

激光与光电子学进展

 δ - $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 宽带近红外荧光粉发光性能的研究方立民^{1,2}, 郝振东^{1**}, 张亮亮¹, 吴昊¹, 武华君¹, 潘国徽¹, 张家骅^{1*}¹中国科学院长春光学精密机械与物理研究所发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130022;²中国科学院大学光电学院, 北京 100037

摘要 宽带近红外荧光粉作为新型检测用近红外固态光源——近红外荧光粉转化型发光二极管(NIR pc-LED)的核心材料,在近年来受到研究人员的高度关注。利用高温固相法制备了 Cr^{3+} 离子掺杂的 δ - $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 宽带近红外荧光粉。在蓝光激发下,其近红外发射位置位于810 nm,发射峰的半峰全宽约为175 nm。该宽带发射对应于两个发光子峰的叠加,两发射子峰的位置分别出现在795 nm和873 nm,这在荧光衰减曲线和温度特性的测试结果中得到了验证。利用光谱数据估算得到的材料晶体场强度为2.25。最后,探索了所制备的 $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:3\%\text{Cr}^{3+}$ 近红外荧光粉在NIR pc-LED中的应用。

关键词 材料; 荧光和发光材料; $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉; 高温固相法; 宽带近红外荧光粉

中图分类号 O469

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516008

Luminescence Properties of Broadband Near-Infrared

 δ - $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ PhosphorsFang Limin^{1,2}, Hao Zhendong^{1**}, Zhang Liangliang¹, Wu Hao¹,Wu Huajun¹, Pan Guohui¹, Zhang Jiahua^{1*}¹State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130022, China;²School of Optoelectronics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100037, China

Abstract Near-infrared phosphor conversion light-emitting diode (NIR pc-LED) is a new type of near infrared solid-state light source for detection; recently, core material broadband near-infrared phosphors have received enormous attention. Herein, the broadband near-infrared δ - $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ phosphor was prepared by a high-temperature solid-state method. Under the excitation of blue light, the near infrared emission position is 810 nm and the FWHM of emission peak is approximately 175 nm. The broadband emission corresponds to the overlap of two emission peaks, and the positions of the two emission subpeaks correspond to 795 nm and 873 nm, respectively, which is reflected in the results of luminescence decay and temperature-dependent emission spectrum. The crystal field strength is estimated to be 2.25 determined using spectral data. Finally, the application of the prepared broadband near-infrared δ - $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ phosphors in NIR pc-LED was explored.

Key words materials; fluorescent and luminescent materials; $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ phosphors; high temperature solid state method; broadband near-infrared phosphor

OCIS codes 160.2540; 160.4670; 160.4760

收稿日期: 2021-04-12; 修回日期: 2021-04-26; 录用日期: 2021-04-30

基金项目: 国家自然科学基金(11874055, 51772286, 11974346, 11904361, 12074373, 12074374, 52072361)、中国科学院青年创新促进会(2020222)、吉林省重点研发项目(20200401050GX)、吉林省与中国科学院合作项目(2020SYHZ0013)

通信作者: *zhangjh@ciomp.ac.cn; **haozd@ciomp.ac.cn

1 引言

近红外荧光粉转化型发光二极管(NIR pc-LED)是一种新型检测用固态近红外光源,具有尺寸小、光谱稳定性高、寿命长、抗振性好、发光效率高优点,主要用于移动端近红外光谱设备的集成和生物医学成像器材的小型化,其在食品、医学、石油、制药等领域拥有良好的应用前景^[1-3]。NIR pc-LED技术的核心材料——宽带近红外荧光粉在近年来受到研究人员的高度关注。

2019年,Zhang等^[4]合成了一种掺Cr³⁺的石榴石荧光粉Ca_{3-x}Lu_xHf₂Al_{2+x}Si_{4-x}O₁₂,通过调节x的值,使该荧光粉在460 nm蓝光的激发下的宽带近红外(700~1000 nm)发光强度增强了81.5倍。2020年,Jia等^[5]通过探索高温固相法中助熔剂的影响及使用一氧化碳(CO)还原气氛,将Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Cr³⁺荧光粉的内量子效率提高到92.3%,且发光材料的温度特性很好,150℃时仍可保持为室温下发光强度的97.4%。Yao等^[6]制备了新型的LiScP₂O₇:Cr³⁺近红外荧光粉,在470 nm蓝光激发下,其近红外峰值在880 nm处,半峰全宽达170 nm;通过共掺杂Cr³⁺/Yb³⁺离子,将该材料的半峰全宽展宽到210 nm,并将材料的内量子效率提高到74%。Liu等^[7]制备了MgTa₂O₆:Cr³⁺宽带近红外荧光粉,发光峰位于834 nm,发光峰的半峰全宽为140 nm;发现该材料的发光峰由两个高斯子峰构成,使用该近红外荧光粉封装了NIR pc-LED并展示了其对手掌和手腕的穿透和成像。然而,宽带近红外荧光粉依然存在种类较少、性能单一的问题。

