

激光与光电子学进展

宽带近红外氟化物荧光粉 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 的制备与
发光特性研究何帆铨^{1,2}, 吴家畅^{1,2}, 邵佩珊^{1,2}, 宋恩海^{1,2*}¹华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广东广州 510641;²华南理工大学光通信材料实验室, 广东广州 510641

摘要 荧光粉转化发光二极管(pc-LEDs)在近红外光谱技术和近红外成像技术领域有着重要的应用前景,但是开发新型的宽带近红外荧光粉仍然是一个挑战。采用铵盐转化的方法制备了一系列六方相结构的 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 近红外荧光粉,在 434 nm 蓝光激发下,样品能够产生峰值约为 780 nm、半峰全宽为 106 nm 的宽带近红外光,并且在 150 °C 时发光强度为室温(25 °C)时的 68.4%。进一步地,将 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉和蓝光 LED 芯片封装成宽带近红外 pc-LED 器件,在驱动电流为 1000 mA 时,其近红外光输出功率为 226.49 mW,相应的能量转换效率为 2.4%,该器件有望在静脉成像等领域中获得应用。

关键词 材料; 发光二极管; 荧光粉转化; 近红外光; $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$; 静脉成像

中图分类号 O482.31

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516009

Preparation and Luminescent Properties Research of Broadband
Near-Infrared Fluoride Phosphor $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ He Fanquan^{1,2}, Wu Jiachang^{1,2}, Shao Peishan^{1,2}, Song Enhai^{1,2*}¹State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology,
Guangzhou, Guangdong 510641, China;²Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology,
Guangzhou, Guangdong 510641, China

Abstract Phosphor-converted light-emitting diodes (pc-LEDs) have great potential in near-infrared spectroscopy technology and near-infrared imaging technology. However, the development of novel broadband near-infrared phosphors remains a challenge. In this paper, a series of hexagonal phase structure $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ near-infrared emission phosphors are prepared by an ammonium salt conversion method. Under 434 nm blue light excitation, the phosphors show a broadband near-infrared emission band peak at ~ 780 nm with full width at half maximum of 106 nm, and the luminescence intensity at 150 °C can maintain 68.4% of that at room temperature (25 °C). Further, a broadband near-infrared pc-LED device is fabricated based on $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ phosphor and a blue LED chip. When the driving current is 1000 mA, a near-infrared output power of 226.49 mW is obtained in pc-LED device, and the corresponding energy conversion efficiency is 2.4%. The device may find application in veins imaging and other fields.

Key words materials; light-emitting diodes; phosphor conversion; near-infrared light; $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$; veins imaging

OCIS codes 160.4890; 230.3670; 300.6340

收稿日期: 2021-03-24; 修回日期: 2021-05-17; 录用日期: 2021-05-19

基金项目: 国家自然科学基金(51972117, 51602104)、广州市科技计划项目(202002030098)、浙江省稀土光电材料与器件重点实验室开放课题基金

通信作者: *msehsong@scut.edu.cn

1 引言

宽带近红外光源在生物成像、夜视采光、食品成分分析、光纤通信等领域具有重要的应用前景^[1-3]。特别是 700~1300 nm 范围的近红外光因具有穿透力强、对机体无害等特点,已被广泛应用于生物组织成像和无损检测等领域^[4]。传统的近红外光源卤钨灯属于热辐射光源,光谱较宽且使用功率大,但是运行过程中产生大量的热,器件温度较高且发光不稳定,不适用于快速无损检测等应用^[5]。红外发光二极管(LED)虽然具有光谱稳定、效率高、尺寸小等特点,但是发射谱较窄的特性限制了其在红外检测方面的应用^[6]。荧光粉转化发光二极管(pc-LED)是近年发展起来的新型近红外光源,通过将近红外荧光粉与蓝光 LED 芯片组合可以得到宽带发射的近红外光,具有发光效率高、体积小且能耗较低等优点,是小型、手持便携式近红外光源的理想选择^[7-8]。因此,开发能被商用蓝光芯片有效激发的新型宽带近红外荧光粉具有重要的意义。

目前常用的宽带近红外发光激活离子包括稀土离子 Eu^{2+} 、过渡金属离子 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 等^[9-10]。其中, Cr^{3+} 具有可调谐宽带蓝光吸收与宽带近红外光发射的特征,并且通过选择合适的基质材料可容易地实现近红外发光,是当前的研究热点^[11-12]。因此,已经有相当数量的 Cr^{3+} 激活近红外荧光粉的报道,如 $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$ (发射峰波长 $\lambda_{\text{em}}=800\text{ nm}$)^[13]、 $\text{LiInSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}}=840\text{ nm}$)^[14]、 $\text{Gd}_5\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}}=756\text{ nm}$)^[8]、 $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}}=785\text{ nm}$)^[15] 等。与氧化物相比,氟化物具有更低的声子能量、更弱的电子-声子耦合效应,是 Cr^{3+} 激活近红外荧光材料的理想基质^[16]。然而,目前关于 Cr^{3+} 激活氟化物在 LED 方面的应用研究鲜有报道。已有 Cr^{3+} 激活氟化物用于近红外激光器件的研究,合成方法常为单晶生长^[17], Cr^{3+} 的掺杂浓度有限,合成设备也较为复杂。Lee 等^[18] 用简单的室温共沉淀法合成了 $\text{K}_3\text{AlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{K}_3\text{GaF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 两种氟化物近红外荧光粉,但其发光效率不高,所制备的器件的红外输出功率仅为 7~8 mW,电光转换效率不到 1%。相较而言,Song 等^[9] 采用水热法制备出的 $\text{K}_2\text{NaScF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 近红外荧光粉更有应用潜力,所制备器件实现了 393.73 mW 的近红外光输出,电光转换效率达 8.8%。然而,在材料的合成过程中会使用有毒的 HF,从而使其应用受限。因此,探索 Cr^{3+} 掺杂氟化物近红外发光材料的

