

Yb³⁺/Nd³⁺掺杂对Sr₉Ga(PO₄)₇:Cr³⁺发光性能的影响

谢 鑫, 葛万银*, 张 倩, 杨茂浩, 吴晨歌, 何 鹏, 殷宏磊

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 近红外荧光粉由于其独特的物理特性和广阔的应用前景吸引了人们极大的研究兴趣。本文通过高温固相反应法合成Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺近红外荧光粉,使用460 nm蓝光激发样品的发射波长位于833 nm,半峰宽为117 nm。随后引入稀土离子合成Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺,Yb³⁺和Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺,Nd³⁺近红外荧光粉。相比Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺,460 nm蓝光激发的Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺,Yb³⁺同时出现Cr³⁺和Yb³⁺特征发射峰,经过光谱分析和荧光寿命变化证明Cr³⁺-Yb³⁺存在能量传递通道,最高使Cr³⁺-Yb³⁺能量传递效率达80.2%,得益于Yb³⁺卓越的热稳定性促使整体荧光光谱热稳定性提高约3.7倍。设计合成的Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺,Nd³⁺样品调制出833、876和1060 nm的多峰发射,显著拓宽了近红外光谱范围。最终,讨论了荧光粉在温度传感和无损检测领域的应用,证明了该系列荧光粉具有广阔的应用前景。

关键词: Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺; 近红外荧光粉; Yb³⁺; Nd³⁺

中图分类号: 文献标识码: DOI: 10.37188/CJL.20240021

The effect of Yb³⁺/Nd³⁺ doped on the luminescent properties of Sr₉Ga(PO₄)₇:Cr³⁺

XIE Xin, GE Wanyin*, ZHANG Qian, YANG Maohao, WU Chengge, HE Peng, YIN Honglei

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi 710021, China)

* Corresponding Author, E-mail: gewanyin@sust.edu.cn

Abstract: Near-infrared phosphors have garnered significant research attention due to their unique physical properties and their broad application prospects. In this work, we synthesis the Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺ near-infrared phosphors through high-temperature solid phase reaction. The Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺ emitted light at a wavelength of 833 nm with a full width at half maximum of 117 nm excited by blue light at 460 nm. Rare-earth ions were also incorporated into the Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺, Yb³⁺ and Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺, Nd³⁺. The Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺ were compared with Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺, Yb³⁺ which emits characteristic peaks of Cr³⁺ and Yb³⁺ when excited by 460 nm blue light. Spectroscopic analysis and decay curves changes confirms the existence of a Cr³⁺-Yb³⁺ energy transfer channel with a maximum energy transfer efficiency of 80.2%. The thermal stability of Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺, Yb³⁺ has improved the overall fluorescence spectrum by about 3.7 times due to the excellent thermal stability of Yb³⁺. Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺, Nd³⁺ samples were designed and synthesized to shows the multi-peak emission at 833, 876, and 1060 nm. Finally, we discuss the potential applications of these phosphors in temperature sensing and non-destructive testing, demonstrating their exciting application prospects.

Key words: Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺; NIR phosphors; Yb³⁺; Nd³⁺

1 引 言

近红外光由于其具有较强的生物组织穿透能力、人眼不可见、能量低、损伤小、对有机物官能团具有特征吸收等特点,广泛应用于药品成分检测、植物生长、夜视监控、无人驾驶、光通讯、健康监测等领域^[1-4]。目前传统的近红外光源主要由白炽灯、卤素灯、近红外激光或近红外发光二极管组成。其中近红外发光二极管具有尺寸小、能耗相对白炽灯低、寿命长等优势,但是其半峰宽通常很难超过 50 nm,这也限制其作为近红外光源的发展和应用^[5]。随着蓝色发光二极管(LED)芯片问世以来以及白光LED技术的日益成熟^[6-7],科研人员提出将被蓝光激发的近红外荧光粉涂覆在蓝光LED芯片,获得近红外荧光粉转换型发光二极管(NIR-pc-LED)具有发射波长可调的优势,具有非常广阔的研究价值^[8]。因此,开发能被蓝光高效激发的近红外荧光粉成为近年来的研究热点。

从材料的角度而言,荧光粉由基质材料和激活剂组成,选择优异的激活剂对荧光粉的性能起关键作用。一系列稀土离子或过渡金属离子激活的近红外荧光粉被开发,例如华南理工大学夏志国教授等人报道的CaO:Eu²⁺,通过简单的碳纸还原将外量子效率提高至54.7%,但其发射峰位于740 nm。彭明营教授等人合成了LiGaO₂:Fe³⁺发射峰位于748 nm。中国地质大学Wang Y等人合成的MgGa₂O₄:Fe³⁺表现出长余辉性能。刘如熹等人制备的ScBO₃:Cr³⁺发射峰位于800 nm,封装的NIR-pc-LED器件输出功率为39.11 mW,表现出良好的生物组织穿透能力^[9-12]。Cr³⁺的3d能级跃迁受周围晶体场环境影响较大,可以通过局部调控Cr³⁺周围晶体场环境,进而调控Cr³⁺能级跃迁,获得从650~1600 nm可调的发射^[13-14]。此外,Cr³⁺的吸收带位于蓝光和红光区域,能完美和商业蓝光LED芯片覆合^[15]。尽管一些Cr³⁺掺杂近红外荧光粉已经被开发,然而,当Cr³⁺发射波长超过800 nm,意味着Cr³⁺处在相对较弱的晶体场环境,结构刚性低,导致热稳定性差。因此,很多近红外荧光粉较差的热稳定性限制了其无法满足NIR-pc-LED大功率或长时间工作需求^[16-18]。为此,提高长波发射近红外荧光粉的热稳定性至关重要。目前,增强荧光粉热稳定性的手段主要有四种:(1)晶体结构设计;(2)缺陷工程;(3)增强局部刚性;

