

文章编号: 1004-4353(2023)03-0268-07

# Mn 离子激活的植物照明用荧光粉的研究进展

王启予, 田莲花

( 延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002 )

**摘要:** 由于 Mn 离子的发射光谱可与植物光敏色素的吸收光谱重叠, 因此其可被应用于植物照明领域中. 但由于 Mn 离子的发射光强度较低, 使得其在实际应用中受到很大限制; 因此, 加强掺杂 Mn 离子材料的吸收能力对提高其在植物照明领域中的应用具有重要意义. 为此, 对近年来掺杂  $Mn^{4+}$  离子和  $Mn^{2+}$  离子荧光粉的发光特性的相关文献进行了综述, 以期研究具有优良特性的新型植物照明用荧光粉提供参考.

**关键词:**  $Mn^{4+}$ ;  $Mn^{2+}$ ; 荧光粉; 植物照明; 发射光谱; 电荷补偿剂

**中图分类号:** O433.5

**文献标志码:** A

## Research progress in improving luminescence intensity with Mn ion activated phosphors for plant-lighting

WANG Qiyu, TIAN Lianhua

( College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China )

**Abstract:** Since the emission spectrum of Mn ion overlaps with the absorption spectrum of phytochrome, it can be applied in the field of plant-lighting. However, due to the low emission intensity of Mn ion, its practical application is greatly limited. Therefore, it is of great significance to enhance the absorption capacity of Mn-doped materials for their application in plant-lighting. In this paper, the luminescence characteristics of  $Mn^{4+}$  and  $Mn^{2+}$  doped phosphors were reviewed in order to provide reference for the study of new phosphors for plant-lighting with excellent properties.

**Keywords:**  $Mn^{4+}$ ;  $Mn^{2+}$ ; phosphors; plant-lighting; emission spectrum; charge compensating agent

### 0 引言

光作为光合作用的重要能源, 是动植物及真菌、藻类等生物生长发育不可缺少的因素<sup>[1]</sup>. 研究显示, 光中的蓝光(400~500 nm)、远红光(600~700 nm)和近红外光(700~800 nm)的辐射波长与植物的特征吸收重叠, 因此通过调整这些光照可调控植物的生长发育<sup>[2]</sup>. 在目前的植物照明设备中, 发光二极管(LED)因其具有发光颜色可控、功耗低、辐射热低、环境友好等优点成为植物栽培的主要人工光源<sup>[3]</sup>.

在红色发光荧光粉中, 目前常用的激活离子有  $Eu^{2+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$  和  $Sm^{3+}$  等稀土离子, 但由于稀土离子价格昂贵, 且以稀土离子作为激活剂时荧光粉中含有的氯化物、氮化物、柠檬酸盐等物质具有毒性, 因此这类荧光粉在实际应用中受到一定的限制. Mn 离子作为过渡金属离子, 因其能够产生具有

收稿日期: 2022-08-23

基金项目: 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20180893KJ)

第一作者: 王启予(1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为发光学.

通信作者: 田莲花(1972—), 女, 博士, 教授, 研究方向为发光学.

高量子效率的亮红色发射<sup>[4]</sup>和多种价态的离子( $\text{Mn}^{7+}$ 、 $\text{Mn}^{5+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 等)而受到学者们的关注<sup>[5-9]</sup>,其中  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  目前已被作为激活离子应用于植物照明用荧光粉的发光中心<sup>[10-11]</sup>. 但是,大多数由 Mn 离子掺杂的荧光粉材料在蓝光区的吸收较弱,甚至难以观察到其吸收峰,因此使得 Mn 离子在实际应用中受到较大限制;所以,研究增强掺 Mn 离子材料的吸收能力和提高其发光强度具有重要意义. 为此,本文对近年来有关掺杂  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  离子的植物照明用荧光粉的文献进行了综述,以为进一步研究掺 Mn 离子荧光粉的实际应用提供参考.

1 Mn 离子掺杂的荧光粉及其发光特性

1.1  $\text{Mn}^{4+}$  激活的荧光粉及其发光性质

$\text{Mn}^{4+}$  的电子构型为  $3d^3$ . 研究显示,  $\text{Mn}^{4+}$  通常在八面体配位环境中存在,且当其占据八面体中心或扭曲八面体中心环境时才可以稳定存在. 图 1 为  $\text{Mn}^{4+}$  掺杂的主体晶体的 Tanabe-Sugano 能级图<sup>[12-14]</sup>. 由图 1 可知,荧光粉的深红或远红发射是由  $\text{Mn}^{4+}$  的  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  跃迁形成的<sup>[15-18]</sup>.

