

文章编号: 1000-7032(2022)12-1855-16

## 蓝光LED激发Cr<sup>3+</sup>掺杂宽带近红外荧光粉研究进展

王长建, 乔旭升\*, 樊先平

(浙江大学材料科学与工程学院, 浙江杭州 310027)

**摘要:** 宽带近红外光源可广泛应用于非侵入式探测、军事侦查、食品检测、医疗成像等领域。采用近红外(NIR)荧光粉和蓝光LED芯片组合成荧光转换发光二极管,作为NIR光源,具有技术成熟、结构紧凑、成本低等优点。本文综述了蓝光LED激发Cr<sup>3+</sup>掺杂宽带近红外荧光粉研究进展。首先,回顾了Cr<sup>3+</sup>发光的晶体场理论,并根据材料体系梳理了近来报道的Cr<sup>3+</sup>掺杂近红外荧光粉;其次,鉴于近红外荧光粉在光谱范围、耐高温性、输出功率、电光转化效率等方面依旧存在不足,总结了在机理上优化光谱学性能、改善热猝灭性能和电光转化效率的研究工作;最后,较全面地总结了Cr<sup>3+</sup>掺杂NIR荧光粉的器件化应用研究进展。

**关键词:** Cr<sup>3+</sup>离子; 近红外荧光粉; 蓝光激发; 发光量子效率; 电光转化效率

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220271

## Research Progress on Blue LED Excited Cr<sup>3+</sup> Doped Phosphors with Broad-band Near-infrared Luminescence

WANG Chang-jian, QIAO Xu-sheng\*, FAN Xian-ping

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

\* Corresponding Author, E-mail: qiaoxus@zju.edu.cn

**Abstract:** Broad-spectrum near-infrared light sources have a wide range of applications in non-invasive detection, military surveillance, food inspection, medical imaging, etc. In practical applications, a near-infrared(NIR) phosphor and a blue LED chip are used to form a fluorescent conversion light-emitting diode. As a NIR light source, it has the advantages of mature technology, compact structure and low cost. In this paper, the research progress of Cr<sup>3+</sup> doped near-infrared phosphors excited by blue LEDs is reviewed. First, the crystal field theory of Cr<sup>3+</sup> luminescence is briefly introduced, and the recently reported Cr<sup>3+</sup> doped near-infrared phosphors are sorted out according to the material system. Secondly, in view of the shortcomings of near-infrared phosphors in terms of spectral range, temperature resistance, output power, electro-optical conversion efficiency, etc., the existing research work from related mechanisms to optimize spectral performance, improve thermal quenching performance and electro-optical conversion efficiency is summarized. Finally, the researches on the device application of NIR light source are comprehensively summarized and compared.

**Key words:** Cr<sup>3+</sup> ion; near-infrared phosphor; blue light excitation; luminescence quantum efficiency; electro-optical conversion efficiency

收稿日期: 2022-07-10; 修订日期: 2022-07-24

基金项目: 国家自然科学基金(51872255)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51872255)

## 1 引 言

近红外(NIR, 780~2 526 nm)光源具有穿透力强、分辨率高、信噪比强等优点<sup>[1]</sup>,广泛应用于生物检测、红外光疗、非侵入探测、军事侦察、食品检测等领域。特别是在生物医学成像领域,其与传统成像技术相比,能够实现无需荧光染料的非破坏性、非侵入性的快速分析。传统 NIR 光源有卤钨灯、AlGaAs 发光二极管(LED)<sup>[2]</sup>等,近期也有使用钙钛矿发光二极管(PeLEDs)<sup>[3]</sup>、有机发光二极管(OLED)<sup>[4]</sup>制备 NIR 光源的报道,考虑到不同有机基团具有不同的吸收带,更宽带的 NIR 光源有利于获得更多的信息。然而,这些 NIR 光源或存在体积大、效率低,或存在发射带宽窄、成本高等问题。最近发展出了荧光粉转换发光二极管(pc-LED)<sup>[5-8]</sup>形式的 NIR 光源,其采用蓝光 LED 芯片激发荧光粉获得 NIR 宽带发光,具有结构紧凑、成本低等优点。面对广泛的应用需求,迫切需要发展更为高效的 pc-LED 用近红外荧光粉。虽然 Nd<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 等三价稀土离子也能够产生 f-f 跃迁的 NIR 荧光,但发射谱带太窄、激发效率低限制了其实际应用。在过渡金属离子中,Cr<sup>3+</sup> 较容易实现从深红色到 NIR 的可调宽带发射,且在可见光谱范围内具有很强的宽谱吸收,可与蓝光 LED 芯片很好地匹配,受到了 NIR 荧光粉研究者的特别关注。基于上述背景,

Cr<sup>3+</sup> 离子掺杂近红外荧光粉获得了大量研究<sup>[9-10]</sup>,并在改善荧光粉的蓝光吸收率、耐高温性、电光转化效率、输出功率等方面,取得了重要进展。本文主要从材料制备、性能研究和器件应用等方面综述了 Cr<sup>3+</sup> 离子掺杂近红外荧光粉的最新研究进展。

## 2 Cr<sup>3+</sup>发光的晶体场理论

Cr<sup>3+</sup> 最外层电子构型是 3d<sup>3</sup>,其能级结构可采用过渡金属离子的晶体场理论<sup>[11-13]</sup>来描述。同时,晶体场的强弱程度决定了同等对称条件下能级分裂程度的大小。晶体场强度  $Dq$ 、Racah 参数  $B$  和  $C$  是晶体场理论三个重要参数。根据对多电子晶体场哈密顿算符的解,归一化多重谱态能量  $E(\Gamma)/B$  是  $Dq/B$  的方程,据此可以绘制出如图 1(a) 所示的 Tanabe-Sugano 图<sup>[14-15]</sup>,其中  $\Delta = 10Dq$ ,  $\Gamma$  表示电子态的不可约。图 1(b)~(c) 是 Cr<sup>3+</sup> 能级在八面体晶体场中的分裂情况:<sup>4</sup>F 能级分裂为 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>、<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 和 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>,<sup>2</sup>G 能级分裂为 <sup>2</sup>E、<sup>2</sup>T<sub>1</sub>、<sup>2</sup>T<sub>2</sub> 和 <sup>2</sup>A<sub>1</sub> (<sup>4</sup>F、<sup>2</sup>G 能级指的是自由离子能级;<sup>4</sup>A<sub>2</sub>、<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 等能级属于晶体场能级)。<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 能级拥有最低的能量,作为基态能级。值得注意的是,<sup>2</sup>E 和 <sup>2</sup>T<sub>1</sub> 之间的能级差并不随晶体场强度的改变产生较大变化(同时,值得注意的是 <sup>2</sup>E 和 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 之间的能级差也和基质有关),但 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 和 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 之间的能级差随着晶体场强度的改变会产生较大变化。

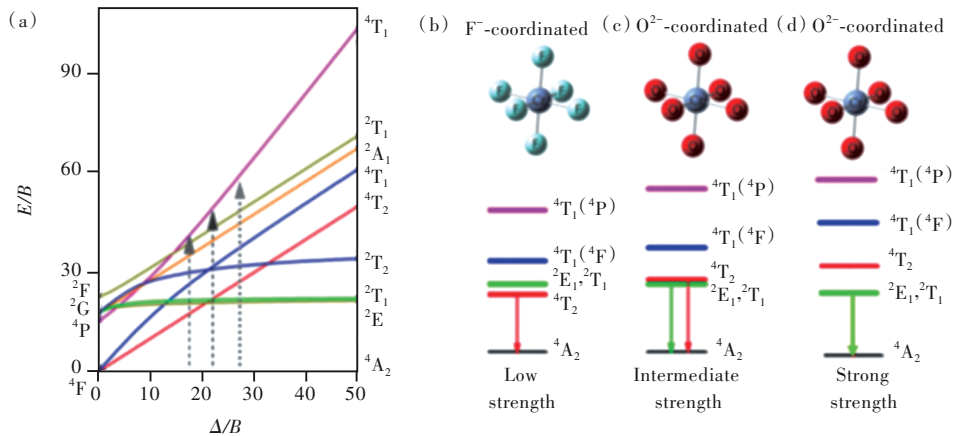


图 1 (a)八面体晶体场中 Cr<sup>3+</sup> 的 Tanabe-Sugano 图;(b)Cr<sup>3+</sup> 处于弱晶体场  $Dq/B < 2.3$  的能级分裂;(c)Cr<sup>3+</sup> 处于中等晶体场  $Dq/B \approx 2.3$  的能级结构;(d)Cr<sup>3+</sup> 处于强晶体场  $Dq/B > 2.3$  的能级结构<sup>[14-15]</sup>。

Fig.1 (a)Tanabe-Sugano of Cr<sup>3+</sup> in octahedral crystal field. (b)Energy level splitting of Cr<sup>3+</sup> in weak crystal field  $Dq/B < 2.3$ . (c) Energy level structure of Cr<sup>3+</sup> in moderate crystal field  $Dq/B \approx 2.3$ . (d)Energy level structure of Cr<sup>3+</sup> in strong crystal field  $Dq/B > 2.3$ <sup>[14-15]</sup>.

根据 Tanabe-Sugano 图可知,Cr<sup>3+</sup> 的一些激发态能级能量和  $Dq/B$  之间具有固定的函数关系。详细

的激发态能级与  $Dq/B$  之间关系的研究可见 Tanabe<sup>[16-17]</sup>和 Casalbani<sup>[18]</sup>的工作。同时,这些激发态能

级也可由光谱实验测得。因此,由<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>、<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(4F)跃迁吸收光谱的实验结果能够较准确地反向推导出  $Dq$ 、 $B$  和  $C$  等参数。在八面体晶体场中,<sup>4</sup>A<sub>2</sub>和<sup>4</sup>T<sub>2</sub>之间的能量差等于  $10Dq$ ,该值可以从<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>跃迁所吸收的光子能量  $\nu_1$  得到。可得公式<sup>[11]</sup>:

$$Dq = \frac{\nu_1}{10}, \quad (1)$$

$B$  值可以由<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>跃迁所吸收的光子能量  $\nu_1$  和<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>跃迁所吸收的光子能量  $\nu_2$  推导出<sup>[11]</sup>:

$$B = \frac{(2\nu_1 - \nu_2)(\nu_2 - \nu_1)}{3(9\nu_1 - 5\nu_2)}, \quad (2)$$

Racah 参数比  $C/B$  通常处于 4.2~4.9 区间<sup>[9]</sup>,在粗略计算时  $C/B$  可以取值为 4.7<sup>[20-21]</sup>,也可以通过<sup>2</sup>E→<sup>4</sup>A<sub>2</sub>的零声子线能量  $\Delta E_E$  来估算  $C$ ,公式如下<sup>[22-23]</sup>:

$$C \approx 0.328\Delta E_E - 2.59B + 0.59\frac{B^2}{Dq}. \quad (3)$$

根据晶体场理论,Cr<sup>3+</sup>位于八面体晶体场会有更高的晶场稳定化能(CFSE),故 Cr<sup>3+</sup>一般掺杂在六配位的八面体格位<sup>[24-25]</sup>,如图 1(b)、(c)所示。如前所述,由于 Cr<sup>3+</sup>离子能级结构对晶体场变化比较敏感,通过晶体场调控可使 Cr<sup>3+</sup>具有不同的能级结构。因此,通过材料结构调控,Cr<sup>3+</sup>较易在 NIR 谱段得到可调宽带发射。如图 1(b),在与 F 配位的弱晶体场环境下( $Dq/B < 2.3$ ),Cr<sup>3+</sup>最低的激发能级为自旋三重态<sup>4</sup>T<sub>2</sub>,自旋允许的<sup>4</sup>T<sub>2</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub>跃迁伴随电子-声子耦合,会产生一个较宽发射谱。如图 1(c),当处于中间晶体场( $Dq/B \approx 2.3$ )时,Cr<sup>3+</sup>的发射谱来自两个热耦合能级<sup>4</sup>T<sub>2</sub>和<sup>2</sup>E的跃迁;这时,即使在低温条件下,Cr<sup>3+</sup>的光谱依旧是由<sup>4</sup>T<sub>2</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub>产生的宽带和<sup>2</sup>E→<sup>4</sup>A<sub>2</sub>跃迁产生的 R line 线状窄带谱叠加而成。如图 1(d),当处于强晶体场环境( $Dq/B > 2.3$ )时,Cr<sup>3+</sup>的最低激发能级变为<sup>2</sup>E,其发射光谱由狭窄的 R line 线状窄带谱(自旋跃迁禁戒<sup>2</sup>E→<sup>4</sup>A<sub>2</sub>的尖锐发射谱线)和振动导致的声子边带构成。

