

Sr₃B₁₄O₂₄:Cu²⁺的发光性能研究

肖博宇, 杨飞祥, 吴问亮

合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥

收稿日期: 2026年3月17日; 录用日期: 2026年4月11日; 发布日期: 2026年4月21日

摘要

本文采用高温固相法制备了Sr₃B₁₄O₂₄:Cu²⁺系列荧光粉, 通过XRD、紫外-可见漫反射、光致发光光谱等手段系统研究其结构与发光性能。结果表明, Cu²⁺可成功取代Sr²⁺进入Sr₃B₁₄O₂₄晶格, 未破坏基质主相结构; 样品在325 nm处存在单一激发峰, 归属于O²⁻-Cu²⁺电荷转移跃迁, 对应584 nm黄色宽发射峰, 最佳掺杂量为1.5%。本研究完善了Cu²⁺发光机理, 为Cu²⁺激活发光材料的设计与应用提供实验参考。

关键词

发光材料, Cu²⁺激活发光材料, 硼酸盐

Study on the Luminescent Properties of Sr₃B₁₄O₂₄:Cu²⁺

Boyu Xiao, Feixiang Yang, Wenliang Wu

School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui

Received: March 17, 2026; accepted: April 11, 2026; published: April 21, 2026

Abstract

In this study, Sr₃B₁₄O₂₄:Cu²⁺ series phosphors were synthesized using a high-temperature solid-state method, and their structural and luminescent properties were investigated using XRD, UV-Vis diffuse reflectance and photoluminescence. The results indicate that Cu²⁺ can successfully substitute for Sr²⁺ in the Sr₃B₁₄O₂₄ lattice without disrupting the structure of the host phase. The samples exhibit a single excitation peak at 325 nm, attributed to an O²⁻-Cu²⁺ charge transfer transition, corresponding to a broad yellow emission peak at 584 nm. The optimal doping level was found to be 1.5%. This study refines the luminescence mechanism of Cu²⁺ and provides experimental references for the design and application of Cu²⁺-activated luminescent materials.

Keywords

Luminescent Materials, Cu²⁺-Activated Luminescent Materials, Borates

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硼酸盐作为一类重要的无机非金属材料,具有烧结温度低[1],带隙大[2]等特点。同时,Cu²⁺离子在硼酸盐中已经被证明具有光学性能[3]和热释光性能[4]。Sr₃B₁₄O₂₄作为一种典型的硼酸盐基质,具有较宽的带隙[5](约 5.5 eV),为设计 Cu²⁺激活发光材料提供可能。但是此前 Sr₃B₁₄O₂₄却只有稀土离子掺杂的发光性能做了一些研究[6],对于 Cu²⁺的发光性能研究目前处于空白。所以本文将 Sr₃B₁₄O₂₄为基质设计并制备 Sr₃B₁₄O₂₄:Cu²⁺来填补这一空白并进一步研究和验证前几章节对 Cu²⁺的激发归属,验证并完善了 Cu²⁺的发光机理,为高性能 Cu²⁺激活发光材料的设计与应用提供了实验参考。

2. 实验部分

本实验中 Sr₃B₁₄O₂₄:x% Cu (x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, x%是指占据 Sr 物质的量百分比即摩尔百分比)是由阿拉丁公司生产的原料 SrCO₃ (99.99%), H₃BO₃ (99%), CuO (99.99%)按照所需比例用高温固相法制备得到。将上述原料按照特定的摩尔比例称量并在干净的玛瑙研钵中混合研磨,由于硼酸在高温下容易挥发,在高温合成过程为保证硼酸充分且足量混合,研磨过程中既要保持研钵干燥还需要过量加入 Sr₃B₁₄O₂₄中 B 元素物质的量的 3%,所得到的混合粉体置于干净的氧化铝坩埚并放在在马弗炉中以 2°C/min 的升温速率在空气氛围加热到 800°C 保温 4 h,冷却后取出,再次在干净研钵中研磨,以备后续表征。

3. 实验仪器

使用 D/MAX2500V 衍射仪(Cu K α 辐射, 40 kV)采集了 X 射线衍射(XRD)图谱,漫反射光谱(DRS)测量使用紫外-可见-近红外分光光度计(Agilent C ALI-5000)完成。使用 ESCALAB250Xi 型号的 X 射线光电子能谱仪进行 XPS 测试。光致发光激发(PLE)和发射(PL)光谱使用 Edinburgh Instruments FS5 荧光光谱仪测定。

