

文章编号: 1000-7032(2023)12-2149-09

Ce³⁺-Cr³⁺共掺杂 Ba₃Sc₄O₉荧光材料的发光性能

温海洋¹, 张晨杰¹, 周天亮^{1*}, 解荣军^{1,2*}

(1. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 红光-近红外光谱技术在医疗领域具有广泛的应用。但对于当下采用蓝光LED激发荧光材料实现红光-近红外光谱输出的器件结构而言, 则普遍存在蓝光过剩的问题。本文提出了通过构筑 Ce³⁺→Cr³⁺能量传递从而实现抑制器件蓝光输出的策略。以 Ba₃Sc₄O₉ 为研究对象, 采用 Ce³⁺/Cr³⁺共掺杂, 研究了其发光性能。结果表明, 共掺杂的 Ba₃Sc₄O₉:Ce³⁺/Cr³⁺同时具备了红光和近红外光发射能力, 发射主峰分别位于 585 nm 和 835 nm; Ce³⁺→Cr³⁺能量传递效率达 50.92%。所封装的近红外LED器件的蓝光强度下降了 78%, 而 Cr³⁺的发射强度增至 181%。

关键词: 近红外; Ce³⁺/Cr³⁺共掺杂; Ba₃Sc₄O₉; 能量传递

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230225

Luminescence Properties of Ce³⁺-Cr³⁺ Co-doped Ba₃Sc₄O₉ Phosphors

WEN Haiyang¹, ZHANG Chenjie¹, ZHOU Tianliang^{1*}, XIE Rongjun^{1,2*}

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

* Corresponding Authors, E-mail: bible2@163.com; rjxie@xmu.edu.cn

Abstract: The red-near-infrared spectrum is widely used in many fields such as medical treatments. However, there is an excess of blue luminescence caused by red-near-infrared device excited by 450 nm LEDs. In this work, we proposed to construct the Ce³⁺→Cr³⁺ energy transfer to suppress the blue emission from the lighting devices. The Ce³⁺/Cr³⁺ co-doped Ba₃Sc₄O₉ phosphors were prepared and their photoluminescence were investigated. The Ba₃Sc₄O₉:Ce³⁺/Cr³⁺ phosphors exhibit double emission bands centered at 585 nm and 835 nm, respectively. The blue emission remained in the prepared LED device is reduced by 78%, and the emission intensity of Cr³⁺ is increased up to 181% due to the energy transfer efficiency as high as 50.92% between Ce³⁺ and Cr³⁺.

Key words: near-infrared; Ce³⁺/Cr³⁺ co-doped; Ba₃Sc₄O₉; energy transfer

1 引 言

由于红光-近红外光可以轻易地穿透人体组织, 可对人体的特定组织或健康指标(血氧、血糖)进行无损检测^[1], 因而其在医学检测领域引起了广泛关注。同时, 红光-近红外光作用于人体时(光疗), 可促进组织生热, 促使毛细血管扩张, 改

善局部血液循环, 从而达到消炎消肿、缓解患者肌肉疼痛的效果^[2-3]。为促进光疗技术的推广, 光疗设备需朝着智能化、便携化方向发展, 这就要求光疗用光源(可发射红光-近红外光)须满足高效且体积小、适合集成化等需求^[4]。

传统的卤钨灯光源存在体积巨大、能量转换效率偏低的缺点^[5]; (多)近红外光芯片拼接的近

收稿日期: 2023-10-05; 修订日期: 2023-10-19

基金项目: 福建省自然科学基金(2021J01042); 国家自然科学基金(52172157)

Supported by Fujian Provincial Natural Science Foundation (2021J01042); National Natural Science Foundation of China (52172157)