(4)构建能量传递通道^[19]。其中,构建能量传递通道是快速提升荧光粉整体发射带热稳定性的方法。针对Cr³⁺激活的近红外荧光粉,引入稀土离子构建能量传递通道,使得激活剂Cr³⁺到稀土离子间存在能量传递,整体提高荧光粉热稳定性和量子效率,改善Cr³⁺掺杂近红外荧光粉发光性能^[20-22]。例如,广东工业大学金亚洪等人在LiSc-Ge₂O₆基质材料中合理桥接Cr³⁺-Yb³⁺,获得半峰宽达到205 nm的连续宽带近红外荧光粉,整体光谱热稳定性从57%提高至86%^[23]。中国科学院张亮亮等人在Ca₂LuZr₂Al₃O₁₂:0.08Cr³⁺中引入Yb³⁺,将半峰宽从150 nm拓宽至320 nm,内量子效率达到77.2%,可作为小型近红外光源^[7]。中国科学院周亮等人设计合成的Sr₇NaGa(PO₄)₆:Cr³⁺-Ln³⁺(Ln=Nd, Er, Yb),相比Sr₇NaGa(PO₄)₆:Cr³⁺引入Nd³⁺后将内量子效率从22%提高至72%,引入Yb³⁺将整体荧光强度提高172%^[24]。东南大学邵起越等人在石榴石结构的Ca₃Sc₂Ga₃O₁₂:Cr³⁺中引入Ce³⁺,Nd³⁺和Yb³⁺,Ce³⁺的引入能提高样品对蓝光的吸收^[25]。这些工作都证明了构建能量传递通道是调制光谱性能的重要举措。

Sr₉Ga(PO₄)₇属于白磷矿石结构,金属离子Ga³⁺离子间距离很大。北京科技大学刘泉林等人做了一些先驱工作,他们通过结构约束效应引入Cr³⁺替代Ga³⁺能够实现高浓度Cr³⁺掺杂,发射波长超过800 nm,几乎没有浓度淬灭现象^[26]。然而,遗憾的是样品的热稳定性有待进一步提升。本文基于前人的探索工作,以构建Cr³⁺-稀土离子能量传递通道为理论基础,在Sr₉Ga(PO₄)₇:Cr³⁺中分别引入热稳定性更好的Yb³⁺和Nd³⁺,调制出Cr³⁺-Yb³⁺和Cr³⁺-Nd³⁺的特征峰,研究了Yb³⁺和Nd³⁺对Sr₉Ga(PO₄)₇:Cr³⁺样品发光性能的影响。相比Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺样品,引入0.01Yb³⁺后整体光谱热稳定性提高约3.7倍,引入Nd³⁺的荧光粉显示出良好的非接触温度传感性能。

2 实 验

2.1 样品合成

所有样品均通过高温固相反应法合成。使用碳酸锶(SrCO₃, 99.5%,阿拉丁)、氧化镓(Ga₂O₃, 99.995%,迈瑞达)、磷酸二氢铵(NH₄H₂PO₄, 99.5%,迈瑞达)、氧化铬(Cr₂O₃, 99.95%,麦克林)、氧化钕(Nd₂O₃, 99.99%,阿拉丁)和氧化镱(Yb₂O₃, 99.99%,阿拉丁)作为原料,按照化学计

量比准确称取定量原料至玛瑙研钵,在室温下研磨15分钟。将研磨好的粉末转移至氧化铝坩埚,在空气气氛下马弗炉800 °C预处理3小时,1200 °C保温4小时后降至500 °C,随后自然冷却至室温。最后将烧结好的样品在玛瑙研钵中研磨后即可获得样品进行测试。

NIR-pc-LED器件制备:将 Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺, 0.1Yb³⁺荧光粉与硅胶按照1:4的比例混合均匀,随后取适量滴至460 nm商业蓝光LED芯片表面,最后将LED转移至烘箱80 °C保温2 h烘干即可得到NIR-pc-LED近红外光源。

2.2 样品表征

采用X射线衍射仪(丹东浩元仪器有限公司)确定样品晶体结构,扫描速率为10 °/min,步长0.02,工作电压40 kV,30 mA,辐射源为铜靶(K_{α1}=1.5406 Å)。使用GSAS软件包对样品X衍射数据进行结构精修^[27-28]。使用扫描电子显微镜(日

立,S4800)观察微观形貌和元素分布。样品的发射光谱由光谱仪(海洋光学QE-PRO)配备460 nm LED激发光源收集,变温光谱通过相同光谱仪和精确可控的变温装置收集。样品的激发光谱和荧光寿命衰减曲线通过荧光光谱仪(爱丁堡FLS-1000)收集,配备450 W氙灯、NIR 5509PMT近红外探测器。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构分析

Sr₉Ga(PO₄)₇(SGO)和Sr₉In(PO₄)₇具有相同的晶体结构,都属于白磷矿结构,单斜晶系,空间群为I2/a(15)。图1(a)为SGO晶体结构示意图,阳离子Ga³⁺仅有一种位点,占据4a格位和六个氧原子形成GaO₆八面体,Ga-O键的平均键长为2.159 Å,考虑到描述晶体场强度参数Dq和金属配体间键长呈反比,因此GaO₆为相对较弱的晶体场强度,非常适合Cr³⁺掺杂发射近红外光^[29]。

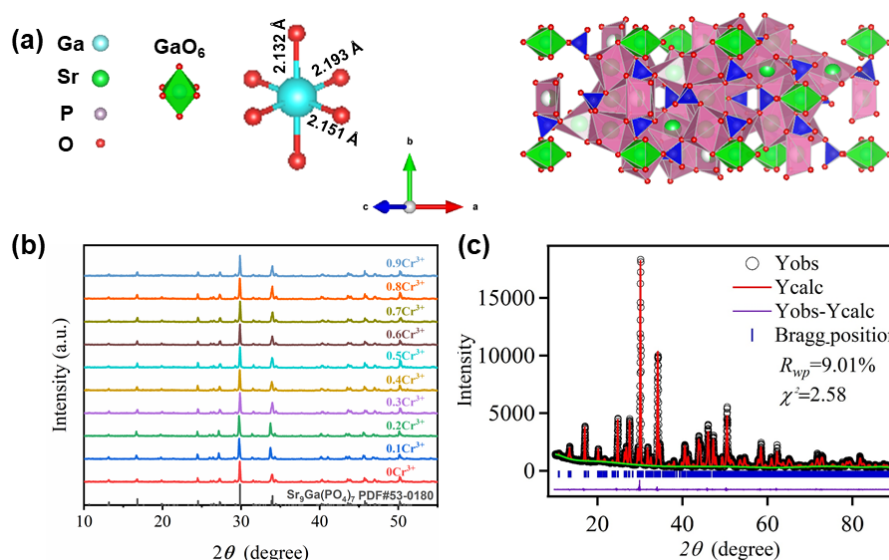


图1 (a)SGO晶体结构示意图;(b)SGO: $x\text{Cr}^{3+}$ 样品XRD谱;(c)SGO:0.8Cr³⁺样品X射线衍射精修谱。

Fig.1 (a) Schematic of the crystal structure of SGO. (b) XRD patterns of SGO: $x\text{Cr}^{3+}$ sample. (c) Rietveld refinement of the SGO:0.8Cr³⁺.

