

近红外二区发射荧光粉 $\text{Li}_3\text{PO}_4:\text{Mn}^{5+}$ 的合成 与发光性能调控

李雅洁^{1*}, 郭人华², 张友明¹, 金正元¹, 景铃胭¹, 宋恩海^{2*}

(1. 深圳信息职业技术大学 未来产业技术研究院, 广东 深圳 518172;

2. 华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510614)

摘要: 近红外二区(NIR-II)荧光由于其更深的穿透深度和更高的成像分辨率,在荧光成像领域具有独特的优势。 Mn^{5+} 离子具有位于NIR-II区精准的超窄带发射特性,然而,由于其价态不稳定性,要实现 Mn^{5+} 的发光仍然充满挑战。本文利用高温固相法合成Mn掺杂的 Li_3PO_4 体系,通过理论计算预测了Mn原子可能的掺杂格位,重点阐述了煅烧温度(600~700 °C)和气氛(空气,氧气)对于 Mn^{5+} 1120 nm发光强度的影响,明晰了氧气有利于实现 Mn^{5+} 更强发光的物理机制。最终,获得了具有最优发光性能的样品 $\text{Li}_3\text{PO}_4:0.01\text{Mn}^{5+}$ (650 °C+氧气)。基于其良好的热稳定性($T_{50} = 435$ K),制备了荧光粉转换型近红外LED(NIR pc-LED)器件,探索了光源在防伪信息识别方面的潜在应用。本文有望为高温固相法合成调控 Mn^{5+} 激活的荧光材料提供研究思路。

关键词: Mn^{5+} ; NIR-II发光; 调控策略; 煅烧气氛

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260100

CSTR: 32170.14.CJL.20260100

Synthesis and Luminescence Property Modulation of NIR-II Emitting $\text{Li}_3\text{PO}_4:\text{Mn}^{5+}$ phosphor

LI Yajie^{1*}, GUO Renhua², ZHANG Youming¹, JIN Zhengyuan¹, JING Lingyan¹, SONG Enhai^{2*}

(1. Institute of Technology for Future Industry, Shenzhen University of Information Technology, Shenzhen 518172, China;

2. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

* Corresponding Authors, E-mail: virjoy_913@163.com; msehsong@scut.edu.cn

Abstract: The second Near-infrared (NIR-II) photoluminescence exhibits distinct advantages for imaging due to its deeper penetration and superior resolution. Mn^{5+} features ultra-narrow emission in the NIR-II region, however, it still remains challenging to fulfill Mn^{5+} emission due to valence state instability. Mn-doped Li_3PO_4 compounds are synthesized by conventional high-temperature solid-state reaction method, the possible Mn substitution sites are predicted through density functional theory calculation, the influences of sintering temperature (600 ~ 700 °C) and atmosphere (Air, O_2) on Mn^{5+} 1120 nm emission intensity are investigated in detail, and clarified the physical mechanism of O_2 benefiting for improving Mn^{5+} emission. Finally, the optimal composition $\text{Li}_3\text{PO}_4:0.01\text{Mn}^{5+}$ (650°C+ O_2) is obtained. NIR pc-LED is fabricated based on the phosphor's good thermal stability ($T_{50} = 435$ K) and its potential application on anti-counterfeit information identification is explored. This work is expected to provide research thoughts on synthesizing and regulating Mn^{5+} -activated luminescent materials through high-temperature solid-state reaction method.

Keywords: Mn^{5+} ; NIR-II emission; modulation strategies; sintering atmosphere

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 深圳信息职业技术大学重点研究领域支持科研项目(SUIT2026KJ014); 深圳市基础研究专项自然科学基金计划项目(JCYJ20250604182808011)

Supported by Key Research Area Support Research Project of Shenzhen University of Information Technology (SUIT2026KJ014); Shenzhen Basic Research Special Program of the Natural Science Foundation (JCYJ20250604182808011)

1 引 言

相比于可见光和近红外 I 区(NIR-I)荧光,波段范围为 1000 ~ 1350 nm 的近红外 II 区(NIR-II)荧光具有更深的组织穿透性和更低的自发荧光,使得其具有更高的成像分辨率,在生物医学成像和工业相机等领域引起了广泛的关注^[1-2]。相比于传统的近红外光源,利用商用的可见光芯片与适配的近红外荧光制备的荧光粉转换型 LED(NIR pc-LED)具有小尺寸、长寿命和高效率等优点^[3-4]。在既定的可见光芯片下,NIR pc-LED 的性能则主要取决于所选用的近红外荧光粉。在无机体系中,获得 NIR-II 的荧光目前主要依赖于非掺杂体系的量子点或掺杂体系中的激活离子。第一种方式中,具备 NIR-II 发射特征的量子点普遍含有 Cd, Hg, As, Pb 等毒性化学元素^[5],为此,在掺杂体系中,利用跃迁能级丰富且环境友好的 Er³⁺, Tm³⁺, Nd³⁺和 Ho³⁺等稀土离子作为激活中心,然而,稀土离子 4f-4f 能级内部的跃迁受宇称禁戒选律的限制,导致吸收截面较小,并且 4f 轨道受外层电子轨道的屏蔽,周围基质晶格对其发光影响较小,呈现出固定波段的窄带跃迁特征,限制了激发波长的选择范围和发光效率^[6]。相比之下,3d 族过渡金属离子具有易受外界晶体场影响的 d-d 跃迁,展现出更大的吸收截面以及更灵活的调控特性,在稀土资源日渐短缺的当下,成为了掺杂体系中替代稀土发光中心的最佳选择^[7-9]。Cr⁴⁺, Ni²⁺和 Mn⁵⁺离子被证实具有 NIR-II 波段的发光特性。其中, Ni²⁺离子虽然具有稳定的 NIR-II 发光,但是由于其激发和发射波长之间较大的 Stokes 位移以及较小的吸收截面,通常需要和 Cr³⁺共掺以提高 Ni²⁺在 NIR-II 的发光效率。而 Cr⁴⁺主要呈现 ³T₂ → ³A₂ 的宽带跃迁,对晶体场环境非常敏感,导致光谱大幅展宽^[10-11]。

Mn⁵⁺离子与 Cr⁴⁺离子具有相同的 3d² 电子组态,通常呈现出 NIR-I 区(500 ~ 1000 nm)的宽带激发和 NIR-II 区(1100 ~ 1200 nm)的超窄带发射特性。其中, Mn⁵⁺的窄带发射来源于 ¹E → ³A₂ 的电子跃迁,受晶体场环境影响较小,使得它能够与生物组织中常见的自发荧光以及其他非目标光谱信号进行完美的光谱分离。这种光学特性赋予 Mn⁵⁺掺杂的荧光体系更多激发芯片的选择以及更高的成像分辨率^[12]。然而, Mn⁵⁺作为 Mn 的一种亚稳态,要实现其高效发光的关键在于:寻找到合适的

基质稳定 Mn⁵⁺的价态,同时,通过特定的调控手段优化其发光性能^[13-15]。Mn⁵⁺被认为倾向于取代 VO₄³⁻/PO₄³⁻四面体, A₅(MO₄)₃X (A=Ca/Sr/Ba, M=P/V, X=OH/F/Cl/Br), Ba₃(PO₄)₂, Ba₃BPO₇, Ca₆Ba(PO₄)₄O 和 Ba₁₀(PO₄)₆F₂ 等基质被报道用于实现 Mn⁵⁺的稳定掺杂^[12-17]。这些体系都是通过高温固相法合成,合成温度和气氛对于过渡金属的价态以及所处的晶体场环境都会产生影响,从而影响到最终的发光性能。近期, Yan 和 Li 等人分别在 Ba₁₀(PO₄)₆F₂ 和 Ba₅(VO₄)₃F 基质中比较了煅烧气氛(空气和氧气)对于 Mn⁵⁺发光性能的影响,并且一致认为氧化氛围更利于获得高效的 Mn⁵⁺发光^[14-15]。然而,关于气氛对于发光性能的影响机制以及其他调控手段背后的机理方面的报道依然缺乏。

