文章编号:1000-7032(2019)12-1449-11

Cr³⁺掺杂的宽带近红外荧光粉及其研究进展

张亮亮,张家骅*,郝振东,吴 昊,潘国徽,武华君,张 霞 (中国科学院长春光学精密机械与物理研究所发光学及应用国家重点实验室,吉林长春 130033)

摘要:具有非损伤、快速检测特点的近红外光谱技术与近红外成像技术在食品成分检测、癌症早期诊断、脑 科学等领域获得了越来越多应用,其面临的技术瓶颈之一就是缺乏一种具有小型化、快速响应特点的宽带近 红外光源。为解决该问题,荧光粉转化的宽带近红外 LED(pc-LED)逐渐在众多技术方案中脱颖而出。本综 述重点总结了宽带近红外 pc-LED 核心材料 Cr³⁺掺杂的宽带近红外荧光粉的研究进展,并详细介绍了宽带近 红外光源的应用背景及光源种类,总结了 Cr³⁺的发光特性。本综述针对 Cr³⁺掺杂的宽带近红外荧光粉需要 解决的重要问题展开讨论,包含了效率提升、发射谱带展宽、电声耦合问题和应用探索四个方面,以帮助读者 了解该研究课题的现状、面临问题及未来发展趋势。

关 键 词:LED;近红外;荧光粉;铬;宽带		
中图分类号: 0482.31; TP391.4; TH691.9	文献标识码:A	DOI : 10.3788/fgxb20194012.1449

Recent Progress on Cr³⁺ Doped Broad Band NIR Phosphors

ZHANG Liang-liang, ZHANG Jia-hua*, HAO Zhen-dong,

WU Hao, PAN Guo-hui, WU Hua-jun, ZHANG Xia

(State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China) * Corresponding Author, E-mail: zhangjh@ ciomp. ac. cn

Abstract: Near infrared spectroscopy and imaging technology had been applied in fields such as food analysis, early diagnosis of cancer, and brain science. However, this technology was still suffered from lacking of broad band near infrared (NIR) light source. To solve the problem, phosphor converted broad band NIR LED (pc-LED) developed into a promising solution. This review summarized recent progress on the decisive material of NIR pc-LED: Cr^{3+} doped broad band NIR phosphors. Applications that demanding broad band NIR source, technology of current broad band NIR source, and luminescence property of Cr^{3+} were introduced. Some important topics for Cr^{3+} doped broad band application, were also discussed. This review will help readers to understand recent progress, problems, and future of Cr^{3+} doped broad band NIR phosphors.

Key words: LED; near infrared light; phosphor; Cr³⁺; broad band

收稿日期: 2019-11-23;修订日期: 2019-11-27

基金项目:国家重点研发计划(2016YFB0400605,2016YFB0701003,2017YFB0403104);国家自然科学基金(11874055,51772286, 11604330)资助项目

Supported by National Key R&D Program of China(2016YFB0400605,2016YFB0701003,2017YFB0403104); National Natural Science Foundation of China(11874055,51772286,11604330)

1引言

近年来,科研工作者提出了将近红外光谱技 术集成到手机等便携设备中的设想,以实现对食 品营养成分及人体状态的随时检测^[1-3]。该技术 具有快速、非损伤检测的特点,对于解决食品安全 问题、健康饮食问题、癌症早期诊断等均具有重要 作用^[4-6]。该技术的基本原理为使用宽带近红外 光照射被测物,被测物中含有的物质会吸收特定 光波段,引起散射光谱的变化,进而根据散射光谱 形状和强度的改变计算特定物质的种类和含量。 而缺乏高效、小型化的宽带近红外光源是实现该 技术的瓶颈之一。

LED 光源是近几十年发展起来的高效光源, 具有节能环保、小型化、固态化、长寿命的特点^[7-8]。而近红外 LED 芯片的发光为窄带发射, 无法满足光谱测量的需求。因此,如何实现具有 宽带近红外发射特性的 LED 光源是一个技术难 点,在众多技术方案中,通过荧光粉转换的 LED 光源(pc-LED)展示出最佳应用前景^[9]。其方法 是在公认的最高效的蓝光 LED 芯片上涂覆宽带 近红外荧光粉,通过蓝光激发近红外荧光粉实现 宽带近红外发射。其优势在于结构成熟、价格便 宜、谱带宽、效率高,欧司朗公司在 2016 年公布的 业内首个商用宽带近红外 LED 即基于该技术 方案。

综上所述,适合蓝光激发的宽带近红外荧光 粉是一种关键材料。事实上,具有宽带近红外发 射的材料很多,然而专用于蓝光 LED 芯片封装的 宽带近红外荧光粉的研究还刚刚起步。日本的 Fuchi 课题组从 2008 年开始,系统性地报道了 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Tm^{3+} 掺杂的 Bi_2O_3 -Sb₂O₃-B₂O₃ 近红外玻璃荧光粉^[10-13],并实现了最高 1 mW@815 mA输出的宽带近红外 pc-LED,能够 测量 0.01 × 10⁻⁶的农药残留。然而该荧光粉的 量子效率仅为 0.02% ~ 2%,这是由于 Fuchi 采用 的发光中心为三价稀土离子,其源于 f-f 电子组态 内部的电子跃迁是宇称禁戒的,吸收能力弱,因此 稀土掺杂的宽带近红外荧光粉存在量子效率较低 的问题。

过渡金属 Cr³⁺掺杂的宽带近红外荧光粉则 在效率上逐步展示出优势, Shao 等利用 Cr³⁺掺杂 的 ScBO₃ 实现了 26 mW@ 120 mA 的宽带近红外 pc-LED,并进一步通过 Cr^{3+}/Yb^{3+} 共掺的 YAl_{3} -(BO₃)₃ 荧光粉实现了 26 mW@ 100 mA 的宽带近 红外 pc-LED^[14-15]。刘如熹课题组通过 Cr^{3+} 掺杂 的 La₃Ga₅GeO₁₄实现了 18.2 mW@ 100 mA 的宽带 近红外 pc-LED^[16]。本课题组也一直致力于该方 面的研究,报道了 Cr^{3+} 掺杂的 $Ca_2LuZr_2Al_3O_{12}$ 宽 带近红外荧光粉,其内量子效率达到了 69.1%, 实现了 46.09 mW@ 100 mA ,54.29 mW@ 130 mA 的宽带近红外 pc-LED^[17-18]。从目前研究来看, Cr³⁺掺杂的宽带近红外荧光粉具有最高的量子效 率和最佳的器件封装性能。

