

文章编号: 1000-7032(2026)02-0289-10

基于长石结构设计高热稳定性 $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ 宽带近红外荧光粉

陈 龙^{1,2}, 王茂骅^{1,2}, 何久洋^{1,2*}, 艾尔肯·斯地克^{1,2*}

(1. 新疆师范大学 物理与电子工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830054;

2. 新疆发光矿物与光功能材料研究自治区重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054)

摘要: NIR pc-LED 作为新型便携的近红外光源被广泛用于夜视、植物生长、医疗诊断等领域, 其性能主要取决于所开发的近红外荧光粉的特性。然而, 当前报道的近红外荧光粉普遍面临带宽窄和热稳定性欠佳的挑战, 这极大地限制了 NIR pc-LED 的性能提升及其在实际应用中的推广。针对高性能近红外光源对荧光粉热稳定性与发射带宽的迫切需求, 本研究基于 $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 离子对, 设计并合成了新型 $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ 近红外荧光粉。该荧光粉可被 450 nm 蓝光有效激发, 产生半高宽达 134 nm 的宽带近红外发射 (650~1 000 nm)。其具有优异的热稳定性, 在 423 K 高温下仍能保持 83.67% 的初始发光强度, 性能优于多数同类材料。基于此制备的 NIR pc-LED 器件在夜视与生物成像中展现出应用潜力, 证实了长石结构材料在开发高性能近红外荧光粉方面的较大潜力。

关键词: 近红外荧光粉; 长石; $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; 热稳定性; $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 离子对

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250236

CSTR: 32170.14.CJL.20250236

High Thermal Stability $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ Broadband Near-infrared Fluorescent Powder Based on Feldspar Structure Design

CHEN Long^{1,2}, WANG Maohua^{1,2}, HE Jiuyang^{1,2*}, AIERKEN Sidik^{1,2*}

(1. School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China;

2. Xinjiang Key Laboratory of Luminescent Minerals and Photofunctional Materials, Urumqi 830054, China)

* Corresponding Authors, E-mail: hejiuyang@sina.com; aierkenjiang@sina.com

Abstract: NIR phosphor-converted LEDs (pc-LEDs), as a new type of portable near-infrared light source, are widely used in fields such as night vision, plant growth, and medical diagnostics. Their performance largely depends on the characteristics of the developed near-infrared phosphors. However, currently reported near-infrared phosphors generally face challenges of narrow bandwidth and insufficient thermal stability, which significantly limits the performance improvement of NIR pc-LEDs and their broader practical application. To address the urgent need for high thermal stability and broad emission bandwidth in high-performance near-infrared light sources, this study designed and synthesized a novel $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ near-infrared phosphor based on $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ ion pairs. This phosphor can be effectively excited by 450 nm blue light, producing a broadband near-infrared emission (650–1 000 nm) with a full width at half maximum (FWHM) of 134 nm. It exhibits excellent thermal stability, retaining 83.67% of its initial luminescence intensity even at a high temperature of 423 K, outperforming most similar materials. The fabricated NIR pc-LED device based on this phosphor demonstrates potential for applications in night vision and bioimaging, confirming the significant potential of feldspar-type structure materials in developing high-performance near-infrared phosphors.

Keywords: near-infrared phosphor; feldspar-type structure; $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; thermal stability; $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ ion pairs

收稿日期: 2025-11-07; 修订日期: 2025-11-20

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金(2024D01A92); 国家自然科学基金(12264050)

Supported by the Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region (2024D01A92); National Natural Science Foundation of China (12264050)

1 引 言

近红外(NIR)光是电磁波的重要组成部分,具有不可见、散射损失小、穿透能力强、与有机官能团特异性相互作用等特性,因此近红外光源在安防监控、食品安全、农业、夜视和医疗等领域得到了广泛应用^[1-2]。在众多近红外光源方案中,近红外荧光转换发光二极管(NIR pc-LED)因其体积小、效率高和光谱可调等集成优势,被广泛认为是下一代理想的近红外光源^[3]。然而,该技术性能取决于荧光粉的综合性能,其中热稳定性是制约其在高功率场景下应用的关键瓶颈。

目前,用于NIR荧光粉的激活剂离子主要分为稀土离子(如Eu²⁺、Nd³⁺、Tm³⁺和Yb³⁺)和过渡金属离子(如Mn²⁺和Cr³⁺)^[4]。其中,Cr³⁺凭借其独特的3d³电子构型,拥有与蓝色LED芯片相匹配的激发带,且允许可调谐的发射带,被视为理想的激活剂。此外,掺杂Cr³⁺的近红外荧光材料的发光特性可以通过优化基质种类、晶体场强度和掺杂离子来进行简单调整^[5]。例如,Ca₂LuZr₂Al₃O₁₂:Cr³⁺具有位于650~870 nm的宽发射带,在423 K下的发射强度保持为室温下的51.22%^[6]。Bai等合成了Ca₂LuScGa₂Ge₂O₁₂:Cr³⁺近红外荧光粉,其输出功率为1.213 mW@100 mA,在423 K测得的发光强度是室温的59%^[7]。Fu等通过阳离子取代策略合成了Y₃(In_xGa_{1-x})Ga₃O₁₂:Cr³⁺近红外荧光粉,发射峰从710 nm红移至755 nm,半高宽为99 nm,与室温相比,423 K时的发光强度保留了83.6%^[8]。Yu等开发了新型硼酸盐Sr₂Sc₂B₄O₁₁:Cr³⁺近红外荧光粉,该荧光粉半高宽为104 nm,在373 K的发射强度保持为室温时的67%^[9]。然而,上述所开发的近红外荧光粉的半高宽或者热稳定性相对较低,仍达不到应用标准。因此,开发宽发射带同时具有优异热稳定性的高性能近红外荧光材料是迫切需要解决的问题。

最近的报道中,Liu等提出Cr³⁺-Cr³⁺离子对是通过Cr³⁺离子的聚集形成的局部晶体结构,该结构能够促使宽带Cr³⁺发射在强晶体场中实现^[10]。这是一种通过改变Cr³⁺的能级分裂有效调节其光学行为的方法。Chen等通过掺杂Ga³⁺离子降低阳离子位的形成能,实现了β-Al₂O₃中Cr³⁺-Cr³⁺离子对的发光^[11]。Liu等报道了Cr³⁺-Cr³⁺离子对诱导的宽带发射磁铅矿荧光粉SrAl_{11.88-x}Ga_xO₁₉:0.12Cr³⁺^[12]。

