

文章编号: 1000-7032(2026)05-0744-11

隧道照明用 $\text{BaMg}_{1.072}\text{Al}_{9.928}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 近红外发光材料的 光学性能及夜视成像

巴怀强, 徐旭辉*

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 针对隧道照明等领域对高性能近红外 (Near-infrared, NIR) 光源的迫切需求, 成功开发了一种具有优异发光效率与热稳定性的 $\text{BaMg}_{1.072}\text{Al}_{9.928}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (BMAO:Eu) NIR 荧光粉, 旨在为构建夜视兼容型智能照明系统提供新的材料解决方案。通过高温固相烧结的方式合成的 BMAO 荧光材料, 呈现了 780 nm NIR 发射, 其内量子效率达 55.7%。通过引入 Eu^{3+} 离子、转换烧结气氛和引入电荷补偿剂的方式证实了材料中的 NIR 发射来源于晶体结构中的氧空位 (V_O) 缺陷; 展示出缺陷诱导电荷失衡、自还原价态共存、多波段发光与能量传递之间协同的耦合机制。最后, 利用 BMAO:0.03Eu 复合 365 nm 紫外芯片制备的 NIR 荧光转换发光二极管 (Phosphor-converted light-emitting diodes, pc-LEDs) 呈现出在夜视照明及生物穿透方面的应用潜力。其卓越的光学性能为开发应用于隧道安全照明与夜视成像的下一代发光器件奠定了基础。

关键词: 近红外; 氧空位; 电荷补偿; 隧道照明

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250299

CSTR: 32170.14.CJL.20250299

Optical Properties and Night Vision Imaging of $\text{BaMg}_{1.072}\text{Al}_{9.928}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ Near-infrared Luminescent Materials for Tunnel Lighting

BA Huaiqiang, XU Xuhui*

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

* Corresponding Author, E-mail: xuxuh07@126.com

Abstract: This research, in response to the urgent demand for high-performance near-infrared (NIR) light sources in fields such as tunnel lighting, has successfully developed a $\text{BaMg}_{1.072}\text{Al}_{9.928}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (BMAO:Eu) NIR phosphor with excellent luminous efficiency and thermal stability, aiming to provide a new material solution for the construction of night vision compatible intelligent lighting systems. $\text{BaMg}_{1.072}\text{Al}_{9.928}\text{O}_{17}$ (BMAO) has been synthesized by high-temperature solid-state sintering. The material exhibits a NIR emission at 780 nm with an internal quantum efficiency of 55.7%. The NIR emission originated from oxygen vacancy (V_O) defects is confirmed by introducing Eu^{3+} ions, changing the sintering atmosphere, and introducing charge compensators. The coupling mechanism of defect-induced charge imbalance, coexistence of reduced valence states, multi-band emission, and energy transfer have been demonstrated. Finally, the NIR pc-LEDs fabricated by combining BMAO:0.03Eu with a 365 nm ultraviolet chip showed application potential in night vision lighting and biological penetration. The synthesis method of this material provides a reference for guiding the synthesis of fluorescent materials for night vision lighting.

Keywords: near-infrared; oxygen vacancy; charge compensation; tunnel lighting

收稿日期: 2025-12-31; 修订日期: 2026-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(12364044); 云南省重大科技专项计划(202402AG050004, 202402AB080011, 202302AQ370003); 云南省应用基础研究杰出青年项目(202401AV070012)

Supported by National Natural Science Foundation of China (12364044); Yunnan Major Scientific and Technological Projects (202402AG050004, 202402AB080011, 202302AQ370003); the Outstanding Youth Project of Yunnan Province Applied Basic Research Project (202401AV070012)

1 引言

隧道照明作为保障公路行车安全的关键环节,其光环境质量直接关系到驾驶员的视觉感知与行车安全^[1]。当前,以发光二极管(Light-emitting diodes, LEDs)为主的隧道照明系统仍面临“白洞”、“黑洞”效应以及驾驶员视觉疲劳等挑战^[2-6]。其核心问题之一在于传统光源的发光光谱与自然日光存在显著差异,尤其在480~580 nm的人眼敏感波段光谱不连续,导致“高亮度、短视距”的矛盾现象,对行车安全构成潜在威胁。解决这一问题的关键在于发展能够模拟自然光光谱、并可根据环境智能调节的新型照明技术^[7-9]。近红外(NIR)荧光材料因其能够被蓝光/近紫外光有效激发并产生覆盖700~1 100 nm范围的宽带NIR发射,为拓展光源功能提供了新思路^[10-13]。这种NIR光虽不可见,但能与夜视设备协同,为隧道应急照明、低照度监控提供无眩光的辅助光源,理论上可有效缓解明暗交替带来的视觉压力^[9,14]。然而,目前多数NIR荧光材料面临量子效率低、热稳定性差等共性难题,极大地限制了其在需长期稳定工作的大功率隧道照明环境中的应用^[15]。

NIR荧光粉的发光特性取决于具有独特能级结构的激活剂离子。因此,选择合适的激活离子作为发光中心有助于设计高性能的NIR荧光粉。目前,大部分NIR光谱的产生已被证明主要归因于镧系离子(如 Yb^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Eu^{2+} 等)和过渡金属离子(如 Cr^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 等)的有效掺入^[16-20]。但镧系离子和某些过渡金属离子在日常生活中的广泛应用受到其掺杂引起的限制的显著制约,主要表现为激发光谱不匹配、发光特性的热稳定性不足以及在蓝光和紫外(UV)光谱区域内的吸收效率不佳^[21]。大量的研究也报道了 Cr^{3+} 被认为是最理想的NIR发光激活剂。然而,为了确保其在高温下仍能保持出色的性能,还需要进一步改进以增强其热稳定性^[22-25]。尽管通过调节晶体场强度或优化能级之间的热布局可以提高热稳定性,但是封装器件的输出功率仍有待提升。虽然在众多NIR荧光粉的研究方面已取得了一些进展,但大多数仍无法满足当前应用的要求。值得注意的是,设计出具有高发光效率和出色热稳定性的NIR荧光粉仍是一项重大挑战。

本文与传统掺杂体系的核心差异在于,以缺

陷作为NIR发射中心,通过非化学计量比设计和稀土离子掺杂协同调控,利用缺陷诱导电荷失衡与 Eu^{3+} 自还原效应,构建缺陷发光和多价态离子能量传递的耦合机制,规避了传统掺杂对特定激活剂离子的依赖。 $\text{BaMg}_{1.072}\text{Al}_{9.928}\text{O}_{17}$ (BMAO)展示出了优异的NIR发射性能。通过Eu离子的引入实现了对BMAO中NIR发射的增强。改变烧结气氛、引入电荷补偿剂等方法证明了BMAO中NIR发射来源于烧结过程中产生的 V_O 缺陷。利用BMAO:Eu NIR荧光材料复合365 nm UV芯片制备的NIR pc-LEDs证实了该材料在夜视照明及NIR成像应用的潜力。该材料的合成方法对指导合成具有夜视照明的荧光材料具有借鉴意义,为构建更安全、舒适、智能的下一代隧道光环境提供了新的材料解决方案。