研究显示,在  $\text{Ca}_2\text{InSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ <sup>[19]</sup>、 $\text{CaAl}_{11.9}\text{P}_{0.1}\text{O}_{19.1}:\text{Mn}^{4+}$ <sup>[20]</sup>、 $\text{Sr}_2\text{YSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ <sup>[21]</sup> 荧光粉中,  $\text{Mn}^{4+}$  通过取代基质中的三价阳离子不仅能够使基质的电荷失衡,还会使主体晶体出现晶格缺陷. 在上述荧光粉样品中共掺杂一定浓度的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  等电荷补偿离子后,不但可以显著提高荧光粉样品的发光强度(见表 1)和保持发射光谱的形状,而且还可延长衰减时间. 其原因是:电荷补偿离子进入基质晶格后,其与  $\text{Mn}^{4+}$  可形成离子对. 组成的离子对可有效替代原晶格中的三价离子对<sup>[22]</sup>,进而不仅可使主体晶体的电荷达到平衡,还可减少晶体中的晶格缺陷;因此,加入一定浓度的电荷补偿离子可降低  $\text{Mn}^{4+}$  离子  ${}^2\text{E}_g$  能级的非辐射能量传递<sup>[23-25]</sup>.

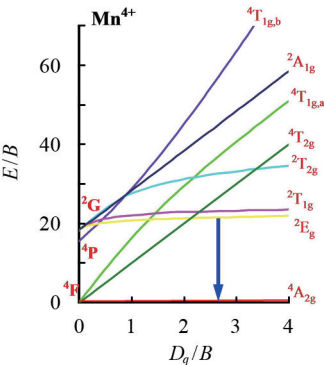


图 1  $\text{Mn}^{4+}$  掺杂的主体晶体的 Tanabe-Sugano 图

表 1 掺杂电荷补偿剂的氧化物荧光粉(激活离子为  $\text{Mn}^{4+}$ )

荧光粉样品	$\text{Mn}^{4+}$ 取代的离子	电荷补偿离子	强度比/%	参考文献
$\text{Ca}_2\text{InSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$	$\text{Sb}^{3+}$	$\text{Li}^+/\text{Rb}^+$	151/125	[19]
$\text{CaAl}_{11.9}\text{P}_{0.1}\text{O}_{19.1}:\text{Mn}^{4+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$	205/255/187	[20]
$\text{Sr}_2\text{YSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$	$\text{Sb}^{5+}$	$\text{Li}^+$	168	[21]
$\text{Ca}_2\text{GdTbO}_6:\text{Mn}^{4+}$	$\text{Ta}^{5+}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$	134/131/120/144	[26]
$\text{Sr}_2\text{YTbO}_6:\text{Mn}^{4+}$	$\text{Ta}^{5+}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Li}^+$	300/147/127/200	[27]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Be}^{2+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$	1 014/450/221/350	[28]
$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Mg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$	250	[29]
$\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}:\text{Mn}^{4+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Mg}^{2+}$	182	[30]
$\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}, \text{Bi}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Ca}^{2+}$	218	[31]
$\text{BaLaMgTaO}_6:\text{Mn}^{4+}, \text{Bi}^{3+}$	$\text{Ta}^{5+}$	$\text{Ca}^{2+}$	201	[32]
$\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$	$\text{Sb}^{5+}$	$\text{Ca}^{2+}$	160	[33]
$\text{ZnTiO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	164	[34]
$\text{NaLaMgWO}_6:\text{Mn}^{4+}$	$\text{W}^{6+}$	$\text{Al}^{3+}$	177	[35]

研究显示,通过加入助熔剂也可提高荧光粉样品的发光强度. 其原因是:高温会降低荧光粉样品的发光效率和稳定性(因球磨会使荧光粉样品的颗粒形状变得不规则,且还会损伤晶体的结构),而加入助熔剂可使实验原料在低温下即可熔化成液相,同时也可使助熔剂快速进入到结晶位点,进而提高样品的结晶度. 研究显示:在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ <sup>[29]</sup>、 $\text{Ba}_2\text{LaSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ <sup>[36]</sup> 和  $\text{Ba}_2\text{YTbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ <sup>[37]</sup> 等荧光粉中添

加适量的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (熔点约为  $169\text{ }^\circ\text{C}$ ) 可显著提高荧光粉的发光强度 (见表 2), 但  $\text{H}_3\text{BO}_3$  过量会使荧光粉产生晶格畸变, 从而降低荧光粉的发射强度. 例如: 在  $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6:\text{Mn}^{4+}$  [38]、 $\text{Ba}_2\text{YTaO}_6:\text{Mn}^{4+}$  [37] 和  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:\text{Mn}^{4+}$  [39] 等荧光粉中, 加入  $\text{LiF}$  或  $\text{LiCl}$  (熔点分别约为  $848\text{ }^\circ\text{C}$  和  $630\text{ }^\circ\text{C}$ ) 不仅可使荧光粉的粒径变得更加均匀和光滑, 而且  $\text{Li}^+$  离子还可在上述荧光粉起到补偿电荷的作用 (见表 2). 但由于  $\text{LiF}$  和  $\text{LiCl}$  的价格远高于  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的价格, 且具有腐蚀性, 因此目前常用的助熔剂为  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

表 2 掺杂助熔剂的氧化物荧光粉(激活离子为  $\text{Mn}^{4+}$ )