最近的文章表明,镓酸盐可能有利于诞生Cr³⁺-Cr³⁺离子对,适合开发宽带且具有高热稳定性的Cr³⁺激发近红外发光材料^[10-14]。

基于这些考虑,本工作选择长石结构的镓酸盐BaGa₂Si₂O₈作为潜在的理想材料,采用高温固相反应法合成了不同Cr³⁺浓度的BaGa₂Si₂O₈:Cr³⁺(BGSO:Cr³⁺)荧光粉,并通过第一性原理计算、光致发光(PL)衰减曲线和电子对磁共振(EPR)谱等方法对Cr³⁺的特征发光进行了分析研究。此外,通过将BGSO:0.01Cr³⁺荧光粉与蓝色LED芯片结合,探究了该器件在夜视方面的应用潜力。该研究表明,长石材料适合开发新型近红外荧光材料,展示了BGSO:Cr³⁺荧光粉在可调谐宽带近红外发光和优异热稳定性方面的优势。

2 实 验

2.1 样品制备

基于天然长石矿物和Calleri的方法通过高温固相合成法制备了通式为BaGa₂Si₂O₈:xCr³⁺(0≤x≤0.07)的系列样品。所用原料包括BaCO₃(麦克林,99.99%)、Ga₂O₃(麦克林,99.99%)、SiO₂(阿拉丁,99.99%)、Cr₂O₃(麦克林,99.99%),按化学计量比称量原料粉末,置于玛瑙研钵中研磨30 min至混合均匀。接着将混合均匀的粉末装入氧化铝坩埚,在空气气氛中以5 K/min的升温速率加热至1473 K,并在该温度下保温240 min。烧结完成后,样品随炉冷却至室温,再次使用玛瑙研钵研磨成细粉,以便用于后续测试表征。

2.2 样品表征

X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)数据采用日本岛津XRD-6100型粉末衍射仪测试。实验参数为Cu-Kα1射线(波长λ=0.154 06 nm),工作电压为40 kV,工作电流为30 mA,扫描范围为10°~80°,扫描速度为5(°)/min。X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)数据使用克瑞托斯公司的CA-3400型X射线光电子能谱仪器记录。样品的形貌和元素分布采用扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM 450)和能量分散X射线仪(AMETEK, EDX)表征。光致发光发射(Photoluminescence, PL)光谱、光致发光激发(Photoluminescence excitation, PLE)光谱使用英国爱丁堡稳态/瞬态荧光光谱仪(FLS1000)进行测试,其配备了450 W 氙灯作为激发光源和液氮冷却的R5509-72近红外光电倍增管(Hamamatsu Corp)作

为探测器。温度依赖PL光谱(298~498 K)使用同样的光谱仪进行测试,其配备了精确控温的测试台附件(INSTEC HP1200G)。NIR pc-LED光谱数据使用OHSP-350M LED进行收集。除非另有说明,所有测试均在室温下完成。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构与物相分析

BaGa₂Si₂O₈(BGSO)的晶体结构如图1(a)所示,其属于单斜晶系,空间群为 $P121/a(14)$ 。在BGSO结构中,Ga³⁺和Si⁴⁺分别与4个O原子配位,形成[GaO₄]和[SiO₄]的四面体结构,而Ba²⁺则与6个O原子连接,形成八面体结构的[BaO₆]。图1(b)展示了BGSO: x Cr($0 \leq x \leq 0.07$)的XRD图谱,可以看出,所有样品的衍射峰与标准卡片匹配良好,表明我们成功合成了纯相的荧光粉。我们发现,随着Cr³⁺掺杂浓度的增加,最显著的衍射峰向大角度方向移动(见图1(b))。该结果表明,半径较小的Cr³⁺(CN=6, $R=0.615$)离子可能部分取代了基质中半径较大的Ga³⁺(CN=4, $R=0.47$;CN=6, $R=0.62$)离子。根据报道,Cr³⁺掺入四配位[GaO₄]环境,会形

成扭曲的[CrO₆]八面体,导致晶格收缩,峰位右移^[15-16]。图1(c)为BGSO:0.01Cr³⁺的Rietveld精修图谱, $R_w=7.84\%$, $R_p=5.80\%$, $\chi^2=2.1$ 。精修结果表明,即使引入不同浓度的Cr³⁺,相纯度依然保持不变。为了进一步确认铬离子的化学价态,我们对BGSO:Cr荧光粉进行了高分辨XPS测试(图1(d))。Cr 2p谱显示两个清晰的2p_{3/2}特征峰,结合能分别为576.3 eV和579.01 eV。根据报道,576.3 eV处的峰可明确归属于Cr³⁺(如Cr₂O₃中的Cr³⁺ 2p_{3/2})^[17],而579.01 eV处的峰则对应于Cr⁶⁺(如CrO₄²⁻中的Cr⁶⁺ 2p_{3/2})^[18]。这一结果直接证实了样品中铬元素以混合价态(Cr³⁺和Cr⁶⁺)共存。其中,Cr³⁺作为常见的近红外发光中心,其存在与我们所观测到的NIR-I发射(700~1 000 nm)相吻合^[19];而少量Cr⁶⁺的出现可能与合成过程中的表面氧化有关^[18]。图1(e)展示了BGSO:Cr样品的扫描电子显微镜(SEM)图像和能量色散X射线光谱(EDS)映射,可以明显看出样品中包含Ba、Ga、Si、O和Cr元素,元素均匀分布,形貌均匀。综合XRD、SEM、EDS、XPS等测试结果,表明成功合成了单相且元素均匀分布的BGSO:Cr³⁺荧光粉。

