

文章编号: 1000-7032(2023)02-0246-13

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

吴家宇, 张珍珍, 李 松, 廉世勋*, 余丽萍, 邱忠贤*

(湖南师范大学化学化工学院 光能转换材料湖南省高校重点实验室, 湖南长沙 410081)

摘要: 近红外光谱调控对于开发新型近红外荧光粉至关重要。3d³电子构型的 Cr^{3+} 具有波长可调谐的宽带近红外发光性质, 是一种理想的近红外激活剂离子。由于 d 轨道对晶体场敏感, Cr^{3+} 离子发射波长强烈依赖于其配位晶体结构, 明确配位结构与发光性质之间的构效关系是指导近红外荧光粉理性设计的理论基础。而实际上晶体结构复杂, 影响局部配位结构性质的因素很多, 难以形成明确的构效关系。 AMP_2O_7 ($A=\text{Li}, \text{K}; M=\text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) 系列焦磷酸盐晶体中具有孤立的 $[\text{MO}_6]$ 八面体结构特征, 可为 Cr^{3+} 提供孤立的配位环境, 孤立格位大大减少了晶体结构的复杂性, 为构效关系的建立提供了合理性保障。本文以 $\text{AMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 系列荧光粉为研究对象, Cr^{3+} 取代在孤立的 $[\text{MO}_6]$ 八面体中心格位, 具有波长可调谐的近红外发光性质, 其发射波长随 M^{3+} 和 A^+ 组分变化而发生迁移, 以 Cr^{3+} 发射波长对孤立配位结构特征的依赖关系初步构建 $[\text{MO}_6]$ — Cr^{3+} 近红外发射波长的构效关系, 以期能为 Cr^{3+} 近红外发射材料理性设计提供一些依据和思路。

关键词: 近红外; 荧光粉; Cr^{3+} ; 构效关系

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220320

Design and Regulation of Near-infrared Emission Wavelength of Cr^{3+} in Isolated Lattice Sites: A Case Study of $\text{AMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$

WU Jiayu, ZHANG Zhenzhen, LI Song, LIAN Shixun*, YU Liping, QIU Zhongxian*

(Key Laboratory of Light Energy Conversion Materials of Hunan Province College, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

* Corresponding Authors, E-mail: sxlian@hunnu.edu.cn; zxqiu@hunnu.edu.cn

Abstract: Near-infrared (NIR) spectral modification is crucial for the development of NIR phosphors. With 3d³ configuration, the Cr^{3+} ion shows wavelength-controllable wide-band NIR emissions, which is an ideal NIR activator ion. Due to the sensitivity of d orbitals to crystal field, the emission wavelength of Cr^{3+} strongly depends on its coordination structure. Clarifying the structure-function relationship between its coordination structure and luminescence properties is the theoretical basis to guide the rational design of NIR phosphors. In fact, limited by the complexity of the crystal structure, there are too many factors affecting the local coordination structure properties. A clarified structure-function relationship is still a serious challenge. A series of pyrophosphate crystals AMP_2O_7 ($A=\text{Li}, \text{K}; M=\text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) contain isolated $[\text{MO}_6]$ octahedron feature, which provides isolated coordination environment for Cr^{3+} . The isolated coordination greatly suppresses the effect of the next-closed coordination structures and guarantees the reasonability of the related structure-function relationship. This paper studies the series of $\text{AMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ phosphors. The Cr^{3+} ions are introduced into the central site of the isolated $[\text{MO}_6]$ octahedra, which show wavelength-tunable NIR emissions depending on the composed M^{3+} and A^+ . We build a preliminary structure-function relationship of $[\text{MO}_6]$ —NIR wavelength of Cr^{3+} based on the correlation of Cr^{3+} emissions and the isolated coordination structure features,

收稿日期: 2022-09-04; 修订日期: 2022-09-18

基金项目: 湖南省自然科学基金(2021JJ30438, 2021JJ30440); 湖南省研究生科研创新项目(QL20220130)

Supported by Natural Science Foundation of Hunan Province (2021JJ30438, 2021JJ30440); Hunan Province Graduate Research and Innovation Project(QL20220130)

which provides theoretical basis and ideas for rational design of Cr³⁺ NIR emitting materials.

Key words: near-infrared(NIR); phosphor; Cr³⁺; structure-function relationship

1 引言

作为一种快速、方便、无损的分析工具,近红外(NIR)光谱技术在农林业、食品分析、生物医疗、安全监测等方面占据了越来越重要的位置^[1-6]。然而,传统的白炽灯、卤钨灯等NIR光源存在尺寸大、能效低、寿命短、散热严重等诸多问题^[7-8],新近研发的NIR-LED又受限于窄的NIR发射^[9],为了满足日益增长的应用需求,急需开发更具潜力的NIR光源。近年来,随着荧光粉转换LED(pc-LED)技术的发展^[10],使用蓝光芯片和NIR荧光粉相结合的NIR pc-LED能够满足紧凑尺寸和宽带NIR发射需求,开发可被蓝光芯片高效激发的新型NIR宽带发射荧光粉成为新的研究热点。

激活剂是决定发光材料光谱性质的核心,选择合适的激活剂离子对开发新型NIR荧光粉十分关键。过渡金属Cr³⁺离子因其具有高效的宽带蓝光吸收和从深红到近红外可调的大宽带发射的光学特性而受到广泛的关注^[11],成为目前最流行的近红外激活剂离子。越来越多的研究人员参与到Cr³⁺近红外发射材料的研究中,发表了大量的研究成果,例如LiScGe₂O₆:Cr³⁺^[12]、LiInSi₂O₆:Cr³⁺^[13]、La₃GaGe₅O₁₆:Cr³⁺^[14]、ScBO₃:Cr³⁺^[15]、Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Cr³⁺^[16]、Ca₂LuZr₂-Al₃O₁₂:Cr³⁺^[17]等。纵观这些已发表的Cr³⁺掺杂NIR荧光粉,无一不是研究人员通过大量的实验研究筛选而来,往往需要花费大量的研究时间和成本。那么,是否可以加速这一过程呢?众所周知,Cr³⁺的光谱特征总是依赖于晶体场,而晶体场又由晶体的配位结构决定。基于此,我们推测,可以通过分析晶体的配位结构信息和其发光性质来提炼出相应的构效关系,从而更加方便、精准地指导Cr³⁺掺杂NIR荧光粉的合成,节约盲人摸象式的成本和时间的。

要准确分析Cr³⁺发光性质与配位结构的构效关系,需要考虑多种因素,最主要的是第一配位层配体阴离子性质、配位结构对称性,其次是第二配位层阳离子性质,以及是否会形成离子对效应等。为了减少其他因素的干扰,具有局部孤立配位八面体结构特征的基质材料无疑是一个绝佳选择。孤立配位结构是指基质晶体结构中存在某一阳

子格位,该相同格位之间距离足够大,使相同阳离子之间的相互作用可以忽略不计,这一距离一般认为要在0.5 nm以上,1.0 nm以上更佳。将Cr³⁺引入独立的配位八面体环境进行研究,其第一配位层足以提供所需的荧光粉晶体场结构信息,最大限度地减少第二配位层带来的影响,避免形成Cr³⁺-Cr³⁺离子对。例如,在β-Ca₃(PO₄)₂构型的晶体结构中存在唯一的六配位M(5)阳离子格位,M(5)-M(5)之间距离约为1.0 nm。刘泉林^[18]、夏志国^[19]等课题组在该孤立的[M(5)O₆]格位中引入Cr³⁺或Mn²⁺掺杂,发现结构局域效应,孤立格位之间几乎不发生相互作用,可以实现高浓度掺杂。单斜晶系的焦磷酸盐AMP₂O₇中也存在唯一且孤立的[MO₆]八面体格位,每个M³⁺阳离子均被[P₂O₇]二聚体基团很好地隔开,八面体之间彼此显著分离;Cr³⁺在该类基质结构中具有700~1 200 nm的宽带近红外发射^[20-24],可见AMP₂O₇:Cr³⁺荧光粉是分析Cr³⁺配位结构与NIR发光性质构效关系的理想模型之一。

本文合成了一系列焦磷酸盐AMP₂O₇:Cr³⁺(A=Li,K;M=Ga,Sc,In)材料,Cr³⁺离子占据孤立的[MO₆]八面体中心,具有700~1 200 nm波长范围内可调谐的近红外发射性质,发射波长随阳离子M³⁺和A⁺组分变化而发生迁移。我们以AMP₂O₇:Cr³⁺系列荧光粉为例,具体讨论了孤立配位八面体结构特征与Cr³⁺发光性质之间的构效关系,为Cr³⁺掺杂的NIR发光材料的设计提供理论依据。

2 实验

2.1 样品制备

采用高温固相反应方法合成了AM_{1-x}P₂O₇:xCr³⁺(AMP₂O₇:xCr³⁺;A=Li,K;M=Ga,Sc,In;x=0.01~0.10)荧光粉。其步骤如下:根据化学计量比称取相应的高纯度(99.99%,Aladdin)实验原料Li₂CO₃、K₂CO₃、Ga₂O₃、Sc₂O₃、In₂O₃、NH₄H₂PO₄和Cr₂O₃,置于玛瑙研钵中充分研磨30 min,将研磨均匀的原料混合物转移至刚玉坩埚,放入马弗炉,在500 °C下预烧3 h;将预烧的前驱体再次研磨,并在空气气氛600~1 000 °C下再烧3~6 h(LiGaP₂O₇:Cr³⁺,825 °C,10 h;LiScP₂O₇:Cr³⁺,950 °C,10

h;LiInP₂O₇:Cr³⁺,900 °C,10 h;KGaP₂O₇:Cr³⁺,850 °C,6 h;KScP₂O₇:Cr³⁺,1 000 °C,6 h;KInP₂O₇:Cr³⁺,900 °C,6 h);最后,将所得产品冷却至室温,研磨成细粉,以便进一步表征。

