

激光与光电子学进展

绿色合成 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 氟化物宽带
近红外荧光材料(特邀)李杨^{1,2**†}, 禹湘^{1†}, 安喜梅¹, 谭巧玲¹, 刘红嘉¹, 李振彰¹, 张绍安^{1,2*}¹广州医科大学生物医学工程学院, 广东 广州 511436;²宁波大学信息科学与工程学院光+X交叉科学与技术研究院, 浙江 宁波 315211

摘要 近红外光源对生物组织具有穿透力强、无损检测、信噪比高等特点,广泛应用于成分检测、安防监控、生物医学等领域。但是目前缺乏高效率、便携化的近红外光源,这成为了限制智能检测技术发展的关键。与传统的近红外光源相比,荧光粉转换的近红外LED光源(NIR pc-LED)具有便携、高效的特点。本研究采用工艺简单、绿色环保的水热法合成了 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 近红外宽带荧光粉,并通过控制保温温度、保温时间等参数,确定了荧光材料的最佳合成方案,研究了氟化物颗粒尺寸、形貌演化,以及 Cr^{3+} 掺杂浓度对 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 发光性能的影响。 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 材料能够实现 630~980 nm 范围宽带发射,半峰全宽(FWHM)为 110 nm,峰值为 766 nm,其内量子效率高达 74%。结合商用蓝光LED,成功封装了近红外宽带LED光源,其在 50 mA 驱动电流下的近红外光输出功率是 10.32 mW,光电转换效率达到 5.1%。最后通过鸡胸肉下的静脉近红外成像以及夜视成像演示,验证了该近红外宽带LED光源在医疗以及食品检测等成像领域中的应用可行性。

关键词 绿色合成; 宽带近红外发光; $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$; LED 器件

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232526

 **$\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ Fluoride Wideband Near-Infrared Fluorescence
Material Synthesized by Green Method (Invited)**Li Yang^{1,2**†}, Yu Xiang^{1†}, An Ximei¹, Tan Qiaoling¹, Liu Hongjia¹,Li Zhenzhang¹, Zhang Shaoan^{1,2*}¹School of Biomedical Engineering, Guangzhou Medical University, Guangzhou 511436, Guangdong, China;²Institute of Light+X Science and Technology, College of Information and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China

Abstract The near-infrared light source possesses strong penetration, non-destructive testing capabilities, and a high signal-to-noise ratio for biological tissues. It finds extensive applications in component detection, security monitoring, biomedicine, national defense, and the military industry. However, the lack of highly efficient and portable near-infrared light sources has become a key obstacle to the development of intelligent detection technology. In comparison with traditional near-infrared light sources, phosphor-converted near-infrared LED light sources (NIR pc-LEDs) offer advantages such as portability and high efficiency. This study focuses on synthesizing $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ broadband phosphors through a simple and environmentally friendly hydrothermal synthesis method. By controlling factors like holding temperature and holding time, an optimal synthesis scheme for fluorescent materials is determined. The influence of fluoride particle size, morphology evolution, and Cr^{3+} doping concentration on the luminescence properties of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ is also investigated. The synthesized $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ material exhibits broadband emission ranging from 630 nm to 980 nm with a full width at half maximum (FWHM) of 110 nm and a peak value at 766 nm. Its internal quantum efficiency reaches an impressive 74%. Through successful packaging with commercial blue LED, a NIR

收稿日期: 2023-11-20; 修回日期: 2023-12-07; 录用日期: 2023-12-11; 网络首发日期: 2023-12-25

基金项目: 国家自然科学基金(52172083)、广东省国际科技合作计划(2021A0505030078)、广州市重点研发计划(2023B03J1239)、广州市教育系统创新学术团队计划(202235404)、中国博士后科学基金(2022M720919)

通信作者: *zsagdut2016@yeah.net; **lychris@sina.com

† 共同第一作者

wideband LED source is achieved. The output power of NIR light at 50 mA driving current is 10.32 mW, and the photoelectric conversion efficiency reaches 5.1%. Finally, the feasibility of using the NIR broadband LED light source in imaging fields such as medical and food detection is verified by NIR imaging of veins under chicken breast and night vision imaging demonstrations.

Key words green synthesis; broadband near-infrared luminescence; $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$; LED device

1 引言

宽带近红外(NIR)发光材料因其在夜视、植物栽培、食品成分分析、生物医学、塑料材料分选、工业制造等领域的广阔应用前景而备受关注^[1-4]。尤其是近红外发射(700~1700 nm)具有穿透能力强、对被测物质无破坏性的特点,为近红外光在各个领域的应用提供了无限可能^[5-8]。NIR光的光谱范围包含许多官能团(如C—H、N—H、C—O)的特征吸收峰,当红外光照射到物质表面时,它们的能量吸收或共振在某些特定的光谱范围内特别强烈,因此可以通过分析前后近红外光的形状和强度来识别特定物质^[9]。因此,近红外光谱越宽,可以检测的物质就越多。与传统近红外光源相比,近红外荧光粉转换发光二极管(NIR pc-LED)具有节能、结构紧凑、寿命长等独特优势^[10-12]。NIR pc-LED的器件品质主要取决于NIR荧光粉的发光性能。目前,许多NIR荧光粉仍然存在半峰全宽(FWHM)窄、量子效率低和热稳定性低的问题^[13]。因此,开发具有宽带发射和高热稳定性的NIR荧光粉具有重要意义。

目前,近红外宽带荧光材料的研究主要围绕发光中心 Eu^{2+} 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 等展开^[14-19], Cr^{3+} 掺杂发光材料具有近红外宽带发射与蓝光吸收的特点,有望成为 NIR LED 的核心近红外发光材料^[3, 20-21]。但 Cr^{3+} 掺杂发光材料的设计是一个高维多尺度复杂问题,其性能不仅与发光中心固有属性相关,而且与基质元素组成、原子排列及其局域结构密切相关^[22-24]。近几年来, $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Hf}_2\text{Al}_2\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{LiInGe}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ga}_4\text{GeO}_8:\text{Cr}^{3+}$ 等近红外发光材料虽然被大量报道,其发光效率、荧光热稳定性与发射峰半高宽不断提高^[25-29],但 Cr^{3+} 掺杂氧化物多采用高温固相法合成,不清楚材料颗粒尺寸、形貌,以及形貌演变等因素对 Cr^{3+} 发光性能的影响^[30]。与氧化物体系相比,氟化物合成条件简便,颗粒形貌以及粒径可控。同时,氟化物基质材料具有较低的声子能量,与发光中心 Cr^{3+} 的电子-声子耦合效应较弱,因此 Cr^{3+} 掺杂氟化物材料具有理想的量子效率以及荧光热稳定性^[31]。例如, Yu 等^[32] 提出了通用铵盐辅助合成方案,可以有效优化 Cr^{3+} 掺杂氟化物的发光性能,并成功获得了内部量子效率为 91.5%、外部量子效率为 40.82% 的近红外宽带 $\text{Na}_3\text{ScF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉。 Wu 等^[33] 采用 HF 辅助水热法合成了 $\text{K}_2\text{NaInF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 宽带近红外荧光材料,其量子效率高达 70.2%,具有较好的热稳定性($I_{150^\circ\text{C}}=78.3\%$)。