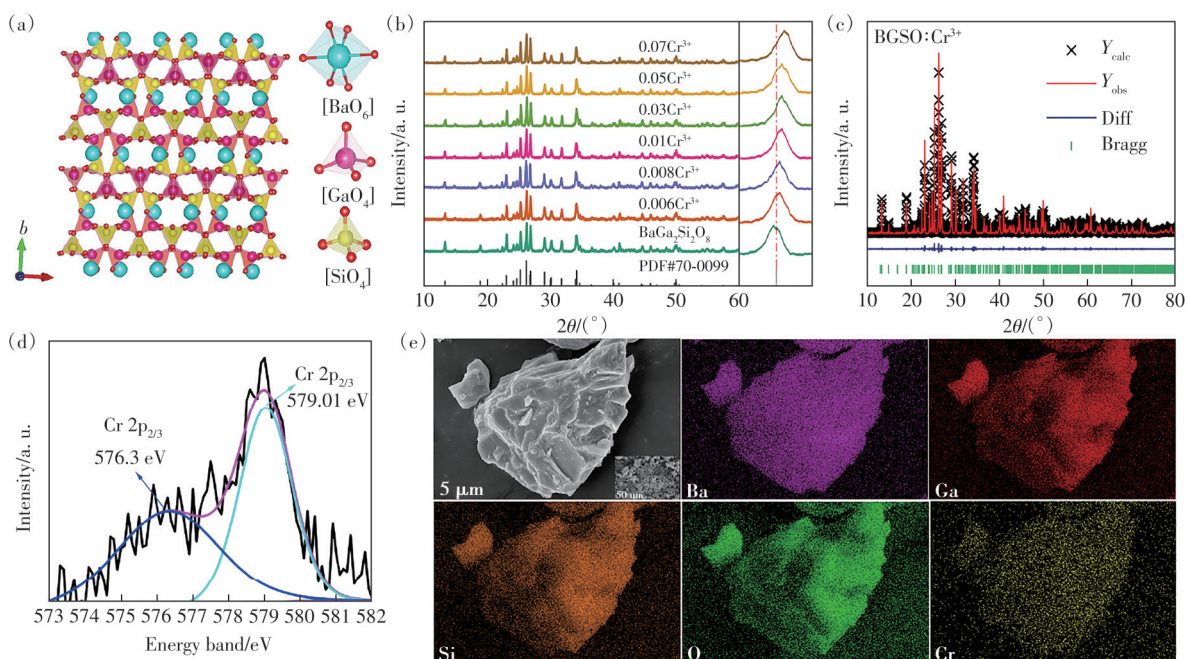


图1 (a)BGSO晶体结构;(b)BGSO: x Cr($0 \leq x \leq 0.07$) XRD图及XRD主衍射峰局部放大图;(c)BGSO:0.07Cr³⁺精修图;(d)Cr 2p高分辨XPS精细谱;(e)BGSO:Cr³⁺ SEM&EDS

Fig.1 (a)Crystal structure of BGSO. (b)XRD patterns of BGSO: x Cr($0 \leq x \leq 0.07$) and a partial enlarged view of the main diffraction peak. (c) Rietveld refinement pattern of BGSO:0.07Cr³⁺. (d) High-resolution XPS spectrum of Cr 2p. (e) SEM&EDS of BGSO:Cr³⁺

3.2 漫反射光谱和DFT计算

图2(a)展示了 $x=0$ 和0.01样品的漫反射光

谱。当 $x=0$ 时,BGSO基质在可见光区几乎无吸收峰;而当Cr³⁺离子掺杂到晶格中时,可以清晰地观

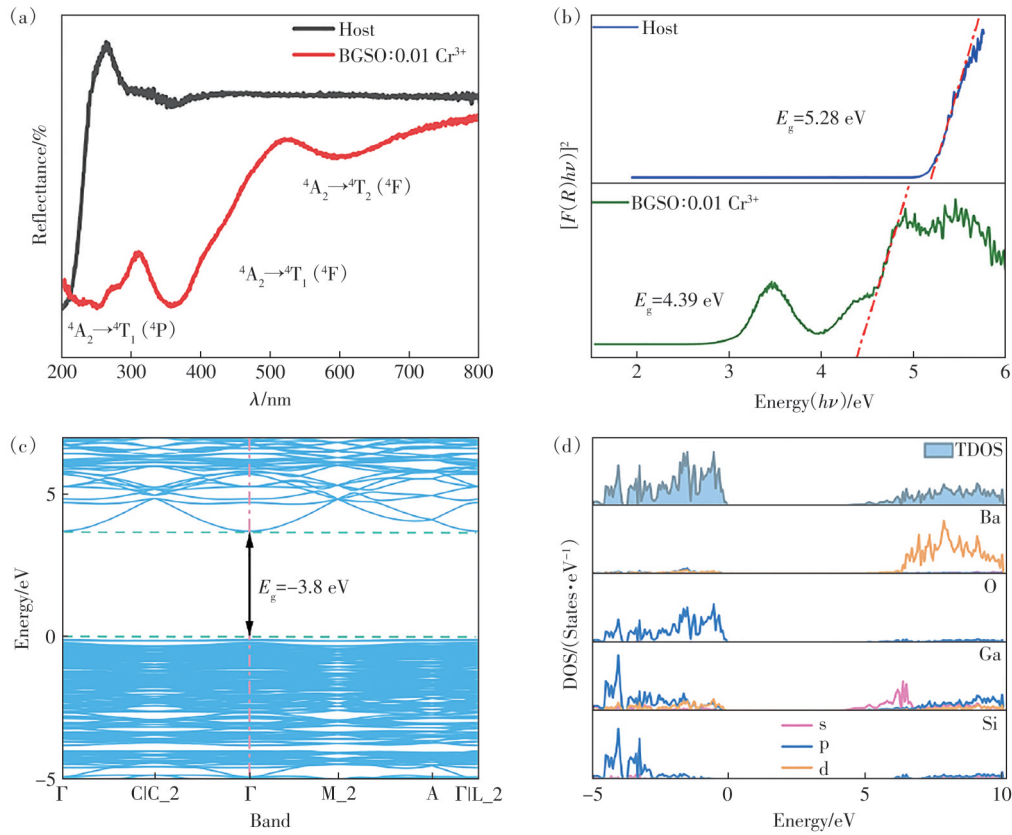


图2 (a)BGSO基质与BGSO:Cr³⁺的漫反射光谱;(b)BGSO基质与BGSO:Cr³⁺的光学带隙;(c)BGSO的能带结构;(d)BGSO态密度分布

Fig.2 (a)Diffuse reflectance spectra of BGSO host and BGSO:Cr³⁺. (b)Optical band gaps of BGSO host and BGSO:Cr³⁺. (c) Energy band of BGSO. (d)Density of states distribution of BGSO

察到源自 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(4P)$ (200~300 nm)、 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(4F)$ (300~500 nm)和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(4F)$ (500~700 nm)跃迁的3个特征吸收峰^[20]。我们采用 Kubelka-Munk 方程^[21-22]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (1)$$

$$[F(R) \times h\nu]^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g), \quad (2)$$

计算其光学带隙,其中 $F(R)$ 表示吸收率, R 为反射率, $h\nu$ 为光子能量, A 为吸收常数, E_g 为光学带隙。经估算,BGSO基质与BGSO:Cr³⁺的光学带隙分别为5.48 eV和4.39 eV(图2(b))。通过密度泛函理论计算,进一步计算晶格材料的理论带隙和态密度,如图2(c)~(d)所示。在密度泛函理论中,计算的带隙结果通常低于实验值,上述结果符合预期。总态密度(TDOS)和局域态密度(DOS)显示,价带顶部(VB)主要由O-p态组成,而导带底部(CB)主要由Ga-s、Si-s和O-p态组成。