Sc₄Zr₃O₁₂属于δ相材料,即萤石结构的MO₂与稀土倍半氧化物M'₂O₃在高温下形成固溶体时生成的一种中间相材料。δ相材料因晶体结构中阳离子格位混合占据的特性而受到人们的关注,同时拥有优良的物理、化学稳定性。已有少量将δ相材料用作发光材料基质的研究:Park等^[8]通过溶剂热反应法制备了Y₄Zr₃O₁₂:Eu³⁺纳米荧光粉,在396 nm蓝紫光激发下出现强烈的红光发射;Liu等^[9]通过在δ-Sc₄Zr₃O₁₂材料中共掺杂Er³⁺/Yb³⁺,在972 nm近红外光激发下得到强烈的上转换绿光发射,强度分别是Sc₂O₃的59倍和ZrO₂的264倍。上述研究结果说明δ相材料是一种优良的发光基质材料。

本文利用高温固相法制备了Cr³⁺离子掺杂的Sc₄Zr₃O₁₂宽带近红外荧光粉,讨论了Cr³⁺离子掺杂

下Sc₄Zr₃O₁₂材料的近红外发光特性,并通过光谱数据估算了材料中Cr³⁺离子的晶体场强度,测量并分析了材料的荧光寿命和不同温度下的发光特性。最后,使用所制备的Sc₄Zr₃O₁₂:3%Cr³⁺(3%为物质的量分数)近红外荧光粉封装了的NIR pc-LED器件。

2 实验

2.1 样品制备

所有材料均以高温固相法合成:按化学计量比称取原料Sc₂O₃(4N)、ZrO₂(4N)、Cr₂O₃(99.95%),在玛瑙研钵中研磨45 min,将研磨均匀的原料转移至刚玉坩埚中,并置于箱式炉中碳还原气氛下,于1550℃煅烧8 h,烧结后再次研磨得到样品。

2.2 材料表征

通过德国D8 Focus粉末XRD衍射仪进行材料晶体结构的测定,运行电压为40 kV、电流为30 mA,2θ的扫描范围为10°到80°,步长为0.02°(2θ),扫描速度为0.1(°)/步。

本研究所涉及的近红外发光材料的漫反射光谱是通过配备积分球的UV-Vis-NIR分光光度计(UV-3600 plus,岛津,日本)测量,以BaSO₄为背底。激发光谱通过FL920光谱仪(可见探测器200~900 nm,近红外探测器850~1700 nm,爱丁堡仪器,英国)配备150 W氙灯得到;发射光谱通过FL920光谱仪配备150 W氙灯,QE Pro光纤光谱仪(200~992 nm,海洋光学,美国)配备488 nm激光器共同得到。

在近红外发光材料的温度特性测试中使用455 nm激光器作为激发光源,THMS600E冷热控温平台(77~873 K,Linkam科学仪器,英国)配合QE Pro光纤光谱仪(200~992 nm,海洋光学,美国)得到光谱数据。

测量近红外发光材料的荧光寿命时使用由一套光学参量振荡器(optical parametric oscillator,OPO)系统发出的脉冲激光作激发光源(调谐范围为445~1750 nm,脉冲频率为10 Hz),荧光信号通过一台TRIAX 550单色仪得到,电子信号则通过一台Tektronix电子示波器TDS 3052记录。

封装的NIR pc-LED光电性能的测量则使用HAAS 2000光电测量系统(350~1100 nm,远方,中国)及与之配套的精密直流稳压电源、LED夹具和积分球。

3 分析与讨论

3.1 结构表征与分析

图 1(a) 所示为 $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ (x 为物质的量分数) 宽带近红外荧光粉的 XRD 图谱, 可以看