新型绿色合成策略及应用具有重要的意义。

本文以 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 为 Al 源、以水为溶剂,采用简单的水热法可控合成了一系列不同 Cr^{3+} 掺杂浓度 (x) 的 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:x\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉,并且对其物相结构、发光性能、热稳定性和 LED 器件性能进行了探究。此外,还研究了所制备的近红外 LED 器件在人体手掌静脉成像中的应用。

2 实验

2.1 样品制备

实验所用原料为 CsF、NaF、 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 这些原料均是分析纯。按照 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0.01\sim 0.40$) 的化学计量比来称量 NaF、 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 并加入过量 CsF, 将以上原料倒入 20 mL 水中,搅拌均匀后放入水热反应釜中,在 220 °C 下反应 10 h, 经过洗涤离心干燥后即可得到 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉。

2.2 测试表征

采用 PANalytical 粉末 X 射线衍射仪测定物相和晶体结构,辐射源为 Cu 靶 ($\lambda = 1.5406 \times 10^{-10}\text{ m}$),管电压和管电流分别为 40 kV 和 15 mA。样品的形貌尺寸特征采用蔡司扫描式电子显微镜(EVO18)表征。使用爱丁堡公司生产的 FLS 1000 荧光光谱仪测试样品的激发光谱,而发射光谱使用光纤光谱仪测试,光纤光谱仪上添加一个 TAP-02 高温附件测试样品的变温光谱,激发源为波长为 450 nm 的激光器。

2.3 LED 器件的封装

将合成的近红外发射荧光粉与蓝光 InGaN 芯片组合即可制备近红外 LED 器件,实验中环氧树脂与近红外荧光粉的质量比固定为 1:1,蓝光 InGaN 芯片来自中国三安光电股份有限公司。采用 LED 光电快速测试仪测试了所制备的近红外 LED 的电致发光性能及近红外输出功率。将近红外 LED 器件作为光源,并且采用工业夜视相机拍摄演示图像。

3 分析与讨论

3.1 晶体结构分析

不同 Cr^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的 X 射线衍射(XRD)图谱如图 1(a) 所示,结果显示,所制备样品的衍射峰均与 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ 的 JCPDS 标准卡片(No. 76-1625)一致,说明所制备样品均为纯相,且