3.3 光致发光特性分析

图3(a)展示了BGSO:Cr³⁺的激发发射光谱,

在750 nm监测下,从激发光谱中可以观察到两个宽泛的激发带,源自于Cr³⁺的自旋允许跃迁,分别对应于 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 两个能级跃迁^[23]。Cr³⁺在450 nm光激发下,在750 nm附近有一个宽发射带,带宽为650~1 000 nm。Cr³⁺的发光特性通常受到晶体场强影响,可以用Tanabe-Sugano能级图来描述。图3(b)为Cr³⁺在晶体场中的能级分布,晶体场参数 D_q 与拉卡参数 B 的比值(D_q/B)反映了晶体场强度。

D_q/B 值可以用下式估算^[24-25]:

$$10D_q = E({}^4T_2) - E({}^4A_2), \quad (3)$$

$$\frac{D_q}{B} = \frac{15(x-8)}{x^2-10x}, \quad (4)$$

$$x = \frac{E({}^4T_1) - E({}^4A_2)}{D_q} = \frac{E({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1) - E({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2)}{D_q}, \quad (5)$$

其中, $E({}^4T_2)$ 和 $E({}^4T_1)$ 分别为 4T_2 和 4T_1 能级的能量位置。计算得 D_q/B 的值为2.67,临界值为2.35^[26]。通常,Cr³⁺离子在强晶场中表现出窄带发射,这归

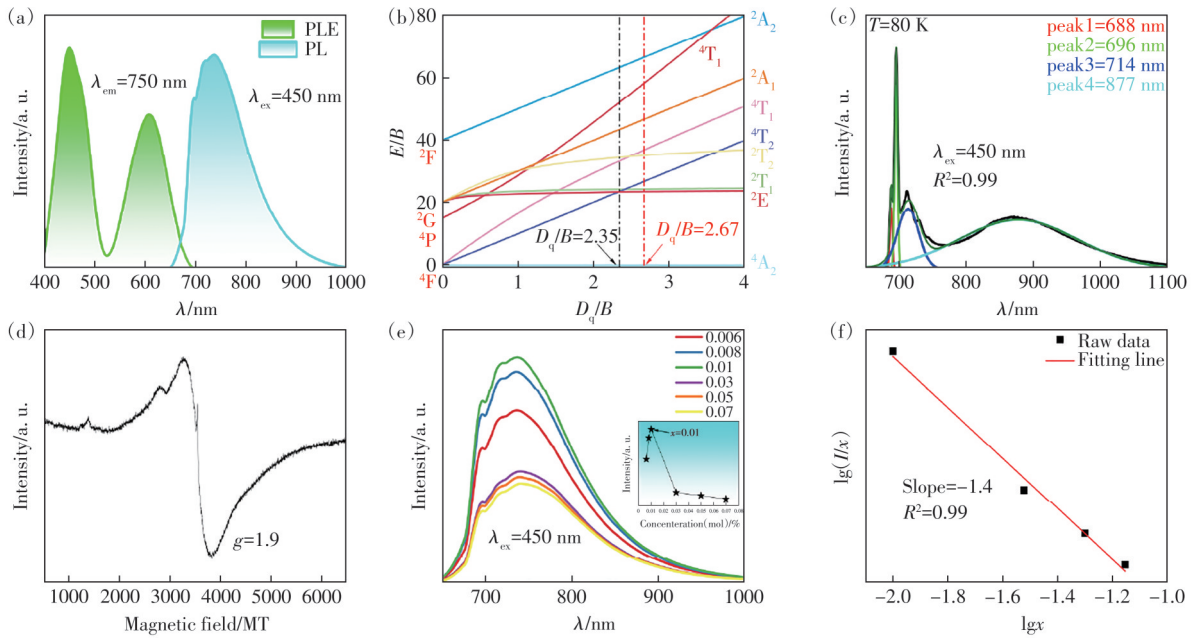


图3 (a) BGSO:Cr³⁺的激发和发射光谱;(b) Cr³⁺的 Tanabe-Sugano 能级图;(c) 80 K 下在 450 nm 激发的 BGSO:xCr³⁺ 高斯光谱;(d) Cr³⁺ 掺杂 BGSO 的 EPR 谱;(e) 450 nm 激发的 BGSO:xCr³⁺ (0.006≤x≤0.07) 荧光粉的发射光谱(插图为 BGSO:xCr³⁺ 发光强度随 Cr³⁺ 浓度变化的积分面积);(f) BGSO:xCr³⁺ 的 lg(I/x) 和 lgx 之间的关系

Fig.3 (a) Excitation and emission spectrum of BGSO:Cr³⁺. (b) Tanabe-Sugano energy level diagram of Cr³⁺. (c) Gaussian-fitted spectra of BGSO:xCr³⁺ excited at 450 nm at 80 K. (d) Electron paramagnetic resonance (EPR) spectrum of Cr³⁺-doped BGSO. (e) Emission spectra of BGSO:xCr³⁺ (0.006≤x≤0.07) phosphors under 450 nm excitation (the inset shows the integrated emission intensity of BGSO:xCr³⁺ as a function of Cr³⁺ concentration). (f) Relationship between lg(I/x) and lgx for BGSO:xCr³⁺

由于²E→⁴A₂的自旋禁戒电子跃迁;在弱晶场条件下,Cr³⁺离子的宽带发射主要由自旋允许的⁴T₂→⁴A₂电子跃迁引起^[27]。

然而,在本工作中观察到的宽带发射不太可能起源于位于弱晶场环境中的 Cr³⁺离子,这与计算结果相矛盾。于是,我们检测了低温 80 K 下的发射光谱,通过高斯拟合,发现存在峰值为 688 nm、696 nm、714 nm 和 877 nm 的 4 个峰,其中 3 个窄峰来自²E→⁴A₂的自旋禁戒电子跃迁,而 877 nm 处的宽峰可能来自于 Cr³⁺-Cr³⁺离子对(图 3(c))^[28]。基于此,我们对 BGSO:Cr³⁺进行了 EPR 测试(图 3(d))。根据报道,g=2 附近的高场信号表明 Cr³⁺离子可能成对存在,因此 g=1.9 的信号来源于耦合的 Cr³⁺-Cr³⁺离子对^[29]。该结果表明,宽带发射源于 Cr³⁺-Cr³⁺离子对之间的相互作用。

我们还系统考察了 Cr³⁺掺杂浓度对 BGSO:xCr³⁺荧光粉发光特性的影响。通过测量不同浓度样品(0.006≤x≤0.07)在 450 nm 蓝光激发下的室温发射光谱(图 3(e)),发现随着 Cr³⁺浓度增加,发射光谱的峰位和形状基本保持不变,但发光强度呈现先增强后减弱的趋势:在 x=0.01 时达到最大