此外,作为对比,我们采用相同方法合成了KMP₂O₇:Cr³⁺(M=Al, Lu, Y)样品,其中二次烧结条件为:KAlP₂O₇:Cr³⁺,800 °C,8 h;KLuP₂O₇:Cr³⁺,750 °C,8 h;KYP₂O₇:Cr³⁺,600 °C,6 h。

2.2 样品表征

采用日立 D/MAX-2550 X 射线粉末衍射仪(XRD)测试样品的组成和晶体结构,X 射线源为 Cu K α ,测试条件为 40 kV 和 300 mA;使用英国爱丁堡全功能型荧光光谱仪 FLS-1000 测量样品的光致激发(PLE)和发射(PL)光谱,光源为 400 W 氙灯,光电倍增管检测器为 NIR R5509(600~1 700 nm);漫反射光谱由岛津 UV-2600 型紫外可见分光光度计采集,其中以 BaSO₄ 为背景参考。以上所有测试均在室温条件下进行。

3 结果与讨论

3.1 物相组成与发光性质

通过上述实验步骤,我们成功合成了一系列 AMP₂O₇:xCr³⁺ 材料。图 1 为代表性样品的 XRD 谱,所有样品的衍射峰与其对应的标准衍射卡片一一匹配,未检出原料或与 Cr³⁺ 相关化合物的杂质衍射峰,说明成功合成了单一组成的目标物质。此外, LiMP₂O₇:Cr³⁺ 和 KMP₂O₇:Cr³⁺ 两个系列样品的衍射峰均表现出随 M³⁺=Ga³⁺→Sc³⁺→In³⁺ 的变化而逐渐向低角度方向移动的趋势。六配位的 M³⁺ 离子半径大小为 Ga³⁺(0.062 nm)<Sc³⁺(0.074 5 nm)<In³⁺(0.080 nm),M³⁺ 半径增大导致 Li/KMP₂O₇ 晶格膨胀,衍射峰向低角度方向移动,符合 Vegard 规则。同样道理,由于 Cr³⁺ 半径(0.061 5 nm)比 M³⁺ 的小,Cr³⁺ 进入 AMP₂O₇ 晶体后会使得晶格收缩,相比于基质晶体标准卡片,AMP₂O₇:Cr³⁺ 衍射峰向高角度偏移,证明掺杂的 Cr³⁺ 离子成功进入了基质晶格。

为了进一步确认样品的晶体结构,对 XRD 数据进行了 Rietveld 精修。分别采用各基质晶体为起始模型,Cr³⁺ 按比例占据 M³⁺ 格位。精修结果如图 2 所示,R_{wp} 和 R_p 值均在有效范围内,实验值与理论值相吻合,误差较小,说明样品具有良好的相纯度,精修数据合理可靠。精修后的晶胞参数详见表 1。AMP₂O₇ 晶体属于单斜晶系,由于阳离子

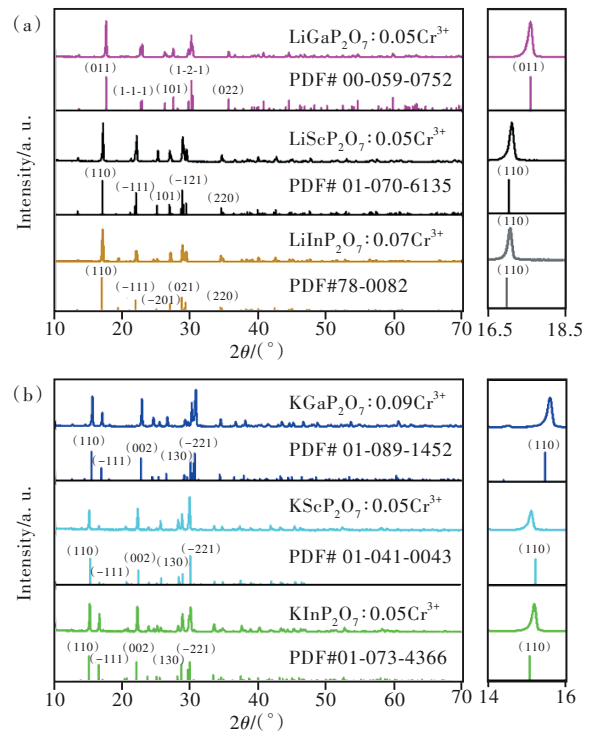


图 1 XRD 谱和局部放大 XRD 谱。(a) LiMP₂O₇:Cr³⁺; (b) KMP₂O₇:Cr³⁺(M=Ga, Sc, In)。

Fig.1 XRD patterns and magnified XRD patterns. (a) LiMP₂O₇:Cr³⁺. (b) KMP₂O₇:Cr³⁺(M=Ga, Sc, In).

半径差异,不同晶体对称性略有差异, LiMP₂O₇ 系列归属于 P2₁(No. 4) 空间群,而 KMP₂O₇ 系列归属于 P2₁/c(No. 14) 空间群;随着阳离子半径增大,晶胞体积逐渐增大。补充文件列出了详细的原子坐标信息(表 S1~S7)。

所合成的 AMP₂O₇:Cr³⁺ 荧光粉均表现出 Cr³⁺ 特征的光学性质。图 3(a) 为荧光粉的激发光谱,包含三个激发带,分别位于 300~350, 400~550, 550~800 nm 范围,源于 Cr³⁺ 离子的 ⁴A₂→⁴T₁(⁴P)、⁴A₂→⁴T₁(⁴F) 和 ⁴A₂→⁴T₂(⁴F) 跃迁。同时,在 680 nm 附近出现小凹陷,对应于 Cr³⁺ 的 ⁴A₂→²E_g 跃迁^[21,25]。通过漫反射光谱可以进一步确认 Cr³⁺ 的吸收性质,如图 3(b) 所示,吸收带与激发峰位置基本一致,尤其是 ⁴A₂→⁴T₁ 和 ⁴A₂→⁴T₂ 跃迁分别在 400~550 nm 和 550~800 nm 范围表现出强烈的吸收带。综合激发光谱和吸收光谱,可以发现随着阳离子 A⁺ (Li⁺, 0.059 nm; K⁺, 0.138 nm) 或 M³⁺ (Ga³⁺, 0.062 nm; Sc³⁺, 0.074 5 nm; In³⁺, 0.080 nm) 半径增大,Cr³⁺ 特征吸收峰有红移趋势(表 2)。在 460 nm 激发下,荧光粉表现出 700~1 200 nm 的宽带近红外发射(图 3(c)),来自于 Cr³⁺ 离子的 ⁴T₂→⁴A₂ 自旋允许跃迁,发射峰值分别为 860 nm(LiGaP₂O₇)、900 nm

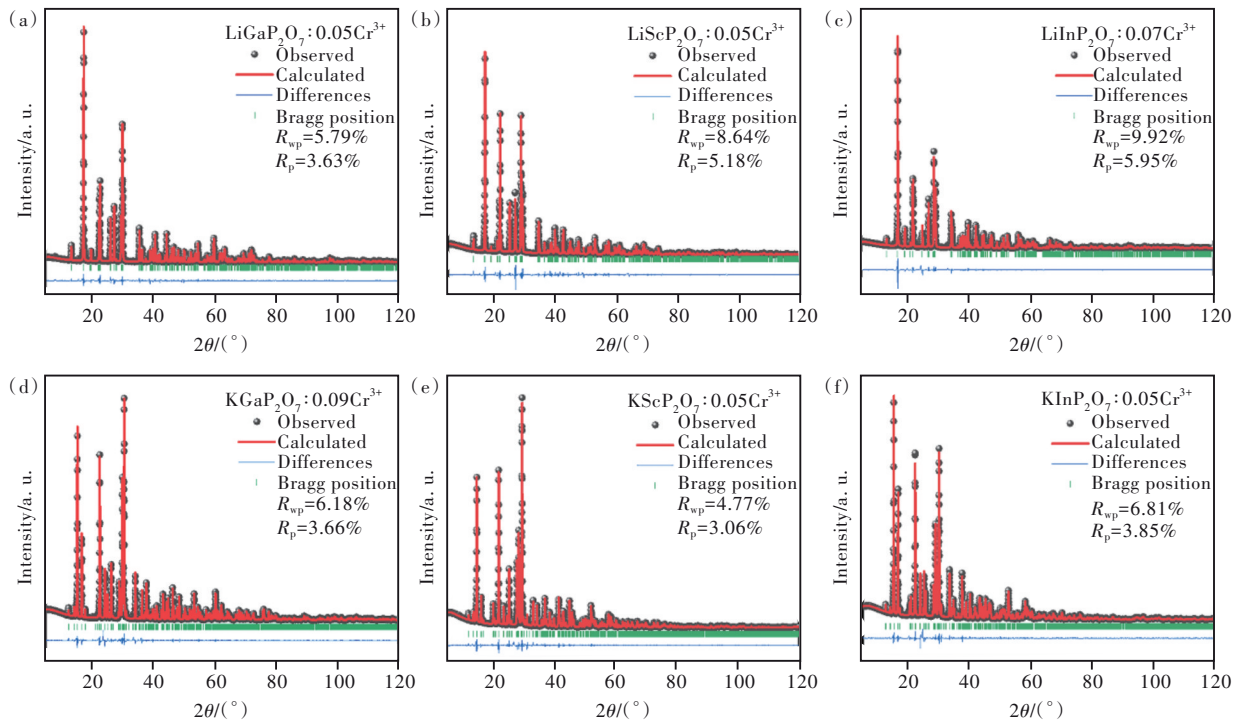


图 2 XRD Rietveld 精修图谱。(a) $\text{LiGaP}_2\text{O}_7:0.05\text{Cr}^{3+}$; (b) $\text{LiScP}_2\text{O}_7:0.05\text{Cr}^{3+}$; (c) $\text{LiInP}_2\text{O}_7:0.07\text{Cr}^{3+}$; (d) $\text{KGaP}_2\text{O}_7:0.09\text{Cr}^{3+}$; (e) $\text{KScP}_2\text{O}_7:0.05\text{Cr}^{3+}$; (f) $\text{KInP}_2\text{O}_7:0.05\text{Cr}^{3+}$ 。