4. 结果和讨论

利用 X 射线衍射(XRD)技术对样品 Sr₃B₁₄O₂₄:x% Cu (x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5)荧光粉相组成与结构稳定性进行表征,结果如图 1(a)所示。不同 Cu 掺杂量样品的 XRD 图谱与纯相 Sr₃B₁₄O₂₄的晶体学信息文件[7]计算出的标准衍射谱完全匹配,未检测到杂质相的特征峰。这表明在实验掺杂浓度范围内,Cu²⁺离子可成功进入 Sr₃B₁₄O₂₄晶格,且未破坏基质的主相结构。随着 Cu²⁺离子的掺杂,在 2 θ = 26.6°和 27.8°的两个峰位均有向移动的趋势。这是由于 Cu²⁺离子半径($r_{\text{Cu}^{2+}} = 0.77 \text{ \AA}$, CN = 6)相对于 Sr²⁺离子半径($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.18 \text{ \AA}$, CN = 6)更小,当 Sr₃B₁₄O₂₄中小离子半径占据大离子半径点位时,晶格发生收缩,峰位向右移动。这间接说明 Cu²⁺离子在 Sr₃B₁₄O₂₄中占据了 Sr²⁺离子的点位,因为该材料中其他元素的离子半径($r_{\text{B}^{3+}} = 0.01 \text{ \AA}$, CN = 3, $r_{\text{B}^{3+}} = 0.11 \text{ \AA}$, CN = 4)均小于 Cu²⁺离子。上述结果证实,Cu²⁺离子以取代 Sr²⁺的方式进入晶格,而非形成独立的杂质相,为后续结构精修与性能调控提供了相纯度保障。为进一步理解 Cu 掺杂对 Sr₃B₁₄O₂₄晶体结构的影响,选

取 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:1\% \text{Cu}$ 样品进行了 XRD 实验数据 Rietveld 结构精修, 结果如图 1(b) 所示。可靠性因子 $R_{\text{wp}} = 5.691\%$, $\chi^2 = 1.96$, 均处于合理范围, 表明结构模型与实验数据高度吻合, 精修结果可靠。结合图 1(c) 的 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$ 晶体结构示意图分析, Cu 离子占据行为可归因于 Sr(2) 位点的配位为 6 配位, 和 Cu 的离子配位数一致, 且空间上允许容纳尺寸较小的 Cu 离子, 同时 Cu 与 Sr 均为正 2 价离子, 电荷匹配性良好, 取代过程无需额外电荷补偿。

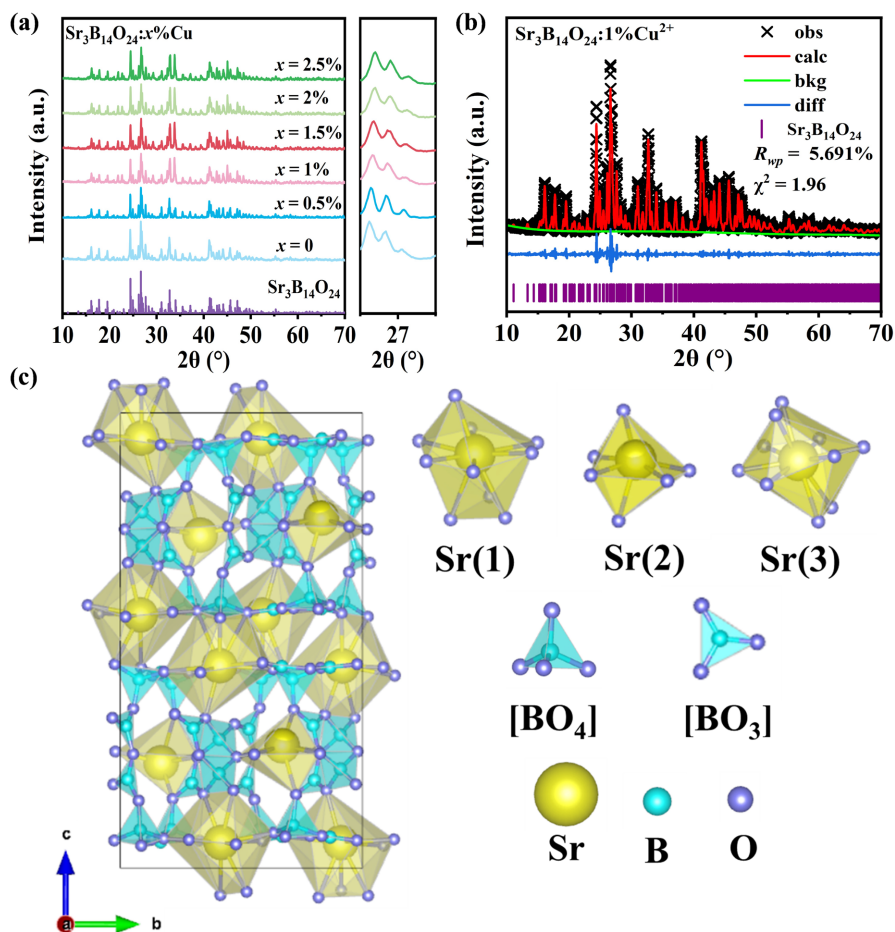


Figure 1. (a) XRD patterns of the $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:x\% \text{Cu}$ samples and partially enlarged XRD pattern (b) XRD refinement of $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:1\% \text{Cu}$ (c) crystal structure diagram of CaAlGaO_4

