。 Bi^0 和 Bi^+ 通常显示为近红外发光, Bi^{2+} 通常在600~800 nm范围内显示为红色发光, Bi^{3+} 在不同基质晶体场影响下在紫外至橙红色区域内显示发光, Bi^{5+} 通常在1000~1600 nm范围内显示为近红外发光,Bi团簇离子根据自身价态和基质的不同可以显示为近红外至中红外发光。不同基质的晶体场影响Bi离子的发光性能,从而丰富了Bi离子的发光特性。归纳了不同价态的Bi离子的发光机制,为新型Bi离子掺杂发光材料的研究和实际应用提供了帮助。

关键词 材料; 铋离子; 红色发光; 近红外发光; 中红外发光

中图分类号 O433;O469

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516015

Advances in Bismuth Ion Luminescence

Chen Ting, Cao Renping*

College of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China

Abstract This paper mainly summarizes the luminescence properties of Bi ions in host materials such as phosphors, glasses, and crystals. Bi^0 and Bi^+ ions usually show near-infrared emission. Bi^{2+} ion emits red light in the range of 600–800 nm. Bi^{3+} ion can show emission from the ultraviolet to red region due to the influence of crystal fields in different hosts. Bi^{5+} ion emits near-infrared light in the range of 1000–1600 nm. Bi cluster ions can show emission from the near-infrared to mid-infrared region because of the influence of different valence state and hosts. The influence of crystal fields in different hosts on luminescence properties of Bi ions enriches the luminescence characteristics of Bi ions. The luminous mechanisms of Bi ions with different valence states are summed, which is helpful for the research and practical applications of new Bi ion doped luminescence materials.

Key words materials; bismuth ion; red emitting; near-infrared emitting; mid-infrared emitting

OCIS codes 160.2540; 250.5230; 260.3800; 300.2140

1 引言

铋(Bi)元素是被广泛研究的主族元素之一,具有低熔点、低机械强度、易碎和柔软等特点^[1]。铋的最外层电子排布为 $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$,外层电子p轨道处于半满状态,电子较活跃,容易发生转移,从而形成多种价态的铋离子。铋非常容易形成化合物,被称

为“奇异的金属”^[2-3]。铋通常具有以下明显的特性:1)铋能够形成多种不同的价态,如-3,-2,-1,0,+1,+2,+3和+5等,+3价是稳定态,价态为-3,-2和-1的铋离子难显示发光^[4];2)铋能在一些Lewis酸熔盐和分子晶体中以团簇离子形式存在,如阴离子团簇(Bi_4^{2-} , Bi_2^{2-} , Bi_2^{-} , Bi_{11}^{3-} 和 Bi_7^{3-} 等)、阳离子团簇(Bi_5^{3+} , Bi_9^{5+} 和 Bi_8^{2+} 等)和中性团

收稿日期: 2020-11-16; 修回日期: 2020-12-23; 录用日期: 2020-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(51862015)、江西省自然科学基金(20202BABL204021)

通信作者: jxcrp@163.com

簇^[5-10];3) 铋外层电子具有自旋-轨道耦合特点,使得铋离子能够在不同的基质中发光。

由于铋离子具有上述特性,铋离子掺杂材料能够在近紫外至近红外区域内发出一系列的不同颜色光。铋离子掺杂发光材料已经获得大量的研究^[11-13]。铋离子掺杂材料的制备方法通常有固相反应法、液相法、气相沉积法、熔融淬火法和真空退火法等^[14-18];铋离子掺杂发光材料有铋离子掺杂发光玻璃、铋离子掺杂荧光粉、铋离子掺杂发光晶体、铋离子掺杂光纤等,在超宽带光纤放大器、光纤激光、新波长激光、可调光纤激光、脉冲光纤激光、生物荧光标记和固态照明 LED 等领域中具有应用前景^[19-24]。本文根据近年来的研究结果,总结了 Bi 离子(Bi^0 , Bi^+ , Bi^{2+} , Bi^{3+} , Bi^{5+} 和 Bi 团簇离子)的发光特性,并分析和解释了它们的发光机制。

2 Bi 离子 (Bi^0 、 Bi^+ 、 Bi^{2+} 、 Bi^{3+}) 的能级图

图 1 显示了铋离子(Bi^0 、 Bi^+ 、 Bi^{2+} 和 Bi^{3+}) 的能级图。 Bi^0 的激发光谱峰通常是来源于 Bi^0 的 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ({}^2\text{P}_{3/2}, {}^4\text{P}_{1/2}), {}^2\text{P}_{1/2}, {}^2\text{D}_{5/2}$ 和 ${}^2\text{D}_{3/2}$ 的电子跃迁,近红外发生光谱是由于 ${}^2\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$ 电子跃迁。来源于 Bi^+ 的 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{S}_0$,

${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{D}_2$, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ 和 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ 的电子跃迁的激发光谱峰分别位于 $\sim 320 \text{ nm}$ ($\sim 31250 \text{ cm}^{-1}$), $\sim 500 \text{ nm}$ ($\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$), $\sim 700 \text{ nm}$ ($\sim 14000 \text{ cm}^{-1}$), 和 $\sim 1000 \text{ nm}$ ($\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$), 其近红外发射光谱来源于 Bi^+ 的 ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ 电子跃迁。 Bi^{2+} 的激发光谱带通常来源于 ${}^2\text{P}_{1/2} \rightarrow {}^2\text{S}_{1/2}$, ${}^2\text{P}_{1/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{3/2}(2)$ 和 ${}^2\text{P}_{1/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{3/2}(1)$ 电子跃迁,其红光发射光谱带来源于 ${}^2\text{P}_{3/2}(1) \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ 电子跃迁,同时不同基质晶体场会影响到 Bi^+ 的激发和发射光谱峰的位置。 Bi^{3+} 的基态为 ${}^1\text{S}_0$, 激发态为 ${}^3\text{P}_0$, ${}^3\text{P}_1$, ${}^3\text{P}_2$ 和 ${}^1\text{P}_1$ 。 ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ 电子跃迁是禁止的。当 ${}^3\text{P}_1$ 和 ${}^1\text{P}_1$ 之间的自旋轨道发生耦合时, ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ 电子跃迁是能够发生的。 ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ 电子跃迁是自旋禁止的,然而,在非对称晶格振动模式发生耦合后,这种电子跃迁也是允许发生的。 ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^1\text{P}_1$ 电子跃迁是允许发生的。由于 Bi^{3+} 的 ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^1\text{P}_1$ 和 ${}^3\text{P}_1$ 电子跃迁, Bi^{3+} 掺杂发光材料通常在紫外区域 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 内具有宽带吸收峰。 ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^1\text{P}_1$ 电子跃迁比 ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ 电子跃迁能级要高,通常为 $\sim 240 \text{ nm}$ 。 Bi^{3+} 的发射光谱带来源于 ${}^3\text{P}_{1,0} \rightarrow {}^1\text{S}_0$ 电子跃迁,其中, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ 电子跃迁通常发生在温度低的环境。由于不同基质晶体场的影响, Bi^{3+} 的发射光谱峰的位置会存在不同,其发光会出现在紫外至红橙色区域内。

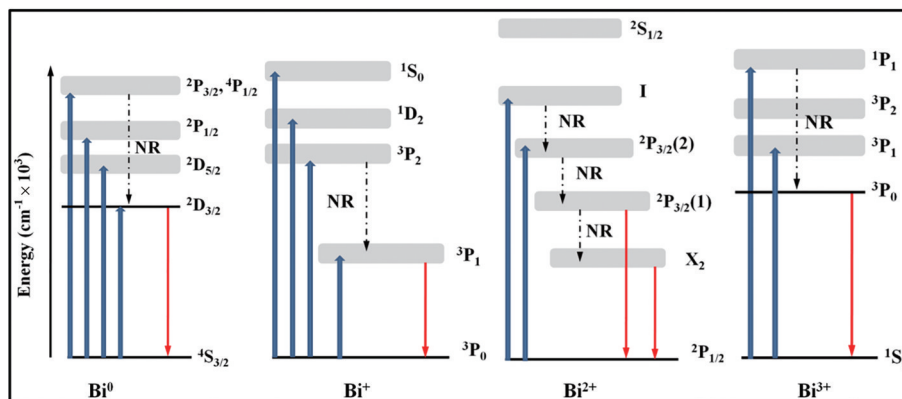


图 1 铋离子(Bi^0 、 Bi^+ 、 Bi^{2+} 和 Bi^{3+}) 的能级图^[2, 4]

Fig. 1 Energy level diagrams of Bi ions (Bi^0 , Bi^+ , Bi^{2+} , Bi^{3+})^[2, 4]

3 Bi 离子的发光性能

3.1 Bi^0 的发光特性

1976 年, Radhakrishna 等^[25]报道了 Bi^0 在 $\text{NaCl}:\text{Bi}^0$, $\text{KCl}:\text{Bi}^0$, $\text{KBr}:\text{Bi}^0$, $\text{KI}:\text{Bi}^0$ 和 $\text{RbCl}:\text{Bi}^0$ 中的吸收光谱峰分别为 $290, 295, 300, 305, 300 \text{ nm}$ 。1980 年, Boundybey 等^[26]观察到了 Bi^0 在 21825 cm^{-1} (458 nm), 15519 cm^{-1} (644 nm) 和 11480 cm^{-1} (871 nm) 处的吸收光谱峰。2012 年, Zheng 等^[27]报