本文采用 NH_4HF_2 辅助合成 Cr^{3+} 掺杂 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 宽带近红外荧光材料,通过调控合成 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 时的合成温度和保温时间,确定了最优的合成条件,即加热温度为 220 °C,保温时间为 3 h,并研究了 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 的颗粒尺寸、形貌演变,以及 Cr^{3+} 掺杂浓度对荧光粉发光性能的影响。合成的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 材料能够实现 630~980 nm 范围宽带发射,半峰全宽为 110 nm,峰值为 766 nm,其内量子效率高达 74%。结合商用蓝光 LED,成功封装了近红外宽带 LED 光源,其在 50 mA 电流工作下的近红外光输出功率是 10.32 mW,转换效率达到 5.1%。最后通过鸡胸肉下静脉 NIR 成像以及夜视成像演示,验证了该近红外宽带 LED 光源在医疗以及食品检测等成像领域中的应用可行性。

2 实验部分

2.1 样品制备

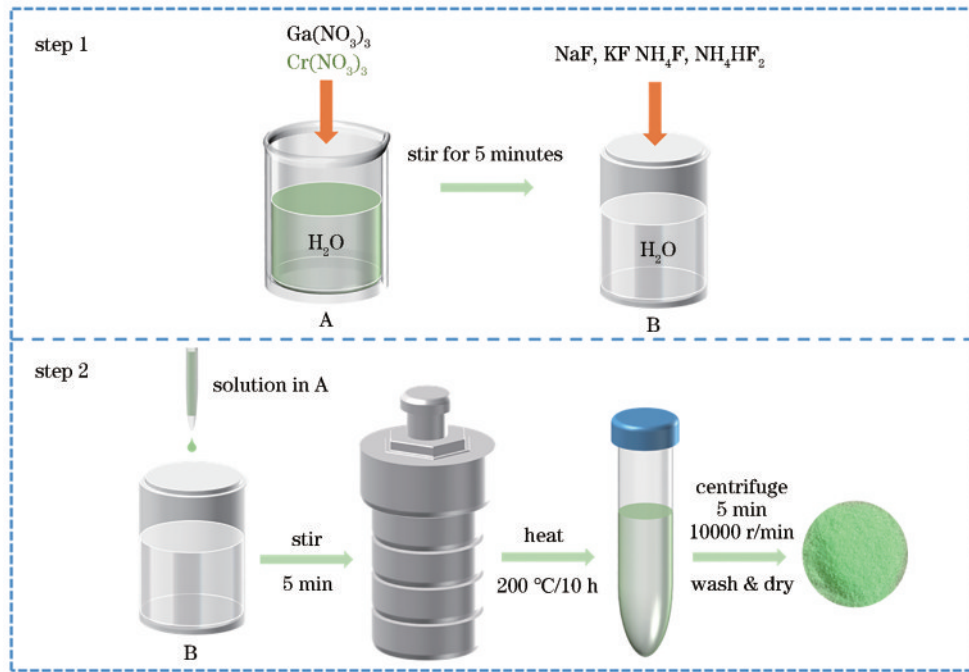
本实验采用绿色水热合成法制备了一系列 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ 近红外荧光粉。氟化锂(99%)、氟化钠(98%)、硝酸镓(99.9%)、硝酸铬(99.95%)、氟化铵(98%)和氟化氢铵(95%)分别为锂、钠、镓、铬和氟的来源。

在装有 10 mL 去离子水溶液的烧杯 A 中加入 2- x ($0 < x < 1$) mmol 硝酸镓、 x ($0 < x < 1$) mmol 硝酸铬,搅拌 5 min;再在装有 10 mL 去离子水溶液的聚四氟乙烯内胆瓶 B 中加入 3 mmol 氟化锂、3 mmol 氟化钠、4 mmol 氟化铵和 4 mmol 氟化氢铵,搅拌 5 min。二者均充分搅拌均匀后,将烧杯 A 中的溶液均匀缓慢滴入聚四氟乙烯内胆瓶中并搅拌 5 min,然后将不锈钢釜体密封好放入鼓风干燥箱中以 220 °C 的保温温度保温 5 h。降至室温后,将前驱体溶体以 10000 r/min 的速度离心 5 min,并用去离子水和无水乙醇洗涤数次后在 70 °C 下干燥 10 h,最终得到烘干的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ 近红外荧光粉,制备流程如图 1 所示。

按照以上实验流程,可通过调控合成材料时的保温温度、降温时间,以及材料中 Cr^{3+} 离子的掺杂浓度,确定最优的合成条件方案,并得到尺寸均一、性能稳定、发光效率高的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉,以进行后续 LED 器件的封装。

1) $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉在不同保温温度条件下的制备。首先可固定 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的进料比,调整反应釜在鼓风干燥箱的保温温度;

2) $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉在不同保温时间条件

图 1 制备 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的示意图Fig. 1 Schematic diagram of preparing $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ phosphor

下的制备。固定 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的进料比,并根据实验 1),以最佳的保温温度合成材料,并调整反应釜在鼓风干燥箱的保温时间;

3) $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉在不同 Cr^{3+} 浓度条件下的制备。通过调控参数 x ,改变 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的进料比,以实验 1)、2) 中的最佳保温温度和保温时间制备出一系列浓度梯度的样品,通过光致激发和发射光谱测试对材料进行发光性能表征,确定材料发光性能最佳时 Cr^{3+} 离子的最佳掺杂浓度。

2.2 NIR pc-LED 封装

pc-LED 封装时用环氧树脂水晶滴胶作为胶黏剂,首先把环氧树脂水晶滴胶按照 3:1 的质量比将 A 滴胶和 B 滴胶搅拌均匀,再把近红外荧光粉加入环氧树脂混合滴胶中搅拌均匀,最后将 NIR 荧光粉滴胶混合物均匀涂抹在蓝光芯片上,静置 5 h 待其固化。

2.3 样品表征

X 射线衍射图谱 (XRD) 通过 X 射线衍射仪 (荷兰帕纳科公司, XPert Pro MPD) 表征样品的物相结构,测试中使用 Cu K_α 靶射线, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描角度和速度为 $5^\circ \sim 90^\circ$ 和 $5^\circ/\text{min}$ 。扫描电镜图谱 (SEM) 采用扫描电子显微镜 (赛默飞世尔科技公司, Phenom pure) 获得样品的分布以及表面形貌图像。X 射线光电子能谱 (XPS) 用电子能谱仪 (VG ESCALABMK II) 对样品的元素组成与价态进行分析,激发源为 Mg K_α (1200 eV) 谱线。激发光谱 (PLE)、发射光谱 (PL) 采用荧光光谱仪 (英国爱丁堡仪器公司, FLS1000) 表征样品的发光性能。电致发光光谱 (EL) 用带有积分球光谱辐射计系统的光电测试

系统 (HASS 2000) 表征 NIR pc-LED 的电致发光性能。采用近红外相机 (广州荣峰光电科技有限公司, KNIGHT) 拍摄 NIR pc-LED 在夜视应用中的图像。

