

文章编号 1672-6634(2024)02-0034-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023070005

Cr 掺杂 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ 宽带近红外光材料的 制备及性能研究

黄 帅, 颜 雨, 尚蒙蒙

(山东大学 材料科学与工程学院, 山东 济南 250061)

摘 要 采用高温固相法制备了一系列不同浓度 Cr 掺杂 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ 近红外荧光材料, 采用 X 射线粉末衍射结合 Rietveld 精修、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、光致发光光谱、激发光谱、拉曼光谱、漫反射光谱及时间分辨荧光光谱等技术对材料的结构、形貌、发光性质进行了详细研究。结果表明, Cr 掺杂进入了 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ 晶格, 且以 Cr^{3+} 与 Cr^{4+} 混合价态形式存在; 在 460 nm 激发下呈现宽带近红外发射, 覆盖近红外 I 区与 II 区, 且具有良好的发光热稳定性, 在蓝光 LED 转换近红外光源领域具有潜在应用价值。

关键词 宽带近红外; 发光材料; 锗酸盐; Cr^{3+} ; Cr^{4+}

中图分类号 O482.31

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation and Photoluminescence Properties of Cr-Doped $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ Broadband Near-Infrared Materials

HUANG Shuai, YAN Yu, SHANG Mengmeng

(School of Material Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract A series of Cr-doped $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ near-infrared luminescence materials with different doping concentrations were prepared by high-temperature solid-state method. The structures, morphologies and luminescence properties of the materials were investigated in detail by using the techniques of X-ray diffraction combined Rietveld refinement, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, photoluminescence emission and excitation spectra, Raman spectra, diffuse reflectance spectra and time-resolved fluorescence spectra. The experimental results showed that Cr was doped into the $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ lattice and existed in the form of mixed valence of Cr^{3+} and Cr^{4+} . Under the excitation of 460 nm, the samples exhibited broadband near-infrared emission, covering NIR I and NIR II region and possessing good luminescence thermal stability. $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$:Cr showed good luminescence thermal stability, which is potentially valuable for the application in the field of near-infrared light source for the conversion of blue light LEDs.

Key words broadband near-infrared; luminescence materials; Germanates; Cr^{3+} ; Cr^{4+}

收稿日期: 2023-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(52072349; 12374376); 山东省重大基础研究项目(ZR2021ZD10)资助

通信作者: 尚蒙蒙, 女, 汉族, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 无机微纳米发光材料, E-mail: mmmshang@sdu.edu.cn.

0 引言

美国材料试验协会将近红外(NIR)光定义为波长在780~2 526 nm范围的电磁波。近红外光可进一步分为短波近红外(NIR I, 780~1 100 nm)和长波近红外长(NIR II, 1 100~2 526 nm)。一般来说, NIR I波段光用于植物照明、夜视、监控等方面^[1,2], 而 NIR II波段光用于光谱分析、生物无损检测等领域^[3,4]。上述应用都对光源提出了更高的要求。众所周知, 传统的近红外光源, 如卤钨灯和激光二极管, 具有体积大、效率低等明显缺点。近年来, 近红外荧光材料转换发光二极管(NIR pc-LED)以其成本低、效率高、体积小等优点成为替代传统光源的热门候选^[5,6]。NIR pc-LED由LED芯片和近红外荧光材料组成, 近红外荧光材料对器件性能起着决定性作用。因此, 寻找高性能的近红外荧光材料是当务之急。

目前, 近红外荧光材料大致可分为过渡金属离子和稀土离子激发的荧光材料。稀土离子(如Pr³⁺、Nd³⁺、Tm³⁺、Yb³⁺等)激发荧光材料发射波段较窄, 不能满足应用需求^[7-9]。过渡金属Cr³⁺离子激发的近红外荧光材料具有强度高、光谱带宽可调等优点^[10,11], 因此, 本文选用Cr³⁺作为激活离子。值得注意的是, 荧光材料的制备通常采用传统的高温固相法, Cr³⁺很容易被氧化成Cr⁴⁺^[12,13], 两者具有不同的发射波段, Cr³⁺的发射一般位于NIR I区^[14,15], Cr⁴⁺发射位于NIR II区^[16,17]。因此, 只需引入Cr元素一种激活剂就可以实现近红外I区和II区发光。对于基质材料的设计选择, 锆酸盐物理化学性质稳定, 被广泛用作发光材料基质, 由于其高稳定性和合理的导电性, 在pc-LED应用中也备受关注。碱土金属锆酸盐, 如(Sr, Ca)₃Ga₂Ge₄O₁₄^[18]、La₃Ga₅GeO₁₄^[19]、Zn₃Ga₂Ge₂O₁₀^[20]等, 已经被用作实现高效近红外荧光材料的基质。在众多锆酸盐中, Ca₂Ga₂GeO₇可用作发光材料的良好基质。

