

文章编号: 1000-7032(2021)06-0793-11

Cr³⁺、Yb³⁺共掺杂 LaSc₃(BO₃)₄ 近红外荧光粉的 发光与器件性能

邬金闽¹, 黄得财^{2,3}, 梁思思^{2,3}, 徐寿亮^{2,3}, 朱浩淼^{1,2,3*}

(1. 福建农林大学 材料工程学院, 福建 福州 350002;

2. 中国科学院福建物质结构研究所 中国科学院功能纳米结构设计与组装重点实验室,
福建省纳米材料重点实验室, 福建 福州 350002;

3. 中国科学院海西研究院 厦门稀土材料研究所, 厦门市稀土光电功能材料重点实验室, 福建 厦门 361021)

摘要: 荧光粉转换型宽带发射近红外 LED 在食品检测、生物医药、安防监控等领域具有重要的应用价值。本工作介绍了一种具有宽带近红外发射的 LaSc₃(BO₃)₄:Cr³⁺ (LSB:Cr³⁺) 荧光粉, 在 460 nm 蓝光激发下, 其发射覆盖 650~1 200 nm 范围, 半高宽达到 170 nm。在此基础上, 通过 Yb³⁺ 共掺, 有效提升了其发光性能, 其中发射峰半高宽拓宽到 223 nm, 最高发光量子产率由 14% 提升至 35%, 发光热稳定性也得到显著提高。基于荧光粉的发光量子产率、荧光寿命和发光热稳定性等数据分析, 发现 Yb³⁺ 共掺杂对材料发光热稳定性的改善主要源于 Cr³⁺ 与 Yb³⁺ 之间的高效能量传递, 并且 Yb³⁺ 在基质材料中表现出更好的热稳定性。最后, 将 LSB:Cr³⁺、Yb³⁺ 荧光粉与蓝光 LED 芯片结合, 制备成近红外 LED 器件, 在 60 mA 驱动电流下, 近红外输出功率达 16 mW。以上结果表明, LSB:Cr³⁺、Yb³⁺ 荧光粉是一种潜在的近红外 LED 用发光材料。

关键词: 近红外荧光粉; Cr³⁺/Yb³⁺ 共掺杂; 能量传递; 近红外荧光粉转换发光二极管

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210066

Photoluminescence Properties and Device Performance of Cr³⁺, Yb³⁺ Co-doped LaSc₃(BO₃)₄ Near Infrared Phosphors

WU Jin-min¹, HUANG De-cai^{2,3}, LIANG Si-si^{2,3}, XU Shou-liang^{2,3}, ZHU Hao-miao^{1,2,3*}

(1. College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

2. CAS Key Laboratory of Design and Assembly of Functional Nanostructures, Fujian Key Laboratory of Nanomaterials,
Fujian Institute of Research on The Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;3. Xiamen Key Laboratory of Rare Earth Photoelectric Functional Materials, Xiamen Institute of Rare Earth Materials,
Haixi Institute, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhm@fjirsm.ac.cn

Abstract: Near-infrared phosphor-converted LEDs (NIR pc-LEDs) play an important role in the applications of food analysis, biomedicine, security monitoring, etc. In this study, a broadband near-infrared phosphor LaSc₃(BO₃)₄:Cr³⁺ (LSB:Cr³⁺) is presented. Under 460 nm excitation, the emission band of LSB:Cr³⁺ covers the spectral range of 650–1 200 nm with a full width at half maximum (FWHM) of 170 nm. Furthermore, the performance of LSB:Cr³⁺ phosphor is improved by Yb³⁺ co-doping, leading to the broadened FWHM (up to 223 nm), increased photoluminescence quantum yield (PL QY, from 14% to 35%) and reduced PL thermal quenching. Based on the

收稿日期: 2021-02-19; 修订日期: 2021-03-05

基金项目: 国家自然科学基金(11904363)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11904363)

analysis of PL spectrum, PL QYs, PL decay curves and PL thermal stability, it is revealed that the improvement of PL thermal stability by Yb^{3+} co-doping principally originates from the efficient energy transfer from Cr^{3+} to more thermally stable Yb^{3+} emitters. Finally, a NIR pc-LED is fabricated by combining the LSB: Cr^{3+} , Yb^{3+} phosphor with blue LED chip, which exhibits a maximum NIR output power of 16 mW at 60 mA drive current. These results suggest that LSB: Cr^{3+} , Yb^{3+} phosphor is a promising luminescent converter for broadband NIR pc-LED.

Key words: near-infrared phosphor; $\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doping; energy transfer; near-infrared phosphor-converted LED (NIR pc-LED)

1 引 言

近年来,近红外光(NIR, 700 ~ 2 500 nm)在安防监控、现代农业、食品安全、医学诊断等领域中的应用越来越广泛^[1]。这主要由于近红外光具备独特优点:其一,自然界物质对近红外光的吸收率普遍较低,在生物活体组织中穿透深度大,能够在深层组织产生光信号,有利于获得更多生物组织信息^[2];其二,近红外光人眼不可见,不会对人眼及生物组织产生伤害干扰而出现不舒适感,能够实现无损检测^[3]。近红外光的这些优良特性,再加上近些年高效近红外探测器(如 Si 和 In-GaAs)技术的不断成熟,成本不断降低,使近红外光谱技术的应用越来越广泛^[4]。

在不同应用领域中,对近红外光的波长和带宽要求是不同的。如车牌识别及人眼虹膜识别:窄带 810 nm 近红外光;人脸识别:窄带 940 nm 近红外光;安防近红外摄像:窄带 850 nm 近红外光^[5]。这些窄带的近红外光源一般可使用半导体芯片来实现。而在另外一些应用领域,如光学相干断层成像技术^[6]、疾病诊断以及食品检测等领域则需要具有宽带发射的近红外光源^[7]。如食品在近红外区的吸收谱主要是—CH、—NH 和—OH 等含氢基团的倍频与组合频,而这些吸收谱带主要分布在 700 ~ 1 500 nm 范围内^[8-9],为了达到检测的全面性和准确性,就要求近红外光源具有强度均匀的宽带发射谱^[10]。近红外荧光粉转换型 LED(NIR pc-LED)具有寿命长、效率高、成本低、结构紧凑和光谱可调等显著优势,是最具有市场前景的近红外光源之一^[11-15],而近红外荧光粉对器件性能起着关键作用,因此开发高效宽带近红外发射荧光粉具有重要意义。

有关宽带近红外发射荧光粉的研究逐年增加,特

别是 Cr^{3+} 掺杂的宽带近红外荧光粉。如 Cr^{3+} 掺杂的钇铝石榴石材料 $X_3M_2A_3O_{12}$ ($X = \text{La, Lu, Y, Gd}; M = \text{Zr, Hf, Ga, Sc}; A = \text{Al, Si, Ge}$)^[16-17]、镓/锗酸盐($\text{ZnGa}_2\text{O}_4, \text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}, \text{La}_3\text{Ga}_5(\text{Ge/Si/Ti})\text{O}_{14}$)^[18]、双钙钛矿氧化物($\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ ^[19], $\text{La}_2\text{MgZrO}_6$ ^[20])、氟化物 $A_3\text{MF}_6$ ($A = \text{K, Na}; M = \text{Al, Ga, Sc}$)^[21]、硼酸盐($\text{ScBO}_3, (\text{Gd/Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$)^[22-23]等。以上材料均能够获得近红外发光,但多数材料发射峰值位于较短波长范围(< 900 nm, 半峰宽 < 200 nm),缺乏 900 ~ 1 000 nm 的发光材料。众所周知,稀土离子 Yb^{3+} 具有单一的激发态能级 $^2F_{5/2}$, 发射出 1 000 nm 左右的近红外光,如果能实现 Cr^{3+} 到 Yb^{3+} 离子的有效能量传递,则有望拓宽 Cr^{3+} 单掺材料的发射光谱范围。例如,研究人员报道了 $\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ^[24]、 $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ ^[25] 以及 LiScP_2O_7 ^[26] 材料,在这些材料中均可以观察到 Cr^{3+} 到 Yb^{3+} 的高效能量传递。因此, Cr^{3+} 和 Yb^{3+} 的共掺是展宽近红外发光材料发射光谱、提高材料发光性能的有效手段。