基于此,本文通过高温固相法合成 Mn 掺杂的 Li₃PO₄ 体系,利用理论计算预测了 Mn 可能的取代格位,主要通过煅烧温度和气氛调控 Mn⁵⁺的发光强度,根据多种表征手段的分析佐证重点阐述了调控背后的物理机制,获得了最优发光性能的样品组分 Li₃PO₄:0.01Mn⁵⁺(650 °C+O₂),基于其良好的热稳定性,制备了 NIR pc-LED,进一步探索了此光源在防伪信息识别领域的潜在应用。本研究工作有望为调制 Mn⁵⁺稳定发光提供策略指导。

2 实 验

2.1 粉末样品的制备

利用传统的高温固相法合成 Li₃PO₄:xMn⁵⁺ (x = 0.004 ~ 0.03) 系列样品。首先,将 Li₂CO₃ (99%), NH₄H₂PO₄ (99%), MnO₂ (99.95%) 等原料按照一定化学计量比于玛瑙研钵中充分混合均匀,所有原料均未经过进一步地提纯或干燥,直接使用。将混合物置于刚玉坩埚中于 300 °C 先预烧 3 h,最后,在 600 ~ 700 °C 于空气或氧气中煅烧 7 h 促进反应完全。待样品冷却至室温,研磨备用。

2.2 粉末样品的表征和计算

通过粉末 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)对样品的相纯度进行了鉴定,采用 Cu K α 辐射($\lambda = 1.54056$ 埃),在工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA 的条件下进行测试。用于 Rietveld 精修的 XRD 数据以 0.02 %/step, 2 °/min 的速度收集,精修过程使用 Topas 软件进行。通过配备 532 nm 激光(激光功率 1%)和电荷耦合器件探测器的拉曼光谱仪(Raman spectrometer)记录样品的拉曼

(Raman) 振动峰。荧光激发 (PLE) 和发射光谱 (PL) 利用荧光光谱仪 (luminescence spectrometer) 进行表征, 配备了 450 W 氙灯作荧光光谱激发光源、微秒灯作为荧光寿命激发光源, 所有的稳态和瞬态测量都在液氮冷却的近红外光电倍增管中探测。二维热释光 (TL) 曲线通过热释光计进行探测, 254 nm LED 作为入射光源, 测量温度范围为 100 ~ 500 K。X 射线光电子谱 (XPS) 通过 X 射线光电子能谱仪进行测试, 采用 Al K α 辐射, C 1s 峰 (284.8 eV) 作为结合能的校正标准。样品形貌通过场发射电子显微镜 (SEM) 进行观测, 配备的能量色散 X 射线谱 (EDX) 用来扫描样品中的元素分布情况。样品的晶体结构则通过高分辨率透射电镜 (TEM) 进行表征。粉末样品的内量子效率 (IQE)、吸收效率 (AE) 和外量子效率 (EQE) 直接通过荧光量子产率测试系统 (HamamPLQYatsu, C13534) 进行测量, 激发波长是 660 nm。随温度变化的荧光光谱通过配有高温荧光计的光纤分光光度计进行测量, 测试条件为 640 nm 作为激发光源, 测量温度范围覆盖 303 ~ 473 K。利用基于密度泛函理论 (DFT) 的模维也纳从头算模拟包 (Vasp) 对样品的电子结构以及格位占据形成能进行了理论计算。采用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE 泛函来近似交换相关电位。k 点网格和截止能分别设置为 $2 \times 2 \times 2$ Monkhorst-Pack 网格和 499.034 eV。电子能量的收敛准则为 10^{-5} eV, 而当 Hellmann-Feynman 力低于 $0.02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时结构收敛。通过以下公式计算 Mn 掺杂 Li_3PO_4 不同取代模型的形成能 (E_f):

$$E_f = E(\text{doped}) - E(\text{perfect}) - \sum n_i \mu_i \quad (1)$$

其中, $E(\text{doped})$ 和 $E(\text{perfect})$ 分别对应掺杂后和未掺杂晶体的总能量, μ_i 代表化学势, n_i 代表添加 ($n_i > 0$) 或移去 ($n_i < 0$) 的原子数量。除此之外, Mn^{5+} 掺杂 Li_3PO_4 的能带和电子结构也通过 Vasp 计算出来^[18-19]。

2.3 LED 器件的检测和应用

利用合成的近红外荧光粉与透明环氧树脂均匀混合后, 与 660 nm 商用红光芯片相结合, 制成 NIR pc-LED, 器件的光电性能通过配有光纤分光光度计、电流控制系统以及积分球光电二极管的光电测量系统进行测试。对于特定信息识别的照片则是通过商用的近红外相机进行拍摄。

3 结果和讨论

3.1 晶体结构和 Mn 的占据

在高温固相合成中, 随着温度的逐渐上升, Li_3PO_4 具有在不同温度下稳定存在的三种形态: α , β 和 γ 。其中, β - Li_3PO_4 能在 400 °C 以下稳定存在, 当煅烧温度升高至 580 °C 时, 发生 β 相向 γ 相的转变, 随着温度再继续升高至 1170 °C 时, γ 相将继续转变成高温下稳定存在的 α 相^[20]。本研究中的合成温度在 600 ~ 700 °C 之间, 因此, γ - Li_3PO_4 将作为主晶相而存在。 γ - Li_3PO_4 属于正交晶系, 空间群 Pmnb, Li 原子和 P 原子都与 O 原子形成四面体配位, 所有的 PO_4 四面体都与 LiO_4 四面体与共顶相连, 同时存在一部分共棱相连的 LiO_4 四面体, 如图 1a 所示。

与 Mn 的其他常见价态相比, Mn^{5+} 由于其不稳定性, 在发光领域较少被报道。根据已报道的资料显示, 实现 Mn^{5+} 的稳定发光的关键是找到适合掺杂的晶体格位。 Mn^{5+} 倾向于取代四面体格位, 在 Li_3PO_4 基质中, Li 原子和 P 原子同时以四面体的形式存在, 这为 Mn^{5+} 的稳定掺杂提供了更多的可能性。根据 Shannon 报道的离子半径: $R(\text{Li}^+, \text{四配位}) = 0.59 \text{ \AA}$, $R(\text{P}^{5+}, \text{四配位}) = 0.17 \text{ \AA}$, $R(\text{Mn}^{5+}, \text{四配位}) = 0.33 \text{ \AA}$, $R(\text{Mn}^{2+}, \text{四配位}) = 0.80 \text{ \AA}$, 结合电荷匹配原则可以得出, Mn^{5+} 与 P^{5+} 具有相同的电荷数和相近的离子半径, 在 P^{5+} 和 Li^+ 形成的四面体中, Mn^{5+} 更倾向于取代 PO_4 四面体格位^[21]。为了分析 Mn^{5+} 在 Li_3PO_4 基质中的格位占据, 我们进行了 DFT 理论计算, 构建了 $2 \times 2 \times 2$ 的 Li_3PO_4 超胞, 图 1b 计算了 Mn 取代不同格位时的形成能。可以看出, Mn^{5+} 取代 P 格位的形成能 (4.77 eV) 远低于 Mn^{2+} 取代 Li 格位的形成能 (8.62 eV), 这暗示了 Mn 离子倾向于取代 P^{5+} 格位并且以 +5 价态稳定存在, Li^+ 离子虽然也是以四面体的形成存在, 但当被 Mn^{2+} 取代时, 会同时产生一个 Li^+ 空位用于电价平衡, 从而呈现高的格位形成能。可以推断, 当 Li 格位被更高价态的 Mn 取代时, 将会产生更多的晶格缺陷以及更高的格位形成能。

Mn 掺杂的 Li_3PO_4 的能带结构和态密度如图 1c 和 1d 所示, Li_3PO_4 为直接带隙半导体, 掺杂后, 导带底和价带顶都位于 g 点, 禁带宽度约为 5.93 eV。通过态密度图可知, 导带主要包含 P p 轨道和少量的 O p 轨道, 价带主要包含 P p/s 和 O p 轨道。值得注意的是, 通过掺杂, Mn d 轨道被引入