道了 $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:2x\% \text{Bi}$ (原子数分数 $x=0.7$) 晶体的发光特性(如图 2 所示, 其中 λ_{em} 为监测波长, λ_{ex} 为激发波长), 在不同激发波长光激发下, 观察到了 Bi^0 掺杂 $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ 在 $800 \sim 1500 \text{ nm}$ 范围内显示宽带近红外发光。在 Bi 掺杂玻璃材料中, Bi^0 和 Bi^+ 通常会同时存在并发出近红外光。2012 年, Zhang 等^[28]报道了 Bi 掺杂锗硅酸盐玻璃的发光特性, Bi^0 的激发光谱覆盖范围为 $200 \sim 900 \text{ nm}$, 激发光谱峰位于 $\sim 460 \text{ nm}$ 和 720 nm ; 观察到了 Bi^0 在 $900 \sim 1600 \text{ nm}$

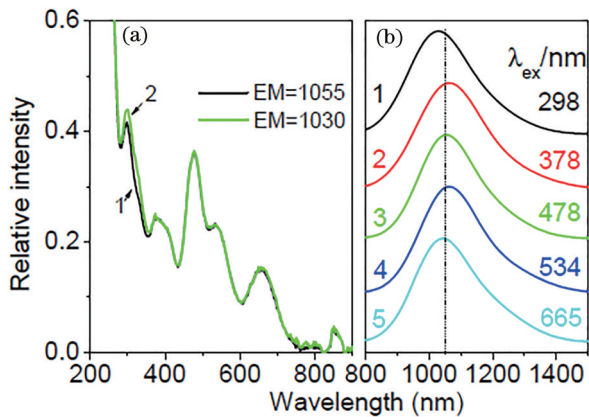


图 2 $Ba_{2(1-x)}B_5O_9Cl:2x\%Bi$ ($x=0.7$) 的发光特性^[27]。(a) 激发光谱 (线 1: $\lambda_{em}=1055$ nm; 线 2: $\lambda_{em}=1030$ nm); (b) 发射光谱 (线 1: $\lambda_{ex}=298$ nm; 线 2: $\lambda_{ex}=378$ nm; 线 3: $\lambda_{ex}=478$ nm; 线 4: $\lambda_{ex}=534$ nm; 线 5: $\lambda_{ex}=665$ nm)

Fig. 2 Luminescence characteristics of $Ba_{2(1-x)}B_5O_9Cl:2x\%Bi$ ($x=0.7$)^[27]. (a) Excitation spectra (line 1: $\lambda_{em}=1055$ nm; line 2: $\lambda_{em}=1030$ nm); (b) emission spectra (line 1: $\lambda_{ex}=298$ nm; line 2: $\lambda_{ex}=378$ nm; line 3: $\lambda_{ex}=478$ nm; line 4: $\lambda_{ex}=534$ nm; line 5: $\lambda_{ex}=665$ nm)

发射光谱范围内的宽带近红外发光,发射光谱峰位于~1260 nm,同时观察到了Bi⁺的发光,并研究了Bi⁰和Bi⁺之间的能量传递关系。综上所述,Bi⁰能够在晶体和玻璃材料中发出宽带近红外发光。

3.2 Bi⁺的发光特性

Bi⁺离子的最外层电子排布为4f⁴5d¹⁰6s²6p²,外层电子非常不稳定,因此,Bi⁺是非常不稳定的严重依赖基质的离子,通常只存在于一些特殊的材料中。含Bi⁺的材料很早就被研究了,Topol等^[29]早在1961年在Bi-BiCl₃熔盐中就发现了Bi⁺。Boston

等^[30-31]通过光谱分析系统地研究了Bi⁺的光学物理性质,并获得了Bi⁺在紫外-可见-近红外区域的吸收光谱图。1967年,Bjerrum等^[32]报道了Bi⁺在AlCl₃-NaCl熔盐中的吸收光谱图(如图3所示),Bi⁺的吸收光谱带的峰位于~32500, 30000, 17100, 15200, 14400, 11100 cm⁻¹,然而对于Bi⁺在熔盐中的配位形式没有给出清楚的介绍。由于Bi⁺的发光范围与电信和生物光学窗口相匹配,Bi⁺的可调发光以及超宽带近红外发光特性吸引了众多学者的关注。

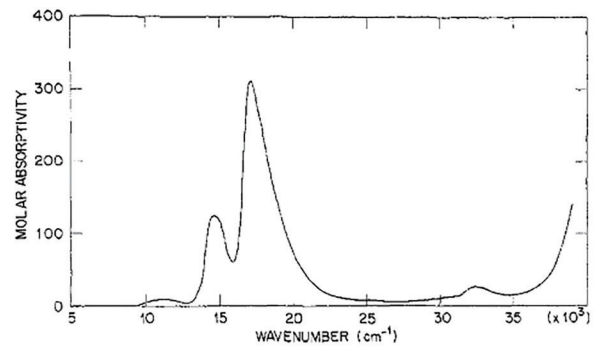


图 3 Bi⁺在AlCl₃-NaCl熔盐中的吸收光谱图^[32]

Fig. 3 Absorption spectrum of Bi⁺ in AlCl₃-NaCl molten salt^[32]

近年来,Bi⁺在离子液、晶体和玻璃中的近红外发光被广泛报道。2013年,Romanov等^[33]报道了Bi⁺在KAlCl₄和KMgCl₃晶体中的发光特性(如图4所示),其激发光谱范围为500~750 nm,激发光谱峰位于600 nm和650 nm左右,其发射光谱范围为800~1200 nm,发射光谱峰分别位于940 nm和980 nm左右。2016年,Zheng等^[34]报道了Bi⁺在Ba₂B₅O₉Cl晶体中的发光特性,其激发光谱范围为250~900 nm,其

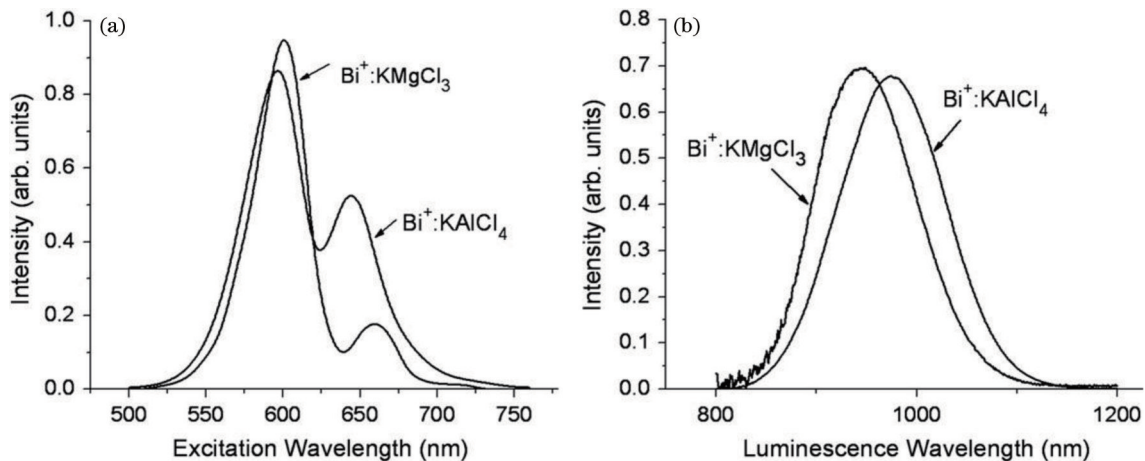


图 4 室温下Bi⁺在KAlCl₄和KMgCl₃晶体中的发光特性^[33]。(a)激发光谱;(b)发射光谱

Fig. 4 Room temperature luminescence characteristics of Bi⁺ in KAlCl₄ and KMgCl₃ crystals^[33]. (a) Excitation spectra; (b) emission spectra

发射光谱范围为 600~1250 nm, 发射光谱峰分别位于 790 nm 和 970 nm 左右, 讨论了 $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Bi}$ 晶体在 N_2/H_2 中的不同处理时间对发光特性的影响。2017 年, Vtyurina 等^[35] 报道了 Bi^+ 掺杂 TiCdCl_3 和 TiCdI_3 晶体中的发光特性, Bi^+ 掺杂 TiCdCl_3 晶体的发射光谱范围为 950~1500 nm, 包含有 2 个位于 ~1050 nm 和 1250 nm 的发射峰, Bi^+ 掺杂 TiCdI_3 晶体的发射光谱范围为 950~1450 nm, 其发射峰位于 ~1150 nm, 研究了不同激发波长对 Bi^+ 掺杂 TiCdCl_3 和 TiCdI_3 晶体的发光特性的影响。2018 年, Romanov 等^[36] 报道了 Bi^+ 掺杂 TiCl 晶体的发光特性, 发射光谱范围为 950~1400 nm, 对比了离子交换法和 Bridgman 两种制备方法, 获得了 Bi^+ 掺杂 TiCl 晶体的发光特性, 讨论了不同温度和激发波长下的激发光谱和发射光谱。2019 年, Fedorov 等^[37] 报道了 Bi^+ 在磷酸铝钠玻璃中的发光特性, 发射光谱范围为