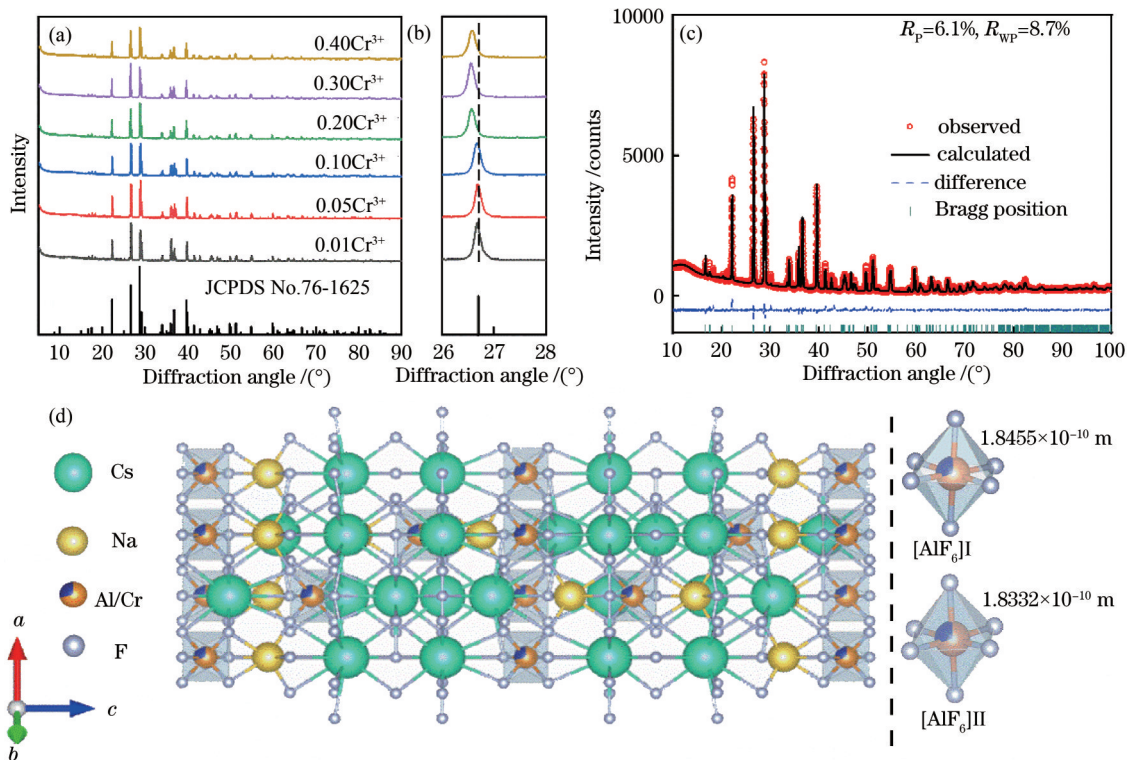


图1 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 的物相与结构表征。(a)不同 Cr^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:x\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉XRD图;(b)XRD图谱在 $26^\circ\sim 28^\circ$ 中的放大图;(c) $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ 的XRD精修图谱;(d)基于精修结果得到的 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ 晶体结构图以及 $[\text{AlF}_6]\text{I}$ 、 $[\text{AlF}_6]\text{II}$ 配位环境

Fig. 1 Phase and structure characterization of $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$. (a) XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:x\text{Cr}^{3+}$ phosphors with various Cr^{3+} doping concentrations; (b) enlarged image of XRD patterns in $26^\circ\sim 28^\circ$; (c) refinement XRD pattern of $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$; (d) structure of $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ crystal and two coordination environments of $[\text{AlF}_6]\text{I}$ and $[\text{AlF}_6]\text{II}$ based on refinement result

Cr^{3+} 的掺入没有明显改变其晶体结构。在八面体中 Na^+ 和 Al^{3+} 的离子半径分别为 $1.02 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 $5.35 \times 10^{-11} \text{ m}$, Cr^{3+} 的离子半径为 $6.15 \times 10^{-11} \text{ m}$, Al^{3+} 和 Cr^{3+} 的价态一致且半径更接近,因此推测 Cr^{3+} 将倾向于占据 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ 中的 Al^{3+} 格位。由图1(b)可以看出,随着 Cr^{3+} 浓度的增大,衍射峰向小角度偏移,这是因为离子半径较大的 Cr^{3+} 占据 Al^{3+} 格位后,基质晶格膨胀,衍射角减小,这也表明 Cr^{3+} 已经成功进入 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ 晶格。

为进一步研究 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的精细结构,对其进行了XRD Rietveld精修,该精修以 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ 的JCPDS标准卡片(No. 76-1625)为结构模型。图1(c)给出了 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ 的XRD精修图,其中,加权残差因子 $R_{\text{wp}}=6.1\%$ 、残差因子 $R_{\text{p}}=8.7\%$,从而可以认为精修结果是可靠的。计算得到晶胞参数: $a=b=6.2351 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c=3.01871 \times 10^{-9} \text{ m}$,晶胞体积 $V=1.01634 \times 10^{-27} \text{ m}^3$,再次证实了所制备的样品为纯相。图1(d)为根据XRD精修结果

得到的 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ 晶体结构图,结果表明其具有六方结构,空间群为 $R\bar{3}m$ (No. 166)。可以看到 Na^+ 与 Al^{3+} 配位数都是6,均与邻近的6个 F^- 连接形成八面体结构。其中, Al^{3+} 存在两种不同的晶体学格位,可以形成 $[\text{AlF}_6]\text{I}$ 和 $[\text{AlF}_6]\text{II}$ 两种八面体, $\text{Al}-\text{F}$ 平均键长分别为 $1.8455 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 $1.8332 \times 10^{-10} \text{ m}$,它们相近的平均键长表明其被 Cr^{3+} 占据的几率相当。而 Cs^+ 则是通过进入网络骨架中的十二配位空腔来形成 $[\text{CsF}_{12}]$ 多面体的。图2(a)和图2(b)展示了 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ 样品的扫描电子显微镜(SEM)图,可以看到其呈现出片状的结构,且分布较为均匀,片状材料的直径为 $0.5\sim 2 \mu\text{m}$,厚度为 $100\sim 200 \text{ nm}$ 。

3.2 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 的光学性能

$\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.3\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的激发和发射光谱如图3(a)所示,结果表明样品具有 $650\sim 950 \text{ nm}$ 的宽带发射谱,半峰全宽(FWHM)为 106 nm ,发射峰位于 780 nm ,对应于自旋允许的 ${}^4\text{T}_2\rightarrow{}^4\text{A}_2$ 跃迁。监测 780 nm 发射峰,可以观察到该样品由激发峰位于