2 实验

2.1 样品制备

采用高温固相法合成了Eu掺杂的BMAO NIR荧光粉。根据化学式 $\text{BMAO}:x\text{Eu}, y\text{Li}^+/\text{BMAO}:x\text{Eu}, y\text{Na}^+$ ($0 \leq x \leq 0.06$, $0 \leq y \leq 0.05$)计算原料,其中 Ba^{2+} 部分被Eu取代。起始原料为 BaCO_3 (99.99%,阿拉丁)、 Al_2O_3 99%(阿拉丁)、 MgO (99.9%,阿拉丁)和 Eu_2O_3 (99.9%,阿拉丁)。将原材料按照化学计量比计算完成后称量,在原材料中加入酒精,并在玛瑙研钵中研磨30 min。然后,将混合物转移到氧化铝坩埚中,在 H_2/N_2 (5%/95%)还原气氛下,在1 550 °C的管式炉中烧结5 h。烧结完成后,样品在炉膛中随炉冷却,缓慢冷却至室温后,将烧结产物取出研磨成粉体以便进一步表征。

2.2 样品表征

合成材料的晶体结构通过X射线衍射(X-ray diffraction, XRD,理学Smartlab)进行表征。利用通用结构分析系统(General structure analysis system, GSAS)对晶体结构进行精修。元素价态和氧空位通过X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS,赛默飞ESCALAB 250 Xi)确定。晶体形貌通过扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM,蔡司Sigma 500)观察。元素的组成和分布通过能谱仪(Energy dispersive spectrometer, EDS,牛津X-max 20)测定。漫反射光谱(Diffusive reflection spectrum, DRS)使用配有积分装置的紫外-可见分光光度计(UV-Vis, V-560,日本东京Jasco公司)进行记录。采用漫反射

白标准物质硫酸钡(BaSO_4)进行校准。光谱测量范围为 250~800 nm,步长为 1 nm。光致发光(Photoluminescence, PL)和激发(Photoluminescence excited, PLE)光谱、内量子效率(Internal quantum efficiency, IQE)、变温 PL 光谱以及 PL 衰减寿命通过爱丁堡 FLS 1000 荧光光谱仪进行测量。NIR pc-LEDs 的性能使用 OHSP-350 m LED 快速扫描分光光度计进行测试。

3 结果与讨论

BMAO 的晶体结构如图 1(a)所示,与其他 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 化合物相似。它由 $[\text{BaO}_6]$ 三角棱柱、 $[\text{Al1O}_6]$ 八面体、 $[\text{Mg/Al2O}_4]$ 四面体、 $[\text{Al3O}_6]$ 八面体和 $[\text{Al4O}_4]$ 四面体组成有序层状结构。 $[\text{Mg/Al2O}_4]$ 单元与 $[\text{Al1O}_6]$ 八面体通过沿轴线的共享角连接,而相邻的 $[\text{Al3O}_6]$ 和 $[\text{Al1O}_6]$ 八面体通过共享边连接。根据离子半径和价态相似原理^[26], Eu^{2+} ($r=0.117\text{ nm}$) 和 Eu^{3+} ($r=0.095\text{ nm}$) 会占据 Ba^{2+} ($r=0.135\text{ nm}$) 的位置。补充文件图 S1 给出了 $\text{BMAO}:x\text{Eu}$ 的 XRD,所有的衍射峰都和标准的 ICSD-95998 卡片对应,没有其他的杂质峰出现,证明了 Eu 离子掺杂不会影响材料的相结构。为定量评估结构完整性,

采用通用结构分析系统(GSAS)软件对样品 XRD 进行 Rietveld 精修,如图 S2 所示,所得可靠性因子较低 ($R_{\text{wp}}=10.22\%$, $R_p=8.31\%$),这些指标明确验证了所合成荧光粉的相纯度。为了进一步证明材料中引入了 Eu 离子,我们测试了 BMAO:Eu 的 SEM 图,如图 S3(a)所示。BMAO:Eu 颗粒呈现不均匀的现象,颗粒尺寸在 5~10 μm ,这也保证了材料具有较高的发光性能。同时,测试的 EDS 能谱图 S3(b)显示, BMAO:Eu 材料中 Ba、Mg、Al、O、Eu 的实际化学计量比是 4.07%、1.49%、32.75%、61.58%、0.11%,与实际的 2.87%、2.32%、35.83%、58.96%、0% 相比相差不大,只有 Mg 的含量减少较多,这可能是在烧结过程中 Mg 挥发导致的。根据元素分布图 S3(c)显示,所有的元素都在颗粒中均匀分布,也证实了 Eu 离子被引入到 BMAO 晶体中。在空气条件烧结过程中,极其容易引入氧空位(V_o)^[27]。为了测试 BMAO:Eu 中的 V_o 情况,通过 X 射线光电能谱(XPS)技术测试了材料的 O 1s 高分辨能谱,如图 1(b)所示。通过高斯拟合分峰可以得到两个不同的峰值在 530.4 eV 和 531.9 eV,分别归属于晶格氧(L_o)和空位氧(V_o)^[28],且其峰面积比为 $\text{L}_\text{o}:\text{V}_\text{o}=41.2\%:$