Fig.2 Rietveld refinement of XRD patterns. (a) $\text{LiGaP}_2\text{O}_7:0.05\text{Cr}^{3+}$. (b) $\text{LiScP}_2\text{O}_7:0.05\text{Cr}^{3+}$. (c) $\text{LiInP}_2\text{O}_7:0.07\text{Cr}^{3+}$. (d) $\text{KGaP}_2\text{O}_7:0.09\text{Cr}^{3+}$. (e) $\text{KScP}_2\text{O}_7:0.05\text{Cr}^{3+}$. (f) $\text{KInP}_2\text{O}_7:0.05\text{Cr}^{3+}$.

表 1 $\text{AMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ ($A=\text{Li}, \text{K}; M=\text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) 基于 Rietveld 结构精修的晶胞参数

Tab. 1 Cell parameters of $\text{AMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ ($A=\text{Li}, \text{K}; M=\text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) from the Rietveld structure analyses

Sample	Space group	Crystal system	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	V/nm^3
$\text{LiGaP}_2\text{O}_7:0.05\text{Cr}^{3+}$	$P2_1(4)$	Monoclinic	0.476 506 (3)	0.796 198 (1)	0.688 303 (4)	90.000 0	109.008 8 (5)	90.000 0	0.246 897 1 (3)
$\text{LiScP}_2\text{O}_7:0.05\text{Cr}^{3+}$	$P2_1(4)$	Monoclinic	0.702 026 (1)	0.837 983 (1)	0.493 497 (1)	90.000 0	109.697 6 (9)	90.000 0	0.273 329 3 (2)
$\text{LiInP}_2\text{O}_7:0.07\text{Cr}^{3+}$	$P2_1(4)$	Monoclinic	0.710 363 (1)	0.843 564 (2)	0.491 480 (1)	90.000 0	110.805 8 (11)	90.000 0	0.275 307 6 (1)
$\text{KGaP}_2\text{O}_7:0.09\text{Cr}^{3+}$	$P2_1/c$ (14)	Monoclinic	0.732 618 (1)	0.983 424 (2)	0.815 712 (1)	90.000 0	106.703 7 (7)	90.000 0	0.562 900 8 (3)
$\text{KScP}_2\text{O}_7:0.05\text{Cr}^{3+}$	$P2_1/c$ (14)	Monoclinic	0.745 694 (1)	1.036 392 (1)	0.836 492 (1)	90.000 0	106.492 9 (7)	90.000 0	0.619 868 3 (1)
$\text{KInP}_2\text{O}_7:0.05\text{Cr}^{3+}$	$P2_1/c$ (14)	Monoclinic	0.741 123 (1)	1.037 708 (2)	0.838 907 (1)	90.000 0	106.256 7 (13)	90.000 0	0.619 381 5 (1)

(LiScP_2O_7)、880 nm (LiInP_2O_7)、825 nm (KGaP_2O_7)、890 nm (KScP_2O_7)、910 nm (KInP_2O_7)，光谱性质与文献报道一致^[20-24]。

根据 Cr^{3+} 光谱数据和八面体场下 d^3 电子构型 Tanabe-Sugano (T-S) 图, 通过计算可推测其具体配位场强弱情况。然而, 由于 Cr^{3+} 宽带激发光谱具有一定的复杂性, 不能简单使用激发峰值能量等同于能级能量 $E(^4\text{T}_{2g})_{\text{ZPL}}$ 和 $E(^4\text{T}_{1g})_{\text{ZPL}}$ 。根据 Adachi 提出的校正公式, 取 $C/B=4.7$, 对 Cr^{3+} 离子在

AMP_2O_7 中的晶体场强度 Dq 和晶体场 Racah 参数进行了计算, 计算公式^[26-27]如下:

$$10Dq = E(^4A_2 \rightarrow ^4T_2)_{\text{ZPL}} = E(^4T_2)_{\text{ZPL}}, \quad (1)$$

$$B = \left(0.85 \frac{C}{B} + 2.19 \right) Dq - \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(1.69 \frac{C}{B} + 4.39 \right) Dq \right]^2 - 2.22 E(^2E_g)_{\text{ZPL}} Dq \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

$$E(^4T_1)_{ZPL} = 7.5B + 15Dq - \frac{Dq}{2} \left[\left(\frac{15B}{Dq} + 10 \right)^2 - \frac{480B}{Dq} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

$$x = \frac{E(^4A_2 \rightarrow ^4T_1)_{ZPL} - E(^4A_2 \rightarrow ^4T_2)_{ZPL}}{Dq} = \frac{E(^4T_1)_{ZPL} - E(^4T_2)_{ZPL}}{Dq}, \quad (4)$$

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15(x - 8)}{x^2 - 10x}, \quad (5)$$

其中 $E(^4A_2 \rightarrow ^4T_1)_{ZPL}$ 和 $E(^4A_2 \rightarrow ^4T_2)_{ZPL}$ 是 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 跃迁能级的平衡位置, $E(^4T_1)_{ZPL}$ 、 $E(^4T_2)_{ZPL}$ 和 $E(^2E_g)_{ZPL}$ 为对应的能级能量。 $E(^4T_1)_{ZPL}$ 和 $E(^2E_g)_{ZPL}$ 根据激发光谱读取, 读取方式详见补充文件(图 S1)。 根据光谱读取和计算的能级能量、晶体场强度和晶体场参数列于表 2。 其中 Dq/B 值在 1.68~1.81 范围, 小于 4T_2 和 2E 激发态能级交点值 2.1 (图 3(d)), 说明 Cr^{3+} 在 AMP_2O_7 系列晶体中处于弱晶体场配位状态^[28], 与其宽带近红外发射光谱性质相符。 并且, 随着 M^{3+} 离子增大, $LiMP_2O_7:Cr^{3+}$

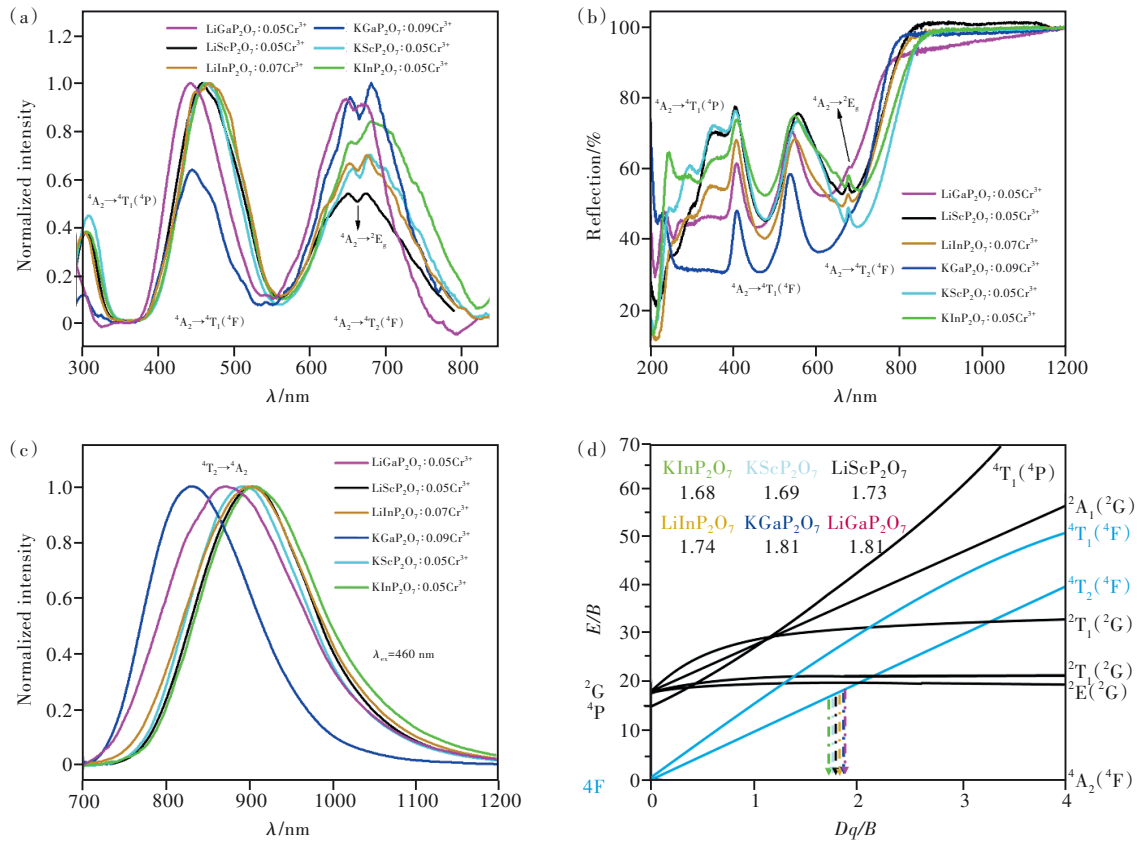


图 3 $AMP_2O_7:Cr^{3+}$ ($A=Li, K; M=Ga, Sc, In$) 荧光粉光学性质。(a) 激发光谱; (b) 紫外-可见-近红外漫反射光谱; (c) 发射光谱; (d) Cr^{3+} ($3d^3$) 在八面体配位场下的能级示意图。