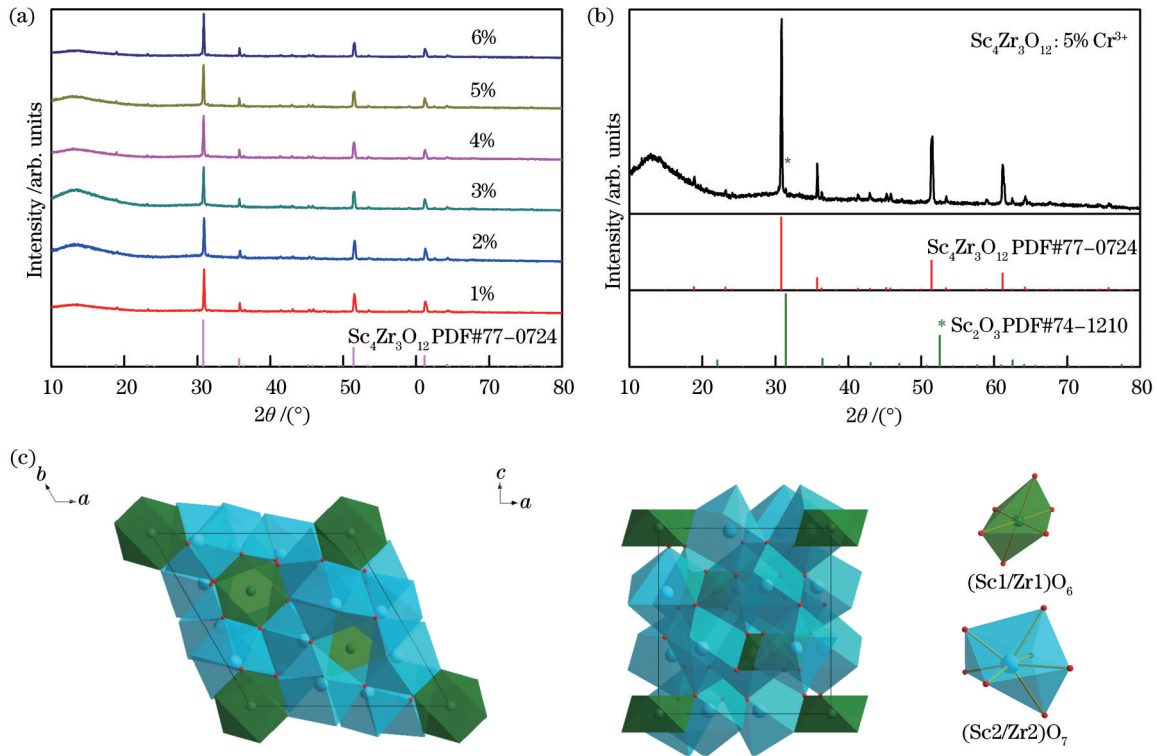


图 1 $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}$ 的晶体结构与表征。(a)(b) XRD 衍射图谱;(c) $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure and characterization of $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}$. (a)(b) XRD patterns; (c) crystal structure of $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$

$\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 的 δ 相结构材料为三方晶系 (Trigonal), 属 R-3 (No. 148) 空间群。 δ 相材料的晶体结构如图 1(c) 所示。在 $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ δ 相材料的晶体结构中, 有 7 个阳离子格位, 其中 3 个格位的阳离子呈六配位, 另外 4 个格位的阳离子呈七配位。 Sc^{3+} 离子在六配位下的离子半径 (0.745 \AA) 与 Zr^{4+} 离子在六配位下的离子半径 (0.72 \AA) 非常接近。事实上, Sc^{3+} 离子和 Zr^{4+} 离子会随机占据 $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ δ 相材料晶体结构中的所有阳离子格位^[10]。而 Cr^{3+} 离子的晶体场稳定能 (CFSE) 较大, 因此 Cr^{3+} 离子更容易进入八面体格位, 同时考虑到材料中的电荷平衡, Cr^{3+} 离子进入的八面体格位先前应该是被同价位的 Sc^{3+} 离子占据的。由此可见, $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ δ 相材料中的八面体格位存在较大的畸变。

3.2 漫反射光谱分析

图 2 所示为 $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:x\text{Cr}$ 荧光粉的漫反射光谱, 可以看出近红外发光材料的吸收随 Cr 掺杂浓度

出, 所有样品的 XRD 图谱衍射峰与标准卡片 PDF#77-0724 一致, 表明合成的材料为相应的 δ 相结构; 同时从图 1(b) 可见材料中存在微量的 Sc_2O_3 。XRD 图谱中 10° 左右的漫散射包为有机样品槽的背底。

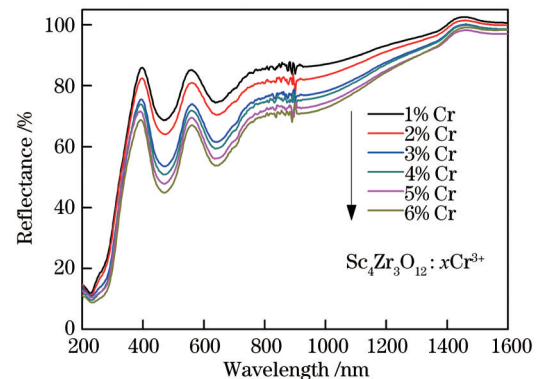


图 2 $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:x\text{Cr}$ 的漫反射光谱

Fig. 2 Diffuse reflectance spectra of $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:x\text{Cr}$

的增大而增强。470 nm 处和 650 nm 处的吸收带分别对应于 Cr^{3+} 离子的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 跃迁和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 跃迁的特征吸收。

3.3 激发光谱和发射光谱分析

$\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:x\text{Cr}$ 的归一化激发光谱和发射光谱如图 3(a) 和图 3(b) 所示。可以看到, $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:x\text{Cr}$

呈现出 Cr³⁺ 离子的典型激发、发射：激发谱由位于 470 nm 附近的 ⁴A₂→⁴T₁ 跃迁引起的宽带激发峰、位于 650 nm 附近的 ⁴A₂→⁴T₂ 跃迁引起的激发峰组成，与漫反射光谱中的吸收峰相对应，也与蓝光 LED 芯片匹配；发射光谱源于 810 nm 附近 ⁴T₂→⁴A₂ 跃迁导致的宽带发射，宽带近红外发射光谱的半峰全宽为 175 nm 左右。Sc₄Zr₃O₁₂:xCr 的激发光谱和发射光谱的形状受 Cr³⁺ 离子掺杂浓度的影响不大，发射光谱随 Cr³⁺ 离子掺杂浓度的增加有微小的红移。如图 3(c) 所示，材料在 Cr³⁺ 掺杂浓度（物质的量分数）为 3% 时发光强度达到最大值。图 3(d) 所示为 Sc₄Zr₃O₁₂ 材料的激发、发射光谱的高斯拟合结果，其

