发 光 学 报
CHINESE JOURNAL OF LUMINESCENCE

文章编号：1000-7032(XXXX)XX-0001-10

$(Ga/Al)_4GeO_8:Cr^{3+}$荧光粉的多格位超宽带近红外发光

严应菊，杨至雨，常 瑛*，江 莎，相国涛，周贤菊，汪永杰*
（重庆邮电大学 专用量子计算与量子人工智能重庆市重点实验室 电子科学与工程学院，重庆 400065）

摘要： 近红外荧光粉转换型发光二极管（NIR pc-LEDs）作为一种新型紧凑型光源，在夜视照明、生物成像、无损检测等领域展现出广泛的应用前景。开发高效稳定的宽带近红外荧光粉是推动该光源器件发展与应用的关键。本研究采用高温固相法成功制备了一系列Cr^{3+}激活$Ga_4GeO_8:xCr^{3+}$（x=0-0.13，GGO：xCr^{3+}）宽带近红外荧光粉，并分析了其晶体结构和近红外发光特性。在420 nm激发下，GGO：$0.09Cr^{3+}$展现出覆盖650-1400 nm的超宽带近红外发射，峰值位于897 nm，半高宽达285 nm，内量子效率为35.4%。结合结构分析与光谱表征，证实了该超宽带近红外发射主要源于Cr^{3+}在基质晶格中占据多个格位所形成的发光中心。进一步，通过引入Al^{3+}-Ga^{3+}离子取代策略，$Ga_2Al_2GeO_8:0.09Cr^{3+}$（GAGO：$0.09Cr^{3+}$）的近红外发射光谱积分强度达到GGO：$0.09Cr^{3+}$值的1.35倍，量子效率提高至43.6%，半高宽为268 nm。变温光谱结果进一步证实了Cr^{3+}在基质晶格中多格位占据的发光机制。最后，将GAGO：$0.09Cr^{3+}$荧光粉与395 nm紫外芯片封装成NIR LED器件，并验证了其在有机物的鉴定与定量分析、夜视照明等领域的应用潜力。

关 键 词： 多格位发光；宽带近红外；NIR pc-LED
中图分类号： O482.31 **文献标识码：** A
DOI： 10.37188/CJL.20260101 **CSTR：** 32170.14.CJL.20260101

Multi-Site Ultra-Broadband Near-Infrared Luminescence of $(Ga/Al)_4GeO_8:Cr^{3+}$ Phosphors

YAN Yingju, YANG Zhiyu, JIANG Sha, XIANG Guotao, ZHOU Xianju, CHANG Ying*, WANG Yongjie*
(*Chongqing Key Laboratory of Dedicated Quantum Computing and Quantum Artificial Intelligence, School of Electronic and Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing* 400065, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: wangyj@cqupt.edu.cn; changying@cqupt.edu.cn*

Abstract: Near-infrared phosphor-converted light-emitting diodes (NIR pc-LEDs), as a novel compact light source, exhibit promising application prospects in night vision lighting, bioimaging, non-destructive testing, and other fields. The development of NIR phosphors with efficient, ultra-broadband emission and high thermal stability remains an urgent challenge. In this study, a series of Cr^{3+}-activated Ga_4GeO_8 phosphors was successfully synthesized via a high-temperature solid-state method, and its crystal structure and NIR luminescence properties were systematically analyzed. Under 420 nm excitation, GAGO：$0.09Cr^{3+}$ exhibits an ultra-broadband near-infrared emission covering 650-1400 nm, with a peak at 897 nm, a full width at half maximum (FWHM) of 285 nm, and an internal quantum efficiency of 35.4%. Combined structural analysis and spectral characterization confirm that the ultra-broadband NIR emission primarily originates from multiple luminescence centers formed by Cr^{3+} ions occupying different octahedral sites within the

收稿日期： XXXX-XX-XX；**修订日期：** XXXX-XX-XX
基金项目： 重庆市自然科学基金（CSTB2025NSCQ-LZX0080、CSTB2024NSCQ-MSX0832、CSTB2024NSCQ-MSX0832）；重庆市教育委员会科学技术研究项目（KJZD-K202300612、KJQN202400602、KJQN202400602）；重庆市留学人员回国创业创新支持计划项目（CX2024081）；国家自然科学基金（52402172）
Supported by Natural Science Foundation of Chongqing (CSTB2025NSCQ-LZX0080, CSTB2024NSCQ-MSX0832); The Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJZD-K202300612, KJQN202400602); the Venture and Innovation Support Program for Chongqing Overseas Returnees (CX2024081); National Natural Science Foundation of China (52402172)

host lattice. Furthermore, by introducing an Al^{3+}-Ga^{3+} substitution strategy, the resulting $Ga_2Al_2GeO_8$: 0.09Cr^{3+} (GAGO: 0.09Cr^{3+}) exhibits a 1.35-fold enhancement in the integrated PL intensity, an improved quantum efficiency of 43.6%, and an FWHM of 268 nm. Temperature-dependent spectral results further validate the luminescence mechanism involving multi-site occupancy of Cr^{3+} ions in the host lattice. Finally, a NIR LED device was fabricated by encapsulating GAGO: 0.09Cr^{3+} phosphor with a commercial blue LED chip, demonstrating its potential application in molecular identification of organic compound and quantitative analysis, as well as night vision technology.

Keywords: multi luminescence centers; broadband NIR; NIR pc-LED

1 引 言

近红外光源在植物生长、生物医学成像、夜视照明、无损检测等领域具有广泛的应用前景[1]。然而,传统的近红外光源,如卤钨灯、碳化硅、可调谐激光器等,普遍存在功率低、体积大、寿命短等问题,严重制约了其在近红外光谱检测技术中的进一步发展与应用[2]。近年来,受到商用白光LED技术的启发,研究人员提出近红外荧光粉转换的近红外光源(NIR pc-LED)的创新方案。该技术通过将蓝光芯片与宽带近红外荧材料相结合,所获得的器件兼具体积小、功耗低、成本低及谱带可调等显著优势,为近红外光谱检测设备向微型化、智能化方向的发展提供了新的解决思路。该方案的核心与关键在于开发兼具宽带发射、高发光效率及良好稳定性的近红外荧光材料。

目前,研究者已探索了多种稀土离子和过渡金属离子掺杂的发近红外发光材料[6][7][8][9]。稀土离子,如Yb^{3+}、Pr^{3+}、Nd^{3+}、Er^{3+}、Tm^{3+}和Ho^{3+}等,因受限于4f-4f禁戒跃迁,其吸收效率低、发射谱带窄、发光效率低等固有缺陷,难以满足宽带近红外光源的需求。相比之下,3*d*过渡金属离子(如Cr^{3+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}、Mn^{2+}等)的发光性能对其周围配位环境高度敏感,通过晶体场调制可实现*d*-*d*跃迁的宽带近红外发射[10]。其中,Cr^{3+}被认为是理想的宽带近红外激活剂离子,其在蓝光波段强的宽带吸收与高效蓝光LED芯片的发射高度相匹配,且发光效率显著优于稀土离子。Cr^{3+}发光特性强烈依赖于其所处晶体场的强弱,在强晶体场的八面体场中,Cr^{3+}表现为源于$^2E\rightarrow{}^4A_2$的自旋禁戒跃迁的窄带发射(~700 nm);而在较弱晶体场中,其第一激发态为$^4T_2$能级,发光源自$^4T\rightarrow{}^4A_2$自旋允许跃迁,呈现为近红外宽带发射[11][12]。