Fig.3 Optical properties of $AMP_2O_7:Cr^{3+}$ ($A=Li, K; M=Ga, Sc, In$) phosphors. (a) PLE spectra. (b) UV-Vis-NIR diffuse reflection spectra. (c) PL spectra. (d) Energy level diagram of Cr^{3+} ($3d^3$) in octahedral coordination field.

表 2 $AMP_2O_7:Cr^{3+}$ ($A=Li, K; M=Ga, Sc, In$) 荧光粉的光谱数据和晶体场参数

Tab. 2 The photoluminescence spectral data and crystal field parameters of $AMP_2O_7:Cr^{3+}$ ($A=Li, K; M=Ga, Sc, In$) phosphors

Phosphor	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	$E(^4T_2)_{ZPL}/cm^{-1}$	$E(^4T_1)_{ZPL}/cm^{-1}$	$E(^2E_g)_{ZPL}/cm^{-1}$	Dq/cm^{-1}	B/cm^{-1}	Dq/B
$LiGaP_2O_7:Cr^{3+}$	660/453	860	13 159	19 714	14 925	1 316	726	1.81
$LiScP_2O_7:Cr^{3+}$	667/467	900	12 621	19 071	14 945	1 262	728	1.73
$LiInP_2O_7:Cr^{3+}$	685/477	880	12 533	18 930	14 819	1 253	722	1.74
$KGaP_2O_7:Cr^{3+}$	677/453	825	13 016	19 500	14 749	1 302	718	1.81
$KScP_2O_7:Cr^{3+}$	688/472	890	12 222	18 563	14 857	1 222	724	1.69
$KInP_2O_7:Cr^{3+}$	693/475	910	12 113	18 423	14 834	1 211	723	1.68

和 $\text{KMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 两组样品中晶体场分裂能 Dq 基本呈现逐渐减小的趋势, 与图 3(a)~(c) 中光谱红移趋势一致。此外, 从 T-S 图(图 3(d)) 可以看到, 相比于其他组成的荧光粉, $\text{LiGaP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{KGaP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 的 ${}^4\text{T}_2$ 能级更接近于 ${}^2\text{E}_g$ 能级, 这两个能级之间非辐射跃迁几率相对更高, 则相应的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}_g$ 跃迁强度相对较低, 与这两个荧光粉漫反射光谱(图 3(b)) 中 680 nm 处凹陷程度均明显小于其余样品的情况一致。

3.2 构效关系解析

3.2.1 晶体结构特征

Cr^{3+} 离子具有 $3d^3$ 电子构型, 壳层没有电子屏蔽, 光致发光性质对周围的配位环境十分敏感^[8], 解析 Cr^{3+} 发光性质随基质化合物变化的关键在于解析基质晶体结构, 尤其是局部配位结构特征。

如前言所述, AMP_2O_7 ($A=\text{Li}, \text{K}; M=\text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) 基质晶体均属于单斜晶系, 尽管 LiMP_2O_7 [$P2_1$

(No. 4)] 和 KMP_2O_7 [$P2_1/c$ (No. 14)] 两者空间群稍有不同, 但晶体结构连接方式极为相似。如图 4 所示, 以 LiGaP_2O_7 和 KGaP_2O_7 为代表(图 4(a)), 相邻的两个 $[\text{PO}_4]$ 四面体共用一个顶点 O, 形成焦磷酸根 $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 二聚体(图 4(b)); 焦磷酸根基团为金属阳离子提供配位氧, M 位阳离子形成 $[\text{GaO}_6]$ 八面体配位结构(图 4(b)), $[\text{GaO}_6]$ 和 $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 基团沿着 b 轴方向形成交替层状排列; $[\text{GaO}_6]$ 和 $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 共顶点相连, 形成网络骨架结构, 在 c 轴方向上形成一维通道, A 位阳离子 Li^+ 和 K^+ 位于该通道中, 其中, 由于对称性略有差异, 空间群为 $P2_1/c$ (No. 14) 的 KMP_2O_7 系列中通道与 c 轴方向存在约 20° 偏离。 A^+ 与 M^{3+} 阳离子性质之间存在显著差异, 后者与 Cr^{3+} (0.061 5 nm, CN=6) 价态相同且半径相近, 推测掺杂的 Cr^{3+} 将优先占据 $[\text{MO}_6]$ 八面体位点。 AMP_2O_7 晶体中仅存在唯一的三价阳离子格位 M^{3+} , 其位点分布如图 4(c) 所示。同层间排列的

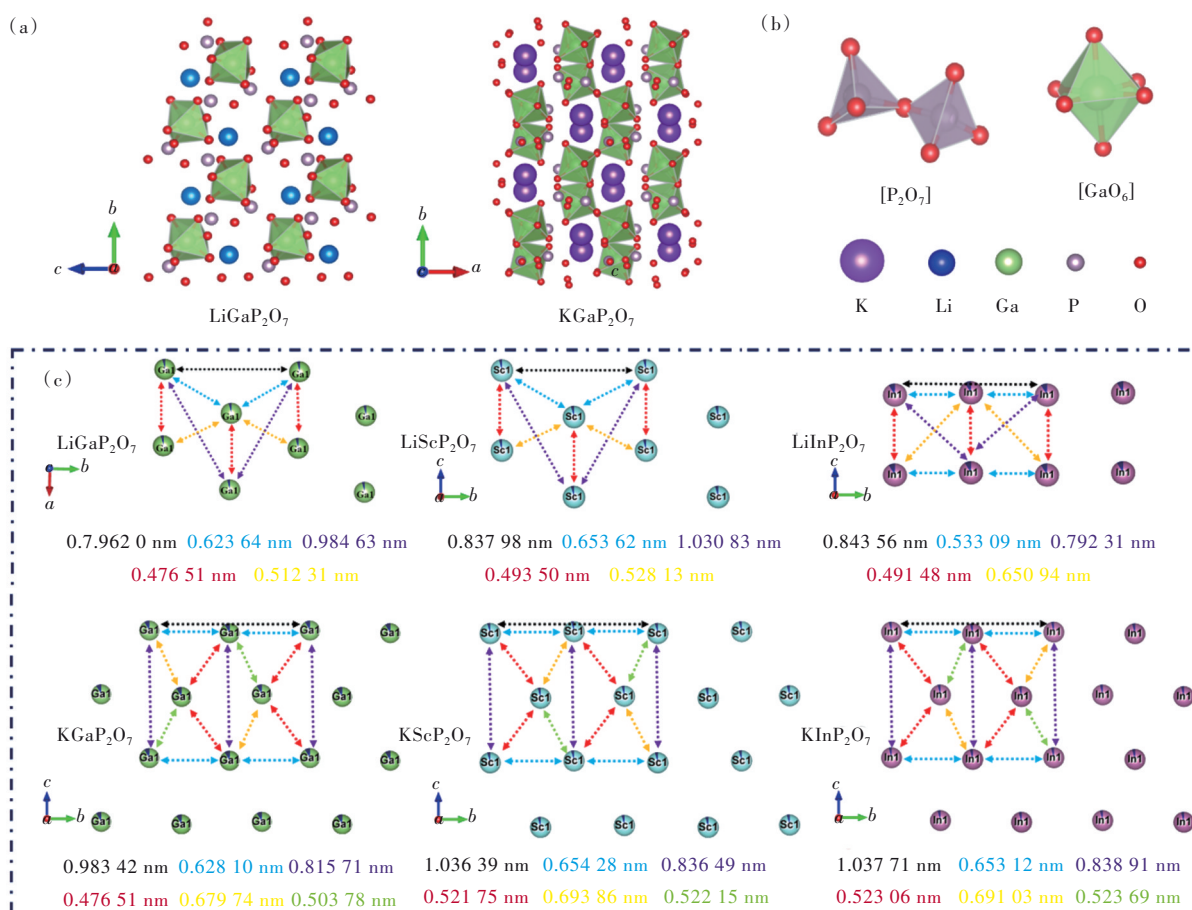


图 4 (a) AGaP_2O_7 ($A=\text{Li}, \text{K}$) 晶体结构示意图 ($2 \times 2 \times 2$ 超晶胞); (b) $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 二聚体和 $[\text{GaO}_6]$ 八面体局部结构示意图; (c) $A(M, \text{Cr})\text{P}_2\text{O}_7$ ($A=\text{Li}, \text{K}; M=\text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) 中 $(M, \text{Cr})^{3+}$ 离子的晶格分布示意图。以上数据均来自于精修结构。

Fig.4 (a) Crystal structure diagram of AGaP_2O_7 ($A=\text{Li}, \text{K}$) $2 \times 2 \times 2$ supercells. (b) Local structure diagram of the $[\text{P}_2\text{O}_7]$ dimer and $[\text{GaO}_6]$ octahedron. (c) The distribution of $(M, \text{Cr})^{3+}$ sites in $A(M, \text{Cr})\text{P}_2\text{O}_7$ ($A=\text{Li}, \text{K}; M=\text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) lattices. The above data were obtained from the Rietveld refinement structures.

