

文章编号: 1000-7032(2023)08-1369-11

Ca₂TbHf₂Al₃O₁₂:Ce³⁺,Cr³⁺石榴石荧光材料的 宽带近红外发射与能量传递

颜 雨, 尚蒙蒙*

(山东大学 材料科学与工程学院, 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 山东 济南 250061)

摘要: 近红外荧光转换型发光二极管(pc-LED)在光谱分析、生物成像、夜视照明等领域有重要应用价值,得到了人们的广泛关注。本文采用高温固相法制备了一系列Ca₂TbHf₂Al₃O₁₂:Ce³⁺,xCr³⁺(CTHAO:Ce³⁺,xCr³⁺)近红外荧光材料,通过粉末XRD表征结合结构精修技术确定制备的CTHAO:Ce³⁺,xCr³⁺为纯相石榴石结构。在该样品中,Tb³⁺作为基质组成,与掺杂离子Ce³⁺共同作为Cr³⁺离子的敏化剂,三者之间存在多种能量传递效应,通过光谱及荧光寿命表征证实存在Ce³⁺→Tb³⁺、Ce³⁺→Cr³⁺、Tb³⁺→Cr³⁺的能量传递过程;重点分析了Tb³⁺向Cr³⁺的能量传递机制,以偶极-四极交互作用为主导,能量传递效率可达79.5%。CTHAO:Ce³⁺,0.02Cr³⁺在100℃时的近红外发射强度能保持初始强度的36%,计算得到活化能为0.30 eV。将该样品与410 nm芯片相结合制成器件,在驱动电流为200 mA时,近红外最大输出功率可达7.5 mW,光电转换效率为1.2%。本工作研究了通过多重能量传递提高Cr³⁺的发光,对于设计和开发Cr³⁺激发的高效近红外发光材料有一定的指导意义。

关键词: 能量传递; Cr³⁺; 荧光转换型发光二极管(pc-LED); 宽带近红外发射

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230046

Broadband Near Infrared Emission and Energy Transfer of Ca₂TbHf₂Al₃O₁₂:Ce³⁺,Cr³⁺ Garnet Phosphor

YAN Yu, SHANG Mengmeng*

(Key Laboratory for Liquid-solid Structural Evolution and Processing of Materials (Ministry of Education),
School of Material Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

* Corresponding Author, E-mail: mmshang@sdu.edu.cn

Abstract: Broadband near infrared (NIR) phosphor-converted light-emitting diodes (pc-LEDs) have been widely concerned due to their valuable application in spectral analysis, biological imaging, night vision lighting and other fields. In this work, the novel NIR-emitting Ca₂TbHf₂Al₃O₁₂:Ce³⁺,xCr³⁺ (CTHAO:Ce³⁺,xCr³⁺) phosphors were prepared by high temperature solid state method. CTHAO:Ce³⁺,xCr³⁺ were confirmed to be pure phase with garnet structure by powder XRD and Rietveld refinement technology. Tb³⁺, as matrix component, can sensitize Cr³⁺ ions. Codoping Ce³⁺ leads to multiple energy transfer processes, and the energy transfer fact of Ce³⁺→Tb³⁺, Ce³⁺→Cr³⁺, Tb³⁺→Cr³⁺ was confirmed by the spectra and fluorescence lifetime characterization. The energy transfer mechanism from Tb³⁺ to Cr³⁺ is dominated by dipole-quadrupole interaction, and the energy transfer efficiency can reach 79.5%. The NIR intensity of CTHAO:Ce³⁺,0.02Cr³⁺ can maintain 36% compared with its initial intensity and the calculated activation energy is 0.30 eV. Combining CTHAO:Ce³⁺,0.02Cr³⁺ with a 410 nm chip, the NIR output power can reach 7.5 mW and the NIR photoelectric conversion efficiency is 1.2% when the driving current is 200 mA. In this work, the enhancement of Cr³⁺ luminescence through multiple energy transfer processes has certain guiding significance for the design and development of Cr³⁺ excited efficient near infrared luminescence materials.

收稿日期: 2023-02-27; 修订日期: 2023-03-16

基金项目: 国家自然科学基金(51672265); 山东省自然科学基金(ZR2018JL016,ZR2021ZD10); 山东大学齐鲁青年学者资助项目 Supported by National Natural Science Foundation of China (51672265); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2018JL016,ZR2021ZD10); Qilu Young Scholar Program of Shandong University

Key words: energy transfer; Cr^{3+} ; phosphor-converted light-emitting diode(pc-LED); broadband near infrared emission

1 引 言

近年来,近红外光因其在夜视照明、生物成像、产品无损检测和农业技术等方面的应用受到了广泛关注^[1-6]。目前,700~1 100 nm波段的近红外相机发展较为成熟,因而需要制备处于该波段的近红外光源以满足夜视方面的应用^[7]。与传统钨丝灯和卤素灯相比,近红外发光二极管(LED)损耗低、效率高,但是其发射带宽较窄,不能满足使用需求^[8]。将近红外荧光材料与蓝光LED芯片相结合制成近红外荧光转换型LED(pc-LED)是解决该问题的新途径^[9],这要求近红外荧光材料具有强度均匀的宽带发射。

近红外激活离子通常分为稀土离子和过渡金属离子两种。稀土离子因其多样的能级跃迁而发射不同波长的光受到了科学家的关注。近红外稀土离子有 Eu^{2+} 、 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 等^[10-13],它们大多具有窄带发射的特点。 Eu^{2+} 虽为宽带发射,但近红外发光效率较低、波长较短,不能满足生物检测等方面的应用需求。因而人们把目光转向了过渡金属离子,如 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 。由于 Mn^{2+} 发射波长过短, Ni^{2+} 发光效率较低,只有 Cr^{3+} 在发光波长、发光效率等方面有较大优势^[14-17]。 Cr^{3+} 的 $3d^3$ 电子构型极易受外部晶体场的影响,当位于强八面体晶体场环境时,发光为锐线发射,归因于 ${}^3\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁。当位于弱的六配位八面体晶体场环境时, Cr^{3+} 将产生一个宽带发射,属于 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的能级跃迁^[18]。这就要求寻找具有弱晶体场、八面体位点的化合物,使得 Cr^{3+} 产生宽带发射。

石榴石结构化合物发展历史悠久,因其晶体结构中有多个八面体位点而受到了广泛的关注^[19]。石榴石晶体结构的化学式通常可以写成 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$,A位点一般由 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Ca^{2+} 等离子占据形成十二面体,B位点一般被 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Sc^{3+} 、 In^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Hf^{4+} 、 Zr^{4+} 等离子占据形成八面体,C位点一般为 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 形成四面体^[20-22]。目前人们已经制备出了多种 Cr^{3+} 掺杂的石榴石近红外荧光材料,如 $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ^[23]、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ^[24]、 $\text{Ca}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Mg}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ^[25]等。有些荧光材料发光强度及效率较低,可以引入敏化离子如 Ce^{3+} 以增强其发光性能^[26-27]。已经报道了大量的

Ce^{3+} - Cr^{3+} 共掺的近红外发光材料,然而关于 Tb^{3+} 作为敏化离子向 Cr^{3+} 传能的工作却鲜少报道。 Tb^{3+} 在蓝光区(${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, 490 nm)和红光区(${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, 623 nm)均有较强的发射峰,恰好对应于 Cr^{3+} 的激发带(${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (${}^4\text{F}$)和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (${}^4\text{F}$),一般位于红光和蓝光区),因而可以作为向 Cr^{3+} 传递能量的有效敏化离子。因此,将 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 共掺共同作为敏化离子向 Cr^{3+} 传递能量,预计将获得较好的发光性能。

