

文章编号: 1000-7032(2022)01-0058-11

# 新型植物补光用远红光 (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 荧光粉的光谱调控

高培鑫<sup>1,2,3</sup>, 董 鹏<sup>2,3</sup>, 周泽云<sup>2,3</sup>, 张晓娟<sup>3</sup>, 李亚男<sup>3</sup>, 杨建奎<sup>2,3</sup>,  
黎 倩<sup>2,3</sup>, 陈 可<sup>2,3</sup>, MOLOKEEV Maxim S<sup>4,5</sup>, 周 智<sup>1,2,3\*</sup>, 夏 茂<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 湖南省作物种质创新与资源利用重点实验室, 湖南长沙 410128; 2. 湖南农业大学 化学与材料科学学院, 湖南长沙 410128;  
3. 湖南农业大学 湖南省光学农业工程技术研究中心, 湖南长沙 410128;  
4. 俄罗斯联邦研究中心 克伦斯基物理研究所晶体物理实验室, 克拉斯诺亚尔斯克 660036;  
5. 西伯利亚联邦大学, 克拉斯诺亚尔斯克 660041)

**摘要:** Cr<sup>3+</sup> 激活荧光粉因其具有远红光和近红外光发射的特性而受到广泛关注。本研究合成了一系列(La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 荧光粉, 在 345 nm 紫外光激发下, 其发射波段为 700 ~ 900 nm。采用离子取代策略对其光谱进行了调谐, 通过 Gd 或 Y 取代 La 位点, 发射主峰从 766 nm 分别蓝移至 737 nm 和 757 nm; 150 °C 下的热稳定性从 41.7% 分别提升至 69.1% 和 67%。系统研究了荧光粉的晶体结构、微观形貌、荧光寿命、热稳定性和带隙变化等。Gd 和 Y 离子取代会导致晶格收缩, 引起电子云重排效应变化, 最终导致发射光谱蓝移。改性后荧光粉的发射光谱与光敏色素 FR(*P<sub>FR</sub>*) 的吸收(730 nm) 具有更好的匹配性, 表明其在植物生长照明中的应用前景, 这也证明通过阳离子取代策略调控 Cr<sup>3+</sup> 的发光性能可为未来植物生长灯用荧光粉的研发提供思路。

**关键词:** 荧光粉; 双钙钛矿结构; 光谱可调性能; 远红光; Cr<sup>3+</sup>

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210327

## Novel Far-red Phosphors (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> with Tunable Luminescence Spectra for Grow Light

GAO Pei-xin<sup>1,2,3</sup>, DONG Peng<sup>2,3</sup>, ZHOU Ze-yun<sup>2,3</sup>, ZHANG Xiao-juan<sup>3</sup>, LI Ya-nan<sup>3</sup>,  
YANG Jian-kui<sup>2,3</sup>, LI Qian<sup>2,3</sup>, CHEN Ke<sup>2,3</sup>, MOLOKEEV Maxim S<sup>4,5</sup>, ZHOU Zhi<sup>1,2,3\*</sup>, XIA Mao<sup>1,2,3\*</sup>

(1. Hunan Provincial Key Laboratory of Crop Germplasm Innovation and Resource Utilization, Changsha 410128, China;  
2. School of Chemistry and Materials Science, Hunan Agricultural University, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;  
3. Hunan Optical Agriculture Engineering Technology Research Center, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;  
4. Laboratory of Crystal Physics, Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk 660036, Russia;  
5. Siberian Federal University, Krasnoyarsk 660041, Russia)

\* Corresponding Authors, E-mail: zhouzhi@hunau.edu.cn; xiaomao2019@hunau.edu.cn

**Abstract:** Cr<sup>3+</sup>-activated double perovskite structure phosphor has drawn wide attention due to its far-red and near-infrared emission. In this work, we synthesized a series of (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup>

收稿日期: 2021-10-15; 修订日期: 2021-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(51974123); 湖南省杰出青年基金(2020JJ2018); 湖南省重点研发项目(2020WK2016&2020SK2032&2022NK2044); 湖南省高层次人才聚集工程(2019RS1077&2020RC5007); 湖南省自然科学基金(2021JJ40261); 湖南省教育厅科研基金(19C0903); 湖南农业大学自然科学基金(19QN11); 湖南省作物种质创新与资源利用重点实验室科学基金(19KFXM12); 长沙市科技计划(KH2005114)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51974123); The Distinguished Youth Foundation of Hunan Province(2020JJ2018); Key R & D Projects in Hunan Province(2020WK2016&2020SK2032&2022NK2044); Hunan High Level Talent Gathering Project(2019RS1077&2020RC5007); Natural Science Foundation of Hunan Province(2021JJ40261); The Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department(19C0903); The Natural Sciences Foundation of Hunan Agricultural University(19QN11); Hunan Provincial Key Laboratory of Crop Germplasm Innovation and Resource Utilization Science Foundation(19KFXM12); Changsha Science and Technology Plan(KH2005114)

phosphors which can be excited by ultraviolet light of about 345 nm, and the emission bands are in the range of 700–900 nm. The spectra were tuned by ions substitution strategy. The main emission peaks were blue shifted from 766 nm to 737 nm and 757 nm by substituting the La site with Gd and Y, respectively. Meanwhile, the thermal stability at 150 °C increased from 41.7% to 69.1% and 67%, respectively. The crystal structure, microstructure, decay time, thermal stability and band gap were investigated systematically. The substitution of Gd/Y ions causes the lattice contraction, which results in the change of the nephelauxetic effect, and eventually leads to the blue shift of the spectra. The emission spectra of these phosphors have good matching with the 730 nm absorption peak of phytochrome FR ( $P_{FR}$ ), indicating their application prospect in plant growth lighting. Cationic substitution strategy can regulate the luminescence properties of Cr<sup>3+</sup>, which provides ideas for the development of phosphors for plant growth lamps in the future.

**Key words:** phosphor; double perovskite structure; luminescence tuning performance; far-red light; Cr<sup>3+</sup>

## 1 引 言

民以食为天, 农业问题是关乎一个国家民生的根本性问题, 发展现代农业有利于推进乡村振兴, 加快农业农村现代化<sup>[1-2]</sup>。在现代化农业中, 植物的精准补光是一个重要的研究课题, 植物所吸收的光主要分为蓝光 (400~500 nm) 和红光 (600~780 nm), 其中红光区域又分为峰值位于 660 nm 的红光和峰值位于 730 nm 的远红光<sup>[3-4]</sup>。传统的钨丝灯和卤素灯可发出强烈的白光, 但作为植物生长灯会造成能源浪费。荧光粉转换发光二极管 (pc-LEDs) 具有寿命长、能耗低、产热少、光谱可调、组装方便 (直接将荧光粉涂敷在 LED 芯片上) 等优点, 逐渐在农业照明中占据主要地位<sup>[5-7]</sup>。目前, 商用红光荧光粉主要是 Eu<sup>2+</sup> 激活的氮化物荧光粉和 Mn<sup>4+</sup> 激活的氟化物荧光粉。氮化物荧光粉原料昂贵、合成条件苛刻; 氟化物荧光粉制备过程中会产生危害人体和环境的有害气体 HF, 这些缺陷极大地限制了这类荧光粉在现代化农业照明领域的应用<sup>[8-10]</sup>。因此, 发展高性能新型植物生长灯用远红光荧光粉是无机发光材料领域的重大挑战之一。

