

文章编号: 1000-7032(2026)04-0569-13

Fe³⁺掺杂近红外发光材料研究进展

柳梦哲¹, 黄 帅^{2*}, 许 政¹, 张永鑫¹, 尚蒙蒙^{1*}

(1. 山东大学 材料科学与工程学院, 山东 济南 250061;

2. 济南大学, 山东 济南 250022)

摘要: Fe³⁺掺杂近红外发光材料具有可调谐的宽带发射、良好的生物相容性与低毒性等优势, 在生物成像和无损检测等领域展现出广阔的应用前景, 近年来受到广泛关注。深入理解其晶体结构与发光性能之间的构效关系, 总结发光性能优化策略, 对开发新型 Fe³⁺掺杂高效发光材料具有重要意义。本文简要回顾了 Fe³⁺掺杂近红外发光材料的研究进展, 结合 Tanabe-Sugano 能级图, 深入探讨了 Fe³⁺在八面体和四面体配位环境中的发光机制; 系统梳理了近五年报道的相关材料, 从发光性能、优化策略及应用领域等角度进行对比分析。最后, 针对当前研究面临的关键问题, 提出该领域未来的发展机遇与挑战, 以期为深入理解发光机理、把握研究现状以及开发高性能 Fe³⁺掺杂近红外发光材料提供有益参考。

关键词: 近红外发光; Fe³⁺掺杂; 晶体结构; 发光性能; 优化策略

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250276

CSTR: 32170.14.CJL.20250276

Research Progress on Fe³⁺ Doped Near-infrared Luminescent Materials

LIU Mengzhe¹, HUANG Shuai^{2*}, XU Zheng¹, ZHANG Yongxin¹, SHANG Mengmeng^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;

2. University of Jinan, Jinan 250022, China)

* Corresponding Authors, E-mail: po_huang@ujn.edu.cn; mmshang@sdu.edu.cn

Abstract: Fe³⁺-doped near-infrared luminescent materials have drawn increasing attention due to their tunable broadband emission, excellent biocompatibility and low toxicity, demonstrating promising applications in bioimaging and nondestructive testing. Understanding the structure-property relationship between crystal structure and luminescence performance, along with optimization strategies, is crucial for developing novel high-efficiency Fe³⁺-doped materials. This review summarizes recent advances in Fe³⁺-doped NIR luminescent materials. Using Tanabe-Sugano diagrams, we analyze the luminescence mechanisms of Fe³⁺ in both octahedral and tetrahedral coordination environments. A systematic comparison of materials reported in the past five years is presented, focusing on their luminescence properties, optimization approaches and application fields. Finally, we discuss current challenges and future prospects to provide valuable insights for understanding emission mechanisms and developing high-performance Fe³⁺-doped NIR luminescent materials.

Keywords: near-infrared luminescence; Fe³⁺ doping; crystal structure; luminescent performance optimization strategy

1 引 言

近红外光(Near-infrared, NIR)具有较高的穿

透性、较低的热效应。有机物某些化学键(如 C—H、O—H 和 N—H)的倍频、差频或合频吸收带恰好处于近红外区^[1-5]。因此,近红外光在从夜视、食

收稿日期: 2025-12-09; 修订日期: 2025-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(12374376); 山东省自然科学基金(ZR2021ZD10, ZR2024ME057); 广东省基础与应用基础研究基金(2024A1515010408)

Supported by National Natural Science Foundation of China (12374376); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2021ZD10, ZR2024ME057); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2024A1515010408)

品分析等传统领域到生物成像、植物生长、虹膜识别等新兴领域均有较为广泛的应用^[6-10]。这些应用要求近红外光源兼具高转换效率和宽发射光谱。传统的近红外光源如卤钨灯,虽然光谱范围可覆盖可见至红外波段,但存在发光效率低、寿命短、工作温度高且体积大、难以集成于电子设备等缺点,限制了其实际应用^[11]。为了解决这种困境,研究者将近红外发光材料与发光二极管(Light-emitting diode, LED)芯片结合,制备成近红外荧光转换型发光二极管(Near-infrared phosphor-converted light-emitting diode, NIR pc-LED),这种近红外光源具有效率高、尺寸小、寿命长、光谱宽带可调谐等优点^[12-13]。

由于商用紫外光和蓝光 LED 芯片已经发展得比较成熟,因而 NIR pc-LED 的性能主要取决于近红外发光材料^[14]。因此,寻找量子产率高、热稳定性好的近红外发光材料成为 NIR pc-LED 研发的关键。目前,近红外发光材料的研究主要集中在稀土离子(Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+})或过渡金属离子(Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+})掺杂的无机基质材料^[15-22]。其中,稀土离子掺杂近红外发光材料大多发射窄带光谱,不能满足宽带 NIR pc-LED 的需求^[23-26]。过渡金属 Cr^{3+} 离子可以在弱八面体晶体场中产生 650~1 200 nm 的可调宽带发射,被认为是实现宽带近红外发光的理想激活剂^[27-28]。但是, Cr^{3+} 容易氧化成 Cr^{6+} 等价态而导致发光效率降低、毒性增加^[29-30]。 Ni^{2+} 掺杂近红外发光材料发射范围通常可覆盖近红外第二窗口(Second near-infrared window, NIR-II)区域,发射波长更长。然而,它也存在发光效率低、热稳定性差等问题^[31]。

相较于上述离子,具有半充满电子结构($3d^5$)的 Fe^{3+} 离子低毒,对环境的污染性小,且是众多生物系统中的重要元素,在生物医学方面具有巨大的应用潜力,被认为是一种理想的激活剂^[32]。 Fe^{3+} 掺杂近红外发光材料的快速发展极大地促进了宽带 NIR pc-LED 的进步。同时,其在生物成像、无损检测中的成功应用也引起了研究者的极大兴趣^[29,33]。然而, Fe^{3+} 掺杂近红外发光材料的研究仍存在一些挑战,例如,发射波长较短、发射效率较低以及热稳定性较差等^[34]。本文概述了 Fe^{3+} 掺杂近红外发光材料的最新研究成果,总结了 Fe^{3+} 掺杂近红外发光材料的发光机理、结构特征和光学性质。

2 Fe^{3+} 的发光机理

Fe^{3+} 离子的电子排布为 $[\text{Ar}]3d^5$, 处于半充满状态。其最外层的 5 个 3d 轨道(d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_z^2) 在自由离子中能量简并,但因位于外层,受晶体场影响显著^[34-35]。因此,基质选择将直接决定 Fe^{3+} 的发光性能。当 Fe^{3+} 处于四面体或八面体配位场中时,配体静电场会使原本简并的 3d 轨道发生能级分裂,形成三重简并的 t_{2g} 轨道(d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz}) 和双重简并的 e_g 轨道($d_{x^2-y^2}$ 、 d_z^2),具体分裂方式如图 1 所示^[35]。轨道能级差随配位环境变化,在四面体场中为 $(4/9)\Delta$,八面体场中为 Δ (其中 $\Delta=10D_q$)。可以由如下公式计算^[36-37]:

$$D_q = \frac{ze^2 r^4}{6R^5}, \quad (1)$$

其中 D_q 是晶体场强, R 是中心阳离子和配体之间的距离, z 是阴离子的化合价, e 是电子电荷, r 是 d 波函数的半径。

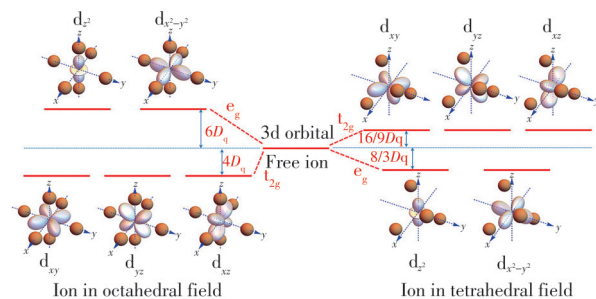


图 1 八面体和四面体对称下 3d 轨道的形状以及 5 个 d 轨道的能级分裂情况^[36]

Fig.1 Under octahedral and tetrahedral symmetries, the shapes of 3d orbitals and the energy level splitting of the five d orbitals^[36]

Fe^{3+} 具有 $3d^5$ 电子构型,存在高自旋和低自旋两种状态。在弱场配体中,电子成对能大于晶体场分裂能,电子按洪特规则分占轨道且自旋平行,形成稳定的半充满高自旋态($6S, L=0$),具有球对称性;在强场配体(如 CN^-)中,晶体场分裂能占主导,电子优先成对填入低能轨道,形成低自旋态^[38]。由于 Fe^{3+} 的大多配体场强较弱,故其配合物多为高自旋态。由于高自旋态基态为 $6S(L=0)$,其在任何对称性配体场(八面体、四面体等)中均不发生能级分裂,始终表现为 A_1 或 A_{1g} 态,因此基态能级为一条不随场强变化的水平直线^[35]。其主要低能激发态源于相同的自由离子谱项(如 4G 、 4P),在八面体和四面体场中以相似模式分裂为 T_1 、 T_2 、 A_1 、 E 等能级。由于基态为六重态,激发态