中该宽带发射谱对应于两个发光峰的叠加，两发射子峰的位置分别为 795 nm 和 873 nm。激发谱子峰叠加应起源于 Cr³⁺ 离子所处八面格位的畸变^[11]。第二个发光子峰的 ⁴A₂、⁴T₂ 能级劈裂较小，晶体场较弱。中心 Cr³⁺ 离子与配体氧离子的平均距离越大，晶体场强度越弱，可能是因为 Cr³⁺ 进入更大的七配位格位发光。然而，现有的理论一般认为 Cr³⁺ 离子只有在六配位八面体格位中才会发光，材料的六配位格位存在较大的畸变，且材料并未出现随 Cr³⁺ 掺杂浓度增加而出现的格位优先占据的现象，因此另一种可能是六配位格位的畸变导致晶体场对称性降低，从而导致晶体场能级分裂。

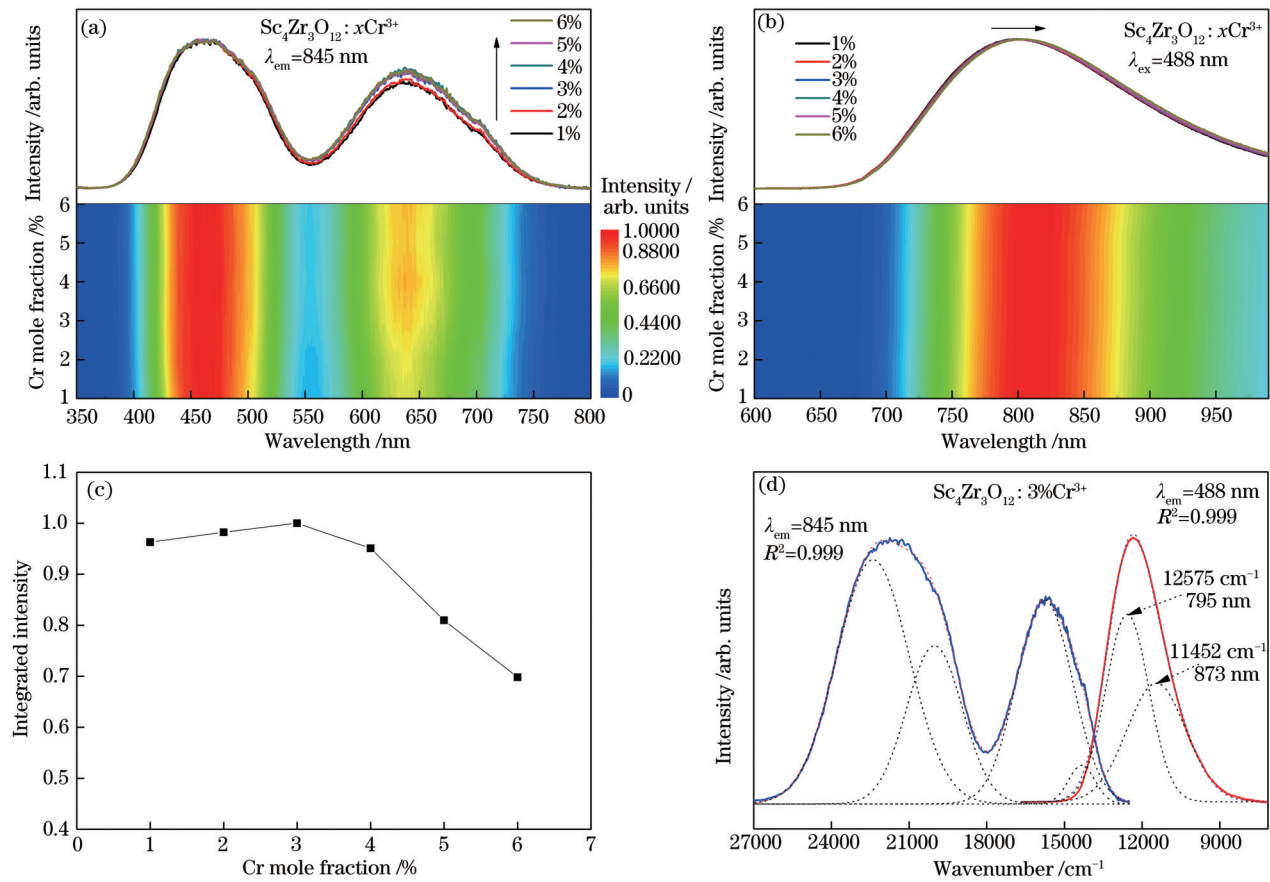


图 3 Sc₄Zr₃O₁₂:Cr 的发光性质。(a) 激发光谱；(b) 发射光谱；(c) Cr 掺杂浓度与发射强度的关系；(d) 激发、发射光谱的高斯拟合结果

Fig. 3 Luminescence of Sc₄Zr₃O₁₂:Cr. (a) Excitation spectra; (b) emission spectra; (c) relationship between Cr mole fraction and emission intensity; (d) Gaussian fitting results for the PLE and PL spectra