目前, 稀土离子Pr³⁺、Dy³⁺掺杂的Ca₂Ga₂GeO₇红光、白光材料已被报道, Pr³⁺、Dy³⁺离子通过取代Ca²⁺离子产生其特征发射^[21,22]。而有关Ca₂Ga₂GeO₇的近红外发光材料还未见报道。Ca₂Ga₂GeO₇晶格中四面体配位的Ga³⁺/Ge⁴⁺离子半径与Cr^{3+/4+}离子半径相似, 为Cr^{3+/4+}在其晶格中产生近红外发射提供了可能。尽管Cr³⁺一般认为位于八面体的构型下发射宽带允许跃迁的荧光, 但近几年的研究证明其在四面体配位环境中也能呈现宽带近红外发光特性。Rajiendran等首次报道了在La₃Ga₅GeO₁₄:Cr³⁺荧光材料中Cr³⁺离子占据四面体Ga格位^[19]; Dai等也提出在Mg₃Ga₂GeO₈:Cr³⁺中Cr³⁺离子占据四面体位点^[23]; Zou等提出在Mg₂Al₄Si₅O₁₈:Cr³⁺中Cr³⁺离子占据四配位AlO₄位点产生近红外发射^[24]。因此, 选用Ca₂Ga₂GeO₇为基质, 以Cr元素为激活剂, 采用高温固相法制备了系列Cr^{3+/4+}激活的Ca₂Ga₂GeO₇近红外荧光材料(Ca₂Ga₂GeO₇:xCr, 简称为CGGO:xCr, x=0~0.07)。在460 nm蓝光激发下, Ca₂Ga₂GeO₇:Cr^{3+/4+}的发射光谱包含650~1 100 nm和1 100~1 600 nm两个发射带, 同时覆盖NIR I与NIR II波段; 两个发射带分别来自四面体配位的Cr³⁺离子²T₁→⁴T₁跃迁与Cr⁴⁺的³T₂→³A₂跃迁; 该材料热稳定性良好。所制备的Ca₂Ga₂GeO₇:Cr近红外发光材料可被蓝光有效激发, 与蓝光LED芯片相匹配, 在蓝光LED转换近红外光源领域具有潜在应用价值。

1 实验部分

1.1 CGGO:xCr(x=0~0.07)的合成

所有试剂均为色谱纯, 购自阿拉丁试剂公司。将化学计量比的CaCO₃、Ga₂O₃、GeO₂、Cr₂O₃置于研钵中, 加入乙醇, 充分研磨30 min, 将混合均匀的粉末放入刚玉坩埚中, 在1 100 °C的马弗炉中保温6 h。待马弗炉降至室温后, 将产物充分研磨即得到CGGO:xCr样品。

1.2 样品表征

采用Bruker D8 Focus X射线粉末衍射仪(XRD, λ=0.154 05 nm)测试其组成与晶体结构。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(SEM, S4800, Hitachi)。高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像使用带有场发射枪的FEI Tecnai G2 S-Twin获得。拉曼(Raman)光谱使用拉曼光谱仪(T64000, Horiba JobinYvon, France)测试, 激光波长为512 nm。漫反射吸收

光谱(DRS)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)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。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构与物相、形貌分析

如图1(a)所示,CGGO属于四方晶系^[22],空间群为 $P-421m$ (113)。CGGO的晶胞参数分别为 $a=0.7896\text{ nm}$, $b=0.7896\text{ nm}$, $c=0.5207\text{ nm}$, $V=0.3246\text{ nm}^3$ 。在CGGO晶体结构中, Ga^{3+} 与 Ge^{4+} 分别与四个O配位形成四面体构型; Ca^{2+} 与8个O配位形成十二面体, Ca^{2+} 离子的半径(配位数为8时 $r=0.112\text{ nm}$)远大于 Cr^{3+} 半径(配位数为6时 $r=0.062\text{ nm}$),因此,不适合 Cr^{3+} 掺杂。据报道, Cr^{3+} 既可以占据八面体位点也可以占据四面体位点而发射近红外光,因此基于离子半径与电荷的两方面考虑,三价 Cr^{3+} 倾向于占据四配位的 Ga^{3+} ($r=0.047\text{ nm}$), Cr^{4+} (配位数为4时 $r=0.041\text{ nm}$)占据 Ge^{4+} ($r=0.039\text{ nm}$)位点。图1(b)给出了 $\text{CGGO}:x\text{Cr}$ 样品的XRD图。所有样品的衍射峰与标准卡片PDF#72-2008相吻合,属于四方结构的 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$,表明成功制备了纯相目标产物。图1(c)所示为 $\text{CGGO}:0.03\text{Cr}$ 的XRD精修图,精修的权重因子 $R_{\text{wp}}=12.6\%$, $R_p=10\%$,表明精修结果可靠。计算XRD数值与实验数值的良好吻合表明Cr离子的掺杂并没有导致其他物相的产生,晶体结构也未发生改变。图1(d)是 $\text{CGGO}:0.005\text{Cr}$ 样品的HRTEM图,晶格条纹间距 0.2952 nm 对应于CGGO的(211)晶面间距。图1(e)给出了 $\text{CGGO}:0.005\text{Cr}$ 样品的SEM图,表明所合成的样品尺寸在 $1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ 之间;EDS图中Ca、Ga、Ge、O、Cr元素信号清晰可见、分布均匀,说明 Cr^{3+} 掺杂的样品形成了组分均一的纯相。