3 分析与讨论

3.1 晶体结构和形貌分析

为获得理想的合成温度,本实验设计了 3 个不同保温温度,分别为 180°C 、 200°C 、 220°C ,基于此研究保温温度对目标产物物相组成的影响。图 2(a) 显示了样品分别在 180°C 、 200°C 、 220°C 保温温度下产物的 XRD 图谱与 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 的标准衍射卡片 (PDF) 对比图。从图 2(a) 可以看出: 200°C 和 220°C 保温温度下样品的主要衍射峰均与标准 PDF (PDF#22-0690) 衍射峰基本匹配,表示这些样品的主相为 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$; 但 200°C 合成条件下仍存在少量杂峰, 220°C 温度下得到的产物与标准卡片完全一致,这表明该条件下得到的产物纯度更高^[34]。而 180°C 得到的产物存在少量杂峰,合成的样品不纯。即,在 220°C 保温温度下可以获得纯净的 Cr^{3+} 掺杂 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 目标产物。

确立了保温温度后,设置保温时间分别为 1 h、3 h 和 5 h,研究保温时间对样品物相组成的影响。图 2(b) 分别展示了在不同保温时间下合成的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 的 XRD 图谱。制备的样品所有衍射峰均与 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 标准 PDF (PDF # 22-0690) 衍射峰一致,但会影响目标产物的结晶度。结果显示,在 5 h 的保温时间下得到的产物结晶度较好。为探究 Cr^{3+} 掺杂浓度对晶体结构的影响,我们以 220°C 的温度保温 5 h,制备出一系列样品,图 2(c) 显示了 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$

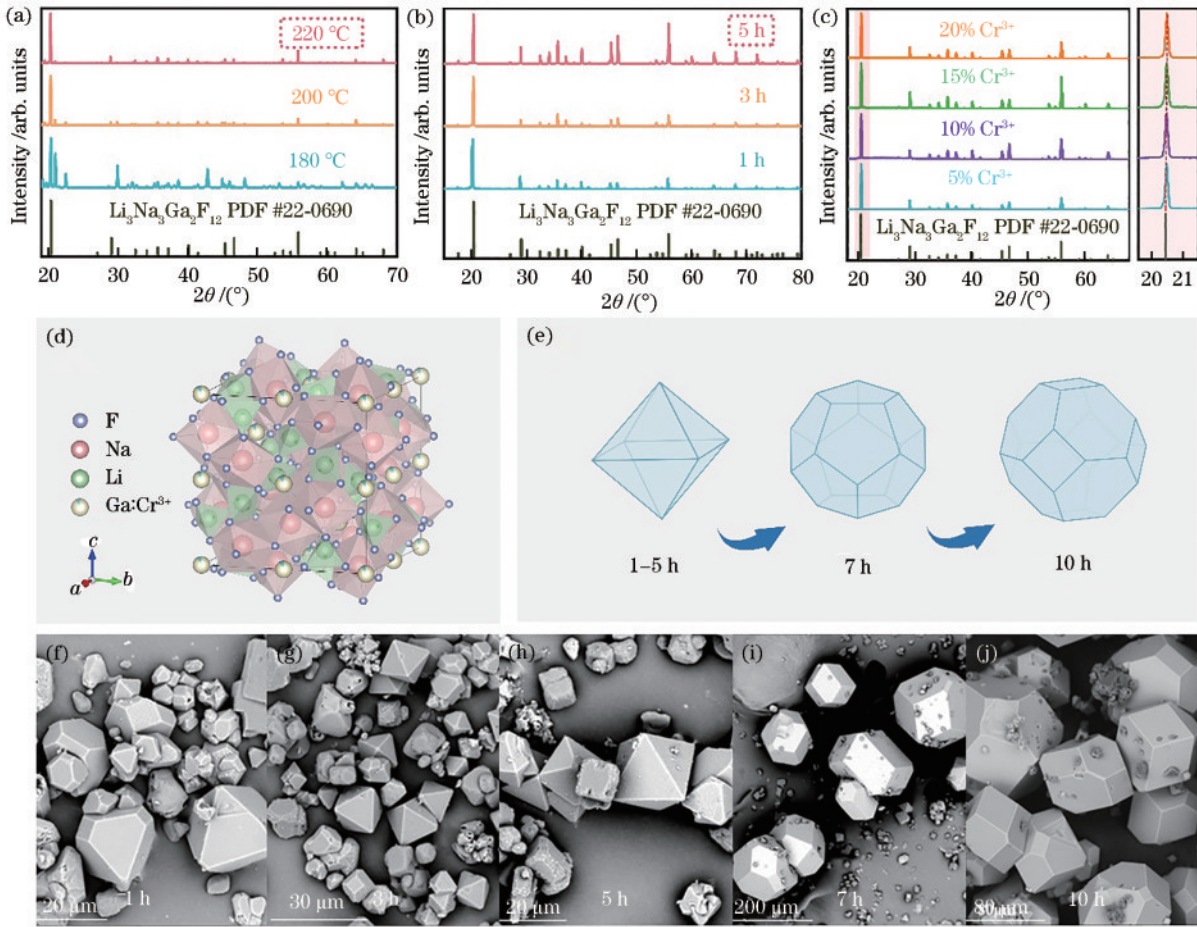


图 2 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 的晶体结构和形貌分析。(a) 不同保温温度下合成的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:\text{0.10Cr}^{3+}$ 的 XRD 图; (b) 不同保温时间下合成的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:\text{0.10Cr}^{3+}$ 的 XRD 图; (c) 不同 Cr^{3+} 掺杂浓度下合成的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ ($0.05 < x < 0.20$) 的 XRD 图; (d) $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 的晶体结构; (e) 不同保温时间下合成的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:\text{0.10Cr}^{3+}$ 的形貌演化示意图; (f)~(j) 在 1 h、3 h、5 h、7 h 和 10 h 的保温时间下合成的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:\text{0.10Cr}^{3+}$ 的 SEM 图

Fig. 2 Crystal structure and morphology analysis of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$. (a) XRD pattern of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:\text{0.10Cr}^{3+}$ synthesized at different holding temperatures; (b) XRD pattern of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:\text{0.10Cr}^{3+}$ synthesized at different holding times; (c) XRD pattern of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ ($0.05 < x < 0.20$) synthesized at different concentrations of Cr^{3+} doping; (d) crystal structure of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$; (e) schematic diagram of the morphology evolution of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:\text{0.10Cr}^{3+}$ synthesized at different holding times; (f)~(j) SEM images of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:\text{0.10Cr}^{3+}$ synthesized at 1 h, 3 h, 5 h, 7 h, and 10 h, respectively

在不同掺杂浓度 ($0.05 < x < 0.20$) 时的 XRD 图谱。不同浓度样品的衍射峰皆与 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 标准卡片的衍射峰 (PDF # 22-0690) 一一对应; 此外, 图中没有出现额外的衍射峰, 这表明制备的样品为单一相的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$, 也说明 Cr^{3+} 的掺入并不会破坏 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 的晶体结构。副图为主衍射峰在 $19^\circ \sim 22^\circ$ 的放大图, 随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的增加, 所有衍射峰逐渐向更大的角度移动, 这是因为 Ga^{3+} ($r = 0.62 \text{ \AA}$) 被较小的 Cr^{3+} ($r = 0.615 \text{ \AA}$) 所取代^[35]。