值,随后因浓度猝灭效应而下降。这一结果表明,Cr³⁺在 BGSO 中的最佳掺杂浓度为 1%。为了探究其浓度猝灭机制,我们首先根据 Blasse 方程计算掺杂 Cr³⁺离子之间的能量临界距离^[30-31]:

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (6)$$

其中,V=0.156 nm³,X_c=0.01,N=12。计算得 R_c 值约为 1.35 nm。Dexter 和 Uiter 的能量转移理论提出能量转移可以通过交换相互作用和电多极相互作用发生。由于交换作用只能在活化离子间距小于 0.5 nm 时发生,而 R_c 远大于 0.5 nm,因此 Cr³⁺的浓度猝灭效应是由于多极-多级相互作用造成的^[32]。进一步通过公式 lg(I/x)=C-(θ/3)lgx 对多极-多极相互作用的类型进行进一步确认。如图 3(f) 所示,通过对 lg(I/x) 和 lgx 的关系进行线性拟合,计算得 θ 值为 4.2,接近 6,表明 BGSO:Cr³⁺样品的浓度猝灭效应归因于电偶极子-偶极子相互作用^[33-34]。此外,BGSO:0.01Cr³⁺的内量子产率(IQE)为 10%。

3.4 热稳定性分析

热稳定性是衡量荧光粉能否应用于 NIR pc-

LED 器件的关键因素之一。图 4(a)展示了 BGSO:0.01Cr³⁺ 近红外荧光粉的温度依赖性 PL 光谱。我们对 BGSO:0.01Cr³⁺ 的温度依赖光谱进行积分,结果如图 4(b)所示。在 423 K 温度下,样品的发光强度仍能维持在室温水平的 83.67%,这充分证明了该荧光粉具备出色的热稳定性。表 1 列出了一些 Cr³⁺ 掺杂的 NIR 磷光体的半高宽和热稳定性

(在 423 K 下的发光强度以室温的百分比表示)。如表 1 所示,BGSO:Cr³⁺ 磷光体具有相对较好的热稳定性,这对于应用是很重要的。与此同时,随着温度从 298 K 升高至 423 K,其发射光谱的半高宽(FWHM)由 134 nm 展宽至 147 nm。这一光谱展宽现象主要归因于高温下增强的电声子耦合效应^[43]。

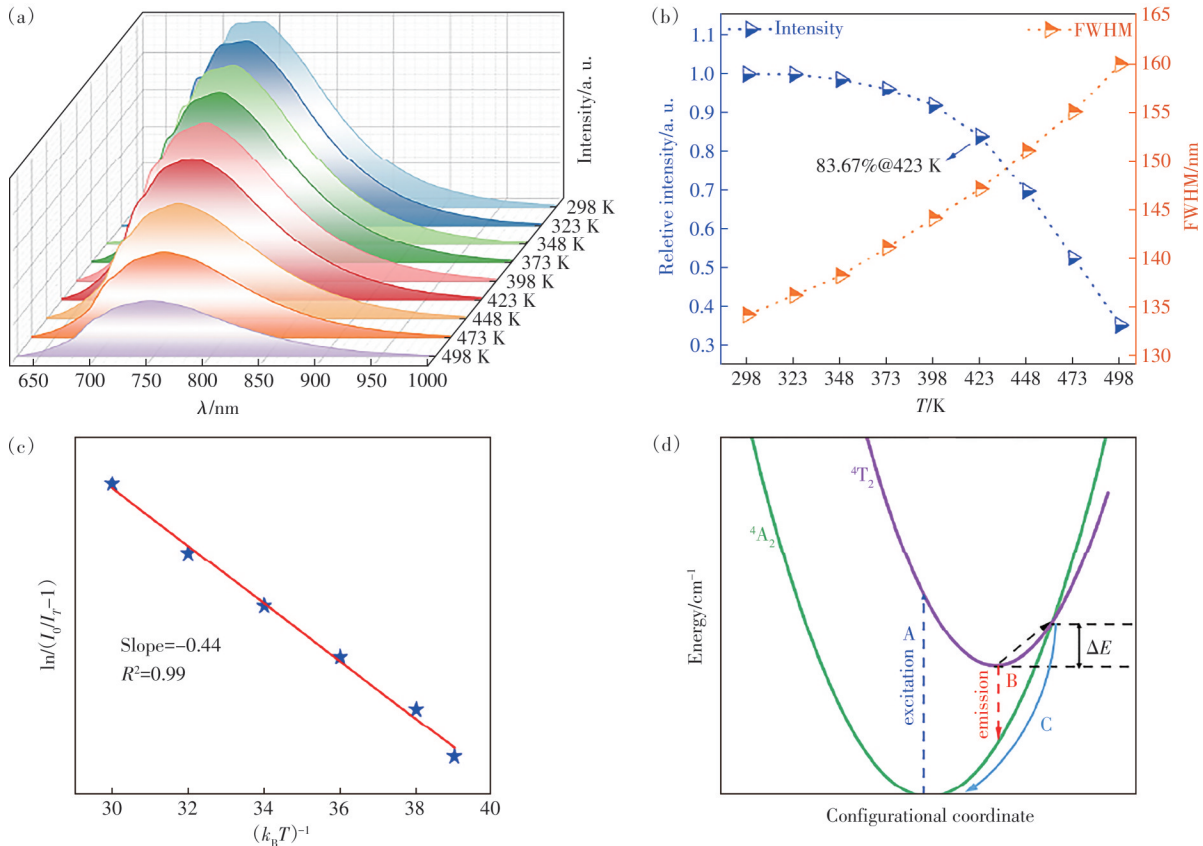


图 4 (a) BGSO:0.01Cr³⁺ NIR 荧光粉在 298~498 K 的温度依赖 PL 光谱; (b) 温度在 298~498 K 升温过程中积分强度和 FWHM 的变化; (c) BGSO:0.01Cr³⁺ NIR- I 区荧光粉的 $\ln(I_0/I_T-1)$ 和 $1/(k_B T)$ 关系; (d) BGSO:0.01Cr³⁺ NIR- I 区荧光粉的位型坐标图

Fig.4 (a) Temperature-dependent photoluminescence (PL) spectra of BGSO:0.01Cr³⁺ NIR phosphors from 298–498 K. (b) Variation plots of integrated intensity and full width at half maximum (FWHM) during the heating process from 298–498 K. (c) Relationship plot of $\ln(I_0/I_T-1)$ and $1/(k_B T)$ for BGSO:0.01Cr³⁺ NIR- I region phosphors. (d) Configurational coordinate diagram of BGSO:0.01Cr³⁺ NIR- I region phosphors