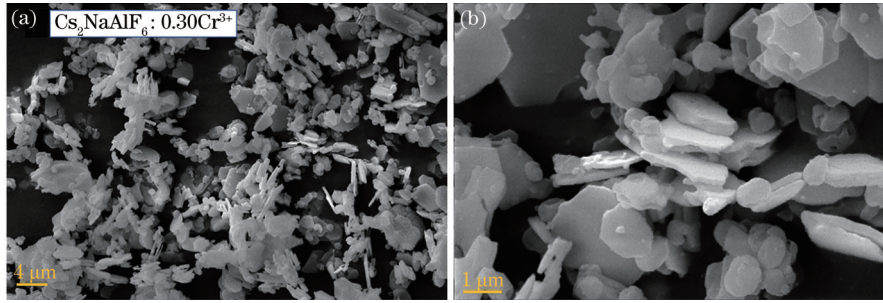


图 2 Cs₂NaAlF₆:0.30Cr³⁺的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of Cs₂NaAlF₆:0.30Cr³⁺

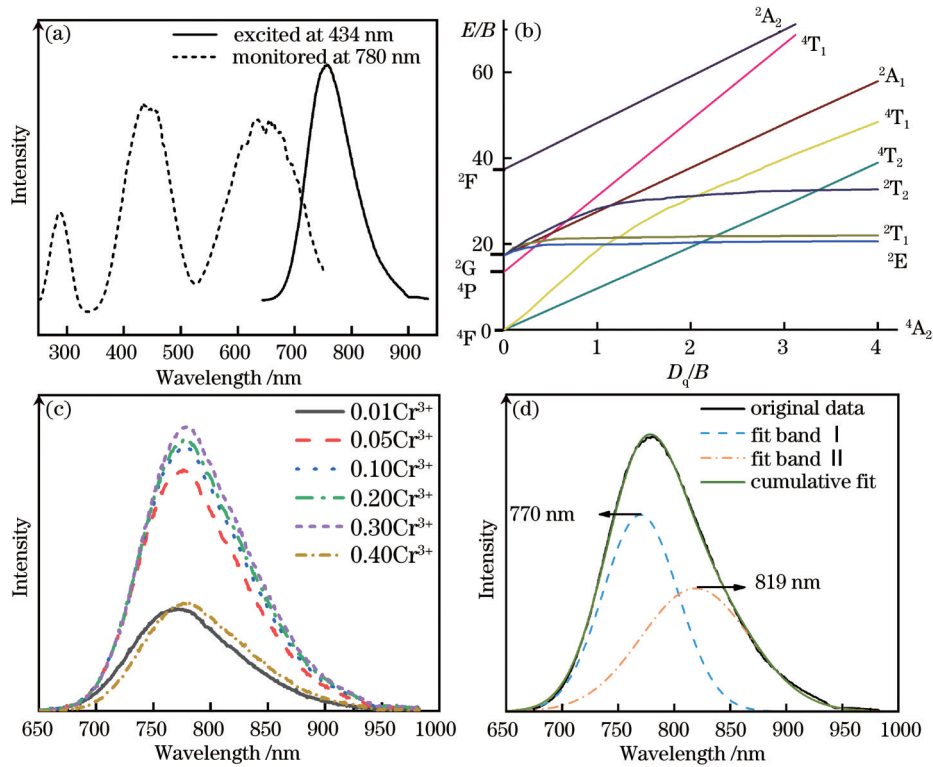


图 3 Cs₂NaAlF₆:Cr³⁺的发光特性。(a) Cs₂NaAlF₆:0.30Cr³⁺荧光粉的激发光谱和发射光谱；(b) 八面体晶体场中 Cr³⁺的 Tanabe-Sugano 能级图；(c) Cs₂NaAlF₆:xCr³⁺ (x=0.01~0.40) 荧光粉的发射光谱；(d) Cs₂NaAlF₆:0.30Cr³⁺ 荧光粉发射光谱的高斯分峰拟合

Fig. 3 Luminescence characterization of Cs₂NaAlF₆:Cr³⁺. (a) Excitation spectrum and emission spectrum of Cs₂NaAlF₆:0.30Cr³⁺ phosphor; (b) Tanabe-Sugano energy level diagrams of Cr³⁺ in octahedral crystal field; (c) emission spectra of Cs₂NaAlF₆:xCr³⁺ (x=0.01-0.40) phosphors; (d) Gaussian peak splitting fitting of emission spectra of Cs₂NaAlF₆:0.30Cr³⁺ phosphor

287, 434, 636 nm 的三个宽激发谱带组成, 分别来源于 Cr³⁺ 自旋允许的 ⁴A₂→⁴T₁ (⁴P)、⁴A₂→⁴T₁ (⁴F) 和 ⁴A₂→⁴T₂ (⁴F) 跃迁。其中, 位于 434 nm 处的宽激发带最强, 表明 Cs₂NaAlF₆:Cr³⁺ 荧光粉适合于蓝光芯片激发。考虑到 Cr³⁺ 的价电子无外层电子屏蔽, 其发光通常受晶体场环境的影响较大, 为评估 Cr³⁺ 在此荧光粉中的晶体场强度, 计算了此体系中的晶体场强度 D_q 和 Racah 参数 B^[19], 其表达式为

$$10D_q = E(^4T_2), \quad (1)$$

$$\frac{D_q}{B} = \frac{15(\Delta E/D_q - 8)}{(\Delta E/D_q)^2 - 10(\Delta E/D_q)}, \quad (2)$$

$$\Delta E = E(^4T_1) - E(^4T_2), \quad (3)$$

式中: ΔE 代表 ⁴T₁ 和 ⁴T₂ 两个能级的能量差, 其值由 ⁴A₂→⁴T₁ 跃迁和 ⁴A₂→⁴T₂ 跃迁的吸收带决定。基于 (1)~(3) 式与图 2(a) 的光谱数据, 计算得到 D_q、D_q/B、B 的值分别为 1572 cm⁻¹、2.02、779 cm⁻¹。