$\text{Ca}_2\text{TbHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光材料^[28]同时具有 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} ,在此基础上掺入 Cr^{3+} ,以获得具有近红外宽带发射的材料。本文报道了一系列 $\text{Ca}_2\text{Tb}_{0.95}\text{Hf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, x\text{Cr}^{3+}$ 荧光材料,采用高温固相法制备,并对其形貌、晶体结构和发光性能进行了研究。本文研究了 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Cr^{3+} 之间的能量传递过程,重点分析了 Tb^{3+} 向 Cr^{3+} 的能量传递机制。测试了最优样品 $\text{Ca}_2\text{Tb}_{0.95}\text{Hf}_{2-x}\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, 0.02\text{Cr}^{3+}$ 的热稳定性,将其与410 nm的LED芯片制备成pc-LED,讨论了其应用价值。

2 样品制备与测试

2.1 实验材料与制备

采用高温固相法制备了一系列 $\text{Ca}_2\text{Tb}_{0.95}\text{Hf}_{2-x}\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, x\text{Cr}^{3+}$ (CTHAO: $\text{Ce}^{3+}, x\text{Cr}^{3+}$)荧光材料。根据化学计量比称取原料 CaCO_3 (AR)、 Tb_4O_7 (99.99%)、 HfO_2 (99.99%)、 Al_2O_3 (AR)、 CeO_2 (99.95%)和 Cr_2O_3 (99.95%)放入玛瑙研钵中,另外再称取3%的 CaF_2 作为助熔剂,加入无水乙醇,混合研磨30 min。将混合均匀的原料转移至氧化铝坩埚中,放置于管式炉中,在90%氮气/10%氢气气氛下,先在1 000 °C下预烧2 h,再在1 540 °C烧制6 h。待样品冷却至室温,再次研磨至粉末状,以备后续测试。

2.2 样品表征

所有制备的样品采用X射线粉末衍射仪(Bruker D8 Focus, $\text{Cu K}\alpha \lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$)测试,研究其组成与晶体结构。样品的微观形貌与能谱分析采用配备了能量色散光谱(EDS)分析仪的场发射电子扫描显微镜(FE-SEM, S4800, Hitachi)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(Cary 5000)测试。样品的荧光激

发光谱、发射光谱和温度依赖光谱采用爱丁堡荧光光谱仪 (FLS1000, 配有连续 450 W 氙灯) 测试, 温度依赖光谱的测试采用温控装置 (TAP-02) 控制, 荧光寿命光源为高能脉冲氙灯 ($\mu\text{F}2$)。荧光量子效率使用 Photon Technology International (PTI, HORIBA) QuantaMaster/TimeMaster™ 400 测试, 检测器为 R928 PMT, 激发源为 75 W 氙灯, 使用 3.2 英寸积分球。

2.3 LED 制备与测试

将制备的近红外荧光材料与环氧树脂等量混合均匀, 然后涂覆在 410 nm 的芯片上, 而后在 120 °C 下烘烤 1 h 至干燥, 待测试。发光性能测量系统为 HAAS 2000 光电测量系统, 电压为 3 V, 电流为 50~400 mA。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构与形貌分析

CTHAO 以石榴石结构的 $\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{FeAlSi})\text{O}_{12}$ (ICSD#245494) 为初始模型, 通过 Tb 取代 Ca、Hf 取代 Zr、Al 完全占据 (FeAlSi) 位点得到 CTHAO^[29]。图 1(a)、(b) 分别是不同系列 Cr^{3+} 掺杂浓度的 $\text{CTHAO}:x\text{Cr}^{3+}$ 与 $\text{CTHAO}:\text{Ce}^{3+}, x\text{Cr}^{3+}$ 样品的 X 射线

粉末衍射 (XRD) 数据图, 所有样品衍射峰的位置与强度均与 $\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{FeAlSi})\text{O}_{12}$ 的标准卡片很好对应, 说明制备的样品为纯相石榴石结构, 且 Ce^{3+} 和 Cr^{3+} 都已成功进入基质晶格之中。为了进一步验证合成样品的相纯度, 对 $\text{CTHAO}:\text{Ce}^{3+}, 0.02\text{Cr}^{3+}$ 样品进行了 Rietveld 结构精修, 拟合结果如图 1(c) 所示, 两个精修因子 $R_{\text{wp}} = 10.42\%$, $R_p = 7.11\%$, 较小的数值表明精修结果可信。CTHAO 晶体结构属于立方晶系, $Ia\bar{3}d$ 空间群, 晶胞参数 $a = b = c = 1.24886 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 说明样品为石榴石结构。图 1(d) 为 CTHAO 的晶体结构, 如图所示, HfO_6 八面体与 AlO_4 四面体共角连接形成结构框架, Ca 和 Tb 处于其形成的空隙中, 与 8 个 O 连接成 Ca/TbO_8 十二面体。由于结构中只有一个 HfO_6 的八面体位点, 又考虑到 Hf^{4+} ($R = 0.071 \text{ nm}$) 与 Cr^{3+} ($R = 0.062 \text{ nm}$) 较为相近, 因而 Cr^{3+} 占据 Hf 的位点^[26]。为了进一步验证纯相的形成, 测试了样品 $\text{CTHAO}:\text{Ce}^{3+}, 0.02\text{Cr}^{3+}$ 的微观形貌及元素分布图。如图 2 所示, 样品结晶颗粒不规则, 大小在 1~5 μm 之间。此外, 能量色散分布图中所有元素清晰可见、分布均匀, 说明 Cr^{3+} 掺杂的样品形成了成分均一的纯相。

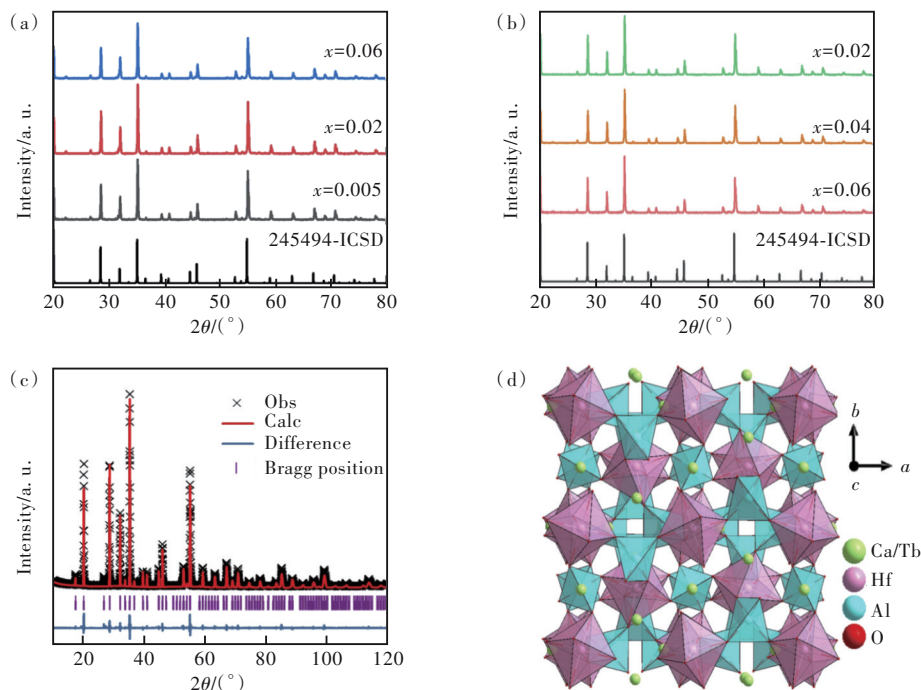


图 1 CTHAO: $x\text{Cr}^{3+}$ (a) 与 CTHAO: $\text{Ce}^{3+}, x\text{Cr}^{3+}$ (b) 的 XRD 图; (c) CTHAO: $\text{Ce}^{3+}, 0.02\text{Cr}^{3+}$ 的 XRD 精修谱; (d) CTHAO 的晶体结构图。

Fig.1 XRD patterns of CTHAO: $x\text{Cr}^{3+}$ (a) and CTHAO: $\text{Ce}^{3+}, x\text{Cr}^{3+}$ (b). (c) XRD refinement of CTHAO: $\text{Ce}^{3+}, 0.02\text{Cr}^{3+}$. (d) Crystal structure of CTHAO.