红外光源驱动控制复杂,可靠性较差^[6];而荧光材料转换型近红外 LED(NIR pc-LEDs)具有尺寸紧凑、光谱覆盖范围广、电光转换效率高等优点^[7],是较为理想的、极具应用潜力的光疗用光源。NIR pc-LEDs 的近红外光发光特性取决于所使用的荧光材料^[8-9]。Cr³⁺掺杂近红外荧光材料的光谱特性与晶体场强度之间存在强关联,且合成成本较低,发射光谱可调,逐渐成为研究热点^[10-11]。NIR pc-LED 结构中常使用蓝光 LED 作为激发源,而近红外荧光材料很难将蓝光完全吸收,这会导致蓝光“过度”溢出,对人体健康(尤其是眼睛)存在一定潜在危害^[12-13]。虽然采用厚涂荧光材料的方法可降低器件中的蓝光比例,但这种封装方法将造成器件的电光效率降低和成本上升等问题^[14]。

研究表明,通过共/多掺杂手段对 Cr³⁺ 进行能量传递,可实现荧光材料的多波段发射并提升 Cr³⁺ 的发光强度。You 等^[15] 将在紫外区域有高吸收能力的 Eu²⁺ 作为敏化离子,在 BaMgAl₁₀O₁₇ 中实现了 451 nm 和 692 nm 的双峰发射;Cr³⁺ 的近红外发光(发射主峰位于 730 nm)获得了 3.6 倍的增强, Eu²⁺→Cr³⁺ 能量传递效率为 30.3%。Gao 等^[16] 将 Pr³⁺ 引入 La₃Ga₅GeO₁₄:Cr³⁺ 中后, Pr³⁺→Cr³⁺ 能量传递使 Cr³⁺ 发光强度提升至原来的 3 倍。Yan 等^[17] 在 Ca₂TbHf₂Al₃O₁₁:Ce³⁺ 中引入 Cr³⁺, 通过构筑 Ce³⁺→Tb³⁺、Ce³⁺→Cr³⁺、Tb³⁺→Cr³⁺ 的能量传递,实现了覆盖 700~1 000 nm 波段的近红外发光,在 100 °C 时仍能保持初始 36% 的近红外发射强度。Ma 等^[18] 将 Ce³⁺ 掺杂到 Y₂SrAl₄SiO₁₂:Cr³⁺ 中,由于 Ce³⁺→Cr³⁺ 的能量传递,Cr³⁺ 的发光强度增强至单掺杂 Cr³⁺ 时的 3 倍,最佳浓度时的能量传递效率约为 49.46%。然而,通过共掺杂方式来减弱器件中蓝光输出的策略,此前并未被重视。

在之前的工作中,我们已证实在蓝光激发下, Ba₃Sc₄O₉:Cr³⁺ (BSO:Cr³⁺) 的发射光谱主峰位于 835 nm、半高宽达 188 nm;而 Ba₃Sc₄O₉:Ce³⁺ (BSO:Ce³⁺) 在蓝光的激发下表现为橙红光发射^[19-20]。因此,本文通过 Ce³⁺/Cr³⁺ 共掺杂策略增强该材料在蓝光区域的吸收,从而降低器件蓝光输出的比例,并增强 Cr³⁺ 在近红外波段的发光强度,使其满足光疗领域对光谱波段的需求,提升其应用潜力。

2 实 验

2.1 样品制备

采用高温固相反应合成 BSO:*x*Ce³⁺/0.04Cr³⁺

和 BSO:0.004Ce³⁺/*y*Cr³⁺ 样品。按化学计量比称量 BaCO₃ (4N, 上海瑞玉光电材料)、Sc₂O₃ (4N, 中诺新材)、Cr₂O₃ (AR, 西陇科学)、CeO₂ (4N, 西格玛试剂)。以乙醇为介质,将上述原料在玛瑙研钵中研磨 25 min。所得混合物在室温下干燥后置于刚玉坩锅中,并于 90%N₂/10%H₂ (vol/vol) 气氛下在管式炉中以 1 475 °C 的温度烧结 4 h。待样品冷却至室温后,将其研磨成粉末进行表征。