本工作介绍了一种 $\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (LSB: Cr^{3+} , Yb^{3+}) 宽带近红外荧光粉,其能够被 460 nm 左右的蓝光和 640 nm 左右的红光激发,发射波长覆盖 650 ~ 1 200 nm,峰值波长位于 820 nm 和 980 nm,半高宽约为 223 nm。我们发现,通过 Yb^{3+} 离子的共掺,不仅能够展宽 LSB: Cr^{3+} 近红外荧光粉的发射带宽,同时还提高了材料的发光量子产率^[27]和发光热稳定性。通过对材料各项发光性能的研究,系统地分析了 Cr^{3+} 到 Yb^{3+} 的能量传递过程,揭示了荧光粉性能提升的机理。进一步地,将蓝光半导体芯片和 LSB: Cr^{3+} , Yb^{3+} 荧光粉进行封装,获得了具备较高电光转换效率的近红外 LED 器件。

2 实 验

2.1 样品制备

本工作采用高温固相反应法合成了系列不同掺杂浓度的单掺 $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 1\% \sim 11\%$) 和共掺 $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:7\%\text{Cr}^{3+},y\text{Yb}^{3+}$ ($y = 0.1\% \sim 6\%$) 荧光粉样品。以氧化镧(Aladdin,99.99%)、氧化钪(Aladdin,99.99%)、硼酸(Aladdin,99.99%)、氧化铬(Aladdin,99.95%)和氧化镱(Aladdin,99.99%)为原料,按照样品的化学计量比进行配料,其中由于硼酸在高温下易挥发,称量时过量5%。准确称取原料后,在玛瑙研钵中充分研磨,将研磨后的原料放入刚玉坩埚,置于箱式炉中,在500℃下煅烧2h后降温至室温;取出样品再次研磨;最后在1200℃下再次煅烧8h,冷却至室温后,经研磨过筛得到最终样品。

2.2 样品表征

所制备样品的物相通过X射线粉末衍射仪(Miniflex 600,Rigaku; $\text{Cu K}\alpha 1 \lambda = 0.154187 \text{ nm}$)进行测试分析。X射线衍射仪的工作电压为40 kV,工作电流为150 mA,测试在步长 0.021° 、扫描速度 $7^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下进行。样品的形貌和能谱分析

使用配有能量色散光谱(EDS)分析仪的场发射扫描电子显微镜(Thermo Scientific, Apreo S)进行测试分析。漫反射光谱使用紫外-可见-近红外分光光度计(Agilent, Cary 5000)记录, Ba_2SO_4 作为参考。样品的激发光谱、发射光谱及荧光寿命采用英国爱丁堡仪器公司的FLS980荧光光谱仪(配有450 W连续和微秒脉冲氙灯)进行测试。荧光寿命测试的激发光源采用可调中频OPO脉冲激光器(210~2600 nm, 1 kHz, NT242-1K, EKSPLA)。样品在298~423 K下的热稳定性评估采用温控台(77~873 K, THMS 600, Linkam Scientific Instruments)对样品进行温度控制,在460 nm光激发下,通过FLS 980光谱仪测试其温度依赖发射光谱。样品的发光量子产率通过光纤光谱仪(PG 2000 pro, ideaoptics, 190~1150 nm)并结合光学积分球进行测试,用标准卤钨灯对仪器和光路进行响应校准。

3 结果与讨论

3.1 样品结构分析

LSB晶体为单斜晶系,空间群为 $C2/c$ (No. 15)^[28],其晶体结构如图1(a)所示。该结构由钪-氧八面体、硼-氧三角平面和镧-氧扭曲八面体

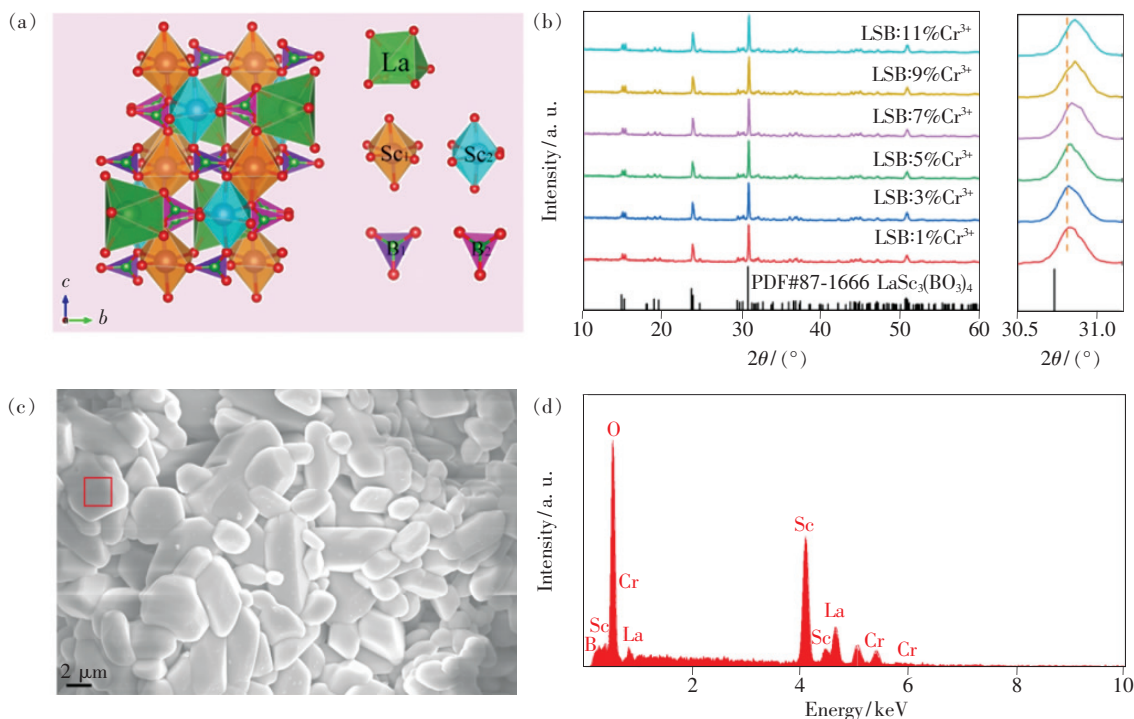


图1 (a) LSB晶体的结构图;(b) LSB: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 1\% \sim 11\%$)样品的XRD图谱;LSB: 7% Cr^{3+} 样品的扫描电镜(c)和能谱图(d)。

Fig. 1 (a) Crystal structure of LSB crystal. (b) XRD patterns of LSB: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 1\% \sim 11\%$) samples. SEM image (c) and EDS spectrum (d) of the LSB: 7% Cr^{3+} sample.