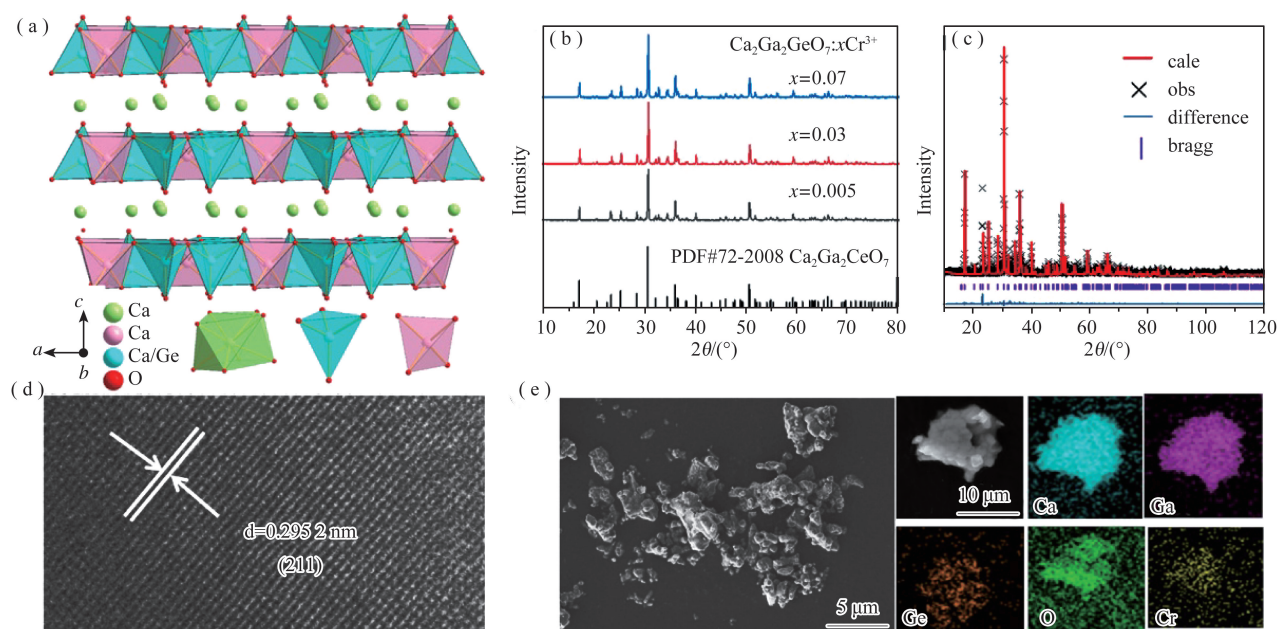


图1 (a) CGGO化合物的晶体结构;(b) $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:x\text{Cr}$ ($x=0.005, 0.03, 0.07$)样品的XRD图谱;

(c) $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:0.03\text{Cr}$ 样品的XRD精修结果;(d) $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:0.005\text{Cr}$ 样品的HRTEM图;

(e) $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:0.005\text{Cr}$ 的SEM图和EDS图

Fig. 1 (a) The crystal structure of CGGO compound; (b) XRD patterns of $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:x\text{Cr}$ ($x=0.005, 0.03, 0.07$);

(c) XRD Rietveld refinement of $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:0.03\text{Cr}$; (d) HRTEM image of $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:0.005\text{Cr}$;

(e) SEM and EDS mapping images of $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:0.005\text{Cr}$

2.2 光致发光性质

图2(a)为不同掺杂浓度 $\text{CGGO}:x\text{Cr}$ ($x=0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$)样品在 460 nm 激发下的发射光谱,可以看出所有样品的发射谱包含两个发射带,分别位于 $650\sim1000\text{ nm}$ 与 $1100\sim1600\text{ nm}$,且随着浓

度的增加,发光强度逐渐下降。其中,CGGO:0.005Cr的样品呈现最强的光致发光强度。发光强度的浓度依赖性表明该材料中存在较强的Cr³⁺离子间的能量传递作用,从而导致低浓度掺杂下即可发生浓度猝灭。通常,Cr³⁺发射峰值小于1 000 nm,而Cr⁴⁺发射波长大于1 000 nm^[25, 26]。尽管在合成过程中采用Cr₂O₃(Cr为三价)作为Cr源,但依据光谱性质,初步断定位于753 nm的发射带来源于Cr³⁺的²T₁→⁴T₁跃迁,峰值位于1 225 nm处的发射带来源于Cr⁴⁺的³T₂→³A₂跃迁。为了进一步弄清发射峰的来源,分别对753 nm和1 225 nm处的发射峰做监测,记录对应的激发光谱及发光衰减曲线。如图2(b)与图2(c)所示,监测753 nm与监测1 225 nm所得的激发光谱完全不同,表明两个发射峰确实来自于两个发光中心。监测753 nm得到的激发光谱[图2(b)]与Cr³⁺发光特性一致,由Cr³⁺的300 nm[⁴A₂→⁴T₁(4P)]、419 nm[⁴A₂→⁴T₁(4F)]、570 nm[⁴A₂→⁴T₂(4F)]激发带组成^[27]。监测1 225 nm得到的激发光谱[图2(c)]则与已报道的Cr⁴⁺发光特性一致,其中位于400~550 nm、550~650 nm及650~850 nm的激发峰分别来自于Cr⁴⁺的³A₂→³T₁(3P)、³A₂→³T₁(3F)、³A₂→³T₂(3F)跃迁吸收^[26]。图2(d)给出了CGGO:Cr的DRS谱,进一步证实了Cr⁴⁺的存在。可以看出,与CGGO基质相比,位于紫外光区(300~500 nm)、红光区(500~800 nm)的吸收带为Cr³⁺离子的特征吸收,而位于近红光区(800~1 000 nm)吸收带则属于Cr⁴⁺的特征吸收。如图2(d)插图,由基质DRS谱计算得到的基质材料带隙为5.10 eV,证明CGGO有足够的带隙容纳Cr³⁺离子的掺杂。