此外,考虑到六配位Cr³⁺和Ga³⁺的离子半径分别为0.615 Å、0.620 Å,具有相同的价态和相似的离子半径,因此Cr³⁺将会替代Ga³⁺形成CrO₆八面体。为确定样品晶体结构,图1(b)是SGO: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0\sim 0.9$) XRD衍射谱,所有样品衍射峰的位置和强度与SGO标准卡片PDF#53-0180保持一致,随着Cr³⁺浓度从0.005增大至0.9均没有出现新的衍射峰,Cr³⁺的引入对晶体结构影响很小,表明合

成的样品为纯的白磷矿单斜结构。图1(c)是SGO:0.8Cr³⁺样品Rietveld精修谱,精修获得的晶胞参数为 $a=17.957(5)$ Å, $b=10.587(5)$ Å, $c=18.249(1)$ Å。

为进一步观察荧光粉的微观形貌,SGO:0.8Cr³⁺样品扫描电镜照片如图2(a)、(b)所示。样品呈现出平均颗粒尺寸为1.5 μm的不规则颗粒,这与多数高温固相反应法合成的荧光粉类似。

此外,图2(c)为SGO:0.8Cr³⁺样品元素分布能谱图,可以清晰地观察到Sr、Ga、P、O、Cr元素均匀分

布在随机选择的样品区域内,进一步表明Cr³⁺成功掺杂进样品。

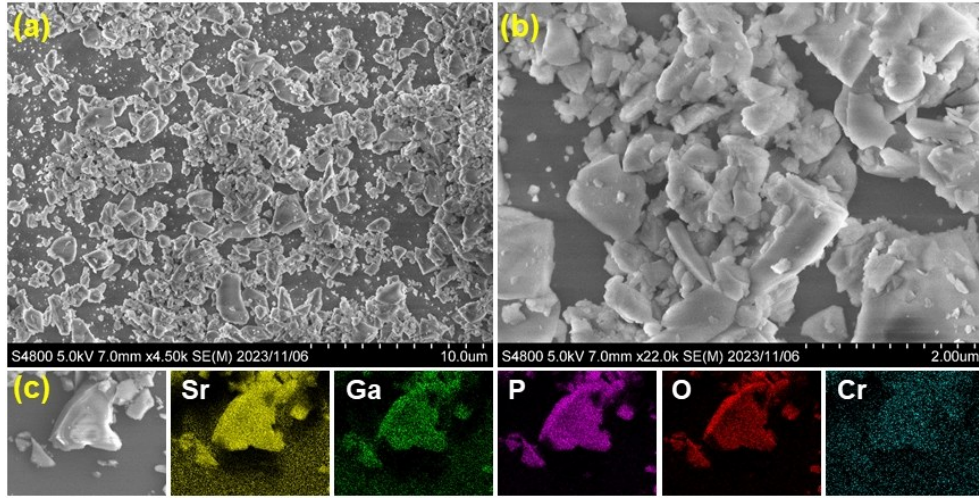


图2 (a),(b)SGO:0.8Cr³⁺样品SEM照片;(c)SGO:0.8Cr³⁺样品EDS能谱。

Fig. 2 (a), (b) SEM images of SGO:0.8Cr³⁺. (c) Element SEM mapping images of Sr, Ga, P, O and Cr for the selected SGO:0.8Cr³⁺ particles.

3.2 光谱分析

图3(a)描述了SGO:0.8Cr³⁺样品室温激发光谱和发射光谱,激发光谱由475 nm蓝光区域和624 nm红光区域两个宽带激发带组成,分别来源于Cr³⁺离子⁴A₂→⁴T₁(⁴F)和⁴A₂→⁴T₂(⁴F)的跃迁。在460 nm蓝光激发下,SGO:0.8Cr³⁺发射峰位于833 nm,半峰宽为117 nm,长波宽带近红外发射

的光谱特征揭示了此时Cr³⁺可能位于较弱的晶体场环境。为确定Cr³⁺所处晶体场强度,描述晶体场强度的参数D_q/B根据(支撑材料公式1~3)估算为D_q/B=1.93,处于弱晶体场环境^[30]。图3(b)描述了SGO:0.8Cr³⁺在Tanabe-Sugano能级图中所处位置,当D_q/B=1.93时位于弱晶体场强度,此时⁴T₂能级位于²E能级下方成为最低激发态,电子