图 1. (a) $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:x\% \text{Cu}$ 的 XRD 图谱和局部放大 XRD 图 (b) $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:1\% \text{Cu}$ 的 XRD 精修图 (c) $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$ 晶体结构示意图

为了进一步确认掺杂进入 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$ 晶格中 Cu 离子的价态, 选取系列样品中的 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:1\% \text{Cu}$ 对铜元素进行高分辨 X 射线光电子能谱(XPS)检测, 用于分析 Cu 的化学价态与存在形式, 如图 2 所示。XPS 图中 Cu 的 $2p$ 轨道因自旋轨道耦合分裂为两个特征峰, 分别是位于约 932~933 eV 的 Cu 的 $2p_{3/2}$ 峰位和位于约 952~953 eV 的 Cu 的 $2p_{1/2}$ 峰位, 分别对应 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 能级的光电子发射, $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的自旋轨道分裂能约为 20 eV, 与 Cu 元素的标准分裂值(19.8~20.0 eV) [8] 完全吻合, 验证了谱图的归属正确性。

在 Cu $2p_{3/2}$ 主峰的高结合能侧(约 940~945 eV)和 Cu $2p_{1/2}$ 主峰的高结合能侧(约 960~965 eV), 出现了明显的卫星峰, 在图中以紫色曲线表示拟合峰。这些卫星峰是 Cu^{2+} 的典型特征, 由于 Cu^{2+} 的 $3d$ 轨道存在

未成对电子, 光电子发射时会引发额外的电子跃迁[9][10], 从而产生卫星峰。相比之下, Cu^+ (或金属 Cu^0) 的卫星峰强度极弱, 甚至不可见。因此, 这一特征明确表明 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:\text{Cu}$ 样品中的 Cu 元素主要以 Cu^{2+} 形式存在。

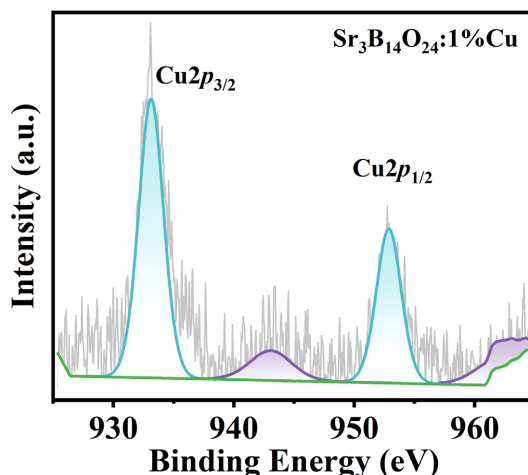


Figure 2. XPS spectra of the Cu 2p region for $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:\text{Cu}$
图 2. $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:\text{Cu}$ 的 Cu 2p 区域 XPS 图谱

通过紫外-可见吸收光谱来进一步研究 Cu 对 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$ 的光学性能影响, 结果如图 3(a)所示。 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:x\% \text{Cu}^{2+}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5$) 在 190~800 nm 范围内的吸收曲线在 200 nm 附近都有一个明显的吸收峰位, 与此前文献报道 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$ 基质峰位一致[5], 属于基质的本征吸收。掺杂 Cu^{2+} 的样品 ($x > 0$) 在 320 nm 附近和 750 nm 附近有新的宽峰出现, 并且随着 Cu^{2+} 掺杂量增加, 峰强度越来越强。这与前文所研究的物质一样, 在 320 nm 附近的峰位可以归属于 O^{2-} 离子到 Cu^{2+} 电荷转移(CT)跃迁。而 750 nm 附近的峰位可能源于 Cu^{2+} 离子在禁带中引入的杂质能级, Cu^{2+} ($3d^9$) 在配位场中发生 d 轨道分裂, 产生 $d-d$ 跃迁[11][12], 使得电子可在可见光区发生跃迁, 从而增强了 750 nm 附近的可见光吸收, 宏观上体现在发光材料体色随着 Cu^{2+} 离子的引入逐渐从白色变成蓝青色。采用紫外-可见漫反射光谱来计算带隙, 根据 Kubelka-Munk 函数[13]和 Tauc 关系[14][15], 对应的能隙估计约为 5.52 eV, 展示在图 3(b)。与此前文献[5]报道的带隙(5.533 eV)基本一致。