荧光粉样品	助熔剂	强度比/%	参考文献
$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	250	[29]
$\text{Ba}_2\text{LaSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$	$\text{Dy}^{3+}/\text{H}_3\text{BO}_3$	129/121	[36]
$\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6:\text{Mn}^{4+}$	$\text{LiF}$	167	[38]
$\text{Ba}_2\text{YTao}_6:\text{Mn}^{4+}$	$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{LiF}$	420/610	[37]
$\text{La}_2\text{MgTiO}_6:\text{Mn}^{4+}$	$\text{LiCl}$	—	[39]

### 1.2 $\text{Mn}^{2+}$ 激活的荧光粉及其发光性质

$\text{Mn}^{2+}$  的电子构型为  $3d^5$ . 研究显示, 当  $\text{Mn}^{2+}$  的配位数为 4 时, 其发射光谱通常为绿色发射或黄色发射; 当  $\text{Mn}^{2+}$  的配位数为 7~9 时, 其发射光谱通常在黄色发射和红色发射的区间内<sup>[40]</sup>. 图 2 为  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的主体晶体的 Tanabe-Sugano 能级图. 由图 2 可以看出:  $\text{Mn}^{2+}$  易于产生  ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S})$  跃迁或  ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G}) \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}(2\text{D})$  跃迁, 因此掺杂  $\text{Mn}^{2+}$  的荧光粉会产生不同颜色的发射.

Ce<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 的能量传递过程如图 3 所示:在紫外光的激发下,电子从<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 基态激发到 Ce<sup>3+</sup> 的 5*d* 激发态,并将能量非辐射性地弛豫到 5*d* 激发态中的最低激发态.其中:一部分能量通过辐射跃迁从最低激发态跃迁到<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 和<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 能级,因此 Ce<sup>3+</sup> 在 360~575 nm 波长范围内的发射光为蓝光.另一部分能量通过非辐射弛豫传递给 Mn<sup>2+</sup> 的<sup>4</sup>E(<sup>4</sup>D)能级,并将能量非辐射性地弛豫到<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G)能级;然后能量再从<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G)能级向<sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S)能级进行辐射跃迁,因此 Mn<sup>2+</sup> 在 575~800 nm 波长范围内的发射光为弱红光.目前,利用上述原理制备的荧光粉样品有 Na<sub>4</sub>CaSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:Mn<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> [40]、Ca<sub>3</sub>Y(GaO)<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup> [41]、Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Mn<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> [42]、M<sub>2</sub>BaMgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Mn<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> [43]、LaPO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> [44]、Na<sub>3</sub>YSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:Mn<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> [45]、MgY<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>SiO<sub>12</sub>:Mn<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> [46] 等.

研究显示,由于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $5d$  激发态和  $\text{Mn}^{2+}$  的  ${}^4\text{T}_1$  激发态之间的能级值相似,因此  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  之间也能够发生能量传递.如图 4 所示:当  $\text{Eu}^{2+}$  被激发时,电子首先从  $4f$  基态被激发到  $5d$  激发态,然后再被非辐射性地弛豫到  $5d$  激发态中的最低激发态,其中一部分能量通过辐射过程自发地回到基态,另一部分能量转移到了  $\text{Mn}^{2+}$  的  ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{G})$  激发态.研究还显示,  $\text{Eu}^{2+}$  掺入到基质时可使晶体产生缺陷,并由此可大大增强荧光粉的热稳定性<sup>[47]</sup> (其原因是升温可使陷阱中的能量获释并形成复合发光).目前,利用上述原理制备的荧光粉样品有  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_6\text{O}_{15}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ <sup>[47]</sup>、 $\text{Ca}_9\text{ZnLu}(\text{PO}_4)_7:\text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$ <sup>[48]</sup>、 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_9\text{Lu}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$ <sup>[49]</sup>、 $\text{Ca}_{10}\text{Zn}_9(\text{PO}_4)_{14}:\text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$ <sup>[50]</sup> 等.

除了  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  可以显著增强  $\text{Mn}^{2+}$  在晶体中的发光强度外,其他一些离子也可以作为敏化剂与  $\text{Mn}^{2+}$  共掺,如  $\text{NaSrB}_5\text{O}_9$ :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  [51]、 $\text{CaZnOS}$ :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  [52]、 $\text{Ba}_9\text{La}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$ :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  [53]、 $\text{SrZn}_9(\text{PO}_4)_9$ :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  [54]、 $\text{SrMgGe}_2\text{O}_6$ :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  [55] 等. 上述文献的相关研究成果见表 3.