D_q/B 值小于 2.3, 表明 Cr^{3+} 在此体系中处于弱晶场环境, 从而可产生宽带近红外发光^[20]。

不同 Cr^{3+} 掺杂浓度样品在 434 nm 光激发下的发射光谱如图 3(c) 所示。随着 Cr^{3+} 浓度的升高, 发射光谱强度逐渐增大, 并当掺杂浓度 $x=0.3$ 时达到最大值, 此后由于浓度猝灭效应, 继续提高 Cr^{3+} 浓度将使其发射光谱强度降低。因此, 此体系中样品的最佳掺杂浓度为 $x=0.3$ 。除了强度变化外, 随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的升高, 其发射峰从 769 nm 红移到 781 nm, 这归因于掺杂浓度增大引起的 Cr^{3+} 晶体场强度的变化。一般而言, 晶体场强度 D_q 与平均键长 r 满足关系式^[21]: $10D_q \propto 1/r^5$, 当离子半径较大的 Cr^{3+} ($r=6.15 \times 10^{-11}$ m) 取代 Al^{3+} ($r=5.35 \times 10^{-11}$ m) 时, 晶体中 $\text{Cr}-\text{F}$ 键键长 r 将增大, 晶体场强度 D_q 减小, 从而导致发光峰红移。为进一步分析 Cr^{3+} 的晶体学占位情况, 对 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ 的发射光谱进行了分峰处理, 如图 3(d) 所示。结果表明, 样品

$\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ 的发射谱带可以很好地拟合为峰位位于 770 nm 和 819 nm 的两个高斯峰, FWHM 分别为 79 nm 和 114 nm。根据图 3(b) 可以发现, 更宽的发射光谱和更长的发射波长通常与较弱的晶体场有关, 由于 $[\text{AlF}_6] \text{ II}$ 的 $\text{Al}-\text{F}$ 平均键长 (1.8455×10^{-10} m) 大于 $[\text{AlF}_6] \text{ I}$ 的 $\text{Al}-\text{F}$ 平均键长 (1.8332×10^{-10} m), 因此, Cr^{3+} 取代 $[\text{AlF}_6] \text{ II}$ 中的 Al^{3+} 位点, 表现出更长的发射波长, 对应于峰位在 819 nm 的发射谱带, 而占据 $[\text{AlF}_6] \text{ I}$ 的 Cr^{3+} 则对应于峰位在 770 nm 的发射谱带。

3.3 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 的热稳定性

通常情况下, 荧光粉的工作温度比室温要高得多, 大功率 LED 器件的芯片工作温度甚至有可能高达 150°C ^[22], 因此研究荧光粉在高温下的发光性能显得十分重要。测试样品 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ 的变温发射光谱, 测试范围为 $25\sim 200^\circ\text{C}$ 。如图 4(a) 所示, 随着温度的升高, 发光强度逐渐下降, 这是由