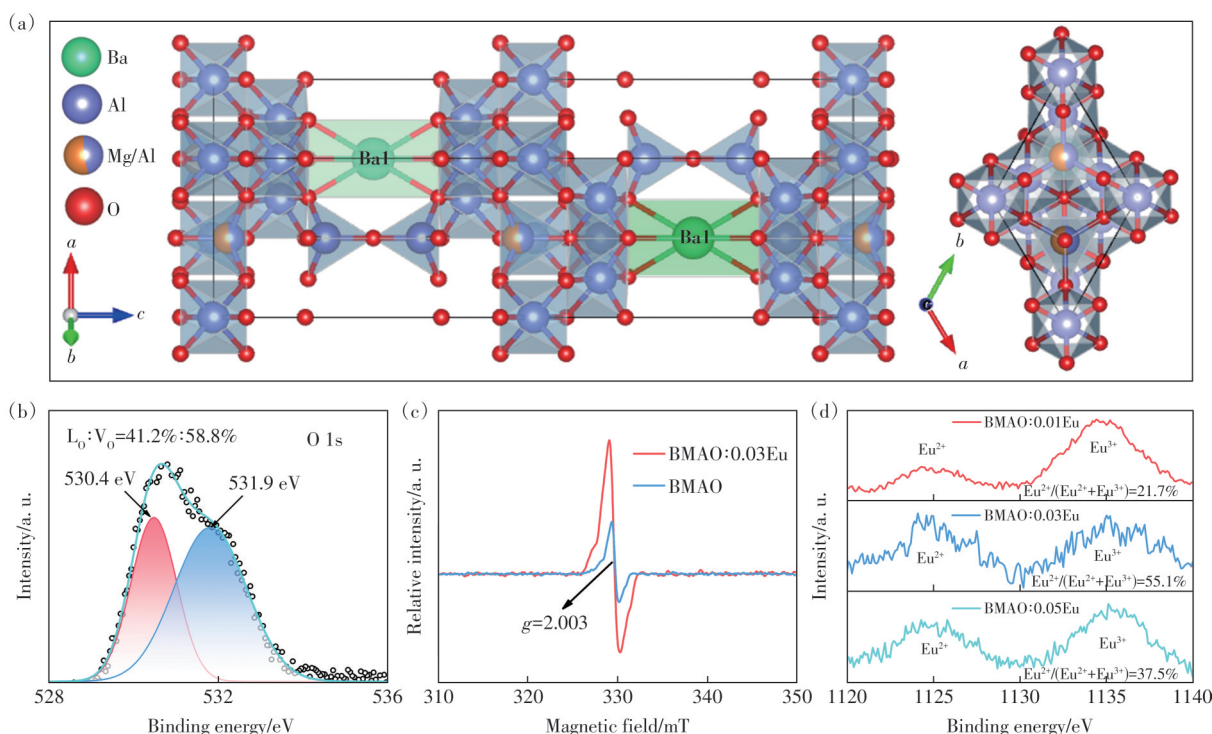


图 1 (a)BMAO 的晶体结构;(b)O 1s 轨道的 XPS 光谱;(c)BMAO 和 BMAO:0.03Eu 的 EPR 图谱;(d)不同 Eu 掺杂浓度下 Eu 3d 的高分辨 XPS 谱图

Fig.1 (a) Crystal structure of BMAO. (b) XPS spectra of O 1s orbitals. (c) EPR spectra of BMAO and BMAO: 0.03Eu. (d) High-resolution XPS spectra of Eu 3d at different Eu doping concentrations

58.8%。如图1(c)所示,为提供直接证据证明V₀的产生,测试了BMAO基质和BMAO:0.03Eu样品的电子顺磁共振(EPR)光谱。纯BMAO基质出现明显的EPR特征峰($g=2.003$),证实基质本征存在V₀缺陷。BMAO:0.03Eu样品的EPR信号强度相比BMAO基质明显增强,直接证明Eu掺杂通过非等价替换诱导电荷失衡促进V₀生成。图1(d)给出了不同掺杂浓度下Eu离子的3d轨道的高分辨XPS谱线,在1125 eV和1135 eV的峰分别归属于Eu²⁺和Eu³⁺离子^[29]。随着Eu浓度增加,Eu²⁺占比先增大后减小, $x=0.03$ 时达到峰值,与PL光谱变化一致(后续将得到证明),证实自还原通过诱导V₀生成强化NIR发射。

材料的带隙对于材料的发光性能有较大的影响,漫反射光谱(Diffuse reflectance spectrum, DRS)也是一种用于计算基质带隙值的有效方法。通过测试材料的漫反射光谱,发现共掺杂Eu离子之后,在200~400 nm的UV区域发现了明显的吸收峰,如图S4所示,进一步证明了材料中引入了Eu离子。通过Kubelka-Munk公式可以对材料的带隙值进行计算^[30]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

$$\alpha = (1 - R)^2/2R, \quad (2)$$

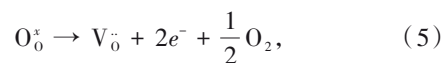
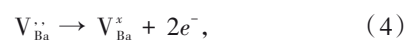
其中, α 和 $h\nu$ 分别代表吸收系数和入射光子能量, A 为常数。 n 的值取决于材料的带隙类型:对于直接带隙, $n=2$;对于间接带隙, $n=1/2$ ^[31]。 R 表示在DRS中的反射率。根据计算结果,绘制了 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系图。并通过曲线的线性外推法得出BMAO:Eu的带隙值为3.48 eV,适合Eu离子的光发射。

图S5(a)展示了BMAO的光致发光(Photoluminescence, PL)和激发(Photoluminescence excitation, PLE)光谱。BMAO在340 nm激发下呈现了NIR发射带,光谱中心波长在780 nm。通过监控780 nm的发射波长,获得BMAO的激发光谱在240~450 nm呈现宽带发射,主峰位置在340 nm。同时,PLE光谱也在285 nm处呈现肩带发射,可能是材料具有不同的发光中心。图S5(b)的热释光(Thermoluminescence, TL)曲线也表明NIR发射带与缺陷有关。为了进一步研究材料NIR发光的来源,在材料中引入Eu离子作为监测离子,以探测材料的光学性能。通过控制烧结气氛的方式合成了BMAO:Eu材料,材料的PLE光谱和PL光谱

如图2(a)、(b)所示。不同的烧结气氛改变了材料的发光性能,从发射光谱看,空气中烧结的BMAO:Eu材料呈现了在400~560 nm范围的蓝光发射和560~650 nm的红光发射,主要分别归属于Eu²⁺离子的4f5d发射和Eu³⁺离子的⁵D₀-⁷F₁和⁵D₀-⁷F₂发射。同时,和BMAO相比,空气中合成的BMAO:Eu材料也呈现了峰值在780 nm的NIR宽带发射,证明材料的NIR发射来源于基质材料的固有发射。然而,在还原气氛中合成的BMAO:Eu材料仅仅呈现了在400~560 nm范围的蓝光发射,NIR的光发射消失,进一步说明NIR发射来源于基质中的固有缺陷。

通过监控还原气氛中烧结的BMAO:Eu的PL光谱的最佳发射峰(455 nm)和空气气氛中BMAO:Eu材料NIR发射峰(780 nm)的PLE光谱,发现其都呈现了240~450 nm的PLE激发带。相同的是最佳的激发波长都在340 nm,不同的是与空气中合成的样品相比,还原气氛下合成样品在285 nm处并没有出现肩带发射,而是在360~450 nm处呈现了新的肩带发射。消失的肩带发射主要起源于固有缺陷的吸收,新的肩带发射主要归因于Eu²⁺离子在UV区的光吸收。以上结果证实了材料中的NIR发射来源于材料中固缺陷V₀的发射。

图2(c)展示了掺杂不同浓度Eu离子在340 nm激发下的PL光谱。随着Eu离子浓度的增加,BMAO: x Eu的三种(Eu²⁺、Eu³⁺、V₀)PL发射带先增加,在Eu离子浓度为0.03时达到最强,紧接着PL强度逐渐下降,主要是由于产生了浓度猝灭效应^[32]。在442 nm和780 nm监测下,BMAO: x Eu的PLE光谱分别如图S6(a)、(b)所示,最佳浓度均为0.03。随着Eu离子的引入,NIR发射逐渐增强,意味着材料中的V₀逐渐增加。这主要是来源于以下反应:



Eu³⁺的引入会优先占据晶格中Ba²⁺的位置。由于非等价替换会导致两个Eu_{Ba}[·]缺陷,每个缺陷都带有单个正电荷,V_{Ba}[·]能够释放出自由电子。同时,由于晶格振动,一些氧原子会从它们的[BaO₆]多面体中逸出,形成V₀[·]缺陷和两个额外的自由电子。由缺陷和空位提供的电子被Eu³⁺离子捕获,