Mn<sup>4+</sup> 激活的氧化物荧光粉因其制备方法简单而受到广泛关注, 例如, CaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>: Mn<sup>4+</sup>、Sr<sub>3</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>: Mn<sup>4+</sup> 和 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Mn<sup>4+</sup> 等荧光粉在 650 nm 左右都表现出很强的窄带红光发射<sup>[11-13]</sup>。在之前的工作中, 我们报道了发射峰值位于 715 nm 的 Ca<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>ZnO<sub>10</sub>: Mn<sup>4+</sup> 和 Ca<sub>14</sub>Al<sub>10</sub>Zn<sub>6</sub>O<sub>35</sub>: Mn<sup>4+</sup> 锌铝酸盐荧光粉<sup>[14-15]</sup>, 这类氧化物荧光粉的发射更接近植物光敏色素吸收的远红光 (730 nm)。

Cr<sup>3+</sup> 离子与 Mn<sup>4+</sup> 离子具有相似的电子结构, 在不同的基质材料中可发出远红光 (700~800 nm) 或近红外光 (780~1 200 nm)<sup>[16-18]</sup>。例如, LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>: Cr<sup>3+</sup> 荧光粉在 590 nm 光激发下可发出 715 nm 的窄带红光, 而 Ga<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: Cr<sup>3+</sup> 荧光粉在蓝光激发下表现出 700~900 nm 的高效近红外发射<sup>[19-20]</sup>。Mn<sup>4+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 的不同之处在于 Cr<sup>3+</sup> 的发射波长受晶体场的影响较大, 因此可以通过改变基质的晶体场环境有效地调节发射光谱。等价和不等价离子取代是一种常用的改性策略, Lin 等在 LiIn<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 材料中采用不等价化学单元共取代策略 (Zn<sup>2+</sup>-Zn<sup>2+</sup> 取代 Li<sup>+</sup>-In<sup>3+</sup>), 实现了半峰全宽 (FWHM) 从 217 nm 到 235 nm 的拓宽。类似地, Xia 等在该材料中使用阳离子取代策略 (Na<sup>+</sup> 取代 Li<sup>+</sup>) 将 FWHM 拓宽到了 285 nm<sup>[21-22]</sup>。然而, Cr<sup>3+</sup> 激活荧光粉的研究往往集中在食品工业、生物成像和医学领域, 在植物生长灯中的应用仍存在空白。

本文报道了一系列远红光 Cr<sup>3+</sup> 激活双钙钛矿结构荧光粉 (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup>, 这种结构至少具有两种六配位八面体, 可为 Cr<sup>3+</sup> 提供占据位点<sup>[23-25]</sup>。因此, 本研究基于固溶体设计, 采用阳离子取代策略, 获得了光谱可调的远红光荧光粉 Gd<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: 0.004Cr<sup>3+</sup> 和 Y<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: 0.004Cr<sup>3+</sup>, 改性后的荧光粉发射主峰 (737 nm) 更接近光敏色素的吸收峰 730 nm。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

采用传统高温固相法合成了 La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: xCr<sup>3+</sup>、

$\text{Gd}_x\text{La}_{2-x}\text{MgTiO}_6:0.004\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Y}_x\text{La}_{2-x}\text{MgTiO}_6:0.004\text{Cr}^{3+}$  远红光荧光粉。根据化学计量比准确称量  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99.9%)、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.9%)、 $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.9%)、 $\text{MgO}$  (98.0%)、 $\text{TiO}_2$  (99.0%) 和  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  (0.15 mol/L), 由于  $\text{MgO}$  在高温下易损耗, 因此额外称量了质量比 12% 的  $\text{MgO}$ , 再加入总质量 2% 的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (99.5%) 作为助熔剂, 2 mL 乙醇作为分散剂, 置于研钵中充分研磨 30 min。随后将混合物转移至高纯刚玉坩埚, 在马弗炉中以 1400 °C 高温烧结 12 h。自然冷却至常温后, 取出样品并研磨成细粉, 放入保鲜自封袋中储存, 以便于后续分析检测。

## 2.2 样品分析

X 射线衍射数据由 X 射线衍射仪 (XRD-6000, 日本) 在 40 kV 和 40 mA 条件下, 使用  $\text{Cu-K}\alpha$  辐射源 ( $\lambda = 0.15406$  nm) 测得, 扫描范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速率为  $6^\circ/\text{min}$ 。采用双束电子显微镜 (FEI helios nanoolab G3 UC, US) 获得了荧光粉的微观形貌和 SEM 图像。使用日本日立公司的 F-4700 荧光分光光度计测定发射光谱 (PL)、激发光谱 (PLE) 以及温度依赖发射光谱。漫反射光谱和荧光寿命分别由日本岛津 UV-2600 型紫外-可见分光光度计和英国爱丁堡 FLS920 分光光度计测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构、相纯度和微观形貌

图 1 是所制备样品的晶体结构示意图, 从图中可知该荧光粉属于双钙钛矿构型  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ 。 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  分别与 6 个氧原子配位形成  $[\text{MgO}_6]$  和  $[\text{TiO}_6]$  八面体, La 则占据八面体之间的空位。根据表 1 所示的主键长数据,  $\text{Mg-O}$  键和  $\text{Ti-O}$  键均存在 3 种不同的键长, 因此,  $[\text{MgO}_6]$  和  $[\text{TiO}_6]$

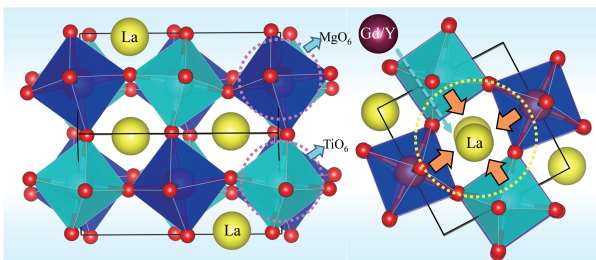


图 1  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$  的晶体结构及 Gd/Y 取代 La 示意图  
Fig. 1 Crystal structure of  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$  and schematic diagram of Gd/Y replacing La

表 1  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:x\text{Cr}$  的主键长

Tab. 1 Main bond lengths of  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:x\text{Cr}$

	$r/\text{nm}$
La—O1	0.316(5)
La—O1 <sup>i</sup>	0.288(5)
La—O1 <sup>ii</sup>	0.290(5)
La—O1 <sup>iii</sup>	0.227(5)
La—O2	0.299(4)
La—O2 <sup>iv</sup>	0.308(4)
La—O2 <sup>ii</sup>	0.235(4)
$x = 0$	
La—O2 <sup>v</sup>	0.276(4)
La—O3	0.285 0(18)
La—O3 <sup>vi</sup>	0.281 9(18)
La—O3 <sup>i</sup>	0.225(4)
Mg—O1	0.206(4)
Mg—O2	0.204(3)
Mg—O3 <sup>i</sup>	0.210(4)
Ti—O1	0.197(4)
Ti—O2 <sup>vii</sup>	0.197(3)
Ti—O3	0.199(4)
La—O1	0.310(5)
La—O1 <sup>i</sup>	0.285(5)
La—O1 <sup>ii</sup>	0.291(5)
La—O1 <sup>iii</sup>	0.232(5)
La—O2	0.300(4)
La—O2 <sup>vi</sup>	0.298(4)
La—O2 <sup>ii</sup>	0.245(4)
$x = 0.004$	
La—O2 <sup>v</sup>	0.273(4)
La—O3	0.278 8(18)
La—O3 <sup>iv</sup>	0.285 7(18)
La—O3 <sup>i</sup>	0.229(5)
(Mg/Cr)—O1	0.201(5)
(Mg/Cr)—O2	0.202(3)
(Mg/Cr)—O3 <sup>i</sup>	0.203(4)
(Ti/Cr)—O1	0.200(5)
(Ti/Cr)—O2 <sup>vii</sup>	0.195(3)
(Ti/Cr)—O3	0.203(4)

