

过渡金属离子掺杂石榴石基荧光材料的晶格调控、光谱特性及应用

杨聪聪¹, 张 乐¹, 康 健¹, 孙炳恒², 桑鹏飞¹, 陈 浩¹

(1. 江苏师范大学物理与电子工程学院, 江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 江苏 徐州 221116;

2. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要: 石榴石基荧光材料具有多格位掺杂、离子掺杂选择范围宽、能量传递效率高突出优势, 是无机发光材料研究的热点; 过渡金属离子在光谱可调谐性、原料来源广泛性等方面显著优于稀土离子; 然而, 其在发光效率、价态调控特别是在复杂晶格结构中的发光机理尚存在挑战, 吸引了众多研究者关注。本文综述了过渡金属离子特别是 Cr^{3+} 、 $\text{Mn}^{2+/4+}$ 在石榴石结构荧光材料中的光谱特性和发光行为, 介绍了该类材料在固态照明与显示、生物医学成像、植物照明等前沿领域的研究与应用现状。

关键词: 过渡金属; 石榴石体系; 荧光材料; 发光材料

中图分类号: Q433.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1450-19

网络出版时间: 2023-05-16



Lattice Modulation, Spectral Characteristics and Emerging Applications of Transition Metal Ion-Doped Garnet Fluorescent Materials

YANG Congcong¹, ZHANG Le¹, KANG Jian¹, SUN Bingheng², SANG Pengfei¹, CHEN Hao¹

(1. School of Physics Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, Xuzhou 221116, Jiangsu, China; 2. Shanghai Institute of Optics Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: Garnet-based phosphor materials have some advantages of multi-site of doping ions, a wide option of doping ions, and a high efficiency of energy transfer, thus becoming a research hotspot for inorganic luminous materials. Compared with rare-earth ions, transition metal ions have superior features of spectral regulation and low cost. However, its luminous efficiency, valence, and luminous mechanism in complex lattice structures are still unclear. This review summarized the spectral characteristics and luminescent behavior of transition metal ions, especially Cr^{3+} , $\text{Mn}^{2+/4+}$. In addition, the application of transition metal ions in the fields of solid-state lighting, displays, biomedical imaging, and plant lighting was also represented.

Keywords: transition metals; garnet structure; fluorescent materials; luminescent materials

收稿日期: 2022-09-15。 修订日期: 2022-10-11。

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3501700); 国家自然科学基金(52202135, 61975070, 51902143, 61971207); 江苏省高校优势学科建设项目(PAPD); 江苏省重点研发项目(BE2019033, BE2021040); 江苏省自然科学基金(BK20191467, BK20221226); 江苏省国际科技合作项目(BZ2019063, BZ2020045, BZ2020030); 江苏省高等学校自然科学基金(19KJB430018, 20KJA430003); 徐州市技术创新专项(KC19250, KC20201, KC20244, KC21379); 先进材料与电子元器件国家重点实验室开放课题(FHR-JS-202011017); 江苏省研究生科研与实践创新计划(KYCX21_2568)。

第一作者: 杨聪聪(1996—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 张 乐(1988—), 男, 博士, 教授。

陈 浩(1976—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-09-15. Revised date: 2022-10-11.

First author: YANG Congcong (1996—), female, Master candidate.

E-mail: 2020201126@jsnu.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Le (1988—), male, Ph.D., Professor.

CHEN Hao (1976—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhangle@jsnu.edu.cn; chen hao@jsnu.edu.cn

基于荧光材料转换的半导体发光二极管(LED)以及激光二极管(LD)依据荧光材料发光波段的不同,可广泛应用于固态照明以及生物医疗、显示成像等领域^[1-7]。其中,石榴石基荧光材料结构刚性强、开放性高,化学性能稳定,展现出优异的特性。如 Ce^{3+} 掺杂的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG)、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TbAG)、 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (GAG)等荧光材料具有光转化效率高、光谱可调谐范围广、热稳定性好等优势,是目前广泛使用的荧光转换材料^[8-16]。然而,YAG: Ce^{3+} 作为目前最典型,应用最广泛的荧光材料,被蓝光 LED/LD 激发后的发射光谱主要覆盖为黄绿光,缺乏足够的红光成分,因此在白光 LED/LD 固态照明等应用领域面临着显色指数较低(CRI-60)、相对色温偏高(CCT>6 000 K)、光色品质低下的难题。

为了制备具有更强实用性、视觉效果更好的白光光源,研究人员通常采用离子掺杂的方式对荧光材料进行技术改良,以制备具有宽光谱高显色性的各类无机荧光转换材料,典型的具有红光发射峰的离子主要包括 Pr^{3+} ^[17]、 Sm^{3+} ^[18]、 Cr^{3+} ^[19]、 Mn^{2+} ^[20]、 Mn^{4+} ^[21]等。由于稀土离子 Pr^{3+} 和 Sm^{3+} 在蓝色区域的吸收较弱,且发射峰较窄,不能有效增强红光的发射;而过渡金属 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 具有较宽的发射峰,能有效增强红光的发射,已被用作红色发光激活离子,广泛应用在无机发光材料中。对于其它过渡金属离子,虽然有相关报道^[22-23],如 Cu、Ni、Co、Ti 等离子亦可成功掺杂进 YAG 石榴石基质,但并不主流。在有效补充红光成分、改善白光光源方面, Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 是目前研究最广泛有效的过渡金属发光离子^[19,24-27]。相对稀土元素,过渡金属元素具有独特优势:1) 过渡金属离子具有独特的电子构型 $[\text{X}]3d^4s$,受晶体场环境影响变化幅度较大,易于对其进行调控;2) 过渡金属离子具有宽带发射的特点,光谱协调范围广^[28];3) 过渡金属离子因其价态丰富,具有不同的离子半径,可占据不同格位,具有更丰富的发光中心;4) 过渡金属离子的价态调控多样化,具有丰富的表征方式^[29];5) 过渡金属元素在地壳中储量丰富、价格更便宜、成本更低。

在众多无机发光材料中,典型的荧光材料体系特点:1) 氮(氧)化物具有发光效率高、热稳定性好等优点,但是其生产成本低,且发射光谱较窄,这在一定程度上限制了其广泛应用;2) 氟化物生产成本较低,但其合成过程中使用的氟化氢溶液有毒,对环境和实验人员有危害,也极大地限制了其实际

应用和大规模生产;3) 硼/磷酸盐具有合成温度低、化学稳定性、发光效率高等优点,但其尚待进一步深入研究和开发,是具有发展潜力的良好基质;4) 铝酸盐具有发光效率高、化学性质稳定,相对成本较低等优点,已广泛应用于白光 LED 照明与显示等方面。典型的石榴石型铝酸盐为发光离子提供了良好的载体,是著名的荧光材料。石榴石结构属于立方晶系,空间群为 $Ia-3d$,其分子式可以表示为 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$: A 位和 8 个氧配位形成十二面体(AO_8); B 位和 6 个氧配位形成八面体(BO_6); C 位和 4 个氧配位形成四面体(CO_4)。各多面体之间通过共边或共点的方式连接,使石榴石结构稳定,具有很强的结构刚性和高度的开放性,其 3 种格位均可被不同的离子替代,为发光离子提供了良好的基质环境,其中,稀土离子在石榴石中主要占据十二面体 A 格位,过渡金属离子因其价态丰富,具有不同的离子半径,可占据 A、B、C 3 种格位。因此,过渡金属离子格位占据的数量更加丰富,过渡金属掺杂石榴石基发光材料展现出巨大的商业价值,应用前景非常广泛。

目前关于系统介绍过渡金属离子激活荧光发光材料的文献综述较少。本文将围绕用于发光研究较多的 Mn 和 Cr 离子掺杂石榴石发光材料进行综述,首先介绍了 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 以及 Cr^{3+} 的电子结构特性;然后总结了其在石榴石基质中的发光特性,提出了基于电荷补偿策略和能量传递策略优化激活离子的发光强度和效率;提出了控制离子多占位的方法进行光谱调控,详细总结了控制离子价态的方法;最后从新兴应用的角度分析了 Mn、Cr 等离子在可见光及近红外光的发展潜力,对其在石榴石基质中的未来发展进行了展望。

1 过渡金属离子 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Cr^{3+} 的电子结构特性

过渡金属离子的电子层构型为 $[\text{X}]3d^4s$,具有未充满的 d 轨道,其 $4s$ 电子层失去电子后转变为阳离子,而 $3d$ 电子层受到晶体场作用后,其电子跃迁形式为 $d-d$ 跃迁,该跃迁的能量由离子所处晶体场劈裂的强弱决定。因此,过渡金属离子的发光特性受晶体场环境影响较大。当过渡金属离子被掺杂到 1 个宿主体内时,邻近的配体产生的电场根据激活剂位点的协调作用导致轨道分裂。具体晶体场强度 D_q 可由式(1)确定^[30]:

$$D_q = Ze^2 r^4 / 6R^5 \quad (1)$$

式中： Z 为阴离子的价电子； e 为电子的电荷； r 为 d 波函数的半径； R 为中心离子与周围配体之间的距离。其近似公式为：

$$D_q \propto 1 / 6R^5 \quad (2)$$

可以观察到晶体场强与金属配体距离成反比关系，这导致了分裂受到多种结构、电子和形态特征的影响。

20 世纪 50 年代，Tanabe 等^[31]对过渡金属离子 d^n 组态的晶体场能级图进行了系统研究，建立了 Tanabe-Sugano 图以便理解发生在 d 轨道上的电子间跃迁。

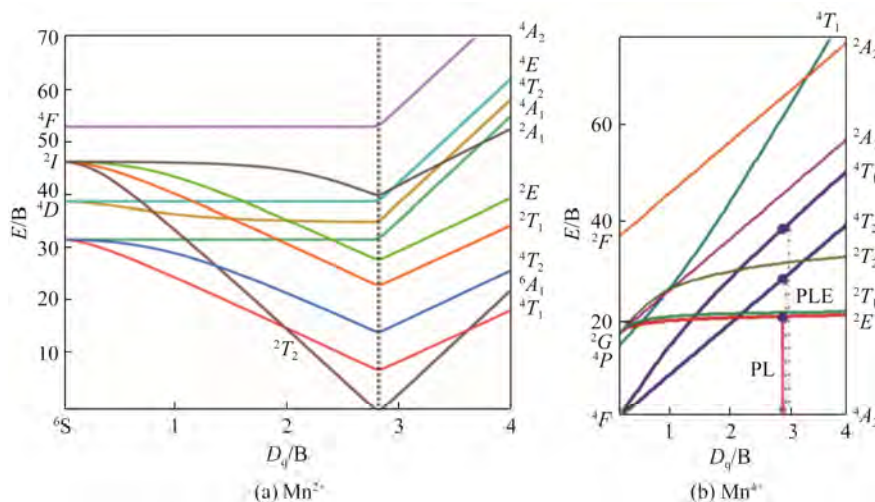
Mn 离子是典型的宽带发射离子，具有多种价态，如+2、+4、+5 和+6，目前用于发光研究的主要是+2、+4 价。

图 1 为 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 的电子组态在八面体晶体场的 Tanabe-Sugano 图^[32]。由图 1a 可见， Mn^{2+} 的基态电子吸收能量后，从基态 $^6A_1(^6S)$ 能级跃迁到激发态 $^4T_1(^4D)$ 能级，并在返回基态时释放出光子 ($^4T_1 \rightarrow ^6A_1$)，通常显示出更宽的发射带。由于 Mn^{2+} 的 $d-d$ 跃迁是自旋禁戒的，因此直接激发 Mn^{2+} 激发态能级的强度非常弱。图 1a 竖线的位置表示 Mn^{2+} 晶体场能量大于电子排斥能，电子跃迁高能级的概率降低。竖线右侧被称为电子高自旋，而左侧称为

电子低自旋。

Mn^{2+} 的发射需要依赖特殊的配位环境，其在四配位弱晶体场环境下发射绿光，而在高配位(六配位/八配位)强晶体场环境下发射橘红光或者深红光，这导致其发光性质从绿色到深红色甚至近红外(NIR)都是宽带可调的。当基质中同时存在可被 Mn^{2+} 取代的 2 种格位时发光颜色是两者的混合色(黄色或橙色)，光谱也是两者的叠加^[33]。所以， Mn^{2+} 发光颜色多变，根据基质的不同可以发绿光，黄橙光以及红光，在光谱调控方面有十分广泛的应用前景^[34]。由图 1b 可见， Mn^{4+} 的发射峰归属于 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 禁戒跃迁，当 Mn^{4+} 激活氟化物通常表现为典型的锐线红光发射带，而激活氧化物则多为宽峰发射。 Mn^{4+} 掺杂的氧化物荧光材料的吸收峰位于紫外光区($^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 跃迁)和蓝光区($^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 跃迁)，因此可被紫外光和蓝光激发。然而， Mn^{4+} 蓝光吸收较弱，致使被蓝光激发后蓝光的吸收率较低，其发光也较弱。

Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 的发光强度通常较弱。虽然理论上增加 Mn 离子的掺杂浓度可提高蓝光区的跃迁概率，但浓度猝灭效应将会导致发光效率下降。与 Mn^{2+} 相同， Mn^{4+} 光学性质也强烈依赖于局部晶体场环境，因此可以通过微调 $Mn^{2+/4+}$ 的局部配位来提高基态到激发态的跃迁概率，以此增强其发光效率^[35]。



E is the crystal field energy, B is the Racah parameter, that is, the ordinate is the ratio of the crystal field intensity to the Racah parameter.