在近红外光谱分析技术中,不同物质具有特征各异的吸收峰,光源的发射谱带越宽,可同时检测的物质种类就越多。因此,如何进一步展宽近红外荧光粉的发射光谱是该领域的关键研究课题。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,实现光谱展宽的策略主要集中在两个方面:一是通过能量传递将Cr^{3+}的能量传递至具有近红外发射的三价稀土离子;二是利用Cr^{3+}在基质中占据多个不同的晶格格位,通过多个发光中心发射谱带的交叠来实现光谱展宽。其中,多格位占据策略因其在光谱调控方面的显著效果而备受关注。例如,在$La_3Ga_5GeO_{14}$和$LaMgZrO_6$等体系中,Cr^{3+}分别占据两个不同的阳离子格位,通过发射谱带的重叠实现了半高宽达210 nm的宽带近红外发射。在$Mg_3Ga_2GeO_8$中发现了三个发光中心,分别对应于Cr^{3+}占据Mg1/Ga1、Mg2/Ga2、Mg3/Ga3三种不同的八面体格位,实现了发射半高宽244 nm的宽带近红外发射。在$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$、$CaMg_2Sc_2Ge_3O_{12}$等石榴石结构化合物中,通过Cr^{3+}的多格位占据,同样实现了半高宽约250 nm的近红外发射,且表现出优异的热稳定性[13][14]。上述研究表明,基于基质本征的多格位结构设计,是实现Cr^{3+}超宽带近红外发射的有效策略。

本研究利用高温固相法合成了系列Cr^{3+}激活的$(Ga/Al)_4GeO_8$宽带近红外荧光粉。该基质结构中Ga^{3+}离子存在三种不同的$[GaO_6]$八面体格位和一种$[GaO_4]$四面体格位,为Cr^{3+}提供了理想的多元占据环境。系统研究了该系列荧光粉的晶体结构、发光性能及热稳定性,重点讨论了Cr^{3+}多格位发光特性以及基质Al^{3+}对Ga^{3+}的取代对材料近红外发光性能的调控机制。最后,探索了基于该荧光粉封装的近红外pc-LED器件在夜视与无损检测领域的应用潜力。

2 实验制备

2.1 样品制备

采用高温固相法制备了一系列Ga_4GeO_8:xCr^{3+}

(0.01-0.13)及 $Ga_{4-y}Al_yGeO_8$:0.09Cr^{3+}(y=0-4)近红外荧光粉。实验所用原料包括氧化镓(Ga_2O_3，99.99%)、氧化铝(Al_2O_3，99.99%)、氧化锗(GeO_2，99.99%)和氧化铬(Cr_2O_3，99.99%)，并添加1% mol的硼酸(H_3BO_3，99.99%)作为助熔剂。按化学计量精确称取粉末试剂，置于玛瑙研钵中，加入适量无水乙醇，研磨至均匀。将混合后的粉末移入到刚玉坩埚中，置于马弗炉内，以4°/min的速度升温至1100℃，在空气气氛下保温6小时，随后自然冷却至室温。所得样品经再次研磨15 min，得到最终目标样品。

2.2 样品表征

采用粉末X射线衍射仪(Rigaku SmartLab 3kw)分析了样品的物相结构，使用Cu Kα辐射源(λ=1.54 Å)，工作电流和电压分别为20 mA和36 kV。利用配备积分球的紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)漫反射分光光度计(Agil Cary Cary 5000)采集漫反射光谱，以$BaSO_4$作为参比标准。光致发光激发(PLE)光谱、发射(PL)光谱及荧光衰减曲线通过使用稳态瞬态荧光光谱仪(Edinburgh Instruments，FLS-1000)测试获得。该光谱仪配备Hamamatsu R928 PMT-900可见光检测器(探测范围185-900 nm)、NIR-PMT(最大探测范围1700 nm)近红外检测器及制冷型InGaAs中红外检测器(覆盖至2.55 μm)。光致发光光谱的激发源为450 W的Xe900连续氙灯，荧光衰减曲线的激发源为60 W μF2的脉冲氙灯微。变温荧光光谱与寿命测量通过将样品置于ARS闭循环低温恒温器(CS204AE-FMX-1AL)，并与光谱仪及Lake Shore 335温控系统联用完成。此外，采用HAAS-2000型LED快速扫描分光光度计(HAAS-2000 IR High Accuracy Array Spectroradiometer)记录了近红外pc-LED器件在380-1650 nm范围内的电致光谱。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

Ga_4GeO_8(GGO)晶体结构如图1(a)所示，GGO属单斜晶系，空间群为*P21/c*。其结构主要由三个不同的[GaO_6]八面体和[GaO_4]、[GeO_4]两个四面体构成[15]。其中，八面体之间通过共享三条棱边相互连接，而两个四面体[GaO_4]和[GeO_4]则通过共享一个顶点的氧原子形成角共享连接。$Ga_{4-x}GeO_8$:

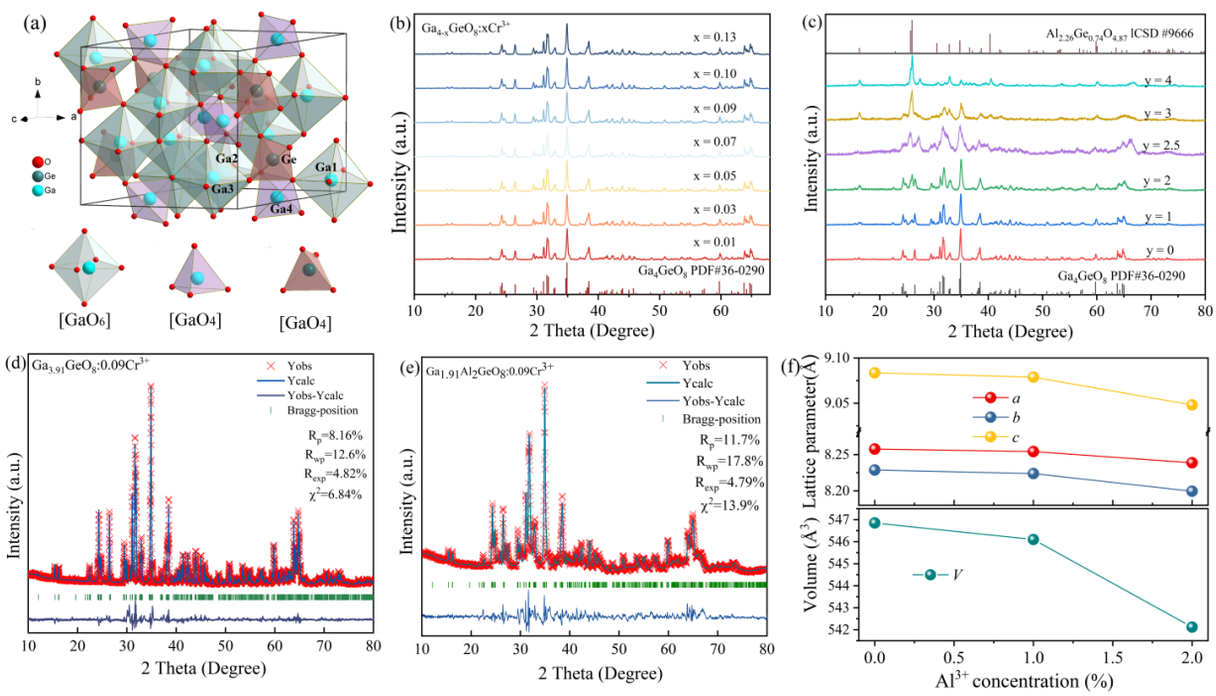

图1 (a)Ga_4GeO_8的晶体结构示意图；(b)$Ga_{4-x}GeO_8$:xCr^{3+}XRD图谱；(c)$Ga_{4-y}Al_yGeO_8$:0.09Cr^{3+}样品的XRD图谱：(d-e)$Ga_{3.91}GeO_8$:0.09Cr^{3+}和$Ga_{1.91}Al_2GeO_8$:0.09Cr^{3+}的XRD数据Rietveld精修图；(f)晶格常数a、b、c与晶胞体积v随Al^{3+}取代浓度的变化

Fig.1 (a) The crystal structure and cation coordination environment of Ga_4GeO_8. (b) XRD patterns of $Ga_{4-x}GeO_8$: xCr^{3+}. (c) XRD patterns of $Ga_{4-y}Al_yGeO_8$: 0.09Cr^{3+} (y=0-4). (d-e) Rietveld refinement parterns of $Ga_{3.91}GeO_8$: 0.09Cr^{3+} 和 $Ga_{1.91}Al_2GeO_8$:0.09Cr^{3+}. (f) Variations of unit volume and lattice parameters with increase of Al^{3+} ions substitution

xCr^{3+}(x=0.01-0.13)的XRD图谱与Ga_4GeO_8的标准卡片(PDF#36-0290)对比图如图1(b)所示。XRD数据显示,所有样品的衍射峰与Ga_4GeO_8相特征峰吻合,且未发现杂相峰,证明利用高温固相法成功合成了纯相$Ga_{4-x}GeO_8:xCr^{3+}$荧光粉。

本研究利用基质中阳离子取代策略,通过Al^{3+}对Ga^{3+}的取代来调控GGO:Cr^{3+}的宽带近红外发光特性,合成了一系列$Ga_{4-y}Al_yGeO_8$:0.09Cr^{3+}(y=0-3.91)(简称GAGO:0.09Cr^{3+})样品。其XRD图谱如图1(c)所示。当Al^{3+}含量y小于2时,样品的衍射峰与Ga_4GeO_8标准卡片的衍射峰相吻合,而当y超过临界值2时,样品的晶体结构发生相变由单斜相逐渐转变为正交相(空间群为*Pbam*)。为了进一步证实Al^{3+}成功掺入GGO基质,我们采用Rietveld方法对$Ga_{4-y}Al_yGeO_8$:0.09Cr^{3+}(y=0、2)的XRD谱图进行了结构精修。精修结果如图1(d)和(e)所示,其中R_p、R_{wp}和χ^2值均处于合理范围内,实验衍射数据与理论拟合值相吻合,误差较小,证实了样品具有较高的相纯度,也证明Al^{3+}的成功取代了Ga^{3+}。在八面体配位环境中,Ga^{3+}(CN=6, r=0.62 Å)的半径大于Al^{3+}(CN=6, r=0.535 Å),因此随着Al^{3+}含量的增加,晶胞体积从546.8497 $Å^3$逐渐缩减小至542.1218 $Å^3$,晶格常数*a*、*b*、*c*也呈现出逐渐减小的趋势,如图1(f)表示。

3.2 荧光光谱分析

图2(a)展示了$Ga_4GeO_8:Cr^{3+}$的典型漫反射光谱\激发光谱及近红外发射光谱。Ga_4GeO_8:0.09Cr^{3+}漫反射光谱呈现三个明显的吸收带,峰值分别位于290 nm、420 nm和620 nm,可归属为Cr^{3+}的$^4A_2\rightarrow{}^4T_1(^4P)$、$^4A_2\rightarrow{}^4T_1(^4F)$和$^4A_2\rightarrow{}^4T_2(^4F)$能级的自旋允许跃迁[16]。此外,在250 nm附近观察到的吸收峰来自基质本身的吸收。在Ga_4GeO_8:0.09Cr^{3+}的激发光谱中,除上述Cr^{3+}的自旋允许跃迁吸收外,于690 nm处还观察到一个较为尖锐的弱峰,对应于Cr^{3+}的$^4A_2\rightarrow{}^2E$自旋禁戒跃迁。在420 nm的激发下,$Ga_4GeO_8:Cr^{3+}$的发射光谱覆盖650~1400 nm近红外区域,发射中心位于~900 nm,半高宽约285 nm,该发射来源于Cr^{3+}的$^4T_2(^4F)\rightarrow{}^4A_2$跃迁。与目前已报道的多数$Cr^{3+}$激活宽带近红外荧光粉相比[17-23],该材料在近红外发射覆盖范围与半高宽方