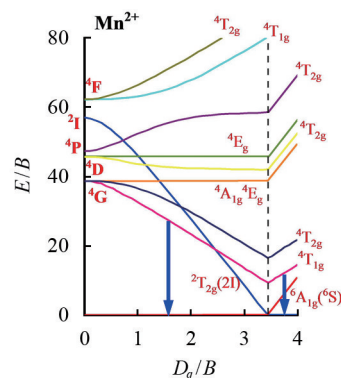


图 2  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的主体晶体的 Tanabe-Sugano 图

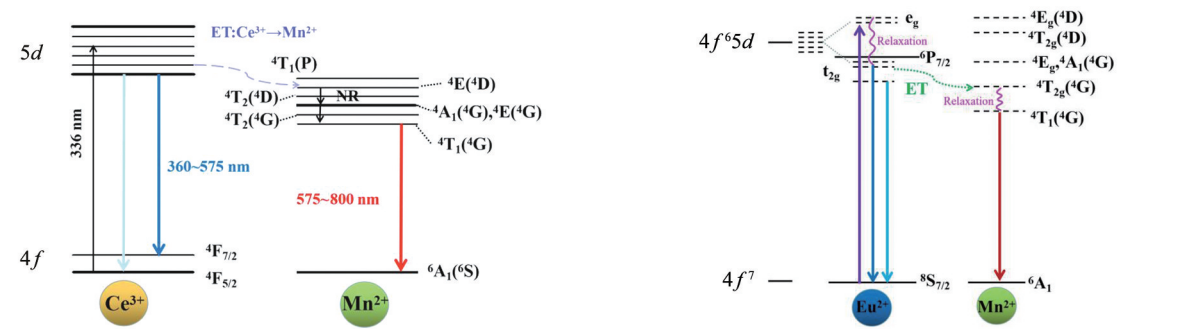


图 3 Ce<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 的能级示意图及其能量传递过程

图 4 Eu<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 的能级示意图及其能量传递过程

表 3 掺杂敏化剂的氧化物荧光粉(激活离子为 Mn<sup>2+</sup>)

荧光粉样品	敏化离子	能量传递效率/%	参考文献	荧光粉样品	敏化离子	能量传递效率/%	参考文献
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	88.00	[42]	(Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> ) <sub>9</sub> Lu <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>	56.70	[49]
M <sub>2</sub> BaMgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	—	[43]	Ca <sub>19</sub> Zn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>14</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>	89.30	[50]
LaPO <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	0.83	[44]	NaSrB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	—	[51]
Na <sub>3</sub> YSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	91.90	[45]	CaZnOS:Mn <sup>2+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	—	[52]
MgY <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> SiO <sub>12</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	—	[46]	Ba <sub>9</sub> La <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	63.10	[53]
Na <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>	—	[47]	SrZn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	—	[54]
Ca <sub>8</sub> ZnLu(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>	65.55	[48]	SrMgGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	—	[55]

1.3 Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>4+</sup> 共存的荧光粉及其发光性质

目前,在荧光粉中实现 Mn<sup>4+</sup> 与 Mn<sup>2+</sup> 共存的方法主要有两个.一是采用晶体工程方法(crystal-site engineering approach),即通过掺杂其他离子调控晶体中的特殊配位环境,使 Mn 离子进入不同晶体位点,从而控制 Mn 离子的氧化状态<sup>[56-57]</sup>.例如在对 Mg<sub>x</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (B=Al,Ga;x=0.8,1.0,1.5)的研究中<sup>[58]</sup>,学者们利用晶体工程方法成功地实现了 Mn<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 共存.其研究显示:当 MgO 的掺杂量(x=0.8)较少时,Mn<sup>2+</sup> 更倾向于占据四面体的 A 位,以补偿 Mg<sup>2+</sup> 的不足;同时,过量的 B 离子(B=Al,Ga)也会抑制 Mn<sup>4+</sup> 对 B 位的替代,所以掺杂少量镁的荧光粉样品中只显示 Mn<sup>2+</sup> 的特征发射(绿色发射).当 MgO 的掺杂量(x=1.5)过量时,Mn<sup>4+</sup> 倾向于占据八面体的 B 位(以平衡 B 位离子的缺乏);同时,过量的 Mg<sup>2+</sup> (在四面体 A 位)会抑制 Mn<sup>2+</sup> 的取代.其原因是 Mg<sup>2+</sup> 可对 Mn<sup>4+</sup> 起到补偿电荷的作用(B 位的离子对(Al<sup>3+</sup>-Al<sup>3+</sup> 或 Ga<sup>3+</sup>-Ga<sup>3+</sup>)被 Mn<sup>4+</sup>-Mg<sup>2+</sup> 取代),所以掺杂过量镁的荧光粉样品中只显示 Mn<sup>4+</sup> 的特征发射(红色发射)<sup>[59-66]</sup>.

二是通过制备多相荧光粉使 Mn<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 实现共存(在多相荧光粉的制备过程中,通过替换基质内的部分元素可弥补在制备多相荧光粉过程中出现的重吸收问题)<sup>[67-69]</sup>.如对 Mn<sup>2+</sup>:BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-Mn<sup>4+</sup>:SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 荧光粉进行研究显示<sup>[70]</sup>,[AlO<sub>4</sub>]四面体和[AlO<sub>6</sub>]八面体同时存在于 BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 基质中,且 Mn 离子取代了 Al 离子的晶格格位.由于 BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 基质中有瑞丁格尔缺陷(Reidinger defect),所以 Mn 在其中显示出了自还原特性,即 Mn<sup>4+</sup> 被还原为 Mn<sup>2+</sup>;因此,Mn 在 BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 基质中的稳定价态是二价.而在 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 基质中,由于该基质不存在瑞丁格尔缺陷,所以 Mn 在 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 基质中的稳定价态是四价.因此,Mn<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 可以在 BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 固体熔液中共存.

