

文章编号: 1000-7032(2023)12-2158-10

宽带近红外荧光粉 $\text{KScP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 的发光特性研究及 近红外 LED 器件应用

马子婷, 张先哲, 戴鹏鹏*, 沈丽娜*

(新疆师范大学 物理与电子工程学院, 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: 近红外 (NIR) 器件的小型化和智能化需求推动了高效宽带近红外荧光粉的设计与发展。目前, Cr^{3+} 激活的宽带近红外荧光粉主要采用传统的多格位共占据策略设计实现。然而, 由于处在不同晶体学格位的 Cr^{3+} 热猝灭行为不一致和光谱稳定性差等问题, 导致其实际应用受限。本文基于单格位占据策略, 采用高温固相法制备了一系列宽带近红外荧光粉 $\text{KSc}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7:x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.01\sim 0.09$), 并对其晶体结构、发光性能及热猝灭机理进行分析。研究结果表明, 在 $x = 0.03$ 时, $\text{KSc}_{0.97}\text{P}_2\text{O}_7:0.03\text{Cr}^{3+}$ (KSP:0.03 Cr^{3+}) 样品发光强度达到最大值, 随后出现浓度猝灭现象, 该现象主要归因于相邻 Cr^{3+} - Cr^{3+} 之间的能量传递。在蓝光激发下, KSP:0.03 Cr^{3+} 样品光谱覆盖 700~1 200 nm, 发射主峰位于 857 nm, 半高宽为 149 nm。此外, 通过晶体结构和低温光谱分析以及对 Cr^{3+} 所处晶体场强度计算, 表明该宽带近红外发射的实现归因于 Cr^{3+} 占据处于弱晶体场 ($D_q/B = 1.98$) 的 Sc^{3+} 晶体学格位。在高温 373 K 时, 样品的发光强度为室温下发光强度的 60.2%, 表明该荧光粉具有良好的热稳定性。最后, 利用该荧光粉与蓝光 LED 芯片制备了近红外荧光粉转换型 LED (NIR pc-LED) 器件, 证实该荧光粉在生物医学成像、夜视以及食品检测方面具有潜在应用价值。

关键词: 近红外荧光粉; 单格位占据策略; 宽带发射; Cr^{3+} 掺杂; NIR pc-LED

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230218

Luminescence Properties of $\text{KScP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ Broadband Near-infrared Phosphor and Application of Near-infrared LED Device

MA Ziting, ZHANG Xianzhe, DAI Pengpeng*, SHEN Lina*

(Xinjiang Key Laboratory for Luminescence Minerals and Optical Functional Materials,

School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

* Corresponding Authors, E-mail: 394641236@qq.com; 94423609@qq.com

Abstract: The miniaturization and enhanced intelligence of near infrared (NIR) devices have stimulated the design and advancement of high-efficiency broadband NIR phosphors. It is widely believed that multisite co-occupancy strategy by Cr^{3+} ions is a very effective method for designing broadband near-infrared phosphors. However, Cr^{3+} ions at different crystallographic sites often exhibit distinct thermal-quenching behaviors, leading to poor spectral stability, which hampers their practical applications. In our work, we prepared a series of $\text{KSc}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7:x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.01\sim 0.09$) broadband NIR phosphors via the high temperature solid-state method using the one-site occupation strategy. The crystal structure, luminescence performance and thermal quenching mechanism of $\text{KSc}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7:x\text{Cr}^{3+}$ were investigated in detail. At $x = 0.03$, the luminescence intensity of $\text{KSc}_{0.97}\text{P}_2\text{O}_7:0.03\text{Cr}^{3+}$ (KSP:0.03 Cr^{3+}) reaches its maximum. The concentration quenching appears when x exceeds 0.03, which is attributable to energy transfer between

收稿日期: 2023-09-20; 修订日期: 2023-10-08

基金项目: 国家自然科学基金 (62264014, 52262029, 51762040); 新疆维吾尔自治区自然科学基金 (2021D01E19, 2022TSY-CXC0016); 新疆师范大学青年科技创新人才项目 (XJNUQB2022-15); 新疆维吾尔自治区研究生科研创新项目 (XSY202201013) Supported by National Natural Science Regional Foundation of China (62264014, 52262029, 51762040); Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region (2021D01E19, 2022TSY-CXC0016); Project of Youth Science and Technology Innovation Talent Project of Xinjiang Normal University (XJNUQB2022-15); Postgraduate Research and Innovation Project of Xinjiang Uygur Autonomous Regions (XSY202201013)

adjacent $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$. Under blue light excitation of ~ 471 nm, the $\text{KSP}:0.03\text{Cr}^{3+}$ phosphor exhibits a broadband emission ranging from 700 nm to 1 200 nm, with a peak centered at 857 nm and a full width at half-maximum (FWHM) of ~ 149 nm. Structural analysis and low temperature spectroscopy indicate that the broadband NIR emission originate from Cr^{3+} occupying a single Sc^{3+} site with the weak crystal field ($D_q/B = 1.98$) in the KSP host. At 373 K, the integrated emission intensity of $\text{KSP}:0.03\text{Cr}^{3+}$ sample keeps 60.2% of that at room temperature, suggesting good PL thermal stability. Finally, we prepared a near-infrared phosphor-converted LED device (NIR pc-LED) by utilizing the $\text{KSP}:0.03\text{Cr}^{3+}$ NIR phosphor and a blue light LED chip, and confirm its potential applications in night vision, biomedical imaging, and food detection.

Key words: near-infrared phosphor; one-site occupation strategy; broadband emission; Cr^{3+} ; NIR pc-LED

1 引 言

近红外光谱分析是一种高效、无损的分析技术,广泛应用于夜视照明、植物生长和生物成像等领域。为了满足实时监测、快速分析和方便携带的应用需求,开发体积小、重量轻的智能近红外光源成为当前的研究热点^[1-6]。然而,传统的卤钨灯、红外激光器和近红外发光二极管(NIR LED)等 NIR 光源存在体积大、发光效率低、寿命短、半高宽(FWHM)较窄等问题^[7-9],已不能满足多样化的应用需求。相比之下,由近红外荧光粉与蓝光 LED 芯片构成的 NIR pc-LED,具有体积小、寿命长、光谱可调节、成本低等优点,逐渐成为人们研究的焦点。近红外荧光粉作为 NIR pc-LED 器件的关键组成部分之一,直接决定了器件的发光效率、光谱等性能。一般来说,近红外荧光粉发射谱带越宽,则从 NIR pc-LED 所得到的光谱信息就越多^[10-11]。然而,能够有效被可见光,尤其是蓝光激发的宽带近红外荧光粉的研究刚刚起步,种类匮乏。因此,探索宽带发射且能被蓝光有效激发的近红外荧光粉是 NIR pc-LED 应用发展的迫切需求。