2.2 样品表征

使用 Bruker AXS Advance 衍射仪进行 X 射线衍射 (XRD, Cu Kα, λ = 0.154 06 nm, 工作电压/电流 40 kV/40 mA, 扫描范围 10°~80°, 扫描步长 0.016 3°, 扫描速度 0.1 s/步) 测试, 获取样品的物相信息; 通过扫描电子显微镜 (Hitachi, SU-70) 观察样品的形貌, 并利用能谱仪 (EDS) 分析其元素分布; 采用配备可见光 (R928P) 和近红外 (R5509) 两种 PMT 探测器的荧光分光光度计 (Edinburgh Instruments, FLS 980) 收集样品的激发、发射光谱和荧光寿命数据, 其中激发、发射光谱以连续 450 W 氙灯为激发光源, 荧光寿命以外接 445 nm 激光器为激发光源; 漫反射光谱以 BaSO₄ 作为基准, 利用紫外-可见分光光度计 (Shimadzu, UV-3600 PLUS) 进行测量; 使用自制仪器记录样品的热猝灭性能以及 NIR pc-LED 器件的光谱, 该仪器由样品冷却/加热平台、温度控制器、455 nm LED 和光谱仪 (Ocean Optics, USB 2000+) 组成。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

BSO 属于 R3 (No. 146) 空间群, 菱面体结构, 其结构由 [BaO_{*x*}] (*x* = 6, 9, 12) 多面体和四种不同类型的 [ScO₆] 八面体组成^[21-23], 相应的晶体结构见图 1(e)。Sc1 和 Sc3 格位以边共享形成二维层, 在该层的垂直方向上, Sc2 和 Sc4 格位层通过面共享的方式分别与 Sc3 和 Sc1 堆叠连接。而 Sc2 和 Sc4 则通过点共享连接。BSO:*x*Ce³⁺/0.04Cr³⁺ 的 XRD 图谱如图 1(a)、(c) 所示, 所有衍射峰均与标准 JCPDS 卡片 (No. 31-0161) 相匹配, 并未检测到衍射杂峰, 表明所合成的 BSO:*x*Ce³⁺/*y*Cr³⁺ 为纯相样品。

如图 1(b) 所示, 通过计算发现, 随着 Ce³⁺ 掺杂浓度的提升, BSO:*x*Ce³⁺/0.04Cr³⁺ 的晶格参数表现出先增加后降低的趋势。这是因为在低掺杂量情况下, Ce³⁺ 会取代 [ScO₆] 格位 (也会取代 Ba²⁺), 由于