组成,其中 Sc^{3+} 在晶胞中具有 Sc1 和 Sc2 两种晶格占位,分别占据 4e 和 8f 格位,其差异在于与邻近 O 的键长不同 (Sc1—O: 0.210 3 nm, Sc2—O: 0.209 8 nm),因此 Sc1 和 Sc2 局域晶体场环境不同^[29]。此外,B 在晶胞中也有两种晶格占位,其与 3 个氧原子配位,形成 $[\text{B1O}_3]$ (B1—O: 0.137 0 nm) 和 $[\text{B2O}_3]$ (B2—O: 0.137 4 nm) 两种近似三角平面的结构。而 La^{3+} (4e) 阳离子与 6 个最近的 O^{2-} 阴离子配位,形成 $[\text{LaO}_6]$ 扭曲八面体。 $[\text{ScO}_6]$ — $[\text{BO}_3]$, $[\text{LaO}_6]$ — $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{ScO}_6]$ — $[\text{LaO}_6]$ 由 O^{2-} 阴离子连接,而 $[\text{Sc1O}_6]$ 和 $[\text{Sc2O}_6]$ 八面体是通过共享边连接^[30]。从以上结构中可以看到, Sc^{3+} 处于八面体配位环境,是 Cr^{3+} 离子理想的配位环境^[31]。另外,从 La^{3+} (6 配位,半径 0.106 1 nm) 和 Sc^{3+} (6 配位,半径 0.073 0 nm) 的离子半径对比中也可以看到, Sc^{3+} 与 Cr^{3+} 离子半径 (6 配位,半径 0.061 5 nm) 较为接近,因此, Cr^{3+} 离子倾向于占据 Sc^{3+} 格位。而对于三价稀土离子,则更易占据 La^{3+} 离子晶体学格位。

不同 Cr^{3+} 掺杂浓度 LSB: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 1\% \sim 11\%$) 样品的 X 射线衍射峰与 LSB 晶体的标准卡片 (PDF#87-1666) 一致,说明所制备样品均为纯相(为了简洁,部分浓度样品的 XRD 如图 1(b) 所示)。此外,随着掺杂浓度增加,我们可以观察到其位于 30.7° 的最强衍射峰逐渐往大角度偏移,这是因为离子半径较小的 Cr^{3+} 离子 (0.061 5 nm) 代替了部分离子半径较大的 Sc^{3+} 格位 (0.073 0 nm),导致晶胞参数减小,晶格收缩^[32]。这一结果也证明 Cr^{3+} 进入到了 LSB 晶格当中,并且 Cr^{3+} 取代 Sc^{3+} 不会生成杂相。图 1(c) 为样品 LSB: 7% Cr^{3+} 的扫描电镜图,可以看到荧光粉样品呈现不规则颗粒状,表面光滑并能够看到明显的棱角,说明样品具有较好的结晶性。对样品选区 EDS 分析可以看到,样品的元素组成 La、Sc、B 和 O 的量比约为 1: 3: 4: 12,与 $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ 分子式一致,同时能够看到 Cr 元素的存在,其含量与理论值一致。

3.2 LSB: $x\text{Cr}^{3+}$ 发光性能

LSB: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0\% \sim 11\%$) 样品的漫反射光谱如图 2(a) 所示,在 400 ~ 800 nm 范围内有两个明显的吸收峰,峰值分别在 460 nm 和 640 nm,对应于 Cr^{3+} 离子的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 能级的自旋允许跃迁。从 LSB: 7% Cr^{3+} 样品的激发光谱

(图 2(b)) 可以看到,除了 Cr^{3+} 离子的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 跃迁外,还能够观察到 695 nm 处的尖峰,其来自于 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ 能级的自旋禁戒跃迁。在 460 nm 激发下,LSB: 7% Cr^{3+} 发射光谱覆盖了 650 ~ 1 200 nm 的近红外光谱范围,其源于 Cr^{3+} 离子 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的能级跃迁,发射峰值位于 820 nm,半高宽约为 170 nm ($2\ 142\ \text{cm}^{-1}$)。

进一步地,我们可以看到 LSB: 7% Cr^{3+} 的发射光谱并不是对称的高斯峰,对发射光谱做高斯拟合后可得到峰值分别在 810 nm 和 910 nm 的两个高斯峰,说明 Cr^{3+} 离子在基质材料中可能占据两种发光格位。我们通过监测 700 nm 和 950 nm 的发射获得了对应的激发光谱(图 2(b),监测发射波长选择在发射峰边缘,以尽量避免两个高斯峰的重叠区域)。可以看到,其激发光谱存在较明显的差异,在监控 700 nm 发射时,640 nm 左右激发峰的相对强度明显更低,这也进一步说明 Cr^{3+} 可能存在两种不同的格位。根据激发光谱,在两种格位中, ${}^4\text{T}_1$ 、 ${}^4\text{T}_2$ 和 ${}^2\text{E}$ 的能级分别为 22 132, 15 698, 14 388 cm^{-1} 和 21 875, 15 425, 14 388 cm^{-1} 。可以看到,监测 950 nm 处的发射获得的 ${}^4\text{T}_1$ 、 ${}^4\text{T}_2$ 能级相比于监测 700 nm 处的能级能量有轻微的红移。利用公式 (1) ~ (3) 可分别计算出 Cr^{3+} 在两个格位的晶体场强度:

$$E({}^4\text{T}_2 - {}^4\text{A}_2) = 10Dq, \quad (1)$$

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

$$3.05C = E({}^2\text{E}) - 7.9B + 1.8B^2/\Delta E, \quad (3)$$

其中, Dq 为晶场强度的参数, B 和 C 是 Racah 参数, ΔE 为 ${}^4\text{T}_1$ 和 ${}^4\text{T}_2$ 之间的能量差。通过上述 3 个公式可计算得到两个格位的 Dq/B 值分别为 2.41 和 2.35,均位于 Cr^{3+} 离子 $3d^3$ 组态 Tanabe-Sugano 能级图(图 2(d))中 ${}^4\text{T}_2$ 和 ${}^2\text{E}$ 能级的交叉点附近,说明 Cr^{3+} 在 $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ 晶格中处于相对较弱的晶体场环境中,这与 Cr^{3+} 在低掺杂浓度时能够同时观察到 ${}^4\text{T}_2$ 和 ${}^2\text{E}$ 能级发射的现象相吻合。另外,在 460 nm 激发下,我们还测试了常温下 700 nm 和 950 nm 处的荧光衰减曲线(图 2(c)),拟合寿命分别为 73.7 μs 和 27.5 μs ,存在显著差异,这也进一步说明了 Cr^{3+} 在基质材料中占据了两个不同的格位。在晶体中,Sc1 和 Sc2 均与 6 个 O 原子形成八面体配位,且 Sc1—O 和 Sc2—O 的平均键长分别为 0.210 3 nm 和 0.209 8 nm。通