常见的近红外激活离子有稀土离子(Eu^{2+} 、 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+})和过渡金属离子($\text{Mn}^{2+/4+}$ 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+})。稀土离子大多具有窄带发射的特点, Eu^{2+} 虽能实现宽带发射,但发光效率较低、波长较短,不能满足生物检测等方面的应用需求。过渡金属离子 $\text{Mn}^{2+/4+}$ 发射波长短, Ni^{2+} 发光效率较低,而 Cr^{3+} 因其高量子效率、超宽的发射带(600~1 300 nm)以及可被蓝光 LED 有效激发等优异特性,在发光学术界和照明产业界受到广泛关注^[12]。多格位占据策略被认为是实现 Cr^{3+} 激活宽带近红外发射荧光粉的有效方法之一。例如,Liu 等成功开发了一

种具有双发光中心的超宽带(FWHM 为 330 nm)近红外荧光粉 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ ^[13]。Sun 等利用三个 Cr^{3+} 的光谱叠加设计了一种超宽带(FWHM 为 275 nm)近红外荧光粉 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ ^[14]。Wang 等利用四个 Cr^{3+} 构建了一种新型宽带(FWHM 为 244 nm)近红外荧光粉 $\text{Mg}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8:\text{Cr}^{3+}$ ^[15]。然而,过多的 Cr^{3+} 发光中心会引发不同的热发射衰减行为以及有害的非辐射交叉弛豫,从而导致近红外光谱的不稳定性和不理想的发射位置^[16-19]。相比之下,单格位 Cr^{3+} 发光中心激活的近红外荧光粉可以避免上述问题^[19]。因此,通过单格位占据策略开发具有宽带发射和光谱稳定的近红外荧光粉极具吸引力。

前期研究表明,焦磷酸盐具有较低的合成温度,容易制备,化学稳定性好,常被作为基质材料^[20-22]。单斜晶系焦磷酸盐 AMP_2O_7 ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}; M = \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) 具有单一的 $[\text{AO}_6]$ 八面体单元,其中 M^{3+} 离子被 $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 二聚体基团很好地隔离,这使得各八面体显著分离,从而为 Cr^{3+} 提供单一配位环境^[23]。基于此,我们认为焦磷酸盐家族中的 KScP_2O_7 (KSP) 化合物是单格位占据宽带近红外荧光粉的合适基质候选者之一。本文通过高温固相法制备了一种具有单一 Cr^{3+} 发光中心的宽带近红外荧光粉 $\text{KSc}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7:x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.01\sim 0.09$); 然后对其晶体结构、发光性能、热稳定性进行研究和分析,并对可能的热猝灭机理进行探讨;最后制备了相应的 NIR pc-LED 器件,证实其在夜视、生物医学成像以及食品检测领域的应用潜力。

2 实 验

2.1 样品制备

本文通过高温固相法,以 K_2CO_3 (99.9%)、 Sc_2O_3 (99.9%)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99.9%)、 Cr_2O_3 (99.9%)

作为原材料合成 $\text{KScP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉。首先,按照 $\text{KSP}:\text{Cr}^{3+}$ 的化学计量比称取以上原料,并倒入经无水乙醇消毒过的玛瑙研钵中。然后,用研钵棒搅拌 25 min,确保各个原材料充分混合均匀后,将混合物倒入氧化铝坩埚中。随后放入马弗炉中在 1100°C 下煅烧 6 h,并冷却样品至室温,以备后续表征测试。

2.2 样品表征

使用日本岛津 XRD-700 型粉末衍射仪进行物相鉴定和结构分析。X 射线光源为单色器过滤的 $\text{Cu-K}\alpha_1$ 射线(波长 $\lambda=0.15406\text{ nm}$),工作电压为 40 kV ,工作电流为 30 mA ,扫描范围 $15^\circ\sim 60^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。使用配有变温附件(富士电气 PXF4)的英国爱丁堡稳态/瞬态荧光光谱仪(FLS920)测量样品的光致发射(PL)光谱、激发(PLE)光谱和变温发光光谱($300\sim 473\text{ K}$),激发光源为 450 W 氙灯(UshioUXL-500D)。漫反射光谱由日本岛津公司紫外-可见-近红外分光光度计(Shimadzu, UV-3900 plus)采集,其中以 BaSO_4 为反射标准进行校准。使用爱丁堡 FLS920 荧光温度控制装置(CS202-SE Cryo, Edinburgh, England)和加热装置(Fuji Electric, PXF4),在 $5\sim 300\text{ K}$ 范围内收集温度相关的 PL/PLE 光谱。内部量子产率

(IQE)采用绝对量子产率测量系统(Quantaaurus-QY Plus, C13534-12, Hamamatsu Photonics)进行测量。

2.3 NIR pc-LED 的封装与测试

将型号分别为 OE-6650A 和 OE-6650B 两种环氧树脂(道康宁品牌)按照 1:2 的比例混合均匀,再将制备的近红外荧光粉 $\text{KSP}:0.03\text{Cr}^{3+}$ 与混合后的环氧树脂充分搅拌混合均匀。将粉胶混合物涂覆在蓝色 LED 芯片(450 nm)上,并置于 150°C 的加热台上烘干,使粉胶混合物完全与芯片固化。可见光和近红外图像分别由 iPhone12 手机和近红外相机拍摄,近红外相机的检测范围为 $700\sim 1100\text{ nm}$ (深圳中卫奥科科技有限公司)。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 晶体结构与物相表征

图 1(a)为 KScP_2O_7 的晶体结构图。焦磷酸盐 KSP 基质属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ 。 KScP_2O_7 样品的晶格常数为 $a=0.74634\text{ nm}$, $b=1.03902\text{ nm}$, $c=0.83747\text{ nm}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=106.49^\circ$, 晶胞体积 $V=0.62271\text{ nm}^3$ 。在该晶体中,每个 Sc^{3+} 与 6 个氧原子配位形成 $[\text{ScO}_6]$ 八面体;每个 P^{5+} 与 4