图 2(d) 为 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 的晶体结构。 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 晶体具有石榴石结构特点, 其空间群是 $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$, 属于立方晶系结构, 其中, Ga 原子的位置位于 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 多面体的中心, Ga^{3+} 与 6 个等效的 F^- 结合, 形成与 6 个等效的 $[\text{LiF}_4]$ 四面体共用角的 $[\text{GaF}_6]$ 八面体结构, 而且 Ga^{3+} 离子半径 ($r = 0.62 \text{ \AA}$) 与 Cr^{3+}

($r = 0.615 \text{ \AA}$) 极为接近^[36]。因此, $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 晶体结构能够为 Cr^{3+} 掺杂提供理想的八面体占据格位。为了研究保温时间对合成的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:\text{0.10Cr}^{3+}$ 微观形貌的影响, 使用了扫描电子显微镜观察其微观形貌。图 2(f)~(j) 分别展示了 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:\text{0.10Cr}^{3+}$ 在不同保温时间下得到的 SEM 图。当保温时间为 1 h 和 3 h 时, 样品形成了部分均匀的八面体晶粒, 同时存在很多粒径较小的不规则晶粒; 当保温时间为 5 h 时, 样品生成了更多的八面体晶粒, 同时不规则颗粒减少, 晶粒尺寸变化不大; 当保温时间为 7 h 时, 样品出现了十二面体和十四面体形貌; 当保温时间为 10 h 时候, 样品的形貌几乎完全转换成了十四面体。图 2(e) 为 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:\text{0.10Cr}^{3+}$ 随着时间推移的形貌演化示意图。

3.2 能带结构与态密度

基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了未掺杂 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 的能带结构,如图 3(a)所示, $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 是直接带隙材料,其费米能级 (E_f) 位于 -1.46 eV ,具有 7.19 eV 的宽带隙 (E_g)。较宽的带隙能够保证掺杂能级具有足够的位置,且带隙越宽, Cr^{3+} 掺杂荧光粉的热稳定性越好^[37-39]。值得注意的是,其价带顶 (VBM) 位于 -1.76 eV ,导带底 (CBM) 位于 5.43 eV ,都

位于伽马点,这可以保证该基质能很好地适应 Cr^{3+} 的基态和激发态。以上结果表明, $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 适合作为 Cr^{3+} 掺杂的主体基质材料。为了确定能带的归属,图 3(b)~(f) 给出了其总态密度 (DOS) 和分态密度图谱。可以看出: $-2.95\text{ eV} \sim -0.04\text{ eV}$ 范围的价带 (VB) 主要由 F、Ga 和 Li 的电子态形成;而 $-4.15\text{ eV} \sim -3.88\text{ eV}$ 之间的价带主要来自 F 和 Ga 的电子态;此外, $7.17\text{ eV} \sim 11.73\text{ eV}$ 之间的顶部导带 (CB) 主要由 F 和 Na 的电子态组成。

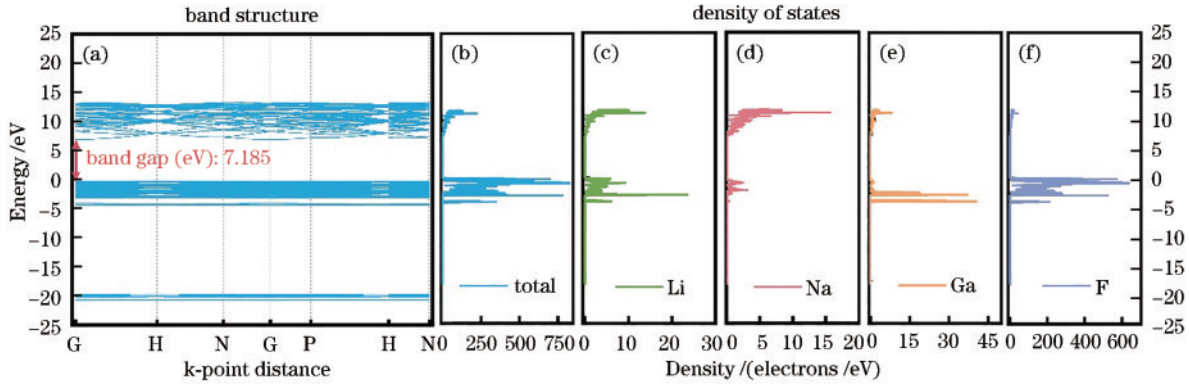


图 3 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 的电子结构分析。(a) $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 的能带结构图;(b) $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 的总波态密度图;(c)~(f) $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 各个元素的分态密度图

Fig. 3 Electronic structure analysis of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$. (a) The Band structure diagram of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$; (b) the total electronic DOS diagram of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$; (c)~(f) the partial DOS diagram of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$

3.3 元素组成与价态分析

Cr 具有可变的化合价,如 Cr^{6+} 、 Cr^{4+} 、 Cr^{3+} 和 Cr^{2+} 。其中, Cr^{3+} 由于拥有最稳定的外部电子构型,常被报道为发光中心离子,其次便是与 Cr^{3+} 发射峰相似的 Cr^{4+} 。为避免不同价态的铬离子引起混淆,有必要通过 XPS 表征来确定 Cr 在 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 中的掺杂价态。图 4(a) 为 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的 XPS 总能谱,图 4(b)~(f) 为各个元素的 XPS 分谱,其证实了 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 中所有元素的存在。其中:图 4(b) 的下图显示出 Cr_2O_3 的 Cr 2p 光谱,分别在 576.58 eV 和 586.28 eV 处有两个峰,对应于 Cr^{3+} 的 $\text{Cr}^{2p_{3/2}}$ 和 $\text{Cr}^{2p_{1/2}}$ 核心能级电子;上图显示了 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 的 Cr 2p 光谱,主峰位于 581.03 eV 处,与 Cr_2O_3 的 Cr 2p 光谱中的主峰相对应,整体具有向右平移的趋势;此外还可以看出 Cr^{3+} 占据八面体位置,因为 Cr 2p 的结合能与八面体 Cr^{3+} 离子的结合能一致^[40-41]。从图 4(b) 可以看出: Cr^{3+} 在 Cr_2O_3 中与 4 个等效的 O^{2-} 结合,处于正四面体的中心;而在 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 中, Cr 的掺杂取代了部分 Ga 与 6 个等效的 F^- 结合,位于正八面体的中心,二者所处的局域配位环境不同,造成了 XPS 图谱中一定程度的峰位偏移。因此综合本样品与 Cr_2O_3 的 XPS 峰位对比来看, Cr 在 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 中的价态为 +3 价。

3.4 发光性能研究

图 5(a) 显示了在波长为 428 nm 的光激发下,不同保温温度合成的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 荧光材料的 PL 光谱,可观察到所有温度梯度下的荧光粉均可发出