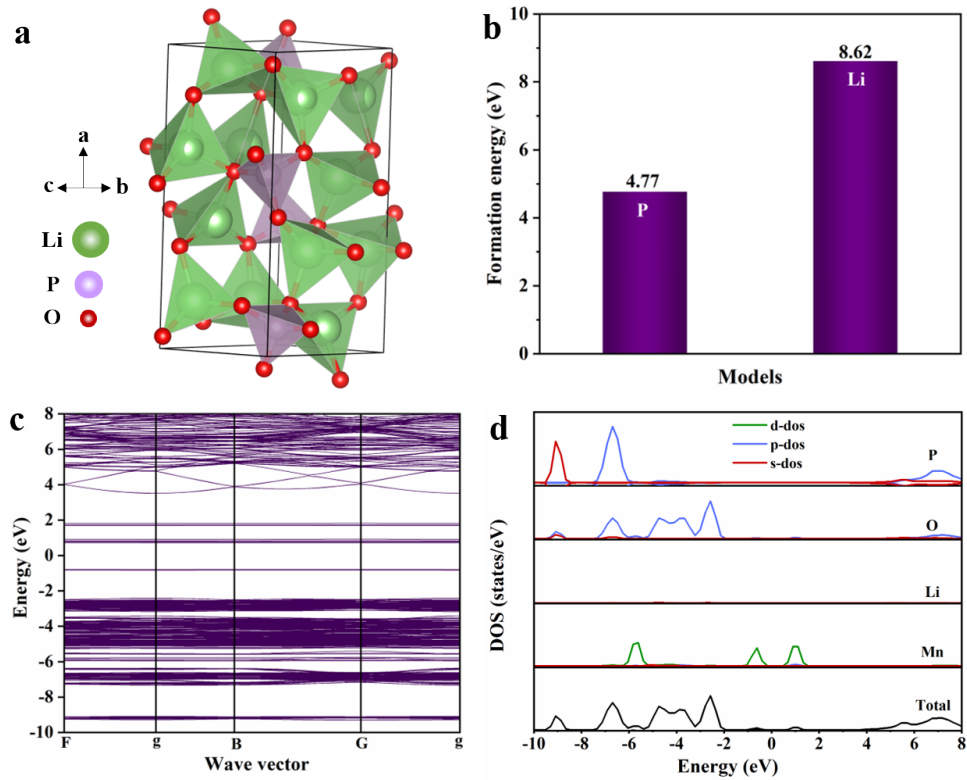


图1 Li_3PO_4 基质晶格的晶体结构(a); Mn 占据不同格位时的形成能(b); Mn 掺杂 Li_3PO_4 的能带结构图(c)和态密度图(d)
Fig.1 Crystal structure of Li_3PO_4 host (a); Formation energies of different substitution models of Mn (b); Band structure (c) and density of state of Mn-doped Li_3PO_4 (d)

Li_3PO_4 的带隙结构中。证实了 Mn^{5+} 的有效掺杂, 这为实现 Mn^{5+} 的价态稳定提供了可能。

3.2 Mn^{5+} 近红外荧光的调控

在本研究中, 相同浓度 Mn 掺杂的 Li_3PO_4 样品分别于 600°C , 650°C 和 700°C 烧成, 所有的样品展现出 $280 \sim 380 \text{ nm}$ 以及 $500 \sim 800 \text{ nm}$ 两个宽带激发峰, 如图 2a 所示, 前一个激发峰来源于 O-Mn 电荷转移态^[14-22], 而 $500 \sim 800 \text{ nm}$ 的激发则包含

640 nm 的宽峰和 721 nm 的尖峰, 分别来源于 Mn^{5+} 的 ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1({}^3\text{F})$ 和 ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^1\text{A}_1({}^1\text{G})$ 的电子跃迁^[12-17]。这种宽带激发的特性也为可见光源提供了更多选择。当用 640 nm 作为激发波长时, 样品在 NIR-II 区呈现出一个强的锐线发射, 峰值波长位于 1120 nm (荧光半峰宽约为 5.3 nm), 这归属于 $\text{Mn}^{5+} {}^1\text{E}({}^1\text{D}) \rightarrow {}^3\text{A}_2({}^3\text{F})$ 的电子跃迁^[12-17]。同时, 主峰附近还存在一些较弱的发射边带, 这可能和

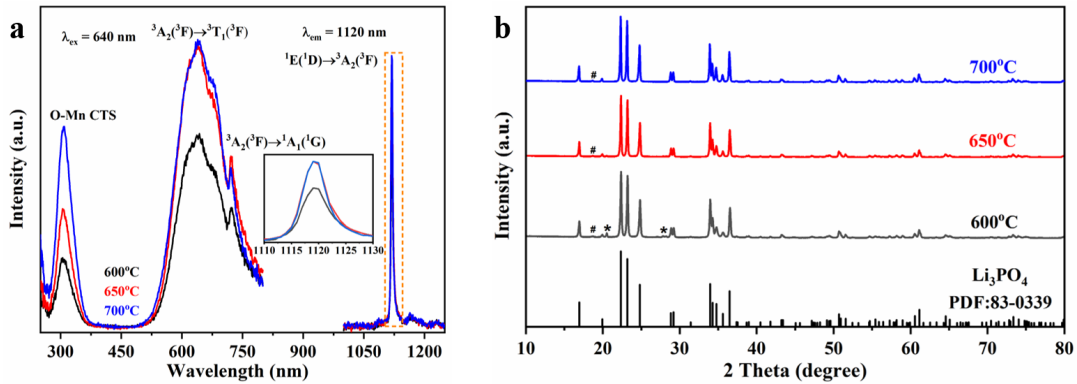


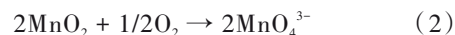
图2 在空气中, 于不同煅烧温度下 ($600 \sim 700^\circ\text{C}$) 合成的 $\text{Li}_3\text{PO}_4:0.008\text{Mn}^{5+}$ 样品的荧光激发和发射谱(a)以及相关组分的 X 射线衍射图(b)

Fig.2 PLE and PL spectra (a) and their XRD patterns (b) of $\text{Li}_3\text{PO}_4:0.008\text{Mn}^{5+}$ synthesized under different temperatures ($600 \sim 700^\circ\text{C}$) in Air

MnO_4^{3-} 的弯曲和伸缩振动相关^[12-17]。结合图 1d 的态密度图可知, O-Mn 电荷迁移态 (4 eV) 来源于 Mn d 轨道向 O p 轨道的跃迁, 而 Mn 的 $^3\text{A}_2$ (^3F) \rightarrow $^3\text{T}_1$ (^3F), $^1\text{A}_1$ (^1G) 的电子跃迁分别对应能量值 1.94 eV 和 1.72 eV, 与位于禁带中 Mn d 能级之间的差值想吻合, 这证实了以上关于跃迁能量的归属是合理的。值得注意的是, 当煅烧温度从 600 °C 升至 650 °C 时, Mn^{5+} 的荧光激发和发射强度均显著增强; 而继续升温至 700 °C 时, Mn^{5+} 自身的激发和发射强度基本保持不变。相比之下, O-Mn 电荷迁移态的强度随着温度的升高持续增强。通过图 2b 中的 XRD 结果可知, 600 ~ 700 °C 合成的所有样品表现出 Li_3PO_4 主晶相 (PDF: 83-0339) 以及少量的第二物相 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (用 * 表示) 和第三物相 Li_2MnO_3 (用 # 表示), 随着煅烧温度从 600 °C 逐渐升高至 700 °C 时, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 物相逐渐减少, 在 700 °C 时完全消失, 这意味着煅烧温度的升高促进了化学反应向着主物相 Li_3PO_4 的方向进行, 使得反应更完全, 为 Mn^{5+} 发光提供了更有利的晶体场环境。与此同时, Li_2MnO_3 物相却随着煅烧温度的升高逐渐增强, 这说明了 Mn 主要以 Mn^{5+} 形式存在, 同时含有少量 Mn^{4+} , 后者含量随煅烧温度的升高而增加, 如图 S1 所示。这也解释了从 650 °C 升高到 700 °C 的过程中, Mn^{5+} 发光不再继续增加, 而 O-Mn 电荷迁移态的强度却持续增强。综合以上分析, 选择 650 °C 作为最佳合成温度。虽然 XRD 结果显示包含 Li_2MnO_3 物相, 但实验过程中没有探测到关于 Mn^{4+} 的发光, 意味着其发光在上述体系中猝灭了。