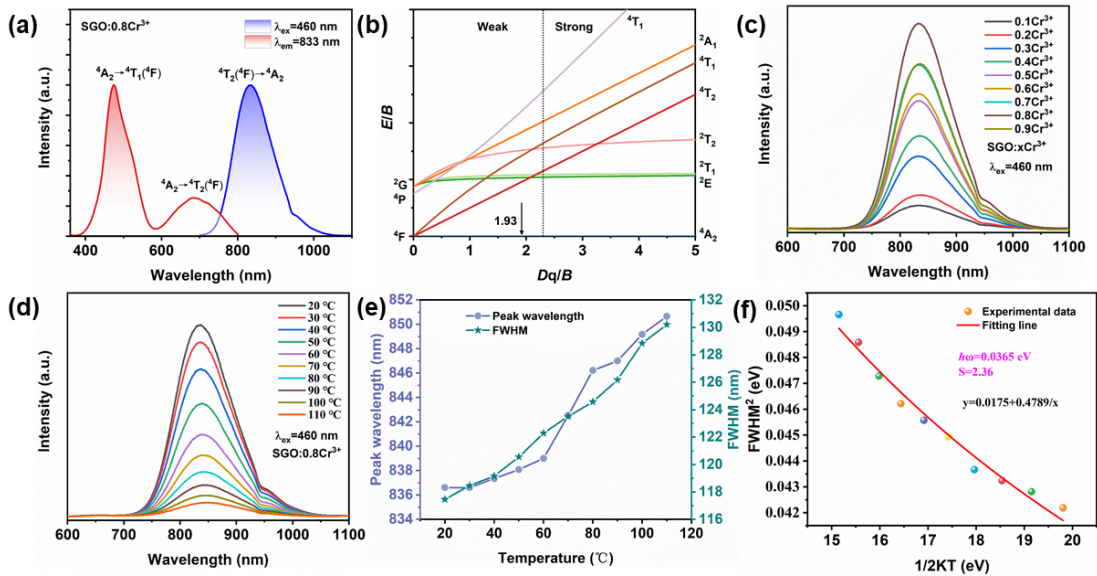


图3 (a)SGO:0.8Cr³⁺的激发和发射光谱;(b)SGO:0.8Cr³⁺的Tanabe-Sugano能级图;(c)SGO:xCr³⁺发射光谱;(d)SGO:0.8Cr³⁺变温光谱;(e)SGO:0.8Cr³⁺发射峰和半峰宽随温度变化趋势图;(f)SGO:0.8Cr³⁺的FWHM²和1/2KT拟合曲线图。

Fig. 3 (a) PLE and PL spectra of SGO:0.8Cr³⁺. (b) Tanabe-Sugano diagram of SGO:0.8Cr³⁺. (c) PL spectra of SGO:xCr³⁺. (d) Temperature-dependent PL spectra of SGO:0.8Cr³⁺. (e) Relationships between FWHM and peak wavelength and temperature in SGO:0.8Cr³⁺. (f) Fitting results of square of FWHM as a function of 1/2KT.

从⁴T₂能级返回⁴A₂能级时产生长波宽带近红外发射,这与发射光谱一致。图3(c)是Cr³⁺掺杂浓度梯度样品在460 nm激发下的发射光谱,样品表现出700~1000 nm的宽带近红外发射,发射峰位于833 nm,源于Cr³⁺离子的⁴T₂→⁴A₂自旋允许跃迁^[31]。随着Cr³⁺掺杂浓度增大,荧光强度始终保持增大趋势,当Cr³⁺浓度为0.8时荧光强度最强,半峰宽为117 nm,随后荧光强度降低。如此高的掺杂浓度主要是因为SGO晶体结构中Ga³⁺-Ga³⁺间距离较大,而Cr³⁺占据Ga³⁺格位,导致Cr³⁺-Cr³⁺间距离很大,抑制了Cr³⁺-Cr³⁺间能量传递,使得无辐射跃迁概率降低,允许高浓度Cr³⁺掺杂。由于NIR-pec-LED器件工作温度会超过100 °C,而这部分损耗的热量会加热LED芯片表面的近红外荧光粉。因此,近红外荧光粉热稳定性对其作为近红外光源应用具有重要参考意义。图3(d)是460 nm激发下SGO:0.8Cr³⁺在20~110 °C范围内变温光谱。随着温度升高,荧光强度始终保持降低趋势,在100 °C时荧光积分强度仅有室温的13.2%。图3(e)是SGO:0.8Cr³⁺样品在不同温度下发射峰波长和半峰宽的变化。随着荧光粉温度不断升高,样品的发射峰从833 nm红移至850 nm,这是由于温度升高局部晶格膨胀导致晶体场强度降低进而引起发射峰红移。此外,由于存在电子-声子耦合效应,样品的半峰宽从117 nm增大至130 nm。Huang-Rhys(S)因子可以衡量电子-声子耦合强弱,根据(支撑材料公式4)进行估算^[32-34]。拟合结果如图3(f)所示, $\hbar\omega=0.0365$ eV, $S=2.36$ 揭示了样品具有较弱的电子-声子耦合效应。

3.3 构建 Cr³⁺-Yb³⁺/Nd³⁺能量传递通道对发光性能的影响

考虑到SGO:0.8Cr³⁺样品热稳定性表现一般。通过引入稀土离子Yb³⁺和Nd³⁺构建能量传递通道,分别调制Cr³⁺-Yb³⁺和Cr³⁺-Nd³⁺特征发射峰进而影响发光性能。图S1(支撑材料)是SGO:0.8Cr³⁺, yYb³⁺/zNd³⁺ (y=z=0~0.1)室温下的XRD谱,所有样品均与标准卡片PDF#53-0180一致,没有观察到杂相,表明引入Yb³⁺和Nd³⁺没有对样品晶体结构产生影响。鉴于离子价态和不同配位数离子半径:Yb³⁺(r=0.985 Å, CN=6), Nd³⁺(r=1.109 Å, CN=8), Ga³⁺(r=0.615 Å, CN=6), Sr²⁺(r=1.26 Å, CN=8; r=1.31 Å, CN=9), Yb³⁺和Nd³⁺替代了Sr²⁺^[24]。图4

谱,引入Yb³⁺后,位于833 nm处Cr³⁺宽带发射峰强度降低,在970 nm附近出现窄带发射峰,属于Yb³⁺的²F_{7/2}→²F_{5/2}跃迁^[35-36]。随着Yb³⁺掺杂浓度从0.01增大至0.1,833 nm的Cr³⁺发射峰强度始终保持降低趋势,而970 nm的Yb³⁺发射峰强度保持增强,这表明了Cr³⁺-Yb³⁺间可能存在能量传递。图4(b)是SGO:0.8Cr³⁺, zNd³⁺在460 nm激发下的发射光谱,引入Nd³⁺后在876 nm和1060 nm出现两个新的发射峰,分别源于Nd³⁺离子⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}跃迁和⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}跃迁^[37]。随着Nd³⁺浓度从0.01增大至0.05, Nd³⁺荧光强度逐渐变大,随后由于浓度淬灭导致荧光强度降低。同样地,SGO:0.8Cr³⁺, zNd³⁺也表现出随着Nd³⁺浓度增大而Cr³⁺发光强度降低的现象。为验证Cr³⁺-Yb³⁺和Cr³⁺-Nd³⁺间存在能量传递,SGO:0.8Cr³⁺ (λ_{em}=833 nm)、SGO:0.8Cr³⁺, 0.01Yb³⁺ (λ_{em}=970 nm)和SGO:0.8Cr³⁺, 0.01Nd³⁺ (λ_{em}=878 nm)样品的激发光谱如图4(c)所示,从图中可以明显观察到Yb³⁺和Nd³⁺的激发光谱与Cr³⁺的激发光谱几乎保持一致,这证明了Cr³⁺到Yb³⁺和Cr³⁺到Nd³⁺间存在能量传递。