由激发、发射光谱数据得到的激发、发射峰位置如表 1 所示。

由表 1 的数据可直接得到 ⁴T₂、²E 能级零声子线位置 (ZLP), 如表 2 所示。

²E 能级满足以下近似关系^[12]

$$E_z \approx 3.05C + 7.9B - 1.8 \left(\frac{B^2}{D_q} \right), \quad (1)$$

式中：B、C 为 Racah 电子排斥参数；D_q 为立方晶场参量。令 γ=C/B, 则可得到 B 与 D_q、γ 的关系：

$$B = \frac{1}{72} (61\gamma D_q + 158D_q - \sqrt{\Delta}) \quad (2)$$

$$E_{4T_2} = 10D_q,$$

式中: $\Delta = 3721\gamma^2 D_q^2 + 19276\gamma D_q^2 - 2880D_q E_{2E} + 24964D_q^2$

利用得到的 D_q 和 B 的结果可计算 4T_1 能级零声子线的位置^[13]

$$E_{4T_1} = \frac{15}{2} B + 15D_q - \frac{\sqrt{5}}{2} (45B^2 - 36D_q B + 20D_q^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

进而得到材料晶体场参数 B 、晶体场强度 D_q/B 及 4T_1 能级斯托克斯位移与 C/B 的关系 (图 4)。

表 1 激发光谱、发射光谱的峰位

Table 1 Peak position of excitation spectra and emission spectra

Transition	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$	${}^2E \rightarrow {}^4A_2$	${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$
Peak position /nm	464	640	704	703	810
Peak position / cm^{-1}	21551	15625	14204	14225	12346
FWHM / cm^{-1}	4762	2809	—	—	2527

表 2 4T_2 、 2E 能级零声子线位置

Table 2 Zero phonon line position of energy level 4T_2 and 2E

Energy level	4T_2	2E
ZLP / cm^{-1}	13937	14215
Stokes shift / cm^{-1}	3181	—

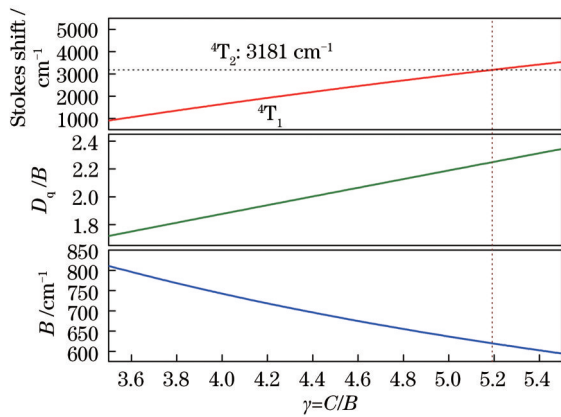


图 4 C/B 比值和晶体场参数、 4T_1 能级斯托克斯位移的依赖关系

Fig. 4 Dependence of crystal field parameters and Stokes shift of 4T_1 level on ratio of C/B

一般认为 4T_1 能级、 4T_2 能级的斯托克斯位移非常接近, 当两者相等时, $\gamma = C/B = 5.19$ 。图 5 为材料的晶体场参数及所做的 Tanabe-Sugano 图, 该图由 Anselmoo 的程序绘制^[14], 2E 能级、 4T_1 能级、 4T_2 能级的零声子线位置与参数 B 的比值以空心圆在图中标注, 插图局部放大。

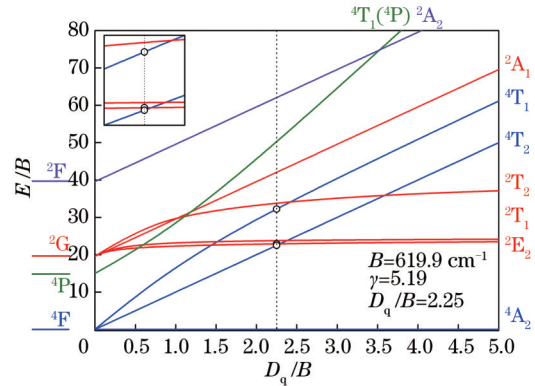


图 5 晶体场参数和 Tanabe-Sugano 图

Fig. 5 Crystal field parameters and Tanabe-Sugano diagram

3.4 荧光衰减曲线和温度特性

图 6 所示为 $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:3\%\text{Cr}$ 的荧光衰减曲线, 激发波长为 650 nm, 监测波长为 750, 800, 850, 950 nm。如图 6 所示, 随着检测位置向长波方向移动, 其荧光寿命逐渐减小, 从 25.37 μs 下降到 19.99 μs 。这从侧面验证了高斯分峰拟合的结果, 且表明第二发光峰寿命较短。荧光寿命的计算采用积分寿命表示, 即

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}, \quad (4)$$

式中: t 为时间; $I(t)$ 是时间为 t 时的荧光强度。

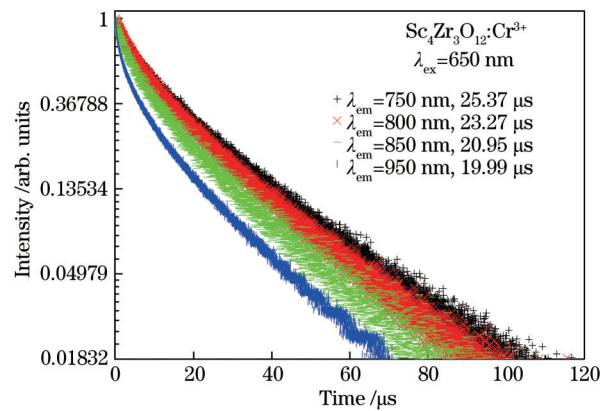


图 6 $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}$ 的荧光衰减曲线

Fig. 6 Luminescence decay curves of $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}$