为扭曲的八面体。 $\text{Ti}^{4+}$  (CN = 6,  $r = 0.0605$  nm) 和  $\text{Mg}^{2+}$  (CN = 6,  $r = 0.072$  nm) 的离子半径与  $\text{Cr}^{3+}$  (CN = 6,  $r = 0.0615$  nm) 比较接近<sup>[23]</sup>, 因此  $\text{Cr}^{3+}$  可能同时取代 Ti 和 Mg 位点。 $\text{Cr}^{3+}$  单独取代 Mg 或 Ti 位点会引起电荷不平衡, 从而出现阳离子缺陷或氧空位; 而  $\text{Cr}^{3+}$  共取代这两个位点恰好可以避免这种情况, 这与 Xie 等所报道的  $\text{La}_2\text{MgZrO}_6:\text{Cr}^{3+}$  荧光粉的占位规律类似<sup>[23]</sup>。由于  $\text{Gd}^{3+}$  ( $r = 0.1053$  nm) 和  $\text{Y}^{3+}$  ( $r = 0.1019$

nm) 半径小于 La<sup>3+</sup> ( $r = 0.136 \text{ nm}$ ), 因此晶格因小半径离子取代大半径离子而发生收缩。

图 2(a) ~ (b) 是所制得样品的 X 射线衍射图。由于无机晶体信息数据库中缺少 (Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub> 的信息, 而 Dy<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub> 的结构与 (Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 相似, 因此使用 Dy<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub> 的标准卡片作为参考<sup>[26]</sup>。由图可知, 随着 Gd 或 Y 逐步取代 La, 32° 左右的主峰出现了大角度的偏移, 这与小半径离子取代大半径离子所导致的晶格收缩相符合。各衍射峰均与标准卡片匹配良好。

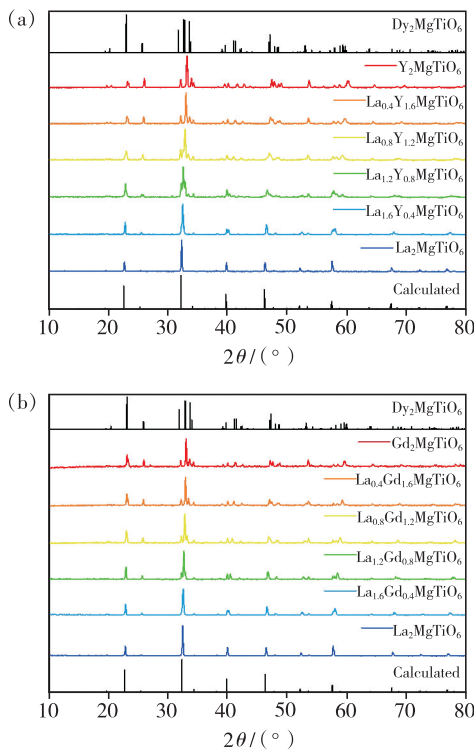


图 2 (a) ~ (b) Y<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 和 Gd<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 荧光粉的 XRD 谱图

Fig. 2 (a) - (b) XRD patterns of Y<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> and Gd<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> phosphors

为了进一步验证所合成荧光粉的相纯度并判断 Cr<sup>3+</sup> 占位情况, 对 La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub> 和 La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>:

0.004Cr<sup>3+</sup> 进行了结构精修 (图 3), 根据表 2 所示的收敛参数证明所合成的 La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub> 和 La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: 0.004Cr<sup>3+</sup> 为纯相。表 1 为 La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: xCr<sup>3+</sup> 的主键长参数, 掺杂 Cr<sup>3+</sup> 后, Mg—O 的平均键长从 0.207 nm 缩小到 0.202 nm, Ti—O 的平均键长从 0.198 nm 扩大到 0.199 nm, 这是因为 Cr<sup>3+</sup> ( $r = 0.0615 \text{ nm}$ ) 的半径小于 Mg<sup>2+</sup> ( $r = 0.072 \text{ nm}$ ) 而大于 Ti<sup>4+</sup> ( $r = 0.0605 \text{ nm}$ ), 证明了 Cr<sup>3+</sup> 会同时占据 Ti<sup>4+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 位点。此外, 由于 Ti<sup>4+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 的平均键长大于 Cr<sup>3+</sup> ( $[r(\text{Ti}^{4+}) + r(\text{Mg}^{2+})]/2 = 0.06625 \text{ nm}, r(\text{Cr}^{3+}) = 0.0615 \text{ nm}$ ), 因此掺 Cr<sup>3+</sup> 后晶胞体积由 0.243051 nm<sup>3</sup> 缩小到 0.242990 nm<sup>3</sup>。

Gd<sub>0.4</sub>La<sub>1.6</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 和 Y<sub>1.6</sub>La<sub>0.4</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 荧光粉的微观形貌如图 4(a) ~ (b)、4(d) ~ (e) 所示, 通过扫描电镜 (相关比例尺见图标注)

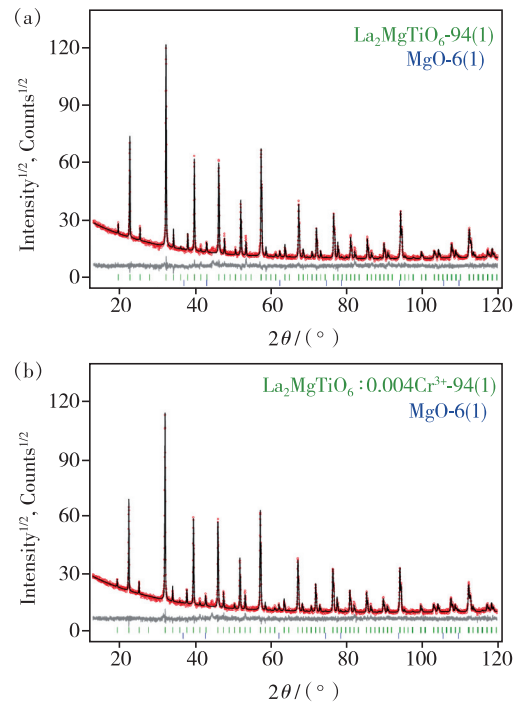


图 3 (a) ~ (b) La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: xCr<sup>3+</sup> ( $x = 0, 0.004$ ) 的结构精修图

Fig. 3 (a) - (b) Rietveld XRD patterns of La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: xCr<sup>3+</sup> ( $x = 0, 0.004$ )

表 2 La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: xCr 荧光粉结构精修主要参数

Tab. 2 Main parameters of processing and refinement of the La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: xCr samples

x (Cr)	Space group	Cell parameters/nm				Cell volume/nm <sup>3</sup>	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>B</sub>	χ <sup>2</sup>
		a	b	c	β					
0	P2 <sub>1</sub> /n	0.556 10(2)	0.556 257(16)	0.785 72(2)	8.995 2(3)	0.243 051(12)	8.33	6.15	3.43	1.37
0.004	P2 <sub>1</sub> /n	0.556 135(17)	0.556 108(16)	0.785 687(18)	8.994 5(3)	0.242 990(12)	5.26	4.09	2.26	1.38

可观察到这些荧光粉的微观颗粒均为多面体,表面光滑,粒子的直径大多在  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  之间。由于高温固相反应,这些粒子聚集成团。此外,图 4(c)、