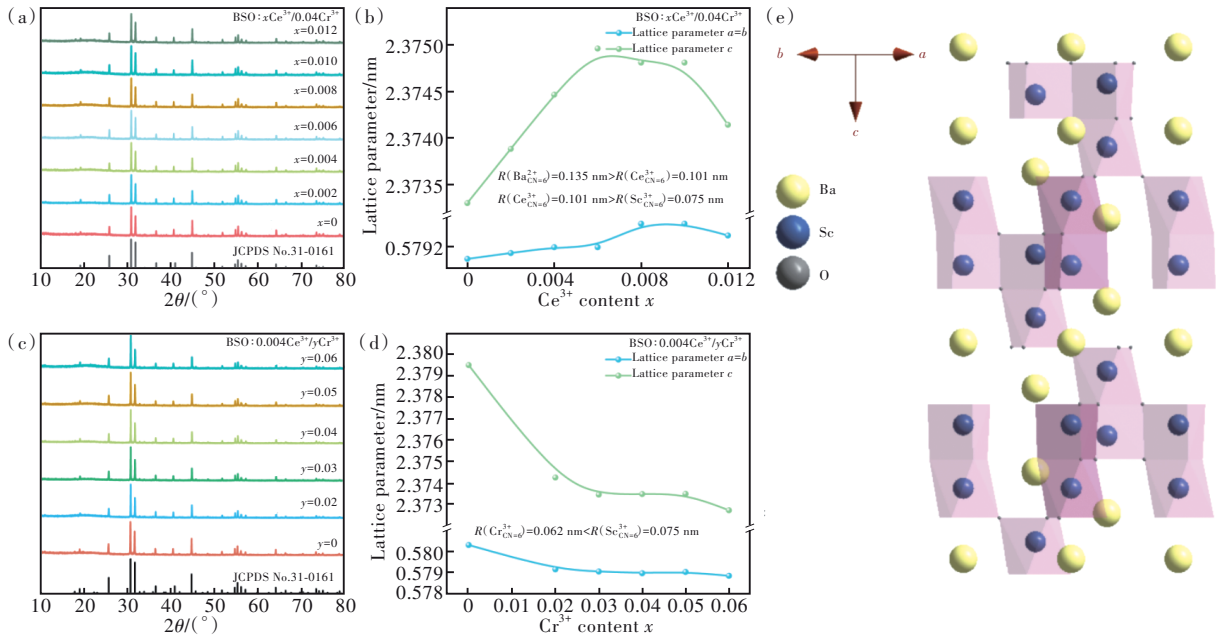


图 1 (a) $\text{BSO}:x\text{Ce}^{3+}/0.04\text{Cr}^{3+}$ 的 XRD; (b) 晶格参数随 Ce^{3+} 含量的变化; (c) $\text{BSO}:0.004\text{Ce}^{3+}/y\text{Cr}^{3+}$ 的 XRD; (d) 晶格参数随 Cr^{3+} 含量的变化; (e) BSO 的晶体结构。

Fig.1 XRD pattern of $\text{BSO}:x\text{Ce}^{3+}/0.04\text{Cr}^{3+}$ (a) and $\text{BSO}:0.004\text{Ce}^{3+}/y\text{Cr}^{3+}$ (c). Lattice parameters as functions of Ce^{3+} contents (b) and Cr^{3+} contents (d). (e) Crystal structure of BSO.

Ce^{3+} 半径 ($R_{\text{CN}=6} = 0.101 \text{ nm}$) 远大于 Sc^{3+} 半径 ($R_{\text{CN}=6} = 0.075 \text{ nm}$), 发生两种不同类型的取代竞争后, 最终导致晶格发生膨胀; 而当 Ce^{3+} 掺杂量增大后 ($x > 0.008$), Ce^{3+} 取代半径更大的 Ba^{2+} ($R_{\text{CN}=6} = 0.135 \text{ nm}$) 概率增加, 同时这种非等价取代 ($2\text{Ce}^{3+} \rightarrow 2\text{Ce}_{\text{Ba}} + V_{\text{Ba}}''$) 的过程会导致阳离子空位 V_{Ba}'' 的产生, 增大了晶格收缩的程度^[20, 24], 最终导致晶格整体发生收缩。图 1(d) 中的晶格参数变化趋势则

证实了小半径 Cr^{3+} 取代大半径 Sc^{3+} 的掺杂行为。通过对 $\text{BSO}:0.004\text{Ce}^{3+}/0.04\text{Cr}^{3+}$ 进行扫描电镜分析 (SEM) 及能谱分析 (EDS) (图 2), 所得荧光材料颗粒粒径属于微米级, 边缘清晰呈不规则形状, Ba、Sc、O、Cr、Ce 等元素分布均匀, 证实 Cr^{3+} 和 Ce^{3+} 成功掺杂进 BSO 中。但由于 Ce^{3+} 的掺杂量过小, 在 EDS 中的信号强度较为微弱, 元素信号发生漂移, 呈繁星状分布。

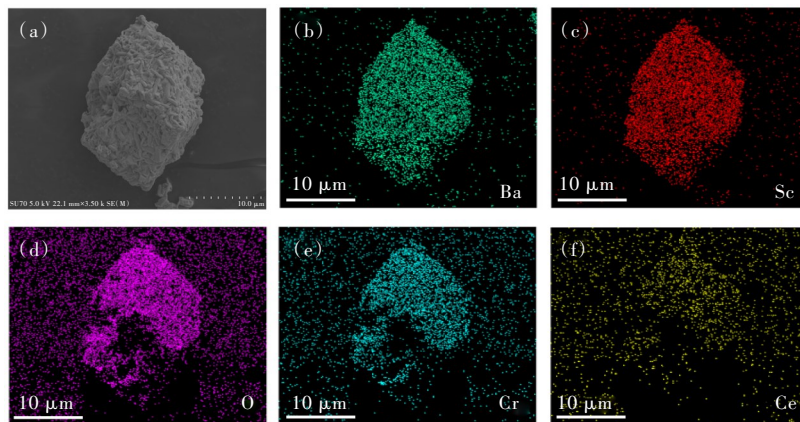


图 2 (a) $\text{BSO}:0.004\text{Ce}^{3+}/0.04\text{Cr}^{3+}$ 的 SEM 图像; (b)~(f) Ba、Sc、O、Cr、Ce 元素分布。