图 1 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 在八面体晶体场的 Tanabe-Sugano 图^[32, 36]

Fig. 1 Tanabe-Sugano diagrams of Mn^{2+} and Mn^{4+} in octahedral crystal fields^[32, 36]

Cr 离子具有+2、+3、+4 多种价态，其中， Cr^{3+} 掺杂无机发光材料在发光效率方面较稀土方案更有优势，在可见光及近红外光方面具有广泛的应用前

景^[26, 37–40]。 Cr^{3+} 的电子构型为 $3d^3$ ，其发光来源于 $3d$ 轨道的内部跃迁，其特征发射有窄发射和宽带发射，分别由自旋禁止($^4T_2 \rightarrow ^4A_2$)和自旋允许($^2E \rightarrow ^4A_2$)

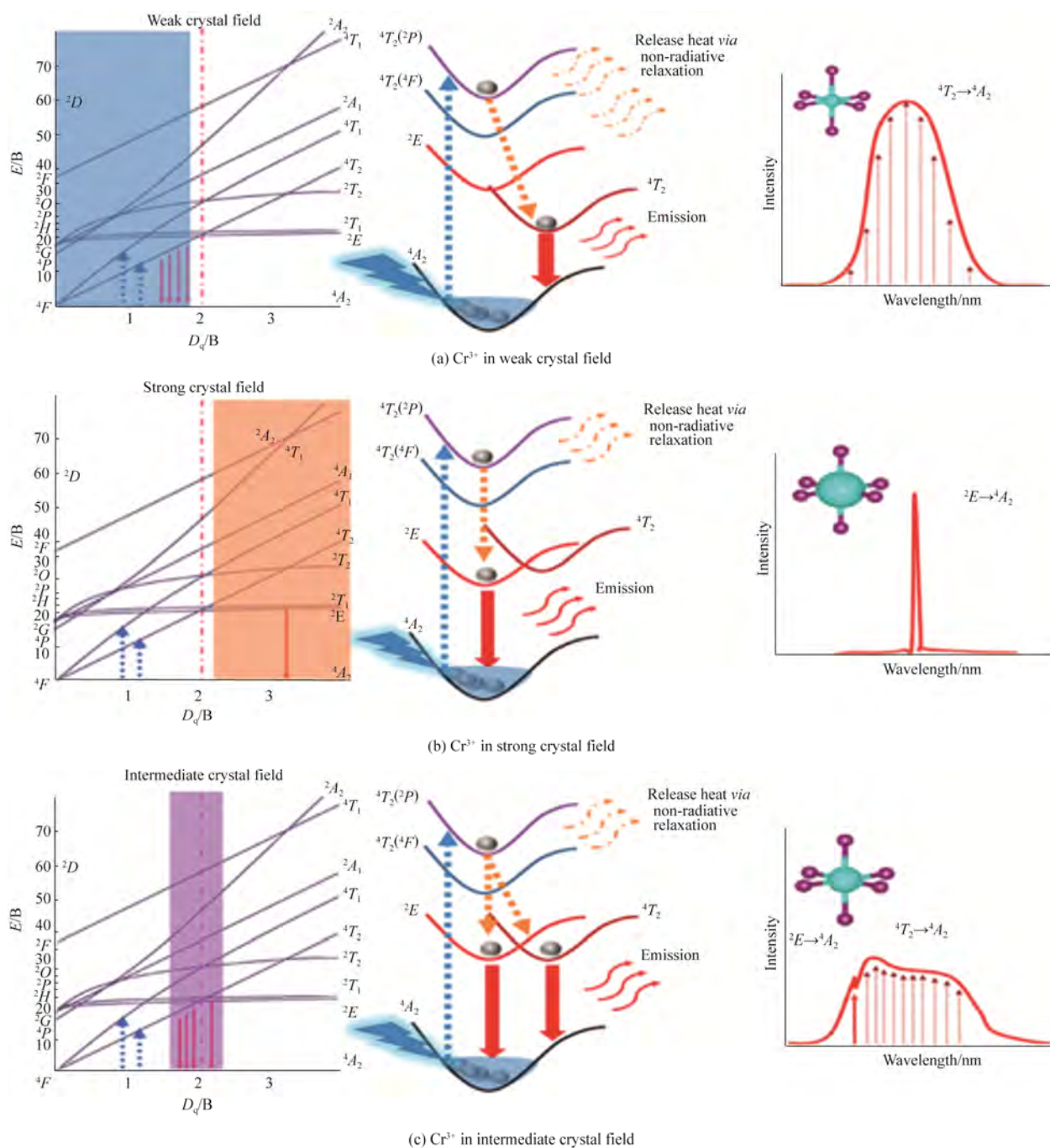
的跃迁主导^[9]。

图 2 为 Cr^{3+} 在不同晶体场(弱场、强场、中间场)的 d^3 构型 Tanabe-Sugano 图、能量态的过渡过程及发射原理。由图 2 可见, D_q 可分为 3 个区域: 弱晶体场(D_q 小于 2.3)、中间晶体场(D_q 约为 2.3)、强晶体场(D_q 大于 2.3)。 Cr^{3+} 在弱场发生自旋允许跃迁得到宽带发射, 强场发生自旋禁止跃迁得到窄带发射, 中场自旋允许和自旋禁止的跃迁可以同时发生。

2 过渡金属离子掺杂石榴石基荧光材料的发光性能优化

2.1 发光效率提升

Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Cr^{3+} 属于自旋禁戒跃迁, 致使发光强度弱, 导致应用受到限制, 所以亟需提升其光转换效率。提高发光强度的 1 个主要途径是增加其掺杂量(摩尔分数), 而增加掺杂量也受到很多因素



Tanabe-Sugano diagrams in d^3 configuration (left), transition process in the energy states (middle), and the emission process (right).

图 2 Cr^{3+} 在不同晶体场强度[弱场(a), 强场(b), 中间场(c)]^[9]

Fig. 2 Cr^{3+} in different (weak (a), strong (b), medium (c)) crystal field strength^[9]

的限制,如晶体结构、离子尺寸差异、化学亲合力和化合价、原子的成键轨道等。当少量掺杂时发光强度很弱,一般只有在掺杂量较大且存在电荷迁移跃迁的情况下才可以在一定程度上打破宇称禁戒,但随掺杂量增大容易发生浓度猝灭,也易导致新相产生。因此,急需从新的角度探索增强发光强度的方法,以下总结了提升离子发光强度与光转换效率的几种策略。

2.1.1 电荷补偿策略 为了探究离子在石榴石基质中的占位情况,对比分析了离子半径的匹配情况。 Mn^{2+} ($r_1=0.96 \text{ \AA}$, CN=8; $r_2=0.67 \text{ \AA}$, CN=6)的离子半径与 Y^{3+} ($r=1.02 \text{ \AA}$, CN=8)、 Lu^{3+} ($r=0.97 \text{ \AA}$, CN=8) 和 Al^{3+} ($r_1=0.54 \text{ \AA}$, CN=6; $r_2=0.53 \text{ \AA}$, CN=4)格位半径相近,理论上可占据十二面体和八面体 2 种格位。

然而, Mn^{2+} 占据 Y^{3+} 或 Al^{3+} , 会导致电荷不匹配的问题,因此需要+4 价的离子掺杂进行电荷补偿。牟中飞^[41]选用 Si^{4+} 作为电荷和体积补偿剂,与 Mn^{2+} 共掺杂到 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 中,既避免了电荷失衡问题,又增加了 Mn^{2+} 在 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 中的添加量。当 Mn^{2+} 和 Si^{4+} 分别替代 YAG 中的 Y^{3+} 和 Al^{3+} , 样品在紫外光和蓝紫光激发下的宽带发射峰值波长位于 580~592 nm 的橙色荧光,发射波长随掺杂量的增加而红移, Mn^{2+} 掺杂量为 7.5% 时发光强度最大。当 Mn^{2+} 和 Si^{4+} 同时替代 YAG 中的 Al^{3+} 时,样品在紫外光和蓝紫光激发下的宽带发射峰值波长位于 586~593 nm, 发射波长随掺杂量的增加而红移, Mn^{2+} 掺杂量为 10% 时发光强度最大。因此,通过添加 Si^{4+} 进行电荷补偿与体积补偿的方法可适当增大 Mn^{2+} 的掺杂量,避免较低的猝灭浓度,有利于 $\text{YAG}:\text{Ce}, \text{Mn}$ 发射光谱的增强,同时使宽带发射光谱红移,提高照明的显色性能。

Mn^{4+} 通常占据 Al^{3+} , 也会导致电荷失衡的问题。为解决这一问题,文献[42]采用高温固相法合成了一系列 $\text{LuAG}:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉,并通过掺杂 $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Sc}^{3+}/\text{Na}^+$ 增强了 $\text{LuAG}:\text{Mn}^{4+}$ 的发光强度,而掺杂 $\text{Si}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$ 则减弱了 $\text{LuAG}:\text{Mn}^{4+}$ 的发光强度。图 3b 表明各种离子掺杂影响了发射的强度,但不影响发射带的位置。通过对比发射光谱强度可知,当掺杂离子的电荷数小于或等于+3 时,发光强度有一定程度的增强,而掺杂离子的电荷数为+4 时,发光强度会大大减弱。一个可能的原因是 Al^{3+} 被 Ln^{4+} (Ti^{4+} , Si^{4+}) 取代产生了一个正的局部电荷,这与 Mn^{4+} 取代 Al^{3+} 产生竞争;另一方面,用小

于+3 的电荷取代 Al^{3+} 或 Lu^{3+} 则产生局部负电荷,从而允许更多的 Mn^{4+} 取代 Al^{3+} , 表现出电荷补偿机制,如图 3d 所示。由图 3d 可见,所有样品的平均粒径均为 $4 \mu\text{m}$, 说明粒径差异对其发光强度的影响是可以忽略的。

以上实例从增加 $\text{Mn}^{2+/4+}$ 掺杂量的角度对发光强度的优化进行了解释,文献[35]则从另一角度进行了解释,其采用传统的固相法合成了 $\text{YAG}:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉,通过掺杂 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Ge^{4+} 分别替代 $\text{Y}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 、 Al^{3+} 和 Y^{3+} 在 YAG 基质中的位置,作为电荷补偿离子减少 O^{2-} 氧空位,中断了离子间相互作用,抑制相邻 Mn^{4+} 激活剂之间的逆向能量迁移,最终显著增强了 Mn^{4+} 的发射强度。

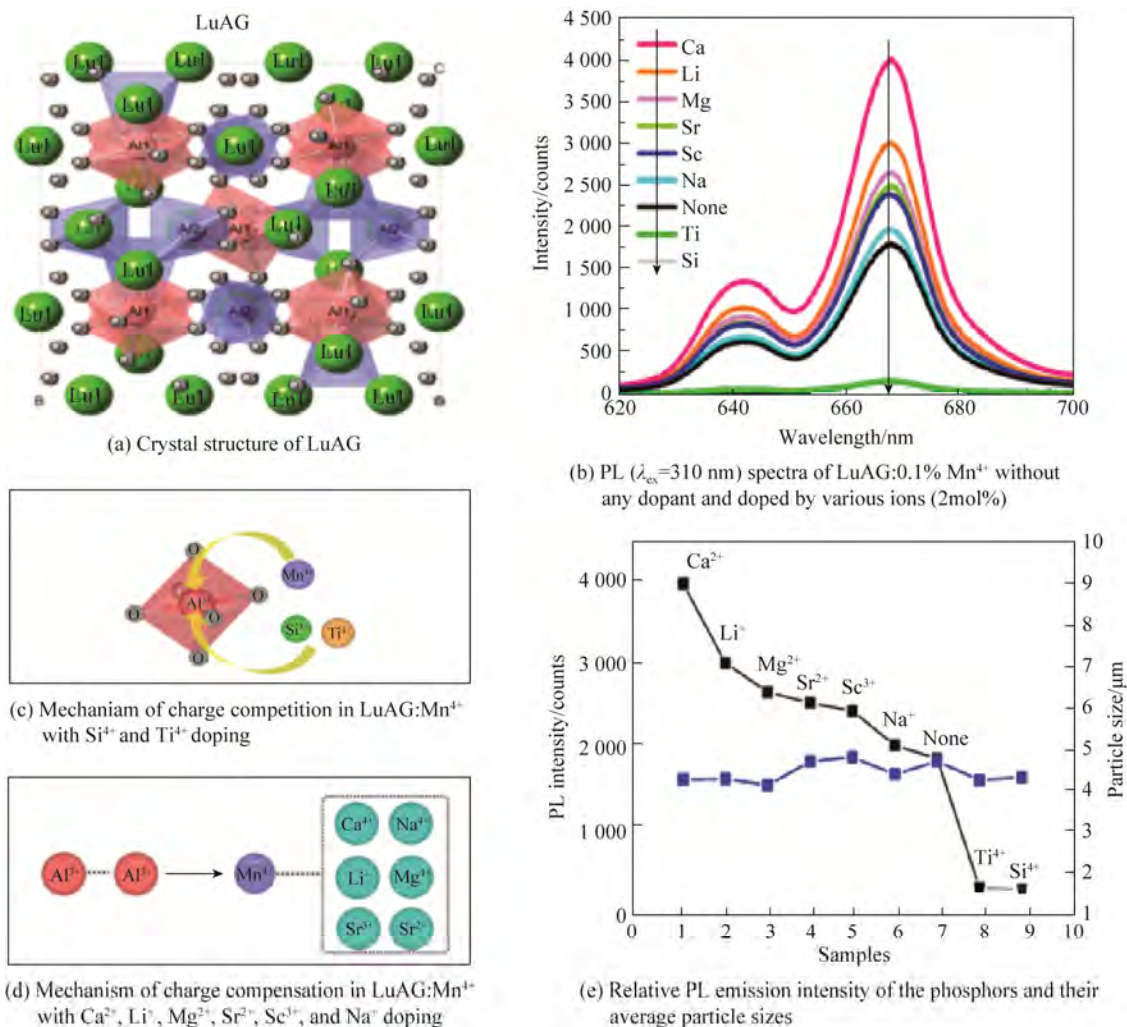
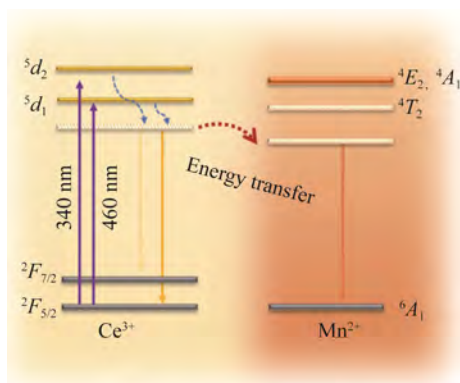
综上,进一步对 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 在石榴石基质中的存在形式进行分析,发现 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 在 YAG 中通常是以离子对的形式存在($\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$), 离子间结合形成离子对必然会造成能量损失,而通过掺杂阳离子的方法进行电荷补偿,可中断 $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ 离子对形成,避免离子间结合而造成的能量损失,有效增强离子发光效率。