$M-M$ 距离相距超过 0.5 nm, 邻层 $M-M$ 距离也达到约 0.5 nm, 且 $[\text{GaO}_6]$ 八面体彼此之间由 $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 基团隔离开来, 每个 $[\text{GaO}_6]$ 独立存在, 从而使得 $M^{3+}-M^{3+}$ 之间关联较弱; AMP_2O_7 中的 $[\text{MO}_6]$ 八面体具有孤立配位多面体的结构特征, 可以为 Cr^{3+} 提供唯一的、孤立的配位环境, 并有利于解析发光性质与配位结构的构效关系。

3.2.2 第一配位层效应

第一配位层对中心阳离子的发光性质起关键作用^[29]。如前文所述, $\text{AMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉具有孤立的 $[(M,\text{Cr})\text{O}_6]$ 八面体配位结构, 在分析荧光粉的发光特性时, 我们首先考虑其第一配位层、即局部八面体的配位环境, 包括 $[(M,\text{Cr})\text{O}_6]$ 八面体的体积和对称性、晶体场劈裂效应和电子云扩展效应。

$\text{AMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 系列荧光粉中 $[(M,\text{Cr})\text{O}_6]$ 八面体结构如图 5 所示, Cr^{3+} 的第一配位层中阴离子配体均为 O^{2-} , 而由于取代的基质阳离子 M^{3+} ($M=\text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) 的半径差异, 可以观察到 $(M,\text{Cr})-\text{O}$ 键长和八面体体积随着阳离子半径的改变呈现规律性变化。局部八面体结构信息统计详见表 3, 当 A 位阳离子固定时, 在 $\text{LiMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{KMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 系列中 $(M,\text{Cr})-\text{O}$ 平均键长随着 M^{3+} 离子半径增大而增大, 趋势为 $\text{Ga}^{3+} \rightarrow \text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+}$; 当 A 位阳离子

不同时, 由于 K^+ 半径显著大于 Li^+ , 邻位的大半径 K^+ 会挤压到 $[(M,\text{Cr})\text{O}_6]$ 八面体, 使得具有相同 M 位的 $\text{KMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 中的 $(M,\text{Cr})-\text{O}$ 平均键长略小于 $\text{LiMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$, 这涉及到第二配位层的影响, 将在下一节内容中具体讨论。 $[(M,\text{Cr})\text{O}_6]$ 八面体体积变化趋势与其平均键长的一致。对于相同配体 (O^{2-}) 和中心离子 (Cr^{3+}), 配位键长和体积大小直接影响晶体场强弱, 导致 d 轨道不同程度的晶体场分裂^[27], 晶体场分裂能与键长的关系可以表示为^[31]:

$$Dq = \frac{ze^2r^4}{6R^5}, \quad (6)$$

其中 Dq 是晶体场分裂能, z 是阴离子的化合价, e 是电子电荷, r 是波函数的半径, R 是中心离子和配体离子之间的键长距离 (与表 3 中 l 含义相同)。由公式 (6) 可知 Dq 与键长 R 的五次方成反比, 从而可推测 $\text{LiMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{KMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 系列中 Cr^{3+} 的 3d 轨道劈裂随 $M^{3+}=\text{Ga}^{3+} \rightarrow \text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+}$ 的趋势而逐渐减小, Cr^{3+} 在基质晶体中 Dq 顺序为: $\text{LiGaP}_2\text{O}_7 > \text{LiScP}_2\text{O}_7 > \text{LiInP}_2\text{O}_7$, $\text{KGaP}_2\text{O}_7 > \text{KScP}_2\text{O}_7 > \text{KInP}_2\text{O}_7$ 。对于 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁发射而言, Dq 降低会导致 Cr^{3+} 的近红外发射波长红移。对比表 3 和表 2 数据, 除了 $\text{LiInP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 例外, $\text{AMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉基本遵循随 Dq 减小发射波长增大的规律。

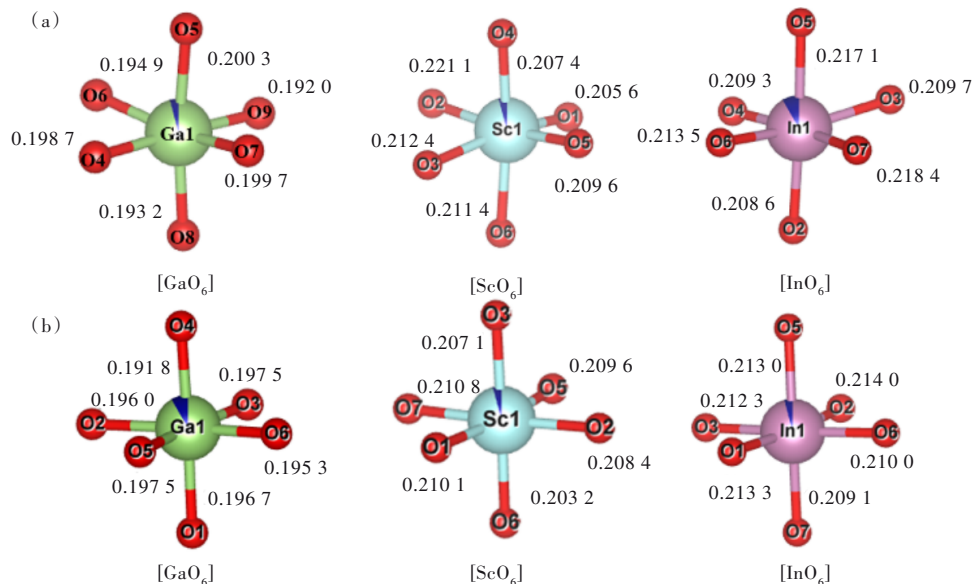


图 5 $[(M,\text{Cr})\text{O}_6]$ 八面体配位结构和键长 (nm)。 (a) $\text{Li}(\text{M}, \text{Cr})\text{P}_2\text{O}_7$; (b) $\text{K}(\text{M}, \text{Cr})\text{P}_2\text{O}_7$ ($M=\text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$)。

Fig.5 The octahedral structure of $[(M,\text{Cr})\text{O}_6]$ and the corresponding bond lengths (nm). (a) $\text{Li}(\text{M}, \text{Cr})\text{P}_2\text{O}_7$. (b) $\text{K}(\text{M}, \text{Cr})\text{P}_2\text{O}_7$ ($M=\text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$).

$\text{LiInP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 的发射波长 (880 nm) 相对于 $\text{LiScP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ (900 nm) 的反常蓝移应与八面体

结构对称性有关^[32]。由表 3 可知, $\text{LiInP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ ($l_{\text{av}}(\text{In}-\text{O})=0.21279$ nm) 的平均键长略大于 $\text{LiScP}_2\text{O}_7:$

表 3 AMP₂O₇:Cr³⁺(A=Li, K; M=Ga, Sc, In) 中第一配位层 [(M, Cr)O₆] 八面体的结构信息Tab. 3 The structural information of the first coordination sphere [(M, Cr)O₆] octahedron in A(M, Cr)P₂O₇(A=Li, K; M=Ga, Sc, In)

Phosphor	M ³⁺ site				l _{av[(M, Cr)-O]} /nm	V _[(M, Cr)O₆] /nm ³	D	δ/deg. ²
	Host cation	CN	r/nm	X				
LiGaP ₂ O ₇ :Cr ³⁺	Ga ³⁺	6	0.062	1.81	0.196 49	0.009 955 3	0.015 84	38.249 8
LiScP ₂ O ₇ :Cr ³⁺	Sc ³⁺	6	0.074 5	1.36	0.211 28	0.012 272 8	0.017 55	59.571 8
LiInP ₂ O ₇ :Cr ³⁺	In ³⁺	6	0.080	1.78	0.212 79	0.012 584 6	0.016 69	49.960 6
KGaP ₂ O ₇ :Cr ³⁺	Ga ³⁺	6	0.062	1.81	0.195 78	0.009 957 4	0.007 64	11.463 1
KScP ₂ O ₇ :Cr ³⁺	Sc ³⁺	6	0.074 5	1.36	0.208 21	0.011 966 5	0.009 74	13.359 2
KInP ₂ O ₇ :Cr ³⁺	In ³⁺	6	0.080	1.78	0.211 96	0.012 609 6	0.007 53	16.237 7

注: CN 为配位数 (Coordination number), r 为有效离子半径 (Effective ionic radius), X 为鲍林电负性 (Pauling electronegativity); $l_{av[(M, Cr)-O]}$ 是 (M, Cr)—O 平均配位键长 (Average bond length), $V_{[(M, Cr)O_6]}$ 代表 [(M, Cr)O₆] 八面体体积 (Octahedral volume), D 为键长畸变指数 (Bond length distortion index), $= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}}$ [30], δ 为键角方差 (Bond angle variance), 单位为 deg.², 后四列数据读取自 VESTA 软件。