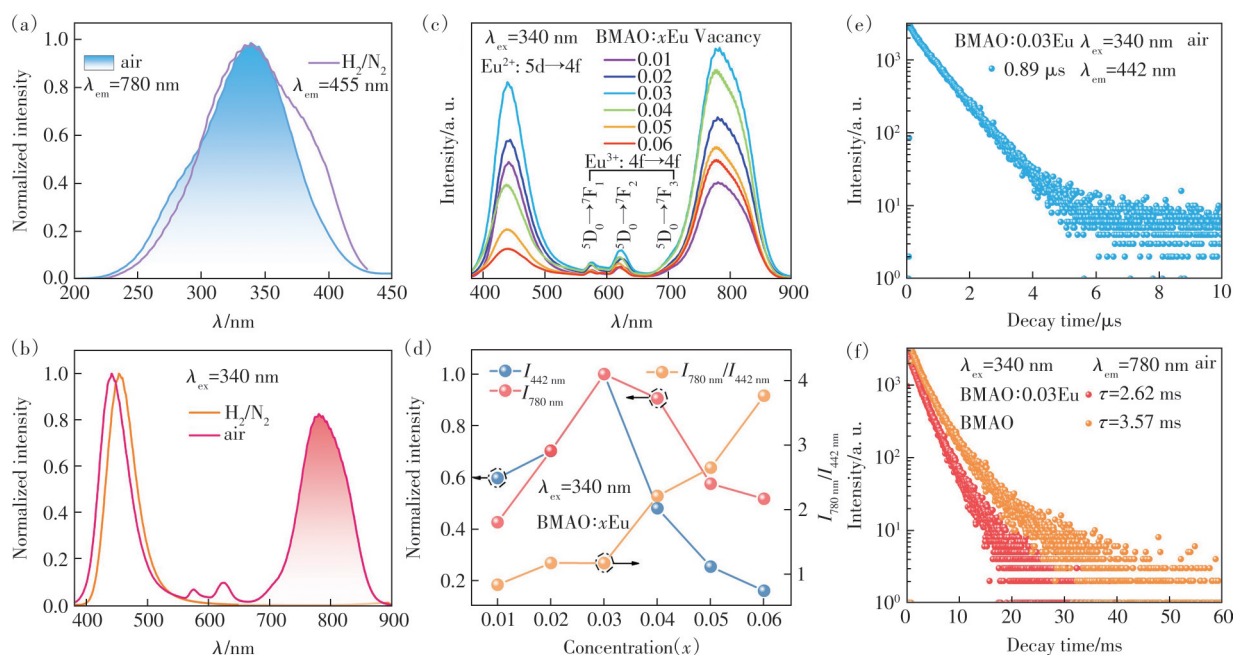


图2 BMAO:Eu在空气及还原气氛烧结的(a)PLE、(b)PL光谱;(c)BMAO: x Eu ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$)的PL光谱;(d)BMAO: x Eu ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$)在442 nm和780 nm处的归一化强度及随浓度变化的相对发射强度 $I_{780\text{ nm}}/I_{442\text{ nm}}$;(e)BMAO:0.03Eu在空气烧结条件442 nm处的寿命;(f)BMAO和BMAO:0.03Eu在空气烧结条件780 nm处的寿命

Fig.2 (a) PLE, (b) PL spectra of BMAO:Eu under the sintering at air and reduction atmosphere. (c) PL spectra of BMAO: x Eu ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$). (d) Normalized emission intensity of BMAO: x Eu ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) at 442 nm and 780 nm and relative intensity of $I_{780\text{ nm}}/I_{442\text{ nm}}$ as the function of Eu concentration. (e) The lifetime of BMAO:0.03Eu monitor the 442 nm under the sintering at air. (f) The lifetime of BMAO and BMAO:0.03Eu monitor the 780 nm under the sintering at air

形成稳定的电中性构型 Eu_{Ba}^x , 从而抑制 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 。晶格缺陷与空气中稀土离子的自还原密切相关^[33]。 Eu^{3+} 掺杂会产生陷阱能级, 为相邻的激活剂提供额外的电子, 使其移动到更低的价态。在高温下形成的 V_O 可形成陷阱能级。这些晶格缺陷还可以为相邻的激活剂提供额外的电子, 使其移动到更低的价态。

同时, 利用蓝光 442 nm 的发射强度和 NIR 780 nm 处的发射强度及掺杂浓度作函数, 442 nm 的发射强度和 780 nm 处的发射强度的变化规律是一致的, 如图 2(d) 所示。但是, 我们利用相对发射强度 ($I_{780\text{ nm}}/I_{442\text{ nm}}$) 作为浓度的函数发现, 随着 Eu 离子浓度的增加, 相对发射强度逐渐增强, 说明引入 Eu 离子之后材料中引入了更多的 V_O 缺陷, 同时 V_O 缺陷也会抑制材料中 Eu^{2+} 离子的光发射。为了进一步证明合成的 BMAO: x Eu 材料中的蓝光发射来源于 Eu^{2+} 离子, 图 2(e) 给出了 BMAO:0.03Eu 在 340 nm 激发、监控 442 nm 处的荧光寿命, 通过计算得出 442 nm 处的荧光寿命值为 0.89 μs , 和其他文献中报道的 Eu^{2+} 离子的寿命

一致, 证实了 442 nm 处的 PL 发射峰来源于 Eu^{2+} 离子。图 2(f) 比较了 340 nm 激发下, BMAO:0.03Eu 和 BMAO 在 780 nm 处的荧光寿命, 通过双指数拟合计算的 BMAO:0.03Eu 和 BMAO 在 780 nm 的寿命分别为 2.62 ms 和 3.57 ms, 这一结果证实了 780 nm 处的发光确实来源于 V_O 。^[34] 同时, 相比于 BMAO 的荧光寿命, BMAO:0.03Eu 在 NIR 处的荧光寿命减小, 这进一步说明了材料中 V_O 增多, 交叉弛豫过程增加, 导致最终的荧光寿命减少。除此之外, 图 S6(c) 通过归一化 442 nm 的发射光谱观察 Eu^{3+} 的发射和 NIR 780 nm 处的发射强度规律。当 Eu 浓度逐渐增加时, Eu^{3+} 和 NIR 发射同步增强, 表明 NIR 发射与 Eu^{3+} 密切相关。图 S6(d) 对 780 nm 的归一化光谱表明, NIR 发射来源于相同的发光中心, 与 Eu 掺杂浓度无关。BMAO:0.03Eu 在 340 nm 激发下的内量子效率和外量子效率 (IQE 和 EQE) 被记录为评估新型荧光粉实际应用的重要参数。如图 S7 所示, IQE 值和 EQE 值分别为 55.7% 和 36.6%。IQE 和 EQE 的计算过程如公式 S(1)~(2) 所示。与近年报道的以氧空位/晶格缺陷为主导

发光中心的NIR荧光材料相比,本材料的IQE显著高于同类缺陷发光材料: SrLaMgTbO_6 (IQE=7.1%)^[35]、 $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ (IQE=48.84%)^[36]、 $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (IQE=8.56%)^[37],这进一步佐证了材料的应用潜力。