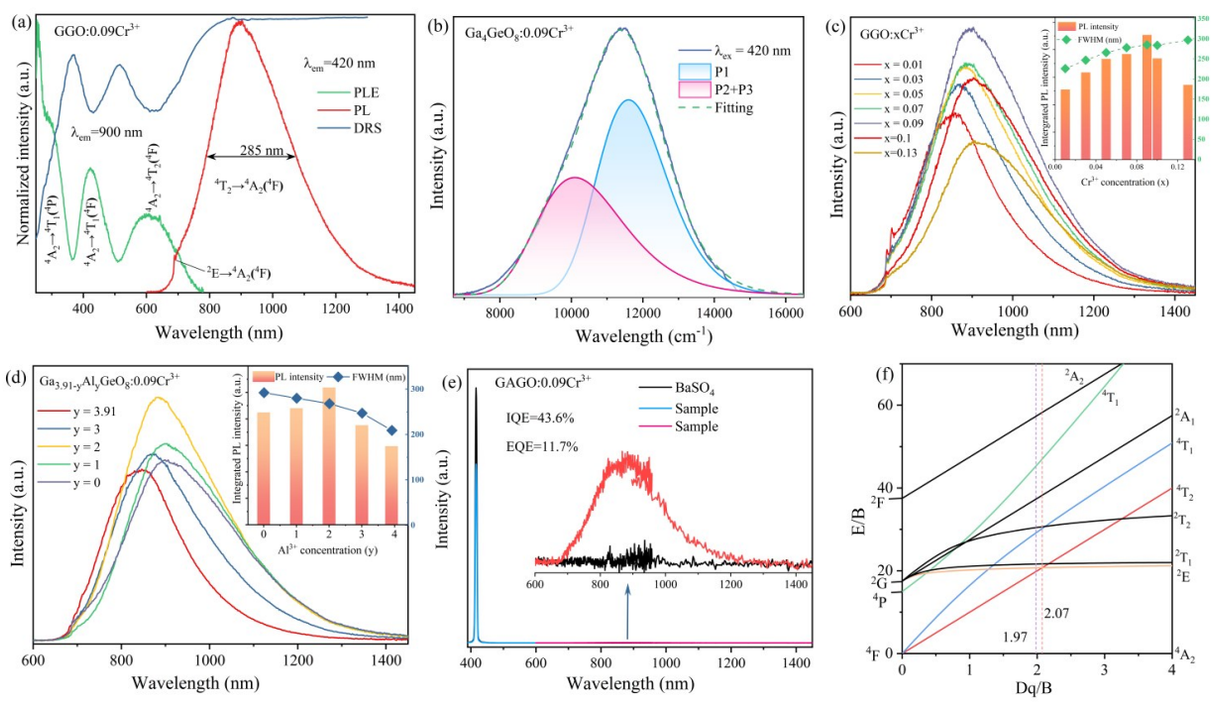

图2 (a)Ga_4GeO_8:0.09Cr^{3+}的激发、发射及漫反射光谱图;(b)Ga_4GeO_8:0.09Cr^{3+}的高斯多分峰拟合;(c)$Ga_4GeO_8:xCr^{3+}$(x=0.01~0.13)的发射光谱图;(d)$Ga_{4-y}Al_yGeO_8$:0.09Cr^{3+}的(y=0~3.91)发射光谱图;(e)GAGO:0.09Cr^{3+}的量子效率测试光谱;(f)Cr^{3+}在八面体场的中Tanabe-Sugano能级图

Fig.2 (a) Excitation, emission, and diffuse reflectance spectra of Ga_4GeO_8:0.09Cr^{3+}; (b) Multi-peaks Gaussian fitting of PL spectra; (c) Emission spectra of $Ga_4GeO_8:xCr^{3+}$(x=0.01~0.13); (d) Emission spectra of $Ga_{4-y}Al_yGeO_8$:0.09Cr^{3+} (y=0~3.91); (e) Quantum efficiency test spectra of GAGO:0.09Cr^{3+}; (f) Tanabe-Sugano energy level diagram of Cr^{3+} in octahedral field

面展现出显著优势，这可能与Cr^{3+}在基质中占据多个格位有关。对Ga_4GeO_8:0.09Cr^{3+}样品的近红外发射光谱（横坐标以波数表示）进行高斯多分峰拟合，如图2(b)所示，可以分为两个峰，峰值分别位于约860 nm和1253 nm处，结果表明该宽带发射可分解为分别位于约860 nm和1253 nm的两个峰，证实至少存在两个不同的Cr^{3+}离子发光中心。根据晶体场理论，具有最短Ga-O键长的Ga2格位对应最强的晶体场，其发射峰波长最短；而键长较长且相近的Ga1与Ga3格位对应较弱晶体场，发射峰波长较长。据此，我们可将短波发射峰归属于Ga2格位，长波发射峰归属于Ga1与Ga3格位。

图2(c)为在420 nm激发下Ga_4GeO_8:xCr^{3+}（x=0.01~0.13）系列样品的发射光谱。随着Cr^{3+}浓度的增加，Cr^{3+}近红外红外发射峰由855 nm逐渐红移至907 nm，半高宽值从226 nm拓宽至297 nm（如插图所示）。在低掺杂浓度下，可明显观察到位于690 nm的尖锐发射谱线，来源于$^2E\rightarrow{}^4A_2$跃迁；随着掺杂浓度的增加，该尖峰强度逐渐减弱。这一现象的主要原因是随着Cr^{3+}掺杂浓度的增加，^2E能级的吸收逐渐增强，Cr^{3+}之间的重吸收也逐渐增强，不仅引起了发射光谱红移，同时690 nm处的尖峰发射逐渐被抑制。另一方面，随着Cr^{3+}浓度的升高，Cr^{3+}近红外发光强度呈现先增强后减弱的趋势。当x=0.09时达到最大值，测得其内量子效率为35.4%，随后发生浓度猝灭现象，近红外发光强度下降。该浓度猝灭的是因为随着Cr^{3+}掺杂浓度提高，Cr^{3+}-Cr^{3+}平均间距缩短，能量在离子间的迁移几率增加、迁移路径延长，从而使得能量更易被缺陷中心（荧光猝灭中心）所捕获，最终导致发光效率下降。

我们进一步研究了Al^{3+}取代Ga^{3+}对Ga_4GeO_8:xCr^{3+}近红外发光特性的影响。图3(d)所示为$Ga_{3.91-y}Al_yGeO_8$:0.09Cr^{3+}（y=0~3.91）系列样品的发射光谱。随着Al^{3+}含量增加，Cr^{3+}近红外发射强度逐渐增强，同时发射峰蓝移、半高宽逐渐收窄；当y=2时，发光强度达到最大值，$Ga_2Al_2GeO_8$:0.09Cr^{3+}的近红外光谱积分强度是Ga_4GeO_8:0.09Cr^{3+}的1.35倍，内量子效率为43.6%，外量子效率位11.7%，如图2(e)所示，峰值位于885 nm，半高宽为268 nm。发射峰出现明显蓝移，表明Al^{3+}取代变化对Cr^{3+}晶体场具有显著调控作用。Cr^{3+}在八面体配位环境中的晶体场参数可由以下公式（1-4）计算[24]：

$$10D_q = E(^4A_2 \rightarrow {}^4T_2) \tag{1}$$

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

$$x = \frac{\Delta E}{D_q} \tag{3}$$

$$\Delta E = E(^4A_2 \rightarrow {}^4T_1) - E(^4A_2 \rightarrow {}^4T_2) \tag{4}$$

其中，D_q为晶体场强度，B是Racah参数，ΔE为$^4T_1$和$^4T_2$能级能量差。计算表明，随着Al^{3+}含量从y=0增至y=2，D_q/B的值从1.97升至2.07，对应值均位于Cr^{3+}的（$3d^3$组态）Tanabe-Sugano能级图（图2(f)）中$^4T_2$和^2E能级的交叉点左边，表明Cr^{3+}在$Ga_{3.91-y}Al_yGeO_8$:0.09Cr^{3+}晶格中始终处于相对较弱的晶体场环境。同时，因为Al^{3+}半径小于Ga^{3+}半径，随着Al^{3+}掺杂浓度提高，取代导致晶格收缩，使得Cr^{3+}晶体场强度增强，$^4T_2$激发态与$^4A_2$激发态能隙增大，最终导致发射峰出现蓝移现象。