Fig.2 (a) SEM image of the selected phosphor particle. (b)~(f) Corresponding EDS mappings of Ba, Sc, O, Cr and Ce, respectively.

3.2 光学性能表征

图 3(a) 给出了单掺杂样品与共掺杂样品的激

发、发射光谱。结果显示, 单掺杂样品均可被蓝光激发, $\text{BSO}:\text{Ce}^{3+}$ 与 $\text{BSO}:\text{Cr}^{3+}$ 分别展现出峰值为 585

nm、半峰宽为 163 nm 及峰值为 835 nm、半峰宽为 190 nm 的宽谱发射,有效覆盖红光及近红外波段。BSO:Ce³⁺的发射峰符合 Ce³⁺取代 Se³⁺而非 Ba²⁺后所表现出的发光特性^[19-21],且正好与 BSO:Cr³⁺的激发光谱(红光)产生了大面积的交叠,满足发生 Ce³⁺→Cr³⁺能量传递的必要条件。通过对 BSO:Ce³⁺/Cr³⁺在 380~580 nm 内的激发光谱进行高分峰,所得结果与两单掺杂样品的激发光谱相吻合,这表明在 BSO:

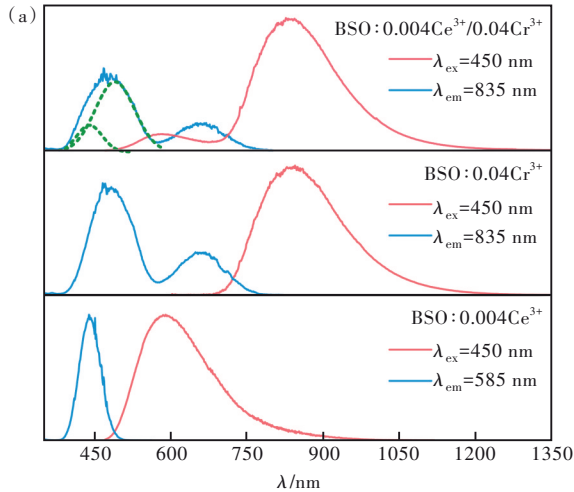
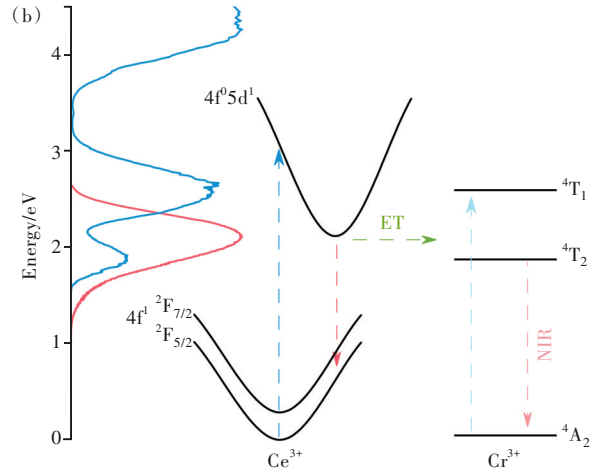


图 3 (a)BSO:0.004Ce³⁺/0.04Cr³⁺与单掺样品的激发、发射光谱;(b)Ce³⁺→Cr³⁺能量传递示意图。

Fig.3 (a)PL/PLE spectra of BSO:0.004Ce³⁺/0.04Cr³⁺, BSO:0.04Cr³⁺, BSO:0.004Ce³⁺. (b)Energy transfer scheme of Ce³⁺→Cr³⁺.