2.1.2 能量传递策略 目前,能量传递(ET)机制已被广泛研究和报道^[43]。单相荧光粉中的能量传递可避免来自 LD/LED 芯片的蓝光/紫外光与来自荧光粉和 RGB 荧光粉混合物的红光/绿光之间的再吸收,降低无辐射跃迁,有效提高发光效率,进而提高白光光源的颜色稳定性,降低生产成本。

图 4 为 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 之间的能量传递能级图,能量通过自旋交换机制的共振转移过程从 Ce^{3+} 的 $5d$ 能级转移到 Mn^{2+} 的 $4T$ 能级,促进了 Mn^{2+} 从蓝光到红光的高效且可调的发射。

除此之外,将具有较大离子半径的 Y^{3+} 引入 $\text{Lu}_x\text{Y}_{(3-x)}\text{AG}$ ($0 < x < 3$), 可减小 $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 间的离子间距,将 $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 间的能量传递效率从 72% 提升至 86%^[44]。Pan 等^[45]通过引入 $\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ (大半径离子对)制备了一种新型的石榴石型基质 $\text{MgY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$, 掺杂 Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 合成了荧光粉。样品在 460 nm 蓝光激发下得到 Ce^{3+} 的黄色发光(565 nm)与 Mn^{2+} 的红色发光(620 nm), Ce^{3+} 到 Mn^{2+} 的能量传递效率高达 79.7%, 远高于 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$, Mn^{2+} , Si^{4+} 的 45%。

由此可知,设计能缩小 $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 离子间距的新型石榴石结构,是提升能量传递效率的有效途径,以此增强 Mn^{2+} 的发光。表 1 为不同石榴石基荧光材料中 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量传递效率。

图 3 LuAG:Mn⁴⁺的晶体结构、电荷竞争/补偿机理及光学性质^[42]Fig. 3 Crystal Structure, charge competition/compensation mechanism and optical properties of LuAG:Mn⁴⁺^[42]图 4 Ce³⁺和 Mn²⁺能量传递能级图Fig. 4 Ce³⁺ and Mn²⁺ energy transfer level diagram

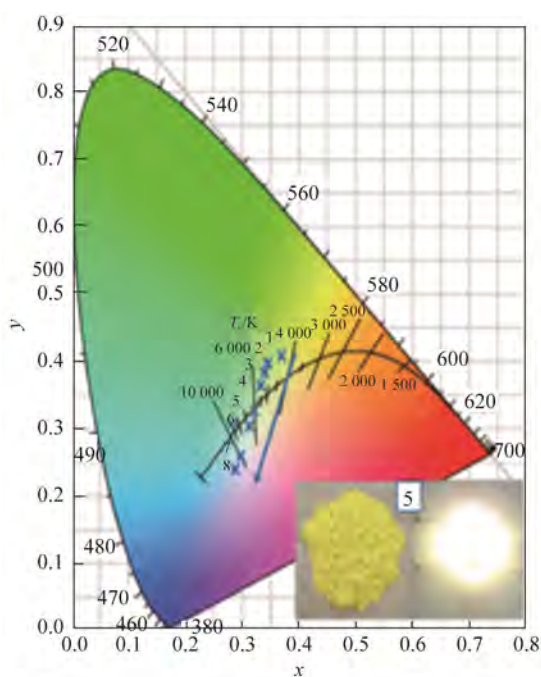
同样的, Cr³⁺发光效率的提升也离不开能量传递。YAG:Cr³⁺荧光粉在 430 nm 和 600 nm 处有 2 个主要的吸收峰, 在 650~750 nm 处有多个发射峰^[56], 由于 Cr³⁺的 *d-d* 禁戒跃迁, 激发效率并不高。YAG:Ce³⁺

中的 Ce³⁺属于 *d-f* 允许跃迁^[57], 在 458 nm 处有较强的激发带, 并在 460~700 nm 范围内具有较宽的发射带, 此发射带与 Cr³⁺的吸收带重叠, 说明 Ce³⁺与 Cr³⁺之间可能存在着能量传递。图 5b 为 YAG:0.02Ce³⁺, yCr³⁺ (y=0~0.015) 荧光粉的发光特性^[39], 可知随着 Cr³⁺离子掺杂量的增加, Cr³⁺的远红外色发射逐渐增强, 而 Ce³⁺的发射逐渐减弱, 这也同样证实了 Ce³⁺→Cr³⁺的能量转移, 其能量传递能级图详见图 5c。

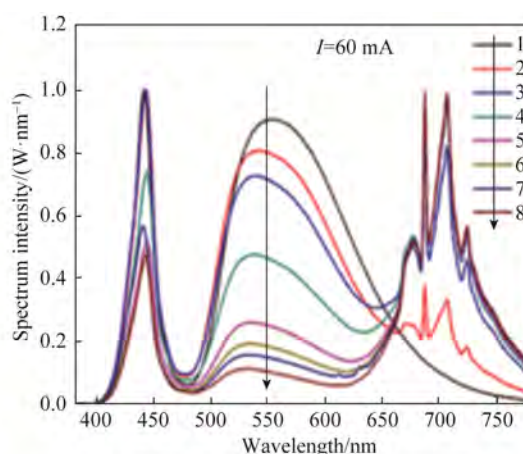
由以上可知, 能量传递的方式是提高发光效率极为有效得途径。然而, 并不是所有发光离子间都能产生能量传递。发生能量传递的前提之一是传递能量的发光离子的激发光谱与吸收能量敏化离子的发射光谱有重叠。因此, 总结各种功能离子的发光特性, 挖掘离子间能量传递的可能性, 最大限度的提高离子间能量传递效率, 是提高发光离子发光效率永恒的研究方向。

表 1 基于 Mn^{2+} 掺杂石榴石基质材料的光谱特征与能量传递效率Table 1 Spectral characteristics and energy transfer efficiency (ETE) based on Mn^{2+} doped garnet matrix materials

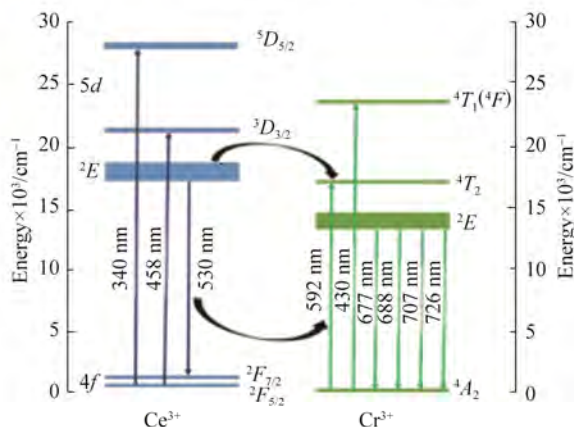
Garnet component	Variable	Emission peak/nm	Wavelength shift/nm	FWHM/nm	ETE/%	Color change	References
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}, x\text{Mn}$	$x=0-0.13$	Ce:530; Mn:598, 749	Ce:red shift		55.7–60.6	From yellow to red	[46]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}, x\text{Mn}, x\text{Si}$	$x=0-0.12$	Ce:533; Mn:590, 745			14.8–37.8	From yellow to warm white	[47]
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}, x\text{Mn}$	$x=0-0.12$	Ce:505; Mn:588, 750	Ce:red shift 22		22.7–55.7	From green to yellow to orange-red	[48]
$(\text{Y},\text{Tb})_3(\text{Al},\text{Mn})_5\text{O}_{12}:0.25\text{Ce}$	$x=0-0.90$	Ce:544; Mn:580	Ce:red shift	88–103		From yellow to white	[49]
$(\text{Tb}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$	$x=0-0.20$	Ce:543; Mn:594	Ce:red shift	68–86	32.0	From yellow to orange-red	[50]
$\text{Tb}_{2.9997}\text{Mn}_x\text{Al}_{5-2x}\text{Si}_x\text{O}_{12}:0.0003\text{Ce}$	$x=0-0.05$	Ce:543; Mn:605	Mn:572→605		25.4	From yellow-green to orange-red	[13]
$(\text{Lu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$	$x=0-0.20$	Ce:507; Mn:590	Ce:red shift	83–115	45.0	From green to orange-red	[51]
$(\text{Gd},\text{Y})_{2.97}(\text{Al}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Si}_x)_3\text{O}_{12}:0.03\text{Ce}$	$x=0-0.15$	Ce:585; Mn:740	Ce:585→595	128–137	35.3–95.9	From yellow to orange-red	[52]
$\text{Lu}(\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{12}:0.12\text{Ce}$	$x=0-0.20$	Ce:514; Mn:595	Ce:red shift		37.0	From cyan to red	[53]
$\text{Lu}_{2-x}\text{Mn}_x\text{MgAl}_{5-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}:0.01\text{Eu}$	$x=0-0.60$	Eu:450; Mn:590	Eu:blue shift		94.3		[54]
$\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Y}_{1.94}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Ce}$	$x=0-0.15$	Ce:565; Mn:620	Ce:red shift		79.7	From yellow to orange-red	[45]
$\text{Mg}_{2-x}\text{Y}_2\text{Al}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_{12}:x\text{Mn}$	$x=0-0.80$	Mn:536, 635, 753		300		From green to deep red	[55]



(a) Representation of the CIE chromaticity diagram for $\text{YAG}:0.02\text{Ce}^{3+}, y\text{Cr}^{3+}$ ($y=0, 0.001, 0.003, 0.005, 0.008, 0.010, 0.012$ and 0.015) phosphors (point 1–8) excited at 450 nm, the inset photographs show the point 5 and the white-light from the fabricated WLED



(b) Corresponding electroluminescence spectra of the phosphors. The forward bias current is 60 mA



(c) Schematic energy level diagrams of $\text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ illustrating the energy transfer process

图 5 $\text{YAG}:0.02\text{Ce}^{3+}, y\text{Cr}^{3+}$ ($y=0-0.015$) 荧光粉的发光特性(CIE, EL)与能量传递能级图^[39]

Fig. 5 CIE, EL and energy transfer level diagram of $\text{YAG}:0.02\text{Ce}^{3+}, y\text{Cr}^{3+}$ ($y=0-0.015$) phosphors^[39]

2.2 光谱性能调控

Mn^{2+} 在理论上可占据石榴石基质的十二面体和八面体 2 种格位。而在实际研究中, 关于 Mn^{2+} 占位情况有以下几种不同的讨论: 1) Mn^{2+} 在 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 结构中取代八配位的 Y^{3+} , 导致了 590 nm 处的红色发光; 2) Mn^{2+} 替代了八配位 Y^{3+} 和六配位 $\text{Al}_{(1)}^{3+}$, 分别发出 750 nm 深红光(八配位)和 590 nm 红光(六配位); 3) Mn^{2+} 不仅可以取代八配位的 Y^{3+} , 六配位的 $\text{Al}_{(1)}^{3+}$, 还可以取代四配位的 $\text{Al}_{(2)}^{3+}$, 分别在 750、590 nm 和 540 nm 处发光。因此, 从理论上和实验上证实 Mn^{2+} 在石榴石结构中的占位, 对进一步探讨 Mn^{2+} 在石榴石结构中的发光机理极为重要, 探索实现 Mn^{2+} 在石榴石中实现多个发光中共存, 对促进全光谱的实现具有重大意义。 Mn^{2+} 在不同石榴石基质材料中的发光情况详见表 1。

2020 年, Cai 等^[44]成功制备了 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.1\text{Ce}^{3+}$,

$x\text{Mn}^{2+}$ ($x=0\sim0.22$) 荧光粉, 在设计实验时将 Mn^{2+} 引入 $(\text{Lu}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 中的八面体 Al^{3+} 格位, 利用密度泛函理论计算(Mn/Al)和(Mn/Y)的配位形成能(如图 6b), 并结合 XRD 精修系统研究石榴石晶相合成后 Mn^{2+} 在 $(\text{Lu}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 石榴石基质荧光粉中的格位占据情况。如图 6c 所示, 当 Mn^{2+} 掺杂量较低 ($0\sim0.007$) 时, Mn^{2+} 趋向占据 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中的 Al^{3+} 位, 并产生 590 nm 的橙红光发射。而当掺杂量较高时 ($0.007\sim0.220$), Mn^{2+} 则趋向占据 $[\text{YO}_8]$ 十二面体中的 Y^{3+} 位, 并发射出 750 nm 的深红光。这一结果与图 6b 所示计算的形成能相符, Mn^{2+} 优先占据形成能较低的八面体 Al^{3+} 位, 后续随着掺杂浓度的增加逐渐占据形成能较高的十二面体 Y^{3+} 位。样品在 120 mA 驱动电流下, 制备的白光 LED 的色度图与电致发光光谱如图 6d 所示, 其显色指数最高达到 83.4。