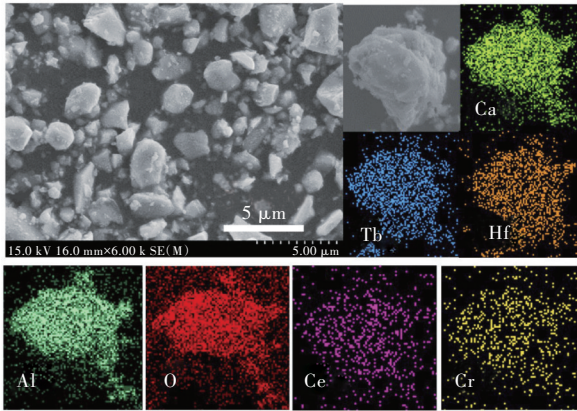


图2 CTHAO:Ce³⁺, 0.02Cr³⁺的扫描电镜图和元素分布
Fig.2 SEM and EDS of CTHAO:Ce³⁺, 0.02Cr³⁺

3.2 CTHAO:Ce³⁺, Cr³⁺的光致发光性质

CTHAO样品掺杂不同离子的紫外可见近红外漫反射光谱如图3所示。黑色线为只有Tb³⁺的基质样品,绿色线圈出的部分属于Tb³⁺的特征吸收峰,其中,280 nm左右的吸收带属于4f⁶→4f⁷5d跃迁,处于300~500 nm范围的多个吸收峰来自于微弱的f-f能级跃迁^[9]。当样品中掺入Cr³⁺时(红色线),出现了明显的属于Cr³⁺的吸收峰(橙色线圈所圈部分),分别属于⁴A₂→⁴T₂(⁴F)(650 nm)、⁴A₂→⁴T₁(⁴F)(460 nm)和⁴A₂→⁴T₁(⁴P)(309 nm)^[30]能级跃迁。最后,当Cr³⁺与Ce³⁺都共掺进入CTHAO之后(蓝色线),出现了来自于4f→5d跃迁的Ce³⁺的位于335 nm与408 nm处的吸收峰^[31]。以上结果表明,Cr³⁺与Ce³⁺都成功掺入样品中。

图4(a)是样品的光致发光光谱,激发波长为408 nm。如图所示,620,583,541 nm处的尖峰发射属于Tb³⁺的⁵D₄→⁷F_J(J=3~5)能级跃迁。样品在700~1 000 nm范围具有一个宽带近红外发射,

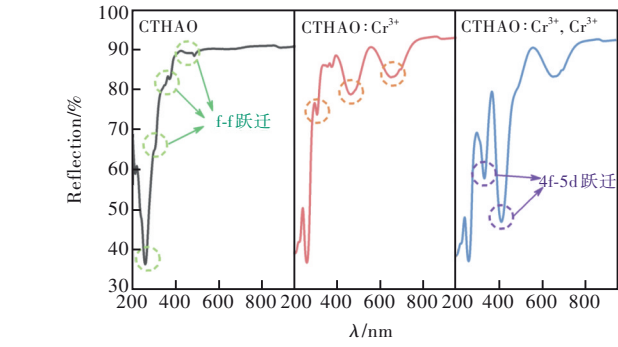
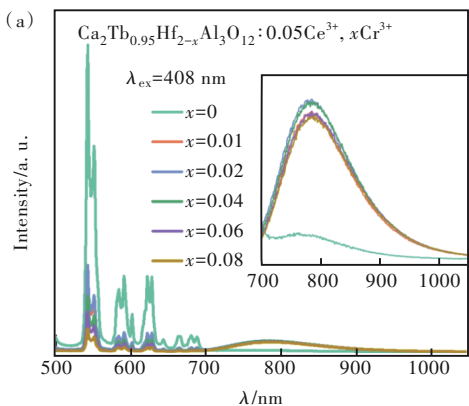


图3 CTHAO、CTHAO:Cr³⁺和CTHAO:Ce³⁺, Cr³⁺的漫反射光谱。
Fig.3 Diffuse reflectance spectra of CTHAO, CTHAO:Cr³⁺ and CTHAO:Ce³⁺, Cr³⁺.

这属于Cr³⁺的⁴T₂→⁴A₂能级跃迁,发射中心峰位为785 nm,半高宽为144 nm。随着Cr³⁺浓度的增加,近红外范围的发射强度先增大后减小,最优发射浓度为x=0.02,强度的减小主要归因于Cr³⁺迁移增大产生的浓度猝灭^[32-33]。与Cr³⁺的发射峰强度变化趋势不同,Tb³⁺的发射峰强度随着Cr³⁺的增加而逐渐降低,初步说明了Tb³⁺向Cr³⁺存在能量传递。图4(b)给出了样品在785 nm检测峰下的荧光寿命衰减曲线。研究发现,样品在785 nm处的寿命衰减曲线均符合二阶指数函数,公式如下^[34]:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right), \quad (1)$$

其中,I(t)为t时的发光强度,I₀为初始发光强度,A₁和A₂都是拟合函数中的常数,τ₁和τ₂代表寿命衰减时间。平均荧光寿命(τ_{av})可以用下列公式计算:

$$\tau_{av} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (2)$$

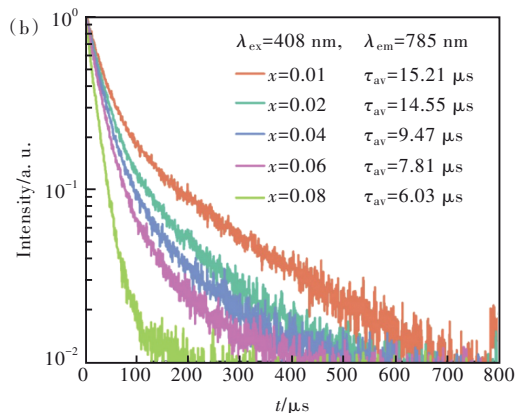


图4 CTHAO:Ce³⁺, xCr³⁺(x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08)的光致发光光谱(a)和785 nm下的荧光衰减曲线(b)

Fig.4 Photoluminescence spectra(a) and fluorescence curves at 785 nm(b) of CTHAO:Ce³⁺, xCr³⁺(x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08)

通过计算,得到随着 Cr^{3+} 浓度由 0.01 增加到 0.08, 785 nm 处的平均荧光寿命由 15.21 μs 降低至 6.03 μs , 非辐射跃迁概率的增加导致荧光寿命快速衰减。