有学者运用上述两种方法还研究了 LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:Mn<sup>2+</sup>,Mn<sup>4+</sup><sup>[71]</sup> 和 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>,Mn<sup>4+</sup><sup>[72]</sup> 等荧光粉.但研究显示,目前只有少数几种荧光粉基质才能使 Mn<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 共存,因此对该类型荧光粉的基质材料需进一步研究.

## 2 结论及展望

对上述文献进行综述表明:目前,提高 Mn 离子掺杂荧光粉的发射强度主要有以下几种途径:①在由  $\text{Mn}^{4+}$  激活的氧化物荧光粉中,离子的取代会造成电荷失衡和出现晶格缺陷,进而会导致辐射跃迁效率降低;为此,可在荧光粉基质中通过添加电荷补偿剂来平衡电荷,以此提高荧光粉的发光强度和延长其发光衰减时间.另外,还可以在荧光粉的制备过程中通过共掺助熔剂(一般使用  $\text{H}_3\text{BO}_3$ )来提高样品的结晶度,进而提高荧光粉的发光性能.②在由  $\text{Mn}^{2+}$  激活的氧化物荧光粉中,由于  $\text{Mn}^{2+}$  中的  $3d-3d$  跃迁是自旋禁止跃迁,所以需要共掺敏化剂来增强  $\text{Mn}^{2+}$  在蓝光区域的吸收.常见的敏化剂有  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  等.③利用晶体位点工程方法或者通过制备多相荧光粉可实现通过调控不同价态 Mn 离子的含量来调控荧光粉的发光颜色,如  $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  等.

在今后的研究中:一是应加强对植物照明的研究,即通过利用相关理论方法不断提高植物照明用荧光粉的光照强度和增加其发光颜色,使其能够适用于不同植物的照明需求.二是加强对植物照明荧光粉的量子产率(量子产率为光量子在光化学反应中的利用率)研究,以此通过减少非必要的光排放来节约能源,如研制低功耗和高效率的植物照明 LED.另外,提高植物照明应用的关键因素还包括荧光粉的内、外量子效率和荧光寿命等因素,但目前针对这些方面的研究相对较少,因此也应加大对这些因素的研究.

## 参考文献:

- [1] FANG S, LANG T, CAI M, et al. Light keys open locks of plant photoresponses: a review of phosphors for plant cultivation LEDs[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 902:163825.
- [2] 张云鹏. LED 农业照明效益分析及推广建议[J]. *节能与环保*, 2021(12):34-35.
- [3] DHOBLE S J, PRIYA R, DHOBLE N S, et al. Short review on recent progress in  $\text{Mn}^{4+}$ -activated oxide phosphors for indoor plant light-emitting diodes[J]. *Luminescence*, 2021, 36(3):560-575.
- [4] BRIK M G, CAMARDELLO S J, SRIVASTAVA A M. Influence of covalency on the  $\text{Mn}^{4+} {}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  emission energy in crystals[J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2015, 4(3):39-43.
- [5] ARUNKUMAR P, CHO H B, GIL K H, et al. Probing molecule-like isolated octahedra via phase stabilization of zero-dimensional cesium lead halide nanocrystals[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1):4691.
- [6] BANERJEE A, SHILINA Y, ZIV B, et al. On the oxidation state of manganese ions in Li-ion battery electrolyte solutions[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(5):1738-1741.
- [7] LEE J, KITCHAEV D A, KWON D H, et al. Reversible  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  double redox in lithium-excess cathode materials[J]. *Nature*, 2018, 556(7700):185-190.
- [8] OMRI K, LAHOULI R, EL M L. Microstructure and electrical properties of silica- $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ -Mn glass-ceramics as composite for optoelectronic devices[J]. *Results Phys*, 2019, 12:2141-2145.
- [9] ZHANG Y, WU Z, GENG D, et al. Nanospheres: Full color emission in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ : simultaneous control of the spherical morphology, luminescent, and electric properties via hydrothermal approach[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(42):6566-6566.
- [10] DU M H.  $\text{Mn}^{4+}$  emission in pyrochlore oxides[J]. *J Lumin*, 2015, 157:69-73.
- [11] KAWANO T, SUEHIRO T, SATO T, et al. Preparation, crystal structure and photoluminescence of  $\text{Mn}^{2+}$ -doped magnesium pyroborates solid solutions,  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}_2\text{O}_5$ [J]. *J Lumin*, 2010, 130(11):2161-2165.
- [12] CAO R, SHI Z, QUAN G, et al. Preparation and luminescence properties of  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4:\text{Mn}^{4+}$  red phosphor for plant growth[J]. *J Lumin*, 2017, 188:577-581.
- [13] CHEN H, LIN H, HUANG Q, et al. A novel double-perovskite  $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Mn}^{4+}$  red phosphor for UV-based w-LEDs: structure and luminescence properties[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(12):2374-2381.
- [14] HUANG X, GUO H. Finding a novel highly efficient  $\text{Mn}^{4+}$ -activated  $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$  far-red emitting phosphor with excellent responsiveness to phytochrome  $\text{P}_{\text{FR}}$ : towards indoor plant cultivation application[J]. *Dyes Pigments*, 2018, 152:36-42.
- [15] LIANG S, SHANG M, LIAN H, et al. Deep red  $\text{MGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) phosphors: structure, luminescence properties and application in warm white light emitting diodes[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(26):6409-6416.
- [16] LU Z, HUANG T, DENG R, et al. Double perovskite  $\text{Ca}_2\text{GdNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$  deep red phosphor: potential application for warm W-LEDs[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2018, 117:476-487.
- [17] PENG Q, CAO R, YE Y, et al. Photoluminescence properties of broadband deep-red-emitting  $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$  phosphor[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 725:139-144.