在 $\text{Ba}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ 和 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 基质中, 氧气氛围被证实有利于实现 Mn^{5+} 稳定而高效的发光, 然而, 关于氧气对于性能提高的影响机制却没有详细探讨过^[14-15]。因此, 本研究聚焦于氧气和空气对于 Li_3PO_4 体系的影响, 从而推断出其背后的物理机制。图 3a 比较了空气中和氧气中合成的样品的荧光发射性能, 在 640 nm 激发下, 两个样品展现出相似的光谱形状, 都归属于 Mn^{5+} 的发光。同时, 氧气中合成的样品具有更强的激发和发射强度, 值得注意的是, 在这两种气氛下合成的样品保持着相同的 O-Mn 电荷迁移态强度, 这不同于温度升高促使 O-Mn 电荷迁移态强度逐渐增加的结果。结合温度对于 Li_2MnO_3 物相含量的影响, 推测出 O-Mn 电荷迁移态主要来源于 Mn^{4+} 。氧气气

氛不会促使更多 Mn^{4+} 的形成, 却能够提高 Mn^{5+} 的发光, 这说明氧气有利于 Mn^{5+} 的形成。在高温氧气氛围下, MnO_2 中的 Mn^{4+} 可通过以下氧化反应转化成 Mn^{5+} :



Mn^{4+} 在氧气气氛中发生氧化, 以 MnO_4^{3-} 四面体的形式进入 PO_4^{3-} 格位, 结合图 1b 中格位形成能的计算, Mn^{5+} 取代 P^{5+} 的形成能显著低于 Mn^{2+} 取代 Li^+ , 这说明该氧化产物在热力学上更稳定。相应样品的荧光寿命可以利用二阶指数方程进行拟合^[23]:

$$I = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (3)$$

其中, I 是荧光强度, A_1 和 A_2 是常数, t 是时间, τ_1 和 τ_2 分别对应指数函数中的快衰减和慢衰减。利用拟合得到的参数通过加权平均得到平均寿命 τ ^[23]:

$$\tau = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (4)$$

空气中和氧气中合成的样品平均寿命分别为 1200 μs 和 1272 μs , 如图 3b 所示。氧气中合成的样品具有更长的寿命也暗示了氧化氛围可能有利于稳定 Mn^{5+} 价态, 减少了因价态波动或向其他低价态的 Mn 进行能量传递而导致的非辐射猝灭。图 3c 测试了这两个样品的 Raman 光谱, 它们展现出相同位置的 Raman 振动, 400 cm^{-1} 以下对应于 PO_4^{3-} 的整体振动, 400 ~ 550 cm^{-1} 对应于 Li-O 键的伸缩振动, 而 617 cm^{-1} 和 952 cm^{-1} 则分别来源于 PO_4^{3-} 内部的非对称型弯曲振动 (ν_4) 和对称型伸缩振动 (ν_1), ν_4 和 ν_1 这两种振动模式对于局部化学环境的变化十分敏感^[24-26]。值得关注的是, 在空气中合成的样品, $\nu_1 > \nu_4$, 表明 PO_4^{3-} 离子处于相对对称的环境中, 而在氧气中合成时, 两者的相对强度发生反转, $\nu_4 > \nu_1$, 说明 PO_4^{3-} 周围电荷分布不均匀导致局部对称性降低, 这可能意味着更多高价态 Mn 的生成^[25-26]。当部分高价态的 Mn 进入 LiO_4 四面体格位时, 由于电荷不匹配将会伴随更高浓度的锂空位和间隙氧等缺陷。根据上述氧化氛围能够促使更多 Mn^{5+} 而非 Mn^{4+} 的生成, 因此, 推断 Raman 光谱中关于氧化氛围得到的更多高价态的 Mn 主要是来源于 Mn^{5+} 离子。为了佐证这个想法, 图 3d 测试了两种气氛下合成样品的 TL 光谱, 可以看出, 氧气中合成的样品具有更强的热释峰, 意味着更高浓度的缺陷^[27], 这也证实了氧化氛围确实有利于更多 Mn^{5+} 的生成。图 3e 和 3f 进一步测试了两种气氛下合成样品的 XPS 光谱, 两个样品都显示出 Li, P, O, Mn 的特征峰并且放大图中清

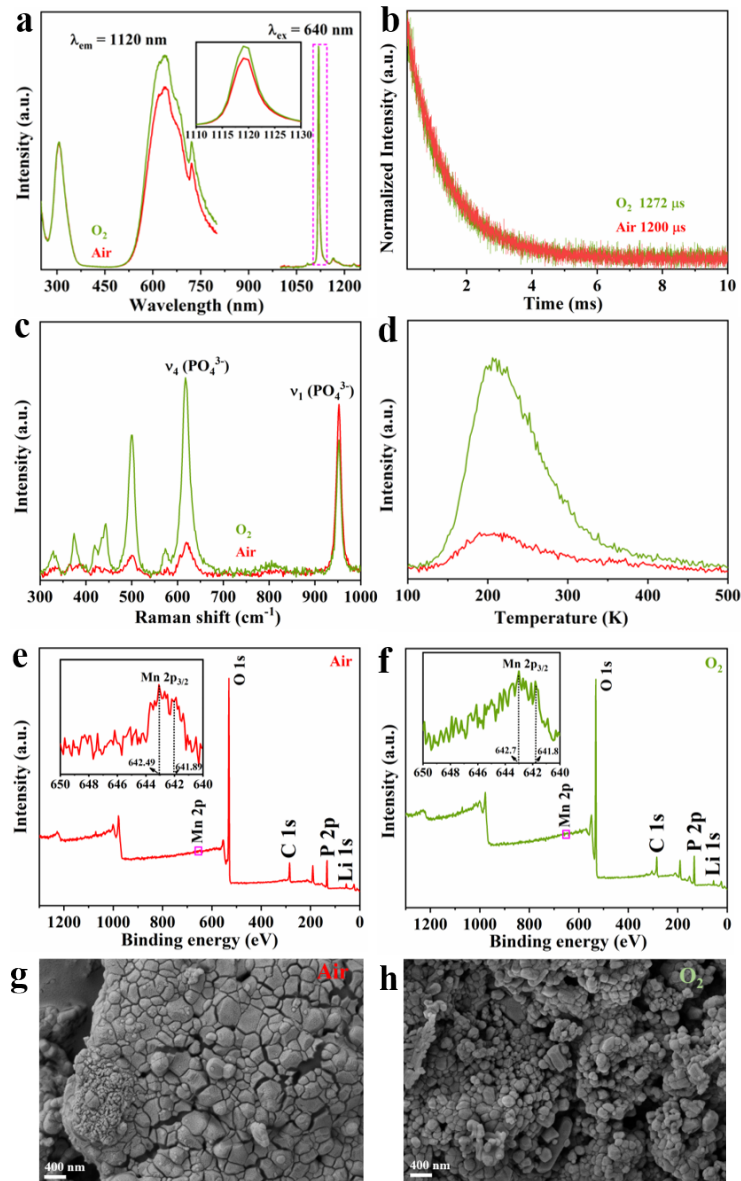


图3 在 650 °C, 于不同煅烧气氛下(空气、氧气)合成的 $\text{Li}_3\text{PO}_4:0.008\text{Mn}^{5+}$ 样品的荧光激发和发射谱(a)、荧光寿命谱(b)、拉曼光谱(c)、热释光光谱(d)、X射线光电子能谱(e, f)、扫描电镜图(g, h)