峰值中心位于 766 nm 左右的宽带发射。随着保温温度的增加, $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 的发光强度随之增加, $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时,材料的发光强度最高。因此,为保证 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 荧光材料的发光性能,将 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 设置为最佳的保温温度。由于不同的保温时间会影响 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 晶粒的尺寸和形貌,从而影响近红外发光材料的发光性能,因此有必要探究保温时间对材料发光强度的影响。本工作的保温时间设置了 4 个,分别是 1 h 、 3 h 、 5 h 和 7 h 。图 5(b) 展示了材料在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 的保温温度下,不同保温时间的 PL 光谱。由图可知,所有时间梯度下的荧光粉均可发出中心峰位于 766 nm 左右的宽带发射。随着保温时间变长, $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 的发光强度逐渐增加; 3 h 时,材料的发光强度达最大值;后续随着保温时间增加,发光强度逐渐降低。因此,为保证 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 荧光材料的发光性能,将 3 h 设置为最佳的保温时间。

在确定了合成荧光粉的最优实验方案后,为了继续优化 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ 的发光性能,我们合成了不同 Cr^{3+} 掺杂浓度的荧光粉,并分别测试了其 PLE 和 PL 光谱。图 5(c) 的浓度依赖 PLE 光谱表明, $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ 的激发光谱由中心位于 281 nm 、 428 nm 和 647 nm 的 3 个激发带组成,这分别归属于 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{te}^2)$ 、 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{t}^2\text{e})$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{t}^2\text{e})$ 跃迁^[31]。其中,中心位于 428 nm 和 647 nm 的两个激发峰在激发光谱中占主导地位,且具有较大的半峰宽,表

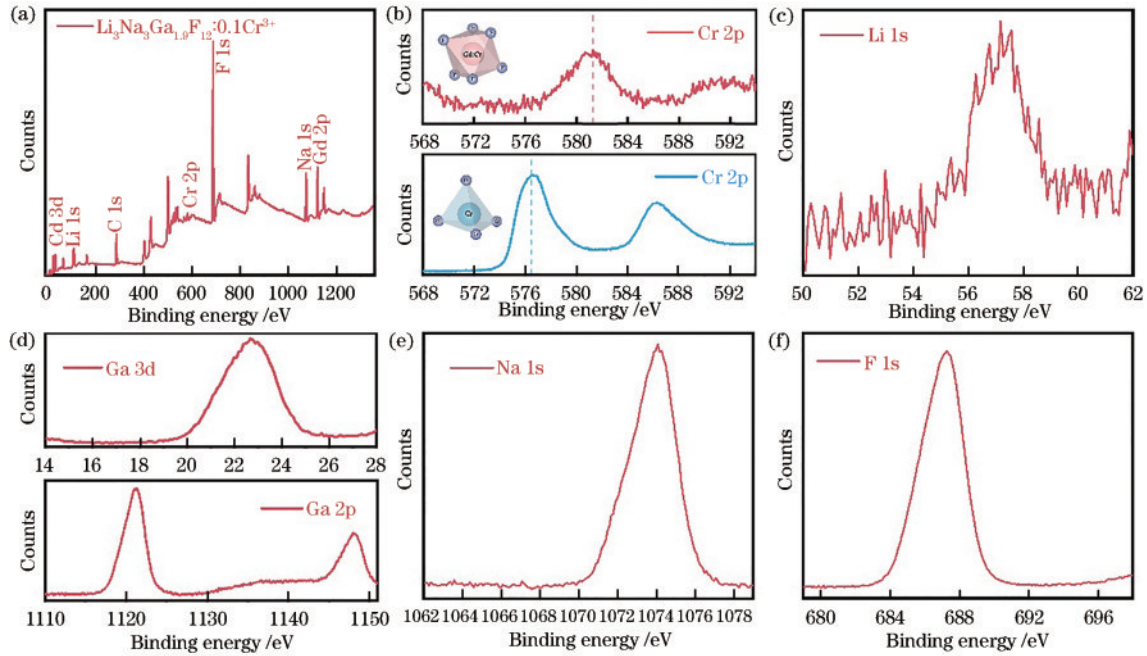


图 4 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 的元素组成与价态分析。(a) $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 的 XPS 总谱；(b) $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ (上) 和 Cr_2O_3 (下) 的 Cr 2p 能谱，左上角分别为他们的晶体结构示意图；(c) $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 中的 Li 1s 能谱；(d) $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 中的 Ga 3d 和 Ga 2p 能谱；(e) $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 中的 Na 1s 能谱；(f) $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 中的 F 1s 能谱

Fig. 4 Element composition and valence analysis of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$. (a) XPS of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$; (b) Cr 2p spectra of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ (top) and Cr_2O_3 (bottom), with their crystal structures shown in the upper left corner respectively; (c) Li 1s spectra of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$; (d) Ga 3d and Ga 2p spectra of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$; (e) Na 1s spectra of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$; (f) F 1s spectra of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$

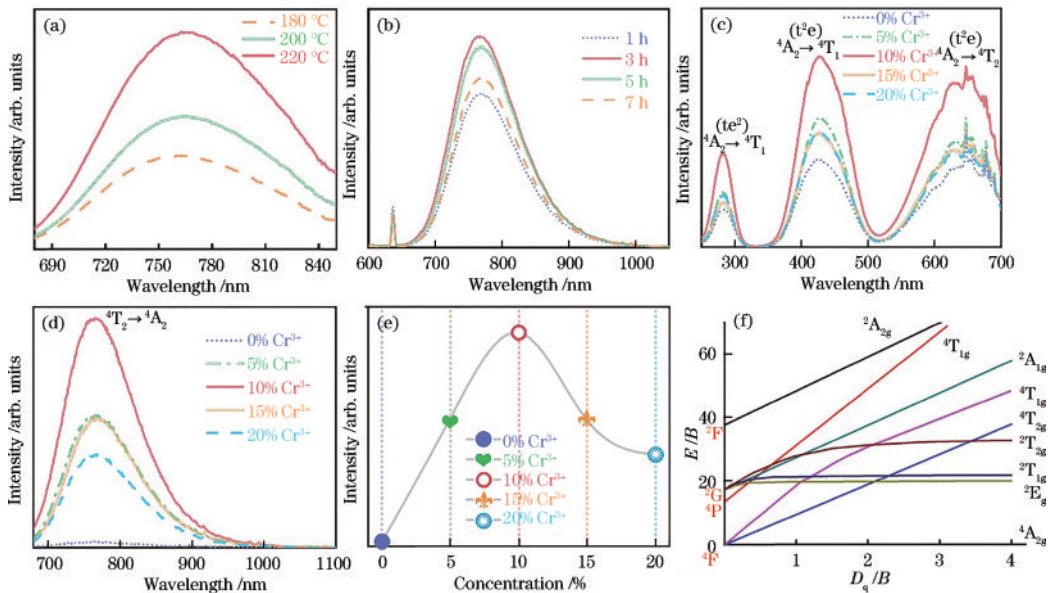


图 5 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ 的发光性能研究。(a) 不同保温温度下合成的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 的发射光谱；(b) 不同保温时间下合成的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 的发射光谱；(c) 不同 Cr^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ ($0 < x < 0.20$) 的激发光谱；(d) 不同 Cr^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ ($0 < x < 0.20$) 的发射光谱；(e) 不同 Cr^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ ($0 < x < 0.20$) 的发射强度积分面积点线图；(f) Cr^{3+} 在正八面体中的 Tanabe-Sugano 能级曲线图