能量传递效率是解释能量传递机理的重要参数,可通过监测Cr³⁺荧光寿命或发光强度的变化进行估算。为了更好的理解能量传递过程,图4(d)是SGO:0.8Cr³⁺, yYb³⁺样品监测波长为833 nm,激发波长为475 nm的荧光衰减曲线,所有曲线均可通过单指数函数(支撑材料公式5)拟合。引入Yb³⁺后样品的荧光寿命表现出明显的下降趋势,从未掺杂Yb³⁺时的120.2 μs降低至26.0 μs,直接证明了Cr³⁺和Yb³⁺间存在能量传递。同理,图S2是SGO:0.8Cr³⁺, zNd³⁺样品荧光衰减曲线(鉴于Cr³⁺和Nd³⁺在833 nm可能存在光谱重叠,故仅监测770 nm的Cr³⁺荧光寿命)。随着Nd³⁺浓度的增大, Cr³⁺的荧光寿命从114.1 μs降低至22.9 μs,同样证明了Cr³⁺和Nd³⁺间存在能量传递。能量传递效率可根据Cr³⁺荧光强度或寿命变化(支撑材料公式6、7)估算^[22]。图S3是Cr³⁺-Yb³⁺和Cr³⁺-Nd³⁺的能量传递效率,随着Nd³⁺/Yb³⁺掺杂浓度的增大,能量传递效率始终保持增大趋势。此外,相比根据荧光强度计算的能量传递效率,使用荧光寿命计算的能量传递效率偏低,这是因为能量传递速率超过检测器响应速度,即检测器收集荧光衰减时收集了缓慢的衰减,而Cr³⁺和稀土离子间快速的能量传递未收集到^[38]。因此能量传递效率采取两者

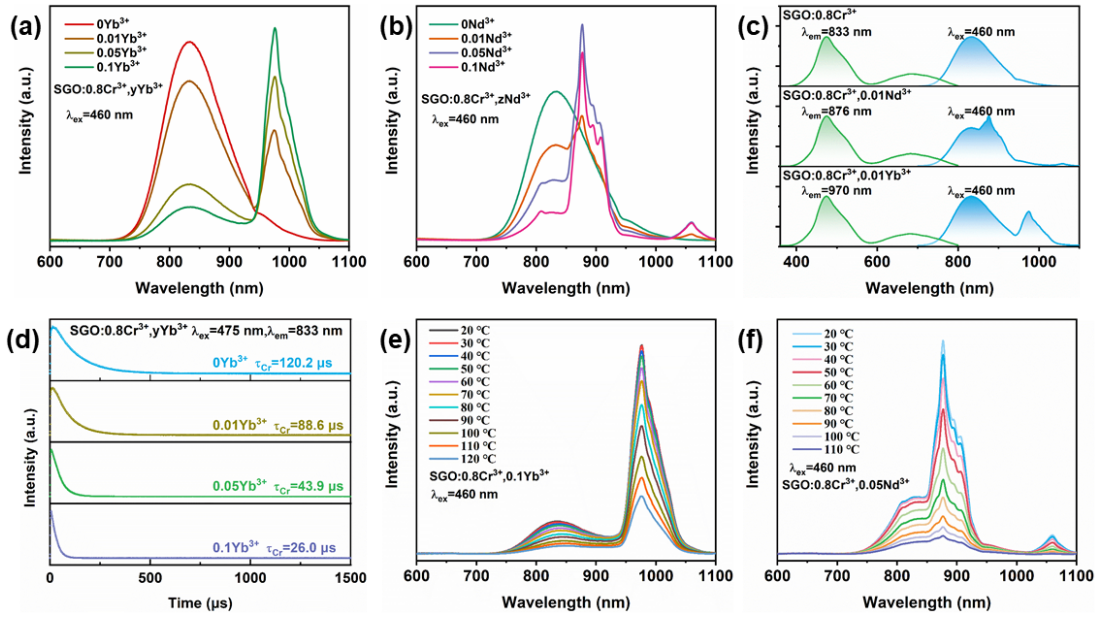


图4 (a) 460 nm 激发下 SG0:0.8Cr³⁺, yYb³⁺ 发射光谱; (b) 460 nm 激发下 SG0:0.8Cr³⁺, zNd³⁺ 发射光谱; (c) SG0:0.8Cr³⁺, SG0:0.8Cr³⁺, 0.01Yb³⁺ 和 SG0:0.8Cr³⁺, 0.01Nd³⁺ 激发和发射光谱; (d) SG0:0.8Cr³⁺, yYb³⁺ 荧光衰减曲线; (e) SG0:0.8Cr³⁺, 0.1Yb³⁺ 变温光谱; (f) SG0:0.8Cr³⁺, 0.05Nd³⁺ 变温光谱。

Fig.4 (a) PL spectra of SG0:0.8Cr³⁺, yYb³⁺. (b) PL spectra of SG0:0.8Cr³⁺, zNd³⁺. (c) Comparison of PL and PLE spectra of SG0:0.8Cr³⁺, SG0:0.8Cr³⁺, 0.01Yb³⁺ and SG0:0.8Cr³⁺, 0.01Nd³⁺. (d) Decay curves of SG0:0.8Cr³⁺, yYb³⁺. (e) Temperature-dependent PL spectra of SG0:0.8Cr³⁺, 0.1Yb³⁺. (f) Temperature-dependent PL spectra of SG0:0.8Cr³⁺, 0.05Nd³⁺.