880~1650 nm, 分别研究了样品经 X-ray 和 H_2 处理后的发光特性。2020 年, Dan 等^[38] 报道了 Bi^+ 和 Er^{3+} 在透明硅酸玻璃陶瓷中的发光特性 (如图 5 所示)。图 5(a) 显示了 Bi^+ 掺杂 SAB-1Bi0.05Er0Y, SAB-1Bi0.05Er4Y, SAB-1Bi0.05Er6Y, SAB-1Bi0.05Er8Y 和 SAB-1Bi0.05Er10Y 样品在 808 nm 激发下的宽带近红外发射光谱, Bi^+ 的发射光谱范围为 850~1750 nm, 发射光谱峰位于 ~1276 nm。图 5(b) 显示了 $\text{Bi}^+ - \text{Er}^{3+}$ 共掺 SAB-1Bi0.05Er0Y, SAB-1Bi0.05Er4Y, SAB-1Bi0.05Er6Y, SAB-1Bi0.05Er8Y 和 SAB-1Bi0.05Er10Y 样品在 808 nm 激发下的近红外发射光谱, 可以观察到 Bi^+ 和 Er^{3+} 发射光谱峰以及 Bi^+ 和 Er^{3+} 之间的能量传递关系。综上所述, Bi^+ 能够在晶体和玻璃材料宽带近红外处发光, 其发光特性受基质材料晶体场的影响, 能够调节荧光谱线各项特性, 通过共掺稀土离子能够改善 Bi^+ 的发光特性。

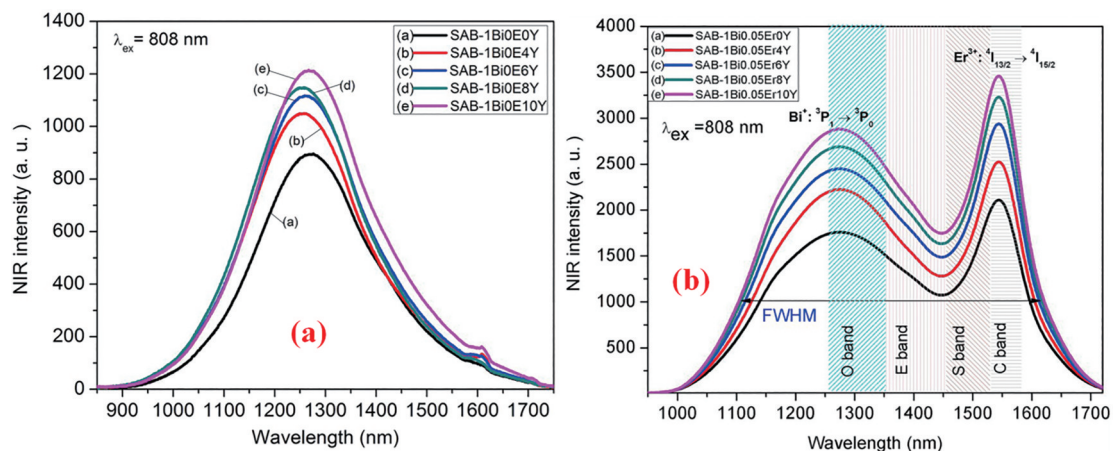


图 5 Bi^+ 和 Er^{3+} 在透明硅酸玻璃陶瓷中的发光特性^[38]。(a) Bi^+ 掺杂 SAB-1Bi0.05Er0Y, SAB-1Bi0.05Er4Y, SAB-1Bi0.05Er6Y, SAB-1Bi0.05Er8Y 和 SAB-1Bi0.05Er10Y; (b) $\text{Bi}^+ - \text{Er}^{3+}$ 共掺 SAB-1Bi0.05Er0Y, SAB-1Bi0.05Er4Y, SAB-1Bi0.05Er6Y, SAB-1Bi0.05Er8Y 和 SAB-1Bi0.05Er10Y

Fig. 5 Luminescence properties of Bi^+ and Er^{3+} in transparent silicate glass-ceramics^[38]. (a) Bi^+ -doped SAB-1Bi0.05Er0Y, SAB-1Bi0.05Er4Y, SAB-1Bi0.05Er6Y, SAB-1Bi0.05Er8Y and SAB-1Bi0.05Er10Y; (b) $\text{Bi}^+ - \text{Er}^{3+}$ co-doped SAB-1Bi0.05Er0Y, SAB-1Bi0.05Er4Y, SAB-1Bi0.05Er6Y, SAB-1Bi0.05Er8Y and SAB-1Bi0.05Er10Y

3.3 Bi^{2+} 的发光特性

1886 年, 研究者发现 $\text{BaSO}_4:\text{Bi}$ 具有红橙色发光, 但是这个发光机理一直到没有明晰。Hamstra 等^[39] 在 1994 年再一次研究了 $\text{BaSO}_4:\text{Bi}$, 并推测发光来源于 Bi^{2+} 离子。2012 年, Cao 等^[40] 报道了 $\text{MSO}_4:\text{Bi}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) 的发光特性 (如图 6 所示), $\text{BaSO}_4:\text{Bi}^{2+}$ 的激发光谱范围为 200~620 nm, 含有三个激发光谱峰 260, 452, 592 nm, 发射光谱范围为 575~725 nm, 发射光谱峰位于 ~627 nm; 研究和对比了 $\text{MSO}_4:\text{Bi}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) 的

发光特性。2010 年, Peng 等^[41] 报道了 Bi^{2+} 在 SrB_4O_7 和 $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ 中的发光特性, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Bi}^{2+}$ 的激发光谱范围为 200~620 nm, 包含三个激发光谱峰, 分别位于 ~245, 478, 578 nm, 其发射光谱范围为 550~650 nm, 发射光谱峰位于 ~588 nm; $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Bi}^{2+}$ 的激发光谱范围为 200~620 nm, 其包含三个激发光谱峰, 分别位于 ~286, 380, 560 nm, 其发射光谱范围为 580~800 nm, 发射光谱峰位于 ~660 nm, 并通过 Bi^{2+} 的能级图分析了 Bi^{2+} 在 SrB_4O_7 和 $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ 中的发光机制。2013 年, Cao 等^[42] 报道了 $\text{RF}_2:\text{Bi}^{2+}$

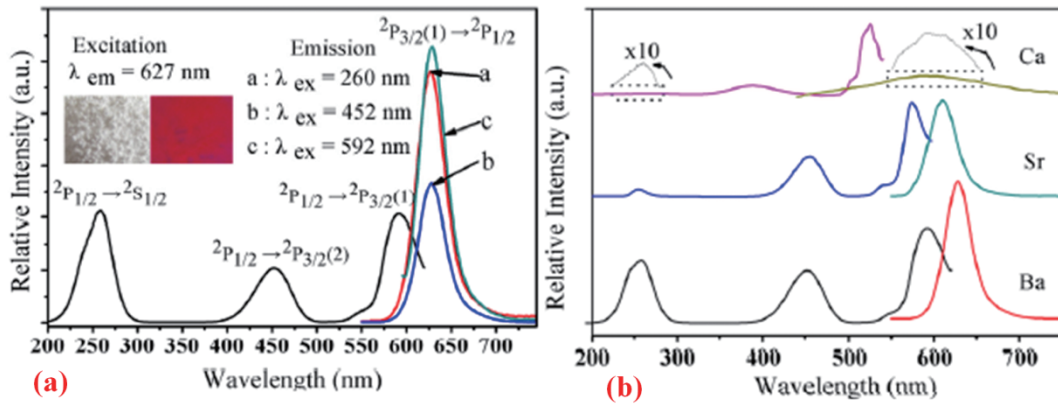


图 6 $MSO_4:Bi^{2+}$ ($M=Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$) 的发光特性^[40]。(a) 室温下 $BaSO_4:Bi^{2+}$ 的激发光谱和发射光谱 ($\lambda_{em}=627\text{ nm}$, $\lambda_{ex}=260, 452, 592\text{ nm}$); (b) 室温下 $MSO_4:Bi^{2+}$ [$M=Ba^{2+}$ ($\lambda_{ex}=452\text{ nm}$, $\lambda_{em}=627\text{ nm}$), Sr^{2+} ($\lambda_{ex}=452\text{ nm}$, $\lambda_{em}=610\text{ nm}$), Ca^{2+} ($\lambda_{ex}=395\text{ nm}$, $\lambda_{em}=580\text{ nm}$)] 的激发光谱和发射光谱