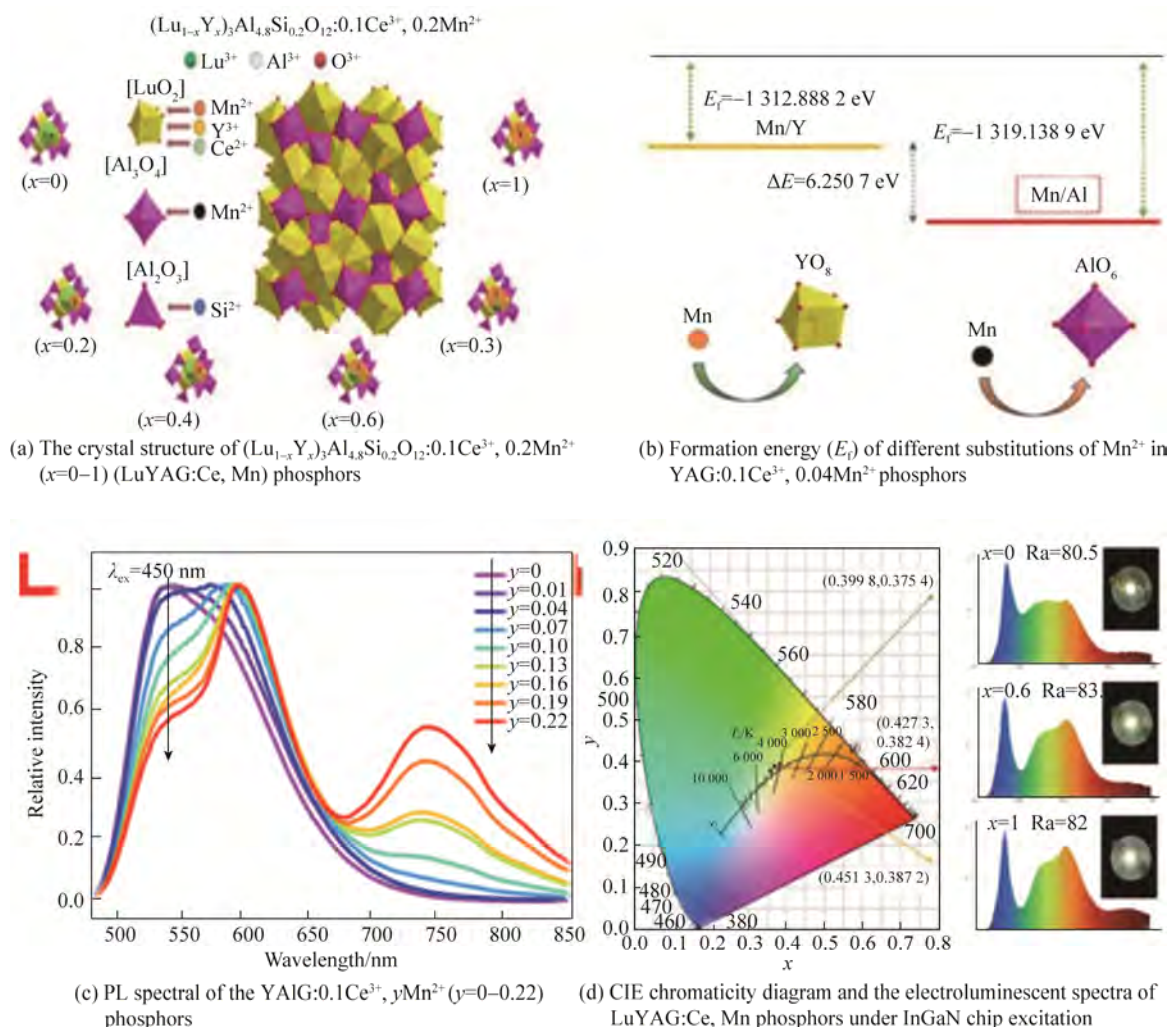


图 6 $\text{Lu}/\text{YAG}:0.1\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ ($x=0\sim0.22$) 荧光粉的晶体结构与发光特性(PL, CIE, EL), 以及 Mn^{2+} 占据不同格位(八面体, 十二面体)的形成能^[44]

Fig. 6 The crystal structure, luminescence properties (PL, CIE, EL), and Mn^{2+} occupy different sites (octahedral, dodecahedral) formation energy of $\text{Lu}/\text{YAG}:0.1\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ ($x=0\sim0.22$) phosphors^[44]

同年, Cao 等^[46]采用固相反应真空烧结技术成功制备了透过率达 78.6% (@800 nm) 的 YAG:0.06Ce^{3+} , $x\text{Mn}^{2+}$ ($x=0\sim 0.13$) 透明陶瓷。通过光谱分析发现 Mn^{2+} 优先占据 Al^{3+} 八面体引起晶格膨胀, 导致发射峰从 571 nm 红移至 598 nm。随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的增加,

Mn^{2+} 又占据了十二面体 Y^{3+} 位, 强晶体场使得 Mn^{2+} 在 721 nm 处出现发射峰。在 LD 蓝光激发下监测到 590 nm 和 749 nm 处 2 个主发射峰。可知, Mn^{2+} 的掺杂有效补充了红光成分, 使该陶瓷的发光性能得到了良好的改善, 如图 7 所示。

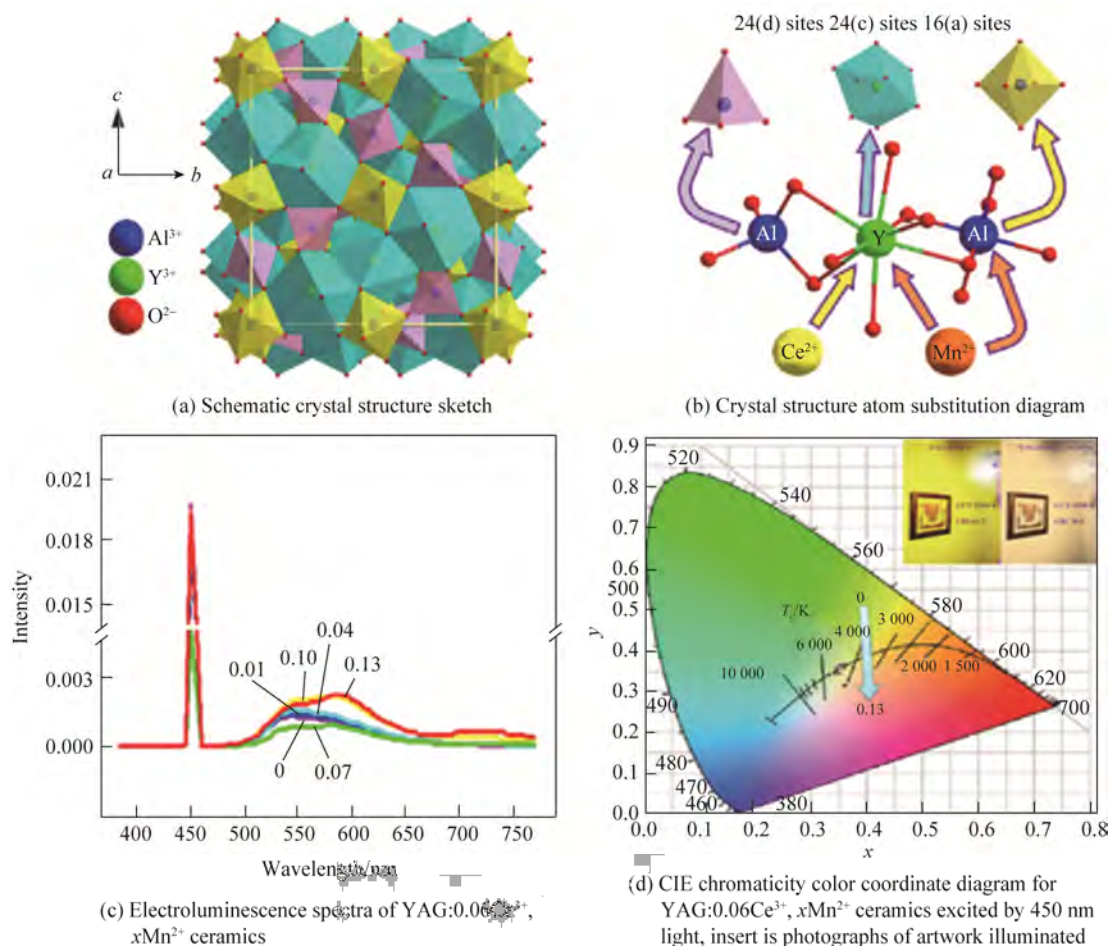


图 7 YAG:0.06Ce^{3+} , $x\text{Mn}^{2+}$ ($x=0\sim 0.13$) 陶瓷的晶体结构与发光特性 (EL, CIE)^[46]

Fig. 7 Schematic crystal structure sketch and luminescence properties (EL, CIE) of YAG:0.06Ce^{3+} , $x\text{Mn}^{2+}$ ($x=0\sim 0.13$) ceramics^[46]

在 Ce, Mn 共掺杂的石榴石荧光材料中, 目前文献报道的最佳的石榴石基质为 LuAG。Yang 等^[48]采用真空烧结制备了 LuAG:Ce, Mn 荧光陶瓷, 在激光二极管 LD 蓝光激发下的显色指数 CRI 高达 80.1 时, 发光效率 LE 仍能保持 68 lm/W; 而文献^[58]采用真空烧结制备的 LuAG:Ce, Mn 荧光陶瓷, 在发光二极管 LED 蓝光激发下测得陶瓷的 CRI 高达 91 时, LE 仍能保持 85.09 lm/W。

2021 年, 文献^[55]从大量的多位石榴石材料中选择如图 8d 所示的 $\text{Mg}_2\text{Y}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ (MYASO) 作为基质, Mn^{2+} 作为激活离子, 制成了 $\text{Mg}_2\text{Y}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉。如图 8a~图 8c 所示, 随着 Mn^{2+} 掺杂

浓度增加, MYASO 基质中十二面体和四面体格位的体积整体增加, 而八面体的体积整体呈减小趋势, 这归因于不同配位环境下各离子半径的不同。由图 8e 可见, Mn^{2+} 占据四面体 Al^{3+} 位产生绿光 (536 nm), 而占据八面体 Mg^{2+} 位和十二面体 Mg^{2+} 位时, 分别产生红光 (635 nm) 和深红色光 (735 nm), 成功实现了 Mn^{2+} 在石榴石基质中占据 3 种格位并实现三色同时发光, 几乎实现了全光谱发射。

综合以上结果, 分析了 Mn 离子格位占据情况, 发现通过调节 Mn^{2+} 在石榴石基质中的占位, 可有效实现对发射光谱的优化。在判断 Mn^{2+} 占位时, 最基础的方法是考虑与被取代离子的电荷匹配度、离子

半径大小差异度;其次可根据 Mn^{2+} 发射光谱的特点(发射峰值)来判断;此外,当出现离子占据多个格位的情况时,需考虑 Mn^{2+} 占位的优先级,除了分析

光谱的变化情况,也可采用密度泛函理论(DFT)模拟计算不同位置上取代原子的形成能(E_f),离子优先占据形成能较小的格位。

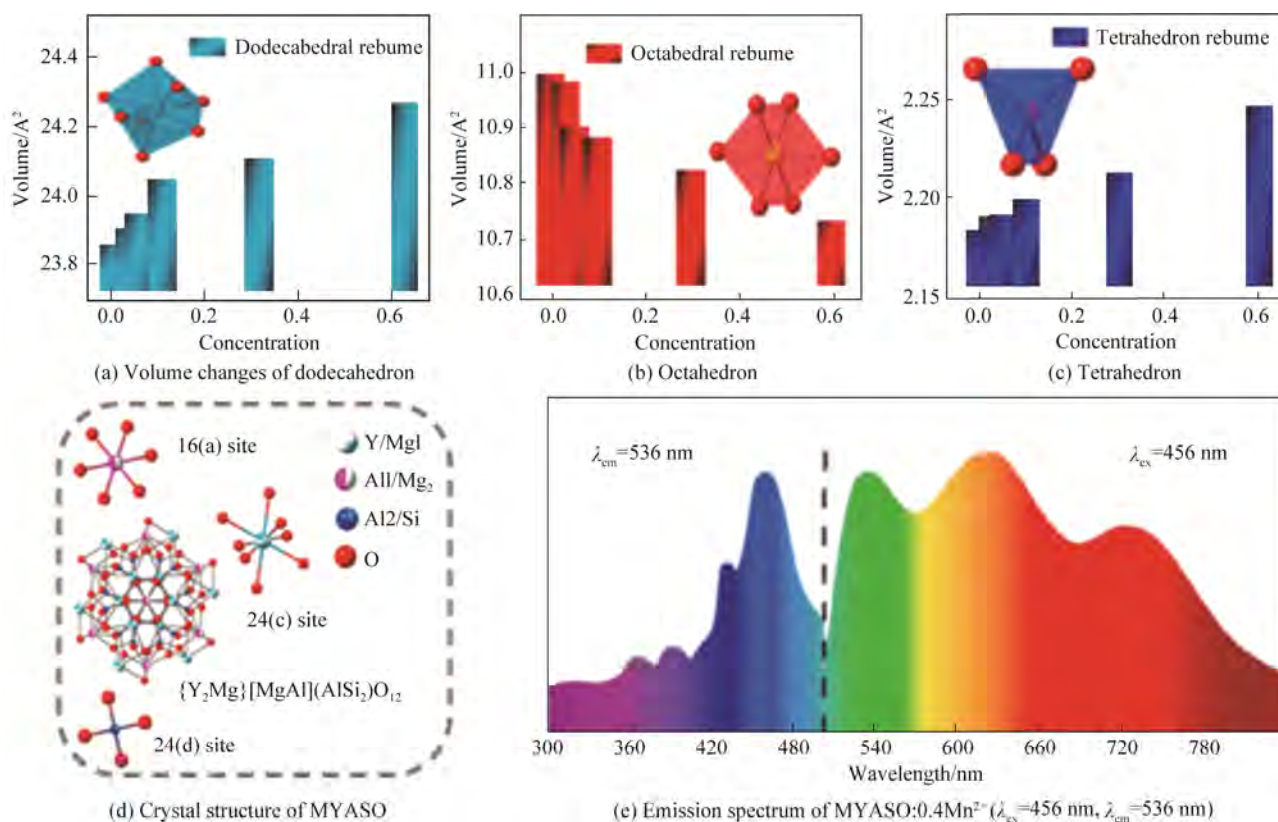


图 8 MYASO: $x\text{Mn}^{2+}$ ($x=0\sim0.6\%$) 荧光粉的晶体结构, 体积变化及最佳荧光光谱^[55]