为四重态,因此其 d-d 跃迁属自旋禁阻跃迁。基于上述晶体场理论分析,具有 3d⁵ 结构的 Fe³⁺ 在四面体与八面体场中具有类似的 Tanabe-Sugano 能级图,本文以八面体场中 Fe³⁺ 的能级图为例进行讨论。

在图 2 所示的八面体配体场 Fe³⁺ 的 Tanabe-Sugano 能级图中,3d⁵ 电子组态共存在 16 个 Russell-Saunders 谱项,包括 2 个六重态(⁶S、⁶D)、7 个四重态(⁴S、⁴P、⁴D、⁴F、⁴G、⁴H、⁴I)和 7 个二重态(²S、²P、²D、²F、²G、²H、²I)^[34]。图中仅保留了基态、能量较低且可到达的激发态及部分重要的自旋允许激发态,省略了能量过高、跃迁概率极低或重复的自由离子谱项。当 Fe³⁺ 处于 D_q/B>0 的配体场中时,自由离子谱项将发生能级分裂并转变为配体场谱项,过程中自旋多重度保持不变。具体而言,基态 ⁶S 转变为 ⁶A₁,激发态 ⁴G 分裂为 ⁴A₁、⁴E、⁴T₂ 和 ⁴T₁,⁴P 转变为 ⁴T₁,⁴D 分裂为 ⁴E 和 ⁴T₂,⁴F 则转变为 ⁴A₂。

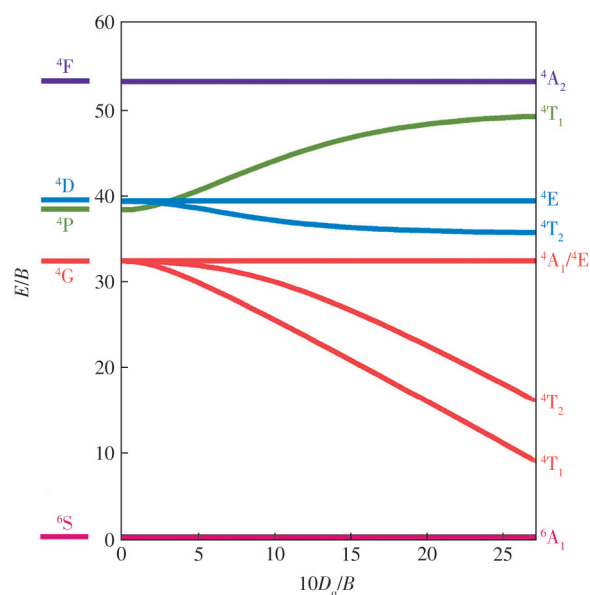


图 2 八面体场中 3d⁵ 电子构型的 T-S 能级图^[35]

Fig.2 T-S energy-level diagram of the 3d⁵ electronic configuration in the octahedral field^[35]

分析 T-S 能级图可知,⁶A₁、⁴A₁/⁴E、⁴E 和 ⁴A₂ 能级均为水平线,表明其能量不随晶体场强度改变,且四者具有相同的电子组态^[35]。根据弗兰克-康登原理,电子跃迁的谱线宽度主要由电子-声子耦合决定。若上下能级均对晶体场强度不敏感——例如从基态 ⁶A₁ 向上述能级跃迁时,电子-声子耦合作用被抑制,因此会产生尖锐的谱峰。相比之下,⁴T₂ 和 ⁴T₁ 能级随晶体场增强而下降,说明它们与基态 ⁶A₁ 的电子组态不同。一般而言,不同电子

组态之间的跃迁会产生较宽的谱带,且组态差异越大,谱带越宽。因此,⁶A₁→⁴T₂(⁴D) 跃迁产生的谱带比 ⁶A₁→⁴E(⁴D) 更宽,但比 ⁶A₁→⁴T₂(⁴G) 窄^[34,39]。

然而,无论 Fe³⁺ 是从基态激发至激发态,还是从激发态辐射跃迁返回基态,由于基态为六重态 (S=5/2),激发态为四重态 (S=3/2),自旋改变量 ΔS=1(≠0),属于“自旋禁阻跃迁”。这导致辐射跃迁速率常数 k_r 极小,非辐射跃迁(以热形式耗散能量)占据主导,从而使发光量子产率极低,表现为较低的发光效率和较长的发光寿命(毫秒量级)。此外,根据拉波特规则(又称宇称选择定则),在具有对称中心的分子或离子中,仅允许不同宇称状态间的电子跃迁。因此,处于八面体配体场中的 Fe³⁺,其 d-d 跃迁受到严格限制,实现其中长波段的高效发光仍面临较大挑战^[34]。

3 Fe³⁺ 掺杂近红外发光材料的基质类型

基于前文对其发光机理的阐述,Fe³⁺ 的发光性能强烈依赖于其局域配体场环境。通过合理选择基质材料、调控配位结构及占据位点,可有效调节 Fe³⁺ 的发射波长和发光效率等关键光学参数。本文系统梳理了近五年来关于 Fe³⁺ 激活近红外发光材料的研究进展,按照基质结构类型将其分为四大类,并详细评述了各类材料的发光性能与研究现状。

3.1 尖晶石结构

尖晶石结构是一种常见的复合氧化物晶体结构,其通式可以表示为 AB₂O₄, Z=8,空间群为 Fd $\bar{3}m$,属于立方晶系^[40-42]。尖晶石结构以 O²⁻ 离子构筑的立方密堆积骨架为基础,又分为正尖晶石和反尖晶石两种。在正尖晶石中,A²⁺ 占据四面体空隙,B³⁺ 占据八面体空隙;而在更常见的反尖晶石中,所有 A²⁺ 与半数的 B³⁺ 共同占据八面体空隙,剩余半数的 B³⁺ 则填入四面体空隙^[43]。掺杂的 Fe³⁺ 离子能够占据其中的四面体或八面体位点,从而实现近红外发光。

Zhou 等合成了 Mg_{1-y}Al_{2+y}O₄:Fe³⁺ 近红外发光材料,其结构如图 3(a) 所示^[44]。他们通过 Mg²⁺/Al³⁺ 阳离子取代调控 Fe³⁺ 的局域晶体环境和占位,实现发射波长可调谐与优异的热稳定性。在图 3(b) 展示的光致发光(Photoluminescence, PL) 光谱中,位于 730 nm 的宽发射带可以分解为两个高斯

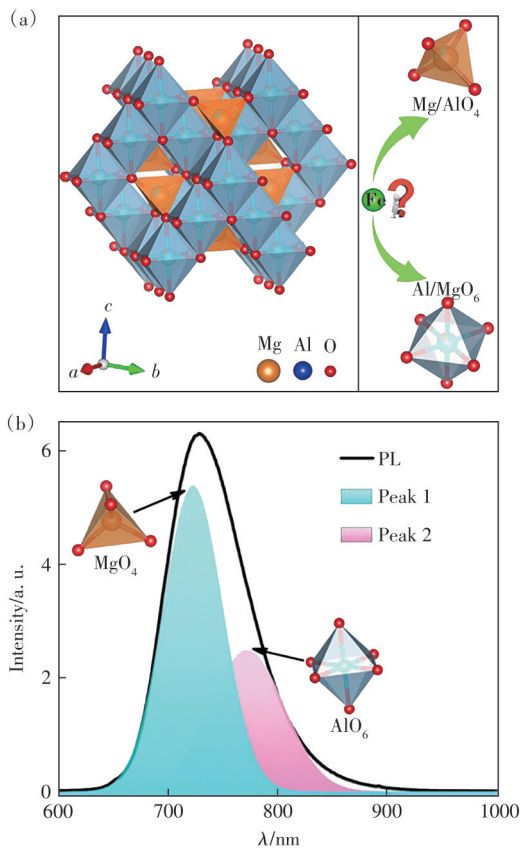


图 3 (a) MgAl_2O_4 的晶体结构及阳离子位点的配位几何形状; (b) $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 的 PL 光谱及高斯拟合曲线^[44]

Fig.3 (a) Crystal structure of MgAl_2O_4 and coordination geometry of the cationic sites. (b) PL spectrum and Gaussian fitting curves of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ ^[44]

峰, 分别位于 720 nm 和 773 nm 处。四面体配位的 Fe^{3+} 离子通常在 650~750 nm 范围内发射, 而八面体配位的则被认为具有更长的发射波长。因此, 推测这两个高斯峰分别对应于 $[\text{MgO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中 Fe^{3+} 的 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 跃迁。 Al^{3+}

取代 Mg^{2+} 导致晶格收缩, 晶体场强度增强, 结构对称性降低, 利于打破自旋禁阻跃迁, 致使发射峰红移至 770 nm, 强度显著增强, 如补充文件图 S1。除 AB_2O_4 通式的化合物外, Cheng 等报道的 $\text{NaAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 也属于尖晶石结构^[45], 其中, Fe^{3+} 成功取代 Al^{3+} , 产生发射峰值位于 754 nm 的近红外光。