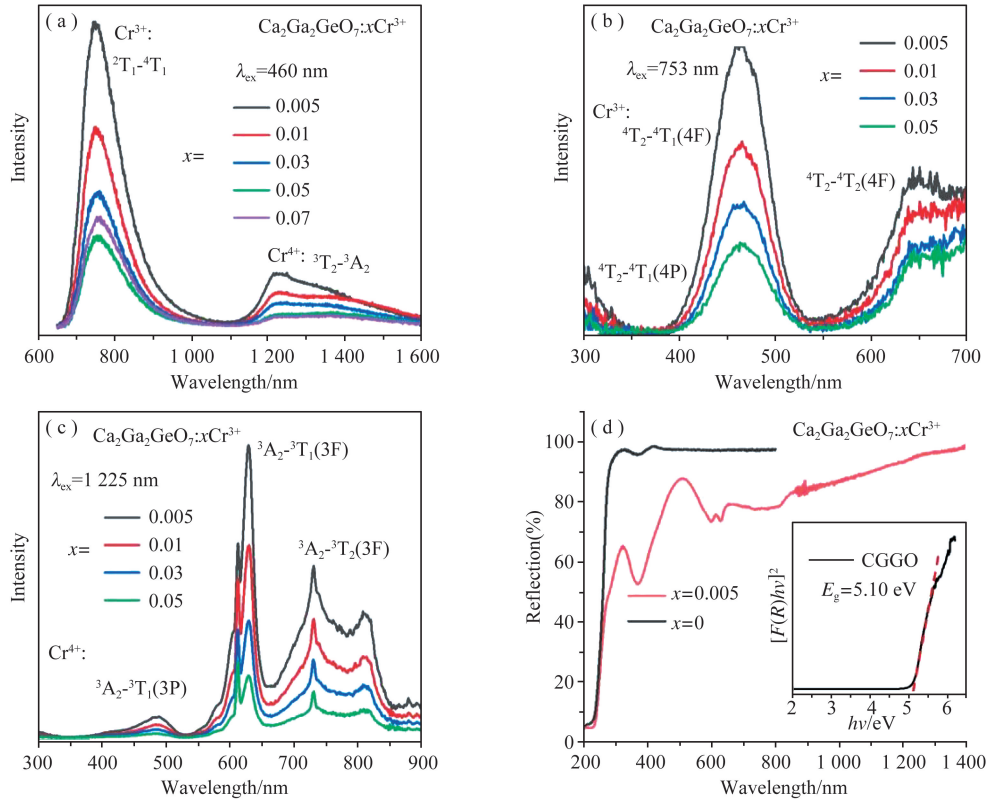


图2 CGGO:*x*Cr样品的(a)发射光谱、(b)753 nm波长监测下的激发光谱、
(c)1 225 nm波长监测下的激发光谱、(d)DRS光谱

Fig. 2 (a) Photoluminescence emission spectra; Excitation spectra monitored with (b) 753 nm wavelength and (c) 1 225 nm wavelength; (d) DRS spectra of CGGO:*x*Cr

图3是分别检测753 nm与1 225 nm发射峰所得到的荧光衰减曲线。所有衰减曲线符合二次指数拟合,公式如^[28, 29]