### 3 制备方法

Cr<sup>3+</sup>掺杂 NIR 荧光粉的主要制备工艺有高温固相合成法、湿化学合成法等。高温固相法合成荧光粉具有工艺简单、易于工业化批量生产等优点。然而,高温固相法的“配料混料—高温烧结—研磨粉碎”工艺,尽管会加入低熔点助熔剂,依旧意味着各成分难以达到原子级别的均匀分布。同

时,掺杂的 Cr<sup>3+</sup>离子通过扩散反应进入到晶格中,这个过程会受浓度扩散影响,也意味着掺杂离子较难在晶体中分散均匀,有可能增加浓度猝灭几率。此外,高温下 Cr<sup>3+</sup>离子的价态也存在受烧结气氛影响的可能。这些都会对荧光粉的光谱学性能优化产生不利影响。

湿化学合成法主要有共沉淀法、溶剂热法和溶胶凝胶法等。湿化学合成法通常用来合成那些用高温固相法较难合成的荧光粉,如氟化物荧光粉<sup>[26-27]</sup>。相较而言,湿化学合成法可以实现原子级别的混合均匀,具有离子掺杂均匀的优点。在 Wu<sup>[28]</sup>的工作中可以看到,Cr<sup>3+</sup>离子在 K<sub>2</sub>NaInF<sub>6</sub>基质中可以实现 10% 的掺杂浓度而未出现明显的浓度猝灭,在如此高浓度的掺杂下,内量子效率(IQE)依旧达到了 70.2%。

## 4 材料体系

### 4.1 石榴石结构类型

通式为 X<sub>3</sub>M<sub>2</sub>A<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(X=La, Lu, Y, Gd; M=Zr, Hf, Ga; A=Al, Si, Ge)化学结构的一类庞大化合物的通称,上地幔主要造岩矿物之一(晶体结构见图 2(a))。石榴石荧光粉常通过高温固相反应合成。石榴石晶体具有很强的刚性结构,发光效率和抗热猝灭性能都较为优异<sup>[38]</sup>。石榴石发光材料因透明度高、化学稳定性优异、结构开放性,在荧光粉材料中具有重要的地位<sup>[39]</sup>。

### 4.2 辉石结构类型

通式为 XYZ<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,晶体属正交(斜方)或单斜晶系,是单链状结构硅酸盐矿物的总称。 $Z$ 代表占据 Z<sub>2</sub>O<sub>6</sub>单链内部四面体配位的阳离子,可为 Si<sup>4+</sup>、Ge<sup>4+</sup>或 Si<sup>4+</sup>/Al<sup>3+</sup>;  $X$ 为占据顶角相对的两条单链之间的八面体位置的阳离子;当  $Y$ 主要是大半径的 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>时, $Y$ 位点形成八配位的畸变立方体;当  $Y$ 主要以 Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>或 Li<sup>+</sup>为主时,则  $Y$ 位点形成六配位的畸变八面体<sup>[30]</sup>(晶体结构见图 2(b))。自然界中的辉石既可以是岩浆结晶作用的产物,也可以是变质作用的产物;而人工制备辉石类型荧光粉常用高温固相反应法合成。辉石族矿物属于链状结构硅酸盐,是最主要的造岩矿物之一,相关荧光粉具有熔点高、化学性质稳定等特点。

### 4.3 尖晶石结构类型

通式 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>型,是离子晶体中的一个大类。 $A$ 为二价阳离子; $B$ 为三价阳离子;结构中 O<sup>2-</sup>离子作立方紧密堆积。其中 A<sup>2+</sup>填充于八分之一的四

面体空隙中,  $B^{3+}$  充填于二分之一的八面体空隙中, 即  $A^{2+}$  离子为 4 配位, 而  $B^{3+}$  为 6 配位 (见图 2(c)); 若  $A^{2+}$  分布在八面体空隙, 而  $B^{3+}$  一半分布于四面体空隙, 另一半分布于八面体空隙, 通式为  $B(AB)O_4$ , 称为反尖晶石。尖晶石的合成制备方法较为多样, 固

相法、熔盐法、水热法、共沉淀法等方法都见诸报道<sup>[40]</sup>。尖晶石化合物通常具有较高的硬度、熔点, 其化学稳定性和热稳定性都很高。但  $Cr^{3+}$  掺杂尖晶石的八面体格位通常表现出 700 nm 的强晶体场发射, 较少应用于宽带近红外荧光粉。

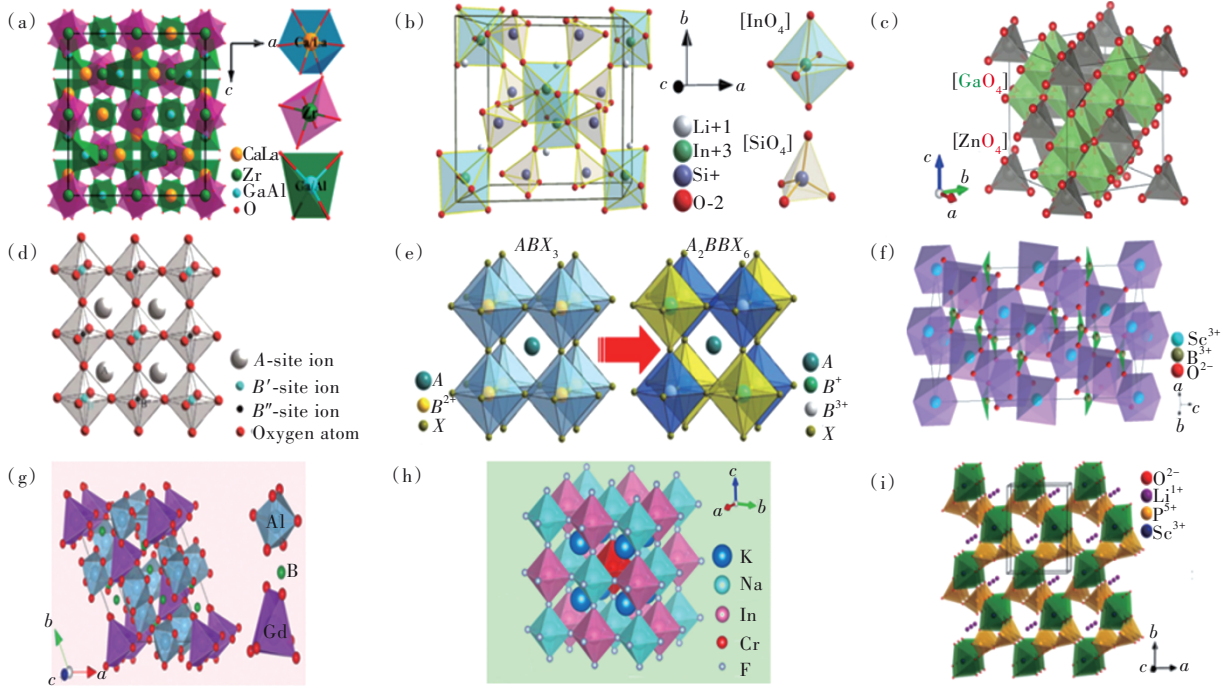


图 2 (a)石榴石  $Ca_2LaZr_2Ga_{2.8}Al_{0.2}O_{12}$  的晶体结构<sup>[29]</sup>; (b)辉石类型晶体  $LiInSi_2O_6$  的晶体结构<sup>[30]</sup>; (c)尖晶石  $ZnGa_2O_4$  的晶体结构<sup>[31]</sup>; (d)双钙钛矿结构氧化物的晶体结构示意图<sup>[32]</sup>; (e)阳离子  $B'/B^{3+}$  取代钙钛矿结构卤化物 ( $ABX_3$ ) 中的  $B^{2+}$  得到双钙钛矿结构卤化物 ( $A_2B'B''X_6$ ) 示意图<sup>[33-34]</sup>; (f)  $ScBO_3$  晶体结构示意图<sup>[35]</sup>; (g)  $GdAl_3(BO_3)_4$  晶体结构<sup>[36]</sup>; (h) 氟化物荧光粉  $K_2NaInF_6:Cr^{3+}$  晶体结构示意图<sup>[28]</sup>; (i) 磷酸盐  $LiScP_2O_7$  晶体结构示意图<sup>[37]</sup>。

Fig.2 (a) The crystal structure of garnet  $Ca_2LaZr_2Ga_{2.8}Al_{0.2}O_{12}$ <sup>[29]</sup>. (b) Crystal structure of pyroxene type crystal  $LiInSi_2O_6$ <sup>[30]</sup>. (c) Crystal Structure of Spinel  $ZnGa_2O_4$ <sup>[31]</sup>. (d) The crystal structure schematic diagram of double perovskite oxides<sup>[32]</sup>. (e) Schematic diagram of cationic  $B'/B^{3+}$  substitution of  $B^{2+}$  in halide perovskite ( $ABX_3$ ) to obtain double perovskite ( $A_2B'B''X_6$ )<sup>[33-34]</sup>. (f) The crystal structure schematic diagram of  $ScBO_3$ <sup>[35]</sup>. (g) Crystal structure of  $GdAl_3(BO_3)_4$ <sup>[36]</sup>. (h) Schematic diagram of  $K_2NaInF_6:Cr^{3+}$  crystal structure<sup>[28]</sup>. (i) Schematic diagram of the crystal structure of phosphate  $LiScP_2O_7$ <sup>[37]</sup>.