Cr³⁺掺杂的宽带近红外荧光粉快速发展,在 效率方面较稀土方案展示出优势,成为目前研究 的主流方案,本综述旨在介绍近年来专用于蓝光 LED 芯片封装的 Cr³⁺掺杂宽带近红外荧光粉的 研究进展。本综述一方面介绍了宽带近红外光源 的应用背景、宽带近红外光源的种类及 Cr³⁺的发 光特性方面的基础知识;另一方面针对 Cr³⁺掺杂 的宽带近红外荧光粉需要解决的重要问题展开讨 论,并介绍当前研究进展,以帮助理解该研究课题 的意义及未来的发展趋势。

2 应用背景

2.1 近红外光谱技术

近红外光谱技术利用有机分子的 C/O/N/ S—H 键的振动频率处于近红外区、且同一基团的 振动随化学环境改变而变化的特性,通过测量化 学键在近红外区的吸收峰位置和强度,来获得被 测物质的种类和含量^[19-20]。近红外检测的基本 原理是 Beer-Lambert 定律,该定律描述了光穿透 物体的光强变化规律:

$$I = I_0 e^{\alpha L c}, \qquad (1)$$

 I_0 和 I分别是初始光强和吸收后剩余的光强度, α 是吸收系数, L为光经过的路程, c为样品的浓度。 由此可以推导出吸光度 $A = \alpha \times L \times c = \ln(I/I_0)$, 即吸光度同浓度成正比,可以通过测量吸收光的 强度判定被测物的浓度。

1964 年, Norris 首次利用近红外光谱技术检测了谷物中的水分含量^[21],打开了近红外光谱技术检测食品的大门。此后,近红外光谱技术实现 了对水果、肉类、谷物、药品、饲料等农作物或食品 中的营养成分、农药残留、添加剂等成分的测量, 经过几十年的发展,近红外光谱技术已经构建了 由基本原理、设备和化学计量学支撑的完整体系, 也是目前最常用的检测手段之一^[22]。该技术主 要是大型的台式设备,只能在实验室或者检测中 心等专业机构使用,如果能将其集成到手机等便 携设备中,将使普通人拥有随时检测食品营养和 添加剂的能力,对于解决食品安全问题、健康饮食 问题等意义重大。

近红外光谱技术在医学中的应用最早追溯到 1977 年 Jöbsis 利用近红外光谱检测成年人在呼吸 过度时的皮质氧化^[23],在此基础上逐步发展为功 能性近红外光谱技术(fNIRs)。该技术在大脑检 测领域获得广泛应用,因为大脑内的动脉血管体 积占据了整个人体的 30%,且脑活动会导致 O₂ 消耗的快速变化。fNIRs 主要利用 650~1000 nm 的近红外光测量大脑中含氧血红蛋白和去氧血红 蛋白含量变化,进而估算大脑神经活动情况^[24]。 fNIRs 具有非损伤性、低花费、便携、安全的优势, 被测人员可以在测试时进行正常的工作、学习活 动,是脑科学研究的重要工具。

上述应用都需要一种宽带的近红外光源,且 应满足如下要求:(1)光源谱带要足够宽,谱带越 宽,能够检测的物质种类越多;(2)光源稳定性 高,光谱的功率分布不能随时间发生巨大变化; (3)一些便携设备需要小型化、集成式光源;(4) 一些快速测量应用需要光源响应快。

2.2 近红外成像技术

光学成像具有体外检测、非侵害性(无创)、 便携性好和成本低的优势,目前主要有两种方法, 一种是光学弱相干层析成像技术(OCT)^[25],另一 种是扩散光学层析成像(DOT)^[26]。OCT 成像的 纵向分辨率为 $\frac{2\ln 2}{\pi} \frac{\lambda^2}{\Delta \lambda}$,其中 λ 为中心波长, $\Delta \lambda$ 为 光源半高宽,半高宽越宽分辨率越高。DOT利用 600~900 nm 波段近红外光照射人体组织,通过 多点近红外照明下扩散光的时间、空间和光谱分 布测量信息反演组织内部光学参数的三维分布。 DOT 通常与 fNIRs 联合使用,实现三维图像与生 理状态的关联,目前 DOT 已经在多个领域实现应 用^[27]。一个是光学乳腺成像,用于乳腺癌的早期 诊断。利用癌变组织对近红外光吸收更强且血氧 饱和浓度低的特点,两者结合可以实现乳腺癌的 早期诊断,目前美国国立卫生研究院对该研究进 行了连续高强度的资助,欧盟组建了 Optimamm 光学乳房成像术研究联盟,美国 Imaging Diagnostic System 公司、飞利浦公司已经发布相应产品。 另一个是脑科学领域,包括神经发育、感知和认 知、运动控制、精神疾病、神经病学七大方面的大 脑疾病,尤其适合于婴幼儿和老年人等其他设备 不适用的特殊群体。目前日本岛津、美国 fNIR 已 经推出相应产品,并获得美国食品及药物管理局 (FDA)的认证。

综上所述,近红外波段是检测和成像的重要 波段,其波长处于生物窗口波段,在生物体内具有 穿透深度大的特点,研究表明近红外光在生物体 内的光损耗以散射为主,散射系数为0.5~10 mm⁻¹,吸收系数则仅有0.005~0.02 mm⁻¹。另 外,某些特殊物质在近红外波段存在特征吸收 峰,例如人体内的去氧血红蛋白吸收峰位于~ 760 nm,含氧血红蛋白吸收峰位于~900 nm^[28], 农作物内水的吸收位于~970 nm,糖类吸收峰 位于720~920 nm 等。在此类应用中均需要使 用宽带的近红外光源,因此具有宽谱带发射、高 稳定性、小型化、快速响应的理想光源是目前急 需的。