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

其中 I_t 为 t 时刻的发光强度, I_0 为初始发光强度, A_1 和 A_2 为拟合函数中的常数, τ_1 和 τ_2 代表荧光寿命。

平均荧光寿命可以用(2)式计算

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

计算所得的平均寿命如图 3 所示。可见,随着 Cr 浓度的增加,衰减时间缩短,表明非辐射能量传递概率增加,而且两个发射波长截然不同的衰减时间,表明两个发射带确实来源于两个不同的发光中心。为进一步证实 $\text{Cr}^{3+/4+}$ 的存在,对比了 Cr^{3+} 离子掺杂前后 CGGO 样品的 Raman 光谱。如图 4(a)所示,650~850 cm^{-1} 处的拉曼峰属于层状的 $[\text{Ga}/\text{GeO}_4]$ 结构^[30],100~300 cm^{-1} 拉曼峰则来源于 $[\text{CaO}_8]$ 多面体^[31]。与未掺杂的 CGGO 样品相比,Cr 离子掺杂后,100~300 cm^{-1} 的拉曼峰没有改变,表明 Cr 未占据 CaO_8 位点;而 650~850 cm^{-1} 的拉曼峰明显区别于 CGGO 基质,表明 Cr 占据 Ga/Ge 位点;650~850 cm^{-1} 处拉曼峰的半峰宽(FWHM)变宽是由于掺杂后短程阳离子有序度降低的缘故,表明 $\text{Cr}^{3+/4+}$ 占据 Ga/Ge 位点形成 CrO_4 。因此,如图 4(b)的 Tanabe-Sugano 能级图所示^[17, 19],将峰值位于 753 nm 发射带归属于位于四面体配位 Cr^{3+} 的 ${}^2\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 跃迁,1 225 nm 处的发射带归属于四面体配位 Cr^{4+} 的 ${}^3\text{T}_2 \rightarrow {}^3\text{A}_2$ 跃迁是合理的。

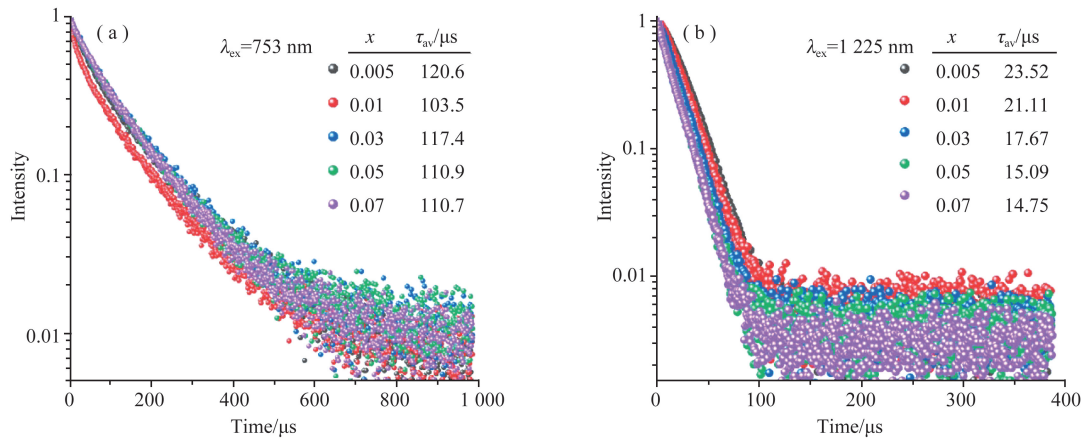


图 3 CGGO:xCr 样品的衰减曲线(a) $\lambda_{em}=753 \text{ nm}$; (b) $\lambda_{em}=1\,225 \text{ nm}$

Fig. 3 Decay curves of CGGO:xCr: (a) $\lambda_{em}=753 \text{ nm}$ and (b) $\lambda_{em}=1\,225 \text{ nm}$

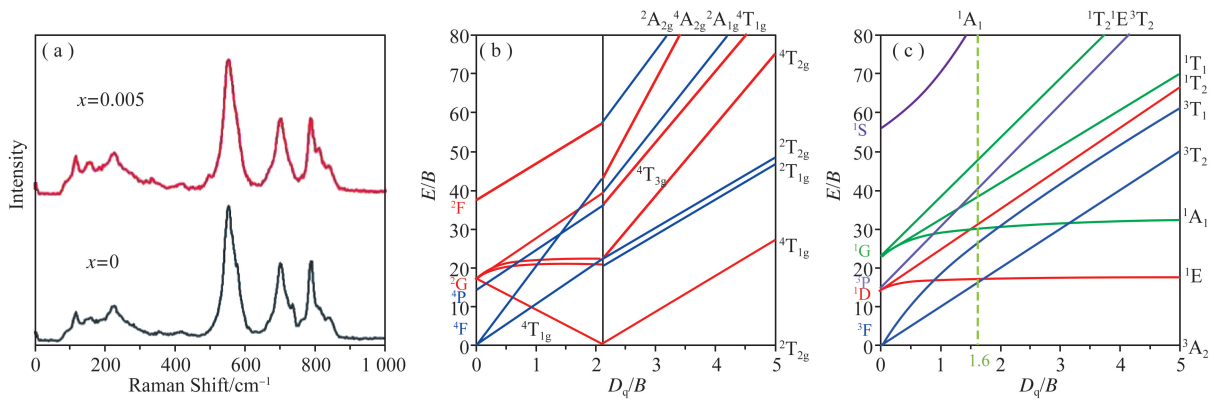


图 4 (a) CGGO:xCr 的 Raman 光谱;四面体场中(b) Cr^{3+} 和(c) Cr^{4+} 的 Tanabe-Sugano 能级图

Fig. 4 (a) Raman spectra of CGGO:xCr; The Tanabe-Sugano energy diagram of (b) Cr^{3+} and (c) Cr^{4+} in tetrahedral crystal field