- [18] ZHANG S, HU Y. Photoluminescence spectroscopies and temperature-dependent luminescence of  $\text{Mn}^{4+}$  in  $\text{BaGe}_4\text{O}_9$  phosphor[J]. J Lumin, 2016, 177: 394-401.
- [19] GENG X, XIE Y, HU X, et al. Greatly enhanced deep-red luminescence performance of  $\text{Ca}_2\text{InSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$  phosphor via multiple optimization strategies[J]. Mater Today Chem, 2022, 26: 101006.
- [20] ZHANG A Q, SUN Z, JIA M C, et al.  $\text{Sm}^{3+}$ -doped niobate orange-red phosphors with a double-perovskite structure for plant cultivation and temperature sensing[J]. J Alloys Compd, 2021, 889: 161671.
- [21] LI G, LU X, MAO Q, et al. Suppression of charge imbalance via  $\text{Li}^+-\text{Mn}^{4+}$  co-incorporated  $\text{Sr}_2\text{YSbO}_6$  red phosphors for warm w-LEDs[J]. Mater Today Chem, 2022, 23: 100744.
- [22] PAN Y X, LIU G K. Influence of  $\text{Mg}^{2+}$  on luminescence efficiency and charge compensating mechanism in phosphor  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$  [J]. J Lumin, 2011, 131(3): 465-468.
- [23] CAO R, LUO W, XU H, et al. Luminescence property and emission enhancement of  $\text{YbAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$  red phosphor by  $\text{Mg}^{2+}$  or  $\text{Li}^+$  ions[J]. Opt Mater, 2016, 53: 169-173.
- [24] SUN Q, WANG S, DEVAKUMAR B, et al.  $\text{CaYAlO}_4:\text{Mn}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$ : an efficient far-red-emitting phosphor for indoor plant growth LEDs[J]. J Alloys Compd, 2019, 785: 1198-1205.
- [25] WANG B, LIN H, HUANG F, et al. Non-Rare-Earth  $\text{BaMgAl}_{10-2x}\text{O}_{17}:x\text{Mn}^{4+}, x\text{Mg}^{2+}$ : a Narrow-Band red phosphor for use as a high-power warm w-LED[J]. Chem Mater, 2016, 28(10): 3515-3524.
- [26] WANG S, SUN Q, DEVAKUMAR B, et al. Novel  $\text{Ca}_2\text{GdTao}_6:\text{Mn}^{4+}, \text{M}(\text{M}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{and } \text{Mg}^{2+})$  red phosphors for plant cultivation light-emitting diodes: synthesis and luminescence properties[J]. J Lumin, 2019, 214: 116525.
- [27] YANG Z, BU H, ZHANG F, et al. Enhanced luminescence performances of  $\text{Sr}_2\text{YTao}_6:\text{Mn}^{4+}$  narrow red phosphor by  $\text{Rn}^+(\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})$  ions[J]. J Lumin, 2021, 235: 118030.
- [28] ZHOU L, SHEN C, SHEN L, et al. Enhanced luminescence performances of  $\text{Mn}^{4+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  red phosphor by ions of  $\text{Rn}^{2+}(\text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+})$  [J]. J Alloys Compd, 2018, 769: 686-693.
- [29] ZHU Y, QIU Z, AI B, et al. Significant improved quantum yields of  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$  red phosphor by co-doping  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{B}^{3+}$  ions and dual applications for plant cultivations[J]. J Lumin, 2018, 201: 314-320.
- [30] SUN L, DEVAKUMAR B, LIANG J, et al. Simultaneously enhanced far-red luminescence and thermal stability in  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{ZnO}_{10}:\text{Mn}^{4+}$  phosphor via  $\text{Mg}^{2+}$  doping for plant growth lighting[J]. J Alloys Compd, 2019, 785: 312-319.