Fig. 6 Luminescence properties of $MSO_4:Bi^{2+}$ ($M = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$)^[40]. (a) Excitation and emission spectra of $BaSO_4:Bi^{2+}$ ($\lambda_{em}=627\text{ nm}$, $\lambda_{ex}=260, 452, 592\text{ nm}$) under room temperature; (b) excitation and emission spectra of $MSO_4:Bi^{2+}$ [$M = Ba^{2+}$ ($\lambda_{ex}=452\text{ nm}$, $\lambda_{em}=627\text{ nm}$), Sr^{2+} ($\lambda_{ex}=452\text{ nm}$, $\lambda_{em}=610\text{ nm}$), Ca^{2+} ($\lambda_{ex}=395\text{ nm}$, $\lambda_{em}=580\text{ nm}$)] under room temperature

($R=Ca, Sr$) 的发光特性(如图 7 所示), 它们的激发光谱位于 $200\sim 400\text{ nm}$ 范围内, 发射光谱位于 $380\sim 810\text{ nm}$ 范围内, 研究了空气和还原气氛对它们发光性能的影响; 由于晶体结构的影响, $RF_2:Bi^{2+}$ ($R=Ca, Sr$) 的发射光谱峰分别位于 550 nm 和 600 nm ; 利用时间分辨光谱研究了它们的发光特性, 并利用能级图解释了它们的发光机制。2015 年, Li 等^[43] 报道了 $Sr_2P_2O_7:Bi^{2+}$ 的发光特性, 它们的激发光谱范围为 $200\sim 680\text{ nm}$, 激发光谱峰分别位于 $285, 445, 648\text{ nm}$, 其发射光谱范围为 $600\sim 800\text{ nm}$, 研究了 Bi^{2+} 的不同掺杂浓度及不同温度对 $Sr_2P_2O_7:Bi^{2+}$ 的发光性能影响。2016 年, Cao 等^[44] 报道了 $R_{2.97}P_4O_{13}:0.03Bi^{2+}$ ($R=Sr, Ba$) 的发光特性(如图 8 所示), $Sr_{2.97}P_4O_{13}:0.03Bi^{2+}$ 的激发光谱范围为 $200\sim 650\text{ nm}$, 其激发光谱峰位于 $\sim 250, 445, 605\text{ nm}$, $Sr_{2.97}P_4O_{13}:0.03Bi^{2+}$ 的发射光谱范围为 $600\sim 740\text{ nm}$, 其发射光谱峰为 $\sim 658\text{ nm}$; $Sr_{2.97}P_4O_{13}:0.03Bi^{2+}$ 的激发光谱范围为 $200\sim 650\text{ nm}$, 其激发光谱峰位于 $\sim 278, 435, 620\text{ nm}$, $Sr_{2.97}P_4O_{13}:0.03Bi^{2+}$ 的发射光谱范围为 $610\sim 780\text{ nm}$, 其发射光谱峰为 $\sim 686\text{ nm}$; 研究了 Bi^{2+} 的不同掺杂浓度对 $R_3P_4O_{13}:Bi^{2+}$ ($R=Sr, Ba$) 发光性能的影响, 解释了它们的发光机制。2017 年, Li 等^[45] 报道了 $\beta\text{-Ca}_2P_2O_7:Bi^{2+}$ 的发光特性, 激发光谱范围为 $200\sim 650\text{ nm}$, 其激发光谱峰位于 $\sim 254, 419, 628\text{ nm}$, 发射光谱范围为 $580\sim 780\text{ nm}$, 研究了 Bi^{2+} 在不同 Ca^{2+} 位置的发光特

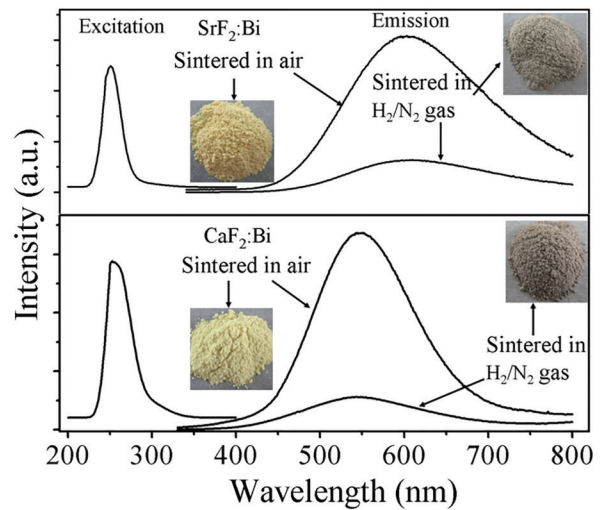


图 7 在空气和还原气氛中制备的 $R_{0.95}Bi_{0.05}F_2$ ($R=Ca, Sr$) 在室温下的激发与发射光谱及其在紫外灯下的发光照片^[42]

Fig. 7 Room temperature excitation and emission spectra of $R_{0.95}Bi_{0.05}F_2$ ($R=Ca, Sr$) synthesized under air and reducing atmosphere as well as their luminescence pictures under UV lamp^[42]

性以及不同温度下的发光特性。2019 年, Sun 等^[46] 报道了 Bi 掺杂二氧化硅光纤中 Bi^{2+} 的发光特性, 利用第一性计算原理, 研究了 Bi^{2+} 在二氧化硅光纤缺陷中心 [ODC(II), ODC(I) 和 E'] 的发光特性, 分析了它们的发光机制。综上所述, Bi^{2+} 主要在荧光粉中发出红色光, 在其他基质材料中的发光性能需要进一步的研究。

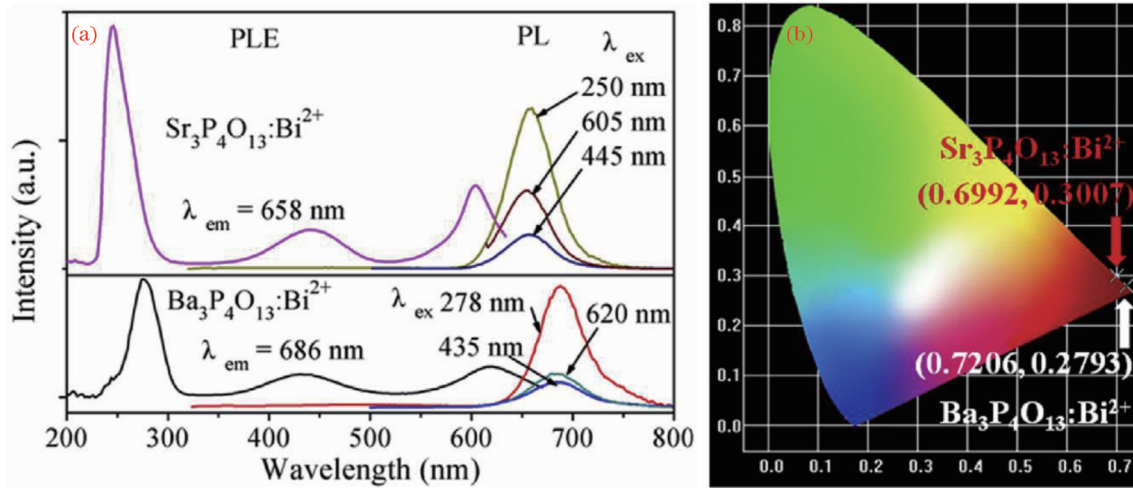


图 8 $\text{R}_{2.97}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.03\text{Bi}^{2+}$ ($\text{R}=\text{Sr}, \text{Ba}$) 的发光特性^[44]。(a) 室温下 $\text{R}_{2.97}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.03\text{Bi}^{2+}$ [$\text{R}=\text{Sr}(\lambda_{\text{ex}}=250, 445, 605 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}}=658 \text{ nm})$ 和 $\text{R}=\text{Ba}(\lambda_{\text{ex}}=278, 435, 620 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}}=686 \text{ nm})$] 的激发和发射光谱; (b) 它们的色坐标图和色坐标
Fig. 8 Luminescence characteristics of $\text{R}_{2.97}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.03\text{Bi}^{2+}$ ($\text{R}=\text{Sr}, \text{Ba}$)^[44]. (a) Room temperature excitation and emission spectra of $\text{R}_{2.97}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.03\text{Bi}^{2+}$ [$\text{R}=\text{Sr}(\lambda_{\text{ex}}=250, 445, 605 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}}=658 \text{ nm})$ and $\text{R}=\text{Ba}(\lambda_{\text{ex}}=278, 435, 620 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}}=686 \text{ nm})$]; (b) their chromaticity diagram and chromaticity coordinates

3.4 Bi^{3+} 的发光性能

Bi^{3+} 是一种最普通和最稳定的铋离子, 能够存在于无机材料、玻璃和有机材料中。 Bi^{3+} 的发光特性已经得到广泛的研究, Bi^{3+} 通常在紫外区域范围内具有宽吸收光谱带和显示宽带发光。由于不同基质晶体场的影响, Bi^{3+} 掺杂发光材料能够发出从紫外到红橙色区域的不同颜色光。2006年, Setlur等^[47]研究了 Bi^{3+} 在 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 中的发光特性(如图 9 所示), 可以发现 Bi^{3+} 在这些石榴石中发宽带紫色光。2015年, Yao等^[48]报道了 $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ 的发光特性, $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ 在紫外光