3.3 CTHAO: $\text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ 中的能量传递

3.3.1 Tb^{3+} 向 Cr^{3+} 的能量传递

为了研究 Cr^{3+} 与 Tb^{3+} 之间的能量传递过程, 制备了一系列 CTHAO: $x\text{Cr}^{3+}$ 用来测试表征。CTHAO: $x\text{Cr}^{3+}$ 的激发光谱与 Tb^{3+} 的发射光谱如图 5(a) 所示, 从图中明显可以看出, Cr^{3+} 的激发光谱恰好与 Tb^{3+} 的处于蓝光和红光区域的发射光谱重叠, 说明在给定的掺杂 Tb^{3+} 的样品中掺入 Cr^{3+} 时, Tb^{3+} 可以提供 Cr^{3+} 发射需要的能量, 即存在能量传递的可能性。图 5(b) 给出了 CTHAO 和 CTHAO: Cr^{3+} 的激发光谱, 监测波长分别为 541 nm 和 785 nm。如图所示, CTHAO: Cr^{3+} 的激发光谱中出现了属于 Tb^{3+} 的激发峰 (330~380 nm), 说明发生了 Tb^{3+} 向 Cr^{3+} 的能量传递。CTHAO: $x\text{Cr}^{3+}$ 的发射光谱如图 5(c) 所示, 随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的增加, Tb^{3+} 的发射强度不断降低, 当掺杂浓度为 0.02 时, 近红外发

射强度最大, 进一步说明二者之间发生了能量传递。为了进一步验证二者之间存在能量传递, 测试了 CTHAO: $\text{Ce}^{3+}, x\text{Cr}^{3+}$ 系列中 Tb^{3+} 的荧光寿命衰减曲线, 其寿命可以用公式 (1) 和 (2) 进行拟合计算。如图 5(d) 所示, 固定 Tb^{3+} 浓度不变的情况下, 随着 Cr^{3+} 浓度的增加, Tb^{3+} 的寿命由 1 178.6 μs 逐渐降低至 229.2 μs , 进一步证实了 Tb^{3+} 向 Cr^{3+} 的能量传递。 Tb^{3+} 向 Cr^{3+} 的能量传递效率 (η_{ET}) 可以用下列公式计算^[35]:

$$\eta_{\text{ET}} = 1 - \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (3)$$

其中 τ 和 τ_0 分别为 Tb^{3+} 在 Cr^{3+} 存在和 Cr^{3+} 不存在时的衰减时间。基于前面寿命的计算, 代入公式得到 Tb^{3+} 向 Cr^{3+} 的能量传递效率为 47.4% ($x = 0.01$)、55.8% ($x = 0.02$)、71.6% ($x = 0.04$)、75.2% ($x = 0.06$) 和 79.5% ($x = 0.08$), 结果如图 6 所示, 能量传递效率随着 Cr^{3+} 浓度的增加而增大。

为了进一步确定 Tb^{3+} 向 Cr^{3+} 的能量传递机制, 需要计算临界距离 R_c 。当 $R_c < 0.5$ nm 时, 能量传递

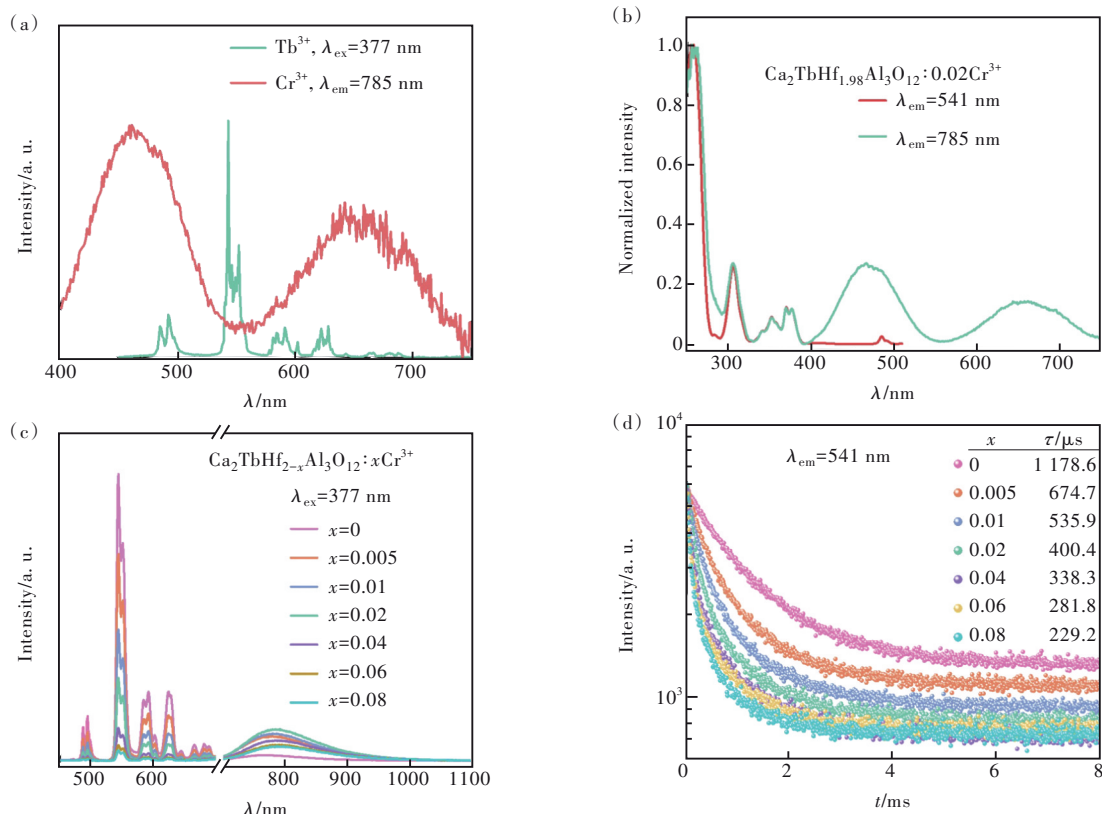


图5 (a)CTHAO的发射光谱和CTHAO: Cr^{3+} 的激发光谱;(b)CTHAO和CTHAO: Cr^{3+} 的激发光谱;(c)CTHAO: $x\text{Cr}^{3+}$ 的光致发光光谱;(d)CTHAO: $x\text{Cr}^{3+}$ 的荧光衰减曲线。

Fig.5 (a)Emission spectra of CTHAO and excitation spectra of CTHAO: Cr^{3+} . (b)Excitation spectra of CTHAO and CTHAO: Cr^{3+} . (c)Photoluminescence spectra. (d)Fluorescence curves of CTHAO: $x\text{Cr}^{3+}$.

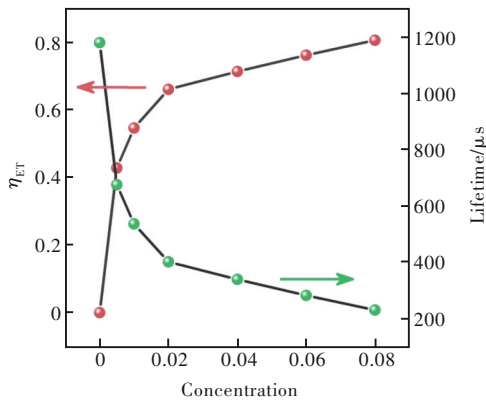


图6 Tb^{3+} 、 Cr^{3+} 之间的能量传递效率及 Tb^{3+} 荧光寿命与 Cr^{3+} 浓度的关系。

Fig.6 Energy transfer efficiency from Tb^{3+} to Cr^{3+} and fluorescence lifetime of Tb^{3+} versus the concentration of Cr^{3+}