2.3 发光热稳定性

图 5(a)给出了发光强度最高样品 CGGO:0.005Cr 的温度依赖发光光谱,可以看出,当测试温度从室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 提高至 150 $^{\circ}\text{C}$ 时, Cr^{3+} 与 Cr^{4+} 的发射带强度均随温度的升高而降低。如图 5(b)所示,当加热至 100 $^{\circ}\text{C}$ 时,材料的整体发光强度保持在室温初始强度的 70%,表明材料具有良好的发光热稳定性; Cr^{3+} 与 Cr^{4+} 的光致发光强度分别保持在室温初始强度的 82%与 39%,因此 Cr^{4+} 的热猝灭效应更强,是导致材料整体稳定性下降的主要因素。依据阿伦尼乌斯公式,活化能(ΔE)越高,热猝灭效应越低。如图 3(c)所示,依据阿伦尼

乌斯公式^[32, 33]

$$I_T = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)}, \quad (3)$$

计算所得的 $\Delta E_1(\text{Cr}^{4+})$ 与 $\Delta E_2(\text{Cr}^{3+})$ 分别为 0.10 与 0.24 eV,证实 Cr^{4+} 具有更强的热猝灭性,而 Cr^{3+} 较难发生非辐射跃迁。此外,电子声子耦合(EPC)效应与晶格弛豫相关,EPC 效应越弱,结构刚性越强,热猝灭需要的活化能越高。依据如下公式,可估算 Cr^{3+} 离子在该材料中的 Huang-Rhys 因子^[34, 35]

$$H_{\text{FWHM}} = 2.36 \sqrt{S \hbar \omega} \sqrt{\cot\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right)}, \quad (4)$$

$$H_{\text{FWHM}}^2 = a + \frac{b}{\frac{1}{2kT}}, \quad (5)$$

$$a = 5.57S(\hbar \omega)^2, \quad (6)$$

$$b = 5.57S(\hbar \omega), \quad (7)$$

式中 $\hbar \omega$ 、 S 、 k 分别代表声子能量、Huang-Rhys 因子、玻尔兹曼常数。如图 5(d)所示, Cr^{3+} 离子的 Huang-Rhys 因子 S 为 0.36,说明该材料 Cr^{3+} 离子的 EPC 效应弱,因此热猝灭需要更高的活化能。

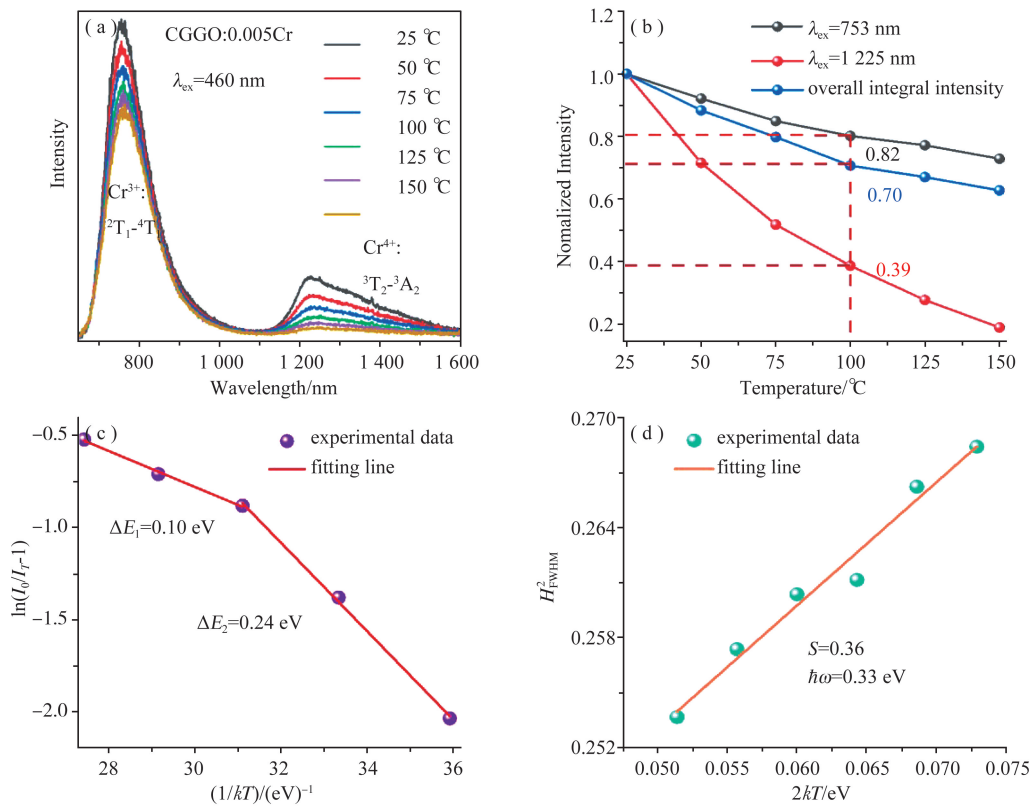


图 5 (a) CGGO:0.005Cr 的温度依赖发射光谱;(b) 不同发射带的积分强度与温度的依赖关系;