337 nm 激发下显示蓝色发光, 发射光谱范围为 375~525 nm, 发射光谱峰位于~438 nm。2018年, Lephoto等^[49]报道了 $\text{BaB}_8\text{O}_{13}:\text{Bi}^{3+}$ 的发光特性, 在 271 nm 激发下, $\text{BaB}_8\text{O}_{13}:\text{Bi}^{3+}$ 发出绿色光, 其发射光谱范围为 475~650 nm, 发射光谱峰位于~548 nm。2018年, Cao等^[50]报道了 $\text{LiBaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 的发光特性(如图 10 所示), $\text{LiBaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 在紫外光 270 nm 激发下显示宽带黄色发光, 发射光谱范围为 400~800 nm, 发射光谱峰位于~588 nm, 并研究了 Bi^{3+} 浓度和温度对发光性能的影响, 利用能级图和时间分辨光谱分析了发光机制。2019年, Cao等^[51]报道了

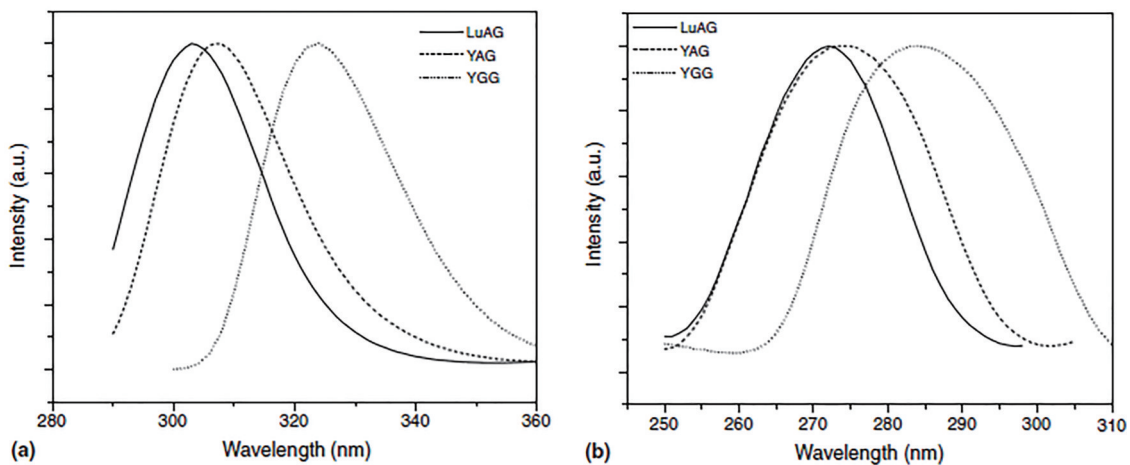


图 9 Bi^{3+} 掺杂 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 的发光特性^[47]。(a) 发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=270 \text{ nm}$); (b) 激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=335 \text{ nm}$)
Fig. 9 Luminescence properties of Bi^{3+} doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, and $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ^[47]. (a) Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=270 \text{ nm}$); (b) excitation spectra ($\lambda_{\text{em}}=335 \text{ nm}$)

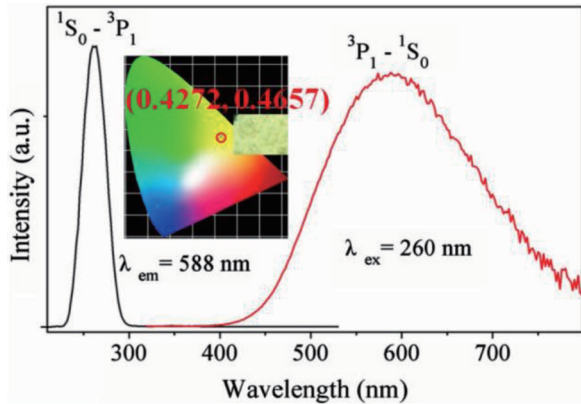


图 10 室温下 $\text{LiBaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 的激发与发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 588 \text{ nm}$), 插图为色坐标图和 254 nm 紫外灯下的照片^[50]

Fig. 10 Room temperature excitation and emission spectra of $\text{LiBaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 588 \text{ nm}$) with chromaticity coordinates and picture under 254 nm UV lamp shown in inset^[50]

$\text{LiCa}_{(3-x)}\text{MgV}_3\text{O}_{12}:x\text{Bi}^{3+}$ 的发光特性 (如图 11 所示), Bi^{3+} 浓度影响其发光特性, 通过改变 Bi^{3+} 的浓度, $\text{LiCa}_{(3-x)}\text{MgV}_3\text{O}_{12}:x\text{Bi}^{3+}$ 发光在绿色至橙色区域获

得可调, 并分析了 $\text{LiCa}_{(3-x)}\text{MgV}_3\text{O}_{12}:x\text{Bi}^{3+}$ 的发光机制。在发光材料中, Bi^{3+} 除了作为单独的发光中心外, 还能够作为敏化离子来改善和调节稀土离子掺杂荧光粉的发光特性, 如 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{R}$ ($\text{R} = \text{Sm}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$)^[52]、 $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} ^[53]、 $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} ^[54]、 $\text{BaGd}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} ^[55]、 $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6:x\text{Bi}^{3+}$, $y\text{M}$ ($\text{M} = \text{Eu}^{3+}$, Y^{3+})^[56]、 $\text{Ca}_2\text{YZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} ^[57] 和 $\text{Na}_{3.6}\text{Y}_{1.8}(\text{PO}_4)_3:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} ^[58]。当 Bi^{3+} 和稀土离子被共掺到荧光粉中时, Bi^{3+} 的发射光谱和稀土离子 (Sm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}) 的激发光谱存在一段光谱重叠, 因此能量能够从 Bi^{3+} 的高能级态被传递到稀土离子高能级态, 这有利于稀土离子高能级中的电子跃迁到低能级, 从而释放出更多光子能量; Bi^{3+} 还可以改善 Mn^{4+} 掺杂荧光粉的发光特性, 如 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$, Bi^{3+} ^[59]; 在玻璃材料中, 研究者报道了 Bi^{3+} 的发光与敏化功能^[60]。综上所述, Bi^{3+} 主要存在于荧光粉和晶体中, 由于基质晶体场的影响, 能够实现 Bi^{3+} 的光谱调控; 利用 Bi^{3+} 能够实现其他离子发光的敏化功能, 改善其他发光材料的发光特性。

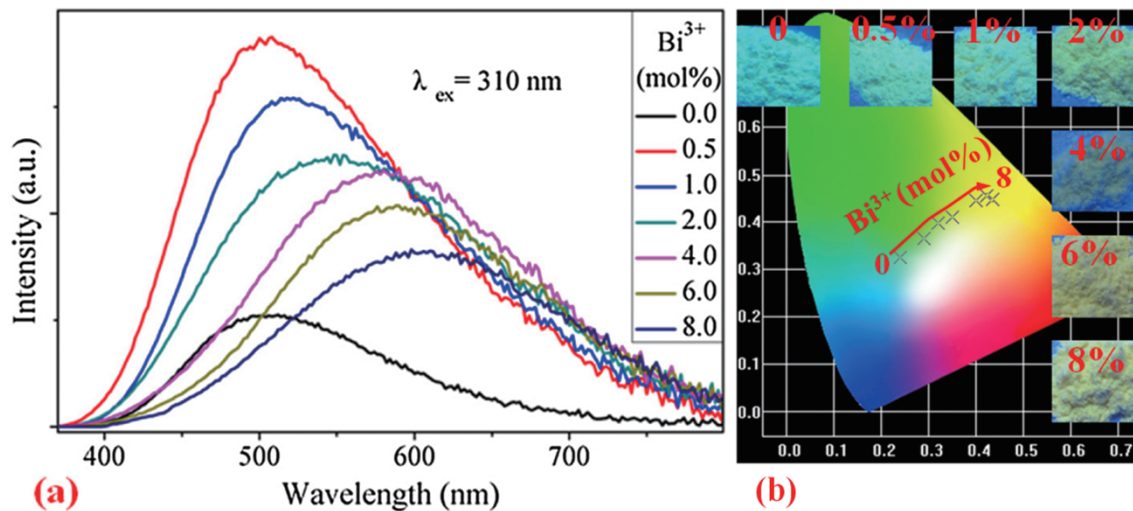


图 11 室温下 $\text{LiCa}_{(3-x)}\text{MgV}_3\text{O}_{12}:x\text{Bi}^{3+}$ 的发光特性^[51]。(a) 发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$); (b) $\text{LiCa}_{(3-x)}\text{MgV}_3\text{O}_{12}:x\text{Bi}^{3+}$ 色坐标图, 插图为 254 nm 紫外灯下的照片

Fig. 11 Luminescence characteristics of $\text{LiCa}_{(3-x)}\text{MgV}_3\text{O}_{12}:x\text{Bi}^{3+}$ under room temperature^[51]. (a) Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$); (b) chromaticity coordinates of $\text{LiCa}_{(3-x)}\text{MgV}_3\text{O}_{12}:x\text{Bi}^{3+}$ with pictures under 254 nm UV lamp shown in insets