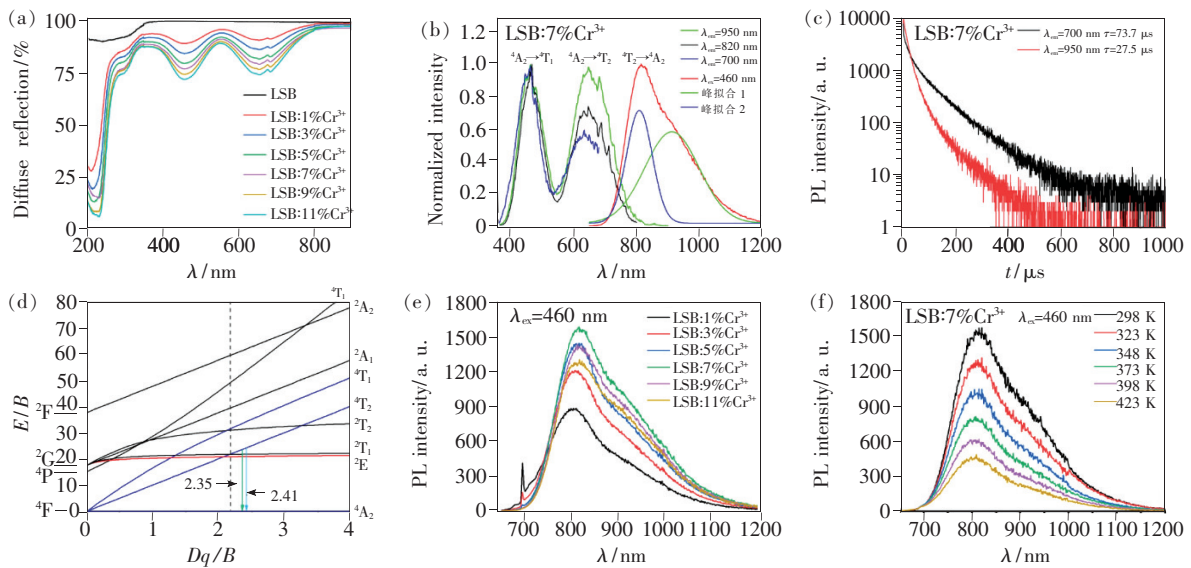


图 2 (a) LSB: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0\% \sim 11\%$) 样品的漫反射光谱; (b) LSB: $7\% \text{Cr}^{3+}$ 样品的激发和发射光谱, 监控发射波长分别为 $700, 820, 950 \text{ nm}$; (c) LSB: $7\% \text{Cr}^{3+}$ 样品在 700 nm 和 950 nm 处的荧光寿命曲线; (d) Cr^{3+} 在八面体配位中 $3d^3$ 组态 Tanabe-Sugano 能级图; (e) LSB: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x=1\% \sim 11\%$) 样品的发射光谱; (f) LSB: $7\% \text{Cr}^{3+}$ 样品在 $298 \sim 423 \text{ K}$ 温度范围内的变温发射光谱。

Fig. 2 (a) Diffuse reflection spectra of LSB: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0\% - 11\%$) samples. (b) PLE and PL spectra of the LSB: $7\% \text{Cr}^{3+}$ sample, by monitoring emissions at $700, 820, 950 \text{ nm}$, respectively. (c) PL decay curves of LSB: $7\% \text{Cr}^{3+}$ samples at 700 nm and 950 nm . (d) Tanabe-Sugano energy diagram of a $3d^3$ system in an octahedral crystal field for Cr^{3+} . (e) PL spectra of the LSB: $7\% \text{Cr}^{3+}$ ($x=1\% - 11\%$) samples. (f) Temperature-dependent PL spectra of the LSB: $7\% \text{Cr}^{3+}$ sample.

常更长的键长意味着更强的电声子耦合、更大的斯托克斯位移以及更弱的晶体场强度, 所以可推测 810 nm 和 910 nm 处的高斯峰分别对应的是 Cr^{3+} 占据 Sc2 和 Sc1 位置的发射。

图 2(e) 为在 460 nm 激发下 LSB: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x=1\% \sim 11\%$) 系列样品的发射光谱。可以看到, 随着 Cr^{3+} 浓度的增加, 材料在 460 nm 和 640 nm 处的吸收逐渐增强 (图 2(a)), 来源于 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁的发射峰出现了逐步红移, 由 1% 掺杂样品的 801 nm 红移到 11% 样品的 825 nm 。考虑到 Cr^{3+} 离子的掺杂对晶体场环境的影响几乎可忽略, 而从材料的激发光谱和发射光谱可以看到 (图 2(b)), 在 $650 \sim 800 \text{ nm}$ 范围内有明显的光谱重叠, 这就会引起 Cr^{3+} 离子之间的重吸收, 从而导致发射光谱的短波发光强度降低, 光谱出现红移。特别要提出的是, 在 Cr^{3+} 掺杂浓度较低时, 我们可以观察到位于 695 nm 的尖锐谱线发射, 来源于 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁; 随着掺杂浓度的增加, 该尖锐发射峰也逐渐变弱至消失。出现上述现象的主要原因是随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的提高, ${}^2\text{E}$ 能级的吸收逐渐增强, Cr^{3+} 离子之间的重吸收也逐渐增强, 不仅引起

了发射光谱红移, 同时 695 nm 处的尖峰发射逐渐消失^[33]。另一方面, 我们也可以观察到, 随着掺杂浓度的增大, 样品发射强度也逐渐增强, 并在 $x=7\%$ 时达到最强, 进一步提高 Cr^{3+} 掺杂浓度则会出现较严重的浓度猝灭现象而导致发射强度降低。对于 Cr^{3+} 离子而言, 其浓度猝灭的主要机理是随着掺杂浓度提高, $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ 之间的平均距离缩短, 它们之间能量迁移几率增大, 迁移距离增长, 使能量更容易被缺陷 (荧光猝灭中心) 所捕获, 导致发光强度降低。

荧光粉在高温下的发光猝灭特性对其应用十分关键^[16], 为了评估该性能, 我们选取了发光强度最强的 LSB: $7\% \text{Cr}^{3+}$ 样品作为研究对象, 测试了其发射光谱随温度 ($298 \sim 423 \text{ K}$) 的变化 (图 2(f))。我们发现, 随着温度的升高, 发射强度逐渐降低, 423 K 下积分发射强度为室温 (298 K) 下的 28% , 这主要是由于 Cr^{3+} 离子在 LSB 基质材料中电声子耦合较强, 晶格弛豫大, 热激活的激活能小, 温度猝灭温度较低。

3.3 Yb^{3+} 共掺杂增强 LSB: $x\text{Cr}^{3+}$ 发光性能

从 LSB: Cr^{3+} 荧光粉的发射光谱可以看到, 尽

管其近红外发射光谱能够覆盖 650 ~ 1 200 nm 的范围,但波长 >900 nm 的部分发射强度仍相对较弱。 Yb^{3+} 离子能够在 1 000 nm 处产生近红外发射,如果能够实现 Cr^{3+} 离子到 Yb^{3+} 离子的有效能量传递,则有望进一步拓宽材料的发射光谱。因

此,我们在最佳样品 LSB:7\% Cr^{3+} 的基础上,进一步制备了 Yb^{3+} 共掺杂的 $\text{LSB:7\% Cr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($y=0\% \sim 6\%$) 荧光粉样品,并研究其对发射光谱、发光量子产率以及荧光猝灭特性的影响,揭示 Cr^{3+} 到 Yb^{3+} 的能量传递过程。