#### 4.4 双钙钛矿结构氧化物类型

通式为  $A_2B'B''O_6$ , 标准的双钙钛矿结构氧化物为  $B'$ 、 $B''$  离子交替占据原钙钛矿结构  $ABO_3$  氧化物中  $B$  离子的位置,  $B'$  与  $B''$  离子分别与距离它们最近的氧原子之间形成了  $B'O_6$  与  $B''O_6$  的八面体 (如图 2(d) 所示)。由于  $B$  位离子 ( $B'$  和  $B''$ ) 的组合方式多样化, 使得双钙钛矿结构氧化物拥有多种晶体畸变类型<sup>[32-34]</sup>。高温固相合成法是合成双钙钛矿结构氧化物的传统方法之一, 共沉淀法、溶胶凝胶法和水热法也可以实现双钙钛矿结构氧化物的制备<sup>[41]</sup>。双钙钛矿结构可以容纳原钙钛矿结构中不存在的元素 (如高价元素 +6 或 +7), 因此扩大了钙钛矿家族的组成; 其次, 双钙钛矿结

构具有更复杂的原子环境, 形成了在钙钛矿结构中通常不存在的电子结构<sup>[42]</sup>; 此外, 双钙钛矿结构氧化物表现出相对增强的化学稳定性<sup>[43]</sup>。因为具有足够的导电性以释放存储在荧光粉颗粒表面上的电荷, 双钙钛矿结构氧化物荧光粉在场发射显示器和等离子体显示面板设备中可能具有潜在应用<sup>[44]</sup>。

#### 4.5 双钙钛矿结构卤化物 (HDPs) 类型

通式为  $A_2B'(I)B''(III)X_6$  ( $A = Cs^+, Rb^+; B'(I) = K^+, Na^+, Li^+, Ag^+, Cu^+; B''(III) = In^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}; X = Cl^-, Br^-, I^-$ ) 或  $A_2B(IV)X_6$  ( $A = Cs^+, Rb^+; B = Sn^{4+}, Pd^{4+}, Ti^{4+}; X = Cl^-, Br^-, I^-$ ), 一个单价和一个三价离子取代原钙钛矿结构卤化物的两个二价离

子; 或一个四价离子和一个空位取代原钙钛矿结构卤化物中的两个二价离子(如图 2(e)所示); 是低化学稳定性和高毒性的含铅钙钛矿结构卤化物的替代品<sup>[45-46]</sup>。目前, 制备 HDPs 的常用方法包括水热合成法和固态反应法, 热注入或阴离子交换法也可以用于合成 HDPs<sup>[34]</sup>。多数 HDPs 材料具有优异的物理和光电性能, 如高缺陷容限、环境稳定性和可调的带隙等, 但对其潜在应用的研究还远远落后于铅基钙钛矿杂化材料, 因为它们的结构和物理性质仍然不清楚。只有少数 HDPs, 如 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 和 Cs<sub>2</sub>AgInBr<sub>6</sub>, 被用于光电器件<sup>[34]</sup>。

#### 4.6 三方结构硼酸盐类型

ScBO<sub>3</sub><sup>[35]</sup> 和 InBO<sub>3</sub><sup>[8]</sup> 这类具有三方结构的硼酸盐晶体, 易于合成, 热性能和化学性能稳定。晶体呈层状方解石状结构, 由 [ScO<sub>6</sub>] 或 [InO<sub>6</sub>] 八面体和三角平面 [BO<sub>3</sub>] 基团组成; 其中, Sc<sup>3+</sup>、In<sup>3+</sup> 离子被 6 个氧原子配位形成八面体结构, B<sup>3+</sup> 离子被 3 个氧原子包围形成三角平面体结构, 八面体和三角平面体之间通过共角连接(如图 2(f)所示)。ScBO<sub>3</sub><sup>[35]</sup> 和 InBO<sub>3</sub><sup>[8]</sup> 等可通过高温固相法, 由 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等相应氧化物与 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 混合, 在 1 200~1 300 °C 加热数小时合成。

#### 4.7 碳酸钙镁石结构类型

通式为 RX<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (其中 R = 稀土) 的双硼酸盐晶体由 Ballman<sup>[47]</sup> 于 1962 年首次报道, 与矿物碳酸钙镁石 CaMg<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 同构(如图 2(g)所示)。Ballman<sup>[47]</sup> 分别以 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3MoO<sub>3</sub> 和 PbF<sub>2</sub>-3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为助溶剂, 将相应氧化物原料加热至 1 150 °C 溶解, 保温 4 h 后, 以 2 °C/h 缓慢降温到 900 °C 析出目标晶体, 而后再将基质溶解在热 KOH、HCl 或 HNO<sub>3</sub> 中得到相应晶体。由于大部分 RX<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 晶体在高温熔化时会分解为 RBO<sub>3</sub> 和 XBO<sub>3</sub> 等组成相(除了 LaSc<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 晶体, 其余 RX<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 晶体都无法通过高温熔化法得到)<sup>[48]</sup>, 在 PbF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 和 K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-KF 等众多助熔剂配方中, K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 助熔剂得到了最广泛的应用<sup>[49]</sup>。为了避免 Mo 离子进入晶体导致近紫外吸收, 一些研究者又开发出新的助熔剂 Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[50]</sup>。因为具有高非线性光学系数、高机械强度、优异的化学和热稳定性等, 作为双硼酸盐家族的成员, GdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 和 YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 等晶体及其镧系元素掺杂对应物在非线性光学和激光晶体领域有潜在应用价值<sup>[49]</sup>。

#### 4.8 氟化物类型

在氟化物中, 四方的 SrAlF<sub>5</sub>, 三方的 LiCaAlF<sub>6</sub>、Li(Ca, Sr)AlF<sub>6</sub>、LiSrAlF<sub>6</sub>、LiSrCrF<sub>6</sub>、LiSrGaF<sub>6</sub>, 立方的 Na<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub>、KZnF<sub>3</sub> 等都曾用作 Cr<sup>3+</sup> 激活的激光晶体<sup>[51]</sup>。像 Cr:LiCAF、Cr:LiSAF、Cr:LiSGaF 等<sup>[52]</sup> 在可见光波段拥有较宽的吸收谱, 在近红外区域拥有较宽的发射谱, 在近红外荧光粉领域具有相应的研究价值。而 A<sub>2</sub>BMF<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup> (A, B = Li, Na, K, Rb, Cs; M = Ga, Al) 过去在激光材料领域已有报道<sup>[53-56]</sup>, 目前部分研究者尝试将它们应用于近红外荧光粉领域(图 2(h)展示了氟化物荧光粉 K<sub>2</sub>NaInF<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup> 的晶体结构)。氟化物荧光粉多用湿化学法合成, 包括刻蚀法、共沉淀法、水热法、阳离子交换法等。由于 HF 对人体和环境的危害, 为了追求更环保的合成路线, 人们开始寻找减少 HF 用量的方法, 绿色合成法的出现进一步推动了氟化物荧光粉的发展。

#### 4.9 磷酸盐类型

根据基质的化学组成不同, 可将磷酸盐荧光粉分为卤磷酸盐、焦磷酸盐、碱土磷酸盐、稀土磷酸盐和碱土磷酸盐等; 按晶体结构划分, 常见的磷酸盐荧光粉的基质包括磷灰石结构磷酸盐、闪铀矿结构磷酸盐和白磷钙石结构磷酸盐等<sup>[57]</sup>。磷酸盐荧光粉晶体中, 通常 [PO<sub>4</sub>] 或 [P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] 作为基本结构单元, 并以 [InO<sub>6</sub>] 或 [ScO<sub>6</sub>]、[ScO<sub>6</sub>]、[LuO<sub>6</sub>] 等六配位的八面体格位为 Cr<sup>3+</sup> 提供掺杂位点, 有时一些一价或二价阳离子也会作为结构组成单元(如图 2(i)所示)。磷酸盐基质荧光粉的研究源于 1938 年, 由于其具有合成温度较低、易于合成、原材料成本低、用途广泛等优点, 一直备受关注。磷酸盐基质具有特殊的晶体结构和丰富的阳离子格位, 可为掺入的离子提供多样的晶体场和配位环境<sup>[57]</sup>。在制备磷酸盐基质荧光粉方面, 高温固相法和湿化学法都有着广泛的应用。

#### 4.10 其他类型荧光粉

其他类型荧光粉还有 Ga<sub>2-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 荧光粉<sup>[58]</sup>、Li<sub>2</sub>ZnGe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>:Cr<sup>3+</sup> 荧光粉<sup>[59]</sup>、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Cr<sup>3+</sup> 荧光粉<sup>[60]</sup>、K<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Sn<sub>6</sub>O<sub>16</sub>:Cr<sup>3+</sup> 荧光粉<sup>[61]</sup>、In<sub>2</sub>BP<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Cr<sup>3+</sup> 荧光粉<sup>[62]</sup>、δ-Sc<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Cr<sup>3+</sup> 荧光粉<sup>[63]</sup>、Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> 荧光粉<sup>[64]</sup>、Mg<sub>7</sub>Ga<sub>2</sub>GeO<sub>12</sub>:Cr<sup>3+</sup> 荧光粉<sup>[65]</sup>、SrGa<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Cr<sup>3+</sup> 荧光粉<sup>[66]</sup> 等。

### 5 研究进展

尽管相关研究者目前已经制备出大量可用蓝

光 LED 激发的  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂宽带近红外荧光粉, 但面对实用大功率 LED 器件的高效率、优异的热稳定性以及良好的器件性能的要求, 近红外荧光粉仍然面临巨大挑战。目前, 即使一些已经器件化的近红外荧光粉, 能够同时满足高功率、高电光转换效率、高稳定性、抗热猝灭等指标的依旧是少数。

研制优异的蓝光 LED 激发的  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂宽带近红外荧光粉的主要难点如下: 首先, 3d-3d 电子跃迁属于奇偶跃迁禁戒, 导致  $\text{Cr}^{3+}$  的吸收效率 (AE) 相对较低, 使得荧光粉的外量子效率较低 (EQE)。其次, 通常为了使  $\text{Cr}^{3+}$  获得宽带近红外发射, 不得不降低晶体场强度, 但晶体场变弱, 荧光  ${}^4\text{T}_2$  至  ${}^4\text{A}_2$  能级变小, 反而容易发生非辐射跃迁, 因此, 需要抑制激活离子的无辐射跃迁过程。再次, 为了提高荧光粉对蓝光的吸收率或外量子效率, 可以增加  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂浓度, 但如何避免浓度猝灭是其关键。最后, 由于制备工艺的影响, 荧光粉中  $\text{Cr}^{3+}$  价态的稳定也是一个问题。

为了有效提升  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂宽带近红外荧光粉的性能, 研究者在不同方向做了大量工作, 这里对其最新进展进行了总结。

### 5.1 提高 $\text{Cr}^{3+}$ 吸收截面

适当提高掺杂浓度有助于荧光粉外量子效率的提升, 但高浓度的掺杂又容易发生浓度猝灭。通过加强  $\text{Cr}^{3+}$  占据的八面体位点中反转对称的偏差, 实现电声耦合对奇偶跃迁禁戒的打破, 将有利于  $\text{Cr}^{3+}$  的电偶极跃迁, 增加吸收截面  $\sigma$ , 改善荧光粉对激发光的吸收。

Xiao<sup>[5]</sup> 通过将 CSSG:  $\text{Cr}^{3+}$  中的  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Sc}^{3+}$  替换为  $\text{Lu}^{3+}$ - $\text{Mg}^{2+}$ , 形成  $\text{Ca}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Mg}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$  石榴石固溶体, 实现了蓝光吸收截面和远红波段 (FR) 辐射率都随着  $x$  的增加而增加, 并且 IQE 仍然能够保持较高数值。作者推测, Lu-Mg 替代 Ca-Sc 所引起的晶格畸变加强了  $\text{Cr}^{3+}$  占据的八面体位点中反转对称的偏差。而类似的情形也出现在  $\text{LiSrAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  中<sup>[67]</sup>。