3 宽带近红外光源

3.1 卤钨灯

卤钨灯的发光来源于钨丝在高温下的热辐射 发光,其发光符合黑体辐射公式。然而,在钨丝发 光的高温下,钨元素会挥发并沉积在灯泡壁上,导 致玻璃壳发黑,影响寿命。为解决该问题,向灯内 充入少量卤化物,在250℃时,卤化物与玻璃壳上 的钨反应生成气态的卤化钨,并在灯丝处的2500 ℃高温分解为金属钨而回到灯丝,由此极大提高 了钨丝灯的寿命和亮度,使其成为一种光谱检测 的常用光源。其优势在于非常宽的光谱范围,可 以覆盖紫外到可见到近红外,最长甚至可以达到 5 µm,如图1所示。然而,其缺陷也很明显,由于 需要在250℃时,卤化物才与玻璃壳上的钨反应, 卤钨灯的壁壳温度必须在250℃以上,不适宜直 接接触人体或者农产品。并且壁壳达到250℃的 热平衡需要一定时间,因此卤钨灯需要预热几分 钟才能实现光谱的稳定,具有响应慢的特点。此 外,卤钨灯的热辐射发光方式效率低功耗高、封装 体积大、寿命短等缺陷也限制了其在小型化和便 携式设备上的应用^[29]。





3.2 近红外 LED 阵列

为克服卤钨灯的不足,研究人员期望将 LED 光源应用在光谱检测上。LED 光源具有体积小、 响应快、效率高和寿命长的优势,完美克服了卤钨 灯的缺陷,然而 LED 有一个致命的缺点:发射谱 带窄(<50 nm),如图 2 所示。为解决该问题,研 究人员将不同波长的窄带近红外 LED 芯片集成 为一个阵列,通过多光谱的交叠实现宽带近红外 发射,例如 Lukovic 等^[30]报道了多芯片集成调整 光谱形状的优化算法。该技术路线虽可实现宽带 近红外发射,却带来了新问题:(1)不同近红外 LED 芯片工作电流不一致,需要配置不同电源模 块,导致光源体积大、成本高;(2)不同芯片随时 间的发光衰减不同,光谱形状随时间变化。



- 图 2 650~1100 nm 不同波长近红外 LED 芯片的光谱功 率分布^[30]
- Fig. 2 Spectral power distribution of NIR LED chips in $650 1\ 100\ nm\ ^{[30]}$

3.3 有机发光二极管(OLED)

有机发光二极管为电致发光器件,发光层为 具有电致发光特性的有机薄膜材料,目前 OLED 已经广泛应用于电视、手机、电脑等设备的显示 器。为解决宽带近红外光源面临的问题,研究人员正在尝试开发具有宽带近红外发射的 OLED, 其成败的关键在于研发具有宽带近红外发射的高效有机磷光体。例如,Ly 等报道了内量子效率 81%、外量子效率 24% 的 Pt(Ⅱ)化合物^[31];Reid 等报道了双金属四环的 Yb³⁺/K⁺配合物,并实现 发光功率 390 μW/cm² 的 OLED 器件^[32];Yamanaka 等改进了近红外 OLED 的稳定性,经 1 000 h 的持续工作后,稳定性仅下降 2%^[33]。然而,目 前宽带近红外 OLED 的功率普遍低于 1 mW,且寿 命短、成本高的问题在短期内无法得到解决。

3.4 荧光粉转化的 LED (pc-LED)

pc-LED 由日常照明使用的白光 LED 发展而 来。蓝光 LED 具有效率高的优势,在蓝光 LED 芯片上涂覆 YAG: Ce3+黄色荧光粉,通过荧光粉 的黄光和芯片剩余的蓝光可以实现白光,该结构 是照明光源广泛采用的技术方案,具有效率高、寿 命长、体积小、成本低的优势^[34-36]。如果将白光 LED 中使用的黄色荧光粉替换为可被蓝光激发 的宽带近红外荧光粉,即可实现宽带近红外发射 的 pc-LED。其生产设备与技术同白光 LED 完全 一致,有利于降低研发和生产成本,且技术推广更 容易。2016年底,欧司朗公司基于近红外 pc-LED 技术推出了世界上首个商用的宽带近红外 LED 光源。该近红外 pc-LED 以蓝光芯片为基 础,结合专门研发的宽带近红外荧光粉,可以实现 650~1 050 nm 的发射。飞利浦公司也在通过 In-SPECT2020 工程开发该型光源, 期望将其应用于 生物体的实时监测中^[9]。综合来看,宽带近红外 pc-LED 逐渐获得业界认可,未来将成为主流的宽 带近红外光源解决方案。目前,宽带近红外 pc-LED 尚处于初级阶段,其转化效率低、输出功率 小、发射谱带不宽,尚不能满足所有应用需求,而 解决上述问题的关键在于研制新型高效宽带近红 外荧光粉。

4 Cr³⁺发光特性

 Cr^{3+} 离子为过渡族元素,电子构型为 [Ar]3d³, 其发光来源于 3d 轨道内部的跃迁。在八面体的 O_h 对称性下,5 个 3d 能级首先劈裂为二重简并的 e_g 能级和三重简并的 t_{2g} 能级。在晶体场作用下, 能级将进一步劈裂,Tanabe-Sugano 能级图很好地 描述了 Cr^{3+} 能级随晶体场强度变化的情况,如图 3 所示。Cr³⁺离子发光的一个关键节点是 Tanabe-Sugano 能级图中⁴T₂能级与²E。能级的交叉 点,由于⁴T_{2g}能级与²E_g能级发光性质完全不同, 导致 Cr³⁺ 发光产生巨大差异^[37]。²E_。能级向基 态⁴A₂的跃迁是自旋禁戒的,发射为锐线谱(R 线),并且²E_a能级受晶体场影响很小,发射峰值 一般在685~695 nm 的红光范围内波动。⁴T₂能 级向基态的跃迁是自旋允许的,发射为宽带谱,且 能级位置对晶体场非常敏感,发射峰值可以覆盖 700~1 000 nm 的近红外区域。因此确定⁴T_{2g}能 级与²E_a能级的相对位置是一项重要工作,衡量 晶体场强度常用的参数为 10Dq/B,当 10Dq/B 远 高于交叉点时,²E_a能级为最低能级,发射为²E_a 能级的窄带红光。当 10Dq/B 远低于交叉点 时,⁴T_{2e}能级为最低能级,发射为⁴T_{2e}能级的宽带 近红外光。10Dq/B的估算公式如下所示^[38]:

$$10Dq = E_{a}({}^{4}T_{2g}),$$

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

 $Dq \cdot x = E_{a}({}^{4}T_{1g}) - E_{a}({}^{4}T_{2g}), \qquad (2)$

 $E_a({}^{4}T_{1g})$ 和 $E_a({}^{4}T_{2g})$ 分别为吸收光谱中 ${}^{4}T_{1g}$ 能级 和 ${}^{4}T_{2g}$ 能级的峰值位置。根据该公式还可以进一步 估算共价性的影响,共价性参数 $\beta = B/B_0, B$ 为 Racah 电子排斥参数, B_0 为自由 Cr ${}^{3+}$ 的 Racah 因 子,为固定值 918 cm ${}^{-1}$ 。 β 值越小,共价性越 高 ${}^{[39]}$ 。需要指出的是,公式(2)仅为估算方法,其 假设 ${}^{4}T_{2g}$ 能级的位置完全由晶体场大小决定(即所 谓的一阶近似),但是当其他效应(例如 Jahn-Teller 效应等)对能级位置影响显著时,公式(2)是不适 用的,并且大量计算结果已经表明,完全根据晶体 场理论的计算无法得到准确能级位置 ${}^{[4041]}$ 。





Fig. 3 Tanabe-Sugano energy level of ${\rm Cr}^{3\, +}$ in octahedral field

5 宽带近红外荧光粉的研究进展

5.1 效率增强的研究

Grinberg 等在研究 Cr³⁺发光效率提升的问题 时,指出一个令人沮丧的现象:为实现宽带发射必 须减弱晶体场,发光效率却经常随晶体场的减弱 而减弱^[42]。该现象的机理是极其复杂的,一方 面,根据黄昆的多声子跃迁理论,非辐射跃迁几率 W与发光能级间的能隙 Δ 存在关系: $W \propto e^{-\alpha \Delta}$ 。 因此,晶体场越弱,Δ越小,非辐射跃迁越强,该现 象被称为"能隙律"且无法避免^[43]。另一方面. 在晶体场调控过程中,外来离子的引入会导致局 部晶格扭曲,而扭曲的大小在不同格位是不一致 的,从而出现宏观上的扭曲分布现象,最终导致非 均匀展宽和发光效率的下降^[4445]。晶格扭曲也 具备有利的效果,其可以引入奇对称场,从而打破 Cr³⁺跃迁禁戒,增加吸收,进而提高发光效率。例 如,在LiSrAlF₆:Cr³⁺和LiCaAlF₆:Cr³⁺的发光对比 中发现,LiSrAlF₆:Cr³⁺的吸收截面是LiCaAlF₆: Cr³⁺的2倍,这就是由于LiSrAlF₆具有更大的八 面体晶格扭曲,引入了有效奇对称场^[46]。

因此,探索具有⁴T,→⁴A,宽带发射并能够同 时抑制非辐射过程的材料体系具有重要意义。在 宽带近红外荧光粉的效率提升方面,本课题组 开展了一些早期研究工作。石榴石体系材料 Ca₃Hf₂Al₂SiO₁₂: Cr³⁺发射峰值位于 855 nm 的宽 带近红外光,然而其发光效率非常低。我们采用 Lu3+-Al3+取代 Ca2+-Si4+的离子替代组合,发现随着 取代量的增加,发光最高可以增强81.5倍,如图4所 示。最终实现的 Ca,Lu(Zr,Hf),Al,O₁,:Cr³⁺宽带近 红外荧光粉内量子效率可以达到69%~77%^[17-18], 成为量子效率最高的宽带近红外荧光粉之一。该 取代过程有两方面的特点,一是非平衡格位取代, 二是最近邻格位取代。非平衡取代可以减少晶格 中的+4价格位,从而抑制 Cr4+的形成。最近邻 格位取代指的是调控正八面体最近邻的十二面体 和四面体格位,从而抑制其他格位的低效发光中 心。Xu 等在 LiInSi₂O₆ 中发现了高效的 Cr³⁺发 射,其峰值位于840 nm,半高宽143 nm,内量子效 率75%^[47],高效的近红外发射主要归因于其八 面体格位具有很高的强健性。该荧光粉的缺陷也 是显而易见的:其含有的 In 元素稀有而昂贵。Yu 等通过在 Na₃AlF₆ 材料中实现 60% 浓度的 Cr³⁺ 掺杂,实现效率 75% 的宽带近红外发射^[48],峰值 位于 720 nm,半高宽 95 nm,然而其激发位置位于 420 nm,与最高效的蓝光 LED 芯片的波长(445 ~ 470 nm)不匹配。



图 4 最近邻格位非平衡取代示意图(a)及其实现的发光 增强(b)

Fig. 4 Nonequilibrium substitution on the nearest neighbor site(a) and intensity enhancement(b)

另一个实现发光增强的办法是引入具有强吸收 的稀土离子如 Ce³⁺,通过能量传递过程将能量传递 给 Cr³⁺,从而增加吸收。例如在 Ca,LuZr,Al₃O₁; Cr3+中,我们通过共掺杂 Ce3+,将吸收强度从 Cr³⁺的~40%提高至 Ce³⁺的~70%,并且 Ce³⁺→ Cr³⁺能量传递的效率达到75.43%^[17]。然而, Ce³⁺的掺杂也引入新的猝灭中心,并且 Ce³⁺在 Ca₂LuZr₂Al₃O₁₂中的内量子效率较低(46.1%), 再加上 Ce³⁺的激发位置在 420 nm, 不能与最高效 的蓝光芯片匹配,最终导致器件效率低于单掺杂 样品。Yao 等通过在 Ca₃Sc₂Si₃O₁,: Cr³⁺宽带近红 外荧光粉中共掺杂 Ce³⁺,通过 Ce³⁺→Cr³⁺能量传 递过程有效增大近红外发光强度^[49]。Gao 等在 La₃Ga₅GeO₁₄: Cr³⁺中通过共掺杂 Pr³⁺将近红外的 发光强度提升3倍,Pr³⁺→Cr³⁺能量传递效率可 达42%,且有效增大了荧光粉的吸收强度^[50]。

综合来看,石榴石体系的 Ca₂Lu(Zr, Hf)₂Al₃O₁₂: Cr³⁺宽带近红外荧光粉因具有易合成、低成本、高 效率的优点而展示出更大的应用潜力,而具有更 高效率的宽带近红外荧光粉则有待进一步开发。