3.2 石榴石结构

石榴石结构是一类通式为 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ 的复杂晶体结构, 属于空间群为 $Ia\bar{3}d$ 的立方晶系。其晶格框架由孤立的 $[\text{CO}_4]^{4-}$ 四面体与 $[\text{BO}_6]^{9-}$ 八面体通过共用顶角氧原子相互连接构成。在该三维网格中, 三种阳离子分别占据独特的位点: A 位阳离子 (如 Y^{3+} , Lu^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+} , Ca^{2+}) 占据十二面体位点; B 位阳离子 (如 Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , Hf^{4+} , Zr^{4+}) 占据八面体位点; C 位阳离子 (如 Al^{3+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+}) 占据四面体位点^[36,46-48]。因此, 石榴石型结构的复杂阳离子排列和多种阳离子替代有助于调节 Fe^{3+} 离子发光性能。在掺杂时, Fe^{3+} 可能会占据其中四面体或八面体位点以实现近红外发光。

Wang 等报道了一种具有高效余辉发光的 Fe^{3+} 掺杂宽带近红外石榴石发光材料 $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ ^[49], 其晶体结构如图 4(a) 所示。该基质中, Fe^{3+} 优先占据八面体 Ga^{3+} 位点, 形成低对称性发光中心, 在 298 nm 紫外光激发下, 发射 650~1 000 nm 的宽带近红外光, 峰值位于 754 nm, 半峰宽 (Full width at half maximum, FWHM) 为 89 nm, 如图 4(b) 中光致发光激发 (Photoluminescence excitation, PLE) 光谱和 PL 光谱所示。使用 Tanabe-Sugano 理论计算晶体场强参数为 $D_q/B=1.41$, 表明 Fe^{3+} 处于中等晶体场强度的环境中; 其共价性参数 $\beta=1.03$, 表明 Fe—O

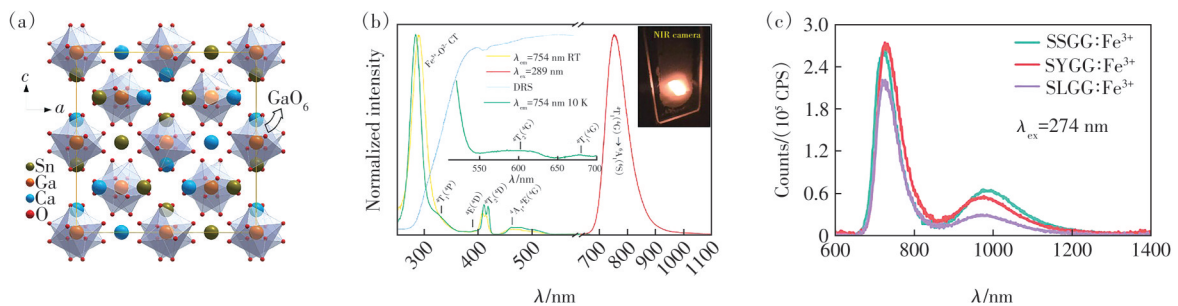


图 4 (a) $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ 和 $[\text{GaO}_6]$ 八面体配位几何结构的晶体结构示意图; (b) $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Sn}_3\text{O}_{12}:0.02\text{Fe}^{3+}$ 荧光粉的 PLE (在室温及 10 K 条件下) 和 PL (室温下) 光谱, 图中插图 PLE 光谱的放大图^[49]; (c) 在 274 nm 的激发光下, 掺入 0.5% Fe^{3+} 的 $\text{Sr}_3(\text{Sc}/\text{Lu}/\text{Y})_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的室温 PL 光谱^[50]

Fig.4 (a) Schematic diagram of the crystal structures of $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ and $[\text{GaO}_6]$ octahedral coordination geometry. (b) PLE (at room-temperature and 10 K) and PL (room-temperature) spectra of $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Sn}_3\text{O}_{12}:0.02\text{Fe}^{3+}$ phosphor, inset showing an enlarged figure of PLE spectrum^[49]. (c) Room-temperature PL spectra of $\text{Sr}_3(\text{Sc}/\text{Lu}/\text{Y})_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ doped with 0.5% Fe^{3+} upon excitation at 274 nm^[50]

键具有较强共价性,有利于打破禁阻跃迁。此外, Wang等通过第一性原理计算预测并实验验证了在Sr₃(Sc/Lu/Y)₂Ge₃O₁₂系列石榴石中,Fe³⁺可同时占据四面体和八面体位点,实现双波段发光,如图4(c)所示^[50]。

3.3 钙钛矿结构

钙钛矿结构是一类通式为ABO₃的重要复合氧化物晶体结构,理想钙钛矿属于空间群为Pm $\bar{3}$ m的立方晶系。其基本框架由B位阳离子(通常是较小的过渡金属离子,如Te⁴⁺、Nb⁵⁺)与氧离子共同构成的[BO₆]八面体以共顶角形式连接形成的三维网络组成;而A位阳离子(通常为较大

的碱土金属或稀土离子,如Ca²⁺、Sr²⁺、La³⁺)则填充在该八面体网络所形成的十二配位立方体空隙中^[51]。通过阳离子置换,将出现B位由两种化学性质不同的阳离子以长程有序的方式交替占据的双钙钛矿A₂BB'O₆结构^[52-54]。Fe³⁺掺杂的钙钛矿型近红外发光材料(发射波长900~1 000 nm,FWHM=110~150 nm)相较于尖晶石结构(700~800 nm,FWHM=60~130 nm),具有更长的发射波长和更宽的半峰宽,在长波近红外区域具有竞争优势^[55]。如Liu等报道的Sr₂InSbO₆:Fe³⁺^[56],其结构如图5(a)所示,Fe³⁺主要占据八面体的[InO₆]位点。通过Ca²⁺取代Sr²⁺使发射峰从885 nm红移至935 nm,

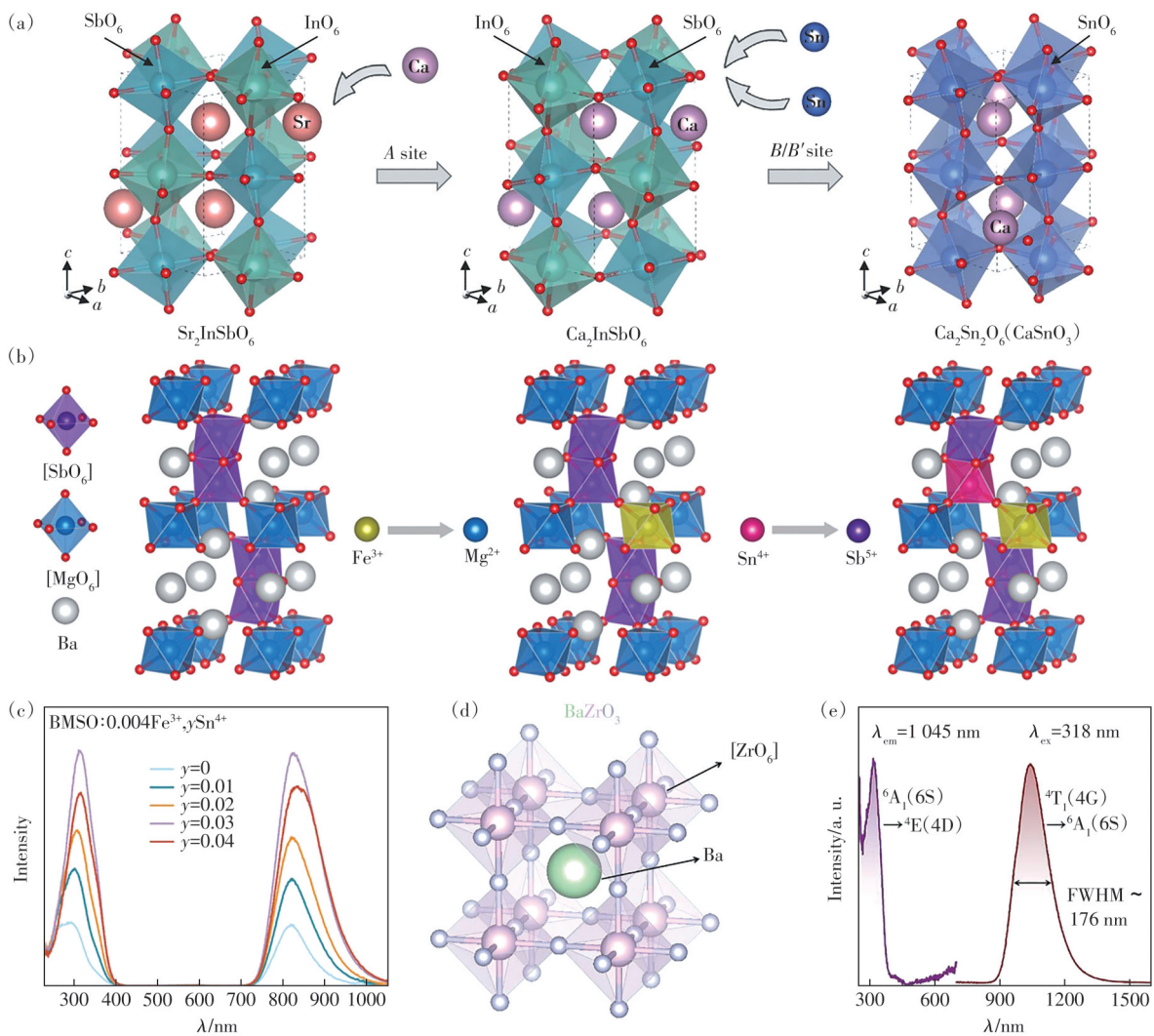


图5 (a)通过阳离子置换从Sr₂InSbO₆到Ca₂InSbO₆再到Ca₂Sn₂O₆的成分转变示意图^[56]; (b)Ba₃MgSb₂O₉、Ba₃MgSb₂O₉:Fe³⁺和Ba₃MgSb₂O₉:Fe³⁺,Sn⁴⁺的晶体结构; (c)Ba₃MgSb₂O₉:0.004Fe³⁺,γSn⁴⁺(γ=0.00,0.01,0.02,0.03,0.04)的激发光谱和发射光谱^[12]; (d)BaZrO₃晶格的晶体结构图; (e)BaZrO₃-0.1Fe荧光粉的光致发光激发和发射光谱^[57]