### 5.2 为 $\text{Cr}^{3+}$ 提供敏化离子

为发光中心离子提供能量传递是改善荧光粉发光强度的常见策略。在  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂的石榴石晶体中, 常用  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  等作为敏化离子<sup>[68-70]</sup>。Wu<sup>[69]</sup> 通过引入  $\text{Ce}^{3+}$  作为  $\text{Cr}^{3+}$  的敏化剂, 在 405 nm 激发下,  $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Ce}^{3+}, \text{0.03Cr}^{3+}$  在 NIR 波段的发光强度较  $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Cr}^{3+}$  提高了

近 3 倍, 外量子效率从 18.4% 提高到 22.4%, 但  $\text{Ce}^{3+}$  的引入使得荧光强度更容易受温度影响而变化。同样以  $\text{Ce}^{3+}$  作为敏化剂, Zhou<sup>[70]</sup> 所制备的  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}, \text{0.03Cr}^{3+}$  荧光粉内量子效率为 83.8% (而未进行 Ce 掺杂前, 内量子效率为 78.2%), 而其荧光强度在 150 °C 时, 依旧有室温时的 82%, 显示出较好的抗热猝灭性能。

### 5.3 选择 $\text{Cr}^{3+}$ 格位存在较大空间阻隔的基质抑制浓度猝灭

不论是交换相互作用还是电多级-电多级相互作用产生的能量传递, 都受到激活离子间距的影响。选择  $\text{Cr}^{3+}$  格位存在较大空间阻隔的晶体, 将会有效抑制激活离子之间的能量传递, 进而抑制浓度猝灭现象。He<sup>[71]</sup> 所合成的  $\text{Na}_3\text{ScF}_6:\text{Cr}^{3+}$  荧光粉, 由于晶体中所有  $[\text{ScF}_6]^{3-}$  八面体基团相互隔离 (见图 3(d)), 在  $\text{Na}_3\text{ScF}_6:\text{Cr}^{3+}$  荧光粉中不可能形成  $\text{Cr}^{3+}(\text{Sc}^{3+})-\text{Cr}^{3+}(\text{Sc}^{3+})$  对, 最佳  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂浓度可以很高。另一个例子是  $\text{Sr}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ , Zhao<sup>[72]</sup> 认为, 即使荧光粉  $\text{Sr}_9\text{Ga}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Cr}^{3+}$  的  $x$  达到 1, 在总的  $\text{Sr}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$  晶体结构中,  $[\text{CrO}_6]$  八面体依旧只占很小的体积比例 (大约 2.02%), 并且它们之

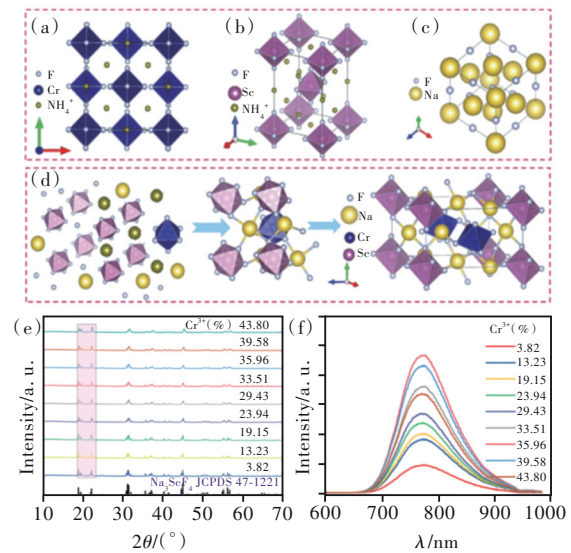


图 3 (a)~(c)  $\text{Na}_3\text{ScF}_6:\text{Cr}^{3+}$  的原料  $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  和  $\text{NaF}$  的晶体结构; (d) 原料溶解与产物析出示意图; (e)~(f) 掺杂浓度对 XRD 衍射以及发光强度的影响<sup>[71]</sup>。

Fig. 3 (a)–(c) The crystal structure of  $\text{Na}_3\text{ScF}_6:\text{Cr}^{3+}$  phosphor's raw materials  $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  and  $\text{NaF}$ . (d) Schematic diagram of raw material dissolution and product precipitation. (e)–(f) Effects of doping concentration on XRD patterns and photoluminescence intensity<sup>[71]</sup>.

间的距离足够远, 这种结构约束效应可以有效地抑制发光中心间的相互作用和能量转移。

#### 5.4 通过降低基质最大声子能量或通过调控基质黄-里斯(Huang-Rhys)因子抑制声子辅助无辐射跃迁

电子与晶格振动之间存在的动量和能量的交换会影响电子的能级跃迁过程。一般而言, 通过降低基质最大声子能量或通过调控基质的黄-里斯因子来降低电子-声子耦合, 可以有效地抑制声子辅助无辐射跃迁过程。黄-里斯因子  $S$  代表电子-晶格耦合的强度, 与电子态光跃迁中所发生的晶格弛豫的大小密切相关<sup>[73]</sup>。高温强耦合情况下, 电子在激发态如果获得一个激活能  $\Delta E$ , 就可以无辐射弛豫到基态, 而  $\Delta E$  的大小, 决定于  $S$  的大小; 弱耦合情况下, 电子和晶格相互作用很弱, 可计算激发态与基态能量之差相当于多少声子数(声子能量选取晶格最大

声子能量)来评估无辐射跃迁几率<sup>[74]</sup>。

激发态的黄-里斯因子  $S$  可以通过以下公式计算<sup>[75]</sup>:

$$D_{\text{Stokes}} = (2S - 1)\hbar\omega, \quad (4)$$

$$\Gamma(T) = 2.35 \hbar\omega \left[ S \cdot \coth\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right]^{1/2}, \quad (5)$$

其中,  $D_{\text{Stokes}}$  是斯托克斯位移, 即吸收和发射带峰值之差;  $\coth$  为双曲余切函数;  $\hbar\omega$  是晶格声子能量;  $\Gamma(T)$  是 Cr<sup>3+</sup> 离子发射带的半高宽(FWHM);  $k$  是玻尔兹曼常数( $0.695 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );  $T$  是温度。

Lai<sup>[61]</sup>设计合成了 Gd<sup>3+</sup>共掺杂的 K<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Sn<sub>6</sub>O<sub>16</sub>:Cr<sup>3+</sup> (KGSO:Cr) 荧光粉, 黄-里斯因子随着 Gd<sup>3+</sup> 离子掺杂量的增加, 先降低再升高(图 4(c) 所示)。Blasse<sup>[76]</sup>提到, 非辐射跃迁越强, 斯托克斯位移越大, 表明电子-晶格耦合越强。Lai 认为黄-里斯因子的降低表明非辐射跃迁受到抑制。

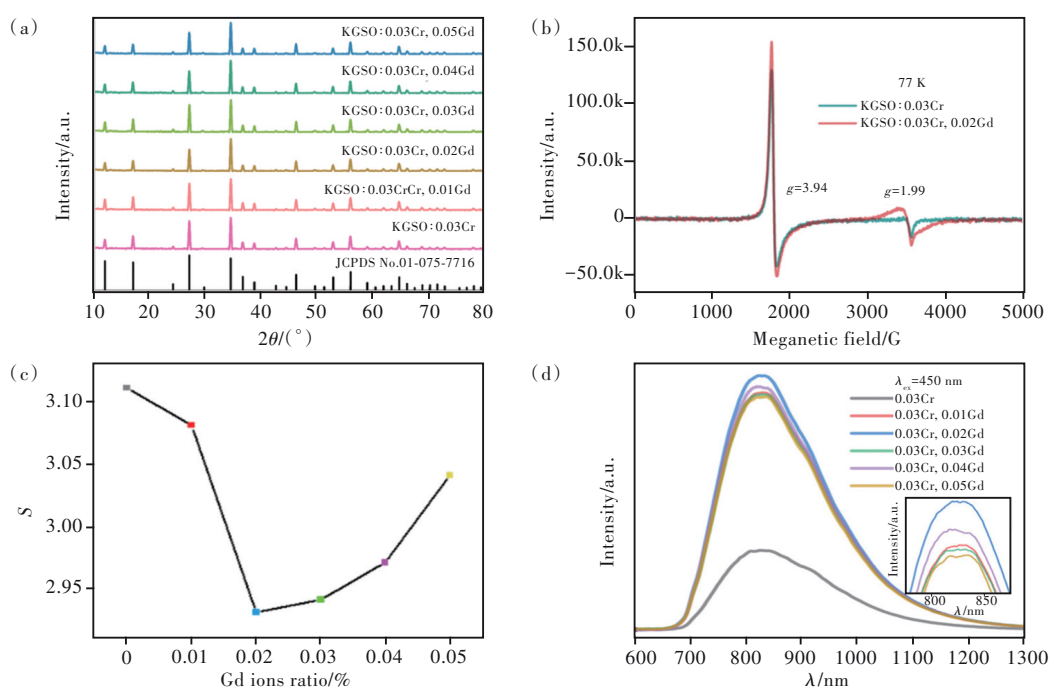


图 4 (a)~(b) Gd 离子掺杂对 XRD 衍射和晶格对称性的影响; (c)~(d) Gd 离子掺杂对黄-里斯因子和 Cr<sup>3+</sup> 荧光强度的影响<sup>[61]</sup>。

Fig.4 (a)~(b) Effect of Gd ion doping on XRD patterns and crystal symmetry. (c)~(d) Influence of Gd ion doping on Huang-Rhys factor and Cr<sup>3+</sup> luminescence intensity<sup>[61]</sup>.

#### 5.5 选择在工作温度区间具有高刚性的掺杂基质抑制热猝灭

非辐射跃迁过程强烈依赖于发光离子周围的晶格振动<sup>[76-77]</sup>, 晶体的刚性较强, 意味着电声耦合较弱。一般来说, 当发光中心附近有半径较大的离子存在时, 就相当于为发光中心提供了一个松软的环境。德拜温度( $\Theta_D$ )模型可以用于表示荧光粉的结构刚度, 它预估了晶体所有振动模式被

激活时的温度<sup>[78]</sup>。在相同给定温度下, 高  $\Theta_D$  的刚性晶格中具有更少的声子模式, 这意味着由于热振动造成的能量损失会更少<sup>[79]</sup>。一般可以通过使用密度泛函理论(DFT)计算来估计  $\Theta_D$  的值<sup>[80]</sup>。 $\Theta_D$  计算公式如下<sup>[81]</sup>:

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ 6\pi^2 V^{1/2} N \right]^{1/2} \sqrt{\frac{B_H}{M}} f(v), \quad (6)$$

$$f(v) = \left\{ 2 \left( \frac{2}{3} \cdot \frac{1+v}{1-2v} \right)^{3/2} + \left( \frac{1}{3} \cdot \frac{1+v}{1-2v} \right)^{3/2} \right\}^{-1/3}, \quad (7)$$

其中  $k_B$  和  $h$  是玻尔兹曼常数和普朗克常数, 分别为常数。  $M$  表示化合物的分子质量,  $B_H$  代表晶体的绝热体积模量,  $N$  表示每个晶胞的原子数,  $v$  是泊松比,  $V$  是晶胞的体积。

石榴石具有很强的刚性, 因此大量研究者选用石榴石作为  $\text{Cr}^{3+}$  的掺杂基质<sup>[5,7,29,38,68-69,82-85]</sup>。某些辉石类型荧光粉也显示出较好的刚性。 Xu<sup>[30]</sup>所制