的平均值, Cr³⁺-Yb³⁺ 和 Cr³⁺-Nd³⁺ 间能量传递效率最高分别为 80.2% 和 80.5%, 以上结果证明了 Cr³⁺-Yb³⁺ 和 Cr³⁺-Nd³⁺ 间存在能量传递。图 S4 描述了 Cr³⁺-Yb³⁺ 和 Cr³⁺-Nd³⁺ 间能量传递过程。在 460 nm 蓝光激发下, Cr³⁺ 离子最外层电子从 ⁴A₂ 基态跃迁至 ⁴T₁ 激发态, 然后以非辐射跃迁的形式返回 ⁴T₂ 激发态。⁴T₂ 激发态上的部分电子以辐射跃迁的形式返回 Cr³⁺ 离子的 ⁴A₂ 基态并发出 833 nm 的近红外光, 而另一部分电子则转移至 Yb³⁺ (²F_{5/2} 能级) 或 Nd³⁺ (⁴F_{3/2} 能级), 再以辐射跃迁的形式返回基态并发出 Yb³⁺ 或 Nd³⁺ 的特征峰, 完成能量传递过程^[39]。

图 4(e) 是掺杂 0.1Yb³⁺ 在 460 nm 激发下变温光谱, 变温光谱主要由 Cr³⁺ (833 nm) 和 Yb³⁺ (970 nm) 两部分组成。随着温度从 20 °C 升高至 120 °C, 位于 833 nm 的 Cr³⁺ 宽带发射峰荧光强度迅速降低, 与 SG0:0.8Cr³⁺ 样品荧光强度随温度变化几乎一致, 而 970 nm 附近 Yb³⁺ 跃迁引起的窄带发射峰则缓慢降低。计算 Cr³⁺ 和 Yb³⁺ 整体发射光谱在 100 °C 时荧光积分强度仍有室温的 49%, 相比 SG0:0.8Cr³⁺ 样品提高了 3.7 倍, 证明 Yb³⁺ 的引入能显著提高样品热稳定性。考虑到 Yb³⁺ 本身具有卓越的热稳定性, 因此 SG0:0.8Cr³⁺ 样品共掺杂

Yb³⁺ 后, 发射峰位于 Yb³⁺ 的部分具有较好的抵御热淬灭的能力, 不仅提高了 Cr³⁺ 和 Yb³⁺ 整个荧光光谱的积分强度, 而且出现 Yb³⁺ 位于 970 nm 的特征峰, 提升了整个荧光粉的热稳定性和光谱范围。图 4(f) 是 SG0:0.8Cr³⁺, 0.05Nd³⁺ 在 460 nm 激发下的变温光谱, 在 100 °C 时荧光积分强度仅有室温的 21%, 相比未掺杂 Nd³⁺ 的样品仅提高了 8%。相比 Nd³⁺, Yb³⁺ 对荧光粉热稳定性提升效果更好。主要原因是 Yb³⁺ 的热稳定性本身就优于 Nd³⁺。此外, 根据之前的报道, Yb³⁺ 也有可能替代少量的 Ga³⁺, 而离子半径更大的 Nd³⁺ 只能替代 Sr²⁺, 导致 SG0:0.8Cr³⁺, 0.05Nd³⁺ 荧光粉具有更多的电荷缺陷, 热淬灭抵抗能力差^[24]。

3.4 近红外温度传感性能

尽管引入 Nd³⁺ 和 Yb³⁺ 增强了荧光粉整体的热稳定性, 但热稳定性最佳的样品 SG0:0.8Cr³⁺, 0.1Yb³⁺ 在 100 °C 时荧光强度仍有室温的 49%, 且 Yb³⁺ 的引入调制出 833 nm 和 970 nm 的双发射带, 作为近红外光源获取更多的信息是有利的。因此, 将 SG0:0.8Cr³⁺, 0.1Yb³⁺ 荧光粉与 460 nm 蓝光 LED 芯片覆合后得到 NIR-pc-LED 进行无损检测应用。图 S5 揭示了 SG0:0.8Cr³⁺, 0.1Yb³⁺ 在无损检测领域的应用, 日光灯下无法观察到塑料试剂盒

内试剂含量, 而将 NIR-pc-LED 作为光源后近红外相机可清楚地捕捉到不透明试剂盒内试剂的余量。

SGO:0.8Cr³⁺,0.05Nd³⁺的发射光谱则表现出对温度的敏感特性。根据样品发射峰荧光强度比可以将 SGO:0.8Cr³⁺,0.05Nd³⁺ 作为非接触式温度传感。荧光强度比 (FIR) 可以通过 Cr³⁺ (833 nm) 发射峰强度和 Nd³⁺ (876 nm) 发射峰强度比值得到, 随后将 FIR 通过 (支撑材料公式 8) 拟合^[40-41]。拟合结果如图 5(a) 所示, A=24.338, B=-1399.170, C=

0.052, R² 为 0.996, 表明样品可应用于 20~110 °C 的低温温度传感。灵敏度是衡量温度传感性能的重要参数之一, 绝对灵敏度 (S_a) 和相对灵敏度 (S_r) 可根据 (支撑材料公式 9、10) 估算。图 5(b) 是 Sr₉Ga(PO₄)₇:0.8Cr³⁺,0.05Nd³⁺ 在 293~383 K 范围内灵敏度变化, 绝对灵敏度在 383 K 时达到最大值 0.0065 K⁻¹, 相对灵敏度在 293 K 时达到最大值为 1.6% K⁻¹, 这些结果表明样品在非接触式温度传感领域具有很好的应用前景。

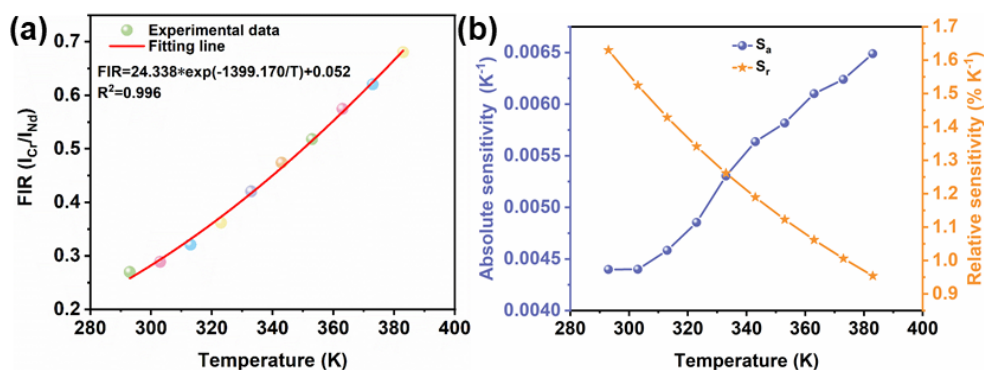


图 5 (a)SGO:0.8Cr³⁺,0.05Nd³⁺ 荧光强度比(FIR)随温度变化曲线;(b)绝对灵敏度和相对灵敏度。

Fig. 5 (a) Temperature-dependence of FIR between the 833 nm and 876 nm emission peaks of SGO: 0.8Cr³⁺, 0.05Nd³⁺. (b) Absolute and relative sensitivities of sample at various temperature.