Cr³⁺ [$l_{av}(Sc-O)=0.211\ 28\ \text{nm}$], 根据公式 (6), Li-InP₂O₇:Cr³⁺ 的 Dq 应小于 LiScP₂O₇。而前者的八面体键长畸变指数 [$D(\text{LiInP}_2\text{O}_7)=0.016\ 69$] 和键角方差 [$\delta(\text{LiInP}_2\text{O}_7)=49.960\ 6\ \text{deg.}^2$] 却小于后者的八面体键长畸变指数 [$D(\text{LiScP}_2\text{O}_7)=0.017\ 55$] 和键角方差 [$\delta(\text{LiScP}_2\text{O}_7)=59.571\ 8\ \text{deg.}^2$], 键长畸变指数和键角方差表示多面体畸变程度, 畸变指数越小说明对称性越高。对于八面体配位构型而言, 晶格畸变增大 (或对称性下降) 使中心阳离子 d 轨道与配体阴离子相互作用减弱, 从而引起晶体场劈裂 Dq 减小 [33]。相比之下, LiInP₂O₇ 的对称性上升会引起晶体场劈裂 Dq 增大, 从而缩小了 Li-InP₂O₇ 与 LiScP₂O₇ 晶体场强 Dq 之间的差值。在键长与畸变两者综合作用下, LiInP₂O₇:Cr³⁺ 的晶体场分裂 Dq 仅略小于 LiScP₂O₇:Cr³⁺, 两者差值很小, 与表 2 计算结果相符。对称性升高可能引起 Stokes 位移减小, 可能是导致 LiInP₂O₇:Cr³⁺ 发射波长相对于 LiScP₂O₇:Cr³⁺ 蓝移的原因。

电子云扩展效应 (Nephelauxetic effect) 也是引起光谱变化的因素之一 [34]。电子云扩展是一种形象说法, 它所反映的是金属阳离子和配体阴离子成键, 使得晶体中电子和电子的相互作用比自由离子状态时要减弱, 从而引起轨道能量下降。其外在体现为成键后的 Racah 参数 B 相对于自由离子时有所减小, 减小程度主要取决于金属阳离子和配体阴离子之间形成的化学键的共价性, 共价性越高, B 值下降得越显著 [35]。当配体阴离子相同时, 化学键共价性大小可以参考中心阳离子的电负性大小, 一般阳离子电负性较大、化学键共价性越强 [24]。由表 3 可知, 电负性 $Ga(1.81) > In$

(1.78) > Sc(1.36), 所以 B 值按 Ga、In 和 Sc 的顺序下降, 与表 2 计算的 Racah 参数 B 值大小顺序相符。综合晶体场效应和电子云扩展效应, LiInP₂O₇:Cr³⁺(1.74) 的 Dq/B 值略大于 LiScP₂O₇:Cr³⁺(1.73), 前者的发射波长相对于后者的反常蓝移也可能受到电子云扩展效应影响。

3.2.3 第二配位层效应

除上述的第一配位层效应以外, 第二配位层效应通常也是分析和关联发光特性不可忽略的一环 [29]。对于具有孤立配位八面体结构特征的 AMP₂O₇:Cr³⁺ 来说, 第二配位层主要涉及邻近的 A 位阳离子。 A^+ 阳离子位于 [MO₆] 和 [P₂O₇] 顶点相连形成的平行于 c 轴的一维通道中, 与邻近的 O²⁻ 形成配位, 与 M³⁺ 共用配体间接相连。 A^+ 离子分别为 Li⁺ 和 K⁺, 其相应的离子性质和配位结构信息详见表 4。在 LiMP₂O₇:Cr³⁺ 系列中, Li⁺ 离子半径小, 仅与其中的 4 个 O²⁻ 配位形成 [LiO₄] 四面体, 通道间隙仍有较大剩余空间, 对 M 位阳离子占位体积容纳范围较大, 随着 M 离子从 Ga³⁺、Sc³⁺ 到 In³⁺, [LiO₄] 四面体体积变化很小, 分别仅占晶体总体积的 2.16%、1.96% 和 2.1%, 对第一配位层的影响很小。而对于 KMP₂O₇:Cr³⁺ 体系, K⁺ 离子半径大, 随 M 离子从 Ga³⁺、Sc³⁺ 到 In³⁺, 分别与 O²⁻ 形成 10, 6, 8 配位的多面体, 配位数越大、多面体体积越大, 其体积分别占晶体总体积的 31.8%、13.4% 和 24.6%, 多面体体积远远大于 [LiO₄] 四面体, 对第一配位层的影响较大。大体积的 [KO_n] 多面体相对会“挤压”第一配位层中的 $M-O$ 键长, 从而使得 KMP₂O₇:Cr³⁺ 中第一配位层 (M, Cr)—O 平均键长小于相应的 LiMP₂O₇:Cr³⁺。同时, 由于 K⁺ 半径大, 使一维通道结构填充更紧凑, 网络

表 4 $AMP_2O_7:Cr^{3+}$ ($A=Li, K; M=Ga, Sc, In$) 中第二配位层 $[AO_n]$ 多面体的结构信息Tab. 4 The structural information of the second coordination sphere $[AO_n]$ polyhedron in $A(M, Cr)P_2O_7$ ($A=Li, K; M=Ga, Sc, In$)

Phosphor	A^+ site				$l_{av(A-O)}/nm$	$V_{[AO_n]}/nm^3$
	Host cation	CN	r/nm	X		
$LiGaP_2O_7:Cr^{3+}$					0.203 37	0.002 660 1
$LiScP_2O_7:Cr^{3+}$	Li^+	4	0.059	0.98	0.199 31	0.002 690 6
$LiInP_2O_7:Cr^{3+}$					0.203 59	0.002 901 1
$KGaP_2O_7:Cr^{3+}$		10	0.159		0.297 21	0.044 777 5
$KScP_2O_7:Cr^{3+}$	K^+	6	0.138	0.82	0.292 22	0.020 737 9
$KInP_2O_7:Cr^{3+}$		8	0.151		0.297 91	0.038 076 7

注: l_{av} 是 $A-O_n$ 平均配位键长。

骨架结构更稳定, $KMP_2O_7:Cr^{3+}$ 比 $LiMP_2O_7:Cr^{3+}$ 系列晶格畸变的要小、对称性更高(表 3)。

另外, Li^+ 比 K^+ 具有更高的电负性, 且 $Li-O$ 键长显著小于 $K-O$, 使得在 $Li/K-O-M$ 键中 Li^+ 会对配体 O^{2-} 电子云具有更大的极化能力, 从而减少 $M-O$ 之间的电子云扩展效应, 使 Cr^{3+} 的 3d 轨道平均能量上移, 可能引起发射光谱蓝移^[31,36]。对于离子型晶体而言, 化学键共价性成分较少, 考虑第二配位层效应时, 应当以体积效应占主导因素, 电子云扩展效应占次要因素。

对比 $LiMP_2O_7:Cr^{3+}$ 和 $KMP_2O_7:Cr^{3+}$ 两个系列, 当 M^{3+} 相同时, 我们来观察第二配位层阳离子如何影响 Cr^{3+} 的发光性质。例如, 当 M^{3+} 离子为 Ga^{3+} 时, $LiGaP_2O_7:Cr^{3+}$ 的 $(Ga, Cr)-O$ 平均键长 (0.196 49 nm) 略大于 $KGaP_2O_7:Cr^{3+}$ 体系中的八面体平均键长 (0.195 78 nm), 同时前者的晶格畸变 ($D=0.015 84, \delta=38.249 8 \text{ deg.}^2$) 远大于后者 ($D=0.007 64, \delta=11.463 1 \text{ deg.}^2$), 根据前面第一配位层效应中发射波长与晶体场强度和晶格畸变的关系, 可推测 $LiGaP_2O_7:Cr^{3+}$ 的发射波长应要大于 $KGaP_2O_7:Cr^{3+}$, 与实验值相符; 当 M 离子为 Sc^{3+} 时, 同理。然而, 当 M 离子为 In^{3+} 时, $LiInP_2O_7:Cr^{3+}$ (880 nm) 的发射波长反而小于 $KInP_2O_7:Cr^{3+}$ (910 nm), 两者八面体平均键长差异较小, 应该考虑第一配位层对称性和第二配位层电子云扩展效应的影响。

3.2.4 构效关系及其应用

综上所述, 对于近红外荧光粉, 其发光性质主要与第一配位层和第二配位层有关, 其中第二配位层归根结底还是通过影响第一配位层来实现光谱变化, 所以第一配位层的局部晶体结构对于 $AMP_2O_7:Cr^{3+}$ 荧光粉的光谱性质起着关键性决定作用, 两者之间的关系如下。