Fig. 5 Luminescence analysis of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$. (a) The PL spectra of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ at different holding temperatures; (b) the PL spectra of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ at different holding times; (c) the PLE spectra of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ ($0 < x < 0.20$) at different concentrations of Cr^{3+} doping; (d) PL spectra of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ ($0 < x < 0.20$) at different concentrations of Cr^{3+} doping; (e) the emission intensity integration area of $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ ($0 < x < 0.20$) at different concentrations of Cr^{3+} doping; (f) Tanabe-Sugano energy level curve of Cr^{3+} in regular octahedron

明宽带近红外荧光粉 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ 适合蓝光 LED 和红光 LED 芯片的激发,且 Cr^{3+} 的掺杂使激发峰的强度和宽度增加,这表明 Cr^{3+} 掺杂能有效地促进蓝光和红光的吸收。从图 5(d)可以看出,在波长为 428 nm 的激发光下,在整个浓度范围内都能观察到单一的宽带发射特征,所有的发射光谱都由一个中心位于 766 nm 处,半峰全宽约为 110 nm 的单一宽带组成,这源于 Cr^{3+} 的自旋允许 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁。此外,从图 5(e) 的发射强度积分面积点线图可观察到随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的增加,发光强度先逐渐随着浓度升高而增加,在 $x=0.10$ 时达到最大值,然后随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的进一步增加,发光强度逐渐减小,这是浓度猝灭效应导致的^[31]。图 5(f) 给出了 $\text{Cr}^{3+}(\text{3d}^3)$ 离子位于八面体的晶格位置时的 Tanabe-Sugano 图,该图能够清晰地说明 Cr^{3+} 离子的能级跃迁以及晶体场强度。 Cr^{3+} 离子所处局域结构的晶体场强弱可以根据以下公式^[34-36]计算:

$$10D_q = E({}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}), \quad (1)$$

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

$$\Delta E = E({}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}) - E({}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}), \quad (3)$$

式中: D_q/B 可以作为评价晶体场强弱的有效参数, D_q 表示 Cr^{3+} 离子局域结构的晶体场强度, B 是拉卡参数; ΔE 是能级 ${}^4\text{T}_{2g}$ 与 ${}^4\text{T}_{1g}$ 的能量差。根据式(1)~(3)可得, D_q/B 与 B 分别是 1.22 和 1069 cm^{-1} 。若 D_q/B 比值大于临界值 2.1,则 Cr^{3+} 离子局域结构的晶体场为强晶体场;若 D_q/B 比值小于临界值 2.1,则为弱晶体场。因此, Cr^{3+} 离子占据 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 基质的 Ga 格位处于

弱晶体场局域环境。

通过发光性能的研究确定了 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{2-x}\text{F}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ 的最佳掺杂浓度为 10% 后,我们测量了 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.90}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 的内部量子效率(IQE),其测量值为 74%,高于大多数先前报道的 NIR 磷光体(表 1),这说明本研究合成的荧光粉在 NIR pc-LED 的应用上具有较高潜力。IQE 值可以通过优化合成工序、优化材料组成或粒度,以及合适的热处理工艺来进一步提高。

表 1 一些宽带近红外发射磷光体的内量子效率对比
Table 1 Internal quantum efficiency comparison of some broadband NIR emission phosphors

| Phosphor | IQE / % | Reference |
|---|---------|-----------|
| $\text{LiScP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ | 38 | [27] |
| $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{Cr}^{3+}/\text{K}_3\text{GaF}_6\text{Cr}^{3+}$ | 25/28 | [29] |
| $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ | 53 | [41] |
| $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$ | 65 | [42] |

3.5 pc-LED 器件封装及应用

第 3.4 节的数据表明, $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉具有良好的发光性能,可与蓝光 LED 芯片匹配,实现宽带近红外发射。为了展示 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的近红外发光器件性能,我们以输出波长为 450 nm 的高功率蓝光 LED 芯片和发光性能最强的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.9}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉[图 6(a)插图]为基础,组装了 NIR pc-LED。图 6(a)为封装后的 NIR pc-LED 在 50 mA 驱动电流下测得的电致发光光谱,可观察到发射峰主要由中心位于 762 nm 处的近红外宽带发射和 451 nm 处的蓝色窄带发射组成,分别对应于

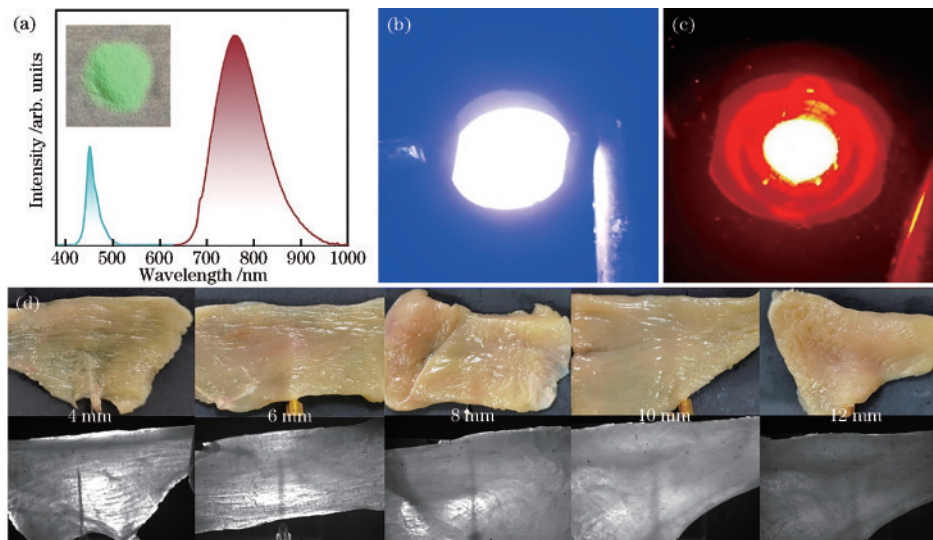


图 6 封装好的 Pc-LED 器件展示及性能测试。(a) 组装的 NIR pc-LED 的电致发光光谱,插图为自然光下的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.9}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉,呈绿色样粉末状;(b)(c) NIR pc-LED 在通电时未加 650 nm 滤光片和带 650 nm 滤光片的工作状态;(d) 在 NIR pc-LED 照明下,不同厚度鸡胸肉下放置的注射器针头的近红外成像照片

Fig. 6 Display and performance test of packaged Pc-LED devices. (a) The electroluminescence spectra of the assembled NIR pc-LED, the illustration shows the $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_{1.9}\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ green powder under natural light; (b) (c) the working states of NIR pc-LED without 650 nm filter and with 650 nm filter when energized, respectively; (d) NIR imaging photos of syringe needles placed under different thicknesses of chicken breasts under NIR pc-LED lighting