3.5 Bi^{5+} 的发光特性

2006 年, Xia 等^[61] 报道了 GANB ($96\text{GeO}_2 - 2.5\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - 0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$), GABB ($96\text{GeO}_2 - 2.5\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - 0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$) 和 GAYB ($96\text{GeO}_2 - 2.5\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - 0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$) 的发光性能 (如图 12 所示)。研究发现, Bi^{5+} 在 GANB, GAYB 和 GABB 玻璃中能够发出

宽带近红外发光, GANB, GAYB 和 GABB 吸收光谱峰分别位于 ~ 525 , 555 , 580 nm , 在 808 nm 激发下, 发射光谱峰位于 $\sim 1220 \text{ nm}$ 。综上所述, Bi^{5+} 在玻璃基质中能够发出宽带近红外光, 通过改变基质的组分配比, 能很好地调节荧光谱线的各项特性。

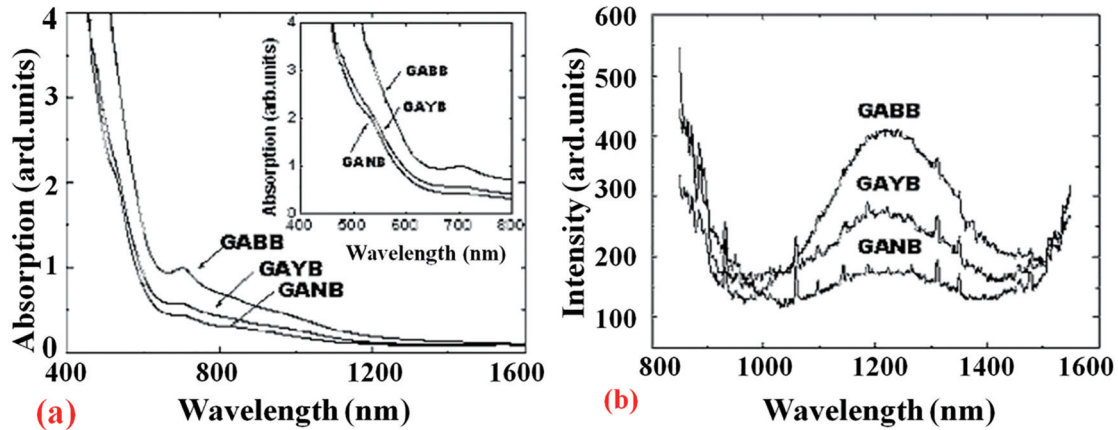


图 12 GANB, GABB, 和 GAYB 的发光性能^[61]。(a)吸收光谱;(b)发射光谱 ($\lambda_{ex}=808$ nm)

Fig. 12 Luminescence characteristics of GANB, GABB, and GAYB^[61]. (a) Absorption spectra; (b) emission spectra ($\lambda_{ex}=808$ nm)

3.6 Bi 团簇离子的发光性能

Bi 团簇离子通常被分为阴离子团簇 (Bi_4^{2-} , Bi_2^{2-} , Bi_7^{3-} 和 Bi_7^{3-} 等)、阳离子团簇 (Bi_5^{3+} , Bi_6^{2+} , Bi_9^{5+} 和 Bi_8^{2+} 等) 和中性团簇。至今, 只有少数 Bi 团簇离子的发光性能被观察到。2009 年, Sokolov 等^[62] 报道了 Bi_2^- 和 Bi_2^2 低位激发态的总能量曲线, 并推测 Bi_2^- 具有 4 个位于 $\sim 860, 720, 460, 400$ nm 的吸收光谱带和 3 个位于 $\sim 1450, 1300, 1050$ nm 的发射光谱峰; Bi_2^{2-} 拥有 4 个位于 $\sim 880, 715, 470, 400$ nm 的吸收光谱带和 3 个位于 $1420 \sim 1520$ nm, $1275 \sim 1375$ nm, $1000 \sim 1060$ nm 的发射光谱带。2012 年, Sun 等^[63] 报道了 Bi_2^{2-} 在 $(K\text{-crypt})_2Bi_2$ 单晶中的发光特性 (如图 13 所示), 观察到了位于

$\sim 471, 593, 705, 990, 1090, 1273$ nm 的吸收峰, 其发射光谱范围为 $975 \sim 1400$ nm, 发射光谱峰位于 ~ 1190 nm, 利用能级图分析了 Bi_2^{2-} 在 $(K\text{-crypt})_2Bi_2$ 中的发光机制。2012 年, Sun 等^[64] 报道了 Bi_8^{2+} 在 Bi_8 ($AlCl_4$)₂ 中的发光特性, Bi_8^{2+} 显示宽带近红外发光, 其发射光谱峰位于 ~ 1180 nm。2012 年, Cao 等^[65-66] 报道了 Bi_5^{3+} 在 $Bi_5(AlCl_4)_3$ 和 $Bi_5(GaCl_4)_3$ 中的发光特性 (如图 14 所示), $Bi_5(AlCl_4)_3$ 和 $Bi_5(GaCl_4)_3$ 在 808 nm 激发下能够显示范围为 $1000 \sim 3500$ nm 的中红外发光, 其发射光谱峰分别为 ~ 1700 nm 和 1835 nm。综上所述, Bi 团簇离子能够发出近红外-中红外的光, 需要进一步开发新型稳定的基质材料。

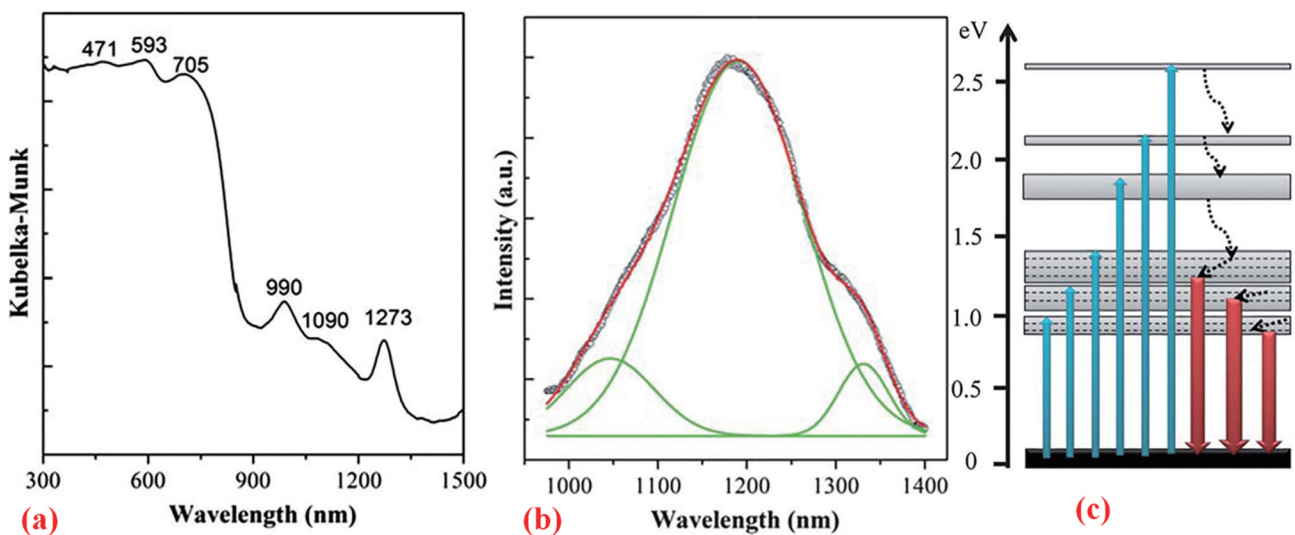


图 13 Bi_2^{2-} 在 $(K\text{-crypt})_2Bi_2$ 中的发光特性^[63]。(a) $(K\text{-crypt})_2Bi_2$ 的紫外-可见-近红外漫反射光谱;(b) $(K\text{-crypt})_2Bi_2$ 在 641 nm 激发下的发射光谱;(c) Bi_2^{2-} 的能级图

Fig. 13 Luminescence characteristics of Bi_2^{2-} in $(K\text{-crypt})_2Bi_2$ ^[63]. (a) UV-VIS-NIR diffuse reflectance spectrum of crystalline $(K\text{-crypt})_2Bi_2$; (b) emission spectra of $(K\text{-crypt})_2Bi_2$ under 641 nm excitation; (c) energy-level diagram of the Bi_2^{2-}