Fig.3 PLE and PL spectra (a); decay lifetime spectra (b); Raman spectra (c); TL spectra (d); XPS (e, f) and SEM (g, h) of $\text{Li}_3\text{PO}_4:0.008\text{Mn}^{5+}$ synthesized under different atmospheres (Air, O_2) at 650 °C

晰展示了 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 的特征峰(空气中: 642.49 eV 和 641.89 eV; 氧气中: 642.7 eV 和 641.7 eV)两个结合能。据报道, $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 的结合能遵循随着 Mn 离子价态的降低而降低的趋势, 已知 K_2MnO_4 中的 Mn^{6+} 为 643.8 eV, MnO_2 中的 Mn^{4+} 为 641.9 eV, Mn_2O_3 中的 Mn^{3+} 为 640.8 eV, MnO 中的 Mn^{2+} 为 640.2 eV, 由此推断出 Mn^{5+} 的结合能应该位于 642 eV 左右^[28]。同时可知, 空气和氧气中合成的样品都包含 Mn^{5+} 和 Mn^{4+} 离子的特征峰, 这与 XRD 中探测到 Mn^{5+} 和少量 Mn^{4+} 物相共存的结果相一致。XPS 结果显示 Mn 元素的含量在空气和氧气

中分别为 $\sim 0.21 \text{ atom\%}$ 和 $\sim 0.26 \text{ atom\%}$, 氧气中更高浓度的 Mn 含量与 Raman 光谱以及 TL 光谱推断的结果相吻合, 进一步证实了氧气有利于更多 Mn^{5+} 的生成。两种气氛下合成的样品的 SEM 如图 3g 和 3h 所示, 可以看出, 两个样品都呈现出规则的颗粒状, 相比于空气, 氧气中合成的样品呈现出更小且更均匀的颗粒尺寸, 这可能也是导致氧气气氛有利于 Mn^{5+} 发光的原因之一。

综上所述, 以上测试结果共同证实了氧气气氛确实有助于获得更高浓度的 Mn^{5+} 离子, 实现更强的 1120 nm 的发光在氧气气氛下, 固定合成温

度为 650°C 时, 探究了不同浓度 Mn^{5+} 掺杂样品的荧光光谱, 如图 4a 所示。随着 Mn^{5+} 掺杂浓度从 0.004 增加至 0.01 时, Mn^{5+} 离子的发光强度逐渐增加, 而当继续增加掺杂浓度至 0.03 时, 其发光强度开始衰减, 这可能和 $\text{Mn}^{5+}-\text{Mn}^{5+}$ 之间能量传递导致的浓度猝灭相关^[14]。图 S2 测试对比了 $x = 0.01$ 和 $x = 0.03$ 样品的 XRD 图, 发现更高浓度的掺杂样品始终保持与 $x = 0.01$ 样品相同的物相纯

度, 除了主物相 Li_3PO_4 之外, 都仅包含少量的 Li_2MnO_3 , 并未引入其他更多杂相。因此, $x = 0.01$ 是能够获得最强 Mn^{5+} 发光的掺杂浓度。并且对这个最优样品进行 XRD 精修计算, 如图 S3 所示, 精修结果在理想范围内, 这个样品包含 $\text{Li}_3\text{P}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_4$ 和 Li_2MnO_3 两种物相, 它们的含量占比分别为 98.72% 和 1.28%, 相关的晶胞参数也如表 S1 所示。

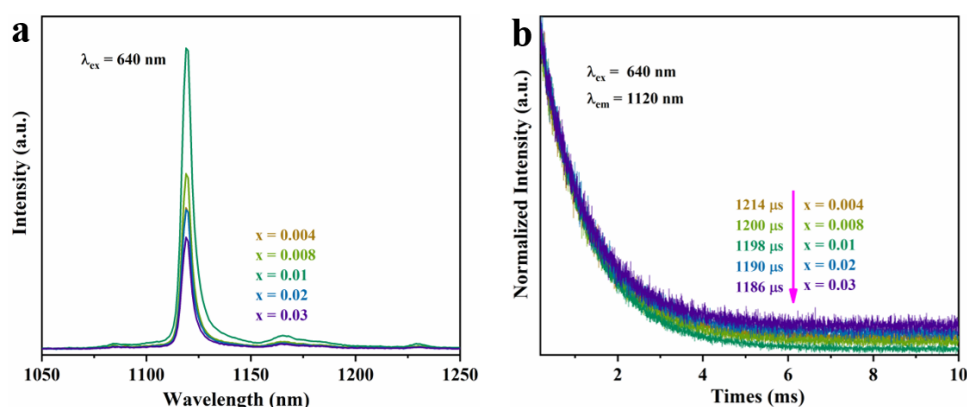


图 4 在 650°C , 氧气气氛下合成的 $\text{Li}_3\text{PO}_4:\text{xMn}^{5+}$ ($x = 0.004 \sim 0.03$) 样品的荧光发射谱 (a) 和荧光寿命谱 (b)

Fig.4 PL spectra (a) and decay lifetime spectra (b) of $\text{Li}_3\text{PO}_4:\text{xMn}^{5+}$ ($x = 0.004 \sim 0.03$) synthesized under O_2 at 650°C

为进一步分析 Mn^{5+} 离子之间的相互作用, 利用 Blass 方程计算了发生能量传递时的临界距离 R_c ^[29]:

$$R_c = 2 \left[\frac{3V}{4\pi x_c N} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

其中, V 代表了从精修中得到的单位晶胞体积 ($V = 316.1587 \text{ \AA}^3$), N 代表了单位晶胞的阳离子数目 ($N = 4$), x_c 表示离子的临界掺杂浓度 ($x_c = 0.01$)。于是, 计算得到 $R_c = 24.7 \text{ \AA}$, 这意味着 $\text{Mn}^{5+}-\text{Mn}^{5+}$ 之间是通过多极子的相互作用导致了浓度猝灭的发生^[29-30]。同时, 图 4b 测试了这一系列样品的荧光寿命, 所有样品都呈现出微秒级别的寿命, 随着掺杂浓度从 $x = 0.004$ 增加至 $x = 0.03$, Mn^{5+} 的荧光寿命从 $1214 \mu\text{s}$ 逐渐减小至 $1186 \mu\text{s}$, 这也进一步证实了随着掺杂浓度的升高, Mn^{5+} 离子之间发生了越来越强烈的非辐射能量传递。同时, 图 S4 计算了 $\log(x)$ 和 $\log(I/x)$ 之间的斜率关系, 其中, x 代表掺杂离子的浓度, I 代表发射强度。计算得到直线的斜率值 ($-\theta/3$) 为 1.13, 这意味着 θ 等于 3.4。根据 Dexter 的能量传递理论, $\theta = 6, 8, 10$ 分别对应于电偶极-电偶极, 电偶极-电四极, 电四极-电四极之间的相互作用^[31]。因此, $\text{Mn}^{5+}-\text{Mn}^{5+}$ 之间主要是通过电偶极-电偶极相互作用导致的浓度猝灭, 而 3.4 与 6 之间的偏差可能是由于第二

物相 Li_2MnO_3 的存在导致的。

3.3 最优样品的结晶性能和热稳定性

通过上述实验探究, 获得了发光性能最佳的样品 $\text{Li}_3\text{PO}_4:0.01\text{Mn}^{5+}$ ($650^\circ\text{C}+\text{O}_2$), 图 5a~e 测试了此样品的 SEM 和 EDS, 可以看出, 样品具有不规则的形貌, 颗粒分布相对均匀, 粒径范围主要集中在 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 之间。在 EDS 中, 除了 Li 作为轻元素无法探测外, P, O 和 Mn 元素都均匀分布在样品中。同时, 高分辨率 TEM 结果显示清晰的晶格条纹, 测量得到的晶面间距 d 值分别为 3.98 \AA 和 2.41 \AA , 对应于 (1 2 0) 和 (1 4 0) 晶面, 沿着 $[-1, 0, -1]$ 晶轴的选区衍射斑点显示出清晰规则的单晶衍射图案, 如图 5f~h 所示。以上结果证实合成的 Li_3PO_4 基质具有良好的结晶性能, 为获得稳定的 Mn^{5+} 发光奠定了晶体学基础。图 5i 测试了此样品的发射量子效率: $\text{IQE} = 18.9\%$, $\text{Abs} = 28.3\%$, $\text{EQE} = 5.3\%$ 。