(c) $\ln(I_0/I_T - 1)$ 与 $1/kT$ 的关系曲线;(d) H_{FWHM}^2 作为 $2kT$ 函数的拟合结果

Fig. 5 (a) Temperature-dependent emission spectra of CGGO:0.005Cr; (b) The relationship between the integral intensities of different emission peaks and test temperature; (c) The curve of $\ln(I_0/I_T - 1)$ dependence of $1/kT$;

(d) The fitting results of $H_{\text{FWHM}}^2 - 2kT$

3 结论

采用高温固相反应在 1 100 °C 下成功制备了 Cr^{3+} 与 Cr^{4+} 共激活的 CGGO 宽带近红外发光材料。依据

结构分析,结合拉曼光谱、光致发光光谱分析可知, Cr^{3+} 与 Cr^{4+} 占据CGGO晶格中的Ga/Ge四面体位点。在460 nm蓝光激发下,CGGO: $x\text{Cr}$ 的发射光谱包含650~1100 nm与1100~1600 nm两个发射带,同时覆盖NIR I与NIR II波段;由不同波长监测所得的激发光谱、荧光衰减寿命、拉曼光谱、漫反射光谱,证实两个发射带分别来自于四面体配位的 Cr^{3+} 离子 ${}^2\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 跃迁与 Cr^{4+} ${}^3\text{T}_2 \rightarrow {}^3\text{A}_2$ 跃迁。由于 $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{4+}-\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{4+}-\text{Cr}^{4+}$ 间存在的能量传递作用,浓度猝灭效应明显,因此Cr在较低掺杂浓度($x=0.005$)时具有最高的发光强度。温度依赖发光光谱证实该材料整体热稳定性较好,100℃时发光强度可保持初始强度的70%。然而,相比 Cr^{3+} , Cr^{4+} 由于较大的Stokes位移,发生热猝灭的活化能较低,热稳定性差。所制备的CGGO: $x\text{Cr}$ 近红外发光材料可被蓝光有效激发,与蓝光LED芯片相匹配,在蓝光LED转换近红外光源领域具有潜在应用价值。

参 考 文 献

- [1] WANG J, WANG X, ZHANG C, et al. Broadband emitting phosphor $\text{Sr}_6\text{Sc}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ for near-infrared LEDs[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11: 9030-9036.
- [2] LIANG Y, CAO Q, ZHOU Y, et al. Towards control facilities for mimicking plant growth optimum action spectrum: Efficient near-ultraviolet to far-red light-conversion in Cr^{3+} -doped rare-earth aluminate phosphors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140235.
- [3] YANG S, WANG Y, XIANG G, et al. Luminescence properties and phase transformation of broadband NIR emitting $\text{A}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Cr}^{3+}$ ($\text{A}=\text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$) phosphors toward NIR spectroscopy applications[J]. *Journal of Luminescence*, 2023, 253: 119445.
- [4] LU C H, TSAI Y T, TSAI T L, et al. Cr^{3+} -sphere effect on the whitlockite-type NIR phosphor $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$ with high heat dissipation for digital medical applications[J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(5): 2530-2537.
- [5] ZHAO F, SONG Z, LIU Q. Advances in chromium-activated phosphors for near-infrared light sources[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2022, 16(11): 2200380.
- [6] LIU G, XIA Z. Modulation of thermally stable photoluminescence in Cr^{3+} -based near-infrared phosphors[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(22): 5001-5008.
- [7] TU D, XU C N, KAMIMURA S, et al. Ferroelectric $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$: a new multipiezo material with ultrasensitive and sustainable near-infrared piezoluminescence[J]. *Advanced Material*, 2020, 32(25): 1908083.
- [8] WU Z, BAI G, HU Q, et al. Effects of dopant concentration on structural and near-infrared luminescence of Nd^{3+} -doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(17): 171910.
- [9] WEI D, SEO H J, LIU Y, et al. Broadband infrared emission of Pr^{3+} -doped $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5}$ phosphor for optical amplifier applications[J]. *Journal of Luminescence*, 2023, 253: 119488.
- [10] ZHOU Z, HE F, SONG E, et al. Broadband and multimode near-infrared emitter based on Cr^{3+} -activated stannate for multifunctional applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(7): 2202466.
- [11] RAJENDRAN V, FANG M H, HUANG W T, et al. Chromium ion pair luminescence: a strategy in broadband near-infrared light-emitting diode design[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(45): 19058-19066.
- [12] CAI H, CHEN H, ZHOU H, et al. Controlling $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ concentration in single-phase host toward tailored super-broad near-infrared luminescence for multifunctional applications[J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 22: 100555.
- [13] PIOTROWSKI W, DALIPI L, SZUKIEWICZ R, et al. The role of Cr^{3+} and Cr^{4+} in emission brightness enhancement and sensitivity improvement of NIR-emitting $\text{Nd}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ratiometric luminescent thermometers[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(37): 12671-12680.
- [14] HUANG L, LIN L, XIE W, et al. Near-infrared persistent luminescence in a Cr^{3+} -doped perovskite for low-irradiance imaging[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(13): 5579-5588.
- [15] YE Z, WANG Z, WU Q, et al. A single luminescence center ultra-broadband near-infrared $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}^{3+}$ phosphor for biological tissue penetration[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(29): 10092-10101.
- [16] ZHOU H, CAI H, ZHAO J, et al. Crystallographic control for Cr^{4+} activators toward efficient NIR-II luminescence[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(9): 1912-1919.
- [17] YUAN S, MU Z, LOU L, et al. Broadband NIR-II phosphors with Cr^{4+} single activated centers based on special crystal structure for