5.2 谱带展宽的研究

在近红外光谱技术中,不同物质具有不同的 特征吸收峰,光源的发射谱带越宽,则能够探测的 物质种类越多,因此宽带近红外荧光粉的谱带展 宽是一个重要研究课题。目前的研究主要集中在 两个方面:一是 Cr³⁺占据多个格位,通过多发光 中心谱带交叠实现谱带展宽;二是向具有近红外 发射的三价稀土离子能量传递。

在多发光中心方面, Rajendran 等报道了 La₃Ga₅GeO₁₄: Cr³⁺的超宽带发光现象^[16],并且确 认 Cr³⁺存在两个发光中心, Cr(I) 中心来源于八 面体 Ga 格位的⁴T₂→⁴A₂ 跃迁, Cr(II) 中心则来 源于四面体 Ga 格位,两个中心发光谱带的重叠 使其发射半高宽达到了 330 nm。Zeng 等报道了 La₂MgZrO₆: Cr³⁺宽带近红外荧光粉^[51],发现 Cr³⁺ 分别占据 Mg²⁺和 Zr⁴⁺两个发光中心,并通过发射 谱带的重叠实现了半高宽 210 nm 的宽带发射。 Dai 等在 Mg₃Ga₂GeO₈: Cr³⁺中发现了 3 个发光中 心^[52],并将其归结于 Cr³⁺分别占据 Mg2/Ga2、 Mg3/Ga3、Mg1/Ga1 三个八面体格位,并实现了 发射半高宽 244 nm 的宽带近红外发射。根据经 典的晶体场理论,Cr³⁺的发光来源于八面体格位, 而越来越多的研究却指向 Cr³⁺可以在非八面体 格位中实现发光。例如 Rajendran 报道了 Cr³⁺在 La₃Ga₅GeO₁₄的 Ga 四面体格位发光^[16]; Lin 等在 Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂石榴石中发现3个发光中心并归结 为Cr³⁺分别占据十二面体、八面体和四面体格 位^[53];本课题组在 Ca₂Lu(Zr, Hf)₂Al₃O₁₂石榴石 中也观察到两个发光中心[17]。这些非八面体发 光中心的解释在理论上是否合理还有待进一步研 究,然而通过多发光中心来拓宽发光谱带的方法 是毋庸置疑的。

另一种展宽发射谱带的方法是通过 Cr^{3+} 将 能量传递给 Yb^{3+} 、 Nd^{3+} 等具有近红外发射的三价 离子, Cr^{3+} 的光谱与稀土光谱交叠实现谱带展宽。 在本课题组近期的工作中,成功制备了具有石榴 石结构的 Cr^{3+} , Yb^{3+} 共掺杂的 $Ca_2LuZr_2Al_3O_{12}$ 宽 带近红外荧光粉,通过 $Cr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ 的能量传递, 将该荧光粉的半高宽由原来的 150 nm 扩展到了 320 nm,如图 5 所示。同时,由于 Yb³⁺ 具有更高 的发射效率,该荧光粉的内量子效率由原来的 69.1%提升到了 77.2%,并且温度猝灭也得到了 有效的抑制。此外,Shao 等在 YAl₃(BO₃)₄: Cr³⁺ 中实现了 Yb³⁺ 离子共掺杂,可以观察到 Cr³⁺ → Yb³⁺ 能量传递^[15],并在发射光谱中明显观察到 Yb³⁺ 发射峰。Yao 等在 Ca₃Sc₂Si₃O₁₂: Cr³⁺ 中实现 Yb³⁺ 太射峰。Yao 等在 Ca₃Sc₂Si₃O₁₂: Cr³⁺ 中实现 Yb³⁺ 太射峰。Yao 等在 Ca₃Sc₂Si₃O₁₂: Cr³⁺ 中实现 Yb³⁺ 太射峰。Yao 等在 Cr³⁺ →Yb³⁺ 和 Cr³⁺ → Nd³⁺ 能量传递过程,并在 Cr³⁺ 发射谱带上观察到 叠加的 Nd³⁺ 和 Yb³⁺ 发射峰,明显展宽了发射 谱带^[49]。



图 5 Ca₂LuZr₂Al₃O₁₂中通过 Cr³⁺→Yb³⁺能量传递实现谱 带展宽

Fig. 5 $Cr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ energy transfer in $Ca_2LuZr_2Al_3O_{12}$

5.3 电子-声子耦合强度问题

由于蓝光 LED 芯片的温度可以达到 450 K, 荧光粉的温度特性成为重要指标。Cr³⁺ 3d 电子 处于最外层,对环境非常敏感,因此具有强的电 子-声子耦合作用,在光谱中体现为大的 Stokes 位 移。该现象可以用位形坐标解释,如图 6 所示,用 电子和原子振动的势能曲线表示体系总能量,为 抛物线形状,由于振动的能量是量子化的,所以抛 物线是准连续的。当电子从基态跃迁到激发态 后,电子云的分布将发生改变,进而导致周围晶格 原子的平衡位置发生变化产生晶格畸变,这种依 赖于电子状态的晶格畸变称为晶格弛豫。在位形 坐标上表现为抛物线出现水平位移,从位形坐标 中可以看到,晶格弛豫越大,热激活的激活能越 小。因此,对电子-声子耦合调控的机理研究将有 利于获得高热稳定性的荧光粉。

Vink 等研究了 Cr³⁺ 在石榴石体系中的电子-声子耦合规律,发现电声耦合依赖于晶格的共价 性,共价性越高电声耦合越强^[54]。Malysa 等研究 了 Cr^{3+} 在 $Sr_8MgLa(PO_4)_7$ 中的温度特性,发现随 温度升高发射谱带展宽且红移 420 cm⁻¹(77 ~ 400 K),计算表明黄昆因子 *S* = 8, Stokes 位移为 2 487 cm⁻¹,这意味着非常强的电声耦合作用,猝 灭温度大概 400 K^[55]。Malysa 等继续研究了 Cr^{3+} 在 $X_3Sc_2Ga_3O_{12}(X = Lu, Y, La, Gd)$ 中的温度 特性,发现 Stokes 位移为 2 400 cm⁻¹,猝灭温度 ~ 700 K,对晶格共价性的研究指出电子云扩大效应 是主要的影响因素^[56]。Malysa 等^[39]还报道了 Cr^{3+} 在 $CaSc_2O_4$ 中的 Stokes 位移为 3 042 cm⁻¹,发 现 77 K 时已经发生温度猝灭,且室温时的发光强 度已经很低,更强的电声耦合作用导致了更低的 猝灭温度。