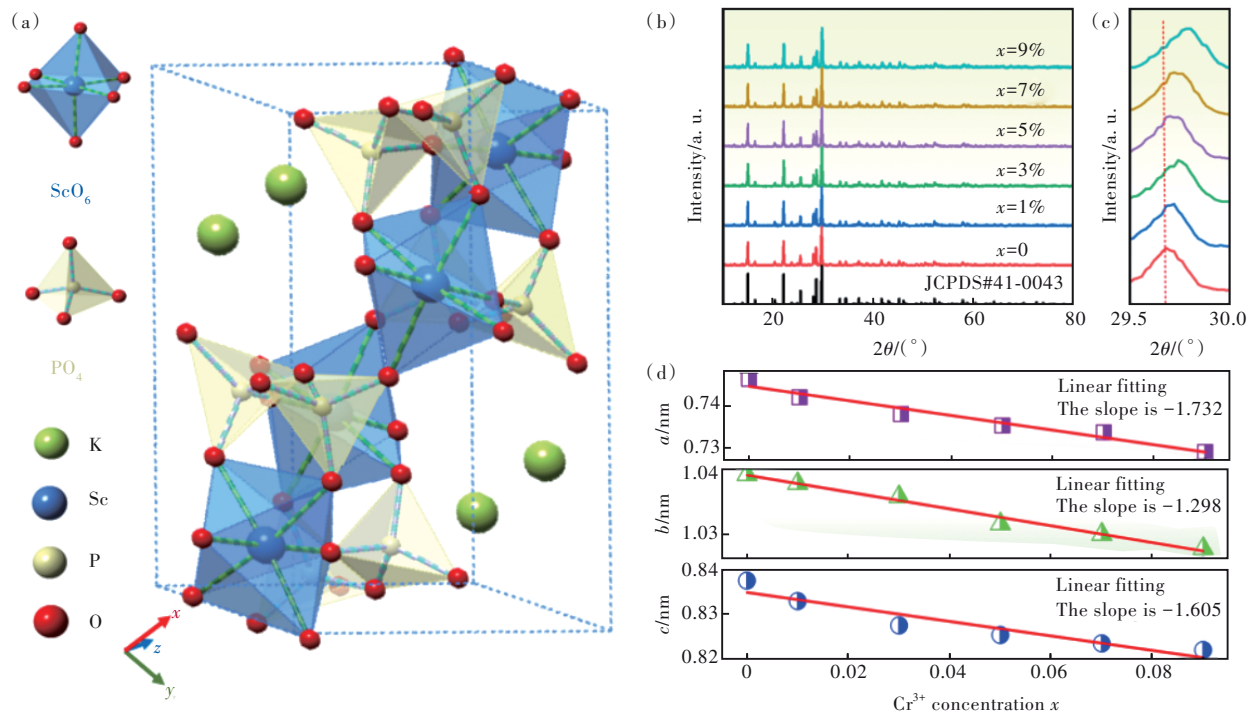


图 1 (a) KScP_2O_7 的晶体结构; $\text{KSP}:x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0.01\sim 0.09$) 样品的 XRD 图谱(b)和放大的 XRD 图谱(c);(d)随着 Cr^{3+} 浓度增加样品晶格常数(a, b, c)的变化。

Fig. 1 (a)Crystal structure of KScP_2O_7 . XRD patterns(b) and magnified XRD patterns(c) of $\text{KSP}:x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0.01\sim 0.09$) samples. (d)The calculated cell parameters(a, b, c) as a function of Cr^{3+} concentration.

个 O 原子配位形成 $[\text{PO}_4]$ 四面体。相邻的两个 PO_4 通过一个 O 原子连接形成 $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 单元, $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 与 $[\text{ScO}_6]$ 连接构成该基质最基本的结构 $[\text{ScP}_2\text{O}_7]$, K 原子位于基本结构 $[\text{ScP}_2\text{O}_7]$ 的轨道缝隙当中^[24]。考虑到 Cr^{3+} ($r = 0.062 \text{ nm}$, 配位数 $\text{CN} = 6$) 和 Sc^{3+} ($r = 0.075 \text{ nm}$, 配位数 $\text{CN} = 6$) 具有相同的价态且离子半径非常接近, 并且鉴于 Cr^{3+} 最有可能占据六配位八面体格位, 在 KSP 晶体中恰好仅存在一个具有八面体配位的 Sc^{3+} 晶体学格位 $[\text{ScO}_6]$, 因此, 我们推测 Cr^{3+} 占据 KSP 晶体中的 $[\text{ScO}_6]$ 八面体格位, 并产生宽带近红外发射。通常情况下可以用相对离子半径 Δr 来评估掺杂离子能否成功掺杂到基质中, 可以用公式 (1) 计算:

$$\Delta r = \frac{(r1 - r2)}{r1} \times 100\%, \quad (1)$$

其中 $r1$ 和 $r2$ 分别代表基质中被替换离子的半径和掺杂离子的半径。KSP: Cr^{3+} 的 Δr 为 17.4%, 表明 Cr^{3+} 可以占据 Sc^{3+} 的格位。

图 1(b) 为基质 KSP 中掺杂不同 Cr^{3+} 浓度时的 XRD 图谱, 所有样品的衍射峰与标准卡片匹配较好, 表明我们合成了纯相化合物。图 1(c) 展示了 KSP: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.01 \sim 0.09$) 样品在 $29.5^\circ \sim 30^\circ$ 的放大 XRD 图谱, 可以观察到随着 Cr^{3+} 浓度的增加, 衍射峰的位置逐渐向高角度方向移动, 并伴随着 FWHM 展宽。这是由于半径较小的 Cr^{3+} ($r = 0.062 \text{ nm}$, $\text{CN} = 6$) 占据了半径较大的 Sc^{3+} ($r = 0.075 \text{ nm}$,

$\text{CN} = 6$) 格位, 导致晶胞收缩, 该结果表明 Cr^{3+} 成功地掺杂到 KSP 基质中。此外, 通过计算样品的晶格常数 (a, b, c) 值 (图 1(d)), 发现随着 Cr^{3+} 浓度增加, 晶格常数 (a, b, c) 呈单调递减趋势, 这说明掺杂 Cr^{3+} 导致晶胞收缩和轻微畸变, 进一步证实了 Cr^{3+} 成功地掺杂到基质中。

3.2 发光性能分析

KSP: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0 \sim 0.09$) 的漫反射光谱如图 2(a) 所示, 当 $x = 0$ 时, 可以看到 KSP 基质在可见光区域没有明显的吸收。当 Cr^{3+} 掺杂到基质中时, 在 315, 471, 688 nm 处明显观察到 Cr^{3+} 的三个吸收带, 分别归因于自旋允许的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ 、 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ 跃迁^[25], 同时也反映出 KSP: Cr^{3+} 荧光粉可以被蓝光有效激发。使用 Kubelka-Munk 方程^[26]估算材料的光学带隙 (E_g):

$$[F(R)h\nu]^2 = A(h\nu - E_g), \quad (2)$$

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R, \quad (3)$$

其中, $h\nu$ 是光子能量, A 和 $F(R)$ 分别代表吸收常数和吸收系数, R 代表反射率系数, E_g 是所计算的光学带隙。图 2(b) 给出了 KSP:0.03 Cr^{3+} 荧光粉及其基质 KSP 的 $[F(R)h\nu]^2$ 与 $h\nu$ 的关系图, 通过计算拟合得到该荧光粉基质的光学带隙为 5.48 eV, 相对较宽的光学带隙为 Cr^{3+} 的引入提供了有利的环境。KSP:0.03 Cr^{3+} 的光学带隙为 4.78 eV, 较大的带隙意味着较好的热稳定性。