本文测试了近红外发光材料的温度特性, 结果如图 7(a)、(b) 所示, 随着温度升高, 低温段材料的发光峰位出现明显的蓝移, 这一现象可能源于各发光峰的温度特性差异; 图 7(a) 插图局部放大, 可见低温下出现了 2E 能级的锐线峰, 这从侧面说明对材料晶体场强度的估算是合理的。如图 7(a)、(c) 所示, $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}$ 近红外荧光粉的温度特性相

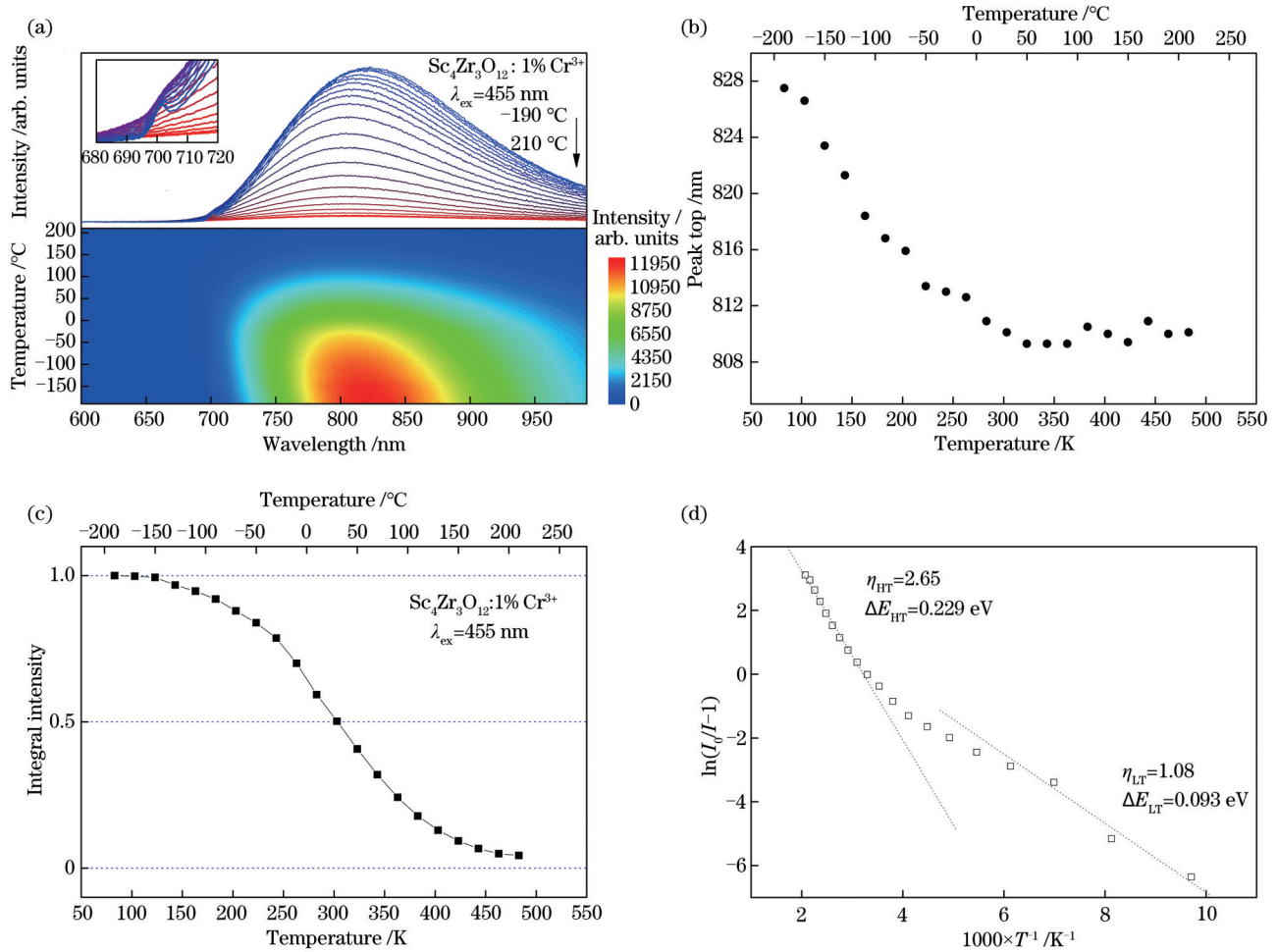


图 7 $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}$ 的温度特性。(a) 变温光谱; (b) 变温光谱发光峰位置; (c) 变温光谱积分强度; (d) $\ln(I_0/I-1)$ 与 $1/T$ 的关系
 Fig. 7 Temperature characteristic of $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}$. (a) Temperature-dependent emission spectra; (b) emission peak position of temperature-dependent spectra; (c) integral intensity of temperature-dependent emission spectra; (d) plot of $\ln(I_0/I-1)$ versus $1/T$