Fig. 8 Crystal structure, volume variation and optimal fluorescence spectrum of MYASO: $x\text{Mn}^{2+}$ ($x=0\sim0.6\%$) phosphor^[55]

2.3 离子价态控制

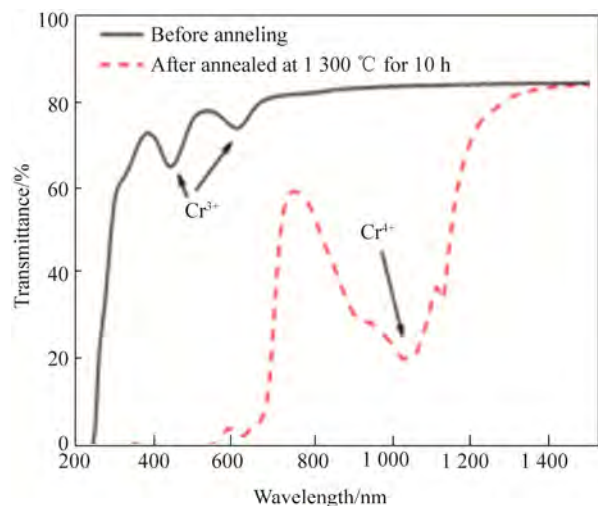
在荧光材料制备过程中, 空气煅烧时发光离子 Cr^{3+} 易氧化成 Cr^{4+} , 而 Cr^{4+} 在可见光区域不发光, 显著降低了材料的发光效率^[19]; Mn 离子的价态较多, 在材料制备中容易发生变价, 从而影响离子的发光效率。因此, 如何控制离子价态成为提高发光效率的关键^[59], 总结有效调控离子价态的策略, 十分关键。

通过添加烧结助剂和采用还原气氛相结合的方法, 可以极大提高 Cr^{3+} 发光内量子效率。文献[60]通过对烧结助剂的系统优化, 成功地调节了 YAG:Cr 和 YAG:Cr, Nd 透明陶瓷中 Cr 离子的电荷态, 实现 Cr 离子价态可控。当添加 SiO_2 作为烧结助剂时, 真空烧结制备的陶瓷 Cr 离子为 +2 价。这是因为 Si^{4+} 在陶瓷烧结过程中取代 YAG 晶格中 Al^{3+} 位置, 由于硅离子的 +4 价态特性, 其与 Al^{3+} 之间的价态差异导致电荷补偿, 促进了 Cr 离子的 +2 价态转化; 另一

方面, 真空烧结(弱还原气氛)制备陶瓷同样促进了 Cr 离子为 +2 价。

在空气中进一步退火后, 陶瓷中的 Cr^{2+} 被转化为 Cr^{3+} 。当使用 CaO 和 MgO 添加剂时, 真空烧结后的陶瓷可获得稳定的 Cr^{3+} , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 同样占据 YAG 晶格中的 Al^{3+} 位置, 其与 Al^{3+} 之间的价态差异促进了 Cr 离子的 +3 价态转化。随后的空气退火过程表明, Cr^{3+} 大幅度向 Cr^{4+} 转变(如图 9a)。若进一步提高 Cr 浓度不利于 YAG:Cr, Nd 透明陶瓷的光学质量, 也不利于 Cr^{3+} 的转化。结合以上可知, 通过添加烧结助剂、调节还原气氛、控制退火条件相结合的方法, 可实现对 Cr 离子价态调控。然而, 针对 Cr^{3+} 的价态转化率, 以及在高浓度 Cr 掺杂下的离子转化等问题, 则有待继续研究。

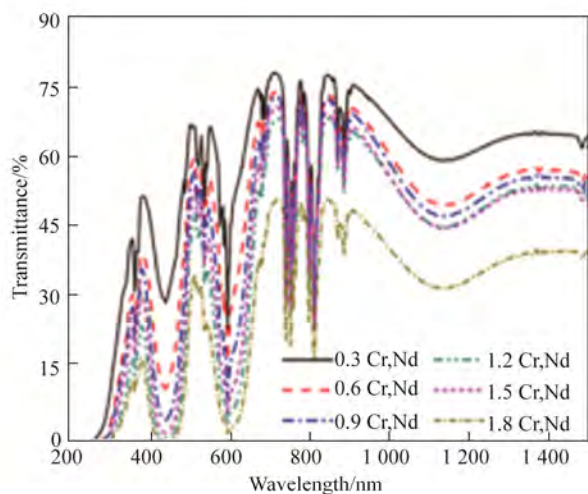
2020 年, 文献[61]提出了一种提高 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (CSSG) 石榴石结晶度、调控微观形貌和维持 Cr^{3+} 价态的策略。图 10a 中所示为添加不同助剂的 CSSG:6% Cr^{3+}



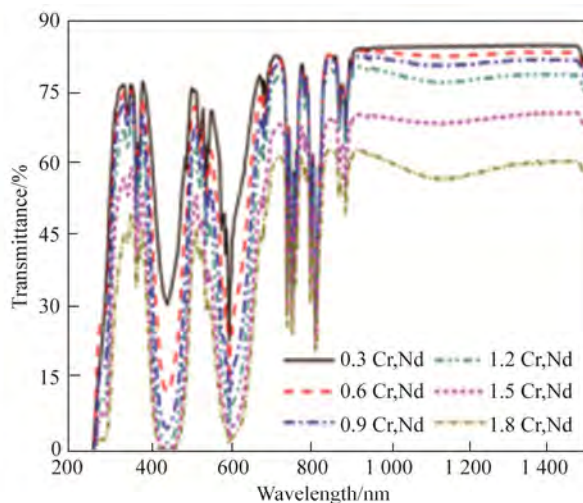
(a) Transmission spectra of the 0.3% Cr:YAG transparent ceramics vacuum sintered at 1820 °C for 8 h before and after annealing



(b) Appearance of 0.3% Cr:YAG transparent ceramic before and after annealing



(c) Transmission spectra of the vacuum sintered Cr, Nd:YAG transparent ceramics without annealing



(d) Transmission spectra of the vacuum sintered Cr, Nd:YAG transparent ceramics annealed at 1450 °C for 25 h in oxygen

图9 YAG:Cr/YAG:Cr, Nd 透明陶瓷退火前后的透射光谱和实物图^[60]

Fig. 9 Transmission spectra and Photos of YAG:Cr/YAG:Cr, Nd transparent ceramics before and after annealing^[60]

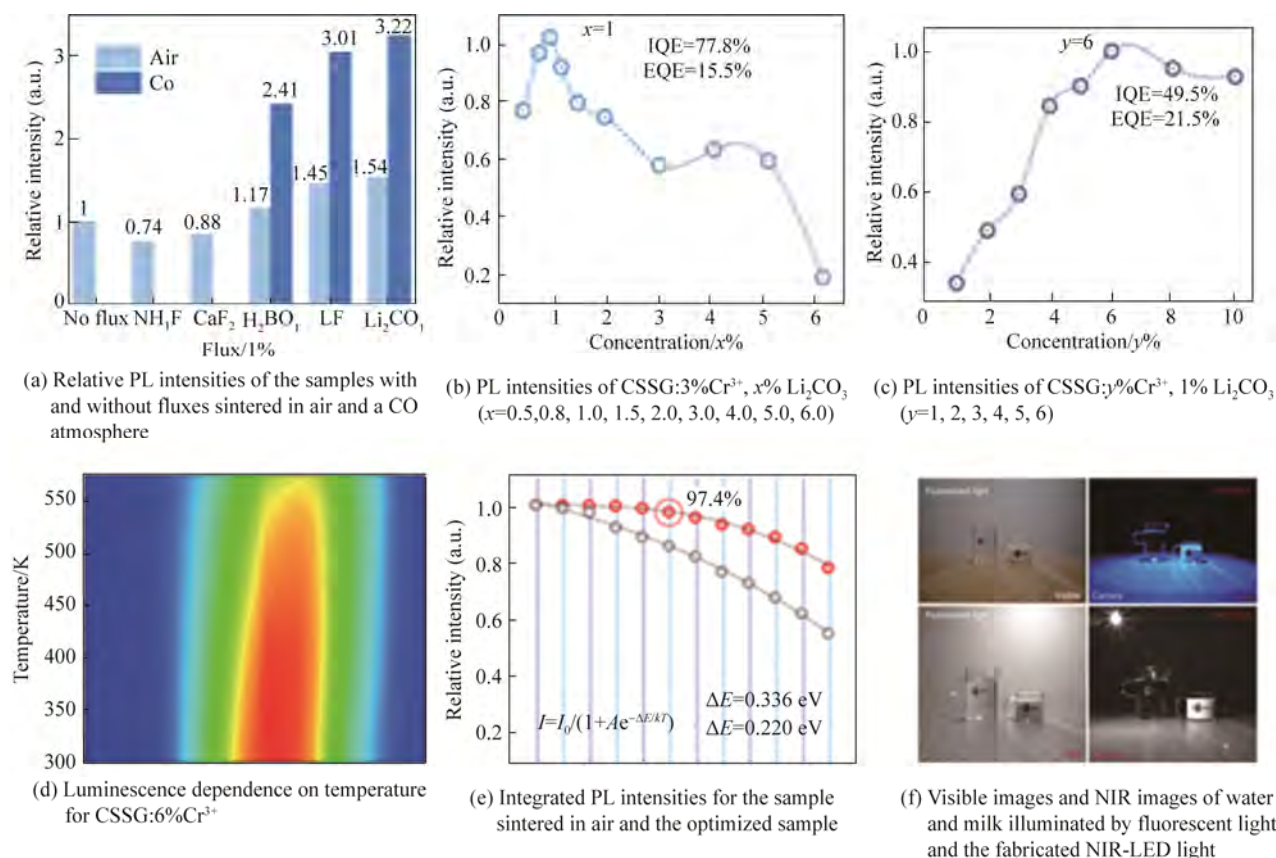
荧光粉在空气或 CO 气氛中烧结后的相对发光强度。通过加入适量的 H_3BO_3 、LiF 和 Li_2CO_3 助熔剂能球化晶粒,使晶粒尺寸均匀^[62],提高 CSSG:3% Cr^{3+} 的结晶度。适量的助熔剂阳离子围绕在激活剂离子周围,起到电荷补偿作用,使发光中心的数量增加^[62],显著增强离子的发光。在 CO 还原气氛中烧结 CSSG:3% Cr^{3+} 进一步增加 Cr^{3+} 的转化率,其发光强度可提高 2~3 倍。

结合图 10b~图 10c 所示最佳的掺杂助剂 (1% Li_2CO_3) 及发光离子 Cr 掺杂浓度 (6% Cr^{3+}), 可得优化后的 CSSG:6% Cr^{3+} 荧光粉的变温发射强度 (图 10d), 将 25 °C 时的综合发光强度作为归一化标准, 在 150 °C 时, 在 CO 中烧结得到的荧光粉仍能

保持 97.4% 的发光强度, 而在空气中烧结的荧光粉仍能保持 85.6% 的发光强度, 见图 10e。可知优化后的 CSSG:6% Cr^{3+} 具有良好的热稳定性, 所制备的 NIR-LED 在 520 mA 时显示出近 110 mW 的高光功率, 这几乎是 NIR-LED 光源中性能最好的。图 10f 为水和牛奶在荧光灯和制备的 NIR-LED 光照射下的可见光图像和近红外图像。

与 Cr 相比, Mn 离子的价态更多, 特别是 Mn 的具有 2 种典型的发光价态 +2 和 +4 价, 如何控制 Mn 离子价态成为关键问题^[59]。

文献[63]采用固相反应法制备了 $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Al}_{x-y}\text{O}_{12}:\text{yMn}$ ($x=0\sim4$, $y=0.002\sim0.030$) 荧光粉, 发现在空气气氛下烧结的荧光粉出现了 Mn^{4+} 向 Mn^{2+} 的自还原,

图 10 CSSG:6%Cr³⁺荧光粉近红外发射的优化、对温度的依赖测试及其夜视应用^[61]Fig. 10 Optimization of near-infrared emission, luminescence dependence on temperature of CSSG:6%Cr³⁺ phosphor, and its applications for night vision^[61]

通过控制铝离子和掺杂锰离子的浓度, 可以调节 Mn⁴⁺/Mn²⁺的光致发光(PL)。

对于 Mn²⁺的控制, 最基本的方法是控制气氛, 尽量在还原气氛下进行样品制备, 以及 3.3 节中总结到的电荷补偿策略, 不仅可有效提高 Mn²⁺的发光强度, 同时对 Mn²⁺的维持也具有良好的效果。而对于 Mn⁴⁺的控制, 文献[29]提出了几种方法来促进所掺杂锰离子以 Mn⁴⁺形式存在而抑制其他价态的存在: 1) 选取具有较多八面体配位结构的化合物作为基质; 2) 基质化合物结构中应尽量不含或少含可容纳 Mn³⁺或 Mn²⁺的四面体配位结构等; 3) 取代离子应保持电荷平衡、半径匹配度高; 4) 控制 Mn 的掺杂浓度在适量水平; 5) 进行电荷补偿剂离子的共掺; 6) 在氧化气氛下煅烧。