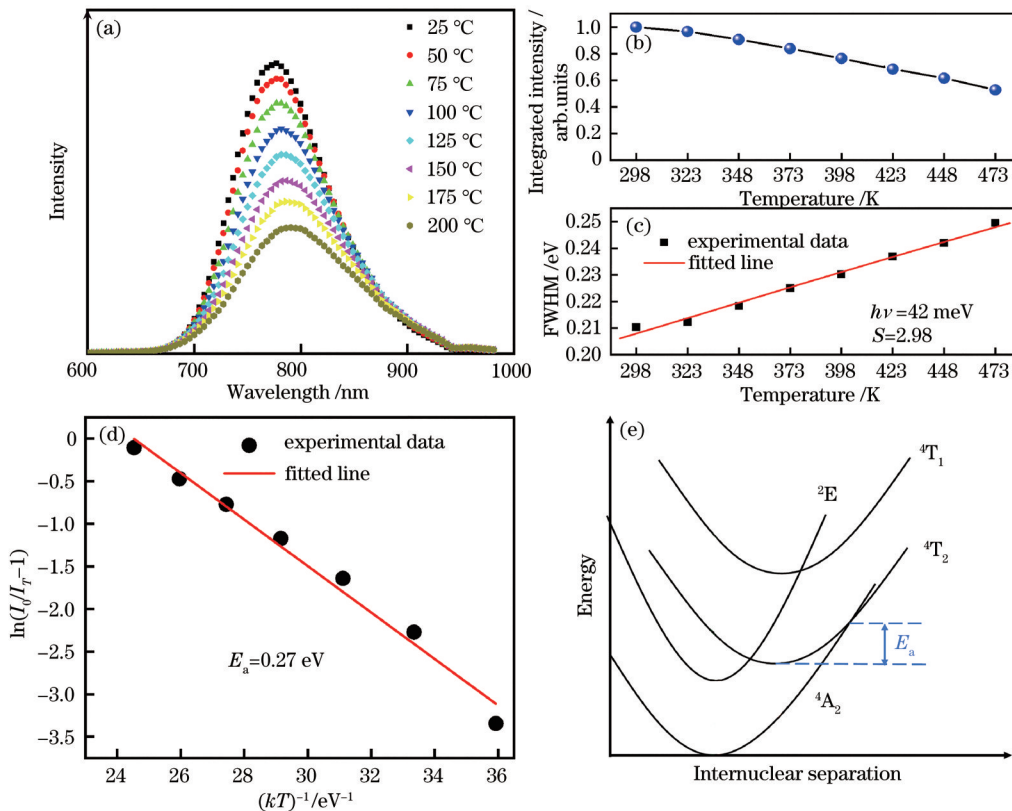


图 4 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 的发光热稳定性表征及拟合结果。 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的 (a) 温度依赖发射谱和 (b) 积分发射强度; (c) $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ 中发射带的 FWHM 随温度的变化; (d) $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉中 $\ln[(I_0/I_T)-1]$ 与 $1/kT$ 的关系图; (e) Cr^{3+} 的位形坐标图

Fig. 4 Characterization of luminescent thermal stability of $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ and fitted results. (a) Temperature-dependent emission spectra and (b) integrated emission intensity of $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ phosphor; (c) FWHM variation of emission band in $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ with temperature; (d) correlation between $\ln[(I_0/I_T)-1]$ and $1/kT$ for $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ phosphor; (e) configuration coordinate diagram of Cr^{3+}

高温下无辐射弛豫过程加剧而产生的热猝灭造成的。值得指出的是,在 150 °C 时,此荧光粉的发光强度依然为室温(25 °C)时的 68.4%,如图 4(b)所示,表明其具有良好的抗热猝灭性能。此外,随着温度从 25 °C 升高到 200 °C,样品发射峰位从 780 nm 红移到 793 nm,这归因于高温下晶体场强度的降低;而 FWHM 从 106 nm 增大到 128 nm 则是电子-声子耦合作用增强的结果。关于 FWHM 与温度 T 的关系,常用位形坐标模型来描述,拟合公式^[23]为

$$L_{FWHM}(T) = \sqrt{8 \ln 2} \times h\nu \times \sqrt{S} \times \sqrt{\coth(h\nu/2kT)}, \quad (4)$$

式中: S 为 Huang-Rhys 因子,代表电子-声子耦合强度; $h\nu$ 为声子能量, h 为普朗克常数, ν 为频率; k 表示玻尔兹曼常数。FWHM 值与温度的实验关系图及拟合曲线如图 4(c)所示,可以看到实验结果与拟合结果吻合较好,由此得到 $h\nu=42$ meV, $S=2.98$,表明此体系发光过程中的电子-声子耦合作用较弱。一般而言,更强的电子-声子耦合作用可以获得更宽的 Cr^{3+} 发射频带,

但是通常也会造成更严重的发光热猝灭。荧光粉的热猝灭现象通常可以用 Arrhenius 方程^[24]来描述

$$I_T = \frac{I_0}{1 + c \exp\left[\frac{-E_a}{kT}\right]}, \quad (5)$$

式中: I_0 和 I_T 分别为室温和温度 T 下的光谱强度; c 为常数; E_a 为热激活能,如图 4(e)的位形坐标图所示,从 ${}^4\text{T}_2$ 能级最低能量处到达 ${}^4\text{T}_2$ 与 ${}^4\text{A}_2$ 交叉点处所需要的势垒即为热激活能 E_a ,经过该交叉点发生的无辐射过程即称为热猝灭。利用(5)式可得到 $\ln(I_0/I_T - 1)$ 与 $1/kT$ 的线性关系,拟合结果如图 4(d)所示,通过计算斜率,得到热激活能为 0.27 eV,表明材料有较好的热稳定性,与前述分析一致。

3.4 pc-LED 器件性能分析及其应用

为进一步探索 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉在近红外 pc-LED 器件应用上的可行性,将合成的 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉与蓝光 InGaN LED 芯片(450 nm)封装成近红外 pc-LED 器件,如图 5(a)中插图所示。器件在 50~1000 mA 驱动电流下的电致发光光谱如