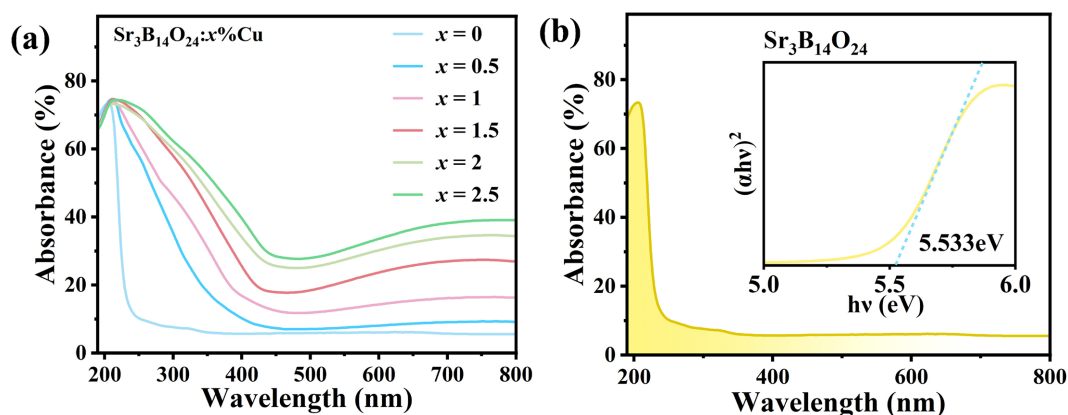


Figure 3. (a) $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:x\% \text{Cu}^{2+}$ diffuse reflectance spectrum (b) $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$ diffuse reflectance absorption spectrum, illustration of the bandgap calculated from the absorption spectrum

图 3. (a) $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:x\% \text{Cu}^{2+}$ 漫反射光谱 (b) $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$ 漫反射吸收光谱, 插图为依据吸收光谱计算的带隙

由于基质 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$ 本身不具备光致发光性能, 可见光范围内检测不到任何激发发射光谱, 所以光谱只展示了加入 Cu^{2+} 离子的样品。图 4(a) 是 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:x\% \text{Cu}$ 在 584 nm 监测下的激发光谱。可以观察到 Cu^{2+} 离子掺杂进基质 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$ 后, 出现了峰位位于 325 nm 的宽峰, 这与图 3(a) 的紫外-可见漫反射吸收光谱结果高度吻合, 证实这些特征峰源自 Cu^{2+} 。归属于 $\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ 的 CT 跃迁[16] [17]。这些激发峰位的强度在 Cu 浓度达到 Sr 离子物质的量的 1.5% 时达到最大值, 表明这是最佳掺杂水平。在图 4(b) 的发射光谱能观察到一个位于 584 nm 的明显峰位, 半峰宽约为 120 nm, 对应于 CT 跃迁的弛豫过程。在低掺杂时, 发光中心数量增加, 激发效率提升, 当掺杂量超过最佳值后, Cu^{2+} 间距缩短, 非辐射跃迁概率增大, 导致激发效率下降, 出现浓度猝灭现象。

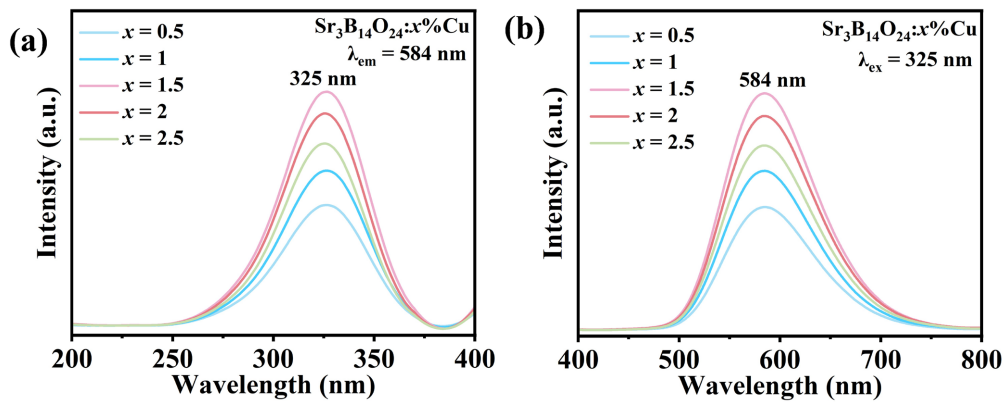


Figure 4. (a) Excitation spectra of $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:x\% \text{Cu}$ (b) Emission spectra of $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:x\% \text{Cu}$

图 4. (a) $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:x\% \text{Cu}$ 激发光谱 (b) $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:x\% \text{Cu}$ 发射光谱