4 结 论

本文通过传统高温固相反应法合成了 SGO:Cr³⁺,SGO:0.8Cr³⁺,Nd³⁺和 SGO:0.8Cr³⁺,Yb³⁺近红外荧光粉,Cr³⁺占据 GaO₆八面体发出宽带近红外光。针对 SGO:0.8Cr³⁺样品引入 Yb³⁺建立 Cr³⁺-Yb³⁺能量传递,通过激发光谱和荧光寿命证明 Cr³⁺-Yb³⁺间存在能量传递。在 460 nm 激发下 SGO:0.8Cr³⁺,

Yb³⁺同时出现 Cr³⁺ (833 nm) 和 Yb³⁺ (970 nm) 发射峰,整体荧光光谱热稳定性提高了大约 3.7 倍,将其与 460 nm 蓝光芯片覆合后得到小型 NIR-pc-LED,验证了在无损检测领域的应用。SGO:0.8Cr³⁺样品引入 Nd³⁺出现位于 876 nm 的窄带发射峰,结合变温光谱拟合 Cr³⁺和 Nd³⁺特征峰荧光强度比和温度的关系,可应用于非接触式温度传感,相对灵敏度在 293 K 时达到 1.6% K⁻¹。

参 考 文 献:

- [1] Zhou Y, Li X, Seto T, *et al.* A High Efficiency Trivalent Chromium-Doped Near-Infrared-Emitting Phosphor and Its NIR Spectroscopy Application [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9(8): 3145-3156.
- [2] 马子婷, 张先哲, 戴鹏鹏, 等. 宽带近红外荧光粉 KScP₂O₇:Cr³⁺的发光特性研究及近红外 LED 器件应用 [J]. *发光学报*, 2023, 44(12): 2158-2167.
MA Z T, ZHANG X Z, DAI P P, *et al.* Luminescence properties of KScP₂O₇:Cr³⁺ broadband Near-infrared phosphor and application of near-infrared LED device [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023,44(12):2158-2167. (in Chinese)
- [3] 王长建, 乔旭升, 樊先平. 蓝光 LED 激发 Cr³⁺掺杂宽带近红外荧光粉研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(12): 1855-1870.
WANG C J, QIAO X S, FAN X P. Research progress on blue LED excited Cr³⁺ doped phosphors with broad-band Near-infrared Luminescence [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022,43(12):1855-1870. (in Chinese)
- [4] Liu S, Zheng Y, Peng D, *et al.* Near-Infrared Mechanoluminescence of Cr³⁺ Doped Gallate Spinel and Magnetoplumbite

- Smart Materials [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 33(3): 2209275.
- [5] Wang S, Pang R, Tan T, *et al.* Achieving High Quantum Efficiency Broadband NIR $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$ Phosphor Through Lithium-Ion Compensation [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(22): 2300124.
- [6] You S, Li S, Wang L, *et al.* Ternary solid solution phosphors $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Li}_x\text{Al}_{1-x-y}\text{Si}_{1+x+y}\text{N}_{3-y}\text{O}_y:\text{Ce}^{3+}$ with enhanced thermal stability for high-power laser lighting [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 404: 126575.
- [7] He S, Zhang 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.
- [8] Zhou Y, Li C, Wang Y. Crystal-Field Engineering Control of an Ultraviolet – Visible-Responsive Near-Infrared-Emitting Phosphor and Its Applications in Plant Growth, Night Vision, and NIR Spectroscopy Detection [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(8): 2102246.
- [9] Qiao J, Zhang S, Zhou X, *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.
- [10] Zhou Z, Yi X, Xiong P, *et al.* Cr^{3+} -Free near-infrared persistent luminescence material $\text{LiGaO}_2:\text{Fe}^{3+}$: optical properties, afterglow mechanism and potential bioimaging [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(40): 14100-14108.
- [11] Pan L, Wang Y, Yin L, *et al.* Structural and optical properties of iron ions doped near-infrared persistent spinel-type phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2023, 258: 119822.
- [12] Fang M-H, Huang P-Y, Bao Z, *et al.* Penetrating Biological Tissue Using Light-Emitting Diodes with a Highly Efficient Near-Infrared $\text{SeBO}_3:\text{Cr}^{3+}$ Phosphor [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(5): 2166-2171.
- [13] 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.*, 2020, 6(1): 109-114.
- [14] Zhao C, Gao Y, Wang J, *et al.* Achieving Nearly Quantitative ($\sim 100\%$) IQE and 42.3% EQE Across NIR-I and NIR-II Regions with Cr^{3+} -doped $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ under 300 nm Excitation [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023: 2300952.
- [15] 吴家宇, 张珍珍, 李松, 等. 孤立格位中的 Cr^{3+} 近红外发射波长的设计与调控: 以 $\text{AMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 为例 [J]. *发光学报*, 2023, 44(02): 246-258.
- WU J Y, ZHANG Z Z, LI S, *et al.* Design and regulation of near-infrared emission wavelength of Cr^{3+} in isolated lattice sites: a case study of $\text{AMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(02): 246-258. (in Chinese)
- [16] Tang W, Wu D, Xiao Y, *et al.* An Efficient Perovskite-Like Phosphor with Peak Emission Wavelength at 850 nm for High-Performance NIR LEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 11(4): 2202237.
- [17] Zhao M, Liu S, Cai H, *et al.* Cr^{3+} -Doped double perovskite antimonates: efficient and tunable phosphors from NIR-I to NIR-II [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9(18): 4602-4607.
- [18] Wang S, Zhang S, Liu S, *et al.* Design, luminescence properties and applications of Cr^{3+} -doped ScTaO_4 : a broadband near-infrared phosphor [J]. *Dalton Trans.*, 2022, 51(42): 16325-16335.
- [19] Liu G, Xia Z. Modulation of Thermally Stable Photoluminescence in Cr^{3+} -Based Near-Infrared Phosphors [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(22): 5001-5008.
- [20] Xu W, Bai F, Zheng L, *et al.* Thermally enhanced upconversion luminescence of Cr^{3+} in $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ tri-doped garnet phosphors for sensitive optical thermometry [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(14): 22979-22988.
- [21] Wang Z, Zhang L, Dong L, *et al.* Luminescent properties and energy transfer of novel NIR $\text{K}(\text{Ga/Al})_{11}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors for solar cells [J]. *Mater. Today Energy*, 2021, 20: 100674.
- [22] Lu Z, Chen S, Liu Y, *et al.* $\text{LiGaP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors for broadband NIR LEDs toward multiple applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 956: 170311.
- [23] Wang C, Jin Y, Yuan L, *et al.* Highly efficient and thermally stable broadband NIR phosphors by rationally bridging $\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ in $\text{LiScGe}_2\text{O}_6$ for optical bioimaging [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2023, 10(3): 860-868.
- [24] Zhong C, Xu Y, Wu X, *et al.* Near-infrared $\text{Sr}_7\text{NaGa}(\text{PO}_4)_6:\text{Cr}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Er}, \text{and Yb}$) phosphors with different energy transfer paths: photoluminescence enhancement and versatility [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(9): 3375-3385.
- [25] Yao L, Shao Q, Xu X, *et al.* Broadband emission of single-phase $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Yb}, \text{Ce}$) phosphors for novel solid-state light sources with visible to near-infrared light output [J]. *Ceram. Int.*, 2019, 45(11): 14249-14255.