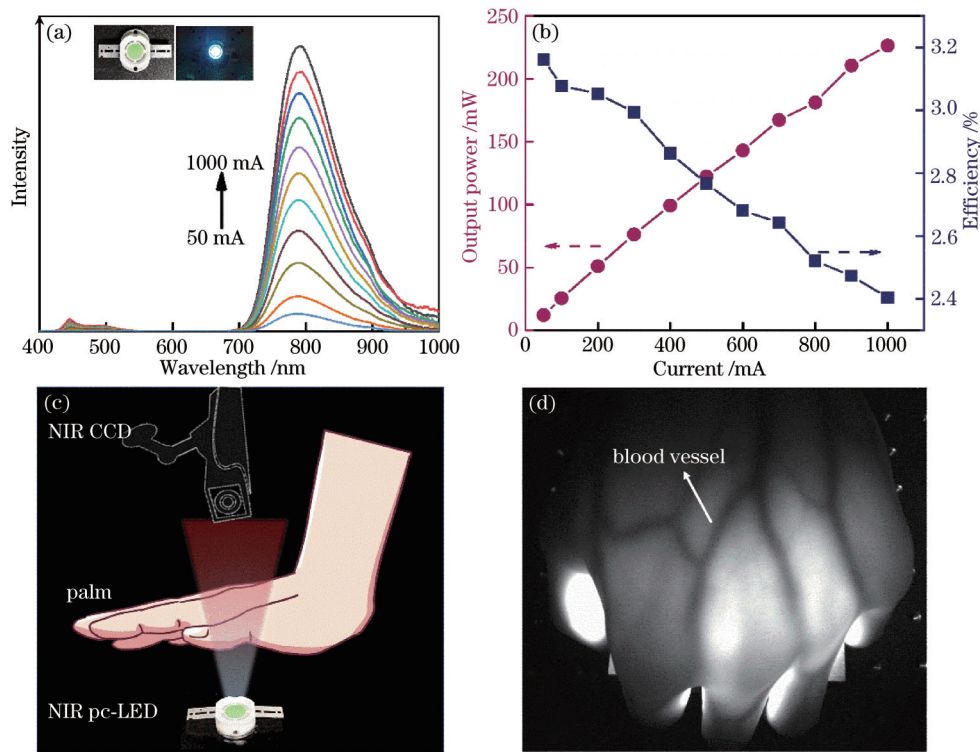


图 5 pc-LED 器件的发射光谱及静脉成像应用。(a) pc-LED 在不同驱动电流下的发射光谱,插图为拍摄的近红外 pc-LED 器件照片和发光照片; (b) 不同驱动电流下近红外光的输出功率和能量转化效率;使用近红外 pc-LED 器件进行手掌静脉成像的(c)示意图和(d)实拍照片

Fig. 5 Emission spectra of pc-LED device and vein imaging application. (a) Emission spectra of pc-LED under various driving currents, insets are near-infrared pc-LED device photograph and luminous photograph; (b) output power and energy conversion efficiency of near-infrared light under different driven currents; (c) schematic diagram and (d) actual photograph of vein imaging of palm using near-infrared pc-LED device

图 5(a)所示,所有发射光谱均由位于~450 nm 处的微弱蓝光峰与 780 nm 处的宽带近红外发光主峰组成,其分别来自于蓝光芯片与 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉。随着驱动电流的增大,pc-LED 器件的发射峰强度逐渐增强,但光谱形状基本没有变化,也没有饱和现象产生,表明此荧光粉适合于 LED 器件。不同驱动电流下器件的近红外光输出功率和能量转化效率如图 5(b)所示,其中,输出功率计算的是波长大于 650 nm 的光谱区域,而能量转化效率则是近红外光输出功率占输入电功率的百分比。可以看出,随着驱动电流的增大,输出功率从 12.21 mW 增大到 226.49 mW,而能量转化效率则从 3.16% 降低到 2.40%,说明该器件有应用的潜力。考虑到 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的最佳激发波长约为 434 nm,通过封装更短波长或更高效的蓝光 LED 芯片,封装器件将有望获得更高的能量转化效率与更大的输出功率。

700~1300 nm 的近红外光具有穿透力强、对人体组织无害等特点,将制备的近红外 LED 器件应用于人体组织成像和静脉显影中,如图 5(c)所示,通过一台红外摄像机便可以接收到穿透手掌的近红外光,并且由于血管对近红外光有一定的吸收,可以清晰地观察到手掌内部血管和其他组织的分布情况,如图 5(d)所示。以上结果表明,所制备的 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉在红外成像和无损监测方面具有潜在的应用前景。

4 结 论

采用铵盐转化的方法成功合成了 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉,并对其发光性能、热稳定性和 LED 器件性能进行了研究。结果表明, $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:0.30\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉能够发射光谱范围覆盖 650~950 nm、FWHM 为 106 nm 的宽带近红外光谱,其位于 434 nm 处的宽激发谱带可被蓝光 LED 芯片 (450 nm) 有效激发。该荧光粉在 150 °C 下的发光强度仍保持室温下的 68.4%,具有良好的热稳定性。将封装的宽带近红外 pc-LED 器件应用于静脉成像中,可拍摄到清晰的手掌血管组织分布,显示出该荧光粉在红外成像领域的应用潜力。

参 考 文 献

[1] Rajendran V, Chang H, Liu R S. Recent progress on broadband near-infrared phosphors-converted light emitting diodes for future miniature spectrometers[J].

Optical Materials: X, 2019, 1: 100011.