此外,材料中 Cr³⁺ 离子的热猝灭行为其深层机制可能源于交叉弛豫过程或热电离效应^[44]。活化能 ΔE 是用以评价荧光粉热稳定性的关键参数,通常可以用 Arrhenius 方程计算^[45-46]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)}, \quad (7)$$

其中, I_0 为 298 K 时的发光强度, $I(T)$ 为给定温度时的发光强度, A 为常数, k_B 为玻尔兹曼常数。最终计算结果如图 4(c) 所示, ΔE 值为 0.44 eV。我们

采用位型坐标来阐释非辐射跃迁导致的发光热猝灭现象(图 4(d))。从图中可以看到, ΔE 代表电子从激发态势能曲线的最低点到达与基态势能曲线交点所需的活化能。在光激发过程中,处于基态的电子首先沿路径 A 跃迁至激发态。在室温条件下,大多数被激发的电子会通过辐射跃迁(路径 B)返回基态。随着温度升高,电子获取足够热能,得以克服势垒 ΔE , 经过激发态与基态势能曲线的交叉点,以非辐射跃迁(路径 C)的路径弛豫至基

表 1 不同 Cr^{3+} 激活的 NIR 荧光粉的热稳定性 (423 K) 和半高宽 (FWHM)

Tab. 1 Thermal stability (at 423 K) and FWHM of NIR fluorescent powders activated by different Cr^{3+}

近红外荧光粉	Thermal stability/%	FWHM/nm	Ref.
$\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$	80	126	[35]
$\text{CaCd}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	80	158	[36]
$\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Li}_3\text{F}_{12}$	82	121	[37]
$\text{LiScSi}_2\text{O}_6$	75	150	[38]
$\text{CaY}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	80.01	115	[39]
$\text{Ca}_3\text{MgZrGe}_3\text{O}_{12}$	80	120	[40]
$\text{La}_2\text{MgSnO}_6$	68.5	104	[41]
Cs_2KScF_6	70	95	[42]
$\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	83.67	134	This work

态^[47]。因此 ΔE 的值越大, 荧光粉的热稳定性越好。

3.5 LED 器件性能及应用

为了评估合成的 $\text{BGSO}:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的潜在应用, 我们将 $\text{BGSO}:\text{Cr}^{3+}$ 与 450 nm InGaN 芯片相结合, 制备了 NIR pc-LED。为了确定该器件的电

致发光性能, 我们测试了器件在不同电流下的电致发光光谱 (图 5(a))。其中, 450 nm 左右的蓝光发射属于 InGaN 芯片。可以看到, 随着电流从 20 mA 增加到 320 mA, LED 器件中 Cr^{3+} 在 750 nm 左右的特征发光始终在增强且没有发生饱和。该 LED 器件 (额定电压 3 V) 在 20 mA 驱动电流下, 输出功率和光电转换效率分别 1.07 mW 和 2.02% (图 5(b))。为检测该器件在夜视成像中的应用前景, 根据示意图 (图 5(c)), 我们用 700 nm 滤光片覆盖玩偶的部分身体, 在可见光相机拍摄的图片 (图 5(d)~(e)) 中无法看到被遮挡的部分。然而, 当使用制备的 NIR pc-LED 作为光源时, 用近红外相机拍摄的图片 (图 5(f)~(g)) 可以清晰地看到整个玩偶。上述结果表明, $\text{BGSO}:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉在夜视中具有潜在应用。最后, 考虑到近红外光的穿透能力, 进一步尝试了 NIR pc-LED 器件在生物成像方面的应用。图 5(h)~(i) 为可见光相机和 NIR 光相机拍摄的手掌照片, 在 NIR 光下可以清楚地看到一些血管分布, 表明该器件在生物成像方面也具有潜在应用。

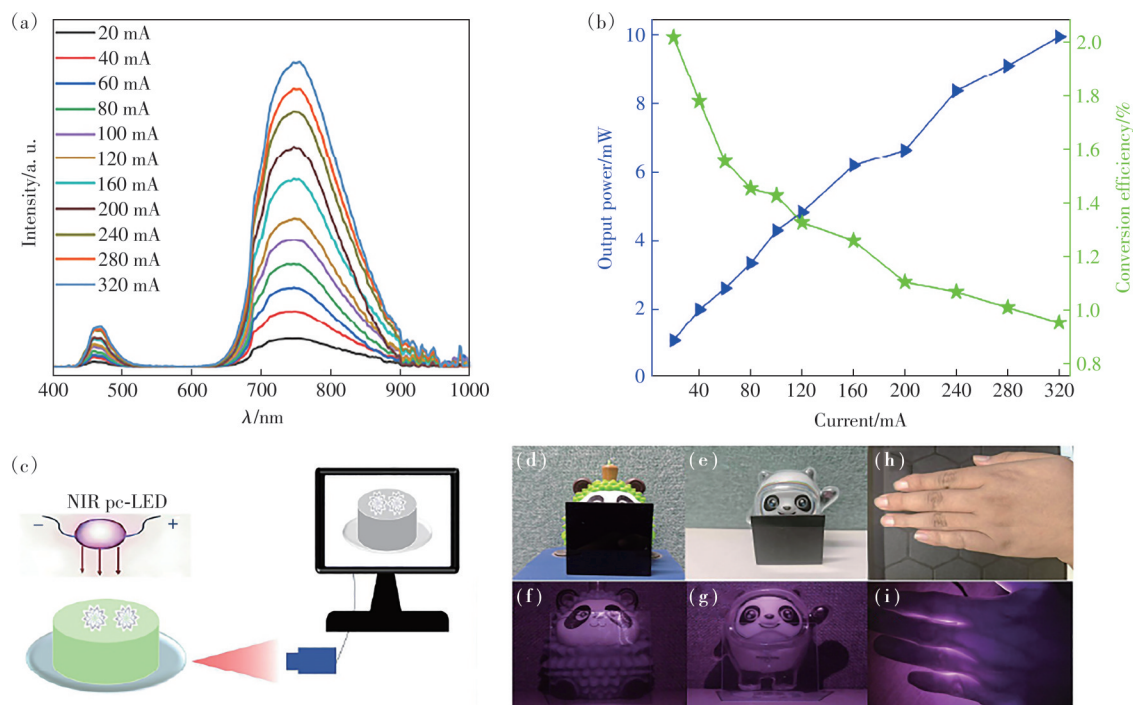


图 5 (a) 电致发光近红外光谱; (b) 不同电流下的输出功率和转换效率; (c) 夜视成像示意图; (d)~(e) 自然光下的玩偶; (f)~(g) 近红外相机下的玩偶; (h) 普通相机下的手掌; (i) 近红外相机下的手掌