在Eu掺杂BMAO发光体系中,晶格缺陷诱导的Eu自还原行为及多价态发光调控机理如图3所示。BMAO基质中携带双正电荷的 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 与携带双负电荷的 $V_{\text{Ba}}^{\bullet\bullet}$ 存在打破了晶格电荷平衡,为 Eu^{3+} 向 Eu^{2+} 的自还原提供了电荷补偿条件。当Eu离子占据 Ba^{2+} 格位时,缺陷引发的电荷失衡驱动部分 Eu^{3+} 捕获电子还原为 Eu^{2+} ,形成 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 价态共存体系。对于电子组态为 $4f^6$ 的 Eu^{3+} ,在UV激发下,电子从基态(${}^7\text{F}_J$)跃迁至(${}^5\text{L}_6$)、(${}^5\text{D}_{3/2/0}$)等激发态, $4f^65d^1$ 轨道受晶体场效应作用发生能级分裂,随后通过辐射跃迁返回基态,对应产生580 nm

(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$)的橙光、620 nm(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$)的红光与700 nm(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$)的深红光发射^[38];而自还原生成的 Eu^{2+} 电子组态 $4f^7$ 在UV激发下发生 $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ 跃迁,经斯托克斯位移后返回基态,表现出蓝光发射行为^[39]。同时, $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 与 $V_{\text{Ba}}^{\bullet\bullet}$ 缺陷形成的局域能级受激发后,经斯托克斯位移产生780 nm的NIR发射; Eu^{2+} 与 Eu^{3+} 离子间的能量传递(ET)过程进一步敏化了 Eu^{3+} 的特征发光,导致 Eu^{3+} 发光增强。此外,更多的 Eu^{3+} 占据Ba位点将进一步加剧 $V_{\text{Ba}}^{\bullet\bullet}$ 的形成,最终表现为NIR发射强度增大,实现了缺陷NIR发射与Eu多价态发光的协同调控。该过程清晰呈现了BMAO:Eu体系中缺陷诱导电荷失衡、自还原价态共存、多波段发光与ET之间协同的耦合机制,为该体系的发光性能调控提供了微观过程层面的理论依据。

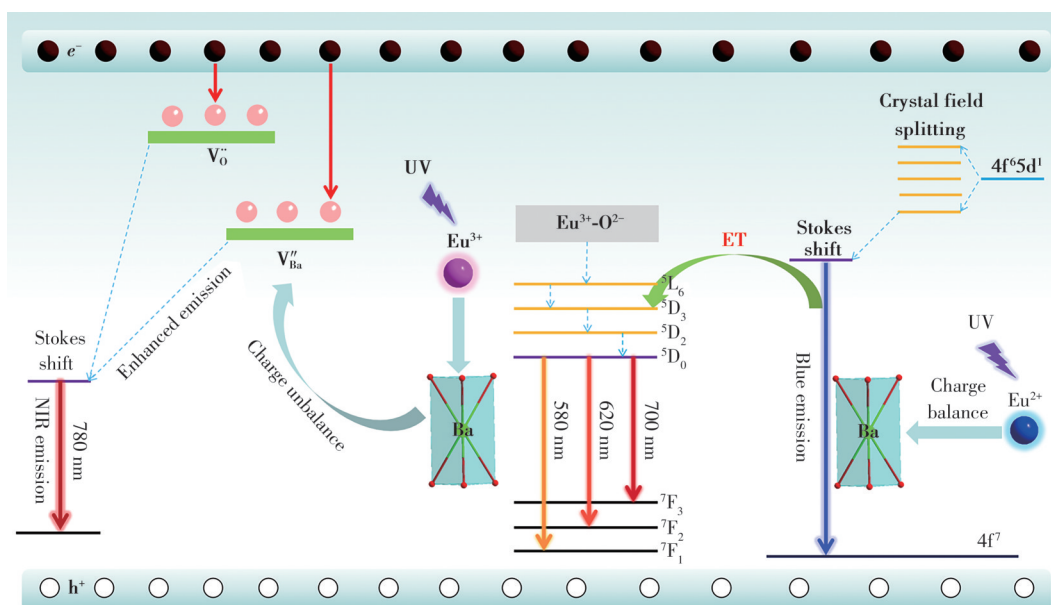


图3 在BMAO中引入Eu离子增强NIR发射机理

Fig.3 Schematic diagram of enhancing NIR emission by introducing Eu ions into BMAO

为了进一步说明材料中的NIR发射来源于材料中的 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 缺陷,通过引入 Li^+ 、 Na^+ 离子作为电荷补偿剂,检测其对发光性能的影响^[40]。图S8(a)、(b)分别给出了合成的BMAO:Eu, Li^+ 和BMAO:Eu, Na^+ 的XRD。从图中可以看出,额外引入 Li^+ 、 Na^+ 对BMAO晶体结构没有产生大的影响。图S8(c)、(d)分别给出了BMAO:Eu引入 Li^+ 、 Na^+ 之后的发光性能。图S8(e)、(f)分别给出了BMAO:Eu, Li^+ 和BMAO:Eu, Na^+ 在620 nm和780 nm处的发光强度随浓度的变化规律。这里电荷补偿不仅影响材料的结构刚性,改变发光过程的非辐

射弛豫大小;而且影响了材料合成过程中产生的氧化还原反应,尤其是 Li^+ 、 Na^+ 的加入抑制BMAO:Eu中 Eu^{3+} 向 Eu^{2+} 转换,同时减弱 Eu^{2+} 离子及 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 的光发射。这一结果进一步证明了 Eu^{3+} 离子的引入对于材料中 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 的产生及发光的增强具有促进作用。

热稳定性是评判材料在实际应用过程中的标准^[41-42],为了验证材料中 Li^+ 、 Na^+ 的引入对材料的热稳定性产生的结果,我们测试了BMAO:Eu、BMAO:Eu, Li^+ 和BMAO:Eu, Na^+ 的发射光谱随温度的变化,如图4(a)和图S9(a)、(b)所示。随着

温度的升高,材料的发光强度随着温度的变化逐渐减弱。我们总结了BMAO:Eu、BMAO:Eu, Li⁺和BMAO:Eu, Na⁺在780 nm的发射强度及Eu²⁺的发射光谱的半峰全宽(Full width at half maximum, FWHM)在298~523 K的变化,如图4(b)所示。BMAO:Eu在423 K时的发光强度保持在初始强度的84%,而BMAO:Eu, Li⁺和BMAO:Eu, Na⁺的发射强度在423 K时分别减少到初始强度的69%和75%,证明了BMAO:Eu的NIR发射呈现出优异的热稳定性, Li⁺、Na⁺的引入松动了晶格结构,从而减弱了材料的热稳定性。随着温度的升高,FWHM变宽,如图4(c)所示。通过计算黄-里斯因子 S 可以解释PL光谱的FWHM(W)变宽情况,具体如下^[43]:

$$W = 2.36 \sqrt{S \hbar \omega_{\text{phonon}}} \sqrt{\coth \frac{\hbar \omega_{\text{phonon}}}{2k_B T}}, \quad (7)$$

其中 $\hbar \omega$ 为振动声子能量, S 为电子-声子耦合, k_B 为玻尔兹曼常数。计算得出BMAO:Eu、BMAO:Eu, Li⁺和BMAO:Eu, Na⁺的 S 值分别为3.21, 3.52和3.43,如图4(c)所示。当 $1 < S < 5$ 时,表明材料中电子-声子