表1 不同Cr^{3+}激活宽带近红外荧光粉的发光特征对比

Tab. 1 The NIR Luminescence performance comparison of Cr^{3+}-activated phosphors

Phosphors	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	FWHM	IQE	Thermal stability	Ref.
$LiInSi_2O_6:Cr^{3+}$	460	840	143	75%	77%@425 K	[17]
$CaScAlSiO_6:Cr^{3+}$	460	950	205	30%	77%@375 K	[18]
$NaZn(PO_3)_3:Cr^{3+}$	468	885	218	80.6%	44%@378 K	[19]
$Mg_3Y_2Ge_3O_{12}:Cr^{3+}$	635	776	–	–	59%@418 K	[20]
$Mg_4Al_{4.5}Ga_{2.45}B_{1.05}O_{16}:Cr^{3+}$	396	878	250	95.7%	73%@423 K	[21]
$LiMg_6AlO_8:Cr^{3+}$	440	830	230	92%	83%@423 K	[22]
$SrAl_2B_2O_7:Cr^{3+}$	396	757	122	21.8%	79%@423 K	[23]
$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Cr^{3+}$	460	770	110	92.3%	423 K@97.4%	[25]
$MgAlGa_{1.7}B_{0.3}O_4:Cr^{3+}$	395	756	256	68.3%	425 K@85%	[26]
$NaSbF_4:Cr^{3+}$	429	760	110	54.5%	423 K@56%	[27]
$KAlSi_2O_6:Cr^{3+}$	428	730	–	–	423 K@44%	[28]
$Gd_3Zn_{0.8}Ga_{3.4}Ge_{0.8}O_{12}:Cr^{3+}$	449	800	202	79.6%	425 K@40%	[29]
$Y_2Mg_2Al_2Si_2O_{12}:Cr^{3+}$	430	750	153	79%	375 K@88%	[30]
$Gd_{1.4}Al_{0.6}GaSbO_7:Cr^{3+}$	453	779	146	–	423 K@62%	[31]
$Ca_3MgHfGe_3O_{12}:Cr^{3+}$	455	800	125	97.7%	423 K@84%	[32]
$Ga_2Al_2GeO_8:Cr^{3+}$	420	880	268	43.6%	423 K@46%	This work

3.3 热稳定性

以 GGO:0.09Cr^{3+}和 GAGO:0.09Cr^{3+}为例，考察了材料近红外发光热稳定性。图 3(a)和(d)分别展示了 GGO:0.09Cr^{3+}和 GAGO:0.09Cr^{3+}在 298~500 K 温度范围的变温发射光谱。随着温度升高，发光强度逐渐降低，显现典型的热猝灭行为。值得注意的是，近红外发射峰随温度升高发生明显蓝移，这归因于多个发光中心中长波发射中心的热猝灭程度较之于短波发射中心更为剧烈，使得整体发射包络的重心向短波方向偏移，整体表现为发射峰随温度升高而蓝移。图 3(b)和(e)分别为发射光谱积分强度随温度的变化情况。GGO:0.09Cr^{3+}荧光粉在 100℃和 150℃下分别能保持室温强度的 70.7% 和 56.1%，热稳定性较为良好；而 GAGO:0.09Cr^{3+}的相同温度下分别能保持室温强度的 54.5% 和 46%，热稳定性相对较差。为进一步探究法 Cr^{3+}近红外发光与温度之间的关系，选取了变温发光数据，用 Arrhenius 公式(5)拟合得到的热激活能 ΔE[33]：

$$I_T = \frac{I_0}{1 + C\exp(-\frac{\Delta E}{kT})} \tag{5}$$

其中，I_T 为温度 T 下的发光强度，I_0 表示初始发光强度，C 为常数，k 为玻尔兹曼常数($k = 8.617 \times 10^{-5}$ eV/K)，ΔE 是热猝灭的热激活能。利用(5)式可得到 $In\left[(I_0/I_T) - 1\right]$与 1/kT 的线性关系，拟合结果如图 3(c)和(f)所示，通过计算斜率，得到 GGO:0.09Cr^{3+} 和 GAGO:0.09Cr^{3+} 的热激活能分别为 0.192 eV 和 0.159 eV，该结果与变温光谱实验观测到的热猝灭行为一致。

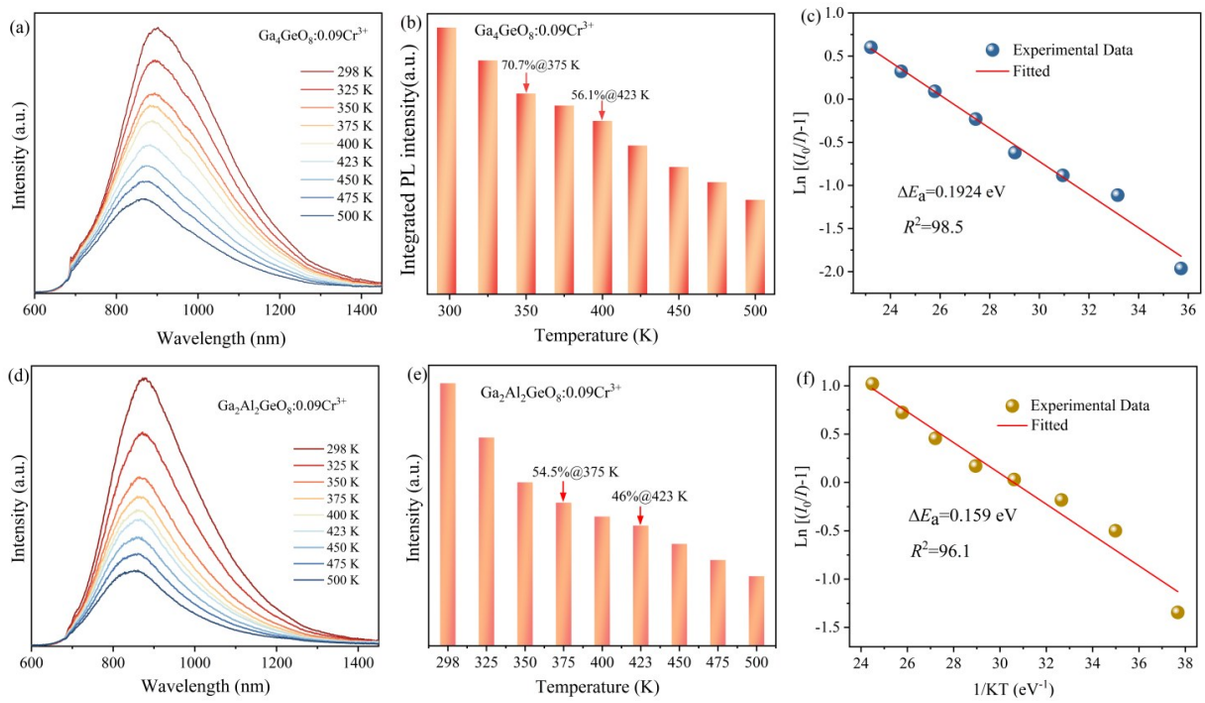

图 3 (a)Ga_4GeO_8:0.09Cr^{3+}变温光谱、(b)发光积分强度变化图、(c)$In\left[(I_0/I_T) - 1\right]$与 1/kT 的线性关系；(d)$Ga_2Al_2GeO_8$:0.09$Cr^{3+}$变温光谱、(e)发光积分强度变化图、(f)$In\left[(I_0/I_T) - 1\right]$与 1/kT 的线性关系