Fig.5 (a) Schematic illustration of the composition transformation from Sr₂InSbO₆ to Ca₂InSbO₆ and to Ca₂Sn₂O₆ via cation substitution^[56]. (b) Crystal structure of Ba₃MgSb₂O₉, Ba₃MgSb₂O₉:Fe³⁺ and Ba₃MgSb₂O₉:Fe³⁺,Sn⁴⁺. (c) PLE and PL spectra of Ba₃MgSb₂O₉:0.004Fe³⁺,γSn⁴⁺(γ=0.00,0.01,0.02,0.03,0.04)^[12]. (d) Crystal structure diagram of BaZrO₃ lattice. (e) Photoluminescence excitation and emission spectra of the BaZrO₃-0.1Fe phosphor^[57]

FWHM 从 108 nm 增至 126 nm, 发光强度提升 2 倍以上; 进一步通过 $[\text{Sn}^{4+}-\text{Sn}^{4+}]$ 共取代 $[\text{In}^{3+}-\text{Sb}^{5+}]$, 发射峰红移至 1 005 nm, FWHM 达 146 nm, 如图 S2(a)~(b) 所示。发射峰红移源于晶格收缩导致的晶体场增强, 其最优样品 $\text{Ca}_2\text{InSbO}_6:\text{Fe}^{3+}$ 的外量子效率 (External quantum efficiency, EQE) 高达 68%, 内量子效率 (Internal quantum efficiency, IQE) 为 87%, 优于多数 Cr^{3+} 体系。近期, 我们课题组报道了高效近红外发射的 $\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9:\text{Fe}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ ^[12], 该基质为六方钙钛矿结构, 如图 5(b) 所示。其中, Fe^{3+} 占据 Mg^{2+} 位点, 引入异价的 Sn^{4+} 不仅补偿了 Fe^{3+} 取代 Mg^{2+} 产生的间隙氧缺陷, 而且诱发晶格畸变, 降低 $[\text{FeO}_6]$ 八面体对称性, 缓解宇称禁阻, 增强辐射跃迁, 成功地在维持优异热稳定性 (70.0% @ 423 K) 的同时, 实现了 IQE 从 13.83% 到 85.23% 的极大提升, 如图 5(c) 所示。

目前报道的 Fe^{3+} 掺杂近红外发光材料的发射主要集中在近红外第一窗口 (First near-infrared window, NIR-I) 区域。Zhang 等报道了具有 NIR-II 区宽带发射的 Fe^{3+} 掺杂 BaZrO_3 ^[57], 其结构如图 5(d) 所示, 其中 Fe^{3+} 取代六配位 Zr^{4+} 位点, 形成 $[\text{FeO}_6]$ 八面体发光中心, 并引起晶格收缩。图 5(e) 中的 PL 光谱显示, 在 318 nm 紫外光激发下, 材料发射 1 045 nm 的宽带近红外光, FWHM=176 nm。并且计算得出晶体场强度参数 $D_q/B=1.759$, 表明 Fe^{3+} 处于强晶体场环境, 这是巨大的斯托克斯位移和长波长发射的原因。

3.4 其他结构

除了上述三种典型结构的基质外, 近年来也有其他结构类型的基质掺杂 Fe^{3+} 的近红外发光材料被陆续报道。例如, Zhou 等报道的 $\text{LiGaO}_2:\text{Fe}^{3+}$ ^[33], 属于空间群为 $Pna2_1$ 的正交晶系, 具有类似纤锌矿的结构, Fe^{3+} 成功取代四面体配位的 Ga^{3+} 。其发射峰位于 748 nm, 对应 Fe^{3+} 的 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 跃迁。Ni 等报道的 $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{RbAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Fe}^{3+}$ ^[58] 均属于 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构, 空间群为 $P6_3/mmc$ 。通过比较 Fe^{3+} 与 K^+/Rb^+ 以及 Al^{3+} 的半径, 并用玻尔兹曼分布估算, 发现 Fe^{3+} 优先占据 Al^{3+} 四面体位点。有趣的是, 虽然两者的结构相似, 光谱性能也相差不大, 但热稳定性却表现出不同的规律。 $\text{RbAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Fe}^{3+}$ 表现出优异的抗热猝灭性能, 在 150 °C 时仍保持 95% 的室温发光强度; 而 $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Fe}^{3+}$ 的发光强度随温度升高明显下降, 适用于荧光温度计, 在高温区灵敏度可达 1%/°C。

4 发光性能分析

表 S1 总结了已报道的 Fe^{3+} 掺杂近红外发光材料的关键性能参数, 包括激发波长、发射波长、半峰宽、内量子效率、外量子效率以及热稳定性等。对比这些参数可以看出, 目前大多数 Fe^{3+} 掺杂近红外发光材料的激发波长较短 (小于 350 nm), 位于紫外区域, 仅有少数材料的激发波长处于蓝光区域 (约 400~500 nm)。这一特点导致该类材料与商用蓝光芯片的匹配性较差, 因而在实际应用中面临成本较高的问题。 Fe^{3+} 的激发主要来源于允许的 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 电荷迁移带 (Charge transfer band, CTB), 在紫外区形成强而宽的吸收带。此外, 也有部分激发来自于 Fe^{3+} 的 d-d 跃迁。但由于自旋禁阻效应, 这类跃迁的吸收通常较弱。例如, ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ 跃迁的能量强烈依赖于晶体场强度, 根据 Tanabe-Sugano 能级图分析, 其对应的激发波长范围大致在紫外至蓝光区域 (约 300~480 nm); 而如 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$ 、 ${}^4\text{E}({}^4\text{G})$ 等跃迁, 则在可见光区域 (约 400~550 nm) 产生若干精细吸收峰。 Fe^{3+} 离子的发射通常表现为宽带发射, 其 FWHM 可达 100 nm 以上, 甚至超过 150 nm。一方面是由于 ${}^4\text{T}_1$ 和 ${}^6\text{A}_1$ 能级的激发态构型差异, 即 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ 能级是轨道简并的, 与晶格振动有强烈的耦合作用; 另一方面, 强的电子-声子耦合作用导致发射谱带呈现为一个宽阔的高斯分布形状。较宽的光谱发射特征使 Fe^{3+} 掺杂的近红外发光材料的应用领域扩展至光谱分析、夜视照明等领域。

发光效率较低是目前 Fe^{3+} 掺杂近红外发光材料面临的主要挑战。 Fe^{3+} 的 d-d 跃迁本质上是自旋禁阻跃迁, 导致其本征辐射跃迁速率慢, 激发态寿命长, 从而极易受到非辐射跃迁 (如声子耦合、缺陷猝灭) 的影响, 使得实现高 IQE 非常困难。目前所报道的大多数 Fe^{3+} 掺杂近红外发光材料的 IQE 低于主流的稀土离子 (如 Yb^{3+} 、 Er^{3+}) 或 Cr^{3+} 掺杂的材料^[59]。这主要是由于以下三个方面的因素导致的。首先, 非辐射跃迁耗散较多, ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ 能级与基态之间的能隙较小, 容易通过多声子弛豫过程将能量传递给晶格, 以热能形式耗散^[60]; 其次, 处于激发态的 Fe^{3+} 还可能进一步吸收光子, 发生光电离过程。该过程与发光过程竞争激发态粒子数, 不仅消耗激发态能量, 还可能导致发光猝灭, 显著降低体系的发光效率。此外, Fe^{3+} 离子之

间的交叉弛豫会导致发光效率随掺杂浓度升高而下降。

热稳定性是制约 Fe³⁺掺杂近红外发光材料在高功率器件中应用的另一关键因素,由于 NIR pc-LED 等光电器件在工作时常处于较高温度环境,较差的热稳定性将会极大地影响其性能。Fe³⁺掺杂近红外发光材料通常表现出较差的热稳定性,只有极少数经过改性后具有抗热猝灭性,例如 Gong 等报道的 BaZnAl₁₀O₁₇:Fe³⁺体系^[61]。较差的热稳定性限制了其在需要高功率密度驱动的 LED 或激光器中的应用,如何在保持其优异光谱性能的同时提升其热稳定性也成为未来需要关注的问题。