备的  $\text{LiInSi}_2\text{O}_6: \text{Cr}^{3+}$  ( $\text{LIS}: \text{Cr}^{3+}$ ) 内量子效率约为 75%, 在 150 °C 时可保持室温发射强度的约 77%;  $\text{LIS}: \text{Cr}^{3+}$  荧光粉中的  $\text{Cr}^{3+}$  占据  $[\text{InO}_6]$  八面体, Xu 认为,  $[\text{InO}_6]$  通过与相邻  $[\text{InO}_6]$  八面体共边以及与  $[\text{SiO}_4]$  四面体共角形成刚性  $[\text{InO}_6]$  单元, 如图 5(a) 所示,  $\text{Cr}^{3+}$  离子的局部刚性环境是其具有很强的抗热猝灭性和在室温下高 IQY 的原因。而同样含有  $[\text{InO}_6]$  八面体的  $\text{LiInGe}_2\text{O}_6: \text{Cr}^{3+}$ <sup>[86]</sup>, 内部、外部量子效率分别为 81.2% 和 39.8%, 但在 150 °C 时发射强度只有室温时的约 33%, 表明该荧光粉中  $[\text{InO}_6]$  的刚性较容易受温度影响。

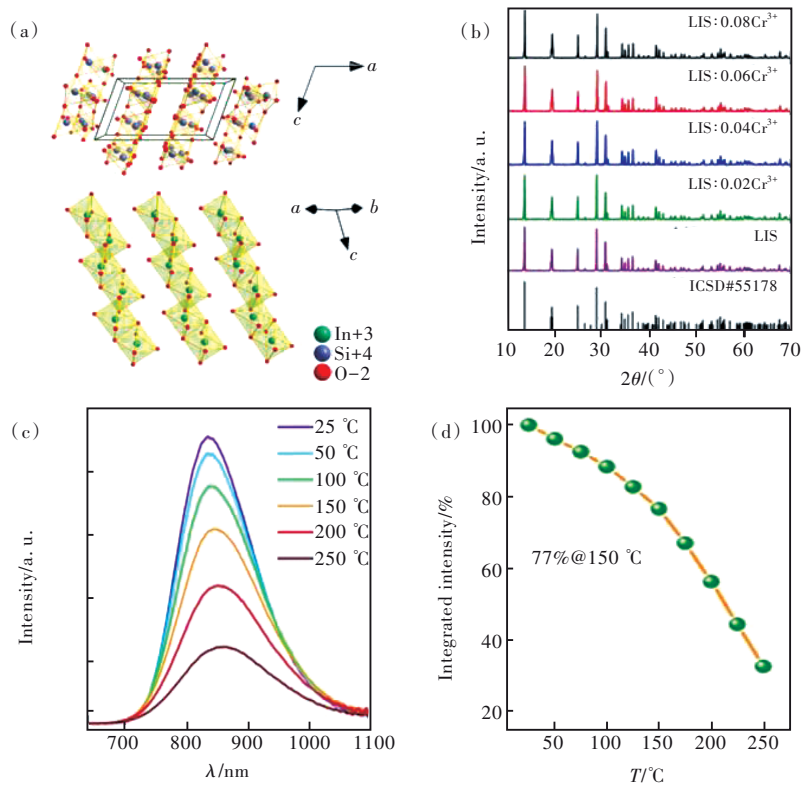


图 5 (a)  $\text{LiInSi}_2\text{O}_6$  晶体中与相邻  $[\text{InO}_6]$  八面体共边以及  $[\text{SiO}_4]$  四面体共角形成的刚性  $[\text{InO}_6]$  单元; (b) 不同掺杂量下的 XRD 图谱; (c)~(d)  $\text{LiInSi}_2\text{O}_6: \text{Cr}^{3+}$  荧光粉的抗热猝灭性能<sup>[30]</sup>。

Fig. 5 (a) Rigid  $[\text{InO}_6]$  units edge-sharing with adjacent  $[\text{InO}_6]$  octahedra and corner-sharing with  $[\text{SiO}_4]$  tetrahedra in the crystal  $\text{LiInSi}_2\text{O}_6$ . (b) The effect of doping on crystal structure. (c)~(d) Thermal quenching resistance of  $\text{LiInSi}_2\text{O}_6: \text{Cr}^{3+}$  phosphors<sup>[30]</sup>.

## 5.6 通过优化工艺路线改善结晶度、掺杂量和稳定 $\text{Cr}^{3+}$ 价态

### 5.6.1 高温固相合成: 优化烧结助溶剂与烧结气氛

在高温固相烧结中, 固体颗粒间的接触-扩散-反应-成核-晶体生长过程, 容易产生较多缺陷<sup>[87]</sup>。氧化或还原气氛除了可能影响掺杂离子的价态<sup>[88]</sup>, 也会影响晶体氧空位缺陷的生成<sup>[89]</sup>。碱金属盐除了能够作为烧结助剂提升结晶度, 还可以起到电荷补偿的作用<sup>[90]</sup>。Jia 通过优化烧结气氛和优化烧结助

剂的方法, 最终选择以  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  作为助溶剂, 用 CO 提供还原气氛, 将荧光粉的内量子效率从 12.8% 提高到 92.3% ( $\text{CSSG}: 0.03\text{Cr}^{3+}$ ); 外量子效率最高可以达到 21.5% ( $\text{CSSG}: 6\%\text{Cr}^{3+}$  样品); 并且荧光粉展现出较好的抗热猝灭性能; 此外, 荧光粉的结晶度和  $\text{Cr}^{3+}$  的有效掺杂浓度也实现了提升。

### 5.6.2 湿化学合成: 改进工艺路线, 减少反应步骤

工艺路线中反应步骤的减少往往意味着不可



控变量的减少,这会有助于降低杂质和副产物的含量,提升荧光粉的品质。He<sup>[71]</sup>利用(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>CrF<sub>6</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ScF<sub>6</sub>和Na<sub>3</sub>ScF<sub>6</sub>溶解度的差异,以溶解度更高的(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>CrF<sub>6</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ScF<sub>6</sub>和NaF为原料,通过简便的水热法合成了更难溶于水的Na<sub>3</sub>ScF<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup>荧光粉(见图3)。He认为,首先,与高温固相反应相比,温和的溶液合成路线避免了高温下容易发生的氧化或还原,更有利于保持Cr<sup>3+</sup>价态;其次,铵盐辅助合成策略可以减少合成过程中的反应步骤数量,Cr以[CrF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>形式直接参与[ScF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>与Na<sup>+</sup>的反应析出Na<sub>3</sub>ScF<sub>6</sub>的过程,而非以Cr<sup>3+</sup>的形式去取代[ScF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>中的Sc<sup>3+</sup>(He发现,以Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>作为Cr源,只有少量Cr<sup>3+</sup>进入Na<sub>3</sub>ScF<sub>6</sub>中),提高了Cr<sup>3+</sup>掺杂量的同时,也使得Cr<sup>3+</sup>在主晶格中的分布

更加均匀。

## 6 器件应用

研究者在 NIR 荧光粉器件应用方面做了广泛深入研究,表 1 对这些工作进行了整理。

在激发光源上,荧光转换发光二极管(pc-LED)常用的激发芯片包括 455~465 nm 蓝光芯片、395~405 nm 和 355~365 nm 近紫外芯片等。由于蓝光 LED 芯片具有工艺成熟、成本低廉等优点,在荧光粉的器件化中得到了广泛使用。 $T_{50}$ 或 $I_{150^{\circ}\text{C}}$ 可用于衡量荧光粉的抗热猝灭性能, $T_{50}$ 表示当荧光强度降低到室温荧光强度的 50% 时的温度值; $I_{150^{\circ}\text{C}}$ 表示 150 °C 时荧光强度相较于室温荧光强度的百分比。电光转换效率 $\eta_{\text{pc-LED}}$ 是衡量 NIR

表 1 一些典型的 Cr<sup>3+</sup> 掺杂激活宽带近红外 pc-LED 器件的结构与性能对比

Tab. 1 Structure and performance comparison of some typical Cr<sup>3+</sup> activated broad-spectrum NIR pc-LED devices

Material	$\lambda_{\text{ex}}/$ nm	$\lambda_{\text{em}}/$ nm	FWHM/ nm	IQE/ %	EQE/ %	Abs/ %	$\eta_{\text{pc-LED}}/$ %	Power/ mW	$T_{50}/$ K	$I_{150^{\circ}\text{C}}/$ %	Ref
CaLu <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :0.08Cr <sup>3+</sup>	450	750	110	85.7	65.7	45	30.6@10 mA	~70@100 mA	578	—	[5]
Gd <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :0.08Cr <sup>3+</sup>	460	756	120	91.0	—	—	14.0@100 mA	~110@100 mA	—	86	[91]
Ca <sub>2</sub> LuHf <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :0.08Cr <sup>3+</sup>	460	780	~160	69	—	—	15.8@100 mA	46.1@100 mA	—	—	[84]
Ca <sub>2</sub> LuZr <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :0.08Cr <sup>3+</sup>	460	~790	~150	69.1	31.5	45.6	4.1@20 mA	2.4@20 mA	—	—	[92]
Ca <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :0.06Cr <sup>3+</sup>	460	780	93	49.5	21.5	—	7.2@100 mA	76.8@520 mA	—	97.4	[88]
Ca <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :0.03Cr <sup>3+</sup> , Ln <sup>3+</sup>	450	770	~440	—	—	—	4.9@100 mA	14.6@100 mA	~580	79	[83]
Ca <sub>2</sub> LuZr <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :0.08Cr <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	455	800	320	77.2	—	—	14.3@100 mA	41.8@100 mA	~560	—	[7]
Ca <sub>2</sub> LaZr <sub>2</sub> Ga <sub>2.8</sub> Al <sub>0.2</sub> O <sub>12</sub> :0.03Cr <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	460	1 000	300	87.1	35.7	41.0	15.4@10 mA	32.2@100 mA	~570	>90	[29]
Ca <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :0.03Cr <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup>	450	770	100	83.8	—	—	—	21.65@350 mA	—	82	[70]
La <sub>3</sub> Ga <sub>3</sub> GeO <sub>14</sub> :0.05Cr <sup>3+</sup>	442	690	330	—	—	—	—	18.2@350 mA	550	—	[93]
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @MSNs:0.02Cr <sup>3+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	406	~700	~150	—	—	—	37@45 mA	3.3@45 mA	—	—	[94]
BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :0.2Cr <sup>3+</sup>	~445	~700	92.6	94	—	—	3.4@100 mW*	3.4@100 mW*	—	63	[60]
LiInSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :0.06Cr <sup>3+</sup>	460	840	143	75	—	—	17.8@100 mA	51.6@100 mA	~600	77	[30]
LiInGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :0.08Cr <sup>3+</sup>	460	880	172	81.2	39.8	—	—	—	~375	~33	[86]
InBO <sub>3</sub> :0.02Cr <sup>3+</sup>	480	820	138	46.3	—	—	10.4@120 mA	37.5@120 mA	~430	55	[8]
GdAl <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> :0.01Cr <sup>3+</sup>	450	730	140	91	23	25	—	81@350 mA	~620	—	[36]
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> :0.6Cr <sup>3+</sup>	420	720	95	75	—	—	—	—	—	—	[26]
K <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> :0.03Cr <sup>3+</sup>	450	~770	~220	25	—	—	0.67@350 mA	7@350 mA	—	—	[27]
K <sub>3</sub> GaF <sub>6</sub> :0.03Cr <sup>3+</sup>	450	~770	~220	28	—	—	0.8@350 mA	8.4@350 mA	—	—	[27]
Na <sub>3</sub> ScF <sub>6</sub> :0.3596Cr <sup>3+</sup>	450	774	108	91.5	40.82	—	20.9@100 mA	291.05@100 mA	373	—	[71]
K <sub>2</sub> NaInF <sub>6</sub> :0.25Cr <sup>3+</sup>	439	~751	116	~67	—	—	9.7@20 mA	15.21@20 mA	~460	78.3	[28]
Na <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Li <sub>3</sub> F <sub>12</sub> :0.05Cr <sup>3+</sup>	430	760	110	78	—	—	—	14.3@60 mA	~490	99	[82]
LiScP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :0.06Cr <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	450	950	210	74	—	—	12@100 mA	36@100 mA	—	~30	[37]
Na <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> :0.005Cr <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup>	430	750	180	31.5	—	—	2.6@60 mA	4@60 mA	~520	84.36	[95]
SrGa <sub>12</sub> O <sub>19</sub> :0.1Cr <sup>3+</sup>	450	750	~200	82.6	45	—	—	—	—	~95	[66]
Sr <sub>9</sub> Ga <sub>0.2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> :0.8Cr <sup>3+</sup>	450	~840	~90	66.3	29.9	—	12.34@20 mA	19.79@150 mA	~360	<10	[72]
Ca <sub>1.594</sub> Sc <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> :0.006Cr <sup>3+</sup>	450	784	160	99	—	—	—	66.09@350 mA	—	—	[58]
CaSc <sub>0.85</sub> Al <sub>1.15</sub> SiO <sub>6</sub> :0.01Cr <sup>3+</sup>	460	950	205	—	—	—	—	—	~420	~50	[96]
Ca <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :0.03Cr <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup>	450	770	100	83.8	—	—	—	21.65@350 mA	—	82	[70]