对较差, 在约 303 K (30 °C) 时发光强度降低到低温下初始强度的 50%, 在 363 K (90 °C) 时发光强度降低到室温下的 50%。

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right)}, \quad (5)$$

式中: I_0 为变温光谱中材料低温下的初始强度; k 为波尔兹曼常数; T 为温度; ΔE 为材料的热激活能。从 (5) 可以看出, 根据 $\ln(I_0/I-1)$ 与 $1/T$ 的关系图中的斜率 (η) 可计算材料的热激活能 ΔE 。分别在低温段和高温段计算出两个不同的热激活能 $\Delta E_{\text{LT}}=0.093 \text{ eV}$ 、 $\Delta E_{\text{HT}}=0.229 \text{ eV}$, 如图 7(d) 所示。

3.5 NIR pc-LED

使用所制备的 $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:3\% \text{Cr}$ 荧光粉和 460 nm InGaN 蓝光芯片封装了宽带 NIR pc-LED。

荧光粉与环氧树脂的质量比为 1:1。NIR pc-LED 的光电特性如图 8 所示。从图 8(b)、(c) 可以看出, NIR pc-LED 的发光谱形状不随电流而变化。而近红外 (600~1050 nm) 辐射功率随着电流的增加呈现先增加后减小的趋势, 在 100 mA 时达到最大输出功率 2.94 mW, 而从 10 mA 到 200 mA, NIR pc-LED 的光电效率从 1.94% 下降到 0.365%, 降幅为 81.18%。从图 8(d) 可以看到 NIR pc-LED 近红外辐射通量占器件总光辐射通量的比例随电流上升而不断下降。如前文所述, $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}$ 近红外荧光粉的温度特性相对较差, 当电流增加时, LED 芯片温度增大, 导致荧光粉量子效率降低, 最终使 NIR pc-LED 器件的近红外辐射功率随电流的增加呈现先增加后减小的趋势。

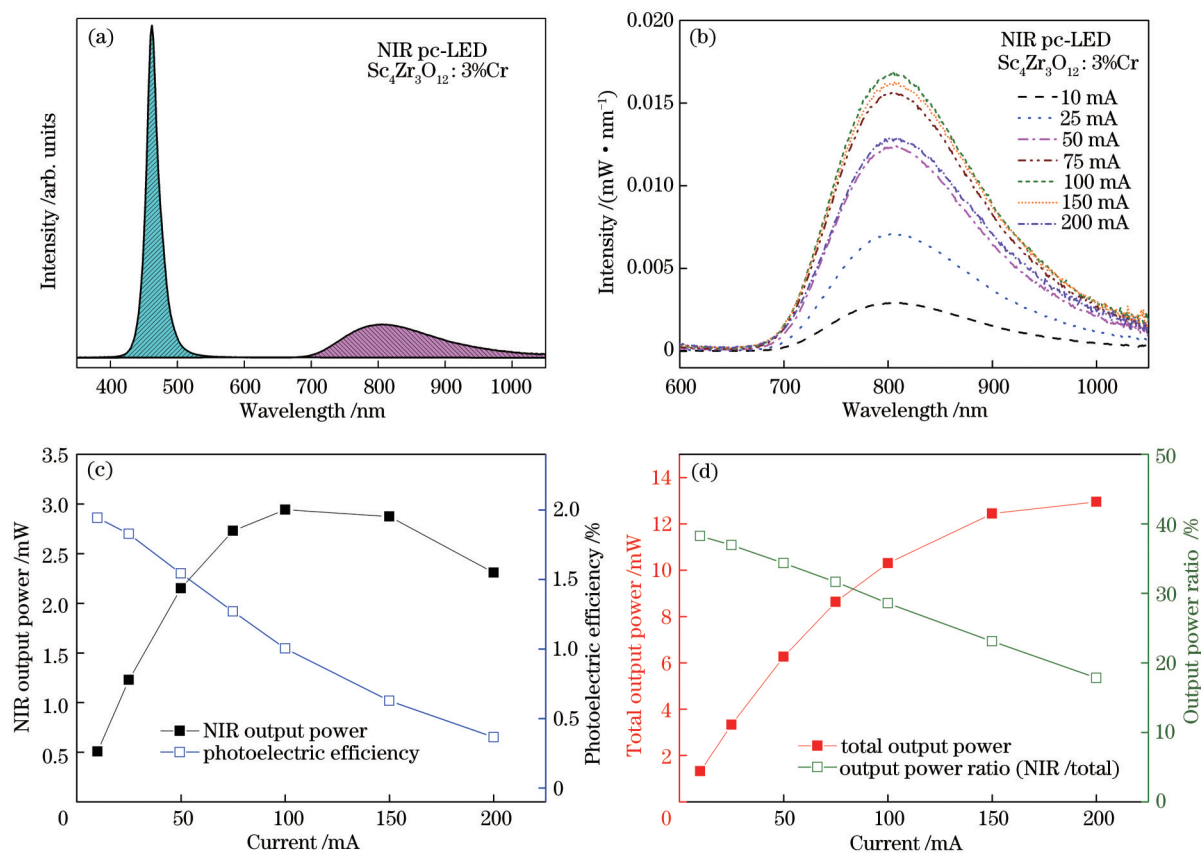


图 8 CaMgSi₂O₆:Cr 所封装的 NIR pc-LED。(a) pc-LED 的辐射光谱；(b) pc-LED 的近红外辐射光谱；(c) pc-LED 的光电特性；(d) pc-LED 的辐射输出比