- [31] FANG S, LANG T, HAN T, et al. Zero-thermal-quenching of  $\text{Mn}^{4+}$  far-red-emitting in  $\text{LaAlO}_3$  perovskite phosphor via energy compensation of electrons' traps[J]. Chem Eng J, 2020, 389: 124297.
- [32] ZHOU C, ZHANG Y, ZHU J, et al. Enhanced luminescence performances of  $\text{BaLaMgTaO}_6:\text{Mn}^{4+}$  red phosphor by  $\text{Bi}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$  doping for indoor plant lighting supplementary LED[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2022, 268: 120655.
- [33] FU L, YANG Y, ZHANG Y, et al. The novel  $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Mn}^{4+}, \text{Ca}^{2+}$  far-red-emitting phosphors with over 95% internal quantum efficiency for indoor plant growth LEDs[J]. J Lumin, 2021, 237: 118165.
- [34] ZHU B, YANG Q, ZHANG W, et al. A high sensitivity dual-mode optical thermometry based on charge compensation in  $\text{ZnTiO}_3:\text{M}(\text{M}=\text{Eu}^{3+}, \text{Mn}^{4+})$  hexagonal prisms[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2022, 274: 121101.
- [35] WANG T H, LI Y J, LIU T, et al. NIR-NIR upconverting optical temperature sensing based on the thermally coupled levels of  $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$  codoped  $\text{Bi}_7\text{F}_{11}\text{O}_5$  nanosheets[J]. J Lumin, 2020, 221: 117034.
- [36] CAO R, XU L, RAN Y, et al. Luminescence property improvement of  $\text{Ba}_2\text{LaSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$  phosphor by using  $\text{Dy}^{3+}$  or  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [J]. Physics Letters A, 2019, 383(17): 2102-2105.
- [37] FANG Y, WANG C, ZHANG Y, et al. Preparation of far-red emitting  $\text{Ba}_2\text{YTao}_6:\text{Mn}^{4+}$  phosphors for plant growth LEDs applications[J]. Inorg Chem Commun, 2021, 128: 108568.
- [38] YUAN L, JIN Y, XIONG G, et al. Flux-assisted low-temperature synthesis of  $\text{Mn}^{4+}$ -doped unusual broadband deep-red phosphors toward warm w-LEDs[J]. J Alloys Compd, 2021, 870: 159394.
- [39] HU M, LIAO C, XIA L, et al. Low temperature synthesis and photoluminescence properties of  $\text{Mn}^{4+}$ -doped  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$  deep-red phosphor with a  $\text{LiCl}$  flux[J]. J Lumin, 2019, 211: 114-120.
- [40] ZHANG G, YIN Y, WANG Y, et al. Tunable blue-red dual emission via energy transfer in  $\text{Na}_4\text{CaSi}_5\text{O}_9:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphors for plant growth LED[J]. J Lumin, 2021, 235: 118029.
- [41] HUANG C H, CHEN T M. A novel single-composition trichromatic white-light  $\text{Ca}_3\text{Y}(\text{GaO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$  phosphor for UV-light emitting diodes[J]. The J Phys Chem C, 2011, 115(5): 2349-2355.
- [42] PASINSKI D, SOKOLNICKI J. Broadband orange phosphor by energy transfer between  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  garnet host[J]. J Alloys Compd, 2019, 786: 808-816.
- [43] YONESAKI Y, TAKEI T, KUMADA N, et al. Sensitized red luminescence from  $\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ -doped glaserite-type alkaline-earth silicates[J]. J Solid State Chem, 2010, 183(6): 1303-1308.
- [44] AITMELLAL O, OUFNI L, MESSOUS M Y, et al. The influence of  $\text{Zr}^{4+}$  doping on the structural and photolumi-