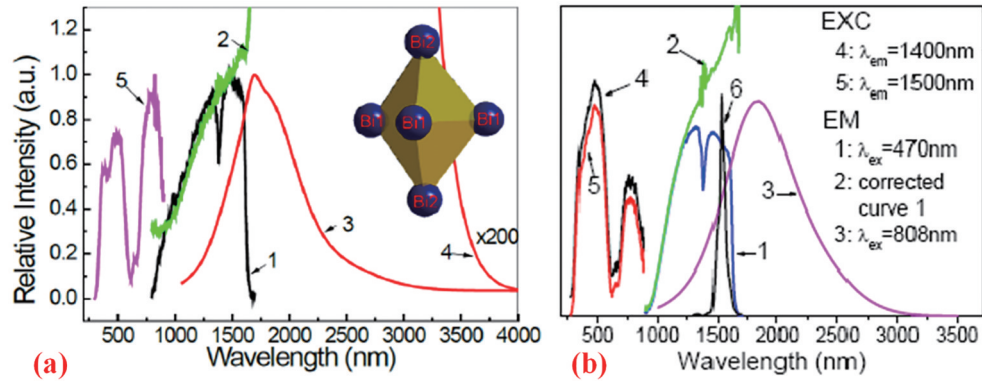


图 14 Bi_5^{3+} 在 $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ 和 $\text{Bi}_5(\text{GaCl}_4)_3$ 中的发光特性^[65-66]。(a)室温下 $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ 的激发光谱(线 5)与发射光谱(线 1~4), 插图 为 Bi_5^{3+} 多面体结构图; (b)室温下 $\text{Bi}_5(\text{GaCl}_4)_3$ 的发射光谱(线 1~3)和激发光谱(线 4 和 5), 其中线 6 为 Er^{3+} 掺杂氟磷 酸盐在 808 nm 激发下的发射光谱

Fig. 14 Luminescence characteristics of Bi_5^{3+} in $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ and $\text{Bi}_5(\text{GaCl}_4)_3$ ^[65-66]. (a) Emission spectra (curves 1-4) and excitation spectrum (curve 5) of $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ under room temperature with polyhedron structure diagram of Bi_5^{3+} shown in inset; (b) emission spectra (curves 1-3) and excitation spectra (curves 4 and 5) of $\text{Bi}_5(\text{GaCl}_4)_3$ under room temperature, in which curve 6 indicates emission spectrum of Er^{3+} doped fluorophosphates at 808 nm

4 结论与展望

多价态的铋能够在不同基质材料中显示不同的发光。由于 Bi 离子的特色发光性能, Bi 离子掺杂发光材料种类繁多, 如玻璃、玻璃光纤、荧光粉和晶体等。随着新材料制备技术的发展, Bi 离子掺杂发光材料的基础研究和实际应用(如超宽带光纤放大器、光纤激光、新波长激光、可调光纤激光、脉冲光纤激光、生物荧光标记和固态照明 LED 等)得到了一定的发展。然而, 还有一些科学问题需要去解决, 如 Bi 离子与基质之间的关系、Bi 离子理论知识和实际应用之间的关系、Bi 离子热淬灭现象、Bi 离子光热转换效应低等。利用先进的仪器和技术对基质材料结构进行表征和分析, 寻找更好的铋离子基质和修饰体组分, 以进一步改善 Bi 离子掺杂发光材料的发光特性; 利用新理论进行分析, 阐明 Bi 离子掺杂发光材料的发光机制。目前, Bi 离子掺杂发光材料的研究方向主要有基于生物成像的 Bi 离子掺杂纳米发光材料或膜材料和 Bi 离子掺杂多组分或微结构光纤材料, 前者需要发展新型合成方法, 后者需要研发新型波长、高功率或短脉冲激光器以及光纤放大器。

参 考 文 献

[1] Blasse G, Grabmaier B C. A general introduction to luminescent materials[M]// Blasse G, Grabmaier B C. Luminescent materials. Heidelberg: Springer, 1994:

1-9.

- [2] Sun H T, Zhou J J, Qiu J R. Recent advances in bismuth activated photonic materials[J]. Progress in Materials Science, 2014, 64: 1-72.
- [3] Gaft M, Reisfeld R, Panczer G. Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials [M]. Heidelberg: Springer, 2005.
- [4] Swart H C, Kroon R E. Ultraviolet and visible luminescence from bismuth doped materials[J]. Optical Materials: X, 2019, 2: 100025.
- [5] Hershafit A, Corbett J D. The crystal structure of bismuth subchloride: identification of the ion Bi_9^{5+} [J]. Inorganic Chemistry, 1963, 2(5): 979-985.
- [6] Bjerrum N J, Boston C R, Smith G P. Lower oxidation states of bismuth: Bi^+ and $[\text{Bi}_5]^{3+}$ in molten salt solutions [J]. Inorganic Chemistry, 1967, 6(6): 1162-1172.
- [7] Ruck M. $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$: a pseudo-symmetric subbromide with Bi^{5+} and Bi_6^{2+} polycations, and $[\text{IrBi}_6\text{Br}_{12}]^-$ and $[\text{IrBi}_6\text{Br}_{13}]^{2-}$ cluster anions[J]. Physical Inorganic Chemistry, 1998, 29(27): 521-528.
- [8] Corbett J D. Homopolyatomic ions of the heavy post-transition elements. Preparation, properties, and bonding of $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ and $\text{Bi}_4(\text{AlCl}_4)_3$ [J]. Inorganic Chemistry, 1968, 7(2): 198-208.
- [9] Kuznetsov A N, Kloo L, Lindsjö M, et al. Ab initio calculations on bismuth cluster polycations[J]. Chemistry-A European Journal, 2001, 7(13): 2821-2828.
- [10] Xu L, Bobev S, El-Bahraoui J, et al. A naked

- diatomic molecule of bismuth, $[\text{Bi}_2]^{2-}$, with a short Bi-Bi bond: synthesis and structure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122: 1838-1839.
- [11] Zhou S, Jiang N, Zhu B, et al. Multifunctional Bismuth-doped nanoporous silica glass: from blue-green, orange, red and white light sources to ultra-broadband infrared amplifiers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(9): 1407-1413.
- [12] Peng M Y, Wondraczek L. Bi^{2+} -doped strontium borates for white-light-emitting diodes[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(19): 2885-2887.
- [13] Sun H T, Sakka Y, Gao H, et al. Ultrabroad near-infrared photoluminescence from $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ crystal [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(12): 4060-4063.
- [14] Sun H T, Shimaoka F, Miwa Y, et al. Sensitized superbroadband near-IR emission in bismuth glass/Si nanocrystal superlattices[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(13): 2215-2217.
- [15] Sun H T, Sakka Y, Fujii M, et al. Ultrabroad near-infrared photoluminescence from ionic liquids containing subvalent bismuth[J]. *Optics Letters*, 2011, 36(2): 100-102.
- [16] Setzer K D, Uibel C, Zyrnicki W., et al. Experimental and theoretical study of the electronic states and spectra of BiNa [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2000, 204(2): 163-175.
- [17] Peng M Y, Dong G P, Wondraczek L, et al. Discussion on the origin of NIR emission from Bi-doped materials[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357(11/12/13): 2241-2245.
- [18] Sun H T, Matsushita Y, Sakka Y, et al. Synchrotron X-ray, photoluminescence, and quantum chemistry studies of bismuth-embedded dehydrated zeolite Y[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(6): 2918-2921.
- [19] Bufetov I A, Firstov S V, Khopin V F, et al. Bi-doped fiber lasers and amplifiers for a spectral region of 1300-1470 nm[J]. *Optics Letters*, 2008, 33(19): 2227-2229.
- [20] Dianov E M, Firstov S V, Medvedkov O I, et al. Luminescence and laser generation in Bi-doped fibers in a spectral region of 1300–1520 nm[C]//Optical Fiber Communication Conference ('OFC' 2009), March 22-26, 2009, San Diego, California, United States. Washington D.C.: OSA, 2009: OW T3.
- [21] Dianov E M, Firstov S V, Khopin V F, et al. Bi-doped fibre lasers and amplifiers emitting in a spectral region of 1.3 μm [J]. *Quantum Electronics*, 2008, 38(7): 615-617.
- [22] Dvoryin V V, Mashinsky V M, Dianov E M, et al. Yb-Bi pulsed fiber lasers[J]. *Optics Letters*, 2007, 32(5): 451-453.
- [23] Xu B B, Tan D Z, Zhou S F, et al. Enhanced broadband near-infrared luminescence of Bi-doped oxyfluoride glasses[J]. *Optics Express*, 2012, 20(27): 29105-29111.
- [24] Chen L, Lin C C, Yeh C W, et al. Light converting inorganic phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Materials (Basel)*, 2010, 3(3): 2172-2195.
- [25] Radhakrishna S, Setty R S S. Bismuth centers in alkali halides[J]. *Physical Review B*, 1976, 14(3): 969-977.
- [26] Bondybey V E, Schwartz G P, Griffiths J E, et al. Spectra of inert-gas matrices containing bismuth: ground-state frequency of Bi_2 [J]. *Chemical Physics Letters*, 1980, 76(1): 30-34.
- [27] Zheng J Y, Peng M Y, Kang F W, et al. Broadband NIR luminescence from a new bismuth doped $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ crystal: evidence for the Bi^0 model[J]. *Optics Express*, 2012, 20(20): 22569-22578.
- [28] Zhang N, Qiu J R, Dong G P, et al. Broadband tunable near-infrared emission of Bi-doped composite germanosilicate glasses[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(7): 3154-3159.
- [29] Topol L E, Yosim S J, Osteryoung R AEMF. measurements in molten bismuth: bismuth trichloride solutions [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1961, 65(9): 1511-1516.
- [30] Boston C R, Smith G P. Spectra of dilute solutions of bismuth metal in molten bismuth trihalides. i. evidence for two solute species in the system bismuth: bismuth trichloride [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1962, 66(6): 1178-1181.
- [31] Boston C R, Smith G P, Howick L C. Spectra of dilute solutions of bismuth metal in molten bismuth trihalides. ii. formulation of solute equilibrium in bismuth trichloride[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1963, 67(9): 1849-1852.
- [32] Bjerrum N J, Davis H L, Smith G P. The optical spectrum of bismuth(I) in the molten aluminum bromide-sodium bromide eutectic[J]. *Inorganic Chemistry*, 1967, 6(8): 1603-1604.
- [33] Romanov A N, Veber A A, Fattakhova Z T, et al. Subvalent bismuth monocation Bi^+ photoluminescence in ternary halide crystals KAlCl_4 and KMgCl_3 [J].