第一配位层中 M^{3+} 离子的种类对发光特性有显著影响, 它决定着 $[MO_6]$ 八面体的体积和对称性。八面体配位共形成 6 个局部化学键, 平均键长越长, 八面体体积越大, 晶体场强度越弱, Cr^{3+} 的 3d 轨道劈裂越小, 近红外发射波长随之红移。例如, 在上述 $AMP_2O_7:Cr^{3+}$ 系列荧光粉中, $[(M, Cr)O_6]$ 平均键长从 0.195 78 nm 演变至 0.211 96 nm, Cr^{3+} 发射波长主峰值从 825 nm 红移至 910 nm, 平均键长与发射主峰成正比, 其比值 l_{av}/λ_{em} (nm/nm) 平均约为 2.349×10^{-4} ($Li-Ga$ 2.285×10^{-4} , $Li-Sc$ 2.348×10^{-4} , $Li-In$ 2.418×10^{-4} , $K-Ga$ 2.373×10^{-4} , $K-Sc$ 2.339×10^{-4} , $K-In$ 2.329×10^{-4})。

当键长差异很小时, 八面体对称性则成为发射波长差异的主导因素, 对称性畸变程度可通过键长畸变指数和键角方差量化表示, 数值越大畸变越大, 较大的晶格畸变引起晶体场分裂, Dq 减小, 导致光谱红移。对称性变化同时会影响 Stokes 位移, 一般对称性下降使 Stokes 位移增大, 引起发射波长红移。例如, $LiScP_2O_7:Cr^{3+}$ 与 $LiInP_2O_7:Cr^{3+}$ 之间的键长差异不到 1%, 前者略小, 但 $[(Sc, Cr)O_6]$ 八面体畸变程度比 $[(In, Cr)O_6]$ 大, $\delta_{[(Sc, Cr)O_6]}$ 超过 50 deg.^2 , $LiScP_2O_7:Cr^{3+}$ 发射波长比 $LiInP_2O_7:Cr^{3+}$ 反而更长。

为了验证推论的可靠性, 我们另外选择 M^{3+} 离子合成新型 $AMP_2O_7:Cr^{3+}$ 荧光粉。首先需要筛选能满足 Cr^{3+} 有效取代的 M^{3+} 离子, 应满足 M^{3+} 与 Cr^{3+} 有效离子半径差百分比 D_r 低于 30% 的原则。半径差百分比计算公式如下^[37]:

$$D_r = \frac{|r_M(CN) - r_d(CN)|}{r_M(CN)} \times 100\%, \quad (7)$$

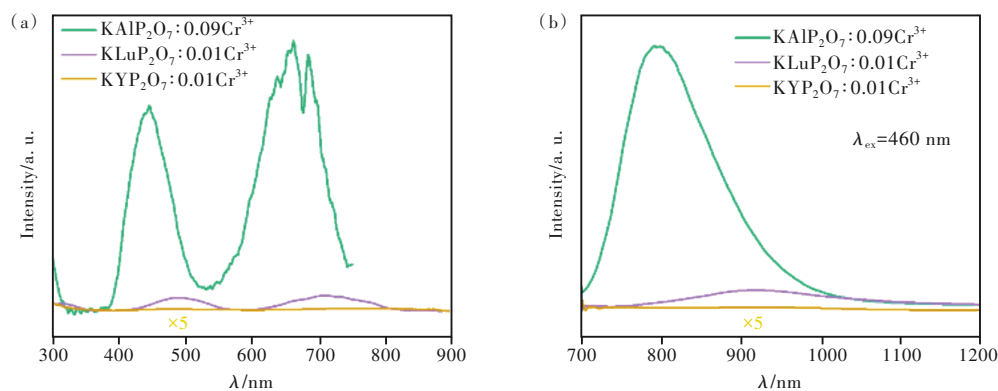
$r_M(CN)$ 和 $r_d(CN)$ 分别为基质阳离子 M^{3+} 和掺杂离子 Cr^{3+} 的离子半径。经计算可知符合条件的 M^{3+} 的离子半径范围为 0.047~0.088 nm。通过查阅化学元素周期表, M^{3+} 离子最小为 Al^{3+} (0.053 5

nm, CN=6), 最大为 Lu³⁺ (0.086 1 nm, CN=6)。以 KMP₂O₇:Cr³⁺ 体系为例, 成功合成了 KAlP₂O₇:0.09Cr³⁺ 和 KLuP₂O₇:0.01Cr³⁺ 荧光粉, 其晶体结构与前述的 KMP₂O₇ 相同, 都为单斜晶体 P2₁/c (No. 14) 空间群, 晶体结构示意图和 XRD 谱详见图 S2。根据两者的晶体结构信息 (表 5), KAlP₂O₇ 中 Al—O 的平均键长为 0.189 14 nm, 比 KGaP₂O₇ 中的 Ga—O (0.195 78 nm) 更小; KLuP₂O₇ 中的 Lu—O 平均键长为 0.219 94 nm, 比 KInP₂O₇ 中的 In—O (0.211 96 nm) 更长; 两个

结构中的 M 位八面体畸变指数均在上述 AMP₂O₇ 的数值范围内。当 Cr³⁺ 掺杂后, 预测 KAlP₂O₇:Cr³⁺ 发射波长应比 KGaP₂O₇:Cr³⁺ 的更短 (即 < 825 nm), 而 KLuP₂O₇:Cr³⁺ 发射波长应比 KInP₂O₇:Cr³⁺ 的更长 (即 > 910 nm)。KAlP₂O₇:Cr³⁺ 和 KLuP₂O₇:Cr³⁺ 荧光粉的激发和发射光谱如图 6 所示, 其发射峰峰值分别位于 790 nm 和 920 nm, 与上述推论规律相符。计算两者的 l_{av}/λ_{em} (nm/nm) 值分别为 2.394×10^{-4} 和 2.390×10^{-4} , 与前述的 AMP₂O₇ 中的关系相似。

表 5 KMP₂O₇ (M=Al, Lu, Y) 的晶体结构信息Tab. 5 Crystal structure information of KMP₂O₇ (M=Al, Lu, Y)

Host crystal	Space group	r_M/nm	$l_{av(M-O)}/\text{nm}$	$V_{[MO_6]}/\text{nm}^3$	D	$\delta/\text{deg.}^2$
KAlP ₂ O ₇	P2 ₁ /c (14)	0.053 5	0.189 14	0.008 989 3	0.009 92	7.960 8
KLuP ₂ O ₇	P2 ₁ /c (14)	0.086 1	0.219 94	0.014 047 7	0.013 86	22.617 8
KYP ₂ O ₇	P2 ₁ /c (14)	0.090 0	0.226 11	0.015 378 4	0.007 40	20.966 0

图 6 KMP₂O₇:Cr³⁺ (M=Al, Lu, Y) 的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)Fig.6 PLE(a) and PL(b) spectra of KMP₂O₇:Cr³⁺ (M=Al, Lu, Y)

反之, 如果选择不处于 0.047~0.088 nm 范围的 M³⁺ 离子, AMP₂O₇:Cr³⁺ 是否具有 Cr³⁺ 的近红外发射呢? 以离子半径超出但最为接近该范围的 Y³⁺ (0.090 nm, CN=6) 离子为例, 我们合成了 KYP₂O₇:Cr³⁺ 荧光粉, KYP₂O₇ 仍然维持 KMP₂O₇ 晶体构型, 其晶体结构和 XRD 数据详见图 S3。Y³⁺ 和 Cr³⁺ 离子半径偏差达到 32%, Y—O 平均键长达到 0.226 11 nm (表 5), 超出了前述最大平均键长 0.219 94 nm (KLuP₂O₇), 光谱测试结果表明未能在 KYP₂O₇:Cr³⁺ 中检测到 Cr³⁺ 的特征光谱 (图 6)。该结果反向证明了有效取代半径百分比原则的合理性, 在筛选和预测 Cr³⁺ 近红外发光材料时首要考虑基质阳离子半径是否在可被 Cr³⁺ 有效取代的范围内。

根据上述实验结果, 我们大胆推测在 AMP₂O₇:

Cr³⁺ 构型荧光粉中, 当 M³⁺ 离子半径处于 0.053 5~0.086 1 nm (介于 Al³⁺ 和 Lu³⁺) 之间、[MO₆] 平均键长在 0.189 14~0.219 94 nm 范围时, 键长变形指数 D 大致在 0.007 53~0.017 55 范围, 键角变形 δ 在 7.960 8~59.571 8 deg.² 范围, Cr³⁺ 可实现有效掺杂并取代 M³⁺ 位点, 并且 Cr³⁺ 具有 ⁴T₂→⁴A₂ 自旋允许跃迁宽带近红外发射性质, 发射波长主峰值在 790~920 nm 范围。

4 结 论

我们合成了一系列焦磷酸盐 AMP₂O₇:Cr³⁺ (A=Li, K; M=Al, Ga, Sc, In, Lu) 宽带近红外发光材料, 这类材料均具有可供 Cr³⁺ 掺杂的 [MO₆] 孤立八面体配位结构, Cr³⁺ 近红外发射波长有规律地随 [MO₆] 八面体性质的变化而变化。由此, 我

们以 $AMP_2O_7:Cr^{3+}$ 系列荧光粉为例,探究 Cr^{3+} 近红外发射波长和其配位结构之间的构效关系。分析结果表明, Cr^{3+} 发射波长依赖性主要与第一配位层和第二配位层有关,其中尤以第一配位层更为关键。 M^{3+} 离子的种类决定着第一配位层 $[MO_6]$ 八面体中的平均键长和晶格畸变大小,平均键长越长,近红外发射波长随之逐渐光谱红移;当键长变化不大时,其发射波长主要受晶格畸变的影响,较大的晶格畸变往往会导致晶体场分裂 Dq 减小,并引起 Stokes 位移增大,从而导致发射波长红移。此外,孤立的 $[MO_6]$ 八面体结构特征最大限度地减少了第二配位层带来的影响,第二配位层阳离子 A^+ 性质对发光性质的影响较小;但当 A^+ 的半径和电负性存在显著差异时,会对邻位的 $M-O$ 键长和电子云分布产生影响,使第一配位层 $[MO_6]$ 平均键