耦合较弱,热稳定性较好^[44]。BMAO:Eu具有最小的 S 值,BMAO:Eu, Na⁺次之,BMAO:Eu, Li⁺的 S 值最大,这与测试的几种材料的热稳定性是一致的。热猝灭现象与发光中心的非辐射跃迁有关。利用阿伦尼乌斯方程对热稳定性进行进一步分析^[45]:

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \ln A - \frac{\Delta E}{kT}, \quad (8)$$

其中 I_0 是在303 K时的初始PL强度, I 是在某一温度下的PL强度, A 是一个常数, k 是玻尔兹曼常数($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$), ΔE 是热猝灭激活能。根据公式计算得出的BMAO:Eu、BMAO:Eu, Li⁺和BMAO:Eu, Na⁺的 ΔE 值分别为0.33, 0.28, 0.30 eV,如图4(d)所示,这表明BMAO:Eu在高温条件下非辐射转变的概率最低,从而具有最高的热稳定性。与同类缺陷发光材料的热稳定性(SrLaMg-TbO₆ ($I_{420 \text{ K}}/I_{300 \text{ K}}=69\%$)、Ca₃La₂W₂O₁₂ ($I_{423 \text{ K}}/I_{300 \text{ K}}=50\%$)、BaAl₂B₂O₇ ($I_{423 \text{ K}}/I_{300 \text{ K}}=37\%$))相比^[35-37],本材料工作温度下的热稳定性显著高于同类缺陷发光体系,源于Eu掺杂诱导氧空位的协同增强效应,这进一步佐证了材料的应用潜力。

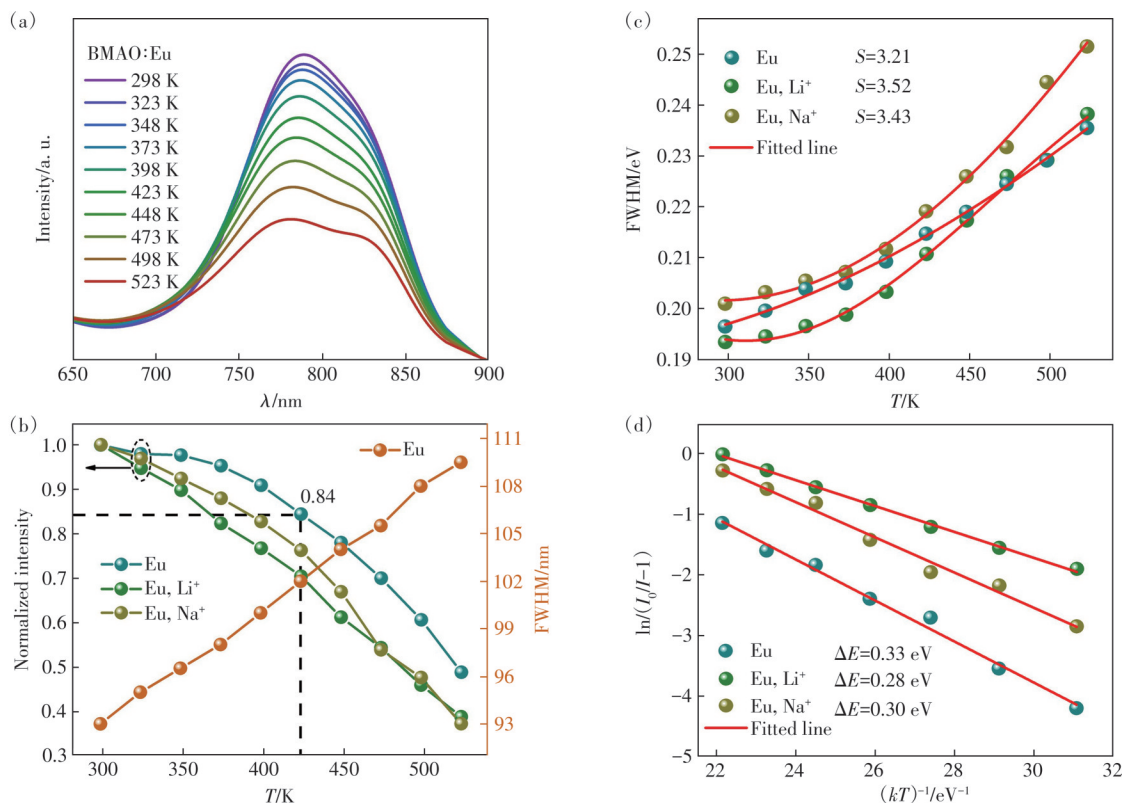


图4 (a)BMAO:Eu的温度依赖发射光谱;(b)BMAO:Eu、BMAO:Eu, Li⁺、BMAO:Eu, Na⁺的发射强度及半高宽随温度的变化;BMAO:Eu、BMAO:Eu, Li⁺、BMAO:Eu, Na⁺的(c)黄昆因子、(d)热激活能

Fig.4 (a) Temperature-dependent PL spectra of BMAO:Eu. (b) PL intensity as the function of temperature of BMAO:Eu, BMAO:Eu, Li⁺, BMAO:Eu, Na⁺ and half-height width variation of Eu. (c) Huang-Rhys factor, (d) thermal activation energy of BMAO:Eu, BMAO:Eu, Li⁺, BMAO:Eu, Na⁺

通过在365 nm的UV发光二极管芯片上涂覆BMAO:Eu荧光粉制备了一种NIR pc-LEDs。使用电致发光(EL)光谱对所制备的发光二极管性能进行了研究。插入的照片显示了NIR pc-LEDs在开和关的状态,由一个可见相机捕捉。Pc-LEDs照片及检测的EL光谱显示了一个明显的NIR发射,如图5(a)所示。值得注意的是,NIR pc-LEDs可以提

供一种多功能光源,用于夜视照明及穿透各种有机成分。例如,作为夜视照明可以利用NIR相机在黑暗条件下拍摄水杯及格鲁特的全貌,作为NIR光源可以很容易地穿透人的手指,血管清晰可见,肌肉组织及血管分界线较明显,如图5(b)所示。这种基于NIR pc-LEDs的无损检测可能会成为许多日常应用中传统射线照相术的便捷替代品。

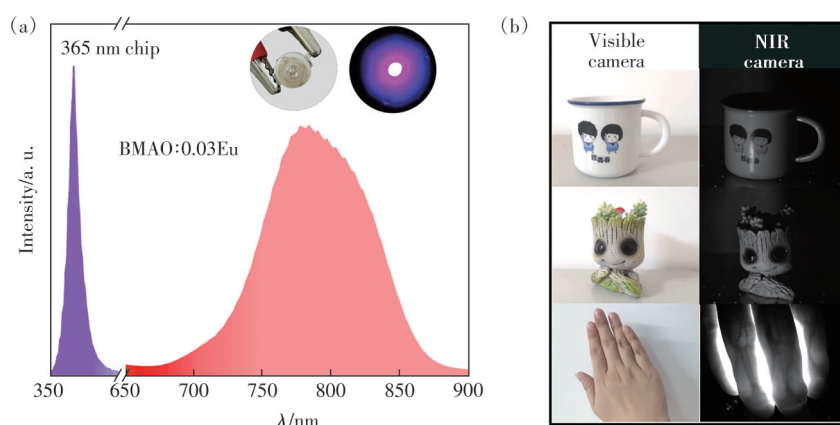


图5 (a)EL光谱,插图显示了EL光谱器件开和关状态照片;(b)左图显示了水杯、格鲁特、手指在自然环境光可见光相机拍摄的照片,右图是利用制备的NIR pc-LEDs照射、NIR相机拍摄的照片