荧光粉发光效率的指标,研究者常用 NIR 辐射功率/电功率来获得 NIR 光源的电光转换效率。

由表 1 可见,一些器件化性能比较突出的荧光粉,如  $\text{CaLu}_2\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ , 在输入电流为 10 mA 时,电光转换效率达到了 30.6%;而  $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$  在输入电流为 1 000 mA 时,实现了 750.8 mW 的大功率输出; $\text{Na}_3\text{ScF}_6:\text{Cr}^{3+}$  在输入电流为 100 mA 时,输出功率便达到了 291.05 mW。但是,同时具有高内、外量子效率、高电光转换效率、并具有良好的抗热猝灭性能的 NIR 荧光粉依旧是少数。

荧光粉所采用的封装材料和封装结构也会影响到荧光粉的性能表现。如图 6 所示,通常 NIR 荧光粉会被填充于封装胶中,再与蓝光 LED 芯片结合,制成 NIR pc-LED。但在荧光粉与封装胶的填充比例、蓝光 LED 芯片型号参数以及封装结构等具体细节上,很多文献并未做详细说明。将荧光粉封装在介孔二氧化硅或玻璃等介质中,并通过光路的重新设计、封装结构的调整等,可实现荧光粉光吸收、散热等方面的改善,达到提升其器件性能的目标。

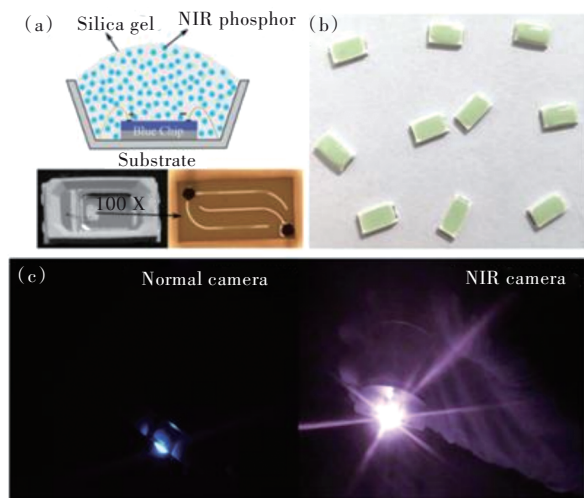


图 6 (a)  $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{0.08Cr}^{3+}$  荧光粉制造的 NIR pc-LED 的结构图; (b) NIR pc-LED 的照片; (c) 分别由可见光和近红外相机拍摄的 100 mA 电流下 NIR pc-LED 的照片<sup>[84]</sup>。

Fig.6 (a) Structure diagram of NIR pc-LED fabricated with  $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{0.08Cr}^{3+}$  phosphor. (b) Photograph of NIR pc-LED. (c) Photo of NIR pc-LED at 100 mA current taken by visible light and near-infrared cameras respectively<sup>[84]</sup>.

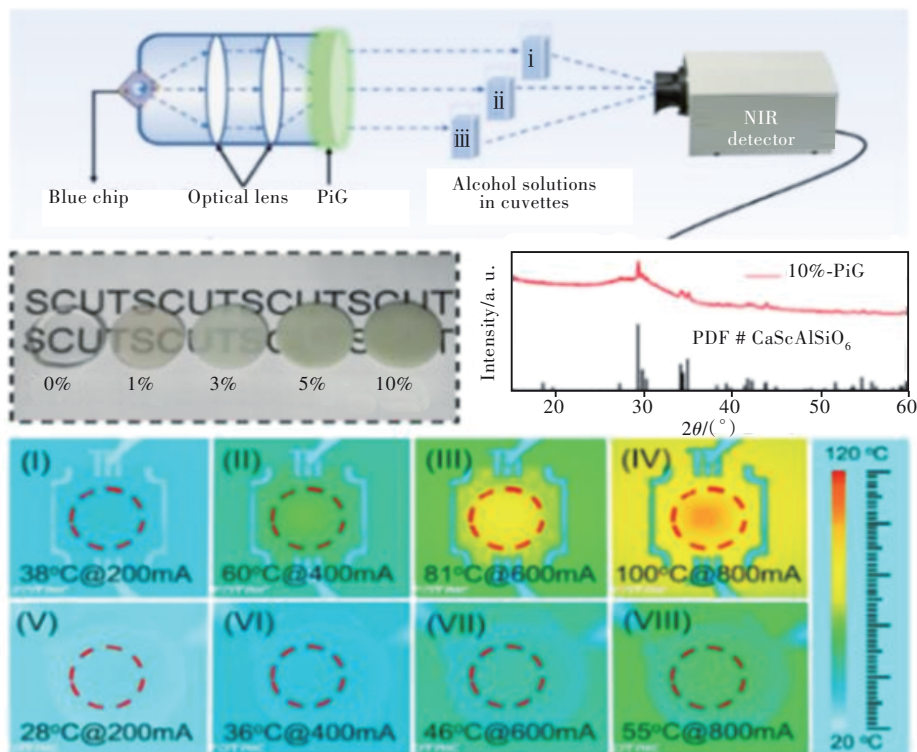


图 7 (a)蓝色 InGaN 芯片驱动 NIR 光器件的构造示意图; (b)不同比例掺杂的荧光粉 PiG 平板及 10%-PiG 的 XRD 谱; (c) NIR pc-LED (I)~(IV) 和 PiG-LED (V)~(VIII) 的热像对比图<sup>[96]</sup>。

Fig.7 (a) Schematic diagram of the NIR optical device structure driving by a blue InGaN chip. (b) Photos of PiG plates doped with different proportions of phosphor and XRD patterns of PiG with 10% phosphor. (c) Thermal image comparison of NIR pc-LED ((I)~(IV)) and PiG-LED ((V)~(VIII))<sup>[96]</sup>.

例如, Huang<sup>[94]</sup> 所制备的分散于介孔二氧化硅纳米颗粒中的 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MSNs: Cr<sup>3+</sup> 荧光粉, 在电光转换效率等方面, 实现了普通 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Cr<sup>3+</sup> 荧光粉无法达到的高发光效率。Liu<sup>[96]</sup> 将制备的 CaSc<sub>0.85</sub>Al<sub>1.15</sub>SiO<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> 荧光粉分散于玻璃介质中 (PiG), 改善了荧光粉的抗热猝灭性能; 同时, 在封装荧光粉时, 为了降低蓝光 LED 芯片热效应的影响, Liu 重新设计了光路结构, 提升了原型 NIR pc-LED 的性能 (如图 7 所示)。封装技术的变化意味着不同性能指标在综合性能中所占权重也可能出现变化。如 He<sup>[71]</sup> 制备的氟化物荧光粉 Na<sub>3</sub>ScF<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup>, 虽然抗热猝灭性能低于石榴石型荧光粉, 但在较大电流输入下, 依旧实现了较大功率的输出, 说明其可能在封装时采用了良好的散热设计。

## 7 结 论

本文综述了 Cr<sup>3+</sup> 掺杂宽带 NIR 荧光粉及其 pc-LED 器件应用最近进展, 包括荧光粉的制备工艺、材料体系以及在优化光谱学性能、改善热猝灭性能等方面的最新情况和荧光粉器件化的一些工作。大多数 Cr<sup>3+</sup> 近红外宽带荧光粉由于难以同时兼具高蓝光吸收率和高内量子效率, 影响了蓝光到 NIR 的转换, 也因此无法实现高效的电-光转换效率。为改善 Cr<sup>3+</sup> 掺杂宽带 NIR 荧光粉及其 pc-LED 器件的性能, 研究者开展了多方面工作。

(1) 在降低非辐射弛豫方面, 研究人员或选择具有较强刚性的材料体系; 或设计 Cr<sup>3+</sup> 掺杂位点存在天然空间阻绝的晶体; 或通过非发光中心离子的掺杂, 调控材料的 Huang-Rhys 因子, 以及降低基质的最大声子能量。

(2) 在稳定 Cr<sup>3+</sup> 价态及提升有效掺杂量方面,

针对高温固相烧结, 通过优化烧结气氛 (CO 还原气氛) 以及优化烧结助熔剂的方法, 改善了荧光粉的结晶度, 实现了 Cr<sup>3+</sup> 价态的稳定和掺杂量的提升, 有效增强了荧光粉的荧光强度。同时, 在湿化学法合成氟化物荧光粉上, 相关研究人员利用阳离子络合物基团直接化合的方法, 缩短制备流程, 减少了制备工艺对价态的影响, 并提升了 Cr<sup>3+</sup> 掺杂量, 改善了荧光粉性能。

(3) 在提高荧光粉对激发光吸收上, 通过引入新的离子作为敏化剂离子。或提高 Cr<sup>3+</sup> 吸收截面, 都有助于改善荧光粉对激发光的吸收; 而将 Cr<sup>3+</sup> 作为敏化离子, 引入新的发光中心离子, 也有助于提升荧光粉对激发光的利用, 增强荧光粉在 NIR 波段的输出。

(4) 在荧光粉的器件化封装方面, 除了将荧光粉封装于硅胶等介质, 与蓝光 LED 芯片直接结合的工艺外, 研究者还尝试了将荧光粉封装于玻璃介质的工艺, 并通过光路结构设计, 避免荧光粉与蓝光 LED 芯片直接接触的方法, 减少了热效应对荧光粉性能的不利影响。

为了制备出兼具蓝光高吸收效率、高荧光量子效率和优异抗热猝灭性能的 Cr<sup>3+</sup> 激活 NIR 宽带荧光粉, 满足 NIR 荧光粉的器件化应用需求, 未来在荧光粉的结构设计-性能调控-器件应用等方面仍需要进一步深入研究。在这些方面所取得的进展, 也会推动近红外检测、生物成像等技术的进一步普及。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220271>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] ZHAO J Y, ZHONG D, ZHOU S B. NIR-I-to-NIR-II fluorescent nanomaterials for biomedical imaging and cancer therapy [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2018, 6(3): 349-365.
- [ 2 ] FILIPPO R, TARALLI E, RAJTERI M. LEDs: sources and intrinsically bandwidth-limited detectors [J]. *Sensors*, 2017, 17(7): 1673-1-12.
- [ 3 ] ZHAO X F, TAN Z K. Large-area near-infrared perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2020, 14(4): 215-218.
- [ 4 ] LY K Y, CHEN-CHENG R W, LIN H W, et al. Near-infrared organic light-emitting diodes with very high external quantum efficiency and radiance [J]. *Nat. Photonics*, 2017, 11(1): 63-68.
- [ 5 ] XIAO H, ZHANG J N, ZHANG L L, et al. Cr<sup>3+</sup> activated garnet phosphor with efficient blue to far-red conversion for pc-LED [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(20): 2101134-1-7.
- [ 6 ] FANG L M, HAO Z D, ZHANG L L, et al. Cr<sup>3+</sup>-doped broadband near infrared diopside phosphor for NIR pc-LED [J].