Fig.5 (a) Electroluminescent near-infrared spectra. (b) Output power and conversion efficiency under different currents. (c) Schematic diagram of night vision imaging. (d)~(e) Doll under natural light. (f)~(g) Doll under a near-infrared camera. (h) Palm under a conventional camera. (i) Palm under an NIR camera

4 结 论

本文采用固相反应法制备了一系列 Cr^{3+} 掺杂

$\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、在 650~1 000 nm 范围内具有宽带发射的近红外荧光粉, 该宽带发射源于八面体位的 Cr^{3+} - Cr^{3+} 离子对的相互作用。在 423 K 时, $\text{BGSO}:$

0.01Cr³⁺的积分强度与298 K相比可保持在83.67%,表明其具有良好的热稳定性。以BGSO:0.01Cr³⁺荧光粉和蓝光芯片为发光材料,制备了近红外pc-LED器件,并证明了该器件在夜视及生物成像领

域具有潜在应用。

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.20250236>

参 考 文 献:

- [1] 张万鑫,王银海,李海玲,等. Zn元素替代对MgGa₂O₄:Cr³⁺的结构和发光性能的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(1): 31-35.
ZHANG W X, WANG Y H, LI H L, *et al.* Structure and luminescence properties of MgGa₂O₄:Cr³⁺ with Zn substituted for Mg [J]. *Spectrosc. Spectr. Anal.*, 2013, 33(1): 31-35. (in Chinese)
- [2] XU J, CHEN D Q, YU Y L, *et al.* Cr³⁺:SrGa₁₂O₁₉: a broadband near-infrared long-persistent phosphor [J]. *Chem. Asian J.*, 2014, 9(4): 1020-1025.
- [3] SAWADA K, ADACHI S. Photoluminescence properties of Eu³⁺ in Ga₂O₃-Tb₃Ga₅O₁₂:Cr³⁺ phosphor synthesized by metal organic deposition [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2014, 3(12): R238-R244.
- [4] GUO Y A, ZHAO L J, FU Y T, *et al.* Tailoring up-conversion luminescence for single band located in first biological windows and optical thermometry of Yb³⁺/Ln³⁺ (Ln=Er, Tm) doped oxyfluoride ceramics *via* Cr³⁺ doping [J]. *J. Lumin.*, 2019, 215: 116629.
- [5] 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
- [6] 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.
- [7] BAI B, DANG P P, HUANG D Y, *et al.* Broadband near-infrared emitting Ca₂LuScGa₂Ge₂O₁₂:Cr³⁺ phosphors: luminescence properties and application in light-emitting diodes [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(18): 13481-13488.
- [8] 吴斌,刘乐,姚乐琪,等. 具有石榴石结构的高效近红外荧光粉Y₃(In_xGa_{1-x})₂Ga₃O₁₂:Cr³⁺发光性能[J]. 发光学报, 2025, 46(6): 1067-1074.
WU B, LIU L, YAO L Q, *et al.* Luminescent properties of efficient near-infrared phosphors Y₃(In_xGa_{1-x})₂Ga₃O₁₂:Cr³⁺ with garnet structure [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(6): 1067-1074. (in Chinese)
- [9] 刘海晟,陈发艺,沈田田,等. 新型硼酸盐Sr₂Sc₂B₄O₁₁:Cr³⁺近红外荧光粉的发光性能[J]. 发光学报, 2025, 46(8): 1452-1460.
LIU H S, CHEN F Y, SHEN T T, *et al.* Photoluminescence properties of novel borate Sr₂Sc₂B₄O₁₁:Cr³⁺ near-infrared-emitting phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(8): 1452-1460. (in Chinese)
- [10] LIU S Q, DU J X, SONG Z, *et al.* Intervalence charge transfer of Cr³⁺-Cr³⁺ aggregation for NIR-II luminescence [J]. *Light Sci. Appl.*, 2023, 12(1): 181.
- [11] PANG Q X, WANG Y C, YAN L Q, *et al.* Cr³⁺-Cr³⁺ ion pair induced fast energy migration in Cr³⁺ doped Na-β-Al₂O₃ ultra-wide near-infrared phosphors for NIR spectroscopy application [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(3): 2301039.
- [12] 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]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(45): 19058-19066.
- [13] SHEN X N, YANG Y G, ZHAO W, *et al.* Broadband NIR emission with excellent thermal stability for SrLaGaO₄:Cr³⁺ phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2025, 25(51): 46799-46807.
- [14] DAI W J, CHI F F, LOU B B, *et al.* Temperature-dependent luminescent properties of Cr³⁺ doped ZnGa₂O₄ far-red emitting phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 116: 111104.
- [15] ZHARIKOV E V, KUZ' MICHEVA G M, NOVIKOV S G. The growth of laser oxide crystals: structural aspects [M]. GIVARGIZOV E I, MEL'NIKOVA A M. *Growth of Crystals*. New York: Springer. 2002: 155-180.
- [16] LAI J A, QIU J B, WANG Q, *et al.* Disentangling site occupancy, cation regulation, and oxidation state regulation of the broadband near infrared emission in a chromium-doped SrGa₄O₇ phosphor [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7(12): 2313-2321.