- Journal of Luminescence, 2013, 134: 180-183.
- [34] Zheng J Y, Tan L L, Wang L P, et al. Superbroad visible to NIR photoluminescence from Bi⁺ evidenced in Ba₂B₃O₉Cl: Bi crystal[J]. Optics Express, 2016, 24 (3): 2830-2835.
- [35] Vtyurina D N, Eistrikh-Geller P A, Kuz'Micheva G M, et al. Influence of monovalent Bi⁺ doping on real composition, point defects, and photoluminescence in TiCdCl₃ and TiCdI₃ single crystals[J]. Science China Materials, 2017, 60(12): 1253-1263.
- [36] Romanov A N, Haula E V, Kouznetsov M S, et al. Preparation of optical media with NIR luminescent Bi⁺ impurity centers by ion exchange[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 102(5): 2745-2751.
- [37] Fedorov Y, Aseev V, Tuzova I, et al. Bi-activated glasses and their potential covering spectral region as active media for tunable near infrared lasers[J]. Key Engineering Materials, 2019, 822: 841-847.
- [38] Dan H K, Le D N, Nguyen-Truong H T, et al. Effects of Y³⁺ on the enhancement NIR emission of Bi⁺-Er³⁺ co-doped in transparent silicate glass-ceramics for Erbium-doped fiber amplifier (EDFA) [J]. Journal of Luminescence, 2020, 219: 116942.
- [39] Hamstra M A, Folkerts H F, Blasse G. Materials chemistry communications. Red bismuth emission in alkaline-earth-metal sulfates[J]. Journal of Materials Chemistry, 1994, 4(8): 1349-1350.
- [40] Cao R P, Peng M Y, Qiu J R. Photoluminescence of Bi²⁺-doped BaSO₄ as a red phosphor for white LEDs [J]. Optics Express, 2012, 20(S6): A977-A983.
- [41] Peng M Y, Wondraczek L. Orange-to-red emission from Bi²⁺ and alkaline earth codoped strontium borate phosphors for white light emitting diodes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(5): 1437-1442.
- [42] Cao R P, Zhang F T, Liao C X, et al. Yellow-to-orange emission from Bi²⁺-doped RF₂ (R=Ca and Sr) phosphors[J]. Optics Express, 2013, 21(13): 15728-15733.
- [43] Li L Y, Peng M Y, Viana B, et al. Unusual concentration induced antithermal quenching of the Bi²⁺ emission from Sr₂P₂O₇:Bi²⁺ [J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(12): 6028-6034.
- [44] Cao R P, Cao Y L, Fu T, et al. Synthesis and luminescence properties of novel red-emitting R₃P₄O₁₃: Bi²⁺ (R=Sr and Ba) phosphors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 661: 77-81.
- [45] Li L Y, Cao J K, Viana B, et al. Site occupancy preference and antithermal quenching of the Bi²⁺ deep red emission in β-Ca₂P₂O₇:Bi²⁺ [J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(11): 6499-6506.
- [46] Sun S H, Jia B N, Yan B B, et al. Optical absorption of Bi²⁺-ODC(II) active center in Bi-doped silica optical fiber[J]. Journal of Luminescence, 2019, 213: 304-309.
- [47] Setlur A A, Srivastava A M. The nature of Bi³⁺ luminescence in garnet hosts[J]. Optical Materials, 2006, 29(4): 410-415.
- [48] Yao S Y, Zhou X, Huang Y L, et al. Luminescent properties of Bi³⁺-activated Ca₂Sb₂O₇ nano-phosphor prepared by co-precipitation method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 653: 345-350.
- [49] Lephoto M A, Tshabalala K G, Motloutsi S J, et al. Photoluminescence studies of green emitting BaB₈O₁₃: Bi³⁺ phosphors prepared by solution combustion method[J]. Journal of Luminescence, 2018, 200: 94-102.
- [50] Cao R P, Quan G J, Shi Z H, et al. Synthesis and luminescence properties of LiBaPO₄: Bi³⁺ yellow-emitting phosphor for solid-state lighting[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(7): 5287-5292.
- [51] Cao R P, Chen T, Ren Y C, et al. Tunable emission of LiCa₃MgV₃O₁₂: Bi³⁺ via energy transfer and changing excitation wavelength[J]. Materials Research Bulletin, 2019, 111: 87-92.
- [52] Liao C L, Cao R P, Wang W D, et al. Photoluminescence properties and energy transfer of NaY(MoO₄)₂:R (R = Sm³⁺/Bi³⁺, Tb³⁺/Bi³⁺, Sm³⁺/Tb³⁺) phosphors[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 97: 490-496.
- [53] Cao R P, Xiao H, Zhang F L, et al. Synthesis, energy transfer, charge compensation and luminescence properties of CaZrO₃: Eu³⁺, Bi³⁺, Li⁺ phosphor[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(3): 2327-2333.
- [54] Song W H, Chen X Y, Teng L M, et al. Energy transfer and color-tunable emission in Ba₂Y₂Si₄O₁₃: Bi³⁺, Eu³⁺ phosphors [J], Journal of the American Chemical Society, 2019, 102(4): 1822-1831.
- [55] Wang H, Chen X Y, Teng L M, et al. Adjustable emission and energy transfer process in BaGd₂O₄: Bi³⁺, Eu³⁺ phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2019, 206: 185-191.
- [56] Wang X J, Liang L F, Chen K, et al. Synthesis and luminescence properties of Sr₅MgLa_{2-x-y}(BO₃)₆:

- $x\text{Bi}^{3+}$, $y\text{M}$ ($\text{M}=\text{Eu}^{3+}$, Y^{3+}) phosphors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(11): 1116001.
- 王小军, 梁利芳, 陈凯, 等. $\text{Sr}_3\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6$: $x\text{Bi}^{3+}$, $y\text{M}$ ($\text{M}=\text{Eu}^{3+}$, Y^{3+}) 荧光粉的合成及发光性能[J]. *光学学报*, 2019, 39(11): 1116001.
- [57] Zheng Z G, Zhang J F, Liu X Y, et al. Luminescence and self-referenced optical temperature sensing performance in $\text{Ca}_2\text{YZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} phosphors[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(5): 6154-6159.
- [58] Zhang W N, Tong Y, Hu F F, et al. A novel single-phase $\text{Na}_{3.6}\text{Y}_{1.8}(\text{PO}_4)_3:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} phosphor for tunable and white light emission[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(1): 284-291.
- [59] Chen K, Wang X J, Yang G H, et al. Luminescent properties of $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ and Bi^{3+} codoped phosphors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(2): 0216001.
- 陈凯, 王小军, 杨国辉, 等. $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 及 Bi^{3+} 共掺杂荧光粉的发光性能研究[J]. *光学学报*, 2019, 39(2): 0216001.
- [60] Giraldo O G, Fei M Z, Wei R F, et al. Energy transfer and white luminescence in $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ codoped oxide glasses[J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 219: 116918.
- [61] Xia H P, Wang X J. Near infrared broadband emission from Bi^{5+} -doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-X}$ ($\text{X}=\text{Na}_2\text{O}$, BaO , Y_2O_3) glasses[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(5): 051917.
- [62] Sokolov V O, Plotnichenko V G, Koltashev V V, et al. Centres of broadband near-IR luminescence in bismuth-doped glasses[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(9): 095410.
- [63] Sun H T, Yonezawa T, Gillett-Kunnath M M, et al. Ultra-broad near-infrared photoluminescence from crystalline $(\text{K-crypt})_2\text{Bi}_2$ containing $[\text{Bi}_2]^{2-}$ dimers[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20175-20178.
- [64] Sun H T, Sakka Y, Shirahata N, et al. Experimental and theoretical studies of photoluminescence from Bi_8^{2+} and Bi_5^{3+} stabilized by $[\text{AlCl}_4]^-$ in molecular crystals[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(25): 12837-12841.
- [65] Cao R P, Peng M Y, Wondraczek L, et al. Superbroad near-to-mid-infrared luminescence from Bi_5^{3+} in $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ [J]. *Optics Express*, 2012, 20(3): 2562-2571.
- [66] Cao R P, Peng M Y, Zheng J Y, et al. Superbroad near to mid infrared luminescence from close-deltahedral Bi_5^{3+} cluster in $\text{Bi}_5(\text{GaCl}_4)_3$ [J]. *Optics Express*, 2012, 20(16): 18505-18514.