- Mater. Res. Bull.*, 2022, 149: 111725.
- [ 7 ] HE S, ZHANG L L, WU H, *et al.* Efficient super broadband NIR  $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  garnet phosphor for pc-LED light source toward NIR spectroscopy applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(6): 1901684-1-7.
- [ 8 ] SUN Z S, NING Q X, ZHOU W Y, *et al.* Structural and spectroscopic investigation of an efficient and broadband NIR phosphor  $\text{InBO}_3:\text{Cr}^{3+}$  and its application in NIR pc-LEDs [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(10): 13598-13603.
- [ 9 ] 张亮亮, 张家骅, 郝振东, 等.  $\text{Cr}^{3+}$  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.
- ZHANG L L, ZHANG J H, HAO Z D, *et al.* Recent progress on  $\text{Cr}^{3+}$  doped broad band NIR phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(12): 1449-1459. (in Chinese)
- [ 10 ] 何文, 曹锦, 刘洁, 等. 近红外发射荧光材料的研究 [J]. *上海师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 48(6): 605-616.
- HE W, CAO J, LIU J, *et al.* Research on near-infrared emitting fluorescent materials [J]. *J. Shanghai Norm. Univ. (Nat. Sci.)*, 2019, 48(6): 605-616. (in Chinese)
- [ 11 ] 王长建.  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$  掺杂氟氧化物玻璃陶瓷的荧光温度传感性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2018: 11-24.
- WANG C J. *The Fluorescence Temperature Sensing Properties of  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$  Doped Oxyfluoride Glass-ceramics* [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018: 11-24. (in Chinese)
- [ 12 ] KETTLE S F A. Crystal field theory of transition metal complexes [M]. KETTLE S F A. *Physical Inorganic Chemistry: A Coordination Chemistry Approach*. Berlin: Springer, 1996: 121-155.
- [ 13 ] BURNS R G. *Outline of Crystal Field Theory* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1993: 7-43.
- [ 14 ] SUGANO S. *Multiplets of Transition-metal Ions in Crystals* [M]. New York: Academic, 1970: 179-212.
- [ 15 ] HENDERSON B, IMBUSCH G F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* [M]. New York: Oxford University Press, 2006: 410-430.
- [ 16 ] TANABE Y, SUGANO S. On the absorption spectra of complex ions II [J]. *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, 9(5): 766-779.
- [ 17 ] TANABE Y, SUGANO S. On the absorption spectra of complex ions, III the calculation of the crystalline field strength [J]. *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, 11(8): 864-877.
- [ 18 ] CASALBONI M, CIAFARDONE V, GIULI G, *et al.* An optical study of silicate glass containing  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  ions [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1996, 8(46): 9059-9069.
- [ 19 ] SHIONOYA S, YEN W M. *Phosphor Handbook* [J]. Boca Raton: CRC Press, 1999: 108-109.
- [ 20 ] BRIK M G, SRIVASTAVA A M. Critical review-a review of the electronic structure and optical properties of ions with  $d^3$  electron configuration ( $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{5+}$ ) and main related misconceptions [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2018, 7(1): R3079-R3085.
- [ 21 ] ADACHI S. Racah parameter ratio C/B for the  $3d^3$ -configuration ions like  $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  in the Tanabe-Sugano diagram [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020, 9(6): 066003.
- [ 22 ] BRIK M G, CAMARDELLO S J, SRIVASTAVA A M, *et al.* Spin-forbidden transitions in the spectra of transition metal ions and nephelauxetic effect [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2016, 5(1): R3067-R3077.
- [ 23 ] ADACHI S. Photoluminescence spectroscopy and crystal-field parameters of  $\text{Cr}^{3+}$  ion in red and deep red-emitting phosphors [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2019, 8(12): R164-R168.
- [ 24 ] DEREŃ P J, MALINOWSKI M, STREK W. Site selection spectroscopy of  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  green spinel [J]. *J. Lumin.*, 1996, 68(2-4): 91-103.
- [ 25 ] LAI J A, QIU J B, WANG Q, *et al.* Disentangling site occupancy, cation regulation, and oxidation state regulation of the broadband near infrared emission in a chromium-doped  $\text{SrGa}_4\text{O}_7$  phosphor [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7(12): 2313-2321.
- [ 26 ] YU D C, ZHOU Y S, MA C S, *et al.* Non-rare-earth  $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  phosphors for far-red light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2019, 1(11): 2325-2333.
- [ 27 ] LEE C, BAO Z, FANG M H, *et al.* Chromium(III)-doped fluoride phosphors with broadband infrared emission for light-emitting diodes [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(1): 376-385.
- [ 28 ] WU Z X, HAN X X, ZHOU Y Y, *et al.* Efficient broadband near-infrared luminescence of  $\text{Cr}^{3+}$  doped fluoride  $\text{K}_2\text{NaInF}_6$

- and its NIR-LED application toward veins imaging [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 427: 131740.
- [29] LIU Y, HE S, WU D, *et al.* Broadband NIR garnet phosphors with improved thermal stability via energy transfer [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2022, 4(2): 643-650.
- [30] XU X X, SHAO Q Y, YAO L Q, *et al.* Highly efficient and thermally stable Cr<sup>3+</sup>-activated silicate phosphors for broadband near-infrared LED applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 383: 123108-1-8.
- [31] WANG Y P, ZHANG H S, LIN L T, *et al.* Role of intrinsic defects on the persistent luminescence of pristine and Mn doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *J. Appl. Phys.*, 2019, 125(9): 095701-1-8.
- [32] 裴志鹏, 陆遥, 吴恒, 等. A<sub>2</sub>B'B''O<sub>6</sub>型双钙钛矿氧化物的研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(4): 526-537.  
PEI Z P, LU Y, WU H, *et al.* Advances on A<sub>2</sub>B'B''O<sub>6</sub> type double perovskite oxides [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2019, 47(4): 526-537. (in Chinese)
- [33] YIN H, XIAN Y M, ZHANG Y L, *et al.* Structurally stabilizing and environment friendly triggers: double-metallic lead-free perovskites [J]. *Solar RRL*, 2019, 3(9): 1900148.
- [34] LU L, PAN X, LUO J H, *et al.* Recent advances and optoelectronic applications of lead-free halide double perovskites [J]. *Chem. - A Eur. J.*, 2020, 26(71): 16975-16984.
- [35] SHAO Q Y, DING H, YAO L Q, *et al.* Photoluminescence properties of a ScBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> phosphor and its applications for broadband near-infrared LEDs [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(22): 12035-12042.
- [36] HUANG D C, ZHU H M, DENG Z H, *et al.* A highly efficient and thermally stable broadband Cr<sup>3+</sup>-activated double borate phosphor for near-infrared light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(1): 164-172.
- [37] YAO L Q, SHAO Q Y, HAN S Y, *et al.* Enhancing near-infrared photoluminescence intensity and spectral properties in Yb<sup>3+</sup> codoped LiScP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Cr<sup>3+</sup> [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(6): 2430-2439.
- [38] CHEN L, CHEN X L, LIU F Y, *et al.* Charge deformation and orbital hybridization: intrinsic mechanisms on tunable chromaticity of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> luminescence by doping Gd<sup>3+</sup> for warm white LEDs [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5(1): 11514-1-17.
- [39] 周丹丹. 稀土或铬离子掺杂石榴石发光材料的制备与性能研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2021: 17-20.  
ZHOU D D. *Study on Synthesis, Structure and Luminescence Properties of Rare Earth or Chromium Ions Doped Garnet-based Phosphors* [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021: 17-20. (in Chinese)
- [40] 姜雁博. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电子结构模拟及其光催化和光学性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020: 4-11.  
JIANG Y B. *Simulation of Electronic Structure and Research on Photocatalytic and Optical Properties of Zinc Gallium Oxide* [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020: 4-11. (in Chinese)
- [41] 孙琦. 双钙钛矿型氧化物的制备及其电化学析氢性能评价 [D]. 广州: 暨南大学, 2020: 15-17.  
SUN Q. *Optimized Electrochemical Performance of Double Perovskite Oxides for Hydrogen Evolution Reaction* [D]. Guangzhou: Jinan University, 2020: 15-17. (in Chinese)
- [42] MAIGNAN A, MARTIN C, PELLOQUIN D, *et al.* Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>, closely related to the "112" structure [J]. *J. Solid State Chem.*, 1999, 142(2): 247-260.
- [43] SENGODAN S, CHOI S, JUN A, *et al.* Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(2): 205-209.
- [44] PATWE S J, ACHARY S N, MATHEWS M D, *et al.* Synthesis, phase transition and thermal expansion studies on M<sub>2</sub>MgWO<sub>6</sub> (M=Ba<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup>) double perovskites [J]. *J. Alloys Compds.*, 2005, 390(1-2): 100-105.
- [45] MEYER E, MUTUKWA D, ZINGWE N, *et al.* Lead-free halide double perovskites: a review of the structural, optical, and stability properties as well as their viability to replace lead halide perovskites [J]. *Metals*, 2018, 8(9): 667-1-16.
- [46] CHU L, AHMAD W, LIU W, *et al.* Lead-free halide double perovskite materials: a new superstar toward green and stable optoelectronic applications [J]. *Nano-Micro Lett.*, 2019, 11(1): 16-1-18.
- [47] BALLMAN A A. A new series of synthetic borates isostructural with the carbonate mineral huntite [J]. *Am. Mineral.*, 1962, 47(11-12): 1380-1383.
- [48] AKHMETOV S F, AKHMETOVA G L, KOVALENKO V S, *et al.* Thermal decomposition of rare earth-aluminium borates [J]. *Kristallografiya*, 1978, 23: 198-199.
- [49] WANG G F. Structure, growth, nonlinear optics, and laser properties of RX<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (R = Y, Gd, La; X = Al, Sc) [M].  
WU X T, CHEN L. *Structure-property Relationships in Non-linear Optical Crystals*. Berlin: Springer, 2012: 105-119.