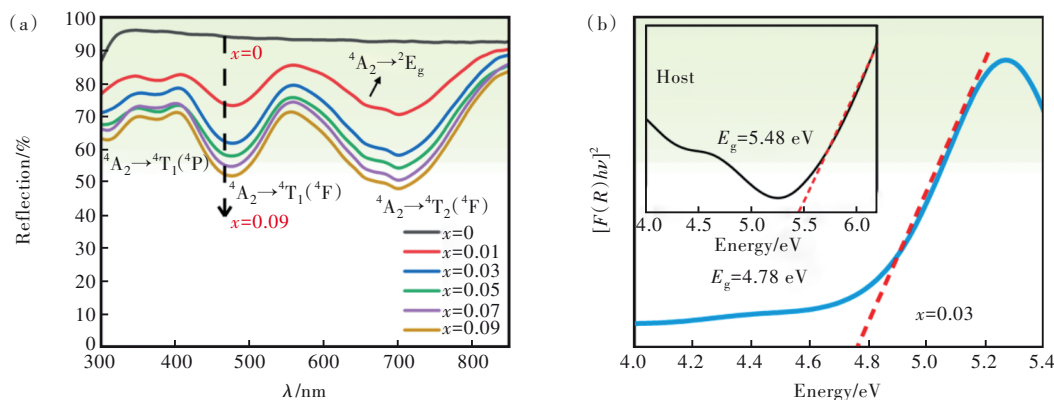


图 2 (a) KSP: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.01 \sim 0.09$) 样品的漫反射光谱; (b) 基质 KSP 样品 (插图) 与 KSP:0.03 Cr^{3+} 样品的光学带隙值。

Fig.2 (a) Diffuse reflectance spectra of KSP: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.01 \sim 0.09$) phosphors. (b) The optical band gap of KSP sample and KSP:0.03 Cr^{3+} sample.

图 3(a) 为 KSP: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.01 \sim 0.09$) 系列荧光粉的浓度依赖 PL 光谱。结果显示该荧光粉在 471 nm 激发下, 呈现 700~1 200 nm 范围内的宽带近红外发射。图 3(a) 插图显示, 不同浓度下 KSP: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.01 \sim 0.09$) 荧光粉的发光强度随 Cr^{3+} 浓

度的增加逐渐增大, 在 $x = 0.03$ 处达到最大值, 随后由于浓度猝灭, 发射强度逐渐减小。最优浓度时, KSP:0.03 Cr^{3+} 荧光粉的峰值波长为 857 nm, 半高宽为 149 nm。通常, 浓度猝灭可以通过三种机制产生, 即辐射吸收作用、离子间交换相互作用和

多极相互作用^[27]。不同类型的相互作用取决于激活剂临界距离 R_c ^[28]:

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

其中, V 代表晶胞体积, x 表示最佳掺杂浓度, N 是单位晶胞内能被 Cr^{3+} 离子占据的阳离子格位数。当荧光粉的发射光谱和激发光谱大范围重叠时,会发生辐射吸收作用。当 R_c 的值大于0.5 nm时,浓度猝灭属于多级相互作用。当 R_c 的值小于0.5 nm时,则属于离子间交换相互作用。为了进一步探究该样品的浓度猝灭机理,根据公式(4)计算得到其临界距离 $R_c = 2.148$ nm,表明该浓度猝灭属于多级相互作用。需要根据 Dexter 的理论^[27](公式(5))对多极相互作用的类型进行进一步确认:

$$\frac{I}{x} = K [1 + \beta(x) \frac{\theta}{3}]^{-1}, \quad (5)$$

$$\lg \left(\frac{I}{x} \right) = C - \frac{\theta}{3} \lg x, \quad (6)$$

其中 x 是掺杂浓度, I 表示与之相对应的发光强度, K 和 β 都是常数。为了更好地观察 Cr^{3+} 浓度与发光强度的关系,将公式(5)转换成公式(6)。当 $\theta = 3$ 时,表示该猝灭是由于相邻的 Cr^{3+} 之间能量传递引起的。当 $\theta = 6, 8, 10$ 时,表示该猝灭源于偶极-偶极相互作用、偶极-四极相互作用和四极-四极相互作用^[27]。根据公式(6),该样品 $\lg x$ 和 $\lg(I/x)$ 的线性拟合关系如图3(b)所示,其斜率为 -0.9711 ,由此可计算得出 $\theta = 2.9133 \approx 3$ 。综上所述,可知该荧光粉的浓度猝灭主要是由于相邻 Cr^{3+} - Cr^{3+} 之间的能量传递引起的。