Cr^{3+} 和蓝色高功率芯片的 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁^[31]。另外,通过光电测试系统(HASS 2000)测量得到制造的 NIR pc-LED 的输出光功率为 10.32 mW,光电转换效率为 5.1%。组装的 NIR pc-LED 在通电时,肉眼只能观察到 LED 芯片发出的蓝光,如图 6(b)所示。当使用 650 nm 滤光片时,可观察到明亮的深红色发光,如图 6(c)所示。

由于生物组织的不透明性,在肉眼情况下难以观察到皮肤下的状态,而近红外光可以非侵入性地穿透某些生物组织,并且不同的组织对近红外光的吸收不同,因此所制备的 NIR pc-LED 可用于人体静脉成像和识别^[9]。将一支注射器针头放在不同厚度的鸡胸肉下,在驱动电压为 4.3 V 的 NIR pc-LED 的照明下,使用近红外相机对鸡胸肉进行成像,如图 6(d)所示。当鸡胸肉厚度小于 12 mm 时, NIR pc-LED 发射的近红外光穿透了鸡胸肉,可以清晰识别鸡肉组织下的针头情况。该结果展示了 NIR pc-LED 在生物无损成像分析等医疗应用领域中的应用前景。

除此之外,该 NIR pc-LED 在夜视成像中也具有潜在应用优势。在黑暗情况下,肉眼可见度低,而使用 NIR 相机也只能拍摄黑白图像。图 7 展示了当用荧光灯或组装的 NIR pc-LED 照亮装有水和牛奶的烧杯时,近红外相机能够清晰拍摄到烧杯上的标识。相较于荧光灯源下拍摄的图片,使用 NIR pc-LED 作为光源拍摄的照片中,装有牛奶的烧杯刻度线更清晰。该实验结果表明,由 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:0.10\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉组装成的 NIR pc-LED 在夜视成像领域中有良好的应用前景,未来可与热成像技术结合用于军事领域以拓宽夜间视野。另外,这种 NIR pc-LED 光源在食品和药品监测领域也具有潜在应用优势。

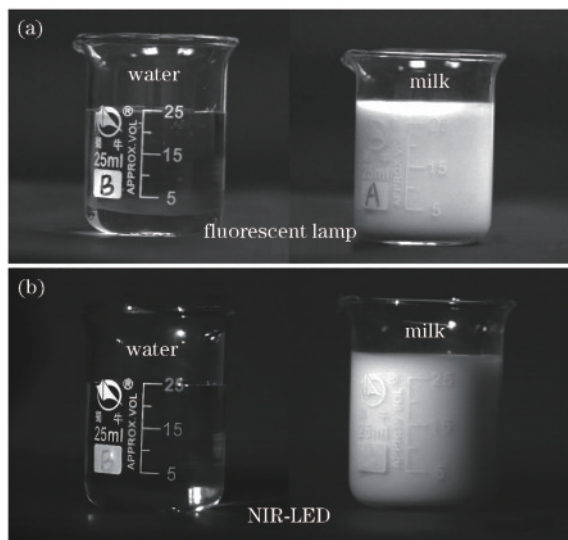


图 7 NIR Pc-LED 器件的夜视应用。(a)用荧光灯照射水和牛奶的图像;(b)用 NIR pc-LED 照射水和牛奶的图像
Fig. 7 Night vision applications of NIR Pc-LED device. (a) Image of water and milk illuminated by fluorescent lamps; (b) image of water and milk illuminated by NIR pc-LED

4 结 论

与传统近红外光源相比, NIR pc-LED 具有节能、结构紧凑、寿命长等独特优势,而 NIR pc-LED 的器件品质主要取决于 NIR 荧光粉的发光性能。 Cr^{3+} 激活的荧光粉具有高效的宽带 NIR 发射和优异的热稳定性,被认为是下一代 NIR 辐射源的理想候选者。针对目前 NIR 荧光粉存在的 FWHM 窄、量子效率低,以及发光性能差等问题,本研究采用工艺简单、绿色环保的水热法合成了一种高效率的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 近红外宽带荧光粉。X 射线衍射分析表明,本研究成功合成了无杂质的目标材料,且随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的增加,所有衍射峰逐渐向更大的角度偏移。显微镜成像表征了不同合成条件下氯化物的颗粒尺寸以及形貌演化,保温 5 h 合成的颗粒形貌多为八面体晶粒,而保温时间继续延长到 10 h 时颗粒形貌逐渐朝十二面体和十四面体形貌演变。基于密度泛函理论的模拟计算表明, $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 作为 Cr^{3+} 激活剂的主体基质具有足够的带隙。通过 X 射线光电子能谱证实了目标材料中所有元素的存在,并通过与 Cr_2O_3 的对比验证了掺杂的 Cr 在 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$ 基质中为 +3 价态。通过光致发光光谱和发射光谱表征材料的发光性能,确定了材料的最佳合成条件为加热温度 220 °C,保温时间 3 h,并验证了 Cr^{3+} 掺杂浓度为 10% 时,材料达到最佳发光强度。合成的 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 材料能够实现 630~980 nm 范围宽带发射,FWHM 为 110 nm,峰值为 766 nm,其内量子效率高达 74%。除此之外,还结合商用蓝光 LED 成功封装了宽带 NIR pc-LED,通过电致发光光谱验证了其受蓝光激发可发射高效率宽带近红外光的能力,并测试得到其 NIR 输出功率为 10.32 mW,光电转换效率达到 5.1%。最后通过不同厚度的鸡胸肉下静脉 NIR 成像和夜视成像的概念演示,证明了该材料在血管成像和夜视领域的应用价值。本研究合成的高效率 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 近红外宽带荧光粉有望用于开发便携式血管成像仪辅助临床快速检测诊断,并可为国防军事、生物医学成像,以及食品药品监测等领域提供新型材料。

参 考 文 献

- [1] Manley M. Near-infrared spectroscopy and hyperspectral imaging: non-destructive analysis of biological materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(24): 8200-8214.
- [2] Wang Q, Dai Y N, Xu J Z, et al. All-in-one phototheranostics: single laser triggers NIR-II fluorescence/photoacoustic imaging guided photothermal/photodynamic/chemo combination therapy[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(31): 1901480.
- [3] Rajendran V, Fang M H, de Guzman G N, et al. Super broadband near-infrared phosphors with high radiant flux as future light sources for spectroscopy applications[J].