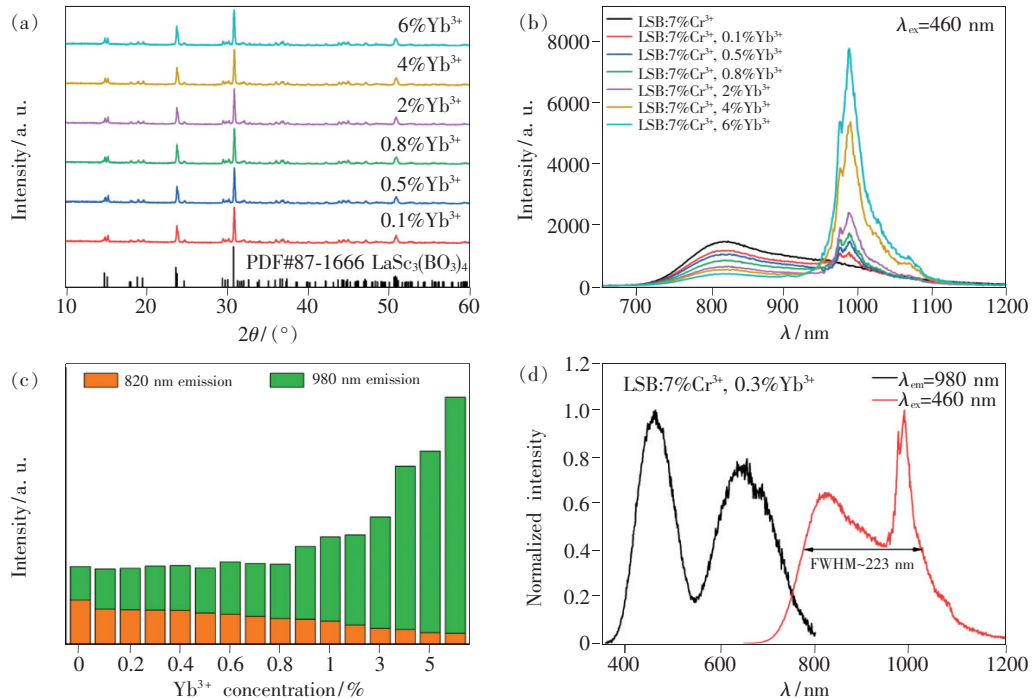


图 3 (a) $\text{LSB:7\% Cr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($y=0.1\% \sim 6\%$) 样品的 XRD 图谱; (b) $\text{LSB:7\% Cr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($y=0\% \sim 6\%$) 发射光谱; (c) $\text{LSB:7\% Cr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($y=0\% \sim 6\%$) 在 820 nm 和 980 nm 处发射强度比较; (d) $\text{LSB:7\% Cr}^{3+}, 0.3\% \text{Yb}^{3+}$ 的激发和发射光谱。

Fig. 3 (a) XRD patterns of $\text{LSB:7\% Cr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($y=0.1\% \sim 6\%$) samples. (b) PL spectra of $\text{LSB:7\% Cr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($y=0\% \sim 6\%$) samples. (c) PL intensities at 820 nm and 980 nm of $\text{LSB:7\% Cr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($y=0\% \sim 6\%$) samples. (d) PLE and PL spectra of the $\text{LSB:7\% Cr}^{3+}, 0.3\% \text{Yb}^{3+}$ sample.

$\text{LSB:7\% Cr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($y=0.1\% \sim 6\%$) 部分样品的 XRD 图谱如图 3(a) 所示,从中可以看到,所有样品的衍射峰与标准卡片一致,没有观察到杂相衍射峰。为了研究 Yb^{3+} 共掺杂对发射光谱的影响,我们测试了 460 nm 激发下 $\text{LSB:7\% Cr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($y=0\% \sim 6\%$) 样品的发射光谱(图 3(b))。可以看到,除了 Cr^{3+} 的宽带发射峰外,在 980 nm 附近还观察到了来自 Yb^{3+} 离子 ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ 跃迁产生的尖锐发射峰。由于在 400 ~ 800 nm 间没有 Yb^{3+} 离子的吸收,可知 Yb^{3+} 离子的发射并非被蓝光直接激发,而是通过直接激发 Cr^{3+} 离子,再将能量传递至 Yb^{3+} 离子,产生 Yb^{3+} 离子特征发射。此外,随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加,其发射强度逐渐增大,而 Cr^{3+} 的发射强度逐渐降低(图 3(b))、

(c),并且样品的整体发光强度呈现上升趋势。这些现象一方面说明 Cr^{3+} 离子将能量传递给了 Yb^{3+} 离子,并且 Yb^{3+} 浓度越高,传递效率也越高;另一方面说明 Yb^{3+} 离子的掺入提高了荧光粉的总体发光效率。当 Yb^{3+} 掺杂浓度为 0.3% 时, Yb^{3+} 的发光峰值强度与 Cr^{3+} 的发光峰值强度相当(图 3(d)),此时发射光谱具有最大的半高宽,约为 223 nm。

为进一步分析 $\text{Cr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 之间的能量传递现象,分别评估 $\text{LSB:7\% Cr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($y=0\% \sim 6\%$) 样品中 Cr^{3+} 和 Yb^{3+} 离子在 820 nm 和 980 nm 处的荧光寿命,如图 4 所示。在 460 nm 激光激发下,820 nm 处的荧光寿命衰减曲线表现为双指数衰减,其寿命可通过双指数函数进行拟合:

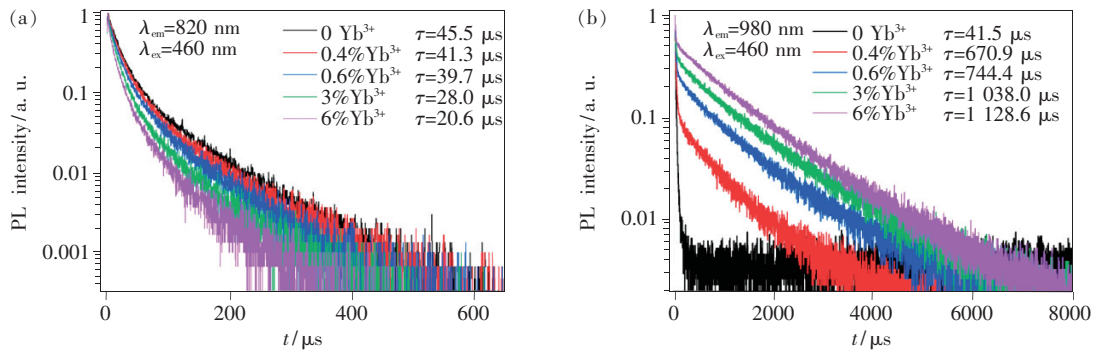


图 4 LSB: 7% Cr³⁺, yYb³⁺ (y = 0% ~ 6%) 样品在 820 nm (a) 和 980 nm (b) 处的荧光寿命曲线

Fig. 4 PL decay curves of LSB: 7% Cr³⁺, yYb³⁺ (y = 0% - 6%) samples at 820 nm (a) and 980 nm (b)

$$I = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right), \quad (4)$$

而 980 nm 处的荧光寿命衰减曲线为三指数衰减, 其寿命可通过三指数函数进行拟合:

$$I = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right), \quad (5)$$

其中 I 为发射强度, A_1 、 A_2 和 A_3 分别为拟合参数的常数, t 是时间, τ_1 、 τ_2 和 τ_3 分别是非指数衰减曲线的分量寿命。我们从样品的衰减曲线可以看到, 衰减由一个快速的弛豫过程 (0 ~ 200 μs) 和一个相对较慢的弛豫过程 (200 ~ 3 000 μs) 所组成,