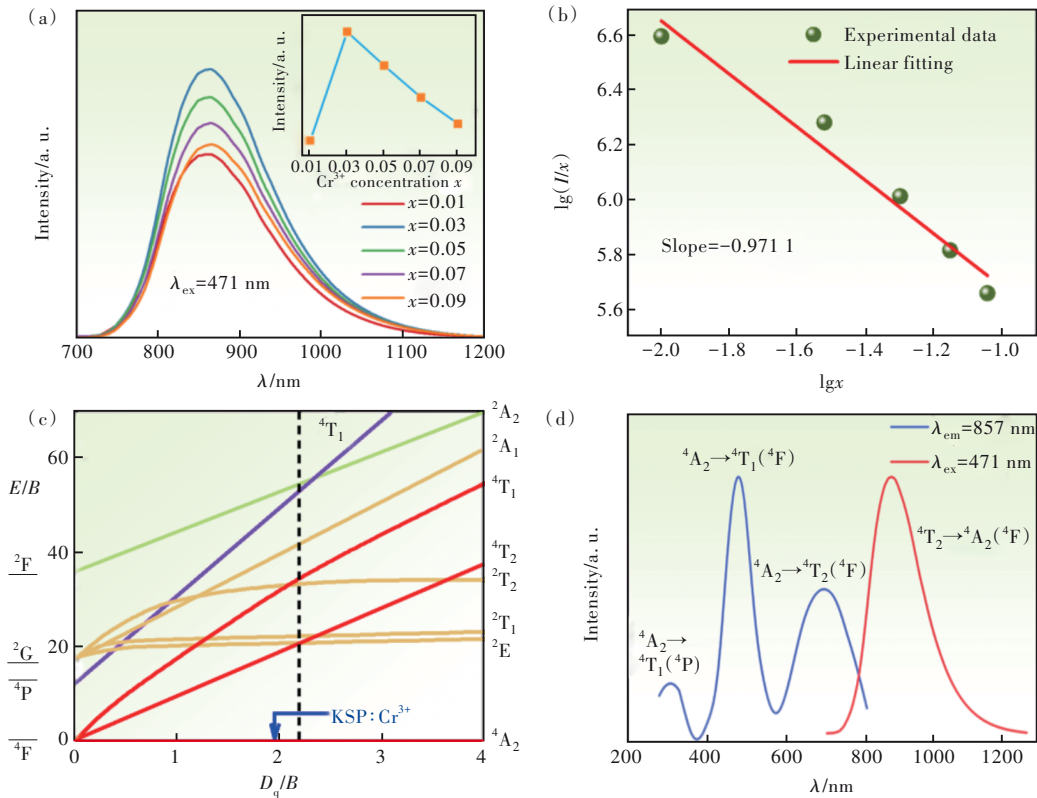


图3 (a) KSP: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.01\sim 0.09$) 的发射光谱,插图为掺杂不同 Cr^{3+} 浓度时的发光强度变化;(b) KSP: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.01\sim 0.09$) 的 $\lg x$ 与 $\lg(I/x)$ 的拟合曲线;(c) Cr^{3+} 在 KSP 中的 Tanabe-Sugano 能级图;(d) KSP:0.03 Cr^{3+} 的激发和发射光谱。

Fig.3 (a) PL spectra of KSP:0.03 Cr^{3+} phosphors. The inset shows PL intensity as a function of Cr^{3+} concentration. (b) Fitting curve of $\lg x$ and $\lg(I/x)$ of KSP: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.01\sim 0.09$). (c) Tanabe-Sugano energy level diagram of Cr^{3+} in KSP. (d) PL and PLE spectra of KSP:0.03 Cr^{3+} phosphors.

众所周知, Cr^{3+} 离子的3d轨道电子不受外层壳及其周围环境的屏蔽,因此 Cr^{3+} 的光致发光对主晶格的晶体场环境极为敏感^[29]。当 Cr^{3+} 占据八面体位置(O_h 点群)时,可以用 Tanabe-Sugano 图(图3(c))来描述其能级随晶体场强度变化的情

况,具体计算过程如下^[1]:

$$10D_q = E(^4T_2) = E(^4A_2 \rightarrow ^4T_2) - \frac{\Delta S}{2}, \quad (7)$$

$$\frac{D_q}{B} = \frac{15(\Delta E/D_q - 8)}{(\Delta E/D_q)^2 - 10\Delta E/D_q}, \quad (8)$$

$$\Delta E = E(^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1) - E(^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2), \quad (9)$$

$$\Delta S = E(^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2) - E(^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2), \quad (10)$$

其中, ΔE 表示 $E(^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1)$ 和 $E(^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2)$ 两个能级之间的能量差。Stokes 位移 (ΔS) 由光谱数据中激发波段对应的 $E(^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2)$ 峰位置与发射光谱中对应的 $E(^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2)$ 峰位置相减得到。 D_q 是晶体场参数, B 代表 Racah 参数, D_q/B 的值对晶体场有很大影响, 并且影响 Cr^{3+} 的发射带宽。当 $D_q/B < 2.3$ 时, Cr^{3+} 的 $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ 跃迁占主导地位, Cr^{3+} 占据弱晶体场, 呈现宽带发射。相反, 当 $D_q/B > 2.3$ 时, Cr^{3+} 占据强晶体场, 表现出一个对应于 $^3\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 的窄带发射^[30]。根据上述理论计算得知 $\text{KSP}:0.03\text{Cr}^{3+}$ 样品的 D_q 和 B 的值分别为 1335 cm^{-1} 和 674 cm^{-1} , 因此 D_q/B 值为 1.98, 小于 2.3, 表明 Cr^{3+}

在 KSP 基质中占据具有弱晶体场的 Sc^{3+} 格位, 这与该样品室温下宽带发射的特征相吻合。

3.3 热稳定性分析

荧光粉的发光热猝灭性能是判断其能否应用的重要指标之一^[32]。图 4(a) 展示了 $\text{KSP}:0.03\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉在 300~425 K 温度范围内的变温发射光谱。在 471 nm 激发下, 随着温度升高, 样品的积分发光强度逐渐减小, 而光谱的谱型几乎无明显变化。在 373 K 时, $\text{KSP}:0.03\text{Cr}^{3+}$ 的发射强度降低至室温发光强度的 60.2%, 表明该荧光粉具有良好的热稳定性。同时, 温度升高伴随着热展宽现象, 其 FWHM 从室温时的 149 nm 展宽至高温 373 K 时的 173 nm (图 4(b)), 这一现象归因于高温下增强的电声子耦合效应。