Fig. 6 Configuration coordinate diagram

5.4 应用探索

将宽带近红外荧光粉封装为 pc-LED 的技术 同白光 LED 一致,首先将荧光粉同硅胶混合,然 后涂覆在蓝光芯片上,固化后即可获得宽带近红 外 LED。将其点亮时,肉眼将只观察到芯片发出 的蓝光,近红外光只能通过近红外摄像头来观察, 根据欧司朗公司的描述,透射的蓝光正好用作瞄 准目标的参考光。

本课题组在人体检测方面的应用做了一些早 期工作^[18]。使用 Ca₂Lu(Zr, Hf)₂Al₃O₁₂: Cr³⁺宽 带近红外荧光粉封装的宽带近红外 pc-LED 在 100 mA 电流下可以实现~46 mW 近红外光输出, 我们使用该 pc-LED 进行了一些初步实验,如图 7 所示。将光源点亮后在其对面放置光纤光谱仪, 当在光源和光谱仪中间放置物品时,即可通过观察 光谱的变化进行测量,如图 7(a)所示。该 pc-LED 光源发出的近红外光足以穿透上臂(~8 cm),如 此大的穿透深度完全满足人体检测的需求。通过 光谱变化的研究,我们发现了人体内含氧血红蛋 白(~890 nm)、去氧血红蛋白(~760 nm)、细胞 色素氧化酶(820~840 nm)和水(~970 nm)的 吸收峰,并进一步通过测量配制的牛血红蛋白溶 液,发现光谱吸收强度同血红蛋白溶液浓度成正 比,展示了该型光源在人体特定成分检测中的应 用前景。

在农产品的营养成分检测方面, Wang 等做了 一些早期工作^[57]。Wang 等将 Mg₃Ga₂GeO₈: Cr³⁺ 荧光粉封装成宽带近红外 pc-LED,并使用该光源 测量了菠萝和香蕉中的水分和糖类含量。在吸收 光谱中可以明显观察到水(970~980 nm)和可溶 性糖类(750,920 nm)的吸收峰,采用加热的方式 缓慢去除菠萝和香蕉中的水分,通过吸收光谱观 察到水含量逐渐减少、糖浓度逐渐增加的过程,该 实验证明了宽带近红外光源在农产品检测中的 应用。



- 图 7 宽带近红外 LED 的照明效果。(a)实验原理示意图;(b)宽带近红外 LED 照明效果照片;(c)宽带近红外 LED 发出的光穿过人体不同部位后收集到的光谱;(d)宽带近红外 LED 发射的光穿透手掌和手指的效果照片。
- Fig. 7 Lighting effects of the NIR pc-LED. (a) Schematic diagram of experimental set-up. The NIR pc-LED works at 100 mA.(b) Photos showing the NIR pc-LED brightening the environment. (c) Spectra of NIR light collected by fiber optics optical meter (Ocean, QE pro) that passed through different body part. (d) Photos taken by NIR camera to show the NIR light transilluminating large sections of finger and palm.

6 结 论

随着 Cr³⁺掺杂的宽带近红外荧光粉的快速 发展,宽带近红外 pc-LED 的输出功率和光电效 率也获得了快速提升,其在医学和食品检测中 的应用也得到初步验证。然而,Cr³⁺掺杂的宽带 近红外荧光粉依然处于起步阶段,相关的材料 化学与发光物理研究非常少。Cr³⁺掺杂的宽带 近红外荧光粉的效率依然有待提高,目前实现 的最高内量子效率在75% 左右,同白光 LED 使 用的可见光荧光粉内量子效率大于90% 相比还 有很大差距。Cr³⁺掺杂的宽带近红外荧光粉的 发射谱带主要覆盖 700~1 200 nm 范围,该范围 可以与廉价的 Si-PIN 探测范围匹配,但是与 In-GaAs 的探测范围(900~1 700 nm)相比,还有很 大扩展空间。如何在兼顾效率的基础上实现更 宽的发射谱带,有待继续研究。此外,Cr³⁺强的 电子-声子耦合作用导致了强的非辐射跃迁过 程,即使在同一晶体结构中,稍微改变替换原子 种类即可导致电子-声子耦合作用的极大变化, 其调控的机理也尚不明确。因此,只有继续开 展 Cr³⁺掺杂的宽带近红外荧光粉的研究才有望 解决上述问题,为近红外检测和成像技术提供 一种理想光源。

参考文献:

- [1] EGGEBRECHT A T, FERRADAL S L, ROBICHAUX-VIEHOEVER A, et al. Mapping distributed brain function and networks with diffuse optical tomography [J]. Nat. Photon., 2014,8(6):448-454.
- [2] ZENG B B, HUANG Z Q, SINGH A, et al. . Hybrid graphene metasurfaces for high-speed mid-infrared light modulation and single-pixel imaging [J]. Light Sci. Appl., 2018,7(1):51.
- [3] XIAO Y Z, CHARIPAR N A, SALMAN J, et al. Nanosecond mid-infrared pulse generation via modulated thermal emissivity [J]. Light Sci. Appl., 2019,8(1):51.
- [4] HOVING-BOLINK A H, VEDDER H W, MERKS J W M, et al. Perspective of NIRS measurements early post mortem for prediction of pork quality [J]. Meat Sci., 2005,69(3):417-423.
- [5] VENTURA M, DE JAGER A, DE PUTTER H, et al. Non-destructive determination of soluble solids in apple fruit by near infrared spectroscopy (NIRS) [J]. Postharvest Biol. Technol., 1998, 14(1):21-27.
- [6] QIAO J W,ZHOU G J,ZHOU Y Y, et al. Divalent europium-doped near-infrared-emitting phosphor for light-emitting diodes [J]. Nat. Commun., 2019,10(1):5267-1-7.
- [7] ZHAO M, LIAO H X, MOLOKEEV M, et al. Emerging ultra-narrow-band cyan-emitting phosphor for white LEDs with enhanced color rendition [J]. Light Sci. Appl., 2019,8(1):38-1-9.
- [8] PULLI T, DÖNSBERG T, POIKONEN T, et al. Advantages of white LED lamps and new detector technology in photometry [J]. Light Sci. Appl., 2015,4:e332-1-21.
- [9] RAJENDRAN V, CHANG H, LIU R S. (INVITED) Recent progress on broadband near-infrared phosphors-converted light emitting diodes for future miniature spectrometers [J]. Opt. Mater. :X, 2019,1:100011-1-11.
- [10] FUCHI S, SAKANO A, TAKEDA Y. Wideband infrared emission from Yb³⁺ and Nd³⁺-doped Bi₂O₃-B₂O₃ glass phosphor for an optical coherence tomography light source [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2008,47(10R):7932-7935.
- [11] FUCHI S, SAKANO A, MIZUTANI R, et al.. High power and high resolution near-infrared light source for optical coherence tomography using glass phosphor and light emitting diode [J]. Appl. Phys. Express, 2009,2(3):032102.
- [12] UEMURA H, FUCHI S, KATO R, et al. Development of near-infrared absorption spectrometry system by using NIR wideband glass phosphor LED [J]. J. Phys. : Conf. Ser., 2015,619(1):012053-1-4.
- [13] NISHIMURA S, FUCHI S, TAKEDA Y. Luminescence properties of Tm₂O₃-doped oxide glasses for NIR wideband light source [J]. J. Mater. Sci. :Mater. Electron., 2017,28(10):7157-7162.
- [14] SHAO Q Y, DING H, YAO L Q, et al. Photoluminescence properties of a ScBO₃: Cr³⁺ phosphor and its applications for broadband near-infrared LEDs [J]. RSC Adv., 2018,8(22):12035-12042.
- [15] SHAO Q Y, DING H, YAO L Q, et al. Broadband near-infrared light source derived from Cr³⁺-doped phosphors and a blue LED chip [J]. Opt. Lett., 2018,43(21):5251-5254.
- [16] 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.
- [17] ZHANG L L, ZHANG S, HAO Z D, et al. A high efficiency broad-band near-infrared Ca₂LuZr₂Al₃O₁₂: Cr³⁺ garnet phosphor for blue LED chips [J]. J. Mater. Chem. C, 2018,6(18):4967-4976.
- [18] ZHANG L L, WANG D D, HAO Z D, et al. Cr³⁺-doped broadband NIR garnet phosphor with enhanced luminescence and its application in NIR spectroscopy [J]. Adv. Opt. Mater., 2019,7(12):1900185.
- [19] 程丽娟,刘贵珊,万国玲,等.可见/近红外高光谱成像技术对长枣中葡萄糖含量的无损检测 [J].发光学报, 2019,40(8):1055-1063.

CHENG L J, LIU G S, WAN G L, *et al.*. Non-destructive detective of glucose contect in Lingwu jujube by Vis/NIR hyperspectral imaging technology [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019,40(8):1055-1063. (in Chinese)

[20] 丁佳兴,杨晓玉,房盟盟,等. 可见/近红外高光谱成像技术对鸡蛋种类无损判别 [J]. 发光学报, 2018, 39(3): 394-402.

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

[21] NORRIS K H. Design and development of a new moisture meter [J]. Agric. Eng., 1964,45(7):370-372.

- [22] NICOLAÏ B M, BEULLENS K, BOBELYN E, et al. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: a review [J]. Postharvest Biol. Technol., 2007,46(2):99-118.
- [23] JÖBSIS F F. Noninvasive, infrared monitoring of cerebral and myocardial oxygen sufficiency and circulatory parameters [J]. Science, 1977, 198(4323):1264-1267.
- [24] FERRARI M, QUARESIMA V. A brief review on the history of human functional near-infrared spectroscopy (fNIRS) development and fields of application [J]. NeuroImage, 2012,63(2):921-935.
- [25] FUCHI S, TAKEDA Y. Wideband near-infrared phosphor by stacking Sm³⁺ doped glass underneath Yb³⁺, Nd³⁺ co-doped glass [J]. Phys. Status Solidi C, 2011,8(9):2653-2656.
- [26] CHEN C, SONG W G, CHEN J W, et al. . Spectral tomographic imaging with aplanatic metalens [J]. Light Sci. Appl., 2019,8(1):99.
- [27] ZHANG P F, LI L, LIN L, et al. In vivo superresolution photoacoustic computed tomography by localization of single dyed droplets [J]. Light Sci. Appl., 2019,8(1):36-1-9.
- [28] JOSIS F F. Discovery of the near-infrared window into the body and the early development of near-infrared spectroscopy [J]. J. Biomed. Opt., 1999,4(4):392-396.
- [29] AZIZ N A M, ARSAD N, MENON P S, et al. An assessment study of absorption effect: LED vs tungsten halogen lamp for noninvasive glucose detection [J]. J. Innov. Opt. Health Sci., 2015,8(2):1550013-1-5.
- [30] LUKOVIC M, LUKOVIC V, BELCA I, et al. . LED-based Vis-NIR spectrally tunable light source-the optimization algorithm [J]. J. Eur. Opt. Soc. , 2016,12:19-1-12.
- [31] LY K T, CHEN-CHENG R W, LIN H, et al. Near-infrared organic light-emitting diodes with very high external quantum efficiency and radiance [J]. Nat. Photon., 2017,11(1):63-68.
- [32] REID B L, STAGNI S, MALICKA J M, et al. Lanthanoid β-triketonates: a new class of highly efficient NIR emitters for bright NIR-OLEDs [J]. Chem. Commun., 2014,50(78):11580-11582.
- [33] YAMANAKA T, NAKANOTANI H, HARA S, et al. Near-infrared organic light-emitting diodes for biosensing with high operating stability [J]. Appl. Phys. Express, 2017, 10(7):074101.
- [34] 吴梅虹,罗岚,郭锐,等. 新型 Ba₃SiO₅: Eu 荧光粉的合成及光谱性质 [J]. 发光学报, 2019,40(5):610-615. WU M H,LUO L,GUO R,*et al.*. Synthesis and photoluminescent properties of Ba₃SiO₅: Eu phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019,40(5):610-615. (in Chinese)
- [35] 金叶,陈远豪,刘浩文,等. 红色荧光粉 Na_{8.33} La_{1.67} (SiO₄)₆O₂: Eu³⁺ 的制备及发光特性 [J]. 发光学报, 2019, 40(2):159-163.
 JIN Y, CHEN Y H, LIU H W, et al. . Synthesis and luminescence properties of red phosphor Na_{8.33} La_{1.67} (SiO₄)₆O₂: Eu³⁺
- [J]. Chin. J. Lumin., 2019,40(2):159-163. (in Chinese)
 [36] 符义兵,何锦华,梁超,等. 全光谱照明 LED 中的蓝绿色荧光粉研究[J]. 发光学报, 2018,39(9):1220-1224.
 FU Y B, HE J H, LIANG C, et al.. Blue-green phosphors in full spectrum lighting LEDs [J]. Chin. J. Lumin., 2018,
- 39(9):1220-1224. (in Chinese)
 [37] LEVER A B P. The crystal field splitting parameter Dq:calculation and significance [M]. Kauffman G B. Werner Centennial. Washington D. C. ; American Chemical Society, 1967.
- [38] STRUVE B, HUBER G. The effect of the crystal field strength on the optical spectra of Cr³⁺ in gallium garnet laser crystals
 [J]. Appl. Phys. B, 1985,36(4):195-201.
- [39] MALYSA B, MEIJERINK A, WU W W, et al. On the influence of calcium substitution to the optical properties of Cr³⁺ doped SrSc₂O₄[J]. J. Lumin., 2017, 190:234-241.
- [40] HAM F S. The Jahn-Teller effect: a retrospective view [J]. J. Lumin., 2000,85(4):193-197.
- [41] MCCUMBER D E. Effect of lattice dynamics on optical properties [J]. J. Lumin., 2000,85(4):171-175.
- [42] GRINBERG M, JASKOLSKI W, MACFARLANE P I, et al. Crystal field distribution and non-radiative transitions in Cr³⁺doped gallogermanates [J]. J. Lumin., 1997, 72-74:193-194.
- [43] 黄昆. 晶格弛豫和多声子跃迁理论[J]. 物理学进展, 1981,1(1):31-85.