- [2] Ye M Q, Gao Z P, Li Z, et al. Rapid detection of volatile compounds in apple wines using FT-NIR spectroscopy[J]. Food Chemistry, 2016, 190: 701-708.
- [3] Liu G C, Molokeev M S, Lei B F, et al. Two-site Cr^{3+} occupation in the $\text{MgTa}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphor toward broad-band near-infrared emission for vessel visualization[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(27): 9322-9328.
- [4] Vats M, Mishra S K, Baghini M S, et al. Near infrared fluorescence imaging in nano-therapeutics and photo-thermal evaluation[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2017, 18(5): E924.
- [5] Aziz N A M, Arsad N, Menon P S, et al. An assessment study of absorption effect: LED vs tungsten halogen lamp for noninvasive glucose detection[J]. Journal of Innovative Optical Health Sciences, 2015, 8(2): 1550013.
- [6] Möller S, Katelnikovas A, Haase M, et al. New NIR emitting phosphor for blue LEDs with stable light output up to 180 °C [J]. Journal of Luminescence, 2016, 172: 185-190.
- [7] Zhang L L, Zhang S, Hao Z D, et al. A high efficiency broad-band near-infrared $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ garnet phosphor for blue LED chips[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(18): 4967-4976.
- [8] Basore E T, Xiao W G, Liu X F, et al. Broadband near-infrared garnet phosphors with near-unity internal quantum efficiency[J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(12): 2000296.
- [9] Song E H, Ming H, Zhou Y Y, et al. Cr^{3+} -doped Sc-based fluoride enabling highly efficient near infrared luminescence: a case study of $\text{K}_2\text{NaScF}_6:\text{Cr}^{3+}$ [J]. Laser & Photonics Reviews, 2021, 15(2): 2000410.
- [10] Song E H, Jiang X X, Zhou Y Y, et al. Heavy Mn^{2+} doped MgAl_2O_4 phosphor for high-efficient near-infrared light-emitting diode and the night-vision application[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(24): 1901105.
- [11] Zhang L L, Zhang J H, Hao Z D, et al. Recent progress on Cr^{3+} doped broad band NIR phosphors [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2019, 40(12): 1449-1459.
- 张亮亮, 张家骅, 郝振东, 等. Cr^{3+} 掺杂的宽带近红外荧光粉及其研究进展[J]. 发光学报, 2019, 40(12): 1449-1459.
- [12] Abdukayum A, Chen J T, Zhao Q, et al. Functional near infrared-emitting $\text{Cr}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ co-doped zinc

- gallogermanate persistent luminescent nanoparticles with superlong afterglow for *in vivo* targeted bioimaging[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(38): 14125-14133.
- [13] Shao Q Y, Ding H, Yao L Q, et al. Photoluminescence properties of a $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor and its applications for broadband near-infrared LEDs[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(22): 12035-12042.
- [14] Xu X X, Shao Q Y, Yao L Q, et al. Highly efficient and thermally stable Cr^{3+} -activated silicate phosphors for broadband near-infrared LED applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123108.
- [15] Zhang L L, Wang D D, Hao Z D, et al. Cr^{3+} -doped broadband NIR garnet phosphor with enhanced luminescence and its application in NIR spectroscopy [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(12): 1900185.
- [16] Liu Y H, Gao W, Chen G T, et al. Research progress and development trend of fluoride phosphor for white LED[J]. *China Light & Lighting*, 2018(2): 20-24.
刘元红, 高慰, 陈观通, 等. 白光LED用氟化物荧光粉研究进展及发展趋势[J]. *中国照明电器*, 2018(2): 20-24.
- [17] Hernández I, Rodríguez F, Tressaud A. Optical properties of the $(\text{CrF}_6)^3-$ complex in $\text{A}_2\text{BMF}_6:\text{Cr}^{3+}$ elpasolite crystals: variation with M—F bond distance and hydrostatic pressure[J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(22): 10288-10298.
- [18] Lee C, Bao Z, Fang M H, et al. Chromium(III)-doped fluoride phosphors with broadband infrared emission for light-emitting diodes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(1): 376-385.
- [19] Henderson B, Imbusch G F. Optical spectroscopy of inorganic solids[J]. *Materials Today*, 2006, 9(9): 51.
- [20] Kenyon P T, Andrews L, McCollum B, et al. Tunable infrared solid-state laser materials based on Cr^{3+} in low ligand fields[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1982, 18(8): 1189-1197.
- [21] Basun S A, Kaplyanskii A A, Kutsenko A B, et al. Optical characterization of Cr^{3+} centers in LiNbO_3 [J]. *Applied Physics B*, 2001, 73(5/6): 453-461.
- [22] Pust P, Weiler V, Hecht C, et al. Narrow-band red-emitting $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(9): 891-896.
- [23] Zhao F Y, Song Z, Zhao J, et al. Double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ broadband and near-infrared luminescent materials[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(12): 3621-3628.
- [24] Xia Z G, Wang X M, Wang Y X, et al. Synthesis, structure, and thermally stable luminescence of Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_2\text{Ln}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{Ln}=\text{Y}$, Gd and Lu) host compounds[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(20): 10134-10142.