(f) 为荧光粉的元素映射图谱,不同的颜色代表不同的元素及其分布,由图可知 La、Gd、Y、Mg、Ti、O 和 Cr 元素在颗粒表面均匀分布。

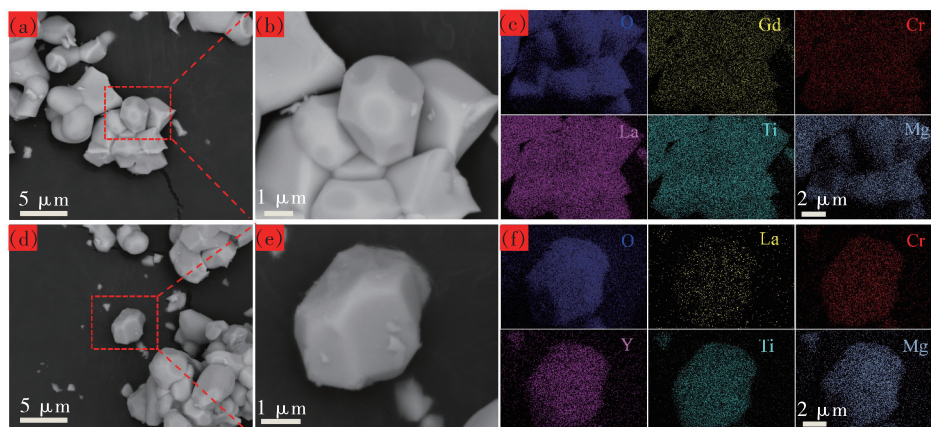


图 4  $\text{Gd}_{0.4}\text{La}_{1.6}\text{MgTiO}_6:\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Y}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{MgTiO}_6:\text{Cr}^{3+}$  荧光粉的 SEM 图像((a)~(b)、(d)~(e))和元素映射图像((c)、(f))

Fig. 4 SEM images((a)~(b), (d)~(e)) and element mapping images((c), (f)) of  $\text{Gd}_{0.4}\text{La}_{1.6}\text{MgTiO}_6:\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Y}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{MgTiO}_6:\text{Cr}^{3+}$  phosphors

### 3.2 $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Y})_2\text{MgTiO}_6:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的发光性能

图 5(a)~(b) 为  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:x\text{Cr}^{3+}$  荧光粉的激发和发射光谱,由图可知,该荧光粉包括 3 个典型的激发带,分别归因于  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$  ( ${}^4\text{P}$ )、 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$  ( ${}^4\text{F}$ ) 和  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$  ( ${}^4\text{F}$ ) 跃迁,最佳激发波段为  $300 \sim 400 \text{ nm}$ ,发射光谱为  $700 \sim 900 \text{ nm}$  的远红光。 $\text{Cr}^{3+}$  的发射光谱与晶体场环境息息相关,一般情况下,当  $\text{Cr}^{3+}$  位于强晶体场 ( $Dq/B > 2.3$ ) 时会表现出位于  $600 \sim 700 \text{ nm}$  的窄带红光发射,当  $\text{Cr}^{3+}$  位于弱晶体场 ( $Dq/B < 2.3$ ) 时会发出  $700 \sim 1200 \text{ nm}$  的宽带近红外发射。 $\text{Cr}^{3+}$  在八面体位点的晶体场强度可通过以下公式计算<sup>[25]</sup>:

$$Dq = \frac{E({}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2)}{10}, \quad (1)$$

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15(\alpha - 8)}{(\alpha^2 - 10\alpha)}, \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{E({}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1) - E({}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2)}{Dq}, \quad (3)$$

其中  $E({}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1)$  和  $E({}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2)$  表示  ${}^4\text{A}_2$  与  ${}^4\text{T}_1$ 、 ${}^4\text{T}_2$  能级之间的能量差,可通过激发峰的位置来确定(图 5(a))。 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:x\text{Cr}^{3+}$  荧光粉的  $Dq/B$  值经计算为 2.56,属于强晶体场。然而根据发射光谱(图 5(b)),该荧光粉的发射带位于  $600 \sim 900 \text{ nm}$ ,存在  $746 \text{ nm}$  和  $766 \text{ nm}$  两个发射峰,半峰宽较宽,不符合窄带发射的特点。Xia 等

曾报道过一种宽带近红外荧光粉  $\text{LiIn}_2\text{SbO}_6:\text{Cr}^{3+}$ ,  $Dq/B$  值为 2.32,也大于 2.3<sup>[22]</sup>,文中提到这种情况较为常见。这是因为经典的 Tanabe-Sugano 图是在  $\text{Cr}^{3+}$  位于正八面体中计算得到,而本文报道的  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$  材料根据结构精修结果(如表 1)可知为扭曲的八面体。因此,推测  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:x\text{Cr}^{3+}$  荧光粉同时存在窄带和宽带发射, $746 \text{ nm}$  处的窄带发射属于  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  跃迁, $766 \text{ nm}$  处的宽带发射属于  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  跃迁。图 5(c) 为发光强度随  $\text{Cr}^{3+}$  浓度变化的点线图,当  $x = 0.004$  时,发光强度最强。图 5(d) 是不同波长监控下的激发光谱,由图可知,分别在  $700, 747, 766, 800 \text{ nm}$  光的监控下,激发光谱并没有明显变化, $\text{La}_2\text{MgZrO}_6:\text{Cr}^{3+}$  宽带近红外荧光粉也有类似的情况<sup>[23]</sup>。另外,对  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:0.004\text{Cr}^{3+}$  荧光粉进行了量子效率测试,内量子效率(IQE)仅为 21.6%,仍有进一步提升的潜力。

基于固溶体设计策略,通过 Gd 或 Y 逐步取代 La,获得了一系列发光性能可调荧光粉  $\text{Gd}_x\text{La}_{2-x}\text{MgTiO}_6:\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Y}_x\text{La}_{2-x}\text{MgTiO}_6:\text{Cr}^{3+}$ ,发射光谱如图 6 所示。在  $345 \text{ nm}$  紫外光激发下,随着 Gd 和 Y 取代 La,该荧光粉的主峰从  $766 \text{ nm}$  分别蓝移至  $737 \text{ nm}$  和  $757 \text{ nm}$ ,发光强度均略有降低。对取代后荧光粉的激发光谱进行了拟合, $(\text{Gd}, \text{Y})_2\text{MgTiO}_6:0.004\text{Cr}^{3+}$  荧光粉的激发光谱均

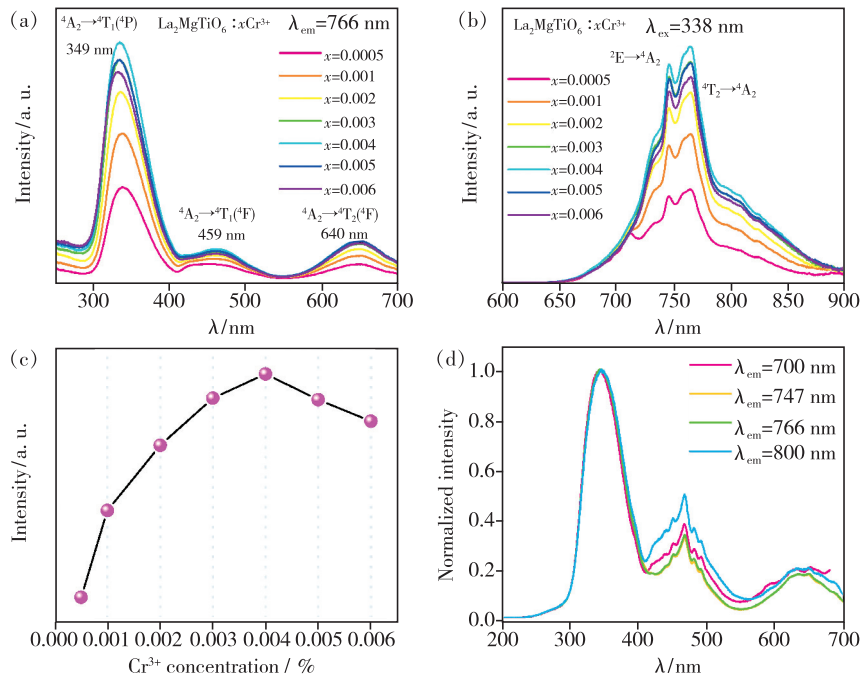


图 5 (a) ~ (b) La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: xCr<sup>3+</sup> 的激发和发射光谱; (c) 发光强度随 Cr<sup>3+</sup> 浓度变化点线图; (d) 不同波长监控下的激发光谱。

Fig. 5 (a) - (b) PLE and PL spectra of La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: xCr<sup>3+</sup>. (c) Point plot of luminescence intensity with the concentration of Cr<sup>3+</sup>. (d) PLE spectra monitored at different wavelengths.