表 1 LSB: 7% Cr³⁺, yYb³⁺ (y = 0% ~ 6%) 在 820 nm 和 980 nm 处寿命拟合数据

Tab. 1 Fitting data of decay curves of LSB: 7% Cr³⁺, yYb³⁺ (y = 0% - 6%) with various Yb³⁺ concentrations at 820 nm and 980 nm

y/%	820 nm 荧光寿命					980 nm 荧光寿命						
	A ₁	τ ₁ /μs	A ₂	τ ₂ /μs	τ/μs	A ₁	τ ₁ /μs	A ₂	τ ₂ /μs	A ₃	τ ₃ /μs	τ/μs
0	2 411	15.4	527	74.4	45.5	1 629	10.2	353	44.7	47	132.3	41.5
0.1	2 424	15.1	575	69.6	43.3	362	11.7	2 616	50.2	71	743.5	381.2
0.2	2 451	14.8	557	68.7	42.5	2 538	12.2	366	54.7	131	751.4	501.2
0.3	2 364	14.5	505	68.9	41.8	2 666	12.8	309	60.8	136	768.0	517.7
0.4	2 529	14.2	518	69.6	41.3	2 608	12.9	192	107.1	244	844.7	670.9
0.5	2 296	15.2	491	67.9	40.9	2 475	13.0	245	91.2	318	853.9	716.6
0.6	2 342	13.4	557	63.4	39.7	2 507	13.5	188	197.4	246	946.1	744.4
0.7	2 286	14.2	570	62.6	39.4	276	14.0	2 477	79.8	249	965.7	799.9
0.8	2 307	13.7	561	62.1	39.2	2 520	14.2	207	233.7	222	1 031.4	804.2
0.9	2 388	13.5	442	67.7	39.1	2 515	14.2	216	302.9	216	1 092.6	832.8
1	2 188	13.1	546	56.4	35.6	665	14.3	145	270.2	216	1 150.2	955.2
2	2 472	14.4	333	62.0	31.8	2 203	14.4	322	300.5	518	1 148.9	977.9
3	2 190	10.6	510	45.6	28.0	1 961	14.7	346	349.8	727	1 161.7	1 038.0
4	1 990	9.4	723	39.7	27.6	1 471	14.9	1 235	282.7	298	1 149.5	1 084.6
5	1 908	7.9	713	31.0	21.9	1 752	15.1	345	333.3	827	1 210.3	1 098.9
6	2 134	7.6	558	32.4	20.6	1 412	15.2	395	441.6	1 187	1 225.2	1 128.6

其中慢的过程接近于单指数衰减。这主要是由于 Cr³⁺ 离子在 980 nm 处也有发光, 因此测得的荧光寿命衰减曲线是 Cr³⁺ 和 Yb³⁺ 共同表现出的结果。表 1 列出了不同 Yb³⁺ 掺杂浓度共掺杂样品的荧光寿命值。可以看出, Cr³⁺ 离子 820 nm 处的荧光寿命在数十个微秒范围, 随着 Yb³⁺ 掺杂浓度的提高, 其寿命逐渐降低, 说明 Cr³⁺ 到 Yb³⁺ 离子的能量传递效率也在提高^[12]。而对于 980 nm 发射, 可以看到其荧光衰减开始为一个快速的过程, 然后伴随着一个较慢的衰减过程。如前所述, 980 nm

的发光包含了 Cr^{3+} 和 Yb^{3+} 两种激活离子的发光, 考虑到 Yb^{3+} 离子的 ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ 跃迁为宇称禁戒的, 其跃迁几率要显著小于自旋许可的 Cr^{3+} 离子 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁, 因此, 衰减过程中开始快速的过程主要为 Cr^{3+} 离子的贡献, 而后面较慢的过程则主要表现为 Yb^{3+} 离子的 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 激发态动力学过程^[25]。随着 Yb^{3+} 离子浓度的增加, 其发光所占比例也越来越大, 这在荧光寿命上就表现为快速衰减过程所占的比例逐渐减小^[34]。

除上述讨论外, Yb^{3+} 共掺对材料的发光效率也有着显著的影响。 Yb^{3+} 掺入后荧光粉的发光内量子产率从 LSB: 7% Cr^{3+} 的 14% 提高到 LSB: 7% Cr^{3+} , 6% Yb^{3+} 的 35%。这主要是因为 Yb^{3+} 掺入之后, 相当一部分 Cr^{3+} 离子的激发态能量传递给了 Yb^{3+} 离子, 并产生 Yb^{3+} 离子 980 nm 的发射, 从而抑制了通过 Cr^{3+} 非辐射跃迁的能量损耗 (图 5)。因此, Yb^{3+} 共掺在拓宽材料发射带宽的同时也提高了其发光效率, 这在实际应用中至关重要。

发光材料的高温荧光热稳定性是其实际应用的一个重要性能指标。从前面的研究结果发现, LSB: 7% Cr^{3+} 随着温度逐渐升高出现明显的荧光

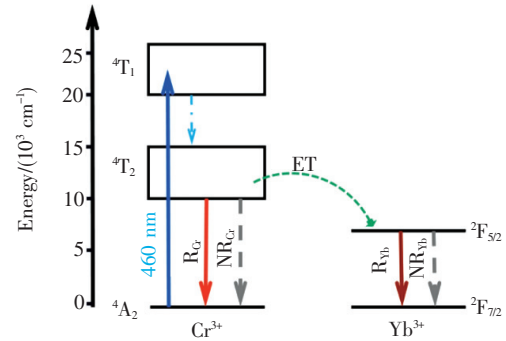


图 5 Cr^{3+} 到 Yb^{3+} 能量传递示意图

Fig. 5 Schematic diagram for the $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ ET

热猝灭现象, 发射强度迅速降低。这主要是因为随着温度升高, 声子密度变大, 无辐射跃迁几率也会增加^[35]。图 6 列出了 LSB: 7% Cr^{3+} , $y\text{Yb}^{3+}$ ($y = 0\% \sim 6\%$) 的变温发射光谱。可以看到, 随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的提高, 荧光粉的荧光热稳定性逐渐提高。以 LSB: 7% Cr^{3+} , 0.5% Yb^{3+} 和 LSB: 7% Cr^{3+} , 5% Yb^{3+} 样品为例, 在环境温度升至 423 K 时, 两个样品的发射强度分别能保持室温下的 33% 和 54%, 而此时 LSB: 7% Cr^{3+} 发光强度仅为室温下的 28%。这主要是因为 Yb^{3+} 离子在较高温度下的无辐射跃迁几率相对于 Cr^{3+} 离子更小, 具有更好的高温发光稳定性。随着 Yb^{3+} 离子的