5 性能优化策略

5.1 晶体场工程

Fe³⁺的发光主要源于 d-d 跃迁,其本质上是宇称禁阻的,而晶体场环境可以通过影响能隙、改变跃迁禁阻性来调整发光强度。晶体场工程是目前最核心的优化策略之一。一方面,可以通过引入其他某种阳离子来替代基质中的阳离子,引起晶格畸变,从而调整晶体场强度、对称性等要素,实现对发光性能的调整^[62];另一方面,也可以通过阴/阳离子共取代的方法完成晶体场工程^[56,63]。

Ding 等在 Ca₃TeO₆:Fe³⁺中引入 Na⁺和 Zn²⁺(取代 Ca²⁺位点)^[60],扭曲[FeO₆]八面体,降低其对称性,有利于打破 Fe³⁺的 d-d 跃迁禁戒,分别使发光强度提升了 40.5% 和 45.3%,如图 S3 所示。此外,前文所述的 Zhou 等通过引入 Al³⁺部分取代 Mg²⁺,合成了 Mg_{0.87}Al_{2.13}O₄:Fe³⁺材料^[44],也应用了这一原理。

Fe³⁺的发射波长主要取决于晶体场强度。晶体场强度减弱会导致激发态能量升高,发射光子能量增大,从而发生蓝移;反之,晶体场增强则会引起红移。我们课题组以 Sr₂ScSbO₆为基质,通过 Ca²⁺和 Ba²⁺分别取代 Sr²⁺,在 300 nm 激发下调控发射波长:Ca²⁺取代使发射峰从 900 nm 红移至 950 nm,而 Ba²⁺取代则使其蓝移至 840 nm,实现了总范围达 110 nm 的可调谐发射^[64],如图 S4 所示。

5.2 缺陷调控

在 Fe³⁺掺杂近红外发光材料中,氧空位是一种常见且关键的结构缺陷,其对发光性能具有双重影响。一方面,过量氧空位会捕获激发能并通过非辐射跃迁耗散能量,显著降低发光效率;同时,高浓度空位可能导致晶格畸变和机械强度下

降,进而影响材料的热稳定性^[65]。另一方面,适量氧空位可引起晶格畸变、降低对称性,从而打破 Fe³⁺的禁阻跃迁,有助于提升发光性能^[12,66]。实验中常通过还原气氛烧结或高能粒子辐照引入氧空位,也可以通过掺杂等手段促进或抑制其生成。因此,关键挑战在于精确调控氧空位浓度,以稳定并获得高浓度 Fe³⁺发光中心,同时最大限度地避免浓度猝灭和自吸收效应。

在抑制氧空位负面影响方面,Zhou 等在 Mg-Ga₂O₄:Fe³⁺体系中发现^[65],引入 Li⁺可显著降低氧空位比例,如图 S5(a)~(b)所示。Li⁺作为电荷补偿剂,可平衡氧空位带来的正电荷,减少缺陷形成驱动力,从而抑制非辐射复合,促进辐射跃迁,提高量子效率。

相反,在某些情况下富集氧空位也有助于提升发光性能。例如,在 SrGa₁₂O₁₉:Fe³⁺体系中^[66],经氢气还原退火处理制备的 V₀-SrGa₁₂O₁₉:Fe³⁺样品显示出更强的热释光信号和更高的陷阱浓度,如图 S6(a)。X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析表明其氧空位浓度显著增加(图 S6(b)~(c))。由于氧空位捕获电子并在热激发下缓慢释放,该样品表现出更长的余辉衰减时间和持续近红外发光。

5.3 能量传递优化

通过引入 Cr³⁺、Yb³⁺、Ce³⁺、Bi³⁺等离子作为“敏化剂”,可有效增强 Fe³⁺的发光强度。如前文所述,Fe³⁺的 d-d 跃迁属于宇称禁阻跃迁,吸收多位于紫外或蓝光区,吸收截面小,能量利用效率较低,故选择吸收截面大且具有自旋允许的强跃迁的敏化剂离子可以优化 Fe³⁺的发光性能^[67]。发生能量传递需满足两个条件:一是光谱重叠,即敏化剂的发射谱与 Fe³⁺的吸收谱需良好匹配^[68-69];二是距离合适,二者在晶格中需处于邻近或次邻近位置,以通过电多极相互作用(如偶极-偶极作用)或交换作用实现有效能量转移^[39]。

例如,Piotrowski 等在 CaAl₄O₇:Fe³⁺体系中引入敏化剂 Bi³⁺^[68],如图 S7 所示,Bi³⁺的¹S₀→³P₁吸收带(约 380 nm)与 Fe³⁺的激发光谱重叠,证实存在 Bi³⁺→Fe³⁺的能量转移。与单掺 Fe³⁺样品相比,共掺样品中 Fe³⁺发光强度提升超过 30 倍。同时,共掺样品的 T₅₀(发光强度降至一半的温度)从 323 K 提高至 393 K,说明 Bi³⁺→Fe³⁺能量转移延缓了 Fe³⁺的热猝灭过程,提高了材料的热稳定性。

6 Fe³⁺掺杂发光材料的应用

6.1 无损检测

近红外光谱技术能通过分析物质对近红外光的吸收,实现快速、无损的成分分析。Fe³⁺掺杂的近红外发光材料发出宽带近红外光,该波段光能有效匹配C—H、O—H、N—H等化学键的倍频与合频吸收,从而用于测定水分、脂肪、蛋白质等含量。用于检测部件的合格性时,如果部件内部存在裂纹、空洞或脱层,该处的发光特性(如强度、分布)会发生改变。通过高灵敏近红外相机探测这

些变化,即可实现对内部缺陷的可视化定位,也可用于观察非透明瓶体内部液体装入量、检测粉末填充均匀性等。

Su等报道的CaLaMgSbO₆:Fe³⁺体系中^[55],通过使用GaInN近红外监测器对穿过比色皿的近红外光的透射光谱进行记录发现,相比穿过空比色皿,穿过装有水和乙醇的比色皿后,近红外光的透射光谱强度均表现出衰减特性,但吸收系数的变化不同,检测结果如图6(a)~(b)所示。利用不同液体的吸光度不同,具有不同的吸收特征,可以实现对不同物质的检测。

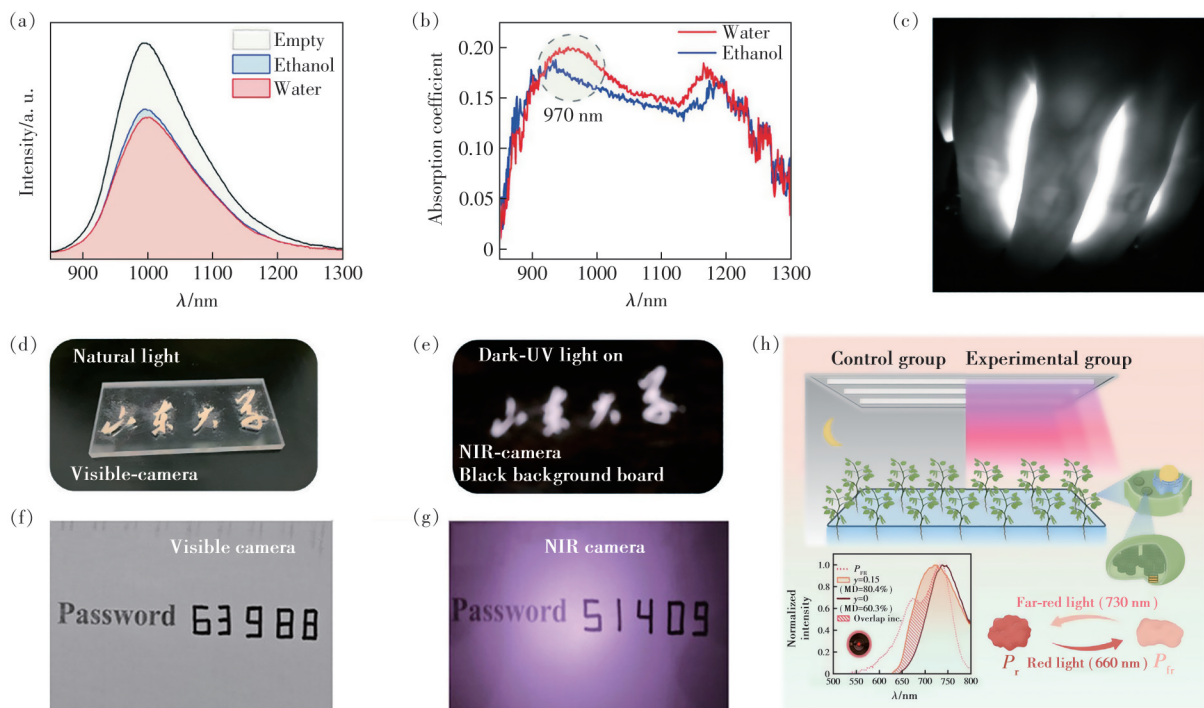


图6 (a)酒精和水的近红外透射光谱;(b)酒精和水的吸收光谱^[55];(c)人体手部血管的生物成像^[70];(d)在自然光下使用可见光相机拍摄的照片;(e)在黑暗中使用近红外相机在黑色背景板上,在紫外线激发光下拍摄的图像^[64];(f)在自然光照射下记录的一系列数字“63988”的图像;(g)在NIR pc-LED光下的图像^[71];(h)NIR pc-LED器件的光谱以及栽培环境中夜间补充照明机制^[63]