Fig.5 (a)EL spectra, the inset photos show the device is off and on. (b) Photographs of ceramic water cup, Groot vase and human fingers under illuminations of ambient light (left) and NIR pc-LEDs (right)

4 结 论

本文通过高温固相反应合成了BMAO NIR荧光材料。Eu离子的引入在BMAO中发生自还原反应提供更多的电子,增强了BMAO中NIR发射,BMAO:0.03Eu展示了55.7%的内量子效率。改变烧结气氛,抑制 Eu^{3+} 的量,减少电子生成及添加 Li^+/Na^+ 等电荷补偿剂抑制缺陷的生成,证实了材料中NIR的发射来源于烧结过程中产生的 V_O 。最后,复合365 nm UV芯片和制备的BMAO:

0.03Eu NIR荧光材料制备了NIR pc-LEDs,将其作为NIR光源显示了其在夜视照明及生物组织穿透方面的应用潜力。该材料为发展下一代集“安全照明、夜视辅助与智能响应”于一体的先进隧道光环境系统,提供了关键的材料基础与可行的技术路径。

本文补充文件和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.20250299>

参 考 文 献:

- [1] 付钢,王成. 隧道通风与照明[M]. 武汉:武汉大学出版社,2015:224-225.
FU G, WANG C. *Tunnel Ventilation and Lighting* [M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2015: 224-225. (in Chinese)
- [2] 陈湘阁. 城市隧道照明设计探讨[J]. 有色冶金设计与研究, 2021, 42(1): 32-35.
CHEN X M. Discussion on lighting design of urban tunnel [J]. *Nonferr. Met. Eng. Res.*, 2021, 42(1): 32-35. (in Chinese)
- [3] 赵变丽,王晶,李文文,等. 电泵浦有机发光二极管衬底侧向辐射研究[J]. 中国光学(中英文), 2024, 17(4): 750-756.
ZHAO B L, WANG J, LI W W, *et al.* Lateral radiation of the substrate of electrically pumped organic light-emitting diodes [J]. *Chin. Opt.*, 2024, 17(4): 750-756. (in Chinese)
- [4] 邓琳琳. 城市隧道照明设计及节能技术研究[D]. 天津:天津工业大学,2022.
DENG L L. *Research on Lighting Design and Energy Saving Technology of Urban Tunnel* [D]. Tianjin: Tiangong University, 2022. (in Chinese)

- [5] 秦莉,董丽丽,许文海,等. 隧道照明闭环反馈智慧控制系统[J]. 光学精密工程, 2015, 23(9): 2473-2481.
QIN L, DONG L L, XU W H, *et al.* Closed-loop feedback intelligent control system for tunnel lighting [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2015, 23(9): 2473-2481. (in Chinese)
- [6] 雷明海. 城市隧道应急照明设计探讨[J]. 电世界, 2022, 63(1): 32-35.
LEI M H. Discussion on emergency lighting design of urban tunnel [J]. *Electric. World*, 2022, 63(1): 32-35. (in Chinese)
- [7] HE X Y, HUANG C, LI Y L, *et al.* An adaptive dimming system of high-power LED based on fuzzy PID control algorithm for machine vision lighting [C]. 2020 *IEEE 4th Information Technology, Networking, Electronic and Automation Control Conference (ITNEC)*, Chongqing, 2020: 2198-2202.
- [8] 刘美辰,孟庆宇,张洪文,等. 双波段LED照明的基因测序荧光显微系统设计[J]. 光学精密工程, 2024, 32(16): 2455-2463.
LIU M C, MENG Q Y, ZHANG H W, *et al.* Design of gene sequencing fluorescence microscopic system with dual-band LED illumination [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2024, 32(16): 2455-2463. (in Chinese)
- [9] WILSON A. LED lighting targets machine vision-advances in semiconductors, packaging, and intelligent control systems enable LED illumination to be more effectively controlled and maintained [J]. *Vis. Syst. Des.*, 2006, 2: 43-47.
- [10] MIAO S H, LIANG Y J, SHI R Q, *et al.* Broadband short-wave infrared-emitting $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, Ni^{2+} phosphor with near-unity internal quantum efficiency and high thermal stability for light-emitting diode applications [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(27): 32580-32588.
- [11] ZHAO F Y, SONG Z, LIU Q L. Advances in chromium-activated phosphors for near-infrared light sources [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(11): 2200380.
- [12] 谭天,史天悦,吴长锋,等. 基于间接波前整形的近红外二区荧光共聚焦成像研究[J]. 中国光学(中英文), 2024, 17(1): 150-159.
TAN T, SHI T Y, WU C F, *et al.* NIR-II fluorescence confocal imaging based on indirect wavefront shaping [J]. *Chin. Opt.*, 2024, 17(1): 150-159. (in Chinese)
- [13] 余超,楚学影,姜丽,等. ZnO微米棒基质中铈离子的偏振敏感发光特性[J]. 中国光学(中英文), 2024, 17(4): 742-749.
YU C, CHU X Y, JIANG L, *et al.* Polarization sensitive luminescence properties of europium ions in ZnO microrod matrix [J]. *Chin. Opt.*, 2024, 17(4): 742-749. (in Chinese)
- [14] ZHANG X J, ZHANG M, CHITRAKAR B, *et al.* Novel combined use of red-white LED illumination and modified atmosphere packaging for maintaining storage quality of postharvest pakchoi [J]. *Food Bioprocess Technol.*, 2022, 15(3): 590-605.
- [15] LU X R, GAO Y, CHEN J Y, *et al.* Long-wavelength near-infrared divalent nickel-activated double-perovskite Ba_2MgWO_6 phosphor as imaging for human fingers [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(33): 39472-39479.
- [16] ZHOU H, CAI H, ZHAO J, *et al.* Crystallographic control for Cr^{4+} activators toward efficient NIR-II luminescence [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9(9): 1912-1919.
- [17] RAJENDRAN V, CHEN K C, HUANG W T, *et al.* Pentavalent manganese luminescence: designing narrow-band near-infrared light-emitting diodes as next-generation compact light sources [J]. *ACS Energy Lett.*, 2023, 8(1): 289-295.
- [18] CHANG Y L, CHEN H R, XIE X Y, *et al.* Bright Tm^{3+} -based downshifting luminescence nanoprobe operating around 1 800 nm for NIR-II b and c bioimaging [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1): 1079.
- [19] LIANG Y J, LIU F, CHEN Y F, *et al.* Extending the applications for lanthanide ions: efficient emitters in short-wave infrared persistent luminescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(26): 6488-6492.
- [20] PIOTROWSKI W M, MARIN R, SZYMCAK M, *et al.* Mn^{5+} lifetime-based thermal imaging in the optical transparency windows through skin-mimicking tissue phantom [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(3): 2202366.
- [21] ZHU F M, GAO Y, ZHU B M, *et al.* Ni^{2+} -doped MgTa_2O_6 phosphors capable of near-infrared II and III emission under blue-light excitation [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 479: 147568.
- [22] HSIAO Y H, CHEN K C, CHIEN C L, *et al.* Broadband near-infrared Cr^{4+} -doped garnet phosphors through divalent calcium charge compensation for advanced crystal fiber amplifiers [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(32): 2401543.
- [23] LIU G C, XIA Z G. Modulation of thermally stable photoluminescence in Cr^{3+} -based near-infrared phosphors [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(22): 5001-5008.