- [26] Zhao F, Cai H, Song Z, *et al.* Structural Confinement for Cr³⁺ Activators toward Efficient Near-Infrared Phosphors with Suppressed Concentration Quenching [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33(10): 3621-3630.
- [27] 葛万银,秦毅. 粉末X射线衍射基础以及GSAS精修进阶 [M]. 西安:西安交通大学出版社,2023.
GE W Y, QIN Y. *Fenmo X shexian yanshe jichu yiji GSAS jingxiu jinjie* [M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2023. (in Chinese)
- [28] TOBYB. H. . EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. *Appl. Crystallogr.*, 2001, 34:210-213.
- [29] Zhao F, Song Z, Liu Q. Advances in Chromium-Activated Phosphors for Near-Infrared Light Sources [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(11): 2200380.
- [30] Liu T, Cai H, Mao N, *et al.* Efficient near-infrared pyroxene phosphor LiInGe₂O₆:Cr³⁺ for NIR spectroscopy application [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104(9): 4577-4584.
- [31] Wang J, Wang X, Zhang C, *et al.* Broadband emitting phosphor Sr₆Sc₂Al₄O₁₅:Cr³⁺ for near-infrared LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(26): 9030-9036.
- [32] Chen L, Zhong J, Zeng L, *et al.* Achieving an ultra-high absorption efficiency in a monoclinic LiAlP₂O₇:Cr³⁺ near-infrared phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2023, 263: 120139.
- [33] Xie J, Tian J, Zhuang W. Near-Infrared LuCa₂ScZrGa₂GeO₁₂:Cr³⁺ Garnet Phosphor with Ultra-broadband Emission for NIR LED Applications [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(27): 10772-10779.
- [34] 何献国,黄得财,宋丽平,等. NaAlP₂O₇:Cr³⁺荧光粉近红外发光特性 [J]. 发光学报, 2022, 43(09): 1380-1389.
HE X G, HUANG D C, SONG L P, *et al.* Near-infrared photoluminescence properties of NaAlP₂O₇:Cr³⁺ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(09):1380-1389. (in Chinese)
- [35] Wu X, Zhao S, Zhang L, *et al.* Highly thermally stable Cr³⁺ and Yb³⁺ codoped Gd₂GaSbO₇ phosphors for broadband near-infrared applications [J]. *Dalton Trans.*, 2021, 50(38): 13459-13467.
- [36] 邹金阔,黄得财,梁思思,等. Cr³⁺、Yb³⁺共掺杂 LaSc₃(BO₃)₄近红外荧光粉的发光与器件性能 [J]. 发光学报, 2021, 42(06): 793-803.
WU J M, HUANG D C, LIANG S S, *et al.* Photoluminescence properties and device performance of Cr³⁺, Yb³⁺ co-doped LaSc₃(BO₃)₄ near infrared phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(06):793-803. (in Chinese)
- [37] Mullins A L, Ćirić A, Zeković I, *et al.* Dual-emission luminescence thermometry using LaGaO₃:Cr³⁺, Nd³⁺ phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(28): 10396-10403.
- [38] Wei G, Wang Z, Li R, *et al.* Enhancement of Near-Infrared Phosphor Luminescence Properties via Construction of Stable and Compact Energy Transfer Paths [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(18): 2201076.
- [39] Li G-H, Huang J-B, Yang Q-H, *et al.* Composition-structure-luminescence and enhancement of Cr³⁺ activated broadband near infrared phosphors for night vision, bio-imaging, and noninvasive detection [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(47): 16578-16586.
- [40] Tian X, Zhou T, Wen J, *et al.* Egg albumin assisted sol-gel synthesis of Eu³⁺ doped SnO₂ phosphor for temperature sensing [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2020, 129: 110882.
- [41] Zhou L, Lyu Z, Sun D, *et al.* Enhanced Thermal Stability and Energy Transfer by Crystal-Field Engineering in a Garnet Phosphor for Thermometry and NIR-LED [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(22): 2201308.



谢鑫(1995—),男,陕西渭南人,博士研究生,2021年于陕西科技大学获得硕士学位,主要从事发光材料的研究。
E-mail:337974705@qq.com



葛万银(1979—),男,博士,教授,博士生导师,2009年于日本国立Kyoto Institute of technology 大学获得博士学位,主要从事智能材料与传感器件的研究。
E-mail:gewanyin@sust.edu.cn