机制为交互传递作用;当 $R_c > 0.5$ nm时,能量传递机制为多极交互作用。 R_c 的计算公式如下^[9]:

$$R_c = 2 \left[\frac{3V}{4x\pi\epsilon_c N} \right], \quad (4)$$

其中, V 为晶胞体积, x 为临界浓度, N 为晶格中中

心阳离子数量。在CTHAO中, $V = 1.947 \text{ nm}^3$,代入得到 $R_c = 2.85 \text{ nm} > 0.5 \text{ nm}$,因而可以推测 Tb^{3+} 和 Cr^{3+} 离子之间的能量传递机制为多极交互作用。CTHAO: xCr^{3+} 的多极交互作用可以用Dexter's公式计算拟合得到^[26,35]:

$$\frac{\eta_{s_0}}{\eta_s} \propto C_{M^{n+}}^{\alpha/3} \quad (5)$$

其中, η_{s_0} 和 η_s 表示 Cr^{3+} 离子引入前后的发光量子效率, C 为敏化剂离子和激活剂离子浓度之和, M^{n+} 代表 Tb^{3+} , $\alpha = 6, 8, 10$ 分别对应离子的偶极-偶极、偶极-四极及四极-四极交互作用。量子效率比正比于发光强度比,公式(5)可以近似为:

$$\frac{I_{s_0}}{I_s} \propto C_{M^{n+}}^{\alpha/3} \quad (6)$$

其中, I_{s_0} 和 I_s 表示 Cr^{3+} 离子引入前后 Tb^{3+} 的发光强度。拟合结果如图7所示,当 $\alpha = 8$ 时,拟合 R^2 为0.9703,拟合结果最好。因此,CTHAO: xCr^{3+} 中 Tb^{3+} 向 Cr^{3+} 的能量传递机制主要为偶极-四极交互作用。

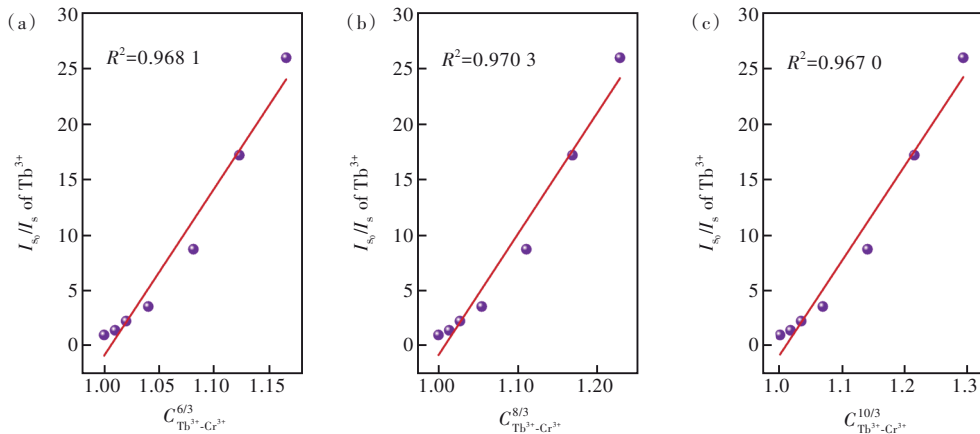


图7 CTHAO: xCr^{3+} 的 $I_{s_0}/I_s - C^{\alpha/3}$ 图

Fig.7 $I_{s_0}/I_s - C^{\alpha/3}$ diagram of CTHAO: xCr^{3+}

3.3.2 Ce^{3+} 向 Tb^{3+} 和 Cr^{3+} 的能量传递

图8(a)是CTHAO与CTHAO: Ce^{3+} 的激发光谱,监测峰为 Tb^{3+} 位于541 nm的绿光发射特征峰。黑色线为未掺入 Ce^{3+} 之前的基质样品,此时CTHAO只有属于 Tb^{3+} 的特征激发峰;在掺入 Ce^{3+} 之后(红色线),在360 nm和408 nm处出现了明显的 Ce^{3+} 的激发峰,而在330~380 nm范围的属于 Tb^{3+} 的激发峰强度明显降低甚至消失,这说明存在着 Ce^{3+} 向 Tb^{3+} 的能量传递,导致二者共同存在时 Tb^{3+} 的激发峰强度降低直至消失。此外,制备了CTHAO: Cr^{3+}, yCe^{3+} ,其可见发射光谱如图8(b)所示。随着 Ce^{3+} 的掺杂, Tb^{3+} 的发射强

度明显增强,证实了 Ce^{3+} 向 Tb^{3+} 的能量传递。 Ce^{3+} 向 Tb^{3+} 的能量传递示意图如图9所示, Ce^{3+} 中,基态的电子被激发后跃迁至高能5d态,一部分电子跃迁回基态产生 Ce^{3+} 离子发光;另一部分电子将能量转移给 Tb^{3+} ,使 Tb^{3+} 的电子得到能量通过非辐射跃迁与辐射跃迁返回基态,增强了 Tb^{3+} 的可见发射。

以 Cr^{3+} 位于785 nm处的近红外发射峰为监测波长,所得CTHAO: Ce^{3+} 与CTHAO: Ce^{3+}, Cr^{3+} 的激发光谱如图8(c)所示。在掺入 Ce^{3+} 之前,在460 nm和650 nm处存在 Cr^{3+} 的特征激发峰。在掺入 Ce^{3+} 之后,对785 nm的发射峰进行监测,明显的属

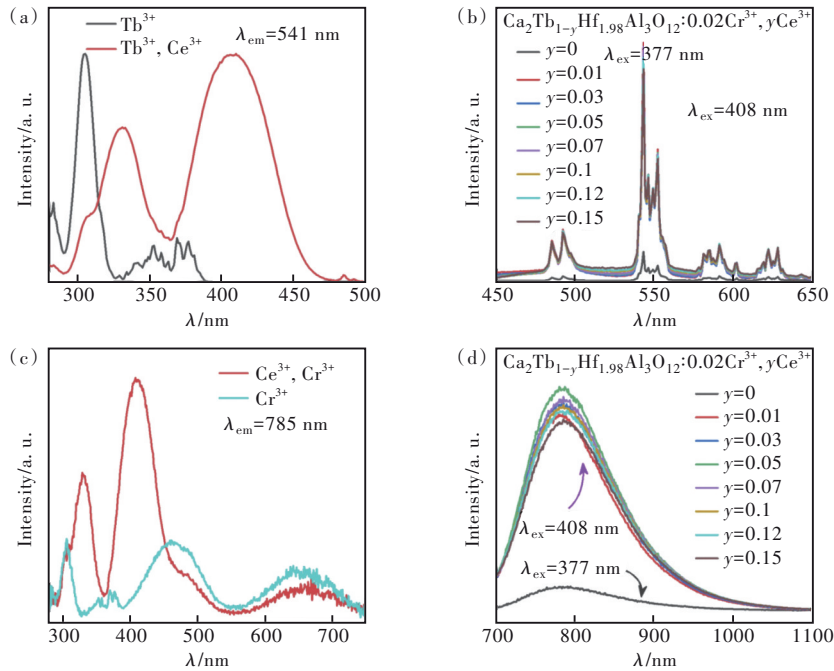


图 8 (a)CTHAO 和 CTHAO: Ce^{3+} 的激发光谱;(b)CTHAO: $0.02\text{Cr}^{3+},y\text{Ce}^{3+}$ 的可见发射光谱;(c)CTHAO: Cr^{3+} 和 CTHAO: $\text{Ce}^{3+},0.02\text{Cr}^{3+}$ 的激发光谱;(d)CTHAO: $0.02\text{Cr}^{3+},y\text{Ce}^{3+}$ 的近红外发射光谱。

Fig. 8 (a)Excitation spectra of CTHAO and CTHAO: Ce^{3+} . (b)Visible emission spectra of CTHAO: $0.02\text{Cr}^{3+},y\text{Ce}^{3+}$. (c)Excitation spectra of CTHAO: Cr^{3+} and CTHAO: $\text{Ce}^{3+},0.02\text{Cr}^{3+}$. (d)Near infrared emission spectra of CTHAO: $0.02\text{Cr}^{3+},y\text{Ce}^{3+}$.