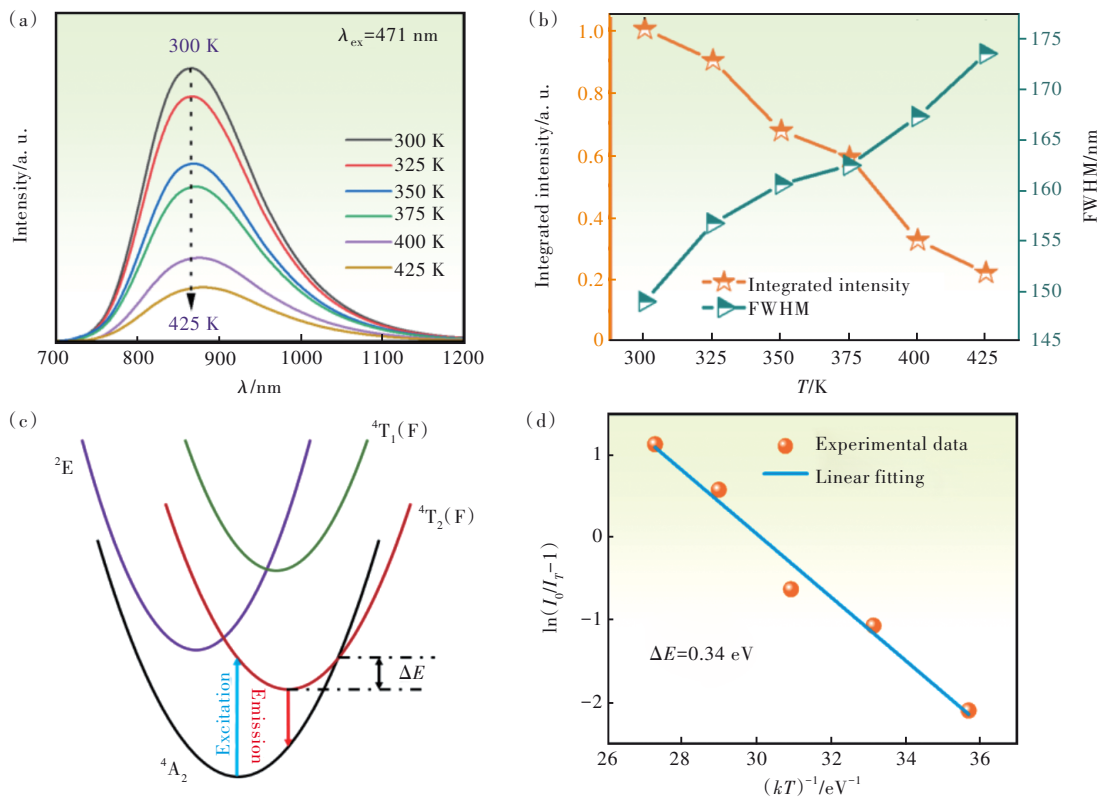


图 4 $\text{KSP}:0.03\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉 ($\lambda_{\text{ex}} = 471 \text{ nm}$) 在 300~425 K 随温度变化的发射光谱 (a) 及温度在 300~425 K 升温过程中积分强度和半高宽的变 (b); (c) Cr^{3+} 离子的位形坐标图; (d) $\text{KSP}:0.03\text{Cr}^{3+}$ 的 $\ln(I_0/I_T - 1)$ 和 $1/kT$ 关系图。

Fig. 4 Temperature-dependent PL spectra (a) of $\text{KSP}:0.03\text{Cr}^{3+}$ sample from 300 K to 425 K and the corresponding variations in integrated intensity and FWHM (b). (c) Schematic configuration coordinates diagram of $\text{KSP}:0.03\text{Cr}^{3+}$. (d) Illustration of $\ln(I_0/I_T - 1)$ related to $1/kT$ of $\text{KSP}:0.03\text{Cr}^{3+}$.

接下来我们用位形坐标模型 (图 4(c)) 解释发光热猝灭现象^[33]。当处于 $^4\text{A}_2$ 能级的电子受光激励时, 会跃迁到 $^4\text{T}_2$ 能级, 部分电子从 $^4\text{T}_2$ 能级底部跃迁回到 $^4\text{A}_2$ 能级并发射近红外光; 另一部分电子在热激励下跃迁至 $^4\text{T}_2$ 与 $^4\text{A}_2$ 能级的交叉点, 通

过无辐射跃迁回到低振动能级 $^4\text{A}_2$ 。因此, 热猝灭活化能 (ΔE) 越大, 需要克服的势垒也越大, 则发生无辐射跃迁的几率越小, 从而导致热猝灭现象不容易发生, 这意味着材料具有更好的热稳定性。据报道, 荧光粉发光强度与温度的关系

可通过 Arrhenius 方程(公式 11)来描述,可以利用该方程估算热猝灭活化能 ΔE ^[34]:

$$I_T = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}, \quad (11)$$

$$\ln(I_0/I_T - 1) = -\frac{\Delta E}{k_B T}, \quad (12)$$

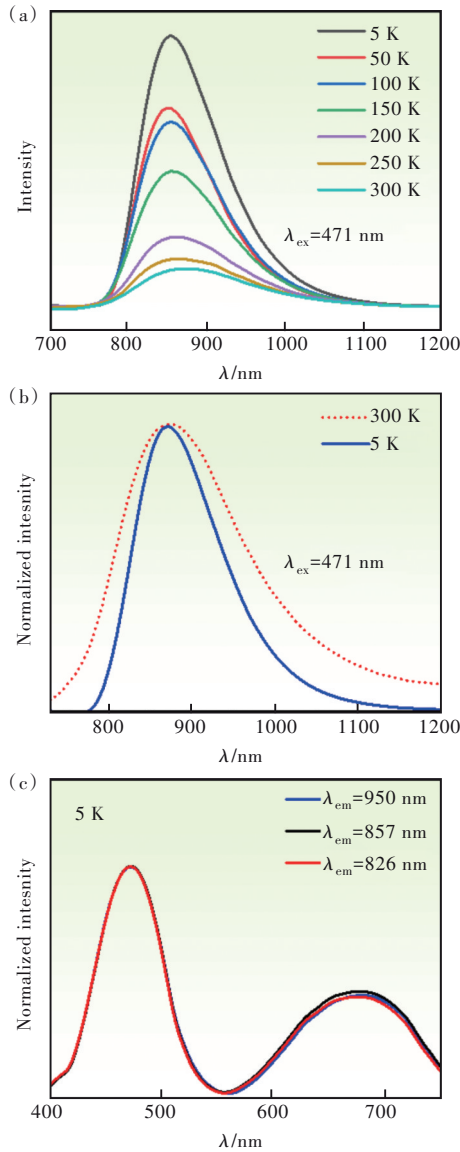


图 5 (a)KSP:0.03Cr³⁺荧光粉($\lambda_{\text{ex}} = 471 \text{ nm}$)在 5~300 K 随温度变化的发射光谱;(b)KSP:0.03Cr³⁺荧光粉在 5 K 和 300 K 时的归一化发射光谱比较;(c)在 5 K 时依赖于发射波长的激发光谱($\lambda_{\text{em}} = 826, 857, 950 \text{ nm}$)。

Fig.5 (a) Temperature-dependent emission spectra of KSP: 0.03Cr³⁺ phosphor($\lambda_{\text{ex}} = 471 \text{ nm}$) from 5 K to 300 K. (b) The comparison of PL spectra of KSP: 0.03Cr³⁺ phosphor recorded at 5 K and 300 K. (c) At 5 K emission wavelength-dependent.

其中 I_T 为温度为 T (K) 时的发射强度; I_0 为初始发射强度; k_B 为玻尔兹曼常数; A 为常数; ΔE 为热猝灭活化能,表示电子从⁴T₂能级最低点到达⁴T₂与⁴A₂能级交叉点需要克服的势垒。根据公式(12)拟合 KSP:0.03Cr³⁺样品的 $\ln(I_0/I_T - 1)$ 和 $1/kT$ 关系如图 4(d) 所示,斜率即代表 $-\Delta E$,由此计算得到该荧光粉的 $\Delta E = 0.34 \text{ eV}$ 。当 $x = 0.03$ 时, KSP:0.03Cr³⁺ 荧光粉的内部量子效率 (IQE) 为 28.42%。