虽然目前研究人员在价态的控制方面提出了很多方法, 但其在实际调控价态的过程中, 不可避免的会导致其它性能的变化(如对于制作透明陶瓷, 对陶瓷空气退火是消除氧空位从而提高透明度的重要一步, 然而空气退火不利于多价态发光离子的稳

定性, 从而可能降低发光效率, 影响发光性能)。因此在价态控制以及无机发光材料的性能双重兼顾方面, 是目前不得不考虑的难点。

设计电荷补偿和能量传递策略是提升过渡金属离子发光效率的有效途径; 而在光谱调控方面, 过渡金属离子在红光补充、实现全光谱发射方面具有极大的应用潜力; 同时, 控制 Cr、Mn 等多价发光离子的价态调控方法, 将是下一步研究工作的重点。

3 过渡金属离子掺杂石榴石基荧光材料的新兴应用

3.1 可见光固态照明与显示

固态照明作为第四代照明光源因其高效、环保的优势在近 30 年来得到了飞速发展, 广泛应用于各种场景, 如汽车大灯、投影显示、工业生产和远距离照明。

在固态照明领域, 商用 YAG:Ce³⁺荧光材料的发射中缺乏红色成分, 导致其 CRI 较低, 且具有较高

的 CCT, 这严重限制了其在室内照明领域的应用; 而过渡金属 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 具有较宽的发射峰, 能有效地增强红光的发射, 被作为红色发光激活离子, 广泛应用在无机发光材料中。由第 3 章可知, 利用电荷补偿原则、能量传递等方法可实现发光强度的增加, 掺杂 Cr 、 Mn 离子可实现宽带发射, 增大光谱红移, 对显色指数的提升有良好的效果。

表 2 为目前 LED/LD 照明用石榴石基质的荧光材料的相关研究。由表 2 可知, Ce 、 Mn 红色发光离子掺杂单相 YAG/LuAG 是获得高显色指数的有效途径; 其次可通过对石榴石基质的结构设计对发光离子的晶体场调控, 达到红光成分的补充, 增高显色指数。因此, 结合 2 种有效方法继续探究, 可作为未来一研究方向。

表 2 LED/LD 照明用石榴石基质的荧光材料的相关研究^[13, 17, 26, 49, 58, 70–73]Table 2 Researches on fluorescent materials of garnet matrix for LED/LD lighting^[13, 17, 26, 49, 58, 70–73]

Regulation strategy	Phosphor ceramics	Activation ion	CRI	CCT/K	Luminous efficiency/(lm·W ⁻¹)
Structural design of garnet matrix	YAG:Ce	Ce			223.0
Structural design of garnet matrix	Lu ₂ Mg ₂ Al ₂ Si ₂ O ₁₂ :Ce	Ce	77.7	5 982	112.6
Structural design of garnet matrix	Gd ₃ Al ₄ GaO ₁₂ :Ce	Ce	54.0–58.7	2 800	388.0
Structural design of garnet matrix	Y ₃ Mg _x Al _{5-2x} Si _x O ₁₂ :Ce	Ce		3 762	95.0
Structural design of garnet matrix	Lu ₃ (Mg, Al) ₂ (Si, Al) ₃ O ₁₂ :Ce	Ce	70.4	4 062	176.4
Structural design of garnet matrix	YAG:Ce/(Gd, Y)AG:Ce	Ce		3 100–3 600	109.9
Structural design of garnet matrix	LuAG:Ce	Ce			200.0
Structural design of garnet matrix	YAG:Ce	Ce	52.4	5 994	219.0
Structural design of garnet matrix	LuAG:Ce	Ce	55.8		223.4
Doped red emitting ions Cr/Mn	YAG:Ce, Pr, Cr	Ce, Pr, Cr	80.0		89.3
Doped red emitting ions Cr/Mn	YAG:Ce/YAG:Cr	Ce, Cr		4 905	76.0
Doped red emitting ions Cr/Mn	TbAG:Ce/TbAG:Ce, Mn	Ce, Mn		3 426	
Doped red emitting ions Cr/Mn	LuAG:Ce, Mn	Ce, Mn	80.1–51.9	3 298	68.0–106.0
Doped red emitting ions Cr/Mn	YAG:Ce, Mn	Ce, Mn	78.7–62.2	4 098	33.0–96.9
Doped red emitting ions Cr/Mn	YAG:Ce, Mn	Ce, Mn		3 723	96.5
Doped red emitting ions Cr/Mn	LuAG:Ce, Mn	Ce, Mn	85.1		91.0
Doped red emitting ions Cr/Mn	YAG:Ce, Pr, Mn	Ce, Pr, Mn	83.3	4 829	
Doped red emitting ions Cr/Mn	(Y, Tb) ₃ (Al, Mn) ₅ O ₁₂ :Ce	Ce, Mn	79.8	4 115	

CRI—Rolor rendering index; CCT—Correlated color temperature.

3.2 近红外光的成像、防伪和传感

近红外光对有机物具有良好的穿透性, 在食品检测、生物成像、医学检测、夜视等方面具有广泛的应用^[9–10, 64–66], 近红外荧光材料成为当前的研究热点。许多稀土离子可以作为近红外荧光粉的激活剂, 如 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 等。实际上, 宽带光谱学是食品检测和生物成像的良好选择^[67], 在这方面, 过渡金属离子 Cr^{3+} 脱颖而出^[37, 68–69]。事实上, 根据掺 Cr^{3+} 荧光粉的发射光谱, 可分为窄带发射和宽带发射 2 类, 这是由于 Cr^{3+} 在不同晶体场环境下的能级跃迁不同造成的。当 Cr^{3+} 处于强晶体场时, 会产生来自 ${}^2\text{E}_4 \rightarrow \text{A}_2$ 的窄带发射, 如 $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$; 而当 Cr^{3+} 处于弱晶体场时, 荧光粉将产生源 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的宽带发射, 如 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 。

2018 年, 文献[64]研究发现掺 Cr^{3+} 的 $\text{X}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ($\text{X}=\text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$) 石榴石在 600~1 000 nm 范围内显示出高效的 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 宽带近红外发射; 其中, $\text{Lu}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 具有高达 700 K 的猝灭温度, $\text{La}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 的猝灭温度为 450 K; 由于在大功率荧光粉转换发光二极管 (pc-LEDs) 中的蓝色到近红外转换的芯片节温可达 450 K, 通过蓝光激发陶瓷封装的 LED, 可得到高功率宽带近红外源 pc-LEDs。

文献[67]研究了 $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ 石榴石结构中 Cr^{3+} 的近红外发射特性, 实现了 750~820 nm 光谱范围内宽带近红外 pc-LED, 光电效率为 4.1%, 大于传统钨丝灯的 2.9%, 获得了 69.1% 的内量子效率和 31.5% 的外量子效率。随后, 又采用 Hf 和 Si 部分取

代 Zr 和 Al 制成宽带近红外 $\text{Ca}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Hf}_2\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ($x=0\sim 1$) 石榴石荧光粉, 其发射强度提高了 81.5 倍, 如图 11a。这是因为化学单元 $[\text{Ca}^{2+}-\text{Si}^{4+}]$ 对共取代 $[\text{Lu}^{3+}-\text{Al}^{3+}]$ 对, 进一步改变石榴石的晶体结构和电

子性质, 使发光得到增强。利用优化后的荧光粉, 制备了 pc-LED, 如图 11e 所示该高功率近红外光源可轻易穿透人体上手臂, 穿透距离达到 8 cm 以上, 在疾病诊断等领域具有重要应用前景。

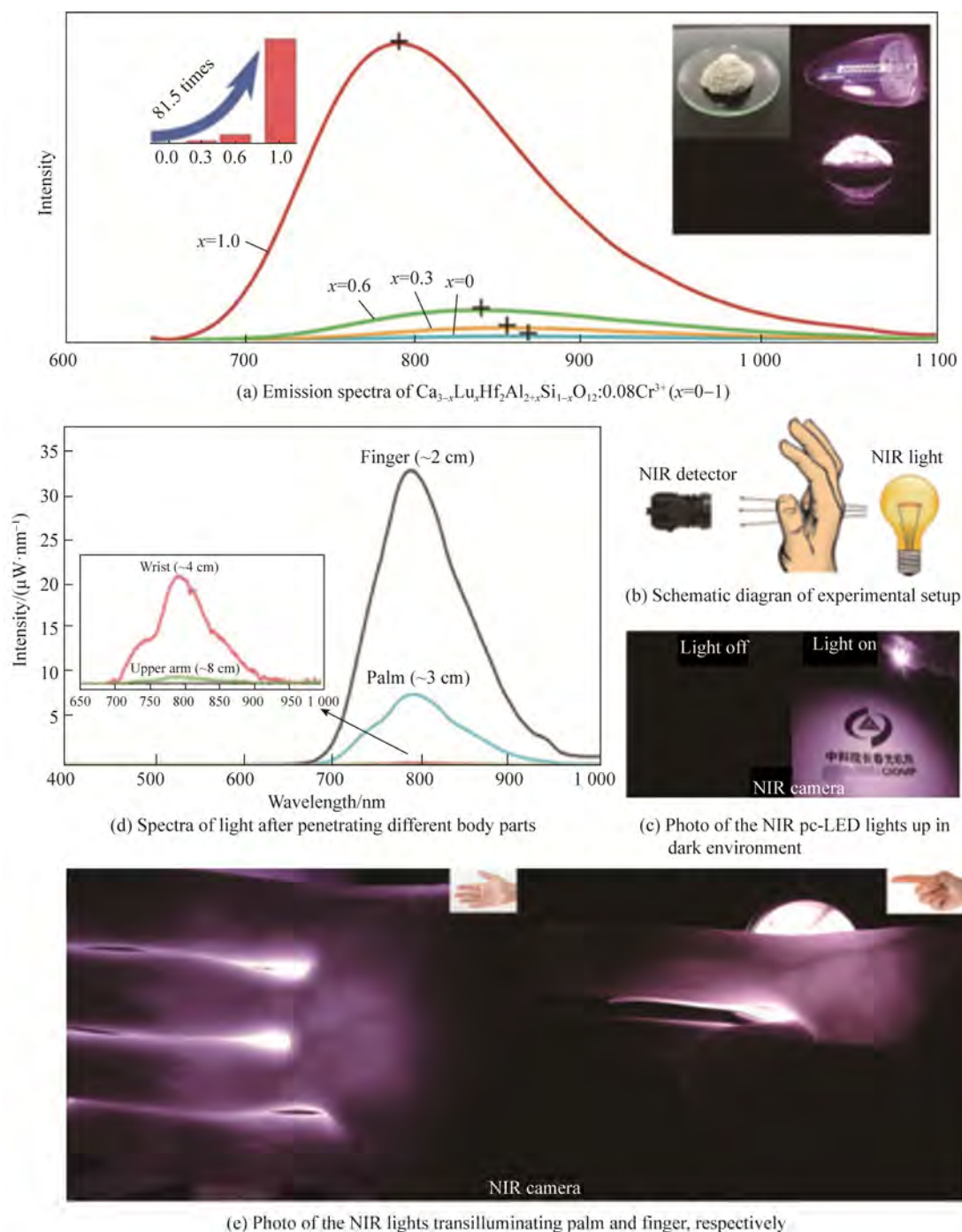


图 11 $\text{Ca}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Hf}_2\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ($x=0\sim 1$) 荧光粉的发射光谱及光线穿透身体不同部位的测试(NIR pc-LED 在 100 mA 电流下工作)^[67]

Fig. 11 Emission spectra of $\text{Ca}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Hf}_2\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ($x=0\sim 1$) excited by 460 nm, and photos of the NIR light transilluminating different parts of the body, respectively. (The NIR pc-LED works at 100 mA current)^[67]

2020 年, 文献[74]成功制备了 $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ (CLZA: Cr^{3+}) 石榴石近红外荧光粉, 如图 12a 所示,

CLZA: Cr^{3+} 单掺杂荧光粉的带宽为 150 nm, 共掺杂 Yb^{3+} 后, 由于 Cr^{3+} 和 Yb^{3+} 发射波段的叠加, 荧光光

谱覆盖了 730~1 050 nm 的光谱范围, 其带宽可达到 320 nm。图 12b 中内量子效率可达 77.2%。在 100 mA 输入电流下, 共掺杂荧光粉转换 LED 产生 41.8 mW 的近红外输出。如图 12c 所示, 以 pc-LED 为光源, 测量了不同厚度的猪肉生组织切片的透射光谱, 并给出了被点亮的 pc-LED 被猪肉生组织切片覆盖的照片, 光谱显示出明显的吸水现象。由于猪肉组织中水分的存在, 水分吸收率随肉质厚度的增加而增加。上述结果表明 CLZA:Cr³⁺, Yb³⁺ 荧光粉在超宽带近红外 pc-LED 中在食品检测领域具有巨大的应用潜力。

文献[75]系统研究了 Cr³⁺ 的近红外发光, 近期又设计出新型 CaLu₂Mg₂Si₃O₁₂(CLMSG) 基质, 其晶

体结构见图 13a, 图 13b 为 Cr³⁺ 在 CLMSG 基质中的能级图, 其带隙较大(5.17 eV), 减弱了 Cr³⁺ 与基质的耦合效应, 制得的近红外荧光粉 CLMSG:Cr³⁺ 获得了良好的热稳定性(92.1% @ 100 °C), 在 445 nm 激发下显示出 650~900 nm 的宽带发射, 并且和蓝色 LED 芯片封装得到微型近红外发光器件发出明亮的近红外辐射(34.75 mW @ 100 mA)。如图 13d 所示, 大部分近红外光可以通过过滤器, 表明 CLMSG:Cr³⁺ 荧光粉近红外发光器件在先进的夜视技术中极具应用潜力。