Fig.3 (a)Temperature-dependent PL spectra, (b)integrated PL intensity with increasing temperature, (c)linear relationship between $In\left[(I_0/I_T) - 1\right]$与 1/kT of Ga_4GeO_8:0.09Cr^{3+} phosophor. (d) Temperature-dependent PL spectra, (e)integrated PL intensity with increasing temperature, (f)linear relationship between $In\left[(I_0/I_T) - 1\right]$与 1/kT of $Ga_2Al_2GeO_8$:0.09Cr^{3+} phosophor.

热猝灭行为一般可采用位形坐标模型解释[2]。如图 4 所示，$^4A_2$基态的电子受 420 nm 光激发后跃迁至 $^4T_2$激发态，随后通过辐射跃迁返回基态并发出近红外光。随着温度升高，电子-声子耦合增强，位于 $^4T_2$激发态的部分电子通过热激发克服能垒，到达激发态势能面与基态势能面的交叉点，最终以非辐射弛豫方式回到基态，即电子能量通过晶格振动以热的形式耗散，从而导致荧光发射强度的下降。

3.4 荧光粉与 NIR pc-LED 器件应用

采用 $Ga_2Al_2GeO_8$:0.09Cr^{3+}荧光粉与 395 nm 紫

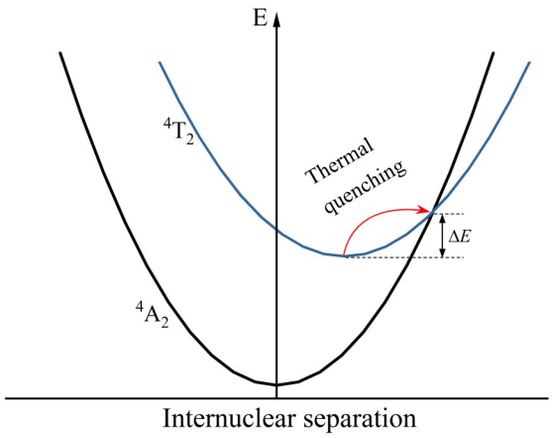

图4 Cr^{3+}的位形坐标图

Fig.4 Configuration coordinate diagram of Cr^{3+}

外LED芯片封装制备了近红外pc-LED器件，图5(a)插图所示。不同电流驱动下的器件的电致发光光谱如图5(a)所示。其中，420 nm附近的发射峰源于LED芯片，而600~1400 nm的宽带近红外发射则来自$Ga_2Al_2GeO_8$:0.09Cr^{3+}荧光粉。随着驱动电流的增大，芯片的蓝光输出与荧光粉的宽带近红外发射均持续增强，未出现发光饱和现象。进一步，我们探索了该近红外光源器件在夜视照明与无损检测方面的应用潜力。图5(b-e)显示，对比了自然光和近红外pc-LED照射下拍摄的荔子与花卉的照片。自然光下可清晰观察到荔枝表皮的条纹纹理，在黑暗环境下，经NIR pc-LED照射后，使用近红外相机同样能够清晰辨识上述纹理特征。类似地，自然光下可见的花瓣轮廓及藏匿于花心的昆虫，在NIR pc-LED照射下通过近红外相机仍可快速定位。

此外，$Ga_2Al_2GeO_8$:0.09Cr^{3+}荧光粉近红外发射光谱覆盖650-1400 nm范围，该区域涵盖多种有机官能团的特征吸收峰，为实现高精度无损检测提供了有效途径。通过对比激发样品发射光路通过空气及H_2O、C_6H_{12}、C_2H_6O、CH_3OH溶液后测得的发射光谱，可以能清晰地观察到近红外区域主要化学键(如C-H、O-H)的特征吸收，如图5(f)所示。其中，H_2O在960 nm和1160 nm附近的吸收峰归属于O-H伸缩振动[34][35]；CH_3OH与C_2H_5OH除