为了探究此体系的潜在应用, 图 6a 测试了样品在升温过程中的发射光谱, 可以看出, 随着测量温度从 303 K 升高至 473 K , Mn^{5+} 的发光波长峰位逐渐从 1118 nm 红移至 1123 nm , 且强度逐渐下降, 这主要是由于温度升高而引发的热猝灭行为。图 6b 计算了热猝灭温度 T_{50} (定义为发射强度降低到初始强度的 50% 时对应的温度) 为 435 K 。

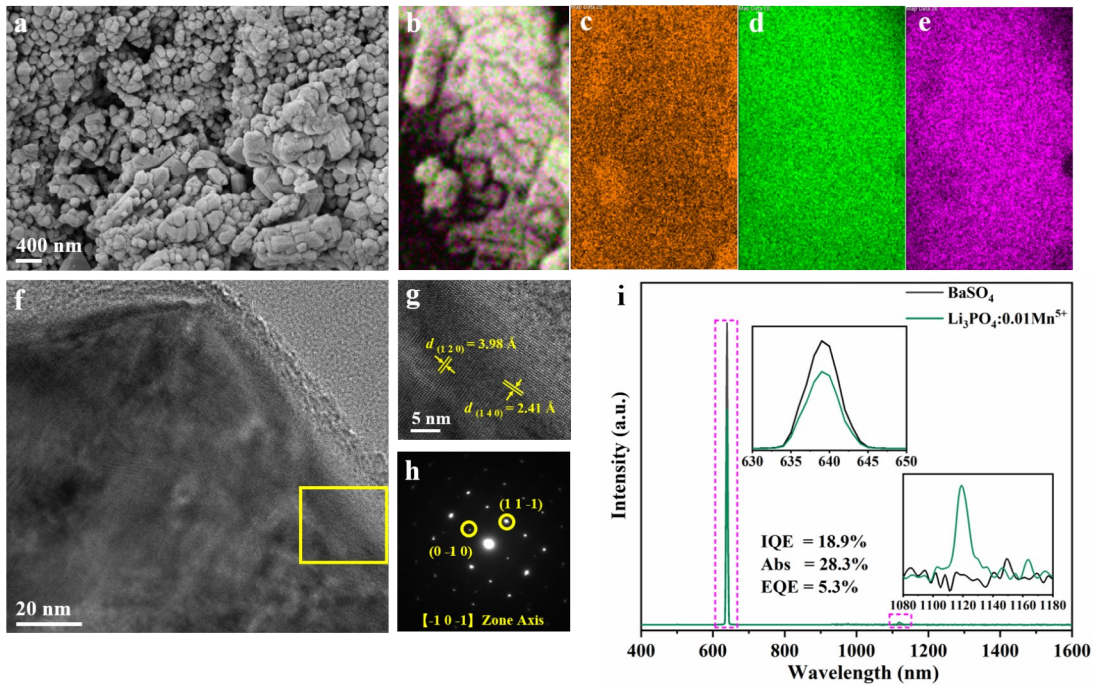


图5 $\text{Li}_3\text{PO}_4:0.01\text{Mn}^{5+}$ ($650\text{ }^\circ\text{C}+\text{O}_2$)的扫描电镜图和能谱图(a~e)、高分辨率透射电子显微镜图(f,g)和选区电子衍射图(h)、荧光量子效率图(i)

Fig.5 SEM and EDS mapping images (a~e); HR-TEM image (f,g) and SAED pattern (h); Luminescent spectra for the IQY measurement of $\text{Li}_3\text{PO}_4:0.01\text{Mn}^{5+}$ ($650\text{ }^\circ\text{C}+\text{O}_2$) (i)

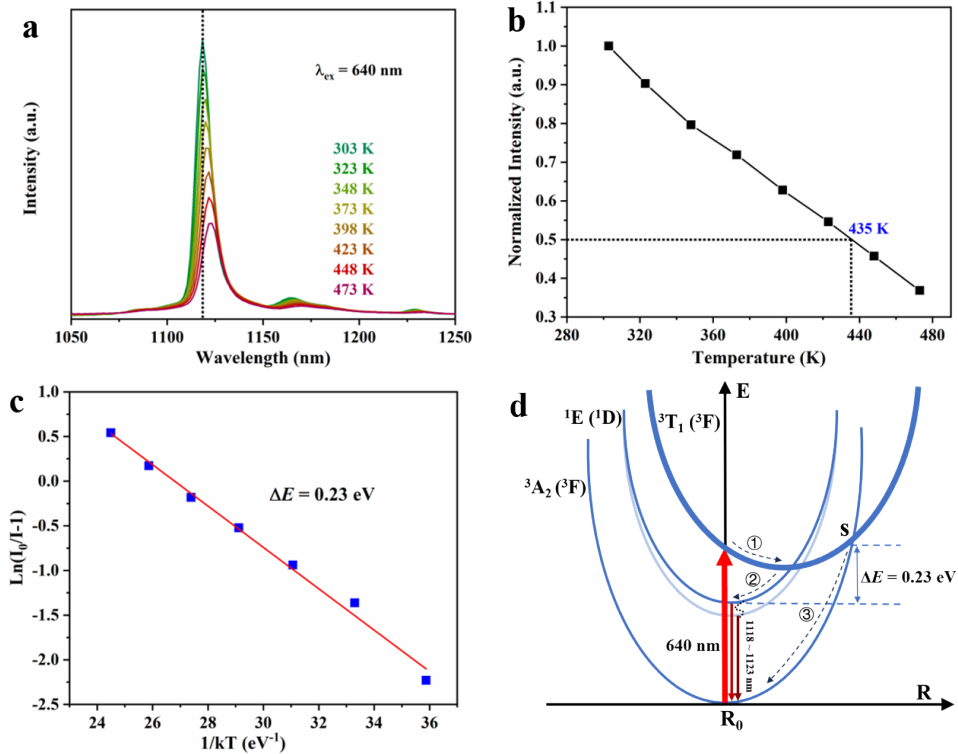


图6 $\text{Li}_3\text{PO}_4:0.01\text{Mn}^{5+}$ ($650\text{ }^\circ\text{C}+\text{O}_2$)在303~473 K范围内的发射光谱(a); 此样品的发射光谱强度随温度升高的变化趋势(b); 计算的热激活能(c); 随温度变化的荧光特性的位形坐标图(d)

Fig.6 Temperature-dependent PL spectra of $\text{Li}_3\text{PO}_4:0.01\text{Mn}^{5+}$ ($650\text{ }^\circ\text{C}+\text{O}_2$) at 303~373 K (a); PL intensity of this sample as a function of temperature (b); The calculated active energy (c); Schematic configurational coordinate diagram of temperature-dependent PL properties (d)

相比于近期报道的 Mn^{5+} 掺杂的 Ba_3BPO_7 体系 ($T_{50} = 373 \text{ K}$)^[15] 和 $\text{Ba}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ 体系 ($T_{50} = 406 \text{ K}$)^[14], Li_3PO_4 体系表现出更高的热猝灭温度。另外, 利用 Arrhenius 公式计算了热激活能 (ΔE)^[32]:

$$I = I_0 \left[1 + c \exp \left(- \frac{\Delta E}{kT} \right) \right]^{-1} \quad (6)$$