综上可知, Cr³⁺ 掺杂石榴石基质材料可产生优异的近红外发光, 在食品安全、药物检测、生物成像等方面具有广泛的应用前景。

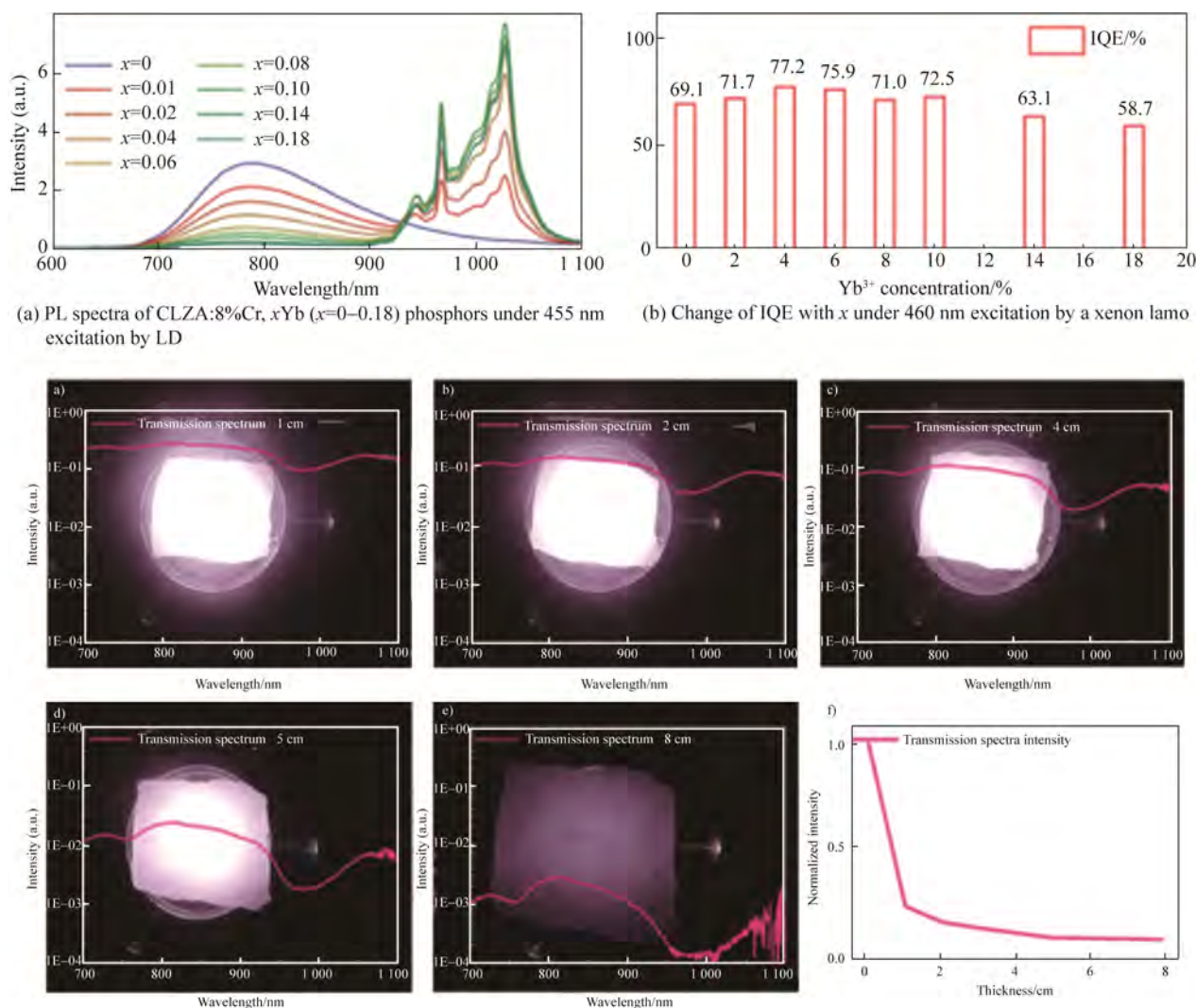


图 12 CLZA:8%Cr, xYb ($x=0-0.18$) 荧光粉的 PL 光谱; IQE 变化及其在生猪肉组织水检测的应用^[74]

Fig. 12 PL spectra, IQE changes of CLZA:8%Cr, xYb ($x=0-0.18$) phosphor, and its application in water detection of raw pork tissue^[74]

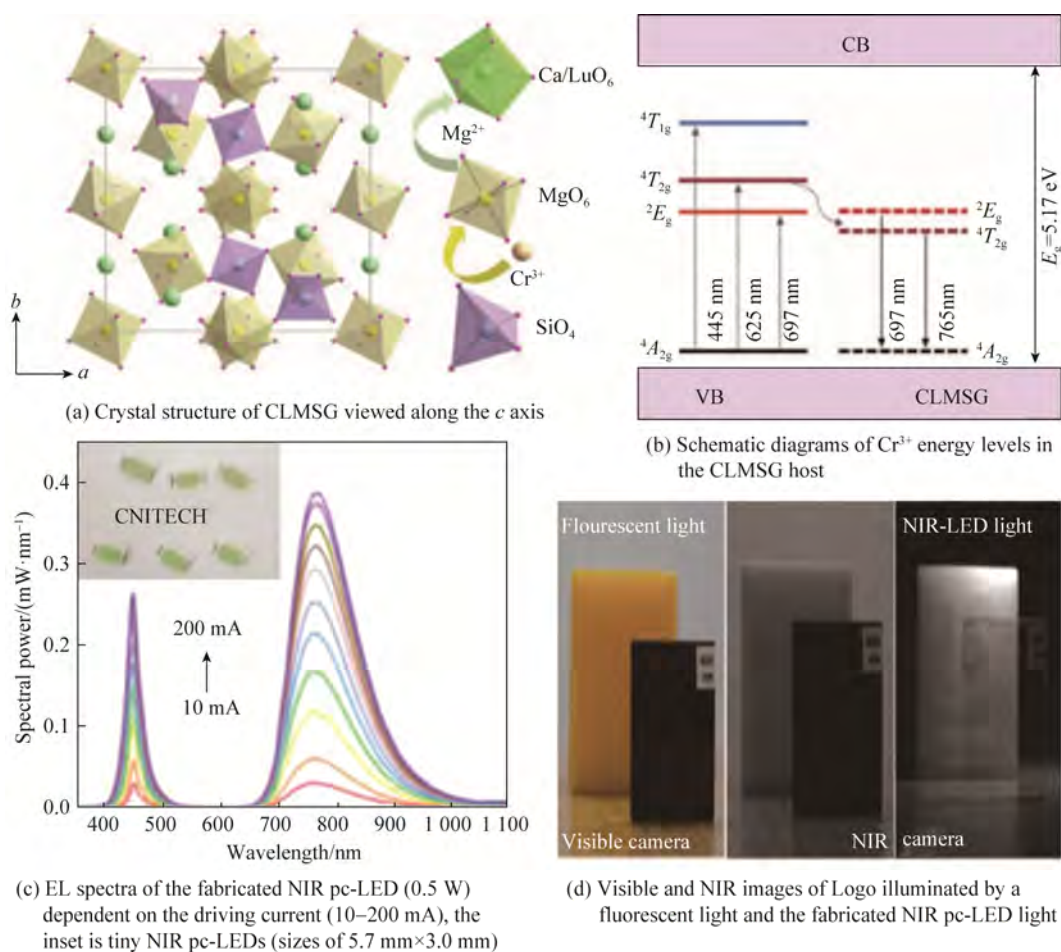


图 13 CLMSG:Cr³⁺ 荧光粉的晶体结构、能级结构、EL 及其在可见光和近红外照明的应用^[75]

Fig. 13 Crystal structure, energy level structure, EL of CLMSG:Cr³⁺ phosphor and its application in visible and NIR illumination^[75]

4 总结与展望

过渡金属离子掺杂石榴石体系发光材料展现出优异的光学性能, 本文首先介绍了 Mn²⁺、Mn⁴⁺ 以及 Cr³⁺ 的电子结构特性, 系统概述了过渡金属离子 Cr、Mn 掺杂石榴石基质材料的发光特性; 提出了基于电荷补偿策略、离子半径匹配原则以及能量转移策略来提升激活离子的发光强度和发光效率; 总结了控制离子多占位进行光谱调控的方法, 并汇总了判断离子占位、控制离子价态的方法; 最后从新型应用的角度指出了未来的研究方向。

过渡金属离子的发光效率提升方案, 是一直以来研究的重点和难点。除上述总结的 3 条, 也有望在光传播路径的调控方面进行探究, 如在荧光材料测试的制备过程中通过引入复相、调控材料表面粗糙度, 来增加光反射与光散射, 提高光提取效率。在控制过渡金属离子价态方面, 应特别关注: 1) 选择被取代离子和取代离子结构相似的化合物作为基

质; 2) 基质化合物结构中, 应尽量不含或少含可容纳其他价态配位的结构; 3) 取代离子半径匹配度高, 便于达到电荷平衡; 4) 离子的掺杂浓度控制在适量水平; 5) 共掺电荷补偿剂离子; 6) 在合适的气氛下煅烧; 7) 控制退火条件。

过渡金属离子具有优异的发光特性, 然而, 对其研究和发掘尚处于探索阶段。进一步研究多价态过渡金属离子在多格位基质体系中的发光特性, 揭示其掺杂格位与发光离子能带结构之间的内在机理, 开发新型的无稀土的高效率发光材料, 推动其在智慧与健康照明、医学与生物诊断、显示与信息存储等领域的应用, 具有重要意义。

参考文献:

- [1] SAMARAKOON C, CHOI H W, LEE S, et al. Optoelectronic system and device integration for quantum-dot light-emitting diode white lighting with computational design framework[J]. Nat Commun, 2022, 13(1): 4189.
- [2] ZHAO M, ZHANG Q, XIA Z. Structural engineering of Eu²⁺-doped