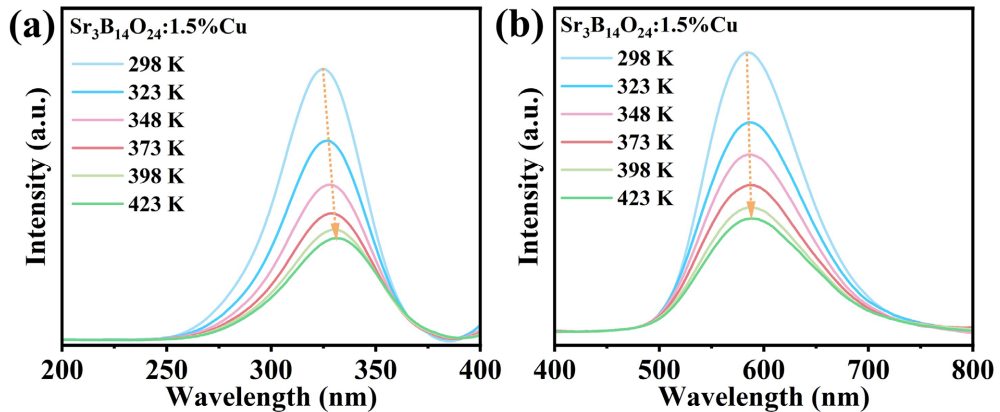


Figure 5. (a) Excitation spectra of $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:1.5\% \text{Cu}$ with temperature rise (b) Emission spectra of $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:1.5\% \text{Cu}$ with temperature rise.

图 5. (a) $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:1.5\% \text{Cu}$ 的升温激发光谱 (b) $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:1.5\% \text{Cu}$ 的升温发射光谱

值得注意的是, 文献报道的大多数 Cu 离子激活的发光材料[18]-[22]在激发光谱中往往都不是一个独立的峰位, 而是主峰位伴随一个肩峰。这是因为 Cu 在发光材料中往往是 Cu^{2+} 和 Cu^+ 的价态共存[3] [19], 这对于激发峰位归属问题产生一定困扰。但是在 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:x\% \text{Cu}^{2+}$ 中, 激发峰位只有一个, 为了进一步论证该激发峰位属于 Cu^{2+} 的 CT 跃迁。本文选取了 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:x\% \text{Cu}$ 中发光性能最好的样品 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:1.5\% \text{Cu}$ 在升温状态下的激发发射来进一步验证发光中心的归属问题。在图 5(a) 中可以看到激发强度随着温度升高而不断衰减, 到 423 K 的温度时已经不到 298 K 的强度的一半, 而激发峰位有轻微红移的趋势。观

观察到随着温度从 298 K 上升到 423 K 时, 激发峰位从 325 nm 逐渐红移到 331 nm, 这是 CT 跃迁的主要特征, 与之前的分析吻合。同时, 在图 5(a) 可以对应看到发射峰位除了峰位强度随温度升高在不断下降外, 位置也有轻微红移的趋势。综合来看, 强度衰减源于热猝灭效应, 温度升高加剧晶格振动, 多声子弛豫过程增强, 激发态电子通过非辐射跃迁耗散能量的概率增大, 导致激发效率下降, 而光谱峰位的红移则证实了激发源自于 $O^{2-}-Cu^{2+}$ 的 CT 跃迁。

发光材料的热稳定性一般采用 Arrhenius 模型[23] [24] 拟合热猝灭活化能曲线进行分析。热猝灭过程遵循 Arrhenius 型动力学关系, 可以用下面公式表达[25]:

$$\ln \left[\frac{I_0}{I_T} - 1 \right] = \ln c + \frac{\Delta E}{kT}$$

I_T 和 I_0 分别代指在特定温度下峰位的强度和实验开始检测的温度下峰位强度, c 是与基质相关的常数, T 是收集光谱数据对应的绝对温度, ΔE 表示温度淬灭的活化能, k 是玻耳兹曼常数一般采用数值 8.629×10^{-5} eV/K。图 5 是将图 5(a) 的发射光谱数据根据上述进行计算, 并将 $\ln[I_0/I_T - 1]$ 设置为纵坐标, $1/kT$ 设置为横坐标, 数据点用黄色圆球表示, 将数据点拟合直线用蓝色虚线表示, 较高的拟合优度 $R^2 = 0.97$ 说明实验数据与 Arrhenius 单势垒模型高度吻合, 验证了热猝灭机制由单一主导势垒控制, 不存在复杂的多通道非辐射跃迁过程, 结果可靠(图 6)。蓝色虚线的斜率取相反数即为温度淬灭的活化能 ΔE , 得到温度淬灭活化能 $\Delta E = 0.22$ eV。表明该荧光粉在常规工作温度下可保持一定的发光效率, 但高温下会出现明显的强度衰减, 主要原因是硼酸盐晶体结构本身受热膨胀导致晶格振动[26], 激发态电子更容易克服 0.22 eV 的势垒, 通过非辐射跃迁耗散能量, 导致辐射发光效率下降, 同时导致了该材料不算优异的热稳定性。