- [ 50 ] LIU H, LI J, FANG S H, *et al.* Growth of  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystals with tungstate based flux [J]. *Mater. Res. Innov.*, 2011, 15(2): 102-106.
- [ 51 ] KAMINSKII A A. Laser crystals and ceramics: recent advances [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2007, 1(2): 93-177.
- [ 52 ] DEMIRBAS U. Cr: colquiriite lasers: current status and challenges for further progress [J]. *Prog. Quantum Electron.*, 2019, 68: 100227-1-53.
- [ 53 ] FONSECA R J MDA, TAVARES JR A D, SILVA P S, *et al.* Investigation of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$  single crystals by optical spectroscopy [J]. *Solid State Commun.*, 1999, 110(9): 519-524.
- [ 54 ] SOSMAN L P, TAVARES JR A D, FONSECA R J MDA, *et al.* Study of optical properties of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$  single crystals [J]. *Solid State Commun.*, 2000, 114(12): 661-665.
- [ 55 ] SILVA M A F MDA, BARTHEM R B, SOSMAN L P. Investigation of luminescence and optical absorption of  $\text{K}_2\text{LiAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  single crystals [J]. *J. Solid State Chem.*, 2006, 179(12): 3718-3723.
- [ 56 ] HERNANDEZ I, RODRIGUEZ 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]. *Inorg. Chem.*, 2008, 47(22): 10288-10298.
- [ 57 ] 余冬燕, 吴幸雅, 闫共芹, 等. 稀土掺杂磷酸盐荧光粉的研究进展 [J]. 材料导报, 2020, 34(S2): 1041-1047.  
YU D Y, WU X Y, YAN G Q, *et al.* Recent advances of rare-earth doped phosphate phosphors [J]. *Mater. Rep.*, 2020, 34(S2): 1041-1047. (in Chinese)
- [ 58 ] FANG M H, CHEN K C, MAJEWSKA N, *et al.* Hidden structural evolution and bond valence control in near-infrared phosphors for light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(1): 109-114.
- [ 59 ] CHENG J E, WANG Z J, LI Z L, *et al.* Design and control luminescence of  $\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  in NIR I region by cationic regulation [J]. *Optik*, 2019, 180: 713-723.
- [ 60 ] YOU L, TIAN R D, ZHOU T L, *et al.* Broadband near-infrared phosphor  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  realized by crystallographic site engineering [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 417: 129224-1-8.
- [ 61 ] LAI J A, SHEN W H, QIU J B, *et al.* Broadband near-infrared emission enhancement in  $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{Sn}_6\text{O}_{16}:\text{Cr}^{3+}$  phosphor by electron-lattice coupling regulation [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(9): 5067-5075.
- [ 62 ] 张景荣, 黄得财, 黄聪聪, 等.  $\text{In}_2\text{BP}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 宽带近红外荧光粉的发光性能及应用研究 [J]. 化学学报, 2022, 80(4): 453-459.  
ZHANG J R, HUANG D C, HUANG C C, *et al.* Investigation on the luminescent property and application of  $\text{In}_2\text{BP}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$  broadband near-infrared phosphor [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2022, 80(4): 453-459. (in Chinese)
- [ 63 ] 方立民, 郝振东, 张亮亮, 等.  $\delta\text{-Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 宽带近红外荧光粉发光性能的研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(15): 1516008-1-8.  
FANG L M, HAO Z D, ZHANG L L, *et al.* Luminescence properties of broadband near-infrared  $\delta\text{-Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$  phosphors [J]. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2021, 58(15): 1516008-1-8. (in Chinese)
- [ 64 ] 蔡吉泽, 庞然, 于湛, 等. 近红外发光材料  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Cr}^{3+}$  的制备及发光性质 [J]. 发光学报, 2019, 40(12): 1505-1513.  
CAI J Z, PANG R, YU Z, *et al.* Preparation and luminescence properties of near infrared luminescent material  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Cr}^{3+}$  [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(12): 1505-1513. (in Chinese)
- [ 65 ] SU Y, YUAN L F, LIU H, *et al.* Multi-site occupation of  $\text{Cr}^{3+}$  toward developing broadband near-infrared phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(16): 23558-23563.
- [ 66 ] LIU S Q, CAI H, ZHANG S Y, *et al.* Site engineering strategy toward enhanced luminescence thermostability of a  $\text{Cr}^{3+}$ -doped broadband NIR phosphor and its application [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(10): 3841-3849.
- [ 67 ] PAYNE S A, CHASE L L, WILKE G D. Optical spectroscopy of the new laser materials,  $\text{LiSrAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  [J]. *J. Lumin.*, 1989, 44(3): 167-176.
- [ 68 ] SKRUODIENE M, KATELNIKOVAS A, VASYLECHKO L, *et al.*  $\text{Tb}^{3+}$  to  $\text{Cr}^{3+}$  energy transfer in a co-doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  host [J]. *J. Lumin.*, 2019, 208: 327-333.
- [ 69 ] WU J P, ZHUANG W D, LIU R H, *et al.* Broadband near-infrared luminescence and energy transfer of  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  co-doped  $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$  phosphors [J]. *J. Rare Earths*, 2021, 39(3): 269-276.
- [ 70 ] ZHOU Y P, LI X J, SETO T, *et al.* A high efficiency trivalent chromium-doped near-infrared-emitting phosphor and its NIR spectroscopy application [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, 9(8): 3145-3156.

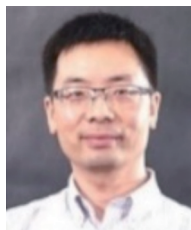
- [ 71 ] HE F Q, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* A general ammonium salt assisted synthesis strategy for Cr<sup>3+</sup>-doped hexafluorides with highly efficient near infrared emissions [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(36): 2103743-1-11.
- [ 72 ] ZHAO F Y, CAI H, SONG Z, *et al.* Structural confinement for Cr<sup>3+</sup> activators toward efficient near-infrared phosphors with suppressed concentration quenching [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33(10): 3621-3630.
- [ 73 ] 徐士杰. 黄-里斯因子及其在阐释固体有关光学性质的关键作用 [J]. *物理学报*, 2019, 68(16): 166301-1-11.  
XU S J. Huang-Rhys factor and its key role in the interpretation of some optical properties of solids [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2019, 68(16): 166301-1-11. (in Chinese)
- [ 74 ] 许少鸿. 固体发光 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2011: 49-57.  
XU S H. *Solid Luminescence Handout* [M]. Beijing: Tsinghua University, 2011: 49-57. (in Chinese)
- [ 75 ] TORCHIA G A, MATOS O M, VAVELIUK P, *et al.* Electron-lattice coupling in congruent co-doped LiNbO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>:ZnO crystal [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, 13(30): 6577-6583.
- [ 76 ] BLASSE G, GRABMAIER B C. Nonradiative transitions [M]. BLASSE G, GRABMAIER B C. *Luminescent Materials*. Berlin: Springer, 1994: 71-90.
- [ 77 ] DENG T T, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* Tailoring photoluminescence stability in double perovskite red phosphors A<sub>2</sub>BAIF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> (A = Rb, Cs; B = K, Rb) via neighboring-cation modulation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(47): 12422-12429.
- [ 78 ] GEORGE N C, PELL A J, DANTELLE G, *et al.* Local environments of dilute activator ions in the solid-state lighting phosphor Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [J]. *Chem. Mater.*, 2013, 25(20): 3979-3995.
- [ 79 ] DENAULT K A, BRGOCH J, KLOß S D, *et al.* Average and local structure, debye temperature, and structural rigidity in some oxide compounds related to phosphor hosts [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(13): 7264-7272.
- [ 80 ] KART S O, CAGIN T. Elastic properties of Ni<sub>2</sub>MnGa from first-principles calculations [J]. *J. Alloys Compds.*, 2010, 508(1): 177-183.
- [ 81 ] QIAO J W, ZHAO J, LIU Q L, *et al.* Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence [J]. *J. Rare Earths*, 2019, 37(6): 565-572.
- [ 82 ] HUANG D C, LIANG S S, CHEN D J, *et al.* An efficient garnet-structured Na<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>F<sub>12</sub>:Cr<sup>3+</sup> phosphor with excellent photoluminescence thermal stability for near-infrared LEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 426: 131332.
- [ 83 ] YAO L Q, SHAO Q Y, XU X X, *et al.* Broadband emission of single-phase Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Cr<sup>3+</sup>/Ln<sup>3+</sup> (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.
- [ 84 ] ZHANG L L, WANG D D, HAO Z D, *et al.* Cr<sup>3+</sup>-doped broadband nir garnet phosphor with enhanced luminescence and its application in NIR spectroscopy [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(12): 1900185-1-8.
- [ 85 ] LIU C Y, XIA Z G, MOLOKKEEV M S, *et al.* Synthesis, crystal structure, and enhanced luminescence of garnet-type Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Cr<sup>3+</sup> by codoping Bi<sup>3+</sup> [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, 98(6): 1870-1876.
- [ 86 ] LIU T Y, CAI H, MAO N, *et al.* Efficient near-infrared pyroxene phosphor LiInGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup> for NIR spectroscopy application [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104(9): 4577-4584.
- [ 87 ] BHATT M D, LEE J S. Recent theoretical progress in the development of photoanode materials for solar water splitting photoelectrochemical cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(20): 10632-10659.
- [ 88 ] JIA Z W, YUAN C X, LIU Y F, *et al.* Strategies to approach high performance in Cr<sup>3+</sup>-doped phosphors for high-power NIR-LED light sources [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2020, 9(1): 86-1-9.
- [ 89 ] HU B T, SUN K A, ZHUANG Z W, *et al.* Distinct crystal-facet-dependent behaviors for single-atom palladium-on-ceria catalysts: enhanced stabilization and catalytic properties [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(16): 2107721-1-9.
- [ 90 ] PAN X, MEI L F, ZHUANG Y X, *et al.* Anti-defect engineering toward high luminescent efficiency in whitlockite phosphors [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 434: 134652-1-33.
- [ 91 ] BASORE E T, XIAO W G, LIU X F, *et al.* Broadband near-infrared garnet phosphors with near-unity internal quantum efficiency [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(12): 2000296-1-5.
- [ 92 ] ZHANG L L, ZHANG S, HAO Z D, *et al.* A high efficiency broad-band near-infrared Ca<sub>2</sub>LuZr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Cr<sup>3+</sup> garnet phosphor for blue LED chips [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(18): 4967-4976.
- [ 93 ] 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.
- [ 94 ] HUANG W T, CHENG C L, BAO Z, *et al.* Broadband Cr<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>-doped oxide nanophosphors for infrared mini light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(7): 2069-2072.
- [ 95 ] MIAO S H, LIANG Y J, ZHANG Y, *et al.* Spectrally tunable and thermally stable near-infrared luminescence in Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> phosphors by Ga<sup>3+</sup> co-doping for light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(3): 994-1002.
- [ 96 ] LIU G C, MOLOKKEEV M S, XIA Z G. Structural rigidity control toward Cr<sup>3+</sup>-based broadband near-infrared luminescence with enhanced thermal stability [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(3): 1376-1384.



王长建(1991-),男,山西阳泉人,博士研究生,2018年于浙江大学获得硕士学位,主要从事过渡族金属离子掺杂荧光玻璃陶瓷的研究。

E-mail: changjian-wang@zju.edu.cn



乔旭升(1980-),男,河南洛阳人,博士,副教授,2007年于浙江大学获得博士学位,主要从事光子功能玻璃与玻璃陶瓷、荧光纳米材料合成与应用、材料结构模拟与性能计算等的研究。

E-mail: qiaoxus@zju.edu.cn