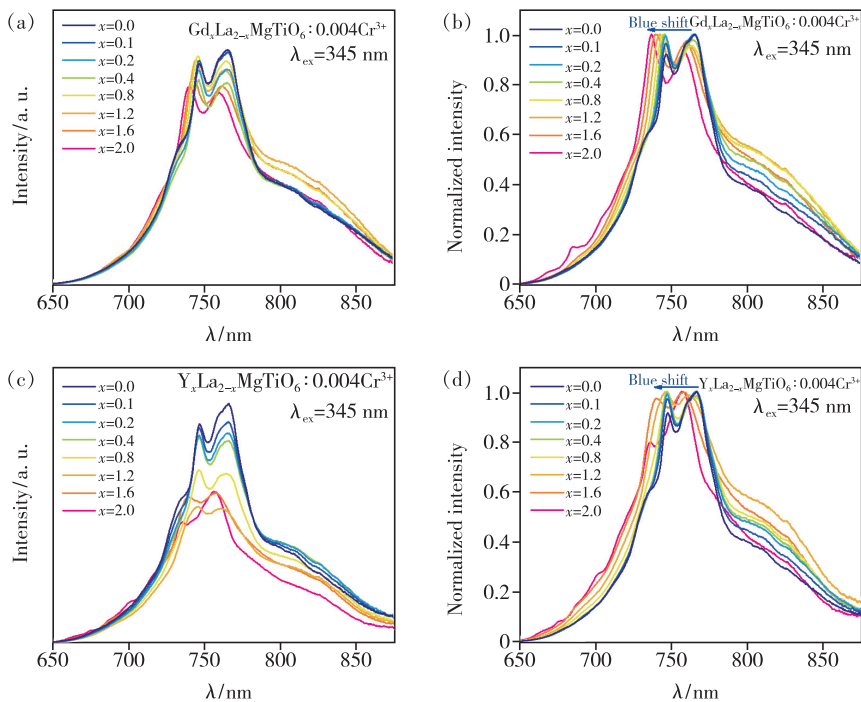


图 6 (a)、(c) Gd<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 和 Y<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 的发射光谱; (b)、(d) 发射光谱的归一化图。

Fig. 6 (a), (c) PL spectra of Gd<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> and Y<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup>. (b), (d) Normalized graph of the PL spectra.

有 3 个典型的激发带, 分别属于 Cr<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (<sup>4</sup>P)、<sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (<sup>4</sup>F) 和 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>2</sub> (<sup>4</sup>F) 跃迁, 发射光谱也均存在窄带和宽带两种发射 (图 7)。为

为了更好地理解该系列荧光粉的发光和改性原理, 我们绘出了其机理图 (图 8)。在紫外光激发下, Cr<sup>3+</sup> 离子的电子从 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 能级跃迁到 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> (<sup>4</sup>F)、

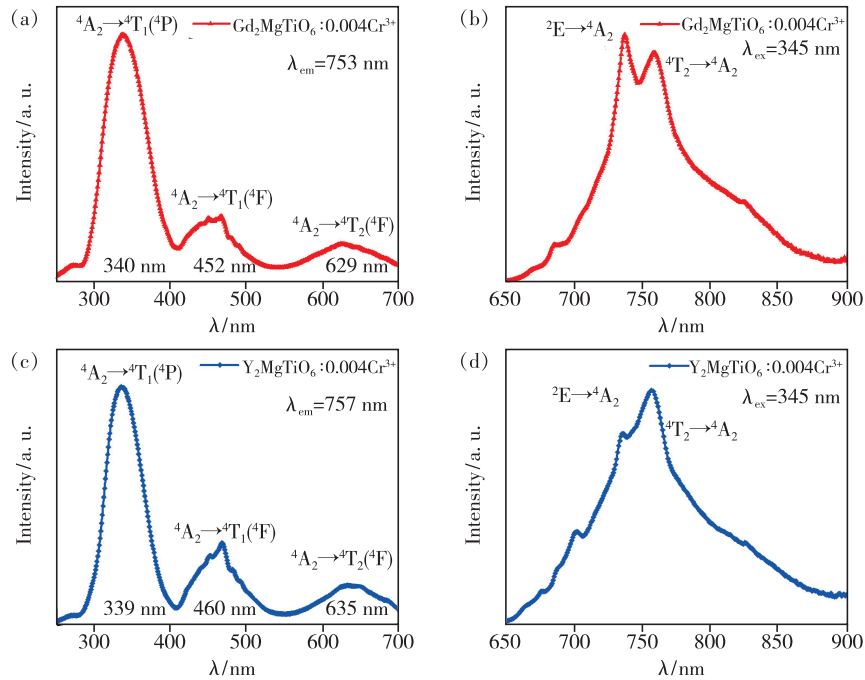


图 7 (a) ~ (d)  $(\text{Gd}, \text{Y})_2\text{MgTiO}_6:0.004\text{Cr}^{3+}$  的激发和发射光谱

Fig. 7 (a) - (d) PLE and PL spectra of  $(\text{Gd}, \text{Y})_2\text{MgTiO}_6: \text{Cr}^{3+}$

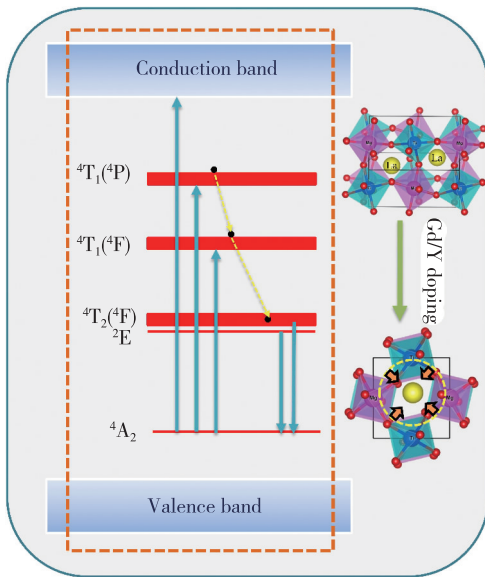


图 8  $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Y})_2\text{MgTiO}_6: \text{Cr}^{3+}$  发光机理图

Fig. 8 Luminescence mechanism diagram of  $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Y})_2\text{MgTiO}_6: \text{Cr}^{3+}$

${}^2\text{E}$ 、 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ 和 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ 能级,然后通过非辐射跃迁转移到 ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ 和 ${}^2\text{E}$ 能级,最后回到 ${}^4\text{A}_2$ 能级,同时发射出现窄带和宽带的远红光。由于Gd和Y的离子半径小于La,因此会导致晶格收缩。为了进一步解释蓝移现象,计算了该系列荧光粉的 $Dq/B$ 值。对于 $\text{Gd}_x\text{La}_{2-x}\text{MgTiO}_6: \text{Cr}^{3+}$ 荧光粉,当