为了探究 KSP:0.03Cr³⁺ 荧光粉宽带发射的来源,我们测试了 5~300 K 的低温发射光谱,如图 5(a) 所示。随着温度升高,由于电声子耦合作用增强,发射强度逐渐减弱,FWHM 值从 5 K 时的 110 nm 不断增到 300 K 时的 149 nm(图 5(b))。值得注意的是,发射光谱的谱型与温度变化无关,这表明在 KSP 中只存在一个 Cr³⁺ 发光中心。为了进一步验证这一结论,我们在 ~5 K 时测试了其依赖于发射波长的激发光谱,如图 5(c) 所示。在不同发射波长监测下, KSP:0.03Cr³⁺ 荧光粉的激发光谱几乎相同。上述结果表明 PL 和 PLE 光谱都独立于温度,荧光粉具有良好的光谱稳定性。这进一步证明了该宽带近红外发射源于 KSP:0.03Cr³⁺ 荧光粉中 Cr³⁺ 占据单一 Se³⁺ 格位^[35]。

3.4 NIR pc-LED 器件的应用

为了进一步探究所制备近红外荧光粉的应用潜力,我们将 KSP:0.03Cr³⁺ 荧光粉涂在商用蓝光 LED 芯片上制备出 NIR pc-LED 器件。图 6(b) 显示了该设备接通电源时使用近红外相机拍摄的照片,可以观察到非常强烈的近红外光信号,插图展示了未接通电源时器件的实物图。首先,按照如图 6(a) 所示顺序摆放近红外相机、手掌和器件。得益于所制备近红外荧光粉发射光波具有强大的穿透力,利用不同生物组织对近红外光的吸收差异性^[36],可以清晰地观察到手指和手掌血管的分布情况(图 6(c))。其次,我们用 700 nm 滤光片覆盖猕猴桃的下半部分,在可见光相机拍摄的图片(图 6(d))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 6(e))可以清晰地显示整个猕猴桃。最后,相比于自然光照射下可见光相机拍摄的梨(图 6(f)),在制备器件照射下近红外相机拍摄的照片中,可以直观地检测到梨子不新鲜的部位(图 6(g))。上述实验结果表明,我们所制备的近红外荧光粉 KSP:Cr³⁺

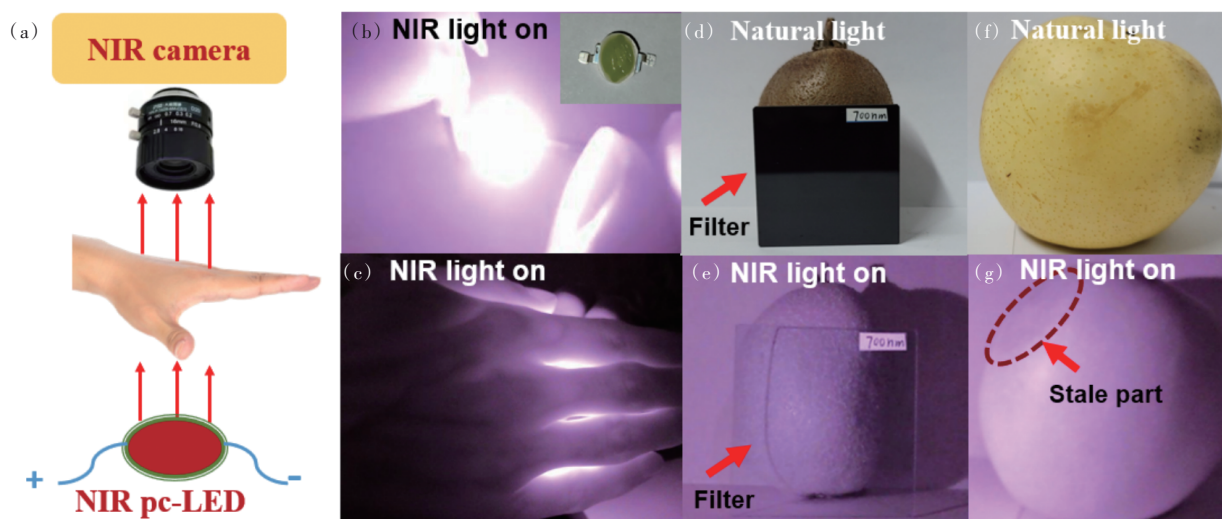


图 6 (a)生物穿透应用拍摄位置摆放示意图;(b)近红外相机拍摄工作状态下的 NIR pc-LED 器件照片,插图为该器件的实物图;(c)NIR pc-LED 器件照射下手掌的照片;使用可见光相机((d)~(f))和近红外照相机((e)~(g))分别拍摄自然光/近红外器件照射下的猕猴桃和梨的照片。

Fig.6 (a)The map of the shooting position placement for biological penetration application. (b)The pictures of NIR pc-LED device in the working state captured by a NIR camera, with the image of the NIR pc-LED device shown as an inset. (c)Photographs of the palm illuminated by the NIR pc-LED device. A visible light camera((d)~(f)) and a NIR camera((e)~(g)) were used to capture images of a kiwifruit and pear under natural light/near infrared device irradiation.

性能优良,在夜视、生物医学成像以及食品检测等领域具有良好的潜在应用价值。

4 结 论

本文以具有 $[\text{ScO}_6]$ 八面体结构的 KSP 化合物作为基质材料,采用高温固相法成功制备了一系列单格位占据近红外荧光粉 $\text{KSc}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7:x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.01\sim 0.09$),该荧光粉的晶体结构和荧光光谱分析结果显示, Cr^{3+} 被成功掺杂到基质晶格当中,在 471 nm 的蓝光激发下,该荧光粉具有 700~1 200 nm 的宽带近红外发射,发射主峰位于 857 nm,半高宽为 149 nm,最高发光量子产率为 28.42%。通过低温光谱分析和晶体场强度计算证实了这种

宽带近红外发射归因于 Cr^{3+} 占据弱晶体场 ($D_q/B = 1.98$) 中的单一八面体 Sc^{3+} 格位。变温光谱分析结果显示,在高温 373 K 时,其发光强度达到室温下发光强度的 60.2%,表明该荧光粉具有良好的热稳定性。最后,由该荧光粉与商用蓝光 LED 芯片制备的 NIR pc-LED 器件具有良好性能,证明该单格位占据的宽带近红外荧光粉 $\text{KSP}:0.03\text{Cr}^{3+}$ 在夜视、生物医学成像以及食品检测领域具有潜在应用价值。

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.20230218>.