于 Ce^{3+} 的激发峰出现,而 Cr^{3+} 的激发峰减弱,即 Cr^{3+} 可以被 Ce^{3+} 的特征激发波长激发,说明存在 Ce^{3+} 向 Cr^{3+} 的能量传递。图 8(d) 给出了 CTHAO: $\text{Cr}^{3+},y\text{Ce}^{3+}$ 的近红外发射光谱,掺入 Ce^{3+} 后明显观察到了 Cr^{3+} 发射强度提高,进一步证实了 Ce^{3+} 向 Cr^{3+} 的

能量传递。图 9 给出了 Ce^{3+} 向 Cr^{3+} 的能量传递示意图, Ce^{3+} 的高能激发态电子除返回基态发光外,还有部分电子将能量传递给 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{T}_1$ 能级,使其中的电子得到充足的能量跃迁至基态,增强了 Cr^{3+} 的近红外宽带发射。

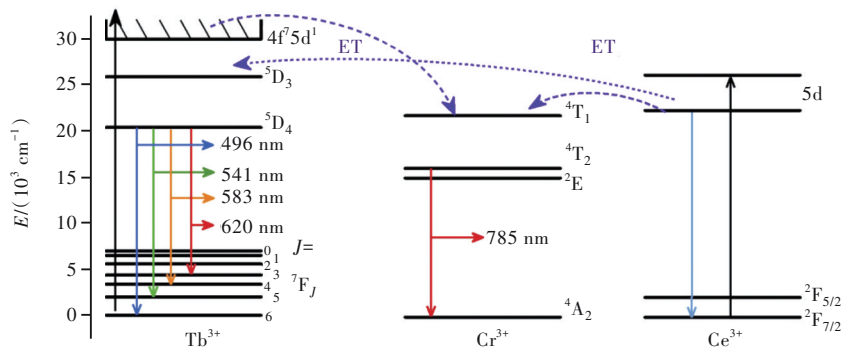


图 9 $\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Cr}^{3+}$ 之间的能量传递示意图。

Fig.9 Energy transfer diagram of $\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ and Cr^{3+} .

3.4 CTHAO: $\text{Ce}^{3+},\text{Cr}^{3+}$ 的发光热稳定性

由于 LED 工作温度通常在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,因此热稳定性是衡量荧光转换型 LED 的重要标准。为了深入研究 CTHAO: $\text{Ce}^{3+},0.02\text{Cr}^{3+}$ 的热稳定性,测试了不同温度下的荧光发射光谱。如图 10(a) 所示,随着温度升高,无论是 Tb^{3+} 还是 Cr^{3+} ,有明显的猝灭效应,发射强度迅速降低。在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Cr^{3+} 的发射强度仅能保持室温的 36%(图 10(b)),总

体发射强度可以保持至 43%。 Tb^{3+} 为基质组分, $\text{Tb}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 离子间距短,导致能量传递加剧, Tb^{3+} 发光产生较明显的猝灭效应。此外,随着温度升高, Ce^{3+} 的最低 $5d$ 能级和 Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_4$ 能级之间的能量差缩小,使得 Tb^{3+} 到 Ce^{3+} 的反向能量转移更容易发生,从而为 ${}^5\text{D}_4$ 水平提供了一个额外的非辐射通道,加速了 Tb^{3+} 发光的热猝灭。 Cr^{3+} 发光发生猝灭的原因是,随着温度升高,晶格振动增大,导致

发光中心的晶格弛豫增强,使非辐射跃迁的概率增大,其热猝灭机制可以用图 10(c)解释。如图所示,处于基态的电子得到能量激发跃迁至激发态(过程①),其中一部分通过辐射跃迁回到基态产生发光(过程②),另一部分通过非辐射跃迁过程(过程③)回到基态。温度的升高会导致处于激发态的电子更容易吸收能量,经过③过程回到基态,增大非辐射跃迁的概率。活化能 ΔE 越大,该过程发生就越困难。 ΔE 可以用 Arrhenius 公式计算拟合得到:

$$I_T = \frac{I_0}{1 + A \left(\frac{-\Delta E}{kT} \right)}, \quad (7)$$

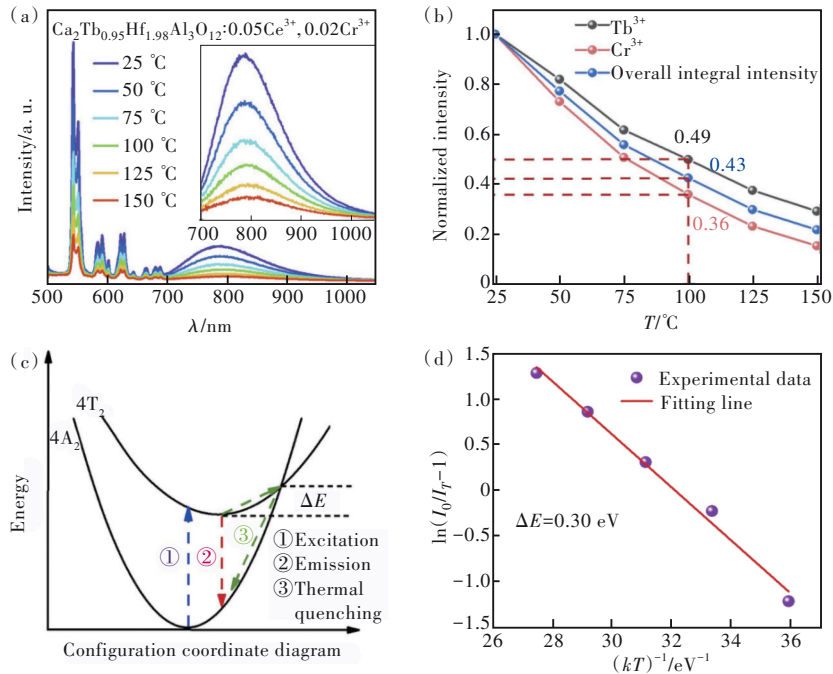


图 10 (a)CTHAO:Ce³⁺,0.02Cr³⁺的温度依赖光谱;(b)CTHAO:Ce³⁺,0.02Cr³⁺的发射强度与温度的关系;(c)Cr³⁺的热猝灭机制示意图;(d)CTHAO:Ce³⁺,0.02Cr³⁺的 $\ln(I_0/I_T-1)-1/kT$ 图。

Fig. 10 (a)Temperature-dependent spectra of CTHAO:Ce³⁺,0.02Cr³⁺. (b)Relationship between emission intensity and temperature of CTHAO:Ce³⁺,0.02Cr³⁺. (c)Schematic diagram of thermal quenching mechanism of Cr³⁺. (d) $\ln(I_0/I_T-1)-1/kT$ diagram of CTHAO:Ce³⁺,0.02Cr³⁺.