Fig.6 (a)The NIR transmission spectra of alcohol and water. (b)The absorption spectra of alcohol and water^[55]. (c)Bio-imaging of blood vessels in the human hand^[70]. (d)Photos taken using a visible light camera in natural light. (e)An image taken in the dark using a near infrared camera on a black background plate under ultraviolet excited light^[64]. (f)Images of a series of numbers “63988” are recorded under the radiation of natural light. (g)As-prepared NIR pc-LED light^[71]. (h)The PL spectra of NIR pc-LEDs devices and the mechanism of night-time supplementary lighting in cultivation environments^[63]

6.2 生物成像

Fe³⁺掺杂近红外发光材料的发射波长约为700~900 nm,恰好与“生物窗口”相对应。这一窗口的存在使得入射光能够更深入地穿透组织,从而实现高分辨率的生物成像^[72]。同时,与可见光相比,近红外光的光子能量较低,对细胞和组织的伤害小,符合生物成像的安全性要求。Zhu等将Cs₂NaLuCl₆:

Fe³⁺发光材料与395 nm的LED芯片结合制成近红外光源^[70],图6(c)展示了该光源在生物成像中的应用,在该光源的照射下,人手静脉血管清晰可见。

6.3 夜视与照明

夜间,用近红外光源照射目标,其发出的近红外光人眼不可见,但可以被标准的夜视仪等设备清晰捕捉,用于安防监控、军事夜视,从而实现隐

蔽的监视或照明。此外,某些 Fe³⁺掺杂近红外发光材料可以发射出波长更长的 NIR- II 区光,如前文所述的 Ca₂ScSbO₆: Fe³⁺[64],发射峰位于 952 nm,该波段比传统夜视仪探测的 NIR- I 区光受大气和烟雾散射更小,能提供更清晰、更远的夜视成像效果。如图 6(d)所示,研究人员将标志绘制在透明亚克力板上,并将上述近红外发光材料填充到亚克力板的凹槽中,日光下,通过可见光相机可以拍摄到清晰的图案。在 302 nm 的紫外激发下,图案可以发出强烈的近红外光,并被近红外相机捕获,如图 6(e)所示。

6.4 光学防伪与信息加密

利用 Fe³⁺掺杂近红外发光材料独特的近红外发光指纹(如特定的激发波长、发射波长和荧光寿命)实现信息隐藏——将这种材料掺入油墨中,并在证件、商标或文件上印制特殊图案。在自然光下,这些图案不可见或呈现为普通颜色。只有当使用特定波长的激发光(如紫外激光笔)照射时,图案才会显示出预设的近红外发光图像,该图像需要用近红外相机才能看到,大大增加了伪造的难度,实现了高级别的防伪和加密。如图 6(f)~(g)所示[71],研究人员使用碳素笔和黑色水彩笔,在纸上写下一系列数字。在自然光下,可以看到“63988”的数字模式;但当纸张在所制造的 NIR-ipc LED 照射下时,会出现“51409”的加密信息。

6.5 植物照明与农业

Fe³⁺掺杂近红外发光材料的发射波谱与植物体内多种色素的吸收光谱有着较好的重合,基于植物光生物学,特别是光形态建成过程,其在植物照明与农业领域显示出巨大潜力。植物体内存在一种称为光敏色素的蛋白质,它有两种可相互转换的形式:吸收红光的 P_r型和吸收远红光的 P_{fr}型。P_r/P_{fr}的比例调控着植物的开花、种子萌发、茎节伸长等。利用 Fe³⁺掺杂近红外发光材料制备的人工光源,可以精确调节红光与远红光的比例,控制光敏色素的平衡,从而抑制或促进某些生理过程,例如控制株高、促进开花、提高产量等,实现精准的“光肥”管理,其作用原理如图 6(h)所示[63,73]。Zhang 等将 Mg-Ga₂O₄: Fe³⁺, Yb³⁺发光材料应用于薄荷种植实验中[73],结果显示,补充 NIR 光照的实验组在株高、叶片数量和鲜重上均显著优于对照组。与仅接受自然光照的对照组薄荷(植物平均长度 8.2 cm,鲜重 0.036 g)相比,接受额外近红外光照射的实验组薄

荷茎和根更长,叶片更多更大,植物的平均长度和鲜重分别为 18.1 cm 和 0.353 g。

6.6 光学温度传感器

Fe³⁺发射强度对温度的异常敏感性使得高灵敏度发光温度计的开发成为可能[74]。当温度变化时,Fe³⁺离子在晶格中的热振动会改变,导致其发光强度(热猝灭效应)或寿命发生规律性的、可重复的变化。通过校准发光信号与温度的关系,只需在远处用激发光照射材料并探测其发光信号,即可反推出材料所在位置的精确温度[58,74-75]。这种方法特别适用于微观尺度(如生物细胞内)、运动物体或强电磁场等恶劣环境下的温度测量。Kniec 等所报道的 CaAl₂O₄: Fe³⁺, Tb³⁺体系[74],在生物温度范围内的 dT 值最低,为 0.26 °C,且具有高灵敏度值, S_{Rmax}=2.58%/°C,在生理温度下以及低温度测量不确定性方面表现出色。基于 CaAl₂O₄: Fe³⁺, Tb³⁺的发光温度计在温度监测方面表现出卓越性能。

总之, Fe³⁺掺杂近红外发光材料凭借其低毒、宽带发射和生物相容性较好等优势,应用领域正从传统的光谱分析、夜视照明,向现代的生物医学成像、光热治疗、智能传感等方向扩展。随着材料性能(如发光效率、热稳定性)的进一步提升,其应用潜力还将不断被发掘。

7 总结与展望

Fe³⁺掺杂近红外发光材料具有光谱易调谐、发射谱带宽、生物相容性较好及环境污染小等优势,日益受到研究者关注。本文从发光性能、基质类型、优化策略及应用领域等方面,对近五年相关研究进行了总结。尽管已有众多性能优异的材料被开发,但发光效率较低、发射波长较短、热稳定性较差等问题仍制约着该类材料的实际应用,未来研究仍面临以下机遇与挑战:(1)激发波长较短:目前报道的 Fe³⁺掺杂近红外发光材料多依赖紫外光(100~400 nm)激发, O²⁻→Fe³⁺跃迁所需能量较高,相较于少数可被蓝光激发的改性材料,存在成本高、应用受限的问题。未来可通过共掺其他离子作为“敏化剂”,或选用硫化物等窄带隙基质,探索更多能被商用蓝光 LED 激发的材料,以降低生产成本、提升经济效益。(2)发光效率较低: Fe³⁺掺杂发光材料因 Fe³⁺离子的 d-d 跃迁属宇称禁阻而效率偏低。现有研究主要通过离子掺杂与组分替换调控 Fe³⁺离子局域配位环境以打破禁阻跃迁,虽在部分体系中有效,但手段仍较单一。

未来可借助原子层沉积、分子束外延等先进手段,实现对 Fe^{3+} 局域配位环境(键长、键角、对称性)的原子级精准调控,构建刚性且对称性低的晶格,抑制晶格振动引起的非辐射弛豫。此外,可开展声子工程,系统筛选低声子截止能量的新型基质,如卤化物钙钛矿、稀土卤化物等低维材料,从根本上降低多声子弛豫概率;或优化能量传递过程,深入研究“敏化剂- Fe^{3+} ”能量转移机制,设计高效共掺杂体系(如稀土离子、其他过渡金属离子、 Bi^{3+} 等),利用敏化剂拓宽激发谱带、提升能量捕获与定向传递效率。(3)拓展新兴与前沿应用领域:结合

其生物相容性较好、发射带宽等优势,开拓独特应用场景。例如,在生物医学领域,利用 Fe^{3+} 发光寿命或强度对温度、pH、活性氧等生物分子的敏感性,开发用于活体生理参数实时监测的微型传感器;在光电与通信领域,可尝试制备 Fe^{3+} 掺杂的薄膜波导或微纳激光器,作为集成光子芯片中的宽带近红外光源。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250276>

参 考 文 献:

- [1] CUI J, LI P L, CAO L W, *et al.* Achievement of broadband near-infrared phosphor $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ via energy transfer for food analysis [J]. *J. Lumin.*, 2021, 237: 118170.
- [2] GUELPA A, MARINI F, DU PLESSIS A, *et al.* Verification of authenticity and fraud detection in South African honey using NIR spectroscopy [J]. *Food Control*, 2017, 73: 1388-1396.
- [3] SAHA U, JACKSON D. Analysis of moisture, oil, and fatty acid composition of olives by near-infrared spectroscopy: development and validation calibration models [J]. *J. Sci. Food Agric.*, 2018, 98(5): 1821-1831.
- [4] TAO FF, NGADI M. Recent advances in rapid and nondestructive determination of fat content and fatty acids composition of muscle foods [J]. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2018, 58(9): 1565-1593.
- [5] MANLEY M. Near-infrared spectroscopy and hyperspectral imaging: non-destructive analysis of biological materials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(24): 8200-8214.
- [6] GAO G J, BUSKO D, JOSEPH R, *et al.* Highly efficient $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ single-band NIR-to-NIR upconverting microcrystals for anti-counterfeiting applications [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(46): 39851-39859.
- [7] ZHAO J, PAN G C, ZHU Y X, *et al.* High-efficiency and wavelength-tunable near-infrared emission of lanthanide ions doped lead-free halide double perovskite nanocrystals toward fluorescence imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(37): 42215-42222.
- [8] ROGEL-CASTILLO C, BOULTON R, OPASTPONGKARN A, *et al.* Use of near-infrared spectroscopy and chemometrics for the nondestructive identification of concealed damage in raw almonds (*Prunus dulcis*) [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2016, 64(29): 5958-5962.
- [9] FANG S Q, LANG T C, CAI M S, *et al.* Light keys open locks of plant photoresponses: a review of phosphors for plant cultivation LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 902: 163825.
- [10] LI S B, SI J Y, GUIHUA L, *et al.* Achieving broadband and efficient near-infrared luminescence in Fe^{3+} -doped $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2026, 52(3): 3237-3244.
- [11] MUKUNDA D C, RODRIGUES J, JOSHI V K, *et al.* A comprehensive review on LED-induced fluorescence in diagnostic pathology [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2022, 209: 114230.
- [12] XU Z, WANG Y N, SHANG M M. High-performance near-infrared $\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9:\text{Fe}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ phosphors with elucidated multifaceted thermal quenching mechanisms [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2026, 20(4): e02073.
- [13] WANG J T, GONG C S, YANG S H, *et al.* Cr^{3+} activated $\text{Na}_3\text{RESi}_5\text{O}_9$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Lu}, \text{Sc}$) silicate broadband near-infrared phosphors for luminescence towards NIR- II region via a multi-site occupancy strategy [J]. *J. Rare Earths*, 2024, 42(8): 1447-1457.
- [14] 王富超, 李卓为, 朱革. $\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂石榴石基短波红外荧光粉制备及其发光性能 [J]. *发光学报*, 2025, 46(12): 2272-2281.
WANG F C, LI Z W, ZHU G. Preparation and luminescent properties of $\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped garnet-based short-wave infrared phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(12): 2272-2281. (in Chinese)

- [15] SU S K, SUN Y T, LIU G Y, *et al.* CaLaLiTeO₆: Mn⁴⁺, Tm³⁺ phosphors with multiband near-infrared emission towards multifunctional applications [J]. *J. Lumin.*, 2024, 267: 120394.
- [16] LI L, PAN Y, CHANG W X, *et al.* Near-infrared downconversion luminescence of SrMoO₄: Tm³⁺, Yb³⁺ phosphors [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2017, 93: 144-149.
- [17] YANG H J, LI X B, ZHANG R R, *et al.* Preparation and properties of Nd³⁺ doped Gd₂O₃ near-infrared phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(6): 8510-8517.
- [18] ZHANG X Y, LIU Y X, ZHANG M, *et al.* Efficient deep ultraviolet to near infrared quantum cutting in Pr³⁺/Yb³⁺ codoped CaGdAlO₄ phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 740: 595-602.
- [19] KITAGAWA Y, SHINOZAKI K. Near-infrared luminescence shift in Ni²⁺-doped double perovskite phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2024, 1007: 176451.
- [20] ZHAO F Y, SHAO Y H, LIU Q L, *et al.* Blue-light-excitable broadband Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂: Cr³⁺, Ni²⁺ phosphor for the applications in NIR-II window [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(11): 2400447.
- [21] LI L, YANG H L, WANG Y J, *et al.* Cr³⁺-Yb³⁺ energy transfer drives ultra-wideband thermally-stable NIR-emitting Sr₃Sc₂Ge₃O₁₂ garnet phosphors for pc-LED application [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(18): 32662-32669.
- [22] WANG T, CAO L W, WANG Z J, *et al.* Luminescence properties and energy transfer of the near-infrared phosphor Ca₃In₂Ge₃O₁₂: Cr³⁺, Nd³⁺ [J]. *RSC Adv.*, 2022, 12(44): 28405-28413.
- [23] ZHANG C Y, GE S K, CHEN H H, *et al.* Plasmon-mediated multi-wavelength optical storage in rare-earth hybrid nanocomposites [J]. *Ceram. Int.*, 2025, 51(29): 61852-61862.
- [24] WANG K N, FU J P, ZHAN S B, *et al.* Boosting narrow-band near-infrared-emitting efficiency of thulium by lattice modulation for reflective absorption bioimaging [J]. *Chem*, 2025, 11(3): 102325.
- [25] ANSARI A A, PARCHUR A K, NAZEERUDDIN M K, *et al.* Luminescent lanthanide nanocomposites in thermometry: Chemistry of dopant ions and host matrices [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2021, 444: 214040.
- [26] 黄帅, 颜雨, 尚蒙蒙. Cr掺杂Ca₂Ga₂GeO₇宽带近红外光材料的制备及性能研究 [J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2024, 37(2): 34-41.
HUANG S, YAN Y, SHANG M M. Preparation and photoluminescence properties of Cr-doped Ca₂Ga₂GeO₇ broadband near-infrared materials [J]. *J. Liaocheng Univ. Nat. Sci. Ed.*, 2024, 37(2): 34-41. (in Chinese)
- [27] CHI F F, DAI W J, LIU S L, *et al.* Luminescence properties of Cr³⁺-doped Al₆Ge₂O₁₃ broadband near-infrared phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2022, 126: 112218.
- [28] MALYSA B, MEIJERINK A, JÜSTEL T. Temperature dependent Cr³⁺ photoluminescence in garnets of the type X₃Sc₂Ga₃O₁₂ (X=Lu, Y, Gd, La) [J]. *J. Lumin.*, 2018, 202: 523-531.
- [29] YAN L Q, ZHU G, MA S, *et al.* Emerging Fe³⁺ doped broad NIR-emitting phosphor Ca_{2.5}Hf_{2.5}(Ga, Al)₃O₁₂: Fe³⁺ for LWUV pumped NIR LED [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(5): 2301200.
- [30] WEI Y, DANG P P, DAI Z G, *et al.* Advances in near-infrared luminescent materials without Cr³⁺: Crystal structure design, luminescence properties, and applications [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33(14): 5496-5526.
- [31] ZHU F M, GAO Y, DING J J, *et al.* An efficient strategy of charge compensation for Ni²⁺-activated SrTiO₃ perovskite near-infrared phosphor toward optical imaging illumination [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(18): 30613-30622.
- [32] LI M Z, JIN Y H, YUAN L F, *et al.* Near-infrared long afterglow in Fe³⁺-activated Mg₂SnO₄ for self-sustainable night vision [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(10): 13186-13194.
- [33] ZHOU Z H, YI X D, XIONG P X, *et al.* Cr³⁺-free near-infrared persistent luminescence material LiGaO₂: Fe³⁺: optical properties, afterglow mechanism and potential bioimaging [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(40): 14100-14108.
- [34] SUN B, ZHANG H X, WANG Y M. Research progress on Fe³⁺-activated near-infrared phosphor [J]. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2024, 63(1): 20230160.
- [35] ZHAO F Y, SONG Z, LIU Q L. Advances in Fe³⁺-activated luminescent materials for near-infrared light sources [J]. *Prog. Solid State Chem.*, 2024, 74: 100456.
- [36] ZHAO F Y, SONG Z, LIU Q L. Advances in chromium-activated phosphors for near-infrared light sources [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(11): 2200380.
- [37] BAI Q Y, ZHAO S L, GUAN L, *et al.* Design and control of the luminescence of Cr³⁺-doped phosphors in the near-infrared I region by fitting the crystal field [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2018, 18(5): 3178-3186.