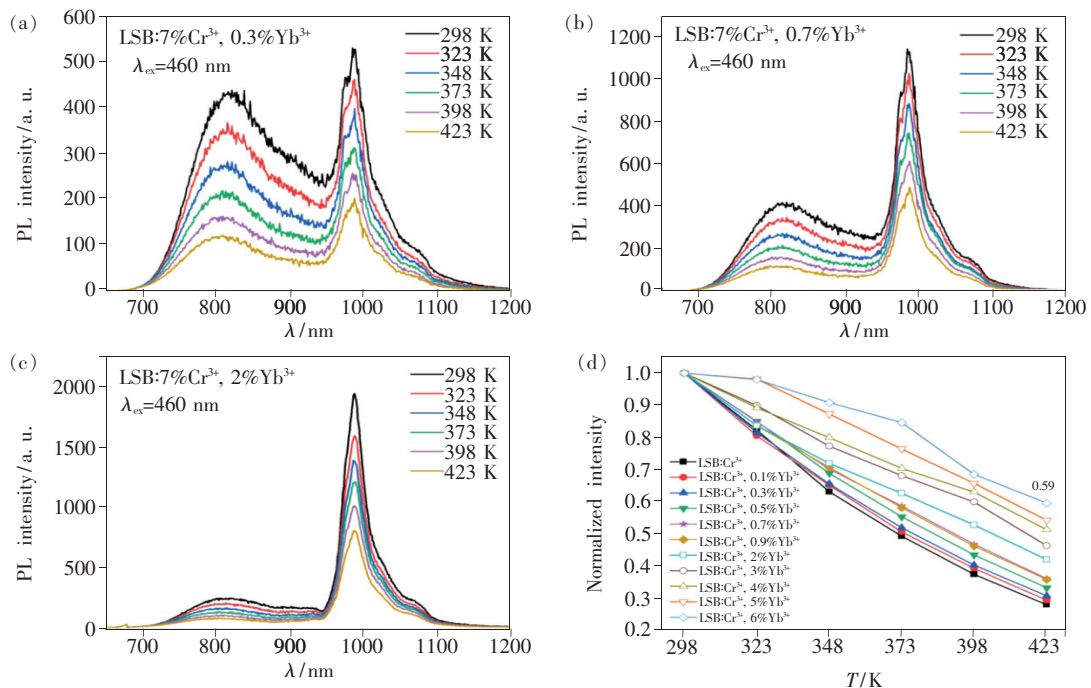


图 6 LSB: 7% Cr^{3+} , 0.3% Yb^{3+} (a)、LSB: 7% Cr^{3+} , 0.7% Yb^{3+} (b) 及 LSB: 7% Cr^{3+} , 2% Yb^{3+} (c) 样品的变温光谱; (d) LSB: 7% Cr^{3+} , $y\text{Yb}^{3+}$ ($y = 0\% \sim 6\%$) 样品的荧光强度随温度的变化。

Fig. 6 Temperature-dependent PL spectra of LSB: 7% Cr^{3+} , 0.3% Yb^{3+} (a), LSB: 7% Cr^{3+} , 0.7% Yb^{3+} (b) and LSB: 7% Cr^{3+} , 2% Yb^{3+} (c) samples, respectively. (d) Integrated PL intensity vs temperature for the LSB: 7% Cr^{3+} , $y\text{Yb}^{3+}$ ($y = 0\% \sim 6\%$) samples.

掺入, 能量从 Cr^{3+} 离子传递到了荧光热稳定性更好的 Yb^{3+} 离子, 并且随着掺杂浓度的提高, Cr^{3+} 和 Yb^{3+} 离子之间的能量传递效率也越高, 有更多的能量传递到 Yb^{3+} 离子, 从而提升了荧光粉的总体荧光热猝灭性能。

3.4 近红外 LED 器件性能

为了评估荧光粉封装后的器件性能, 用 LSB: 7% Cr^{3+} , 0.3% Yb^{3+} 样品与商用蓝色 LED 芯片相结合, 制备了近红外荧光粉转换型 LED 器件。图 7 为所制器件的电致发光光谱, 由发光中心在 460 nm 的蓝光和 LSB: 7% Cr^{3+} , 0.3% Yb^{3+} 产生的 700 ~

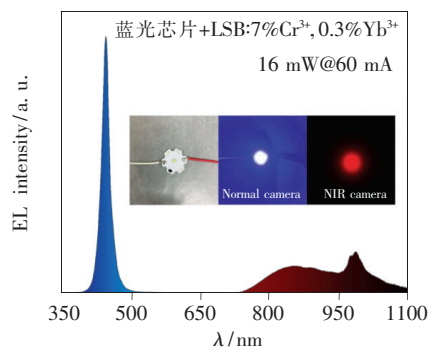


图 7 近红外器件在 60 mA 驱动电流下的电致发光光谱
Fig. 7 EL spectrum of the NIR pc-LED under a drive current of 60 mA

1 100 nm 宽带近红外光组成。图 7 中的插图为 NIR pc-LED 照片及器件点亮后用普通相机和近红外相机拍摄的照片。在 60 mA 的电流驱动下, NIR pc-LED 器件在 700 ~ 1 100 nm 近红外光谱范围内输出光功率达到 16 mW, 显示出了一定的应用价值。

4 结 论

本文采用高温固相法合成了 Cr^{3+} 单掺和 Cr^{3+} 、 Yb^{3+} 共掺杂的 $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ 宽带近红外发光材料。对其发光特性和热稳定性进行了研究, 并证实了 Cr^{3+} 与 Yb^{3+} 离子间存在有效的能量传递。 Yb^{3+} 离子共掺杂不仅能够有效地拓宽材料的近红外发射带宽(半高宽可达 223 nm), 而且提高了材料的发光量子产率和高温发光稳定性, 证明了 Yb^{3+} 离子的共掺杂是提高 Cr^{3+} 离子近红外发光的有效手段。此外, 将 LSB: Cr^{3+} , Yb^{3+} 荧光粉与蓝光 LED 芯片封装, 获得了 NIR pc-LED 器件, 在 60 mA 驱动电流下, 近红外光的最大输出功率可达 16 mW。结果表明, LSB: Cr^{3+} , Yb^{3+} 荧光粉在宽带近红外光谱技术中具有潜在的应用价值。

参 考 文 献:

- [1] XIAO Y Z, CHARIPAR N A, SALMAN J, *et al.*. Nanosecond mid-infrared pulse generation *via* modulated thermal emissivity [J]. *Light Sci. Appl.*, 2019, 8:51.
- [2] HOVING-BOLINK A H, VEDDER H W, MERKS J W M, *et al.*. Perspective of NIRS measurements early post mortem for prediction of pork quality [J]. *Meat Sci.*, 2005, 69(3):417-423.
- [3] YANG Y M, AW J, XING B G. Nanostructures for NIR light-controlled therapies [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(11):3698-3718.
- [4] IGNE B, ZACOUR B M, SHI Z Q, *et al.*. Online monitoring of pharmaceutical materials using multiple NIR sensors—part I: blend homogeneity [J]. *J. Pharm. Innov.*, 2011, 6(1):47-59.
- [5] BARBIERI A, BANDINI E, MONTI F, *et al.*. The rise of near-infrared emitters: organic dyes, porphyrinoids, and transition metal complexes [J]. *Top. Curr. Chem.*, 2016, 374(4):47.
- [6] FUCHI S, TAKEDA Y. Wideband near-infrared phosphor by stacking Sm^{3+} doped glass underneath Yb^{3+} , Nd^{3+} co-doped glass [J]. *Phys. Status Solidi (C)*, 2011, 8(9):2653-2656.
- [7] 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 Lett.*, 2018, 3(11):2679-2684.
- [8] 程丽娟, 刘贵珊, 万国玲, 等. 可见/近红外高光谱成像技术对红枣中葡萄糖含量的无损检测 [J]. *发光学报*, 2019, 40(8):1055-1063.
- CHENG L J, LIU G S, WANG G L, *et al.*. Non-destructive detection of glucose content in Lingwu Jujube by Vis/NIR hyperspectral imaging technology [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(8):1055-1063. (in Chinese)
- [9] 丁佳兴, 杨晓玉, 房盟盟, 等. 可见/近红外高光谱成像技术对鸡蛋种类无损判别 [J]. *发光学报*, 2018, 39(3):394-

402.