其中, I_0 是最初的发光强度, I 对应不同温度下的发光强度, c 是与基质相关的常数, k 是玻尔兹曼温度 ($8.629 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$), T 对应于温度。In $[(I_0/I) - 1]$ 与 $1/kT$ 之间的关系如图 6c 所示, 经过线性拟合, 计算出 $\Delta E = 0.23 \text{ eV}$, 相对较高的热激活能保障了样品在高温下良好的热稳定性, 从而对应上述较高的热猝灭温度。通过图 6d 的位形坐标描述了其中的发光过程, 常温下, 当使用 640 nm 入射光激发时, 电子首先从基态 $^3\text{A}_2(^3\text{F})$ 跃迁至激发态 $^3\text{T}_1(^3\text{F})$, 随后通过路径 ① 和 ② 弛豫至 $^1\text{E}(^1\text{D})$ 能级。最终, 电子向下跃迁回基态 $^3\text{A}_2(^3\text{F})$, 发射出 1118 nm 的 NIR-II 光。随着温度的逐渐上升, 处于激发态的电子通过电子-声子的耦合到达 $^3\text{T}_1(^3\text{F})$ 与 $^3\text{A}_2(^3\text{F})$ 的相交点 s , 接着通过非辐射弛豫过程 ③

回到 $^3\text{A}_2(^3\text{F})$ 基态, 这导致了随着温度的升高, 发射峰的强度逐渐下降。上述计算的热激活能 ΔE 即为 $^1\text{E}(^1\text{D})$ 能级的最低点与交叉点 s 之间的距离, ΔE 越大意味着处于激发态的电子发生非辐射跃迁需要跨越的能量势垒越大, 材料在高温下的热稳定性越好^[33]。另外一方面, 对于 Stokes 位移较大的体系, 激发态的势能曲线随着温度的升高发生形变, 使得激发态最低能量点向着较低能量方向移动, 这可能是导致发光峰位从 1118 nm 逐渐红移至 1123 nm 的原因^[34]。

3.4 器件封装与潜在应用

NIR pc-LED 光源具有工艺简单、成本可控以及光谱可调等诸多优点。因此, 为了探究 Mn^{5+} 掺杂 Li_3PO_4 体系的潜在应用, 将获得的最优配方 $\text{Li}_3\text{PO}_4:0.01\text{Mn}^{5+}$ ($650^\circ\text{C} + \text{O}_2$) 与 660 nm 的商用红光芯片相结合, 制备了 NIR pc-LED, 并且测试了不同驱动电流下的发射光谱, 可以看出, 随着电流从 50 mA 逐渐增加至 700 mA, Mn^{5+} 的 1120 nm 的发射峰以及邻近的发射边带都逐渐增强, 同时保持着相同的峰位和峰型, 如图 7a 所示。根据驱动

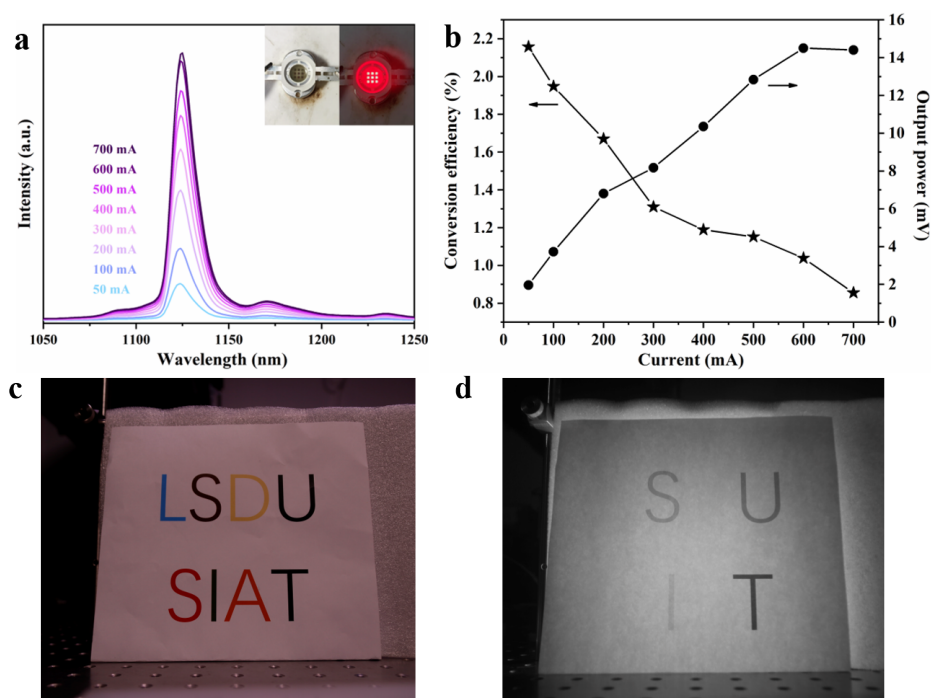


图7 封装的近红外荧光粉转换型LED在不同驱动电流下(50~700 mA)的荧光发射谱,内插图显示了器件通电/断电状态下的图片(a);随驱动电流变化的电光转换效率和光功率(b);在可见光源(c)和近红外光源下显示出的打印的彩色字母(d),这些照片分别是用可见光相机和近红外光相机捕获

Fig.7 PL spectra of the fabricated NIR pc-LED under various driven currents (50 ~ 700 mA), the inset shows the picture of this LED with light on/off (a); Conversion efficiency and optical power as a function of driving current (b); The printed colourful characters under visible (c) and NIR light (d), these photos are captured with a visible and an NIR camera, respectively

电流的影响绘制了输出功率与电光转换效率的曲线,如图7b所示,随着电流从50 mA增加至700 mA,输出功率从1.9 mW逐渐增加至14.4 mW,然而,由于LED芯片的“效率下降”效应,器件的电光转换效率从2.2%衰减至0.9%。

如前文所述,NIR-II发光具有更深的穿透深度和更高的成像分辨率,因此具有广阔的商用前景。为此,探究了此光源对于特定信息识别的能力,利用普通油墨打印出来不同颜色的字母组合“LSDU, SIAT”,在可见光下,所有颜色的字母都清晰可见,如图7c所示。而在近红外LED的光源下,利用近红外相机仅能够探测到“S, U, I, T”几个字母,如图7d所示。这种差异源于不同颜色油墨的化学组成不同,导致其在近红外波段的吸收、反射和发光行为各异。部分油墨在所制备的NIR pc-LED光源的激发下,可产生近红外响应信号,从而被近红外相机捕获,而其他油墨在该波段无有效响应,因此不可见。这展示了此光源在防伪信息识别方面的潜在应用。

参 考 文 献:

- [1] Fan F, Zeng K Y, Zhu Y, *et al.*, Second near-infrared window fluorescence materials for in vivo dynamic multiplexed imaging [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025,35(31):2422693.
- [2] 欧昌金, 陈韵如, 陶涛. 近红外二区激发的有机荧光染料:分子设计,性质与应用 [J]. *发光学报*, 2026,47(1):56-74.
OU C J, CHEN Y R, TAO T. NIR-II excited organic fluorophores: molecular design, properties and applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026,47(01):56-74.
- [3] Liang J H, Han X X, Deng H J, *et al.*, High-performance multifunctional NIR phosphor $K_2NaAlF_6: Mn^{4+}, Cr^{3+}$ for pc-LED and X-ray imaging via efficient energy transfer [J]. *Ceram. Int.*, 2026
- [4] Zhang G Y, Wang D Y, Lou B B, *et al.*, Efficient broadband near-infrared emission from lead-free halide double perovskite single crystal [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022,61(33):e202207454.
- [5] Sobhanan J, Rival J V, Anas A, *et al.*, Luminescent quantum dots: Synthesis, optical properties, bioimaging and toxicity [J]. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2023,197:114830.
- [6] Chen C H, Zhang W B, Liu X W, Rare-earth-mediated tuning of organic afterglow under confinement [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2026,14(10):e71109.
- [7] Li Y J, Ye S, Zhang Q Y, Ultra-broadband near-infrared luminescence of ordered - disordered multi-sited Cr^{3+} in $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}: Cr^{3+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014,2(23):4636-4641.
- [8] Zhang Y Y, Zhu F M, Zhao R J, *et al.*, Fe^{3+}/Yb^{3+} co-activated $MgGa_2O_4$ Phosphor as widely near-infrared lighting for night-vision, non-destructive imaging, and plant cultivation [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025,13(21):2500791.
- [9] 陈巧玲, 景伟国, 尚龙兵, 等. 固体中过渡金属离子占位, 价态及光谱性质的第一性原理研究 [J]. *发光学报*, 2023,44(7):1220-1238.
CHEN Q L, JING W G, SHANG L B, *et al.* First-principles calculations on site occupancy, valence state and luminescent properties of transition metal activators in solids [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023,44(07):1220-1238. (in Chinese)
- [10] Cai Y, Chang J, Zhang J, *et al.*, Dual-Window Broadband Near-Infrared Mechanoluminescence in MgO-Based Phosphors