- [38] CAO R P, LI Z Y, NIE J H, *et al.* Broadband near-infrared emission properties of Fe³⁺ doped β-Mg₃Ga₂GeO₈ phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2025, 51(21): 33713-33720.
- [39] ZHAO F Y, SHAO Y H, SONG Z L, *et al.* Structural confinement toward suppressing concentration and thermal quenching for improving near-infrared luminescence of Fe³⁺ [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2023, 10(22): 6701-6710.
- [40] ZHANG X B, ZHOU L, YOU H P. Stable and highly efficient near-infrared emission achieved in spinel blocks [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(10): 2419897.
- [41] DENG Y, ZHU F M, GAO Y, *et al.* Strategy of charge compensation for high-performance Ni²⁺-activated MgAl₂O₄ spinel near-infrared phosphor synthesis *via* the sol-gel combustion method [J]. *Inorg. Chem.*, 2024, 63(14): 6555-6563.
- [42] HUANG W T, CHEN K C, HUANG M H, *et al.* Tunable spinel structure phosphors: Dynamic change in near-infrared windows and their applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(23): 2301166.
- [43] SONG Z, LIU Q L. Tolerance factor and phase stability of the normal spinel structure [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20(3): 2014-2018.
- [44] ZHOU Z H, JIANG H, WEI J, *et al.* Achieving spectrally tunable and thermally stable near-infrared emission in Fe³⁺-activated spinel phosphors *via* the cation site modulation strategy [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(34): 13268-13278.
- [45] CHENG K, HUANG W C, LIU X Y, *et al.* Cr³⁺-free broadband near-infrared phosphors NaAl₅O₈:Fe³⁺ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 964: 171240.
- [46] RAJENDRAN V, HUANG W T, CHEN K C, *et al.* Energy-saving chromium-activated garnet-structured phosphor-converted near-infrared light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(39): 14367-14378.
- [47] QIAN D, JIN Y H, LI Y M, *et al.* Cr³⁺-doped Na₂CaSn₂Ge₃O₁₂ garnet showing broadband near-infrared emission at 820 nm with zero thermal quenching and near-unity quantum yield [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 499: 156274.
- [48] KIM Y H, KIM H J, ONG S P, *et al.* Cation-size mismatch as a design principle for enhancing the efficiency of garnet phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(7): 3097-3108.
- [49] WANG Y J, BU Q Z, LI D S, *et al.* UV- and X-ray-activated broadband NIR garnet-type Ca₃Ga₂Sn₃O₁₂:Fe³⁺ phosphors with efficient persistent luminescence [J]. *Dyes Pigm.*, 2024, 225: 112091.
- [50] WANG Y T, CHEN A F, JIANG S, *et al.* Theoretical design and experimental realization of Fe³⁺-doped dual-band near-infrared garnet phosphors [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2025, 12(4): 1383-1392.
- [51] LI C, ZHANG M Y, ZHANG C C, *et al.* Wideband near-infrared emission from GaScO₃:Cr³⁺ phosphors with a perovskite structure [J]. *Chin. Phys. B*, 2025, 34(8): 087502.
- [52] GUI Y, SHEN J H, ZHOU Y X, *et al.* Inorganic surface passivation strategies of metal halide perovskites [J]. *Infn. Funct. Mater.*, 2024, 1(2): 207-219.
- [53] LIAO Y, YAO L Q, LIU S B, *et al.* Near-infrared luminescence regulation and imaging applications of novel Cr³⁺-doped double-perovskite structured tantalate phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2025, 1010: 177991.
- [54] LIU D, DIREKSIN K, PANYA M. The probiotic properties of lactobacilli in organic pigs [J]. *Trop. Anim. Sci. J.*, 2022, 45(1): 112-120.
- [55] SU S K, HU C, DING S L, *et al.* Achieving broadband NIR emission in Fe³⁺-activated ALaBB'O₆ (A=Ba, Sr, Ca; B-B'=Li-Te, Mg-Sb) phosphors *via* multi-site ionic co-substitutions [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(11): 2302383.
- [56] LIU D J, LI G G, DANG P P, *et al.* Highly efficient Fe³⁺-doped A₂BB'O₆ (A=Sr²⁺, Ca²⁺; B, B'=In³⁺, Sb⁵⁺, Sn⁴⁺) broadband near-infrared-emitting phosphors for spectroscopic analysis [J]. *Light Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 112.
- [57] ZHANG Y X, ZHU F M, SONG H, *et al.* Fe³⁺-activated BaZrO₃ with broadband NIR-II phosphor for large-area illumination, non-visual and biomedical imaging [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 510: 161473.
- [58] NI J D, CHEN Y, QU B Y, *et al.* The experimental and theoretical research on the near infrared luminescent property of KAl₁₁O₁₇:Fe³⁺ and RbAl₁₁O₁₇:Fe³⁺ [J]. *Opt. Mater.*, 2022, 16: 100212.
- [59] WANG P, CHEN A F, LOU B B, *et al.* Unlocking advanced near-infrared luminescence activated by iron ions for versatile applications toward a treasure trove of garnet-type structures [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2025, 19(18): e00030.
- [60] DING X, ZHU H T, CHEN G F, *et al.* Near ultraviolet excited Fe³⁺ doped oxide perovskite Ca₃TeO₆ phosphor with broadband near-infrared emission [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2025, 192: 113455.
- [61] GONG C, ZHU H, ZHOU C, *et al.* Highly efficient Fe³⁺-activated hexaaluminate phosphor with multisite luminescence and high thermal stability toward plant lighting [J]. *J. Alloys Compd.*, 2025, 1031: 181052.

- [62] ZHANG X B, WU X D, XU Y H, *et al.* Tailoring Fe³⁺-activated broadband NIR phosphors: Enhancing external quantum efficiency and spectrum adjustability through crystal field engineering in double perovskite antimonate structures [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(10): 2302300.
- [63] YE Y L, YANG H Y, LIANG L, *et al.* Fine-tuning of near-infrared emission in Fe-activated spinel phosphors *via* the synergistic effect of sites inversion and atomic disorder [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2025, 19(1): 2400966.
- [64] WANG Y N, SHANG M M, SUN Y X, *et al.* Tunable broadband near-infrared emission from environmentally friendly Fe³⁺-activated lead-free perovskites for spectral analysis and rapid nighttime recognition [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(8): 13347-13355.
- [65] ZHOU K W, ZHOU L, CHEN W L, *et al.* Near infrared luminescence enhancement of Fe³⁺-doped MgGa₂O₄ phosphor by Li⁺-assisted oxygen vacancy repair strategy [J]. *Opt. Mater.*, 2025, 163: 117034.
- [66] DU Z, SHANG H J, WANG B, *et al.* Fe³⁺-activated magnetoplumbite persistent luminescence phosphor by modulating the oxygen vacancy [J]. *Luminescence*, 2024, 39(5): e4762.
- [67] 段佩华, 张继森, 张立国, 等. YAG粉末材料中Cr³⁺敏化的Yb³⁺近红外发光性质 [J]. 中国光学, 2015, 8(4): 603-607.
DUAN P H, ZHANG J S, ZHANG L G, *et al.* The Cr³⁺-sensitized near-infrared luminescence properties of Yb³⁺ in YAG powder materials [J]. *Chin. Opt.*, 2015, 8(4): 603-607. (in Chinese)
- [68] PIOTROWSKI W M, SZYMANSKI D, CROZZOLIN M, *et al.* Improving the luminescent properties of Fe³⁺ in CaAl₄O₇ by co-doping with Bi³⁺ ions [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2025, 181: 113081.
- [69] 梁刚锋, 魏薪媛, 赵国良. Bi³⁺与Eu³⁺共掺杂Gd₂O₃荧光粉的合成及发光性能 [J]. 中国稀土学报, 2025, 43(2): 298-308.
LIANG G F, WEI X N, ZHAO G L. Synthesis and luminescent property of Bi³⁺ and Eu³⁺ co-doped Gd₂O₃ fluorescent powders [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2025, 43(2): 298-308. (in Chinese)
- [70] ZHU F M, GAO Y, QIU J B. A nontoxic and environmentally friendly NIR- II phosphor for night vision, bio-imaging, large-scale detection, and information anti-counterfeiting with high-resolution imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(20): 2500549.
- [71] YEERLAN M, ZHANG M, DAI P. Near-unity quantum efficiency wavelength-tunable NIR phosphors (Sr_{2-x}Ca_x)Sc_{1-x}SbO₆:xFe³⁺ with excellent thermal stability [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2024, 107(8): 5588-5597.
- [72] LI Y J, MA Y Y, YE S, *et al.* Site-related near-infrared luminescence in MA₁₂O₁₉ (M=Ca, Sr, Ba):Fe³⁺ phosphors [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2014, 51: 1-5.
- [73] ZHANG Y X, ZHU F M, ZHAO R J, *et al.* Fe³⁺/Yb³⁺ co-activated MgGa₂O₄ phosphor as widely near-infrared lighting for night-vision, non-destructive imaging, and plant cultivation [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(21): 2500791.
- [74] KNIEC K, PIOTROWSKI W, LEDWA K, *et al.* Spectral and thermometric properties altering through crystal field strength modification and host material composition in luminescence thermometers based on Fe³⁺ doped AB₂O₄ type nanocrystals (A=Mg, Ca; B=Al, Ga) [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(2): 517-527.
- [75] KNIEC K, PIOTROWSKI W, LEDWA K, *et al.* From quencher to potent activator-multimodal luminescence thermometry with Fe³⁺ in the oxides MA₄O₇ (M=Ca, Sr, Ba) [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(19): 6268-6276.



柳梦哲(2005-),女,山东济宁人,在读本科生,主要从事Fe³⁺掺杂近红外发光材料的研究。

E-mail: 2598037331@qq.com



尚蒙蒙(1987-),女,山东济南人,博士,教授,博士生导师,2013年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事新型光源用稀土及过渡金属离子掺杂无机发光材料的研究。

E-mail: mmshang@sdu.edu.cn



黄帅(1987-),男,山东章丘人,博士,讲师,2023年于南昌大学获得博士学位,主要从事无机光功能材料的研究。

E-mail: po_huang@ujn.edu.cn