DING J X, YANG X Y, FANG M M, *et al.* . Non-destructive discrimination of different kinds egg by Vis/NIR hyperspectral imaging technique [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2018, 39(3) :394-402. (in Chinese)

- [10] YE S, SONG E H, MA E, *et al.* . Broadband Cr³⁺-sensitized upconversion luminescence in La₃Ga₅GeO₁₄: Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ [J]. *Opt. Mater. Express*, 2014, 4(4) :638-648.
- [11] UEMURA H, FUCHI S, KATO R, *et al.* . Development of near-infrared absorption spectrometry system by using NIR wide-band glass phosphor LED [J]. *J. Phys. Conf. Ser.* , 2015, 619:012053-1-4.
- [12] LIANG J, DEVAKUMAR B, SUN LL, *et al.* . Full-visible-spectrum lighting enabled by an excellent cyan-emitting garnet phosphor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(14) :4934-4943.
- [13] NISHIMURA S, FUCHI S, TAKEDA Y. Luminescence properties of Tm₂O₃-doped oxide glasses for NIR wideband light source [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* , 2017, 28(10) :7157-7162.
- [14] RAJENDRAN V, CHANG H, LIU R S. (Invited) Recent progress on broadband near-infrared phosphors-converted light emitting diodes for future miniature spectrometers [J]. *Opt. Mater. X*, 2019, 1:100011.
- [15] 张亮亮, 张家骅, 郝振东, 等. Cr³⁺ 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.
- ZHANG L L, ZHANG J H, HAO Z D, *et al.* . Recent progress on Cr³⁺ doped broad band NIR phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2019, 40(12) :1449-1459. (in Chinese)
- [16] MALYSA B, MEIJERINK A, JÜSTEL T. Temperature dependent Cr³⁺ photoluminescence in garnets of the type X₃Sc₂Ga₃O₁₂ (X = Lu, Y, Gd, La) [J]. *J. Lumin.* , 2018, 202:523-531.
- [17] DAI D J, WANG Z J, XING Z H, *et al.* . Broad band emission near-infrared material Mg₃Ga₂GeO₈: Cr³⁺; substitution of Ga-In, structural modification, luminescence property and application for high efficiency LED [J]. *J. Alloys Compd.* , 2019, 806:926-938.
- [18] ELZBIECIAK-PIECKA K, DRABIK J, JAQUE D, *et al.* . Cr³⁺ based nanocrystalline luminescent thermometers operating in a temporal domain [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 2020, 22(44) :25949-25962.
- [19] SHAO Q Y, DING H, YAO L Q, *et al.* . Broadband near-infrared light source derived from Cr³⁺-doped phosphors and a blue LED chip [J]. *Opt. Lett.* , 2018, 43(21) :5251-5254.
- [20] ZENG H T, ZHOU T L, WANG L, *et al.* . Two-site occupation for exploring ultra-broadband near-infrared phosphor-double-perovskite La₂MgZrO₆: Cr³⁺ [J]. *Chem. Mater.* , 2019, 31(14) :5245-5253.
- [21] SONG E H, WANG J Q, SHI J H, *et al.* . Highly efficient and thermally stable K₃AlF₆: Mn⁴⁺ as a red phosphor for ultra-high-performance warm white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(10) :8805-8812.
- [22] SHAO Q Y, DING H, YAO L Q, *et al.* . Photoluminescence properties of a ScBO₃: Cr³⁺ phosphor and its applications for broadband near-infrared LEDs [J]. *RSC Adv.* , 2018, 8(22) :12035-12042.
- [23] HUANG D C, ZHU H M, DENG Z H, *et al.* . A highly efficient and thermally stable broadband Cr³⁺-activated double borate phosphor for near-infrared light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(1) :164-172.
- [24] YAO L Q, SHAO Q Y, XU X X, *et al.* . Broadband emission of single-phase Ca₃Sc₂Si₃O₁₂: Cr³⁺/Ln³⁺ (Ln = Nd, Yb, Ce) phosphors for novel solid-state light sources with visible to near-infrared light output [J]. *Ceram. Int.* , 2019, 45(11) : 14249-14255.
- [25] HE S, ZHANG L L, WU H, *et al.* . Efficient super broadband NIR Ca₂LuZr₂Al₃O₁₂: Cr³⁺, Yb³⁺ garnet phosphor for pc-LED light source toward NIR spectroscopy applications [J]. *Adv. Opt. Mater.* , 2020, 8(6) :1901684.
- [26] 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]. *Chem. Mater.* , 2020, 32(6) :2430-2439.
- [27] WONG K L, BÜNZLI J C G, TANNER P A, *et al.* . Quantum yield and brightness [J]. *J. Lumin.* , 2020, 224:117256.
- [28] HE M Y, WANG G F, LIN Z B, *et al.* . Structure of medium temperature phase β-LaSc₃(BO₃)₄ crystal [J]. *Mater. Res. Innov.* , 1999, 2(6) :345-348.
- [29] LIN Z B, HU Z S, HAN X M, *et al.* . Spectral parameters of Nd³⁺ ion in γ-Nd³⁺: LaSc₃(BO₃)₄ crystal [J]. *Phys. Status Solidi (B)* , 2002, 231(2) :607-612.
- [30] SHANNON R D, PREWITT C T. Effective ionic radii in oxides and fluorides [J]. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct.*

Crystallogr. Cryst. Chem., 1969,25(5):925-946.

- [31] PARTHÉ E, HU S Z. Beta- $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$: correction of the crystal structure [J]. *Mater. Res. Innov.*, 2016,7(6):353-354.
- [32] TOBY B H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. *J. Appl. Crystallogr.*, 2001,34(2):210-213.
- [33] GRINBERG M, MACFARLANE P I, HENDERSON B, *et al.*. Inhomogeneous broadening of optical transitions dominated by low-symmetry crystal-field components in Cr^{3+} -doped gallogermanates [J]. *Phys. Rev. B*, 1995,52(6):3917-3929.
- [34] RAJENDRAN V, LESNIEWSKI T, MAHLIK S, *et al.*. Ultra-broadband phosphors converted near-infrared light emitting diode with efficient radiant power for spectroscopy applications [J]. *ACS Photonics*, 2019,6(12):3215-3224.
- [35] 王超, 王荣彬, 章皓, 等. 缺陷态对 LED 用荧光材料热稳定性的影响 [J]. *发光学报*, 2020,41(12):1554-1566.
WANG C, WANG R B, ZHANG H, *et al.*. Effect of defect structure on thermal stability of fluorescent materials for LED applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(12):1554-1566. (in Chinese)



邬金闽(1996-),男,安徽安庆人,硕士研究生,2018年于辽宁石油化学工业大学获得学士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: xmwujinmin@fjirsm.ac.cn



朱浩森(1979-),男,湖北崇阳人,博士,研究员,2008年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: zhm@fjirsm.ac.cn