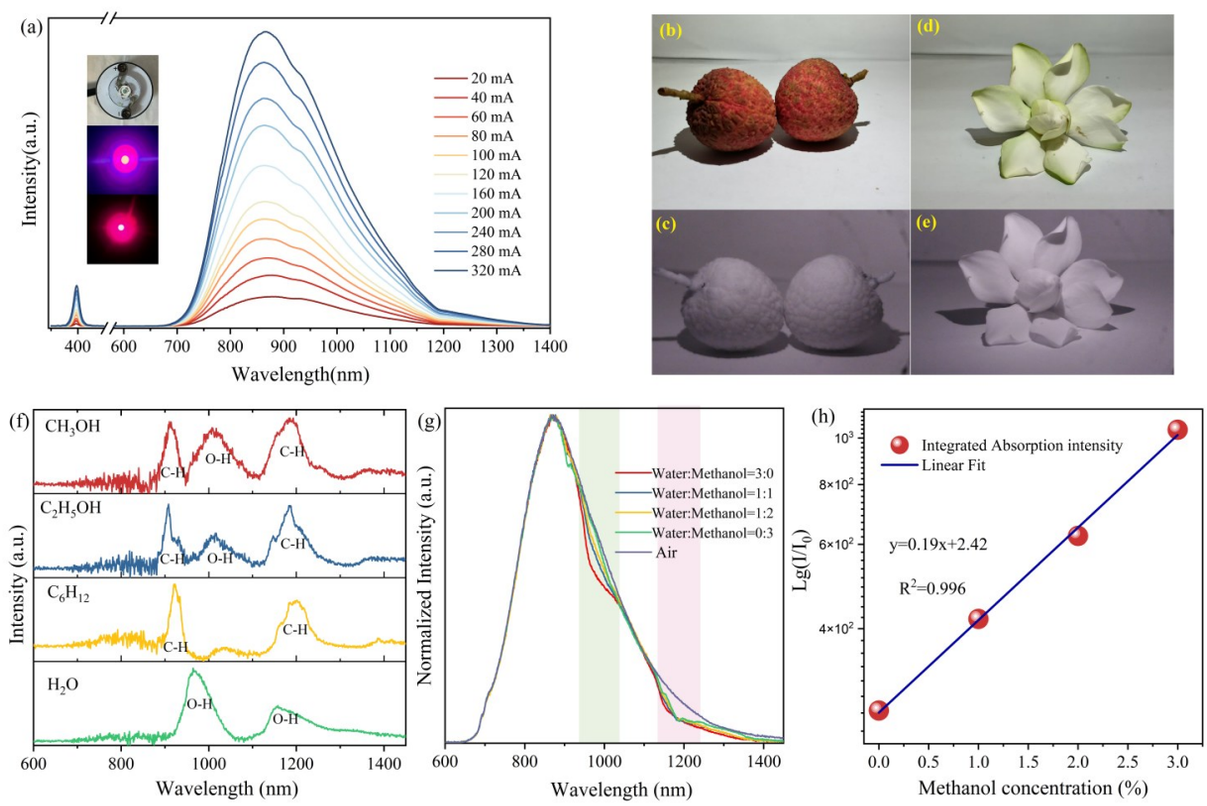

图5 (a)NIR pc-LED的电致发光光谱；(b-e)夜视的应用照片；(f)$Ga_2Al_2GeO_8$:0.09Cr^{3+}近红外发射透过空气与H_2O、C_6H_{12}、C_2H_5OH、CH_3OH介质后的差分光谱图；(g)不同体积比的水-甲醇溶液的发射光谱图与(h)拟合关系图

Fig.5 (a) Electroluminescence spectrum of NIR pc-LED; (b-e) Application photos for night vision; (f) Differential spectra of near-infrared emission of $Ga_2Al_2GeO_8$: 0.09Cr^{3+} after transmission through air and media of H_2O, C_6H_{12}, C_2H_5OH, CH_3OH; (g) Emission spectra of water-methanol solutions with different volume ratios and (h) fitting relationship plot

在1005 nm和1017 nm处存在O-H伸缩振动吸收外，在860-940 nm及1120-1240 nm区间还能观察到两组明显的C-H振动吸收峰[36][37]。将不同体积比的水溶液-甲醇溶液置于比色皿中并放入样品光路，可清晰观察到880-940 nm、925-1050 nm和1140-1260 nm范围内的特征吸收情况，如图5(g)所示。根据Lambert-Beer定律，对925-1050 nm区间内不同比例水-甲醇溶液的吸收强度取对数后与甲醇体积比进行线性拟合，获得了良好的线性关系，如图5(h)所示。上述结果表明，该荧光粉作为近红外光源材料在有机溶剂的无损定量分析领域展现出良好的应用潜力。

4 结 论

本文采用高温固相法合成了Cr^{3+}激活Ga_4GeO_8宽带近红外发光材料，并对对其晶体结构、发光特性和热稳定性进行了研究。在420 nm光激发下，该材料呈现覆盖650-1400 nm范围的超宽带近红外发射，半高宽达285 nm，内量子效率为35.4%。结构分析与光谱结果证实，该材料的超宽带近红外发射光谱主要源于Cr^{3+}在基质晶格中占据多个格位所产生的发光中心。进一步通过Al^{3+}逐步取代Ga^{3+}调控晶体场强度策略，得到$Ga_2Al_2GeO_8$:0.09Cr^{3+}的近红外发射光谱积分强度是未取代前的1.35倍，量子效率提高至43.6%，半高宽为268 nm。变温光谱结果表明，材料具有较好的热稳定性，且随温度升高，近红外发射峰呈蓝移现象，进一步证实了Cr^{3+}的多格位发光特征。最后，将$Ga_2Al_2GeO_8$:0.09Cr^{3+}与395nm紫外芯片封装，获得了近红外pc-LED器件。应用结果显示，该材料作为近红外光源材料，在夜视成像及有机溶剂的无损检测与定量分析等方面具有潜在的应用价值。

参 考 文 献：

[1] RATENI G, DARIO P, CAVALLO F. Smartphone-based food diagnostic technologies: a review [J]. *Sensors*, 2017, 17(6): 1453.

[2] 张亮亮，张家骅，郝振东，等. Cr^{3+}掺杂的宽带近红外荧光粉及其研究进展[J]. 发光学报，2019，40(12)：1449-1459.
ZHANG L, ZHANG J, HAO Z, *et al*. Recent progress on Cr^{3+} doped broad band NIR phosphors[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 40(12): 1449-1459.

[3] WANG Y, LI D, YAN Y, *et al*. Tunable and efficient broadband short-wave infrared emission of Ni^{2+}-activated spinel phosphors for advanced NIR light sources[J]. *Ceram. Int.*, 2025, 51(8):10590-10597.

[4] LI R, LIU Y, YUAN C, *et al*. Thermally stable $CaLu_2Mg_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} phosphors for NIR LEDs[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(16):2100388.

[5] ZHU K, YAN Z, CHANG J, *et al*. Broadband NIR-I/II emitting phosphor Cr^{3+}-Ni^{2+} co-doped $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ for deep-tissue imaging & night vision[J]. *Opt. Mater.*, 2026, 173: 117883.

[6] NING Y Y, ZHU M L, ZHANG J L. Near-infrared (NIR) lanthanide molec-ular probes for bioimaging and biosensing [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 399:213028

[7] 卜庆州，汪永杰，李东朔，等. 高效稳定的Cr^{3+}离子激活石榴石型宽带近红外荧光粉的发光特性及应用研究. 发光学报，2024，4(4)：591-602；
BU Q, WANG Y, LI D, *et al*. Highly efficient and thermally stable Cr^{3+}-activated garnet phosphors for application in broadband NIR pc-LEDs[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(4): 591-602.

[8] YONG j W, YING J Y, DONG S Li, QING Z B, *et al*. High-temperature negative-thermal-quenching in broadband NIR light-emitting ScF_3:Cr^{3+} phosphors[J]. *Adv. Optical Mater.* 2025, 13(27): e01552.

[9] LIN Q, LI Y, WU X, *et al*. Blueshift and photoluminescence enhancement in broadband near-infrared emitting phosphor $NaSr_2$(Al/Ga)Ge_5O_{14}:Cr^{3+} dependence on the Sc/in substitution[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(13):2302687.

[10] 张晓敏，游文武，潘根才，等. 基于稀土/过渡金属离子掺杂近红外发光材料的研究进展[J]. 科学通报. 2023，68(27):3614-3633.
ZHANG X, YOU W, PAN G, *et al*. Research progress of rare earth/transition metal ions doped NIR luminescent materials[J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2023,68(27):3614-3633.

[11] RAJENDRAN V, HO C, RU S L. Recent progress on broadband near-infrared phosphors-converted light emitting diodes

for future miniature spectrometers[J]. *Optical Materials: X*. 2019, 1: 100011.

[12] ZHU H, ZHOU C, LI S, *et al*. Structural design of Cr^{3+}-activated hexaaluminate phosphors with high quantum efficiency and $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ exchange coupling pairs[J]. *Chem. Mater.*, 2025, 37(18): 7227-7239.