Fig. 8 NIR pc-LED fabricated by CaMgSi₂O₆:Cr. (a) Luminescent spectra of pc-LED; (b) NIR luminescent spectra of pc-LED; (c) photoelectric efficiency of pc-LED; (d) output power ratio of pc-LED

4 结 论

利用高温固相法制备了 Cr³⁺ 离子掺杂的 δ-Sc₄Zr₃O₁₂ 宽带近红外荧光粉。在蓝光激发下,其近红外发射位置位于 810 nm,发射峰的半峰全宽为 175 nm,该宽带发射对应于两个发光峰的叠加,两发射子峰的位置分别出现在 795 nm 和 873 nm。利用光谱数据估算得到的材料晶体场强度为 2.25。测试并发现该近红外发光材料的热猝灭较严重,加上所制备的荧光粉效率不高,导致所制备的 Sc₄Zr₃O₁₂:Cr³⁺ 近红外荧光粉封装的 NIR pc-LED 性能欠佳,但今后通过对材料制备工艺的优化及共掺杂等手段,其效率和温度特性等性能还有很大的提升空间。该材料是一种具有 NIR pc-LED 应用潜力的宽带近红外发光材料。

参 考 文 献

- [1] Wang S X, Xiao H, Yang Z F, et al. Detection of flavor adulterated Pu'er tea by near-infrared spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(23): 233005.
- [2] Chen X L, Huang M Z, Fu Y C. Recognition method of dorsal hand vein with liveness detection function[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(6): 0610002.
- [3] Zhao J, Qiao J R M T, Ding X T, et al. fNIRS signal motion correction algorithm based on mathematical morphology and median filter[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(22): 2230002.
- [4] Zhang L L, Wang D D, Hao Z D, et al. Cr³⁺-doped broadband NIR garnet phosphor with enhanced

spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(23): 233005.

王淑贤,肖航,杨振发,等. 香精掺假普洱茶的近红外光谱检测[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(23): 233005.

[2] Chen X L, Huang M Z, Fu Y C. Recognition method of dorsal hand vein with liveness detection function[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(6): 0610002.

陈秀莲,黄梅珍,富雨超. 具有活体检测功能的手背静脉身份识别方法研究[J]. 光学学报, 2021, 41(6): 0610002.

[3] Zhao J, Qiao J R M T, Ding X T, et al. fNIRS signal motion correction algorithm based on mathematical morphology and median filter[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(22): 2230002.

赵杰,乔吉日本图,丁雪桐,等. 基于数学形态学和中值滤波的 fNIRS 信号运动校正算法研究[J]. 光学学报, 2020, 40(22): 2230002.

[4] Zhang L L, Wang D D, Hao Z D, et al. Cr³⁺-doped broadband NIR garnet phosphor with enhanced

- luminescence and its application in NIR spectroscopy [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(12): 1900185.
- [5] Jia Z W, Yuan C X, Liu Y F, et al. Strategies to approach high performance in Cr³⁺-doped phosphors for high-power NIR-LED light sources[J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9: 86.
- [6] Yao L Q, Shao Q Y, Han S Y, et al. Enhancing near-infrared photoluminescence intensity and spectral properties in Yb³⁺ codoped LiScP₂O₇:Cr³⁺ [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(6): 2430-2439.
- [7] Liu G C, Molokeev M S, Lei B F, et al. Two-site Cr³⁺ occupation in the MgTa₂O₆:Cr³⁺ phosphor toward broad-band near-infrared emission for vessel visualization[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(27): 9322-9328.
- [8] Park J Y, Yang H K. Novel red-emitting Y₄Zr₃O₁₂:Eu³⁺ nanophosphor for latent fingerprint technology [J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 141: 348-355.
- [9] Liu W, Pan G H, Hao Z D, et al. Highly efficient upconversion emission of Er³⁺ in δ-Sc₄Zr₃O₁₂ and broad-range temperature sensing[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(21): 14461-14468.
- [10] Thornber M R, Bevan D J M, Graham J. Mixed oxides of the type MO₂ (fluorite)-M₂O₃. III. crystal structures of the intermediate phases Zr₃Sc₂O₁₃ and Zr₃Sc₄O₁₂[J]. *Acta Crystallographica Section B*, 1968, 24(9): 1183-1190.
- [11] Zhao S B, Xie J K. Determination of the site symmetry and analysis of the polarized absorption spectra of Cr³⁺ ions in clinopyroxenes[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1988, 8(3): 245-249.
赵尚勃, 谢军楷. 天然单斜辉石中 Cr³⁺ 的晶位对称性和偏振吸收谱的分析[J]. *矿物学报*, 1988, 8(3): 245-249.
- [12] Adachi S. Photoluminescence spectroscopy and crystal-field parameters of Cr³⁺ ion in red and deep red-emitting phosphors[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2019, 8(12): R164-R168.
- [13] Struve B, Huber G. The effect of the crystal field strength on the optical spectra of Cr³⁺ in gallium garnet laser crystals[J]. *Applied Physics B*, 1985, 36(4): 195-201.
- [14] Anselmoo. Python-solver for Tanabe-Sugano and energy-correlation diagrams[CP/OL]. 2019-09-10[2020-09-17]. <https://github.com/Anselmoo/TanabeSugano>.