4 结 论

利用高温固相法合成制备了Mn掺杂的 Li_3PO_4 体系,通过理论计算以及晶体结构的分析,认为Mn主要以 Mn^{5+} 形式存在于晶格中,同时还存在少量 Mn^{4+} 。荧光光谱仅探测到归属于 Mn^{5+} 的本征发光,展现出1120 nm的强锐线发光。通过XRD, Raman, TL, XPS以及PL测试结果之间的相互佐证,重点阐述了煅烧温度和煅烧气氛对于 Mn^{5+} 发光的影响机制,再进一步地通过优化 Mn^{5+} 的掺杂浓度,合成了具有最优发光性能的样品 $Li_3PO_4:0.01Mn^{5+}$ (650 °C+O₂)。测量了此样品的热稳定性,发现具有相对高的热猝灭温度。最后,将最优样品与商用红光芯片进行LED器件封装,探究了此光源在信息识别领域的潜在应用。本研究工作中关于煅烧制度的调控思路能够推广到其他 Mn^{5+} 掺杂体系乃至价态敏感型过渡金属离子(Cr^{4+} , Ni^{2+})激活的近红外荧光粉,在稳定激活剂价态、优化晶体场环境及提升发光性能等方面同样具有一定的参考价值。

- [J]. *Adv. Mater.*, 2026, 38(13):e22739.
- [11] Lim J X, Lü W, Kang X J, *et al.*, Neutron-resolved double spinel host engineering for ultra-broadband NIR luminescence and Cr^{3+} , Ni^{2+} energy transfer [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 36(15):e16714.
- [12] Zhang Q, Yang Z T, Zhou X Q, *et al.*, Achieving high quantum efficiency in Mn^{5+} activated phosphors for NIR-II deep bioimaging application [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(11):2400781.
- [13] Huang W J, Zhang J H, Fan J Q, *et al.*, Intense NIR-II luminescence through stabilization of tetrahedral (Mn^{5+}O_4) lumophore in apatites with high external quantum efficiency [J]. *Acta Mater.*, 2024, 273:119981.
- [14] Li Y J, Yan X, He F Q, *et al.*, Strategies to achieve Mn^{5+} -activated highly efficient phosphor for near infrared-II LED light source [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2025, 1044:184335.
- [15] Yan X, Su S J, Chen Z T, *et al.*, Mn^{5+} -activated highly efficient NIR-II emission phosphor $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Mn}^{5+}$ for compact light sources and optical fiber temperature sensors [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2025, 7(17):8260-8268.
- [16] Cao R P, Yu X G, Sun X Y, *et al.*, Near-infrared emission $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{5+}$ phosphor and potential application in vivo fluorescence imaging [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2014, 128:671-673.
- [17] Tang M P, Song E H, Zhang Q Y, Selective site occupancy engineering enabling Mn^{5+} activated highly efficient near infrared-II emission in $\text{Ba}_3\text{BPO}_7:\text{Mn}^{5+}$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2024, 124(9):091102
- [18] Kresse G, Furthmüller J, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. 1996, 54(16):11169.
- [19] 何帆铨, 宋恩海, 张勤远. 激活剂间隙位占据诱导氟化物 $\text{NaHF}_2:\text{Cr}^{3+}$ 的高效近红外发光 [J] *发光学报*, 2024, 45(11):1828-1838.
HE F Q, SONG E H, ZHANG Q Y. Interstitial site occupancy of activator induces highly-efficient near-infrared luminescence in fluoride $\text{NaHF}_2:\text{Cr}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(11):1828-1838. (in Chinese).
- [20] Ayu N I P, Kartini E, Prayogi L D, *et al.*, Crystal structure analysis of Li_3PO_4 powder prepared by wet chemical reaction and solid-state reaction by using X-ray diffraction (XRD) [J]. *Ionics*, 2016, 22(7):1051-1057.
- [21] Shannon R D, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Foundations of Crystallography*, 1976, 32(5):751-767.
- [22] Kirm M, Oja M, Kozlova J, *et al.*, Spectral properties and thermal quenching of Mn^{4+} luminescence in silicate garnet hosts $\text{CaY}_2\text{MgAlSi}_2\text{O}_{12}$ (M=Al, Ga, Sc) [J]. *Phys. Solid State*, 2019, 61(5):853-859.
- [23] Ma Y Y, Xiao F, Ye S, *et al.*, Effects of Ce^{3+} and NH_4Cl on structural and luminescent properties of $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4:\text{Ce}$ Phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, 159(3):J39-J42.
- [24] Popović L, Manoun B, Waal D D, *et al.*, Raman spectroscopic study of phase transitions in Li_3PO_4 [J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2003, 34(1):77-83.
- [25] Smith R J, Shen Y R and Bray K L, The effect of pressure on vibrational modes in Li_3PO_4 [J]. *J. Phys-Condens. Mat.*, 2002, 14(3):461-469.
- [26] Zhang Y, Alarco J A, Nerkar J Y, *et al.*, Spectroscopic evidence of surface Li-depletion of lithium transition-metal phosphates [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(3):2856-2866.
- [27] Yao L Q, Jia Q Y, Yu S J, *et al.*, Simultaneous absorption and near-infrared emission enhancement of Cr^{3+} ions in $\text{Mg-Ga}_2\text{O}_4$ spinel oxide via anionic F-substitution [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(5):2202458.
- [28] Wang Y Q, Lei H H, Jiang P, *et al.*, Synthesis and optical properties of intense blue colors oxides based on Mn^{5+} in tetrahedral sites in $\text{Ba}_7\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10+y}$ [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(1):686-691.
- [29] Blass G, Brill A, Energy transfer between Eu^{2+} ions in nonequivalent sites in strontium-silicate-phosphate [J]. *Phys. Lett.*, 1969, 28(8):572-573.
- [30] Ma Y Y, Xiao F, Ye S, *et al.*, Electronic and Luminescence Properties of $\text{LiSiON}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ as a Potential Phosphor for UV-Based White LEDs [J]. *ECS Journal of Solid State Science Technology*, 2012, 1(1):R1-R6.
- [31] Dexter D L, A theory of sensitized luminescence in solids [J], *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(5): 836 - 850.
- [32] Kohout J, Modified Arrhenius equation in materials science, chemistry and biology [J]. *Molecules*, 2021, 26(23):7162.
- [33] Liu G C, Xia Z G, Modulation of thermally stable photoluminescence in Cr^{3+} -based near-infrared phosphors [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(22):5001-5008.

- [34] Zhou L, Huang J W, Windgatter L, *et al.*, Unconventional excitonic states with phonon sidebands in layered silicon diphosphide [J]. *Nat. Mater.*, 2022,21(7):773-778.



李雅洁(1986-),女,安徽亳州人,博士研究生,讲师,2015年于华南理工大学获得博士学位,主要从事过渡金属掺杂型近红外荧光材料的研究。

E-mail: virjoy_913@163.com



宋恩海(1985-),男,四川重庆人,博士研究生,研究员,2015年于华南理工大学获得博士学位,主要从事光电功能材料的研究。

E-mail: msehsong@scut.edu.cn