3.5 NIR-LED 器件性能

为了评估荧光材料封装后的器件性能,将 CTHAO:Ce³⁺,0.02Cr³⁺样品与环氧树脂充分混合,而后涂覆在 410 nm 芯片上,制备出了近红外 pe-LED 器件。图 11(a)为所制器件的发射光谱,在 410 nm 左右有一个窄带发射峰,这属于芯片的发射。在 410 nm 之后出现了很强的属于 Tb³⁺的荧光发射和相对较弱的近红外宽带发射。图 11(b)是近红外部分光谱的放大图,随着驱动电流的增大,发光强度随之增大,说明器件具有较好的电流稳

其中, I_T 表示温度 T 下的发射强度, I_0 是初始强度, A 是常数, k 表示玻尔兹曼常数($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$)。拟合结果如图 10(d),通过绘制 $\ln[(I_0/I_T)-1]$ 关于 $1/kT$ 的函数计算得到 $\Delta E \sim 0.30 \text{ eV}$ 。为了进一步解释其热猝灭,计算了 Huang-Rhys 因子为 6.46,说明具有较强的电子-声子耦合效应,这将导致热猝灭行为的加剧^[36]。

此外,荧光材料的量子效率在实际 LED 应用中也十分重要,因而测试了 CTHAO:Ce³⁺,0.02Cr³⁺样品的室温量子效率。样品的可见-近红外量子效率为 23.6%,近红外部分的量子效率为 9%,需要进一步研究优化其量子效率。

定性。图 11(a)中的插图为器件实物图。在自然光下,CTHAO:Ce³⁺,0.02Cr³⁺样品呈淡绿色。当在黑暗条件下接通电源并用 650 nm 滤波片遮住,使用近红外相机拍摄的图像捕捉到了较亮的近红外光。图 11(c)为器件的输出功率和光电转换效率与驱动电流的关系,从图中可以看出,随着驱动电流的增加,器件的输出功率随之增加。在驱动电流为 200 mA 时,可见光与近红外光波段输出功率可达 40 mW,光电转换效率为 6.1%,近红外部分的输出功率与光电效率分别为 7.5 mW 和 1.2%。

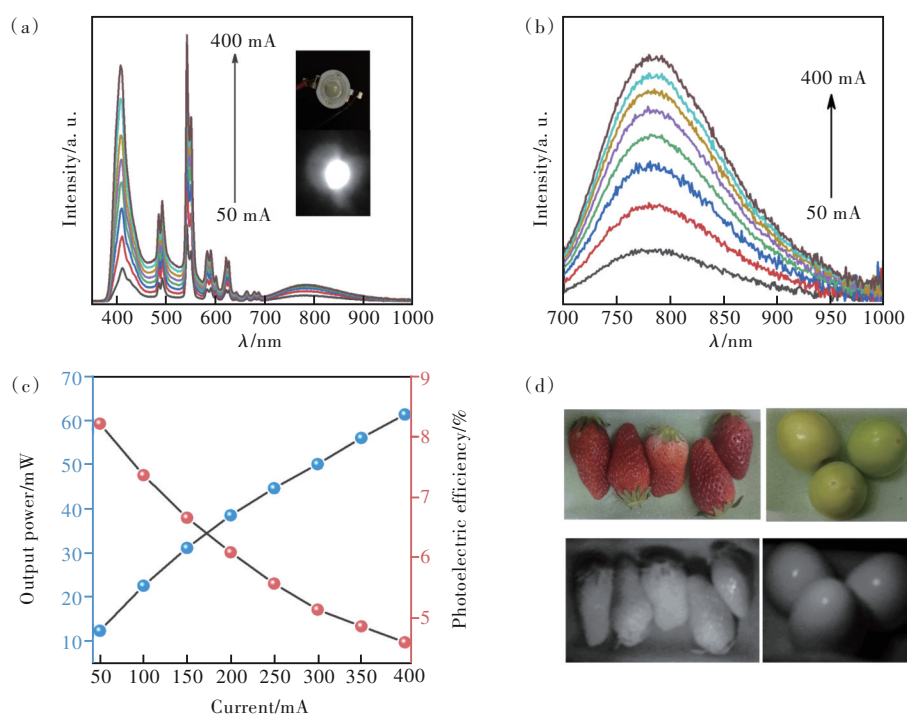


图 11 (a)CTHAO: $\text{Ce}^{3+}, 0.02\text{Cr}^{3+}$ 器件的发射光谱, 插图为 pc-LED 器件的实物图(上)和工作状态时由近红外相机拍摄的图像(下);(b)器件近红外部分的发射光谱;(c)不同驱动电流下的输出功率和光电效率;(d)水果在日光灯下由可见相机(上)和 pc-LED 下由近红外相机(下)拍摄的图像。

Fig. 11 (a)Emission spectra of CTHAO: $\text{Ce}^{3+}, 0.02\text{Cr}^{3+}$. The inset is a physical image of the pc-LED device(top) and an image taken by a near infrared camera in working condition(bottom). (b)Emission spectra in the near infrared part. (c)The output power and photoelectric efficiency at different driving current. (d)Images of the fruit taken by a visible camera under a fluorescent lamp(top) and a near infrared camera(bottom) under a pc-LED.

图 11(d)为制备的 pc-LED 器件的夜视照明应用图。上图为草莓与奶枣在日光灯照射下使用可见相机拍摄的图像, 下图为 pc-LED 照射下并用 650 nm 滤波片挡住, 由近红外相机拍摄的图像。从图中可以看到, 近红外图像清晰可见, 展示了其在夜视照明方面的应用价值。

4 结 论

本文采用高温固相法制备了一系列的 CTHAO: $\text{Ce}^{3+}, 0.02\text{Cr}^{3+}$ 宽带近红外发射荧光材料, 对其发光特性和热稳定性进行了研究, 并且证实了 Ce^{3+} 向 Tb^{3+} 与 Cr^{3+} 和 Tb^{3+} 向 Cr^{3+} 的能量传递过程, 计算拟合出 Tb^{3+} 向 Cr^{3+} 的能量传递机制主要为偶极-四极交互作用。CTHAO: $\text{Ce}^{3+}, 0.02\text{Cr}^{3+}$ 荧光材料的近红外

发光强度在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可以保持其初始强度的 36%, 量子效率为 9%。将其与 410 nm 芯片封装, 获得了近红外 pc-LED 器件。在 200 mA 驱动电流下, 近红外最大输出功率可达 7.5 mW, 光电转换效率为 1.2%, 在夜视照明方面具有潜在的应用价值。

致谢

感谢山东大学材料科学与工程学院材料表征与分析中心、东北师范大学祝汉成高级实验师提供测试帮助。

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.20230046>.

参 考 文 献:

- [1] ZHANG L L, WANG D D, HAO Z D, *et al.* Cr^{3+} -doped broadband NIR garnet phosphor with enhanced luminescence and its application in NIR spectroscopy [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7: 1900185-1-8.
- [2] SONG E H, MING H, ZHOU Y Y, *et al.* Cr^{3+} -doped Sc-based fluoride enabling highly efficient near infrared lumines-