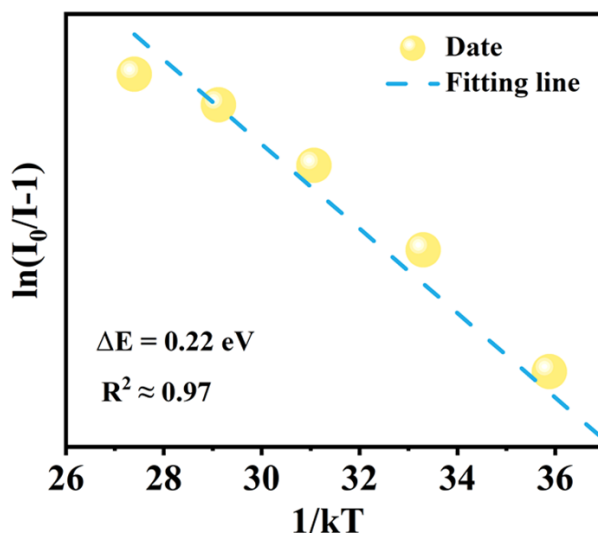


Figure 6. Arrhenius equation fitting of thermal quenching data figure
图 6. Arrhenius 方程拟合热猝灭数据图

利用国际通用的颜色定量表征 CIE 1931 色度图来表示 $Sr_3B_{14}O_{24}:1.5\% Cu$ 的发光颜色, 结果展示于图 7(a)。图中 $Sr_3B_{14}O_{24}:1.5\% Cu$ 的色度点位于黄色光区域, 色度点靠近光谱轨迹, 说明具有较高的色纯度。图 7(b) 中 $Sr_3B_{14}O_{24}:1.5\% Cu$ 在不同光照条件下的照片能够更加直观看到光致发光现象。图 7(b) 中的左边是自然光下照片, 样品呈现浅蓝色, 当 302 nm 的紫外光照射时样品发射明亮的黄色光, 对应位于 584 nm 的宽谱峰位。

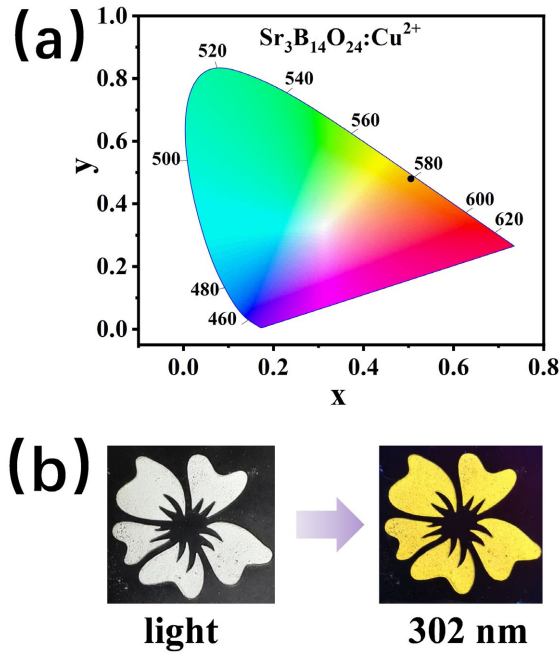


Figure 7. (a) Chromaticity coordinate diagrams of $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:\text{Cu}^{2+}$ (b) Photographs of $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:\text{Cu}^{2+}$ under light irradiation and under 302 nm excitation

图 7. (a) $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:\text{Cu}^{2+}$ 样品的色度坐标图 (b) $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:\text{Cu}^{2+}$ 灯光和 302 nm 激发照片

本章提出一个基于 Cu^{2+} 为发光中心的发射机理示意模型，展示于图 8。顶部蓝色区域为导带，主要由 Sr^{2+} 和 B^{3+} 的空轨道构成，底部黄色区域为价带，主要由 O^{2-} 的 $2p$ 轨道构成，是电子的主要来源。橙色球代表电子，灰色凹面代表空穴。当 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:\text{Cu}^{2+}$ 在特定波长的紫外光照光激发时，来自价带顶附近的 O^{2-} 的 $2p$ 轨道电子被提升到 Cu^{2+} 离子的 $3d$ 轨道，这些受到激发电子经过弛豫与价带空穴的复合构成了 Cu^{2+} 的发光。插图是对应过程的光谱，紫色区域是电子受到激发产生的激发峰位，黄色部分是电子在 Cu^{2+} 的 $3d$ 轨道经过弛豫过程回到价带形成的发射。