- [24] ZHU F M, GAO Y, QIU J B. A nontoxic and environmentally friendly NIR-II phosphor for night vision, bio-imaging, large-scale detection, and information anti-counterfeiting with high-resolution imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(20): 2500549.
- [25] VAN DER ENDE B M, AARTS L, MEIJERINK A. Near-infrared quantum cutting for photovoltaics [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(30): 3073-3077.
- [26] NACZYNSKI D J, TAN M C, ZEYON M, *et al.* Rare-earth-doped biological composites as *in vivo* shortwave infrared reporters [J]. *Nat. Commun.*, 2013, 4(1): 2199.
- [27] DAI H, WANG X R, LIU Z C, *et al.* A long-term stable zero-thermal-quenching blue-emitting phosphor for sustainable and human-centric lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(31): 11907-11915.
- [28] DAI H, WANG X R, YANG X X, *et al.* Multi-functional blue phosphor design based on K^+ ions structural regulation [J]. *J. Alloys Compd.*, 2025, 1037: 182568.
- [29] LI Z W, ZHU G, LI F, *et al.* Strategy to optimize the broadband near-infrared emission based on Eu^{2+} -doped sulfureted garnet phosphors toward emerging spectroscopy applications [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2025, 678: 209-217.
- [30] MIAO S H, LIANG Y J, ZHANG Y, *et al.* Broadband short-wave infrared light-emitting diodes based on Cr^{3+} -doped LiSc-GeO_4 phosphor [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(30): 36011-36019.
- [31] LI Z W, BIAN Q F, ZHU G, *et al.* Full-spectrum driven UV-visible to NIR photon down-conversion phosphors toward crystalline silicon solar cell applications [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2025, 695: 137729.
- [32] LIU S Q, GUO Y, ZHAO M, *et al.* NIR-II luminescence with a recorded 76% EQE through energy extraction from dark Cr^{3+} [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(12): 2400475.
- [33] 张盼, 白宇星, 武莉, 等. 晶格中的缺陷与材料发光性质关系研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(9): 1361-1379.
ZHANG P, BAI Y X, WU L, *et al.* Advances in relationship between lattice defects and luminescent characteristics [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(9): 1361-1379. (in Chinese)
- [34] 唐巍, 梁晨, 梁平, 等. 基于 BaMgSiO_4 氧空位缺陷发光的可视化荧光温度传感材料 [J]. *发光学报*, 2024, 45(2): 308-316.
TANG W, LIANG C, LIANG P, *et al.* Visual fluorescence temperature sensor based on BaMgSiO_4 oxygen vacancy defect [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(2): 308-316. (in Chinese)
- [35] QIN W F, ZHANG P, MIAO X, *et al.* Interstitial oxygen defect inducing near-infrared luminescence in $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2025, 1010: 177970.
- [36] KANG X J, LÜ W, ZHU Z N, *et al.* Multiple defects induced near-infrared self-luminescence of $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{LaMgTaO}_6$ double perovskite phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(20): 32719-32726.
- [37] JIANG S A, YANG C X, HU R M, *et al.* Interstitial-Li induced oxygen defect in self-activated $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ for enhancing near-infrared luminescence and thermal stability [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2026, 20(2): e00774.
- [38] OTSUKA T, OKA R, HAYAKAWA T. Eu^{3+} site distribution and local distortion of photoluminescent $\text{Ca}_3\text{WO}_6:(\text{Eu}^{3+}, \text{K}^+)$ double perovskites as high-color-purity red phosphors [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(31): 2302559.
- [39] LIU S F, LI L Y, QIN X H, *et al.* Achieving ultra-broadband sunlight-like emission in single-phase phosphors: the interplay of structure and luminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(38): 2406164.
- [40] 杨国辉, 陈凯, 王小军, 等. 基质组成变化及电荷补偿对 $\text{NaM}_4(\text{VO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}(M=\text{Mg}, \text{Ca})$ 荧光性能的调控 [J]. *发光学报*, 2019, 40(6): 725-734.
YANG G H, CHEN K, WANG X J, *et al.* Controlling emissions of $\text{NaM}_4(\text{VO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}(M=\text{Mg}, \text{Ca})$ phosphor by adjusting base composition and charge compensation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(6): 725-734. (in Chinese)
- [41] 杨椿洋, 孙晓园, 谭琴琴, 等. 具有优异热稳定性的 $\text{CaLa}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AlO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉制备及发光特性 [J]. *发光学报*, 2026, 47(1): 104-113.
YANG C Y, SUN X Y, TAN Q Q, *et al.* Synthesis and luminescence properties of $\text{CaLa}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AlO}_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphors with excellent thermal stability [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026, 47(1): 104-113. (in Chinese)
- [42] 李瑛, 樊国栋, 阮方毅, 等. 双激发波长响应的 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 的荧光性能与热稳定性 [J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(9): 2501-2509.
LI Y, FAN G D, RUAN F Y, *et al.* Fluorescence properties and thermal stability of $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ with dual-wave-length excitation response [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2022, 50(9): 2501-2509. (in Chinese)

- [43] DAI H, WANG X R, LIU Z C, *et al.* High-efficiency Mn^{2+} -rich phosphors toward wide color gamut LCDs and advanced X-ray imaging applications [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2025, 12(23): 7716-7724.
- [44] DAI H, MA S, WANG X R, *et al.* Multi-functional NIR phosphors based on peak position and bandwidth modulation *via* Cr^{3+} - Cr^{3+} ion pairs [J]. *Mater. Today Phys.*, 2025, 59: 101950.
- [45] DAI H, LI S S, LI Z W, *et al.* Novel rare earth free phosphors $\text{CsMg}_2\text{P}_3\text{O}_{10}:\text{Mn}^{2+}$ with efficient and ultra-broadband red emission for plant growth LEDs [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2022, 105(7): 4719-4730.



巴怀强(1979-),男,甘肃兰州人,博士研究生,高级工程师,2003年于中南大学获得学士学位,主要从事隧道用高稳定性荧光材料的研究。

E-mail: 283512226@qq.com



徐旭辉(1986-),男,山东菏泽人,博士,教授,博士生导师,2012年于兰州大学获得博士学位,主要从事稀土掺杂长余辉发光材料,光功能玻璃,闪烁晶体材料,纳米材料原位生长的研究。

E-mail: xuxuh07@126.com