长和晶格畸变发生变化,从而影响发光性质。最后,可以得出结论,在具有可供 Cr^{3+} 等价取代的焦磷酸盐 $AMP_2O_7:Cr^{3+}$ 荧光粉中,孤立配位 $[MO_6]$ 八面体平均键长在 0.189 14~0.219 94 nm 范围、键长变形指数 D 大致在 0.007 53~0.017 55 范围、键角变形 δ 在 7.960 8~59.571 8 deg.² 范围时,荧光粉具有近红外发射,发射波长峰值位于 790~920 nm。但是,由于数据量不充分,本文暂时无法获得准确的构效关系数学模型,期望以上规律能为 Cr^{3+} 掺杂的近红外发光材料的设计提供一些思路 and 理论参考。

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://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220320>。

参 考 文 献:

- [1] WEI Y, DANG P P, DAI Z, *et al.* Advances in near-infrared luminescent materials without Cr^{3+} : crystal structure design, luminescence properties, and applications [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33(14): 5496-5526.
- [2] WANG Y Z, XIANG J Y, TANG Y, *et al.* A review of the application of near-infrared spectroscopy (NIRS) in forestry [J]. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2022, 57(4): 300-317.
- [3] FU X P, YING Y B. Food safety evaluation based on near infrared spectroscopy and imaging: a review [J]. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2016, 56(11): 1913-1924.
- [4] 程丽娟, 刘贵珊, 万国玲, 等. 可见/近红外高光谱成像技术对长枣中葡萄糖含量的无损检测 [J]. *发光学报*, 2019, 40(8): 1055-1063.
CHENG L J, LIU G S, WAN G L, *et al.* Non-destructive detective of glucose content in Lingwu jujube by Vis/NIR hyperspectral imaging technology [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(8): 1055-1063. (in Chinese)
- [5] SAKUDO A. Near-infrared spectroscopy for medical applications: current status and future perspectives [J]. *Clin. Chim. Acta*, 2016, 455: 181-188.
- [6] 刘映雪, 朱福荣. 近红外光的可视化及其应用 [J]. *液晶与显示*, 2021, 36(1): 78-104.
LIU Y S, ZHU F R. Visualization of near-infrared light and applications [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(1): 78-104. (in English)
- [7] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart [J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1274-1278.
- [8] 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 L, ZHANG J H, HAO Z D, *et al.* Recent progress on Cr^{3+} doped broad band NIR phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(12): 1449-1459. (in Chinese)
- [9] FILIPPO R, TARALLI E, RAJTERI M. LEDs: sources and intrinsically bandwidth-limited detectors [J]. *Sensors*, 2017, 17(7): 1673-1-12.
- [10] XIA Z G, LIU Q L. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2016, 84: 59-117.
- [11] 王长建, 乔旭升, 樊先平. 蓝光 LED 激发 Cr^{3+} 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 Cr^{3+} doped phosphors with broad-band near-infrared luminescence [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(12): 1855-1870. (in Chinese)

- [12] CHEN X H, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* Distorted octahedral site occupation-induced high-efficiency broadband near-infrared emission in $\text{LiScGe}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(39): 13640-13646.
- [13] XU X X, SHAO Q Y, YAO L Q, *et al.* Highly efficient and thermally stable Cr^{3+} -activated silicate phosphors for broadband near-infrared LED applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 383: 123108-1-8.
- [14] DE GUZMAN G N A, RAJENDRAN V, BAO Z, *et al.* Multi-site cation control of ultra-broadband near-infrared phosphors for application in light-emitting diodes [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(20): 15101-15110.
- [15] SHAO Q Y, DING H, YAO L Q, *et al.* Photoluminescence properties of a $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor and its applications for broadband near-infrared LEDs [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(22): 12035-12042.
- [16] YAO L Q, SHAO Q Y, XU X 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.
- [17] ZHANG L L, ZHANG S, HAO Z D, *et al.* A high efficiency broad-band near-infrared $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ garnet phosphor for blue LED chips [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(18): 4967-4976.
- [18] ZHAO F Y, CAI H, SONG Z, *et al.* Structural confinement for Cr^{3+} activators toward efficient near-infrared phosphors with suppressed concentration quenching [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33(10): 3621-3630.
- [19] ZHANG Z C, MA C G, GAUTIER R, *et al.* Structural confinement toward giant enhancement of red emission in Mn^{2+} -based phosphors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(41): 1804150-1-7.
- [20] YAO L Q, SHAO Q Y, HAN S Y, *et al.* Enhancing near-infrared photoluminescence intensity and spectral properties in Yb^{3+} codoped $\text{LiScP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(6): 2430-2439.
- [21] YUAN C X, LI R Y, LIU Y F, *et al.* Efficient and broadband $\text{LiGaP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ phosphors for smart near-infrared light-emitting diodes [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2021, 15(11): 2100227-1-8.
- [22] ZHANG H S, ZHONG J Y, ZHANG X L, *et al.* Achieving an ultra-broadband infrared emission through efficient energy transfer in $\text{LiInP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 894: 162386-1-8.
- [23] ZHONG J Y, LI C J, ZHAO W R, *et al.* Accessing high-power near-infrared spectroscopy using Cr^{3+} -substituted metal phosphate phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(1): 337-344.
- [24] ZHAO F Y, CAI H, ZHANG S Y, *et al.* Octahedron-dependent near-infrared luminescence in Cr^{3+} -activated phosphors [J]. *Mater. Today Chem.*, 2022, 23: 100704-1-8.
- [25] LIU T Y, CAI H, MAO N, *et al.* Efficient near-infrared pyroxene phosphor $\text{LiInGe}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ for NIR spectroscopy application [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104(9): 4577-4584.
- [26] ADACHI S. Spectroscopy of Cr^{3+} activator: Tanabe-Sugano diagram and Racah parameter analysis [J]. *J. Lumin.*, 2021, 232: 117844-1-7.
- [27] ADACHI S. Luminescence spectroscopy of $3d^3(\text{Mn}^{4+}, \text{Cr}^{3+})$ ions in multiple octahedral-site phosphors [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2022, 11(4): 046002-1-9.
- [28] ADACHI S. Luminescence spectroscopy of Cr^{3+} in an oxide: a strong or weak crystal-field phosphor? [J]. *J. Lumin.*, 2021, 234: 117965-1-4.
- [29] FANG M H, LEAÑO J L JR, LIU R S. Control of narrow-band emission in phosphor materials for application in light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(10): 2573-2586.
- [30] ROBINSON K, GIBBS G V, RIBBE P H. Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra [J]. *Science*, 1971, 172(3983): 567-570.
- [31] MENG X Y, WANG Z J, QIU K L, *et al.* Design of a novel near-infrared phosphor by controlling the cationic coordination environment [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2018, 18(8): 4691-4700.
- [32] GAO T Y, ZHUANG W D, LIU R H, *et al.* Design and control of the luminescence in Cr^{3+} -doped NIR phosphors via crystal field engineering [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 848: 156557-1-9.
- [33] HE F Q, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* A general ammonium salt assisted synthesis strategy for Cr^{3+} -doped hexafluorides with highly efficient near infrared emissions [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(36): 2103743-1-11.
- [34] 姬海鹏, 张宗涛, XU Jian, 等. Mn^{4+} 激活氧氟化物红光荧光粉的研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2020, 35(8): 847-856.
- J I H P, ZHANG Z T, XU J, *et al.* Advance in red-emitting Mn^{4+} -activated oxyfluoride phosphors [J]. *J. Inorg. Mater.*,

2020, 35(8): 847-856. (in Chinese)

- [35] 姬海鹏. 荧光粉中激活剂离子掺杂格位分析 [J]. 发光学报, 2022, 43(1): 26-41.
JI H P. Analysis of site-occupation of activator in phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(1): 26-41. (in Chinese)
- [36] TRUEBA A, GARCÍA-LASTRA J M, GARCIA-FERNANDEZ P, *et al.* Cr³⁺-doped fluorides and oxides: role of internal fields and limitations of the Tanabe-Sugano approach [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115(46): 13399-13406.
- [37] ZHOU Y X, YI S P, FANG Z X, *et al.* Research on a new type of near-infrared phosphor Li₂MgZrO₄:Cr³⁺- synthesis, crystal structure, photoluminescence and thermal stability [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 117: 111209-1-7.



吴家宇(1998-),男,江西吉安人,硕士研究生,2020年于江西农业大学获得学士学位,主要从事发光材料的研究。
E-mail: wjy5688616@163.com



邱忠贤(1987-),女,湖南衡阳人,博士,副教授,硕士生导师,2016年于湖南师范大学获得博士学位,主要从事无机发光材料的设计、性能与应用的研究。
E-mail: zxqiu@hunnu.edu.cn



廉世勋(1964-),男,湖南沅陵人,博士,教授,博士生导师,2008年于湖南师范大学获得博士学位,主要从事无机发光材料(高效光能转换材料、高性能转光农膜、转光玻璃和植物生长补光灯)的研究。
E-mail: sxlian@hunnu.edu.cn