$x=0.0, 0.4, 1.6$ 时 $Dq/B$ 值分别为2.71, 2.66, 2.35;对于 $\text{Y}_x\text{La}_{2-x}\text{MgTiO}_6: \text{Cr}^{3+}$ 荧光粉,当 $x=0.0, 0.4, 1.6$ 时 $Dq/B$ 值分别为2.61, 2.71, 2.67, 均大于2.3。前文提到该荧光粉为扭曲的八面体结构,因此 $Dq/B$ 值变化不是导致红移的主要原因。在大多数氧化物荧光粉中,电子云重排效应在 $\text{Cr}^{3+}$ 的发光中起重要作用,可使用下列公式表达<sup>[3]</sup>:

$$\frac{E({}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2)}{B} = \frac{3.05C}{B} + 7.9 - \frac{1.8B}{Dq}, \quad (4)$$

$$\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{B}{B_0}\right)^2} - \sqrt{\left(\frac{C}{C_0}\right)}, \quad (5)$$

其中 $B$ 和 $C$ ( $B_0$ 和 $C_0$ )为Racah参数,无量纲参数 $\beta_1$ 表示Racah参数 $B$ 和 $C$ 的降低程度<sup>[27]</sup>。相关计算结果如表3所示。一般来说,电子云重排效应越弱,Racah参数越大,能量越高。而波长与能量之间满足公式 $\lambda = 1024/E$ ,因此能量越高,波长越小。表3计算结果显示,在 $\text{Gd}_x\text{La}_{2-x}\text{MgTiO}_6: \text{Cr}^{3+}$ 荧光粉中, $\beta_1$ 分别为0.985, 0.993, 1.048;在 $\text{Y}_x\text{La}_{2-x}\text{MgTiO}_6: \text{Cr}^{3+}$ 荧光粉中, $\beta_1$ 分别为0.990, 0.993, 0.997,均逐渐增大,这与荧光粉的蓝移现象吻合。此外,阳离子的半径与主晶格的连接性相关,通常阳离子的半径越小,主晶格中各多面体的连接性更好,斯托克斯位移变小,从而导致了光谱蓝移。

表 3 Gd<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 和 Y<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 荧光粉的能态、晶体场参数和 β<sub>1</sub> 计算值

Tab. 3 Energy level, crystal field parameter and β<sub>1</sub> calculated value of Gd<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> and Y<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> phosphors

Sample		<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> /cm <sup>-1</sup>	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> /cm <sup>-1</sup>	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> /cm <sup>-1</sup>	Dq	B	C	Dq/B	β <sub>1</sub>
Gd <sub>x</sub> La <sub>2-x</sub> MgTiO <sub>6</sub> : Cr <sup>3+</sup>	x = 0.4	21 413.3	15 552.1	13 089.0	1 552.2	573.9	2 930.0	2.71	0.985
	x = 1.6	21 413.3	15 528.0	13 175.2	1 552.8	583.8	2 937.1	2.66	0.993
	x = 2.0	22 124.0	15 898.0	13 568.5	1 589.8	676.5	2 866.3	2.35	1.048
Y <sub>x</sub> La <sub>2-x</sub> MgTiO <sub>6</sub> : Cr <sup>3+</sup>	x = 0.4	21 598.3	15 576.3	13 071.9	1 557.6	596.8	2 875.0	2.61	0.990
	x = 1.6	21 645.0	15 723.3	13 192.6	1 572.3	580.2	2 949.0	2.71	0.993
	x = 2.0	21 739.0	15 748.0	13 210.0	1 574.8	589.8	2 933.8	2.67	0.997

(La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 系列荧光粉的荧光寿命如图 9 所示, 由于 Cr<sup>3+</sup> 离子占据两个位点, 因此具有两个发光中心。使用二阶指数衰减模型进行拟合, 相关公式如下<sup>[23]</sup>:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (6)$$

其中 I(t) 和 I<sub>0</sub> 分别为 t 和 0 时刻的发光强度, A 和 τ 分别为衰减时间的常数和指数分量。计算结果显示, 随着 Gd 或 Y 取代 La, 荧光寿命整体呈下降

趋势。荧光寿命与波长成正比, 取代后荧光粉发射波长蓝移, 从而导致寿命值变小。图 10(a) 为这一系列荧光粉的漫反射光谱, 由图可知 (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub> 基质在紫外光和蓝光区域均不存在吸收, 当 Cr<sup>3+</sup> 离子掺杂后, 在 300 ~ 700 nm 均出现了明显的吸收, 与激发光谱匹配良好。随着 Gd 或 Y 取代 La, 峰强度逐渐减小, 证明 Gd 或 Y 元素的取代会降低荧光粉的吸收, 反映到光谱上为发光强度略微降低。

光学带隙同样是体现荧光粉发光性能的重要指标, 因此图 10(b) 计算了该系列荧光粉的带隙

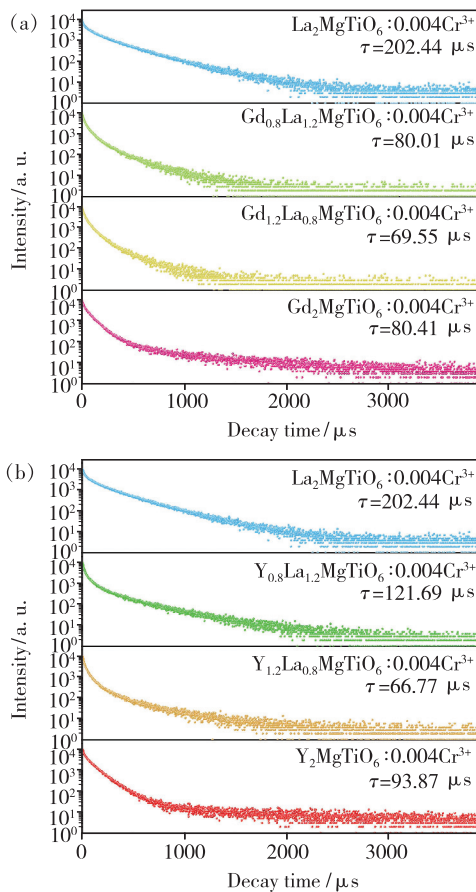


图 9 (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 的荧光寿命衰减曲线  
Fig. 9 Decay time curves of (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup>

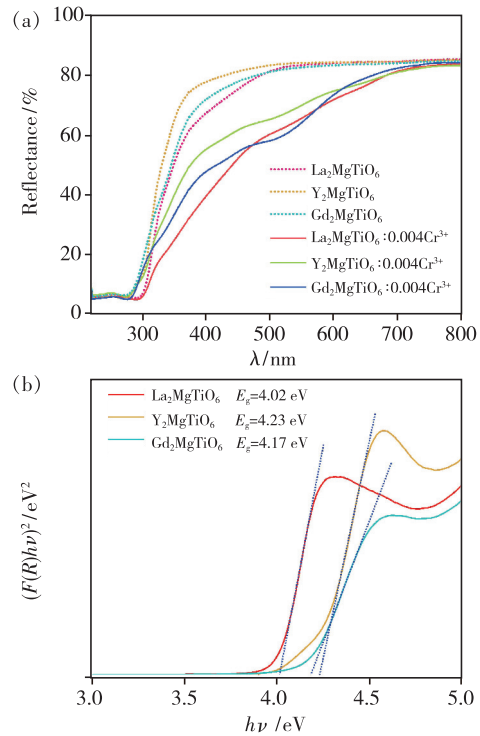


图 10 (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub> 和 (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 的漫反射光谱  
Fig. 10 Diffuse reflection spectra of (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub> and (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup>



值,计算公式如下<sup>[1]</sup>:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R, \quad (7)$$

$$(F(R)h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (8)$$

其中,  $F(R)$ 、 $R$ 、 $h\nu$  和  $E_g$  分别为吸收系数、反射率、光子能量和光学带隙。计算出  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ 、 $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6$  和  $\text{Y}_2\text{MgTiO}_6$  的带隙值分别为 4.02, 4.17, 4.23 eV。带隙值大小一般与热猝灭激活能呈正相关,因此带隙增大证明荧光粉抗热猝灭性能增强,与后续温度依赖性发射光谱测试结果相符合。