- nondestructive analysis[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(18): 26884-26893.
- [18] MAO N, LIU S, SONG Z, et al. A broadband near-infrared phosphor Ca₃Y₂Ge₃O₁₂:Cr³⁺ with garnet structure[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 863(15): 158699.
- [19] RAJENDRAN V, FANG M-H, GUZMAN G N D, et al. Super broadband near-infrared phosphors with high radiant flux as future light sources for spectroscopy applications[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(11): 2679-2684.
- [20] ZHU Q, XIAHOU J, GUO Y, et al. Zn₃Ga₂Ge₂O₁₀:Cr³⁺ uniform microspheres: template-free synthesis, tunable bandgap/trap depth, and in vivo rechargeable near-infrared-persistent luminescence[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2019, 2(1): 577-587.
- [21] ZOU Z, CAO C, ZHANG T, et al. Structure, long persistent luminescent properties and mechanism of a novel efficient red emitting Ca₂Ga₂GeO₇:Pr³⁺ phosphor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 680: 397-405.
- [22] ZHOU J, YU X, WANG T, et al. A single-phased white-emitting Ca₂Ga₂GeO₇:Dy³⁺ phosphor with different charge compensation ions [J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(3): 241-246.
- [23] WANG C, WANG X, ZHOU Y, et al. An ultra-broadband near-infrared Cr³⁺-activated gallogermanate Mg₃Ga₂GeO₈ phosphor as light sources for food analysis[J]. *ACS Applied Electronic Material*, 2019, 1: 1046-1053.
- [24] ZOU X, ZHANG H, LI W, et al. Ultra-wide Vis-NIR Mg₂Al₄Si₅O₁₈:Eu²⁺, Cr³⁺ phosphor containing unusual NIR luminescence induced by Cr³⁺ occupying tetrahedral coordination for hyperspectral imaging[J]. *Advanced Optical Material*, 2022, 10: 2200882.
- [25] YE Z, WANG Z, YANG H, et al. A non-rare earth ion doped broadband emission phosphor located in NIR-II for ethanol concentration detection[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(35): 13499-13506.
- [26] WANG X, WANG Z, CUI J, et al. Multifunctional near-infrared (NIR) phosphors with NIR I and NIR II luminescence for biological detection[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, 4(1): 432-442.
- [27] YUAN C, LI R, LIU Y, et al. Efficient and broadband LiGaP₂O₇:Cr³⁺ phosphors for smart near-infrared light-emitting diodes[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2021, 15(11): 2100227.
- [28] LÜ Q, MA X, DONG Y, et al. Blue light-excitable Eu-doped yellow emitting borate KSr₄B₃O₉ phosphor for white light emitting diodes [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(12): 7374-7383.
- [29] HARIYANI S, BRGOCH J. Advancing human-centric LED lighting using Na₂MgPO₄F:Eu²⁺ [J]. *ACS Applied Material Interfaces*, 2021, 13(14): 16669-16676.
- [30] HUANG S, YAN Y, SHANG M, et al. Super broadband near-infrared solid solution phosphors with adjustable peak wavelengths from 1165 to 875 nm for NIR spectroscopy applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(5): 2202291.
- [31] LIU D, LI G, DANG P, et al. Highly efficient Fe³⁺-doped A₂BB'O₆ (A=Sr²⁺, Ca²⁺; B, B'=In³⁺, Sb⁵⁺, Sn⁴⁺) broadband near-infrared-emitting phosphors for spectroscopic analysis[J]. *Light: Science & Applications*, 2022, 11(1): 112.
- [32] YAN Y, SHANG M, HUANG S, et al. Photoluminescence properties of ASi₂O₆:Cr³⁺ (A=Na and Li) phosphors with high efficiency and thermal stability for near-infrared phosphor-converted light-emitting diode light sources[J]. *ACS Applied Material Interfaces*, 2022, 14(6): 8179-8190.
- [33] HASEGAWA T, KIM S W, UEDA T, et al. Unusual, broad red emission of novel Ce³⁺-activated Sr₃Sc₄O₉ phosphors under visible-light excitation[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(36): 9472-9478.
- [34] CHEN B, CHEN R, HUANG B. Strong electron-phonon coupling induced self-trapped excitons in double halide perovskites[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2023. DOI: 10.1002/aesr.202300018.
- [35] ZHANG A, LIU Y, LIU G, et al. Dopant and compositional modulation triggered broadband and tunable near-infrared emission in Cs₂Ag_{1-x}Na_xInCl₆:Cr³⁺ nanocrystals[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(7): 3006-3012.

(责任编辑:蒲锡鹏)