参 考 文 献:

- [1] WEI Y, DANG P P, DAI Z G, *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 hyper-

- spectral 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] 李婉璐, 戴鹏鹏. 多铝酸盐宽带青色荧光粉发光特性 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1376-1385.
LI W L, DAI P P. Luminescence characteristics of polyaluminate broadband cyan phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1376-1385. (in Chinese)
- [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. Cr³⁺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 Cr³⁺ 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.
- [10] 康新威, 戴鹏鹏. 发光颜色可调 Cs₃Gd_{1-x-y}Lu_yGe₃O₉: xBi³⁺固溶体荧光粉的制备和发光性质研究 [J]. *光子学报*, 2022, 51(12): 1216002.
KANG X W, DAI P P. Preparation and luminescence properties of color-tunable emission Cs₃Gd_{1-x-y}Lu_yGe₃O₉: xBi³⁺ solid solution phosphor [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2022, 51(12): 1216002. (in Chinese)
- [11] ZHANG H S, ZHONG J Y, DU F, *et al.* Efficient and thermally stable broad-band near-infrared emission in a KAlP₂O₇: Cr³⁺ phosphor for nondestructive examination [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(9): 11663-11671.
- [12] WU Z X, HAN X X, ZHOU Y Y, *et al.* Efficient broadband near-infrared luminescence of Cr³⁺ doped fluoride K₂NaInF₆ and its NIR-LED application toward veins imaging [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 427: 131740.
- [13] RAJENDRAN V, FANG M H, DE GUZMAN G N, *et al.* Super broadband near-infrared phosphors with high radiant flux as future light sources for spectroscopy applications [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(11): 2679-2684.
- [14] SUN B, DAI P, ZHU H, *et al.* Site-selective occupation of Cr³⁺ ions toward ultra-broadband near-infrared emission stannate phosphors [J]. *Mater. Today Chem.*, 2022, 26: 101258.
- [15] WANG C P, WANG X M, ZHOU Y, *et al.* An ultra-broadband near-infrared Cr³⁺-activated gallogermanate Mg₃Ga₂GeO₈ phosphor as light sources for food analysis [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2019, 1(6): 1046-1053.
- [16] XU J H, LIANG Q J, LI Z J, *et al.* Rational synthesis of solid-state ultraviolet B emitting carbon dots *via* acetic acid-promoted fractions of sp³ bonding strategy [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(17): 2200011.
- [17] LIU S Q, CAI H, ZHANG S Y, *et al.* Site engineering strategy toward enhanced luminescence thermostability of a Cr³⁺-doped broadband NIR phosphor and its application [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(10): 3841-3849.
- [18] LIU S Q, WANG Z Z, CAI H, *et al.* Highly efficient near-infrared phosphor LaMgGa₁₁O₁₉: Cr³⁺ [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7(6): 1467-1473.
- [19] ZENG H T, ZHOU T L, WANG L, *et al.* Two-site occupation for exploring ultra-broadband near-infrared phosphor-double-perovskite La₂MgZrO₆: Cr³⁺ [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(14): 5245-5253.
- [20] YUAN C X, LI R Y, LIU Y F, *et al.* Efficient and broadband LiGaP₂O₇: Cr³⁺ phosphors for smart near-infrared light-emitting diodes [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2021, 15(11): 2100227.
- [21] YAO L Q, SHAO Q Y, HAN S Y, *et al.* Enhancing near-infrared photoluminescence intensity and spectral properties in Yb³⁺ codoped LiScP₂O₇: Cr³⁺ [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(6): 2430-2439.
- [22] ZHANG H S, ZHONG J Y, ZHANG X L, *et al.* Achieving an ultra-broadband infrared emission through efficient energy transfer in LiInP₂O₇: Cr³⁺, Yb³⁺ phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 894: 162386.
- [23] ZHONG J Y, LI C J, ZHAO W R. *et al.* Accessing high-power near-infrared spectroscopy using Cr³⁺-substituted metal phosphate phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(1): 337-344.
- [24] ZHANG X M, ZHANG H Z, CHEN C L, *et al.* On the luminescence properties and site occupation of Ce³⁺ in new AScP₂O₇ (A = Na, K) crystals [J]. *Mater. Lett.*, 2016, 168: 207-209.
- [25] 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.
- [26] LIN H, XU J, HUANG Q M, *et al.* Bandgap tailoring *via* Si doping in inverse-garnet Mg₃Y₂Ge₃O₁₂: Ce³⁺ persistent

- phosphor potentially applicable in AC-LED [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(39): 21835-21843.
- [27] LONG X F, WANG G F, HAN T P J. Growth and spectroscopic properties of Cr^{3+} -doped $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ [J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, 249(1-2): 191-194.
- [28] BLASSE G. Energy transfer between inequivalent Eu^{2+} ions [J]. *J. Solid State Chem.*, 1986, 62(2): 207-211.
- [29] BRIK Mikhail G, 马崇庚, SRIVASTAVA Alok M, 等. 用于固态照明的 Mn^{4+} 离子光谱学 [J]. *发光学报*, 2020, 41(9): 1011-1029.
- BRIK M G, MA C G, SRIVASTAVA A M, *et al.* Mn^{4+} ions for solid state lighting [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(9): 1011-1029. (in English)
- [30] 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.
- [31] ZHANG Y, LIANG Y J, MIAO S H, *et al.* Broadband near-infrared $\text{BaMSi}_3\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$ ($M = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Hf}$) phosphors for light-emitting diode applications [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2021, 8(24): 5186-5194.
- [32] PUST P, WEILER V, HECHT C, *et al.* Narrow-band red-emitting $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(9): 891-896.
- [33] BLASSE G, GRABMAIER B C. *Luminescent Materials* [M]. Berlin: Springer, 1994.
- [34] XIA Z G, WANG X M, WANG Y X, *et al.* Synthesis, structure, and thermally stable luminescence of Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_2\text{Ln}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$ and Lu) host compounds [J]. *Inorg. Chem.*, 2011, 50(20): 10134-10142.
- [35] 吴家宇, 张珍珍, 李松, 等. 孤立格位中的 Cr^{3+} 近红外发射波长的设计与调控: 以 $\text{AMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 为例 [J]. *发光学报*, 2023, 44(2): 246-258.
- WU J Y, ZHANG Z Z, LI S, *et al.* Design and regulation of near-infrared emission wavelength of Cr^{3+} in isolated lattice sites: a case study of $\text{AMP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(2): 246-258. (in Chinese)
- [36] ZHANG X Z, DAI P P, WEN D W. Ultra-broadband of up to 200 nm near-infrared phosphors based on one-site occupation strategy for multipurpose applications in light-emitting diodes [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(3): 4881-4888.



马子婷(1999-),女,新疆伊犁人,硕士研究生,2022年于新疆师范大学获得学士学位,主要从事稀土发光方面的研究。

E-mail: 2574882592@qq.com



沈丽娜(1981-),女,河北沧州人,博士,副教授,硕士生导师,2016年于中国科学院大学获得博士学位,主要从事光信息处理、稀土发光方面的研究。

E-mail: 94423609@qq.com



戴鹏鹏(1982-),男,重庆人,博士,教授,博士生导师,2012年于东北师范大学获得博士学位,主要从事无机光功能材料的结构设计及其在照明、显示、传感器中应用的基础研究。

E-mail: 394641236@qq.com