图 11(a) ~ (g) 展示的是该系列荧光粉的温度依赖性发射光谱。所有荧光粉的发光强度均随着温度上升而下降,这是因为温度升高会导致非辐射跃迁增强,从而失去更多能量。值得注意的是,该系列荧光粉的两个发射峰在变温过程中的变化不一致,这也证明存在两个发光中心,分别为窄带和宽带发射。由于植物生长 LED 灯在工作时温度会达到 150 °C,因此计算了各荧光粉在 150 °C

下和常温下发射峰面积比值。如图 11(h) 所示,随着 Gd 或 Y 逐渐取代 La,荧光粉的热稳定性分别从 41.7% 分别上升到 69.1% 和 67%。

通过 Arrhenius equation 拟合得出了荧光粉的激活能( $E_a$ ),公式如下:

$$\ln[(I_0/I) - 1] = -E_a/KT + C, \quad (9)$$

其中, $I_0$ 和 $I$ 分别表示室温和温度 $T$ 下的发光强度, $K$ 代表玻耳兹曼常量, $c$ 为常数。计算得出  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:0.004\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6:0.004\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Y}_2\text{MgTiO}_6:0.004\text{Cr}^{3+}$  荧光粉的  $E_a$  分别为 0.336, 0.362, 0.370 eV(如图 10(i) ~ (k)),  $E_a$  值的增大证明了荧光粉抗热猝灭性能的上升。此外,阳离子半径减小导致主晶格多面体连接性变好,因而结构刚性也越好,从而导致了更强的抗热猝灭性能。图 11(l) 为 3 种荧光粉发射光谱与光敏色素  $P_{FR}$  吸收光谱的对比图,改性后的荧光粉与光敏色素  $P_{FR}$  的吸收匹配更好。因此,基于固溶体设计的阳离子取代策略是一种调节  $\text{Cr}^{3+}$  发光性能的有效策略。

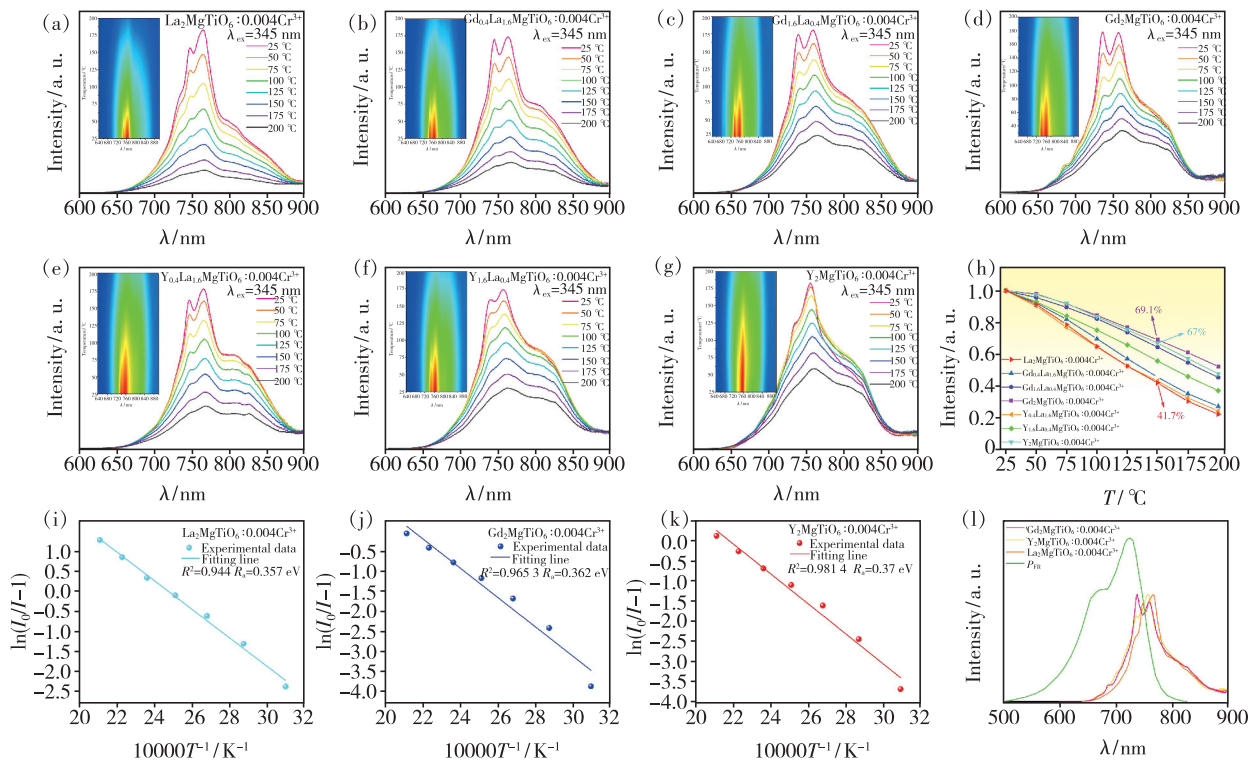


图 11 (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>:0.004Cr<sup>3+</sup> 的温度依赖性光谱((a) ~ (g))与积分强度随温度变化折线图(h);(i) ~ (k) 根据阿伦尼乌斯方程计算的激活能;(l) (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>:0.004Cr<sup>3+</sup> 的发射光谱与光敏色素  $P_{FR}$  吸收光谱的对比图。

Fig. 11 Temperature dependent spectra ((a) - (g)) and integrated intensity variation (h) of (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup>. (i) - (k) Activation energy calculated based on Arrhenius equation. (l) Contrast of emission spectra of (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>:0.004Cr<sup>3+</sup> with absorption spectrum of  $P_{FR}$ .

## 4 结 论

本文利用高温固相法制备了一系列远红光荧光粉 (La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup>, 详细分析了其晶体结构及光谱变化, 进行了结构精修、荧光寿命、Racah 参数和光学带隙等计算。(La, Gd, Y)<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 荧光粉属于双钙钛矿结构, 其丰富的八面体结构可为 Cr<sup>3+</sup> 提供取代位点。基于固溶体设计, 采用阳离子取代策略制得 Gd<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 和 Y<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 系列荧光粉,