- [17] HOWNG W Y, THORN R J. Investigation of the electronic structure of La_{1-x}(M²⁺)_xCrO₃, Cr₂O₃ and La₂O₃ by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1980, 41(1): 75-81.
- [18] DUMESSO M U, ZHENG G J, WANG D D, *et al.* Strategies to realize efficient and stable broadband NIR emission in germinate oxides [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(8): 2300993.
- [19] NANAI Y, ISHIDA R, URABE Y, *et al.* Octave-spanning broad luminescence of Cr³⁺, Cr⁴⁺-codoped Mg₂SiO₄ phosphor for ultra-wideband near-infrared LEDs [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2019, 58(SF): SFFD02
- [20] YUAN L F, WU H Y, JIN Y H. Valence conversion to improve the ultrabroadband shortwave infrared emission performance of Cr³⁺-doped olivine-type phosphor [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2025, 28(28): e202500231.
- [21] ZHANG Y, BA Y, WANG J L, *et al.* Broadband near-infrared long persistent luminescence in Cr³⁺-doped CaY₂Ga₄GeO₁₂ phosphors for advanced light source applications [J]. *Ceram. Int.*, 2025, 51(19): 29645-29654.
- [22] SONG Z, LÜ W, KANG X J, *et al.* Broadband near-infrared luminescence in the novel Li₃Cs₂Sr₂B₃P₆O₂₄:Cr³⁺ phosphor for NIR pc-LED [J]. *J. Lumin.*, 2024, 265: 120255.
- [23] HUANG F F, YAN Y Q, ZHU G Y, *et al.* Broadband near-infrared emission of Cr³⁺ doped Zn₇Sb₂O₁₂ phosphors for night vision imaging system sources [J]. *J. Mol. Struct.*, 2025, 1324: 140827.
- [24] ZHANG K, XIAO S G. Li⁺ and B³⁺ co-doping induced near-infrared emission enhancement of Ga_{1.6}Sc_{0.4}O₃:Cr³⁺ [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2025, 14(5): 056003.
- [25] WU X Z, HUANG D C, LIN Q M, *et al.* Thermally stable broadband Cr³⁺-doped RbAl₃P₆O₂₀ phosphor for near-infrared spectroscopy applications [J]. *Inorg. Chem.*, 2025, 64(7): 3476-3484.
- [26] SONG Z, TANNER P A, LIU Q L. Host dependency of boundary between strong and weak crystal field strength of Cr³⁺ luminescence [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2024, 15(9): 2319-2324.
- [27] ZHU B J, LI N Z, REN S Q, *et al.* Mn²⁺ ions substitution inducing improvement of optical performances in ZnAl₂O₄:Cr³⁺ phosphors: energy transfer and ratiometric optical thermometry [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2022, 264: 120321.
- [28] SZYMCZAK M, ANTUZEVICI A, RODIONOV P, *et al.* Bifunctional luminescent thermometer-manometer based on Cr³⁺-Cr³⁺ pair emission [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(47): 64976-64987.
- [29] TONG Z Y, LI J M, YAN Y Q, *et al.* Cr³⁺-Cr³⁺ ion pair and crystal field engineering in magnetoplum type NIR-emitting phosphor for spectroscopic applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2025, 1039: 183429.
- [30] ABULIMITI H, SIDIKE A, HE J Y. Preparation of BaAl_{2-x}Ga_xSi₂O₈:Ce³⁺, M⁺ (Li, Na, K) blue-cyan phosphors based on charge compensation and cation substitution strategies and luminescence performance study [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(14): 26077-26085.
- [31] SUN S K, MASUBUCHI Y, GO D H, *et al.* Preparation and luminescence properties of Eu²⁺-doped oxynitride feldspar SrAl_{2-x}Si_{2+x}O_{8-x}N_x [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 618: 254-257.
- [32] PANG Q X, WANG Y C, JIN P, *et al.* Interstitial solid solution design breaks the property ceiling: Cr³⁺ doped near-infrared phosphors with EQE exceeding 50% and zero-thermal-quenching characteristics [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2026, 36(5): e08254.
- [33] SHAO S Z, HU X T, LIU D Q, *et al.* Synthesis and luminescent properties of highly thermally stable GdGa₃(BO₃)₄:Cr³⁺ broadband near-infrared phosphors for near-infrared LED applications [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(17): 30723-30729.
- [34] HUANG H N, ZHANG J Y, GAO B K, *et al.* Improving the thermal stability and luminescence of Sr₃Ga_{1.98}In_{0.02}Ge₄O₁₄:0.03Cr³⁺ through the efficient energy transfer [J]. *J. Lumin.*, 2025, 277: 120911.
- [35] ZOU Y F, HU C, LV S K, *et al.* Realization of broadband near-infrared emission with high thermal stability in YCa₃(BO₃)₄:Cr³⁺ borate phosphor [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(48): 19507-19515.
- [36] MA Z D, LI X Y, XU Y T, *et al.* High-efficiency and thermally stable Cr³⁺-doped CaCd₂Ga₂Ge₃O₁₂ phosphor for broadband near-infrared LED applications [J]. *J. Solid State Chem.*, 2025, 352: 125564.
- [37] HUANG D C, LIANG S S, CHEN D J, *et al.* An efficient garnet-structured Na₃Al₂Li₃F₁₂:Cr³⁺ phosphor with excellent photoluminescence thermal stability for near-infrared LEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 426: 131332.
- [38] YAN Y, SHANG M M, HUANG S, *et al.* Photoluminescence properties of AScSi₂O₆:Cr³⁺ (A=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.

- [39] LI Y Y, JIN Y, FANG F, *et al.* The broadband emission of Cr³⁺-doped CaY₂Mg₂Ge₃O₁₂ and its applications for NIR detectors [J]. *Dalton Trans.*, 2023, 52(47): 17776-17784.
- [40] JIANG M N, ZHOU X J, SHAO Z X, *et al.* Broadband Ca₃MgZrGe₃O₁₂:Cr³⁺ garnet phosphor for high-performance NIR pc-LED application [J]. *Dalton Trans.*, 2024, 53(43): 17664-17672.
- [41] WANG X D, ZHAO Y L, YIN M, *et al.* Cr³⁺-doped La₂MgSnO₆ double perovskite phosphors for near-infrared pc-LEDs [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2023, 127(46): 22799-22807.
- [42] CHU L X, YANG E B, MA H, *et al.* Near-infrared optical properties of Cs₂KScF₆:Cr³⁺ phosphor for high-power light-emitting diodes [J]. *Arab. J. Chem.*, 2024, 17(9): 105921.
- [43] SHEN X N, LI Z J, YANG Y G, *et al.* Broadband NIR- II emission generated by tetrahedral Cr³⁺/Cr⁴⁺ in SrLaGa₃O₇ [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2025, 19(3): 2401212.
- [44] CHENG K, HUANG W C, XU Y M, *et al.* Multifunctional near-infrared Zn₂TiO₄:Cr³⁺ phosphors for luminescence, thermometry, and plant cultivation [J]. *J. Mol. Struct.*, 2024, 1295: 136682.
- [45] XIE J H, TIAN J H, ZHUANG W D. Near-Infrared LuCa₂ScZrGa₂GeO₁₂:Cr³⁺ garnet phosphor with ultra-broadband emission for NIR LED applications [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(27): 10772-10779.
- [46] XIE X, GE W Y, WANG S Y, *et al.* A novel near-infrared phosphor NaGa(WO₄)₂:Cr³⁺ with distinctive 998 nm emission for efficient non-invasive detection [J]. *J. Alloys Compd.*, 2025, 1010: 178097.
- [47] 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)



陈龙(1998-),男,安徽合肥人,硕士研究生,2022年于淮南师范学院获得学士学位,主要从事发光材料的研究。
E-mail: 1064629608@qq.com



艾尔肯·斯地克(1964-),男,新疆阿克陶人,博士,教授,2003年于日本研究生院联合学校(冈山大学所属)获得博士学位,主要从事固体发光方面的研究。
E-mail: aierkenjiang@sina.com



何久洋(1985-),男,湖南郴州人,博士,副教授,2013年于南京大学获得博士学位,主要从事发光学的研究。
E-mail: hejiuyang@sina.com