- nescence properties of  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  phosphors[J]. J Lumin, 2022, 251:119226.
- [45] WANG F, JIN Y, LIU Y, et al. Tunable luminescence of  $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  via efficient energy transfer for white LEDs[J]. J Lumin, 2019, 206:227-233.
- [46] PAN Z, CHEN J, WU H, et al. Red emission enhancement in  $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  co-doping suited garnet host  $\text{MgY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$  for tunable warm white LED[J]. Opt Mater, 2017, 72:257-264.
- [47] GONG W, LUO J, ZHOU W, et al. Thermal-stable blue-red dual-emitting  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_6\text{O}_{15}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphor for plant growth lighting[J]. J Lumin, 2021, 239:118372.
- [48] YAN J, ZHANG Z W, WEN D W, et al. Crystal structure and photoluminescence tuning of novel single-phase  $\text{Ca}_8\text{ZnLu}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphors for near-UV converted white light-emitting diodes[J]. J Mater Chem C, 2019, 7:8374-8382.
- [49] DONG R, LIU W, SONG Y, et al. A promising single-phase, color-tunable phosphor  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_9\text{Lu}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  for near-ultraviolet white-light-emitting diodes[J]. J Lumin, 2019, 214:116585.
- [50] SUN Z, ZHU Z, LUO J, et al. High-efficient and thermal-stable  $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  blue-red dual-emitting phosphor for plant cultivation LEDs[J]. J Alloys Compd, 2019, 811:151956.
- [51] MUNIRATHNAM K, MALLIKARJUNA K, VIJAYA R, et al. Spectral change and far-red emission of  $\text{Mn}^{2+}$  ions co-doped  $\text{NaSrB}_5\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$  luminescence material for plant growth LEDs[J]. J Rare Earths, 2022, 40(2):218.
- [52] GUO L, LI T, ZHU C, et al. Variable luminescence chromaticity and energy transfer in  $\text{CaZnOS}:\text{Pr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  by ultraviolet and blue excitations[J]. J Solid State Chem, 2023, 317:123697.
- [53] LI X, FENG Y, WANG L, et al.  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  energy transfer and tunable luminescence in  $\text{Ba}_9\text{La}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Bi}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  phosphors[J]. Opt Mater, 2022, 131:112593.
- [54] YAN S, SUN Y, ZHENG Z. Roles of  $\text{Nd}^{3+}$  in enhancing  $\text{Mn}^{2+}$ -Activated  $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$  long persistent phosphor[J]. J Lumin, 2023, 254:119475.
- [55] FENG P, WANG Y, DING S. Theoretical calculations and investigation on properties and defect states in  $\text{SrMgGe}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}, \text{Sm}^{3+}$ [J]. Chem Eng J, 2022, 450:137820.
- [56] SATO Y, KATO H, KOBAYASHI M, et al. Tailoring of deep-red luminescence in  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 53(30):7756-7759.
- [57] ZHANG Y, LI X, LI K, et al. Crystal-site engineering control for the reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{CaYAlO}_4$ : structure refinement and tunable emission properties[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(4):2715-2725.
- [58] WAKUI Y, SHAN Y J, TEZUKA K, et al. Crystal-site engineering approach for preparation of  $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}(\text{B}=\text{Al}, \text{Ga})$  phosphors; control of green/red luminescence properties[J]. Mater Res Bull, 2017, 90:51-58.
- [59] DAI P, XU Z, YU X, et al. Mesoporous hollow  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  nanospheres; the study of photoluminescence and adsorption properties[J]. Mater Res Bull, 2015, 61:76-82.
- [60] PITALE S S, KUMAR V, NAGPURE I M, et al. Luminescence characterization and electron beam induced chemical changes on the surface of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  nanocrystalline phosphor[J]. Appl Surf Sci, 2011, 257(8):3298-3306.
- [61] SAI Q, XIA C, RAO H, et al. Mn, Cr-co-doped  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  phosphors for white LEDs[J]. J Lumin, 2011, 131(11):2359-2364.
- [62] TOMITA A, SATO T, KAWABE Y, et al. Luminescence channels of manganese-doped spinel[J]. J Lumin, 2004, 109:19-24.
- [63] TSAI M T, CHANG Y S, HUANG I B, et al. Luminescent and structural properties of manganese-doped zinc aluminate spinel nanocrystals[J]. Ceram Int, 2013, 39(4):3691-3697.
- [64] ZHANG D, WANG C, LIU Y, et al. Green and red photoluminescence from  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  phosphors prepared by sol-gel method[J]. J Lumin, 2012, 132(6):1529-1531.
- [65] ZHONG R, ZHANG J, WEI H, et al. The different luminescent characteristics of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  between phosphor powder and nanoparticles[J]. Chem Phys Lett, 2011, 508(4):207-209.
- [66] COSTA G K B, PEDRO S S, CARVALHO I C S, et al. Preparation, structure analysis and photoluminescence properties of  $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ [J]. Opt Mater, 2009, 31(11):1620-1627.
- [67] CHI F, JIANG B, ZHAO Z, et al. Multimodal temperature sensing using  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  phosphor as highly sensitive luminescent thermometer[J]. Sens Actuators B, 2019, 296:126640.
- [68] PENG M, HONG G. Reduction from  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ [J]. J Lumin, 2007, 127(2):735-740.
- [69] SEVIC D, RABASOVIC M S, KRIZAN J, et al.  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanopowders: multi-mode temperature sensing technique[J]. J Phys D Appl Phys, 2019, 53(1):015106.
- [70] ZHU Y, LI C, DENG D, et al. A high-sensitivity dual-mode optical thermometry based on one-step synthesis of  $\text{Mn}^{2+}:\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{Mn}^{4+}:\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  solid solution phosphors[J]. J Alloys Compd, 2021, 853:157262.
- [71] MCNICOL B D, POTT G T. Luminescence of Mn ions in ordered and disordered  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ [J]. J Lumin, 1973, 6(4):320-334.
- [72] 周爱萍, 张化福, 臧永丽.  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  纳米晶的红绿发光[J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(3):432-435.