- ACS Energy Letters, 2018, 3(11): 2679-2684.
- [4] Qiao J W, Zhou G J, Zhou Y Y, et al. Divalent europium-doped near-infrared-emitting phosphor for light-emitting diodes[J]. Nature Communications, 2019, 10: 5267.
- [5] Chen X Z, Li Y, Huang K, et al. Trap energy upconversion-like near-infrared to near-infrared light rejuvenateable persistent luminescence[J]. Advanced Materials, 2021, 33(15): e2008722.
- [6] Song J, Sun L L, Geng H C, et al. Near-infrared light-triggered β -NaYF₄: Yb, Tm, Gd@MIL-100(Fe) nanomaterials for antibacterial applications[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(10): 4806-4813.
- [7] Luan X W, Pan Y C, Gao Y F, et al. Recent near-infrared light-activated nanomedicine toward precision cancer therapy[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2021, 9(35): 7076-7099.
- [8] Francés-Soriano L, Ferrera-González J, González-Béjar M, et al. Near-infrared excitation/emission microscopy with lanthanide-based nanoparticles[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2022, 414(15): 4291-4310.
- [9] Afara I O, Shaikh R, Nippolainen E, et al. Characterization of connective tissues using near-infrared spectroscopy and imaging[J]. Nature Protocols, 2021, 16(2): 1297-1329.
- [10] Fuchi S, Shimizu Y, Watanabe K, et al. Ultrawide-band near-infrared light source over 1 mW by Sm³⁺, Pr³⁺-codoped glass phosphor combined with LED[J]. Applied Physics Express, 2014, 7(7): 072601.
- [11] Suo H, Wang Y, Zhao X Q, et al. Rapid nondestructive detection enabled by an ultra-broadband NIR pc-LED[J]. Laser & Photonics Reviews, 2022, 16(7): 2200012.
- [12] Nair G B, Swart H C, Dhoble S J. A review on the advancements in phosphor-converted light emitting diodes (pc-LEDs): Phosphor synthesis, device fabrication and characterization[J]. Progress in Materials Science, 2020, 109: 100622.
- [13] Zhang Q, Wang X C, Tang Z B, et al. A K₃ScSi₂O₇: Eu²⁺ based phosphor with broad-band NIR emission and robust thermal stability for NIR pc-LEDs[J]. Chemical Communications, 2020, 56(34): 4644-4647.
- [14] Hou D J, Zheng S M, Lin Z S, et al. A Mn⁴⁺ activated (Gd, La)₂(Zn, Mg)TiO₆ deep-red emission phosphor: the luminescence properties and potential application for full-spectrum pc-LEDs[J]. Journal of Luminescence, 2022, 247: 118895.
- [15] Chen J Y, Guo C F, Yang Z, et al. Li₂SrSiO₄: Ce³⁺, Pr³⁺ phosphor with blue, red, and near-infrared emissions used for plant growth LED[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(1): 218-225.
- [16] Benayas A, del Rosal B, Pérez-Delgado A, et al. Nd: YAG near-infrared luminescent nanothermometers[J]. Advanced Optical Materials, 2015, 3(5): 687-694.
- [17] Nyk M, Kumar R, Ohulchanskyy T Y, et al. High contrast in vitro and in vivo photoluminescence bioimaging using near infrared to near infrared up-conversion in Tm³⁺ and Yb³⁺ doped fluoride nanophosphors[J]. Nano Letters, 2008, 8(11): 3834-3838.
- [18] Du J R, De Clercq O Q, Korthout K, et al. LaAlO₃: Mn⁴⁺ as near-infrared emitting persistent luminescence phosphor for medical imaging: a charge compensation study[J]. Materials, 2017, 10(12): 1422.
- [19] Feng G F, Zhou S F, Bao J X, et al. Transparent Ni²⁺-doped lithium aluminosilicate glass-ceramics with broadband infrared luminescence[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 457(1/2): 506-509.
- [20] Zhang L L, Zhang S, Hao Z D, et al. A high efficiency broad-band near-infrared Ca₂LuZr₂Al₃O₁₂:Cr³⁺ garnet phosphor for blue LED chips[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(18): 4967-4976.
- [21] Zabiliūtė A, Butkutė S, Žukauskas A, et al. Sol-gel synthesized far-red chromium-doped garnet phosphors for phosphor-conversion light-emitting diodes that meet the photomorphogenetic needs of plants[J]. Applied Optics, 2014, 53(5): 907-914.
- [22] Djellabi R, Su P D, Elimian E A, et al. Advances in photocatalytic reduction of hexavalent chromium: from fundamental concepts to materials design and technology challenges[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 50: 103301.
- [23] Dalal U, Reddy S N. A novel nano zero-valent iron biomaterial for chromium (Cr⁶⁺ to Cr³⁺) reduction[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(11): 10631-10640.
- [24] Dharnaik A S, Ghosh P K. Hexavalent chromium[Cr(VI)] removal by the electrochemical ion-exchange process[J]. Environmental Technology, 2014, 35(18): 2272-2279.
- [25] 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.
- [26] Fang M H, Huang P Y, Bao Z, et al. Penetrating biological tissue using light-emitting diodes with a highly efficient near-infrared ScBO₃:Cr³⁺ phosphor[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(5): 2166-2171.
- [27] 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.
- [28] Song Q Q, Liu Z H, Jiang H J, et al. The hydrothermally synthesis of K₃AlF₆:Cr³⁺ NIR phosphor and its performance optimization based on phase control [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(10): 5235-5243.
- [29] 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.
- [30] Zhang S, Liu Y, Yin J, et al. A novel Cr³⁺-activated far-red titanate phosphor: synthesis, luminescence enhancement and application prospect[J]. Materials Today Chemistry, 2022, 24: 100835.
- [31] Song E H, Ming H, Zhou Y Y, et al. Cr³⁺-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.
- [32] Yu H J, Chen J, Mi R Y, et al. Broadband near-infrared emission of $\text{K}_3\text{ScF}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphors for night vision imaging system sources[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129271.
- [33] Wu Z X, Han X X, Zhou Y Y, et al. Efficient broadband near-infrared luminescence of Cr^{3+} doped fluoride K_2NaInF_6 and its NIR-LED application toward veins imaging[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131740.
- [34] Yang X, Chen W B, Wang D S, et al. Near-infrared photoluminescence and phosphorescence properties of Cr^{3+} -doped garnet-type $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 225: 117392.
- [35] Zhou X Q, Ju G F, Dai T S, et al. Endowing Cr^{3+} -doped non-gallate garnet phosphors with near-infrared long-persistent luminescence in weak fields[J]. *Optical Materials*, 2019, 96: 109322.
- [36] Bachmann V, Meijerink A, Ronda C. Luminescence properties of $\text{SrSi}_2\text{AlO}_2\text{N}_3$ doped with divalent rare-earth ions[J]. *Journal of Luminescence*, 2009, 129(11): 1341-1346.
- [37] Qiao J W, Zhao J, Liu Q L, et al. Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence[J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(6): 565-572.
- [38] Ming H, Liu S F, Liu L L, et al. Highly regular, uniform $\text{K}_3\text{ScF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors: facile synthesis, microstructures, photoluminescence properties, and application in light-emitting diode devices[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(23): 19783-19795.
- [39] Salvi A M, Castle J E, Watts J F, et al. Peak fitting of the chromium 2p XPS spectrum[J]. *Applied Surface Science*, 1995, 90(3): 333-341.
- [40] Widatallah H M, Al-Harathi S H, Johnson C, et al. Formation, cationic site exchange and surface structure of mechanothesized EuCrO_3 nanocrystalline particles [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(26): 265403.
- [41] 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.
- [42] 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.