研究可知 Gd 或 Y 取代 La 可实现发射光谱的蓝移, 使其更接近光敏色素的吸收峰 730 nm; 同时 150 °C 下的热稳定性从 41.7% 分别上升到 69.1% 和 67%。这些结果表明阳离子取代策略是一种有效调节 Cr<sup>3+</sup> 发光性能的方法, 为设计 Cr<sup>3+</sup> 激活高性能远红光植物灯用荧光粉提供了理论思路。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210327>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] 刘文科. LED 植物工厂光质生物学研究与应用现状 [J]. 中国农业科技导报, 2018, 20(10):9-14.  
LIU W K. Research on spectral biology of plant factory with LED lighting and application status [J]. *J. Agric. Sci. Technol.*, 2018, 20(10):9-14. (in Chinese)
- [ 2 ] ZHONG Y, GAI S J, XIA M, *et al.* Enhancing quantum efficiency and tuning photoluminescence properties in far-red-emitting phosphor Ca<sub>14</sub>Ga<sub>10</sub>Zn<sub>6</sub>O<sub>35</sub>: Mn<sup>4+</sup> based on chemical unit engineering [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 374:381-391.
- [ 3 ] GU S M, XIA M, ZHOU C, *et al.* Red shift properties, crystal field theory and nephelauxetic effect on Mn<sup>4+</sup>-doped SrMgAl<sub>10-y</sub>Ga<sub>y</sub>O<sub>17</sub> red phosphor for plant growth LED light [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 396:125208.
- [ 4 ] FRANKLIN K A, QUAIL P H. Phytochrome functions in *Arabidopsis* development [J]. *J. Exp. Bot.*, 2010, 61(1):11-24.
- [ 5 ] ZHOU Z W, ZHENG J M, SHI R, *et al.* *Ab initio* site occupancy and far-red emission of Mn<sup>4+</sup> in cubic-phase La(MgTi)<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> for plant cultivation [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(7):6177-6185.
- [ 6 ] SHI L, HAN Y J, JI Z X, *et al.* Effects of Al<sup>3+</sup>-substitution on photoluminescence properties of Sr<sub>2</sub>YNbO<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> far-red phosphor for plant cultivation [J]. *J. Lumin.*, 2020, 218:116828.
- [ 7 ] HUANG X Y, GUO H. Finding a novel highly efficient Mn<sup>4+</sup>-activated Ca<sub>3</sub>La<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>12</sub> far-red emitting phosphor with excellent responsiveness to phytochrome P<sub>FR</sub>: towards indoor plant cultivation application [J]. *Dyes Pigment.*, 2018, 152:36-42.
- [ 8 ] 罗洋, 江建青, 侯得健, 等. 共沉淀法制备暖白光 LED 用 Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> 红色荧光粉及其发光性能研究 [J]. 发光学报, 2015, 36(12):1402-1408.  
LUO Y, JIANG J Q, HOU D J, *et al.* Co-precipitation synthesis and luminescence properties of Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> red phosphors for warm white light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(12):1402-1408. (in Chinese)
- [ 9 ] HUANG L, LIU Y, YU J B, *et al.* Highly stable K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup>@K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> composite phosphor with narrow red emission for white LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(21):18082-18092.
- [ 10 ] 陈沙然, 邵起越, 董岩, 等. K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> 荧光粉湿热环境下的劣化行为 [J]. 发光学报, 2018, 39(6):757-763.  
CHEN S R, SHAO Q Y, DONG Y, *et al.* Degradation behavior of K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> phosphors under heat-moisture conditions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(6):757-763. (in Chinese)
- [ 11 ] PIAO X Q, MACHIDA K I, HORIKAWA T, *et al.* Preparation of CaAlSiN<sub>3</sub>: Eu<sup>2+</sup> phosphors by the self-propagating high-temperature synthesis and their luminescent properties [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(18):4592-4599.
- [ 12 ] PENG M Y, YIN X W, TANNER P A, *et al.* Site occupancy preference, enhancement mechanism, and thermal resistance of Mn<sup>4+</sup> red luminescence in Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>: Mn<sup>4+</sup> for warm WLEDs [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27(8):2938-2345.
- [ 13 ] XU W, CHEN D Q, YUAN S, *et al.* Tuning excitation and emission of Mn<sup>4+</sup> emitting center in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> by cation substitution [J]. *Chem. Eng. J.*, 2017, 317:854-861.
- [ 14 ] ZHOU Z, XIA M, ZHONG Y, *et al.* Dy<sup>3+</sup>@Mn<sup>4+</sup> co-doped Ca<sub>14</sub>Ga<sub>10-m</sub>Al<sub>m</sub>Zn<sub>6</sub>O<sub>35</sub> far-red emitting phosphors with high brightness and improved luminescence and energy transfer properties for plant growth LED lights [J]. *J. Mater. Chem.*

- C, 2017,5(32):8201-8210.
- [15] ZHOU Z,ZHONG Y,XIA M,*et al.* Tunable dual emission of  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}:\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$  via energy transfer for indoor plant growth lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(33):8914-8922.
- [16] 张亮亮,张家骅,郝振东,等.  $\text{Cr}^{3+}$  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 L L,ZHANG J H,HAO Z D,*et al.* Recent progress on  $\text{Cr}^{3+}$  doped broad band NIR phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019,40(12):1449-1459. (in Chinese)
- [17] 蔡吉泽,庞然,于湛,等. 近红外发光材料  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Cr}^{3+}$  的制备及发光性质 [J]. *发光学报*, 2019,40(12):1505-1513.  
CAI J Z,PANG R,YU Z,*et al.* Preparation and luminescence properties of near infrared luminescent material  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Cr}^{3+}$  [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019,40(12):1505-1513. (in Chinese)
- [18] BASORE E T,XIAO W G,LIU X F,*et al.* Broadband near-infrared garnet phosphors with near-unity internal quantum efficiency [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020,8(12):2000296-1-5.
- [19] SINGH V,RAVIKUMAR R V S S N,SIVARAMAIAH G,*et al.* Investigations of the optical and EPR properties of  $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  phosphor [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2015,61:183-188.
- [20] JIA Z W,YUAN C X,LIU Y F,*et al.* Strategies to approach high performance in  $\text{Cr}^{3+}$ -doped phosphors for high-power NIR-LED light sources [J]. *Light:Sci. Appl.*, 2020,9:86-1-9.
- [21] LIU D J,LI G G,DANG P P,*et al.* Simultaneous broadening and enhancement of  $\text{Cr}^{3+}$  photoluminescence in  $\text{LiIn}_2\text{SbO}_6$  by chemical unit cosubstitution: night-vision and near-infrared spectroscopy detection applications [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021,60(26):14644-14649.
- [22] LIU G C,HU T,MOLOKKEEV S M,*et al.* Li/Na substitution and  $\text{Yb}^{3+}$  co-doping enabling tunable near-infrared emission in  $\text{LiIn}_2\text{SbO}_6:\text{Cr}^{3+}$  phosphors for light-emitting diodes [J]. *iScience*, 2021,24(4):102250-1-28.
- [23] ZENG H T,ZHOU T L,WANG L,*et al.* Two-site occupation for exploring ultra-broadband near-infrared phosphor-double-perovskite  $\text{La}_2\text{MgZrO}_6:\text{Cr}^{3+}$  [J]. *Chem. Mater.*, 2019,31(14):5245-5253.
- [24] XU D D,WU X M,ZHANG Q,*et al.* Fluorescence property of novel near-infrared phosphor  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6:\text{Cr}^{3+}$  [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018,731:156-161.
- [25] GAO P X,ZHOU Z Y,DONG P,*et al.* Tuning the luminescence properties of blue and far-red dual emitting  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6:\text{Bi}^{3+},\text{Cr}^{3+}$  phosphor for LED plant lamp [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021,104(12):6444-6454.
- [26] GAO P X,DONG P,ZHOU Z Y,*et al.* Enhanced luminescence and energy transfer performance of double perovskite structure  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6:\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$  phosphor for indoor plant growth LED lighting [J]. *Ceram. Int.*, 2021,47(12):16588-16596.
- [27] BRIK M G,马崇庚,SRIVASTAVA A M,等. 用于固态照明的  $\text{Mn}^{4+}$  离子光谱学 [J]. *发光学报*, 2020,41(9):1011-1029.  
BRIK M G,MA C G,SRIVASTAVA A M,*et al.*  $\text{Mn}^{4+}$  ions for solid state lighting [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(9):1011-1029. (in English)



高培鑫(1997-),男,四川成都人,硕士研究生,2020年于湖南农业大学获得学士学位,主要从事发光材料的研究。

E-mail: 392933267@qq.com



夏茂(1986-),男,河南信阳人,博士,特聘教授,2019年于中南大学获得博士学位,主要从事农用发光材料的制备及应用的研究。

E-mail: xiamao2019@hunau.edu.cn



周智(1982-),男,湖南益阳人,博士,教授,2013年于中南大学获得博士学位,主要从事LED发光材料的制备及其在农业领域应用的研究。

E-mail: zhouzhi@hunau.edu.cn