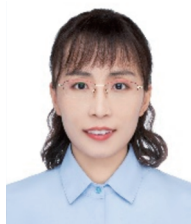
- cence: a case study of $\text{K}_2\text{NaScF}_6:\text{Cr}^{3+}$ [J]. *Laser. Photonics Rev.*, 2021, 15(2): 2000410-1-8.
- [3] YAKUNIN S, BENIN B M, SHYNKARENKO Y, *et al.* High-resolution remote thermometry and thermography using luminescent low-dimensional tin-halide perovskites [J]. *Nat. Mater.*, 2019, 18(8): 846-852.
- [4] BAGAVATHIAPPAN S, LAHIRI B B, SARAVANAN T, *et al.* Infrared thermography for condition monitoring: a review [J]. *Infrared Phys. Technol.*, 2013, 60: 35-55.
- [5] BEĆ K B, GRABSKA J, HUCK C W. Miniaturized NIR spectroscopy in food analysis and quality control: promises, challenges, and perspectives [J]. *Foods*, 2022, 11(10): 1465-1-53.
- [6] WANG Y, WANG Z J, WEI G H, *et al.* Ultra-broadband and high efficiency near-infrared $\text{Gd}_3\text{Zn}_x\text{Ga}_{5-2x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0-2.0$) garnet phosphors *via* crystal field engineering [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 437: 135346.
- [7] LANG T C, CAI M S, FANG S Q, *et al.* Trade-off lattice site occupancy engineering strategy for near-infrared phosphors with ultrabroad and tunable emission [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(2): 2101633-1-12.
- [8] ZHONG J Y, LI C J, ZHAO W R, *et al.* Accessing high-power near-infrared spectroscopy using Cr^{3+} -substituted metal phosphate phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 34(1): 337-344.
- [9] BAI B, DANG P P, ZHU Z L, *et al.* Broadband near-infrared emission of $\text{La}_3\text{Ga}_3\text{GeO}_{14}:\text{Tb}^{3+}$, Cr^{3+} phosphors: energy transfer, persistent luminescence and application in NIR light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(34): 11760-11770.
- [10] 段佩华, 张继森, 张立国, 等. YAG 粉末材料中 Cr^{3+} 敏化的 Yb^{3+} 近红外发光性质 [J]. *中国光学*, 2015, 8(4): 603-607.
- DUAN P H, ZHANG J S, ZHANG L G, *et al.* Near-infrared emission properties of Yb^{3+} ions sensitized by Cr^{3+} ions in YAG powder materials [J]. *Chin. Opt.*, 2015, 8(4): 603-607. (in Chinese)
- [11] XIONG H R, GAO X, YUAN F, *et al.* Photoluminescence enhancement of orange-emitting $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphor through charge compensation of A^+ (Li^+ , Na^+ and K^+) ions for white light-emitting diodes [J]. *Dalton Trans.*, 2022, 51(22): 8874-8884.
- [12] QIAO J W, ZHANG S, ZHOU X Q, *et al.* Near-infrared light-emitting diodes utilizing a europium-activated calcium oxide phosphor with external quantum efficiency of up to 54.7% [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(26): 2201887-1-7.
- [13] XU J T, GULZAR A, YANG P P, *et al.* Recent advances in near-infrared emitting lanthanide-doped nanoconstructs: mechanism, design and application for bioimaging [J]. *Coordin. Chem. Rev.*, 2019, 381: 104-134.
- [14] DONG L P, ZHANG L, XU Y H, *et al.* Efficient red and broadband near-infrared luminescence in $\text{Mn}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped phosphate phosphor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104(8): 4109-4118.
- [15] LIANG S S, SHANG M M, LIAN H Z, *et al.* Deep red $\text{MGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) phosphors: structure, luminescence properties and application in warm white light emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(26): 6409-6416.
- [16] YUAN L F, JIN Y H, WU H Y, *et al.* Ni^{2+} -doped garnet solid-solution phosphor-converted broadband shortwave infrared light-emitting diodes toward spectroscopy application [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(3): 4265-4275.
- [17] FANG L M, HAO Z D, ZHANG L L, *et al.* Cr^{3+} -doped broadband near infrared diopside phosphor for NIR pc-LED [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2022, 149: 11725-1-7.
- [18] YAN Y, SHANG M M, HUANG S, *et al.* Photoluminescence properties of $\text{AScSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ ($A = \text{Na}$ and Li) phosphors with high efficiency and thermal stability for near-infrared phosphor-converted light-emitting diode light sources [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(6): 8179-8190.
- [19] XIE R J. Light-emitting diodes: brighter NIR-emitting phosphor making light sources smarter [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9: 155-1-2.
- [20] FENG J J, LIU H M, MA Z, *et al.* A super stable near-infrared garnet phosphor resistant to thermal quenching, thermal degradation and hydrolysis [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 449: 137892.
- [21] NIE W D, YAO L Q, CHEN G, *et al.* A novel Cr^{3+} -doped $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ garnet phosphor with broadband emission for near-infrared applications [J]. *Dalton Trans.*, 2021, 50(24): 8446-8456.
- [22] MAO N, LIU S Q, SONG Z, *et al.* A broadband near-infrared phosphor $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ with garnet structure [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 863: 158699-1-7.
- [23] JIANG H J, CHEN L Y, ZHENG G J, *et al.* Ultra-efficient GAGG: Cr^{3+} ceramic phosphor-converted laser diode: a promising high-power compact near-infrared light source enabling clear imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(11):

- 2102741-1-8.
- [24] JIA Z W, YUAN C X, LIU Y F, *et al.* Strategies to approach high performance in Cr^{3+} -doped phosphors for high-power NIR-LED light sources [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9: 86-1-9.
- [25] XIAO H, ZHANG J N, ZHANG L L, *et al.* Cr^{3+} activated garnet phosphor with efficient blue to far-red conversion for pc-LED [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(20): 2101134-1-7.
- [26] WU J P, ZHUANG W D, LIU R H, *et al.* Broadband near-infrared luminescence and energy transfer of Cr^{3+} , Ce^{3+} co-doped $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ phosphors [J]. *J. Rare Earth.*, 2021, 39(3): 269-276.
- [27] ZHANG Q Q, LI G G, DANG P P, *et al.* Enhancing and tuning broadband near-infrared (NIR) photoluminescence properties in Cr^{3+} -doped $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ garnet phosphors via $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoping for LED applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(14): 4815-4824.
- [28] XIAO W G, LIU X F, ZHANG J H, *et al.* Realizing visible light excitation of Tb^{3+} via highly efficient energy transfer from Ce^{3+} for LED-based applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(9): 1801677-1-6.
- [29] WANG X C, ZHAO Z Y, WU Q S, *et al.* Synthesis, structure and photoluminescence properties of $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$, a novel garnet-based cyan light-emitting phosphor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(48): 11396-11403.
- [30] ZHOU Z H, HE F Q, SONG E H, *et al.* Broadband and multimode near-infrared emitter based on Cr^{3+} -activated stannate for multifunctional applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(7): 2202466.
- [31] WANG Y C, DING J Y, WANG Y H. $\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Al}_{3+x}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$: solid solution design toward the green emission garnet structure phosphor for near-UV LEDs and their luminescence properties [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(48): 27018-27028.
- [32] 何献国, 黄得财, 宋丽平, 等. $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉近红外发光特性 [J]. *发光学报*, 2022, 43(9): 1380-1389.
- HE X G, HUANG D C, SONG L P, *et al.* Near-infrared photoluminescence properties of $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(9): 1380-1389. (in Chinese)
- [33] FAN J Q, ZHOU W Y, ZHANG J L, *et al.* A novel efficient broadband near-infrared phosphor $\text{LiGaGe}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ with EQE enhancement and spectral tuning by $\text{Sc}^{3+}\text{-Ga}^{3+}$ substitution for NIR pc-LED application [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2023, 10(2): 511-521.
- [34] YAO L Q, SHAO Q Y, SHI M L, *et al.* Efficient ultra-broadband $\text{Ga}_4\text{GeO}_8:\text{Cr}^{3+}$ phosphors with tunable peak wavelengths from 835 to 980 nm for NIR pc-LED application [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 10(4): 2102229-1-10.
- [35] WANG X J, WANG Z J, CUI J, *et al.* Multifunctional near-infrared (NIR) phosphors with NIR I and NIR II luminescence for biological detection [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2021, 4(1): 432-442.
- [36] 张亮亮, 张家骅, 郝振东, 等. Cr^{3+} 掺杂的宽带近红外荧光粉及其研究进展 [J]. *发光学报*, 2019, 40(12): 1449-1459.
- ZHANG L L, ZHANG J H, HAO Z D, *et al.* Recent progress on Cr^{3+} doped broad band NIR phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(12): 1449-1459. (in Chinese)



颜雨(1997-),女,山东临沂人,硕士研究生,2020年于济南大学获得学士学位,主要从事 Cr^{3+} 激活的近红外发光材料的研究。

E-mail: 202034224@mail.sdu.edu.cn



尚蒙蒙(1987-),女,山东济南人,博士,教授,博士生导师,2013年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事照明显示用稀土无机发光材料的控制合成与性能研究。

E-mail: mmshang@sdu.edu.cn