HUANG K. Lattice relaxation and theory of multiphonon transitions [J]. Prog. Phys., 1981,1(1):31-85. (in Chinese)

[44] GRINBERG M, MACFARLANE P I, HENDERSON B, et al. . Inhomogeneous broadening of optical transitions dominated

by low-symmetry crystal-field components in Cr^{3+} -doped gallogermanates [J]. Phys. Rev. B, 1995,52(6);3917-3929.

- [45] GRINBERG M, SUCHOCKI A. Pressure-induced changes in the energetic structure of the 3d³ ions in solid matrices [J]. J. Lumin., 2007, 125(1-2):97-103.
- [46] PAYNE S A, CHASE L L, WILKE G D. Optical spectroscopy of the new laser materials, LiSrAlF₆: Cr³⁺ and LiCaAlF₆: $Cr^{3+}[J]$. J. Lumin., 1989,44(3):167-176.
- [47] XU X X, SHAO Q Y, YAO L Q, et al. Highly efficient and thermally stable Cr³⁺-activated silicate phosphors for broadband near-infrared LED applications [J]. Chem. Eng. J., 2019:doi:10.1016/j.cej.2019.123108.
- [48] YU D C, ZHOU Y S, MA C S, et al. Non-rare-earth Na₃AlF₆: Cr³⁺ phosphors for far-red light-emitting diodes [J]. ACS Appl. Electron. Mater., 2019,1(11):2325-2333.
- [49] YAO L Q, SHAO Q Y, XU X X, et al. Broadband emission of single-phase $Ca_3 Sc_2 Si_4 O_1$; Cr^{3+}/Ln^{3+} (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.
- [50] GAO T Y, ZHUANG W D, LIU R H, et al. Site occupancy and enhanced luminescence of broadband NIR gallogermanate phosphors by energy transfer [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2020, 103(1):202-213.
- [51] ZENG H T, ZHOU T L, WANG L, et al. . Two-site occupation for exploring ultra-broadband near-infrared phosphor-double-perovskite La₂MgZrO₆: Cr³⁺ [J]. Chem. Mater., 2019,31(14):5245-5253.
- [52] DAI D J, WANG Z J, XING Z H, et al. Broad band emission near-infrared material Mg, Ga, GeO, Cr³⁺: substitution of Ga-In, structural modification, luminescence property and application for high efficiency LED [J]. J. Alloys Compd., 2019,806;626-938.
- [53] LIN X H, ZHANG R L, TIAN X M, et al. . Coordination geometry-dependent multi-band emission and atypically deep-trapdominated NIR persistent luminescence from chromium-doped aluminates [J]. Adv. Opt. Mater., 2018,6(7);1701161.
- [54] VINK A P, MEIJERINK A. Electron-phonon coupling of Cr³⁺ doped garnets [J]. J. Phys. Chem. Solids, 2000,61(10): 1717-1725.
- [55] MALYSA B, MEIJERINK A, JÜSTEL T. Temperature dependent photoluminescence of Cr³⁺ doped Sr₈MgLa(PO₄), [J]. Opt. Mater., 2018,85:341-348.
- [56] MALYSA B, MEIJERINK A, JÜSTEL T. Temperature dependent Cr^{3+} photoluminescence in garnets of the type X_2 Sc₂Ga₂O₁₂ (*X* = Lu, Y, Gd, La) [J]. *J. Lumin.*, 2018, 202:523-531.
- [57] WANG C P, WANG X M, ZHOU Y, et al. An ultra-broadband near-infrared Cr³⁺-activated gallogermanate Mg₃Ga₂GeO₈ phosphor as light sources for food analysis [J]. ACS Appl. Electron. Mater., 2019,1(6):1046-1053.



张亮亮(1987-),男,山东烟台人, 博士,副研究员,2015年于中国科 学院长春光学精密机械与物理研究 所获得博士学位,主要从事发光材 料方面的研究。

E-mail: zhangliang@ciomp.ac.cn



张家骅(1965-),男,黑龙江呼兰人, 博士,研究员,1997年于中国科学院 长春物理研究所获得博士学位,主要 从事发光材料与物理方面的研究。 E-mail: zhangjh@ ciomp. ac. cn