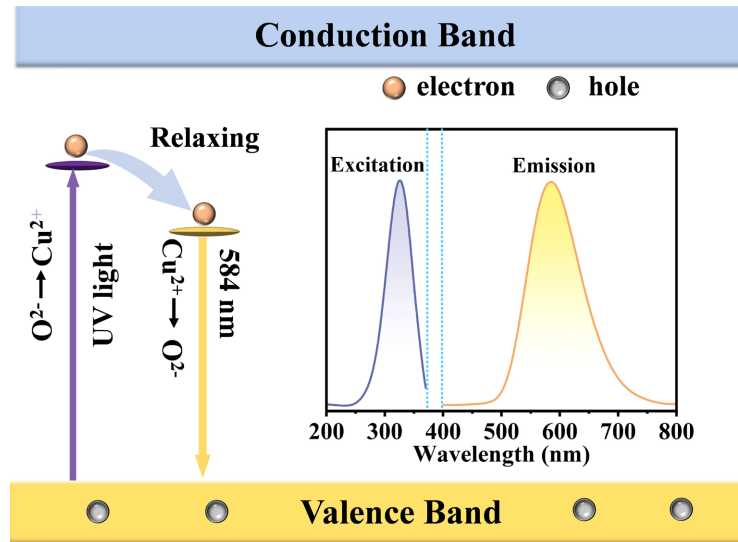


Figure 8. Schematic diagram of the emission mechanism of Cu^{2+} in $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$

图 8. Cu^{2+} 在 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$ 中发射机理示意图

5. 总结

本章采用高温固相法制备了 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:x\% \text{Cu}$ 黄色发光材料, 并探究了其发光机理。结果表明, Cu^{2+} 可掺入 $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$ 晶格并取代 Sr^{2+} 位点, XPS 测试进一步确认样品中 Cu 元素主要以 Cu^{2+} 形式存在, 单一的激发峰位在 Cu^{2+} 激活发光材料中鲜有报道, 完善了对 Cu^{2+} 的发光机理分析, 为研究 Cu^{2+} 的发光性能提供一定参考。

基金项目

本研究得到国家自然科学基金(项目编号: 52372143)、桐城及合肥工业大学产业创新引导基金(JZ2022YDZJ0083)以及中央高校基本科研业务费专项资金(PA2022GDGP0029, PA2023GDGP0042)的支持。

参考文献

- [1] Sun, X. and Yang, J. (2024) A Mini Review on Borate Photocatalysts for Water Decomposition: Synthesis, Structure, and Further Challenges. *Molecules*, **29**, Article 1549. <https://doi.org/10.3390/molecules29071549>
- [2] 张敏, 王浩然, 张玲. $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$ 紫外非线性光学晶体研究进展[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2024, 61(3): 0316002.
- [3] Verwey, J.W.M., Coronado, J.M. and Blasse, G. (1991) The Luminescence of Cu(I) in Strontium Tetraborate. *Journal of Solid State Chemistry*, **92**, 531-536.
- [4] Khan, Z.S., Khan, R.S. and Khan, Z. (2023) Combustion Synthesis of (Sr, Ca) B_6O_{10} : Cu Thermoluminescence Phosphor. *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*, **10**, 1-4.
- [5] Wang, Y., Li, G., Zeng, M., Hu, Y., Gu, H. and Li, Y. (2024) Synthesis and Photoluminescence Properties of Single-Phase $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}:\text{RE}^{3+}$ (RE=Ce, Tb, Sm, Eu) Phosphors and Glass for WLEDs, UV and NIR Shielding. *Ceramics International*, **50**, 6278-6288. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.356>
- [6] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构[M]. 第1版. 北京: 科学出版社, 2011.
- [7] Wu, C., Chen, Z., Chen, J., Yang, Z., et al. (2022) $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$: A New Borate with a $[\text{B}_{14}\text{O}_{30}]$ Fundamental Building Block and an Unwonted 2D Double Layer. *Dalton Transactions*, **51**, 618-623. <https://doi.org/10.1039/d1dt03653j>
- [8] Zhu, X., Zhou, Q., Xia, Y., Wang, J., et al. (2021) Preparation and Characterization of Cu-Doped TiO_2 Nanomaterials with Anatase/Rutile/Brookite Triphasic Structure and Their Photocatalytic Activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, 21511-21524. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06660-5>
- [9] Mu, Y.F., Zhou, J.L., Yuan, S.X., Zhang, M.R., et al. (2025) Efficient Urea Photosynthesis via CuFe Dual-Atom Synergistic Catalysis. *Chem Catalysis*, **5**, Article 101433. <https://doi.org/10.1016/j.cheecat.2025.101433>
- [10] Zhang, X.Y., Wang, M.H., Chen, Z.Y., et al. (2018) Preparation, Characterization and Catalytic Performance of Cu nanowire Catalyst for CO_2 Hydrogenation. *Journal of Central South University*, **25**, 691-700. <https://doi.org/10.1007/s11771-018-3773-0>
- [11] Dubicki, L., Riley, M.J. and Krausz, E.R. (1994) Electronic Structure of the Copper(II) Ion Doped in Cubic KZnF_3 . *The Journal of Chemical Physics*, **101**, 1930-1938. <https://doi.org/10.1063/1.467703>
- [12] Romanov, A.N., Haula, E.V., Shashkin, D.P. and Korchak, V.N. (2020) Broadband Near-IR Photoluminescence of Trigonal-Bipyramidal Coordinated Cu^{2+} Impurity Center in YGaO_3 , YiNO_3 and GdInO_3 Hexagonal Phases. *Journal of Luminescence*, **228**, Article 117652. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117652>
- [13] Kokhanovsky, A.A. (2007) Physical Interpretation and Accuracy of the Kubelka-Munk Theory. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40**, 2210-2216. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/7/053>
- [14] Tauc, J. and Mentha, A. (1972) States in the Gap. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **8**, 569-585. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9)
- [15] Som, S., Mitra, P., Kumar, V., Kumar, V., Terblans, J.J., Swart, H.C., et al. (2014) The Energy Transfer Phenomena and Colour Tunability in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ Micro-Fibers for White Emission in Solid State Lighting Applications. *Dalton Transactions*, **43**, 9860-9871. <https://doi.org/10.1039/c4dt00349g>
- [16] Maimaiti, Y., Nolan, M. and Elliott, S.D. (2014) Reduction Mechanisms of the $\text{CuO}(111)$ Surface through Surface Oxygen Vacancy Formation and Hydrogen Adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, Article 3036. <https://doi.org/10.1039/c3cp53991a>
- [17] Mishra, A.K., Roldan, A. and de Leeuw, N.H. (2016) CuO Surfaces and CO_2 Activation: A Dispersion-Corrected Dft+u

- Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 2198-2214. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10431>
- [18] Wang, L., Zhao, N., Zhu, C., Chen, L., Jiang, Y., Zhou, R., *et al.* (2024) Tunable Visible Emission and Persistent Luminescence of BaGa₂O₄: Cu²⁺. *Chemical Engineering Journal*, **483**, Article 149361. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149361>
- [19] Hoogenstraaten, W. and Klasens, H.A. (1953) Some Properties of Zinc Sulfide Activated with Copper and Cobalt. *Journal of the Electrochemical Society*, **100**, Article 366. <https://doi.org/10.1149/1.2781134>
- [20] Peng, X., Li, R., Zhang, Y., Guo, H., Wang, K., Yuan, C., *et al.* (2025) Cation Engineering Enables Visible Tunable Tricolor Long Persistent Luminescence in Cu²⁺-Activated Phosphors for Advanced Information Encryption. *Chemical Engineering Journal*, **523**, Article 168396. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.168396>
- [21] Lee, D.J., Lee, Y.S. and Noh, H.J. (2016) Multicolor Tunable Emission Induced by Cu Ion Doping of Perovskite Zirconate. *Journal of Luminescence*, **169**, 128-131. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.067>
- [22] Wang, L., Wang, C., Chen, Y., Jiang, Y., Chen, L., Xu, J., *et al.* (2022) Red-Emitting SrGa₂O₄:Cu²⁺ Phosphor with Super-Long Persistent Luminescence. *Chemistry of Materials*, **34**, 10068-10076.
- [23] Xie, R.J., Hirosaki, N., Kimura, N., Sakuma, K. and Mitomo, M. (2007) 2-Phosphor-Converted White Light-Emitting Diodes Using Oxynitride/Nitride Phosphors. *Applied Physics Letters*, **90**, Article 191101. <https://doi.org/10.1063/1.2737375>
- [24] Bhushan, S. and Chukichev, M.V. (1988) Temperature Dependent Studies of Cathodoluminescence of Green Band of ZnO Crystals. *Journal of Materials Science Letters*, **7**, 319-321. <https://doi.org/10.1007/bf01730729>
- [25] 赵宁. 铜离子在铝酸盐(CaAl₂O₄, CaAl₄O₇, Sr₄Al₁₄O₂₅)、镓酸盐(BaGa₂O₄)和硅酸盐(SrSiO₃)中的发光行为研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2022.
- [26] Bubnova, R., Yuhno, V., Krzhizhanovskaya, M., Sizov, G. and Filatov, S. (2024) Thermal Expansion of Alkaline-Earth Borates. *Crystals*, **14**, Article 600. <https://doi.org/10.3390/cryst14070600>