[13] DONG P W, LIQING Y, GE Z, *et al*. Achieving flat ultra-broadband NIR Emission in Cr^{3+}doped garnet-type phosphors enabled by structural regulation toward multi-functional spectroscopy applications[J]. *Laser Photonics Rev*. 2025, 19(4): 2401256.

[14] HAN G, YUAN Y Y, YE J, *et al*. Ultrabroadband NIR phosphor $CaMg_2Sc_2Ge_3O_{12}:Cr^{3+}$ for multifunctional applications [J]. *Laser Photonics Rev*. 2025, 19(11): 2402305.

[15] SPIVAK A V, SETKOVA T V, GORELOVA L A, *et al*. β-Ga_4GeO_8 stability under extreme conditions (up to 600℃ and 30 GPa) [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2025, 27(9): 2402347.

[16] OU J, FANG S, ZHU Q, *et al*. Extending the optical temperature sensing range of Cr^{3+} by synchronously tuning ^2E and $^4T_2$ emission[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, 25(25): 16866-16871

[17] XU X, SHAO Q, YAO L, *et al*. Highly efficient and thermally stable Cr^{3+}-activated silicate phosphors for broadband near-infrared LED applications[J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 383: 123108.

[18] ZHONG Y, CAO Q, XIE J, *et al*. Structural rigidity control toward Cr^{3+}-based broadband near-infrared luminescence with enhanced thermal stability and luminescent intensity[J]. *J. Alloys Compd.*, 2025, 1020: 179551.

[19] SHEN L, YANG Y, CHEN M, *et al*. Synergistic effect of dual-site occupation and activators confinement realizing an efficient ultra-broadband NIR emitter[J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 969: 172381.

[20] LI S, DONG X, YANG J, *et al*. Cr^{3+}-activated $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ near-infrared phosphor for broadband-emitting pc-LED light source targeting spectroscopic applications[J]. *Solid State Commun.*, 2026, 410: 116347.

[21] WEI Y, GU H, YI Y, *et al*. High-efficiency FWHM-variable NIR II Phosphor $Mg_4Al_{4.5}Ga_{2.45}B_{1.05}O_{16}:Cr^{3+}$ with excellent thermal stability[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2026, 14(7): e03304.

[22] YAN Y, HUANG F, ZHU G, *et al*. Broadband near-infrared emission in $LiMg_6AlO_8:Cr^{3+}$ phosphors based on Cr^{3+} magnetic exchange interactions for multifunctional spectroscopic applications[J]. *Ceram. Int.*, 2026, 52(5): 6805-6813.

[23] LUO W, WU H, WANG Y, *et al*. Cr^{3+}-activated $SrAl_2B_2O_7$ phosphors for near-infrared light-emitting diodes[J]. *J. Alloys Compd.*, 2025, 1036: 182113.

[24] ZHANG Q, LIU D, DANG P, *et al*. Two selective sites control of Cr^{3+}-doped ABO_4 phosphors for tuning ultra-broadband near-infrared photoluminescence and multi-applications[J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(2): 2100459.

[25] JIA Z, YUAN C, LIU Y, *et al*. Strategies to approach high performance in Cr^{3+}-doped phosphors for high-power NIR-LED light sources[J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9(1): 86.

[26] ZHONG C, XU Y, WU X, *et al*. High output power and high quantum efficiency in novel NIR phosphor $MgAlGa_{0.7}B_{0.3}O_4:Cr^{3+}$ with profound FWHM variation[J]. *Adv. Mater.* 2024, 36(9): 2309500.

[27] ZHANG X, CHEN K, DENG T, *et al*. Highly distorted Cr^{3+}-doped fluoroantimonate with high absorption efficiency for multifunctional near-infrared spectroscopy applications[J]. *Mater. Today Chem.* 2022, 26: 101194.

[28] LI P, WANG H, LEI R, *et al*. Tuning far-red luminescence properties of $KAlSi_2O_6:Cr^{3+}$ phosphors via partial cation substitution[J]. *Phys. Chem. C.*, 2026..

[29] WANG Y, WANG Z, WEI G, *et al*. Ultra-broadband and high efficiency near-infrared $Gd_3Zn_xGa_{5-2x}Ge_xO_{12}:Cr^{3+}$ (x = 0-2.0) garnet phosphors via crystal field engineering[J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 437: 135346.

[30] SUN Y, SHANG M, WANG Y, *et al*. Efficient and stable near-infrared $Y_2Mg_2Al_2Si_2O_{12}:Cr^{3+}$ phosphor: analysis of the luminescence source by a site elimination strategy[J]. *J. Mater. Chem. C.*, 2024, 12(8): 2814-2823.

[31] GUO S, MA L, ABUDUREYIMU M, *et al*. Improving and broadening luminescence in $Gd_{2-x}Al_xGaSbO_7:Cr^{3+}$ phosphors for NIR LED applications[J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2023, 10(7): 2197-2205.

[32] LI C, ZHONG J. Efficient and thermally robust broadband near-infrared emission in a garnet $Ca_3MgHfGe_3O_{12}:Cr^{3+}$ phosphor[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(3): 2202323.

[33] WANG Y, SHANG M, SUN Y, *et al*. Small stokes shift and two-site occupation in the $ANb_2O_6:Cr^{3+}$ (A=Zn/Mg) phosphors toward highly efficient ultra-broadband Near-Infrared emission for multifunctional applications[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(12): 2302611.

[34] ZHANG L, WANG D, HAO Z, *et al*. Cr^{3+}-doped broadband NIR garnet phosphor with enhanced luminescence and its ap-

plication in NIR spectroscopy[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(12): 1900185.

[35] FANG L, LU L, ZHANG L, *et al*. Cr^{3+} and Ni^{2+} co-doped near-infrared dual-emission garnet phosphor for spectroscopic applications[J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(22): 47733-47740.

[36] LIU L, LIU Y, GAO T, *et al*. A high-efficiency blue-LED-excitable broadband Cr^{3+}/Ni^{2+} co-doped garnet phosphor toward next-generation spectroscopy applications[J]. *J. Mater. Chem. C.*, 2025, 13(6): 3062-3072.

[37] TANG Y, LYU P, YIN D, *et al*. Ultra-broadband emission from $Mg_7Ga_2GeO_{12}$: Ni^{2+}, Cr^{3+} phosphor spanning the NIR I-III regions for spectroscopy applications[J]. *Mater. Today Chem.*, 2024, 42: 102364.

严应菊(1997-),女,贵州瓮安人,硕士研究生,2023年于遵义师范学院学士学位,主要从事过渡金属掺杂近红外发光材料的研究。

E-mail: yanyingju136@163.com

常瑛(1988-),女,陕西延安人,博士研究生,讲师,2019年于西北工业大学获得博士学位,主要从事材料光学性质及理论计算的研究。

E-mail: changying@cqupt.edu.cn

汪永杰(1989-),男,甘肃定西人,博士,副教授,2020年于波兰科学院物理所获得理学博士学位,主要从事高压光谱与无机发光材料方面的研究。

E-mail: wangyj@cqupt.edu.cn