- silicates phosphors for LED applications[J]. *Acc Mater Res*, 2020, 1(2): 137–145.
- [3] LIU X, QIAN X, ZHENG P, et al. Composition and structure design of three-layered composite phosphors for high color rendering chip-on-board light-emitting diode devices[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(4): 729–740.
- [4] GAO W, XU Z, BI Y, et al. Present development and tendency of laser display technology[J]. *Strateg Study CAE*, 2020(3): 85–91.
- [5] SONG Y H, JI E K, JEONG B W, et al. High power laser-driven ceramic phosphor plate for outstanding efficient white light conversion in application of automotive lighting[J]. *Sci Rep*, 2016, 6(1): 1–7.
- [6] 李江, 李万圆, 刘欣, 等. 固态照明/显示用荧光陶瓷的研究进展[J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 580–604.
- Li Jiang, Li Wanyuan, Liu Xin, et al. *Chin J Lumin (in Chinese)*, 2021, 42(5): 580–604.
- [7] SU Y, YUAN L, LIU H, et al. Multi-site occupation of Cr^{3+} toward developing broadband near-infrared phosphors[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(16): 23558–23563.
- [8] WU J, ZHUANG W, LIU R, et al. Broadband near-infrared luminescence and energy transfer of Cr^{3+} , Ce^{3+} co-doped $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ phosphors[J]. *J Rare Earths*, 2021, 39(3): 269–276.
- [9] DE GUZMAN G N A, FANG M H, LIANG C H, et al. Near-infrared phosphors and their full potential: a review on practical applications and future perspectives[J]. *J Lumin*, 2020, 219: 116944.
- [10] RAJENDRAN V, FANG M H, GUZMAN G N D, et al. Super broadband near-infrared phosphors with high radiant flux as future light sources for spectroscopy applications[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(11): 2679–2684.
- [11] ZABILIUTE A, BUTKUTE S, ZUKAUSKAS A, et al. Sol-gel synthesized far-red chromium-doped garnet phosphors for phosphor-conversion light-emitting diodes that meet the photomorphogenetic needs of plants[J]. *Appl Opt*, 2014, 53(5): 907–14.
- [12] 胡盼, 丁慧, 刘永福, 等. YAG:Ce³⁺在激光照明应用中的研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 42(10): 1531–1548.
- HU Pan, DING Hui, LIU Youngfu, et al. *Chin J Lumin (in Chinese)*, 2020, 42(10): 1531–1548.
- [13] DUAN Y, ZHAO C, LIN H, et al. Photoluminescence properties of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Mn^{2+} phosphor ceramics for high color rendering index warm white LEDs[J]. *Opt Mater*, 2021, 111: 110670.
- [14] LING J, XU W, YANG J, et al. The effect of Lu^{3+} doping upon YAG:Ce phosphor ceramics for high-power white LEDs[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(12): 5967–5976.
- [15] XU J, YANG Y, WANG J, et al. Industry-friendly synthesis and high saturation threshold of a LuAG:Ce³⁺ glass composite film realizing high-brightness laser lighting[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(15): 6031–6036.
- [16] LIU X, ZHOU H, HU Z, et al. Transparent Ce:GdYAG ceramic color converters for high-brightness white LEDs and LDs[J]. *Opt Mater*, 2019, 88: 97–102.
- [17] MA Y, ZHANG L, ZHOU T, et al. High recorded color rendering index in single Ce, (Pr, Mn):YAG transparent ceramics for high-power white LEDs/LDs[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(13): 4329–4337.
- [18] SUN B, JIANG B, ZHANG L. Samarium and manganese incorporation to improve color rendering of LuAG:Ce³⁺ phosphor ceramics for laser-driven lighting: a color-tunable and energy transfer study[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(46): 16468–16476.
- [19] ADACHI S. Review— Mn^{4+} vs Cr^{3+} : a comparative study as activator ions in red and deep red-emitting phosphors[J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2020, 9(2): 026003.
- [20] HOU Z, TANG X, LUO X, et al. A green synthetic route to the highly efficient $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ narrow-band red phosphor for warm white light-emitting diodes[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(11): 2741–2746.
- [21] MIKHAIL G B, MA C G, ALOK M S, et al. Mn^{4+} ions for solid state lighting[J]. *Chin J Lumin*, 2020, 41(9): 1011–1029.
- [22] SKAUDZIUS R, PINKAS J, RAUDONIS R, et al. On the limitary radius of garnet structure compounds $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}$) and $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2.75$) synthesized by sol-gel method[J]. *Mater Chem Phys*, 2012, 135(2–3): 479–485.
- [23] MA Y, ZHANG L, ZHANG L, et al. Fabrication and optical properties of divalent Cu^{2+} ions incorporated Ce:YAG transparent ceramics for white LEDs[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(4): 4817–4823.
- [24] FEOFILOV S P, KULINKIN A B, KHAIDUKOV N M. Zero-phonon line of $^4\text{T}_2-^4\text{A}_2$ luminescence band of Cr^{3+} ions in $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ garnet ceramics[J]. *J Lumin*, 2020, 224: 117284.
- [25] KIM I W, KAUR S, YADAV A, et al. Structural, luminescence and EPR properties of deep red emitting $\text{MgY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ garnet phosphor[J]. *J Lumin*, 2020, 220: 116975.
- [26] FENG S, QIN H, WU G, et al. Spectrum regulation of YAG:Ce transparent ceramics with Pr, Cr doping for white light emitting diodes application[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(10): 3403–3409.
- [27] ZHANG X, ZHANG D, KAN D, et al. Crystal structure, luminescence properties and application performance of color tuning $\text{Y}_2\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Mn^{2+} phosphors for warm white light-emitting diodes[J]. *Mater Adv*, 2020, 1(7): 2261–2270.
- [28] 钟继有. YAG:Ce³⁺荧光粉掺杂改性的理论和实验研究及新体系探索[D]. 北京科技大学, 2016.
- ZHONG Jiyu. Theoretical and experimental research on modification system of YAG:Ce³⁺ phosphor and exploration of new materials system (dissertation, in Chinese). Beijing: University of Science and Technology, Beijing, 2016.
- [29] 王兆武, 姬海鹏, 徐坚, 等. 白光LED用 Mn^{4+} 激活红光荧光粉中锰离子价态表征研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41(10): 1195–1213.
- WANG Zhaowu, JI Haipeng, XU Jian, et al. *Chin J Lumin (in Chinese)*, 2020, 41(10): 1195–1213.
- [30] ZHONG J, ZHUANG W, XING X, et al. Blue-shift of spectrum and enhanced luminescent properties of YAG:Ce³⁺ phosphor induced by small amount of La^{3+} incorporation[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 674: 93–97.
- [31] TANABE Y, SUGANO S. On the absorption spectra of complex ions, III the calculation of the crystalline field strength[J]. *J Phys Soc Jpn*, 1956, 11(8): 864–877.
- [32] 赵琳琳. 几种3d过渡族金属化合物的结构与物性研究[D]. 中国科学院大学, 2019.
- ZHAO Linlin. Structure and property of several 3d transition metal compounds (dissertation, in Chinese). Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [33] LIU Y, ZHANG X, HAO Z, et al. Tunable full-color-emitting $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Mn^{2+} phosphor via charge compensation and energy transfer[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2011, 47(38): 10677–9.

- [34] WANG X J, JIA D, YEN W M. Mn^{2+} activated green, yellow, and red long persistent phosphors[J]. *J Lumin*, 2003, 102–103: 34–37.
- [35] CHEN D, ZHOU Y, XU W, et al. Enhanced luminescence of $\text{Mn}^{4+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ red phosphor via impurity doping[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(8): 1704–1712.
- [36] 王兆武, 姬海鹏, 徐坚, 等. 白光 LED 用 Mn^{4+} 激活红光荧光粉中锰离子价态表征研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41(10): 1195–1213.
WANG Zhaowu, JI Haipeng, XU Jian, et al. *Chin J Lumin* (in Chinese), 2020, 41(10): 1195–[37].
- [37] 张亮亮, 张家骅, 郝振东, 等. Cr^{3+} 掺杂的宽带近红外荧光粉及其研究进展[J]. *发光学报*, 2019, 40(12): 1449–1459.
ZHANG Liangliang, ZHANG Jiahua, HAO Zhendong, et al. *Chin J Lumin* (in Chinese), 2019, 40(12): 1449–1459.
- [38] MAO N, LIU S, SONG Z, et al. A broadband near-infrared phosphor $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ with garnet structure[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 863: 158699.
- [39] MA R, MA C, ZHANG J, et al. Energy transfer properties and enhanced color rendering index of chromaticity tunable green–yellow–red-emitting $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} phosphors for white light-emitting diodes[J]. *Opt Mater Express*, 2017, 7(2): 454–467.
- [40] YI X, ZHOU S, CHEN C, et al. Fabrication of $\text{Ce}:\text{YAG}$, Ce , $\text{Cr}:\text{YAG}$ and $\text{Ce}:\text{YAG}/\text{Ce}$, $\text{Cr}:\text{YAG}$ dual-layered composite phosphor ceramics for the application of white LEDs[J]. *Ceram Inter*, 2014, 40(5): 7043–7047.
- [41] 牟中飞. 稀土、过渡金属元素掺杂的钇铝石榴石材料的制备与发光性质研究[D]. 广东工业大学, 2011.
MU Zhongfei. Research on synthesis and luminescence properties of rare earth or transition metal ions doped yttrium aluminum garnets (dissertation, in Chinese). Guangdong University of Technology, Guangdong, 2011.
- [42] LONG J, WANG Y, MA R, et al. Enhanced luminescence performances of tunable $\text{Lu}_{3-x}\text{Y}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor by ions of Rn^{+} (Li^{+} , Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Sc^{3+})[J]. *Inorg Chem*, 2017, 56(6): 3269–3275.
- [43] 李凯, 连洪洲, 尚蒙蒙, 等. 稀土发光材料中的能量传递与发光颜色调控[J]. *中国稀土学报*, 2017, 35(1): 19–41.
LI Kai, LIAN Hongzhou, SHANG Mengmeng, et al. *J Rare Earth* (in Chinese), 2017, 35(1): 19–41.
- [44] CAI M, FANG S, HAN T, et al. Selectivity of Mn^{2+} ion occupancy and energy transfer of $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ions in garnet solid solution[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(41): 14507–14514.
- [45] PAN Z, CHEN J, WU H, et al. Red emission enhancement in $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doping suited garnet host $\text{MgY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ for tunable warm white LED[J]. *Opt Mater*, 2017, 72: 257–264.
- [46] CAO Y, HAN T, YANG J, et al. Tunable-spectrum Mn^{2+} doped garnet transparent ceramics for high-color rendering laser lighting[J]. *Int J Appl Ceram*, 2021, 18(3): 716–723.
- [47] LING J, ZHOU Y, XU W, et al. Red-emitting $\text{YAG}:\text{Ce}$, Mn transparent ceramics for warm WLEDs application[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(1): 45–54.
- [48] YANG J, HAN T, CAO Y, et al. Photoluminescent transparent ceramics with an adjustable spectrum for high-color rendering laser lighting[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(46): 16483–16488.
- [49] MA Y, ZHANG L, ZHOU T, et al. Dual effect synergistically triggered $\text{Ce}:(\text{Y}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Mn})_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics enabling a high color-rendering index and excellent thermal stability for white LEDs[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(4): 2834–2846.
- [50] LANG T, HAN T, ZHAO C, et al. Color-tunable photoluminescence and energy transfer of $(\text{Tb}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ solid solutions for white light emitting diodes[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(63): 36056–36062.
- [51] LANG T, HAN T, ZHAO C, et al. Luminescence properties of color tunable new garnet structure $(\text{Lu}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Al}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ solid solution phosphors[J]. *J Lumin*, 2019, 207: 98–104.
- [52] YU S, CHEN Q, LU Y, et al. Synthesis, luminescent properties and crystal stabilization of $\text{GdAG}:\text{Mn}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ via Y^{3+} doping for warm w-LED application[J]. *Opt Mater*, 2021: 111.110566.
- [53] KANG L, WANG H, LI X, et al. Thermal quenching and color tuning of Ce^{3+} , Mn^{2+} co-doped $\text{Ba}_2\text{LuAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{12}$ for high quality white-LED[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 859: 157853.
- [54] MING Z, ZHAO J, SWART H C, et al. Luminescence and energy transfer of color-tunable $\text{Lu}_2\text{MgAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{2+}$, Ce^{3+} , Mn^{2+} phosphors[J]. *J Rare Earths*, 2020, 38(5): 506–513.
- [55] WANG Z, LI P, JINJINLIU, et al. Using multi-site substitution to design blue-exciting phosphor $\text{Mg}_2\text{Y}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ for full-spectrum plant growth LEDs[J]. *J Lumin*, 2021, 234: 117943.
- [56] 王磊, 张霞, 郝振东, 等. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Pr^{3+} , Cr^{3+} 荧光粉体系中的能量传递[J]. *发光学报*, 2011, 32(5): 417–422.
WANG Lei, ZHANG Xia, HAO Zhendong, et al. *Chin J Lumin* (in Chinese), 2011, 32(5): 417–422.
- [57] WANG B, MU T, LING J, et al. Doping Effect of Bi^{3+} on the Properties of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$, Mn^{2+} Phosphor Ceramics for Warm WLEDs[J]. *Chin J Struct Chem*, 2020, 39(3): 511–518.
- [58] LING J, ZHANG Y, YANG J, et al. A single-structured $\text{LuAG}:\text{Ce}$, Mn phosphor ceramics with high CRI for high-power white LEDs[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(9): 5738–5750.
- [59] CHAIKA M, PASZKOWICZ W, STREK W, et al. Influence of Cr doping on the phase composition of Cr , $\text{Ca}:\text{YAG}$ ceramics by solid state reaction sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(4): 2104–2115.
- [60] ZHOU T, ZHANG L, SHAO C, et al. Sintering additives regulated Cr ion charge state in Cr doped YAG transparent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(12): 13820–13826.
- [61] JIA Z, YUAN C, LIU Y, et al. Strategies to approach high performance in Cr^{3+} -doped phosphors for high-power NIR-LED light sources[J]. *Light Sci Appl*, 2020, 9(1): 1–9.
- [62] 王明, 王连连, 李林凤, 等. 助熔剂在硅酸盐荧光粉中的应用及分析[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(6): 1149–1157.
WANG Ming, WANG Lianlian, LI Linfeng, et al. *J Synth Cryst* (in Chinese), 2021, 50(6): 1149–1157.
- [63] DONG L, ZHANG L, JIA Y, et al. Enhancing luminescence and controlling the Mn valence state of $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Al}_{x-y}\text{O}_{12}:\text{yMn}$ phosphors by the design of the garnet structure[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2020, 12(6): 7334–7344.
- [64] MALYSA B, MEIJERINK A, JÜSTEL T. Temperature dependent Cr^{3+} photoluminescence in garnets of the type $\text{X}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ($\text{X}=\text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$)[J]. *J Lumin*, 2018, 202: 523–531.
- [65] YAO L, SHAO Q, XU X, et al. Broadband emission of single-phase $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Yb}, \text{Ce}$) phosphors for novel solid-state light sources with visible to near-infrared light output[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(11): 14249–14255.

- [66] GUZMAN G N A, RAJENDRAN V, BAO Z, et al. Multi-site cation control of ultra-broadband near-infrared phosphors for application in light-emitting diodes[J]. *Inorg Chem*, 2020, 59(20): 15101–15110.
- [67] ZHANG L, WANG D, HAO Z, et al. Cr^{3+} doped broadband NIR garnet phosphor with enhanced luminescence and its application in NIR spectroscopy[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(12): 1900185.
- [68] MENG X, ZHANG X, SHI X, et al. Designing a super broadband near infrared material $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ using cation inversion for future light sources[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(32): 19106–19116.
- [69] 王红玉, 刘小峰. 3d 过渡金属离子激活的宽带近红外发光材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(9): 2567–2578.
WANG Hongyu, LIU Xiaofeng. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(9): 2567–2578.
- [70] ZHANG X, ZHANG L, HOU C, et al. Highly efficient $\text{Ce}:\text{Lu}(\text{Mg}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_{12}$ phosphor ceramics for high-power white LEDs/LDs[J]. *Opt Express*, 2022, 30(14): 25078–25092.
- [71] YAO Q, HU P, SUN P, et al. $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ Transparent ceramic phosphors brighten the next-generation laser-driven lighting[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(19): 1907888.
- [72] SUN P, HU P, LIU Y, et al. Broadband emissions from $\text{Lu}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ plate ceramic phosphors enable a high color-rendering index for laser-driven lighting[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(4): 1405–1412.
- [73] LIU Y, LIU S, SUN P, et al. Transparent ceramics enabling high luminous flux and efficacy for the next-generation high-power LED light[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2019, 11(24): 21697–21701.
- [74] HE S, ZHANG L, WU H, et al. Efficient super broadband NIR $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ garnet phosphor for pc-LED light source toward NIR spectroscopy applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2020, 8(6): 1901684.
- [75] LI R, LIU Y, YUAN C, et al. Thermally stable $\text{CaLu}_2\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ phosphors for NIR LEDs[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(16): 2100388.