为了探究能量传递过程对于 BSO 发光性能的影响,我们分别测量了不同 Ce³⁺、Cr³⁺掺杂浓度下样品的发射光谱和漫反射光谱,结果如图 4 所示。由图 4(a)、(b)可知,对于 BSO:*x*Ce³⁺/*y*Cr³⁺样品,随着 Ce³⁺、Cr³⁺掺杂量的增加,样品发光强度呈现出先上升后下降的趋势,分别于 *x* = 0.004、*y* = 0.04 时达到极大值后发生浓度猝灭,二者不同时达到极值可能是能量传递效率不同导致的。受益于 Ce³⁺→Cr³⁺的能量传递,BSO:*x*Ce³⁺/0.04Cr³⁺在近红外区域发光强度不断增强,最大发光强度可达单掺杂 Cr³⁺时的 181%,但也同时导致 585 nm 处 Ce³⁺的发光强度急剧下降。从图 4(c)所示的 BSO:*x*Ce³⁺/*y*Cr³⁺的漫反射光谱可以很直观地看出,单掺 Cr³⁺的样品在 265, 480, 660 nm 处存在明显的吸收峰,分别对应 Cr³⁺的 ⁴A₂(⁴F)→⁴T₁(⁴P)、⁴A₂(⁴F)→⁴T₁(⁴F)和 ⁴A₂(⁴F)→⁴T₂(⁴F)三种允许跃迁^[25],但对增强小于 480 nm 范围内的光吸收并不理想;而单掺杂 Ce³⁺的样品在 320~510 nm 处存在宽吸收带,该吸收带归属于 Ce³⁺在不同掺杂位点的 4f→5d 跃迁^[20]。BSO:Ce³⁺/Cr³⁺的吸收峰为上述两类单掺样品的叠加,因而

Ce³⁺/Cr³⁺内存在 Ce³⁺→Cr³⁺能量传递,而这种能量传递在一定程度上也拓宽了 Cr³⁺在蓝光区的吸收。Ce³⁺→Cr³⁺能量传递过程可通过图 3(b)的能级跃迁示意图来解释。当被蓝光激发时,Ce³⁺最外层 4f 电子从基态 ²F_{7/2}和 ²F_{5/2}跃迁至 4f⁰5d¹的激发态,再从激发态跃迁回基态的过程中将能量传递给 Cr³⁺,促使 Cr³⁺最外层电子跃迁至激发态 ⁴T₁和 ⁴T₂,而后跃迁回基态 ⁴A₂,并表现为近红外发射。



比 BSO:Cr³⁺在 320~500 nm 范围有更强的吸收。此外,根据图 4(d)BSO:*x*Ce³⁺/0.04Cr³⁺的漫反射光谱可知,除了存在 Cr³⁺的三个吸收峰外,随着 Ce³⁺掺杂量的增加,240~650 nm 范围内吸收峰变强,且 480 nm 处的吸收峰发生了蓝移,这同样是 Ce³⁺宽吸收带的影响所致。

利用 Paulose 等^[26]提出的能量传递效率公式定量分析 Ce³⁺掺杂量对能量传递过程的影响,其公式如下:

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{Ce}}{\tau_{Ce,0}}, \quad (1)$$

其中 η_{ET} 代表能量传递效率, τ_{Ce} 和 $\tau_{Ce,0}$ 分别表示不同 Cr³⁺掺杂量下 Ce³⁺的荧光寿命以及 BSO:0.004Ce³⁺的荧光寿命。445 nm 激发下 Ce³⁺在 585 nm 处的荧光寿命如图 5(a)所示。随着 Ce³⁺→Cr³⁺能量传递效率的变化,Ce³⁺荧光寿命表现出先减小后增大的趋势。目前,对于 BSO:Ce³⁺在 585 nm 处的荧光寿命归属尚有争议,Ma 等选择了二阶指数拟合^[21],而 Wang 等使用了四阶指数拟合^[21]。本文在对实验数据分析后选择公式^[27-28]进行二阶指数拟合:

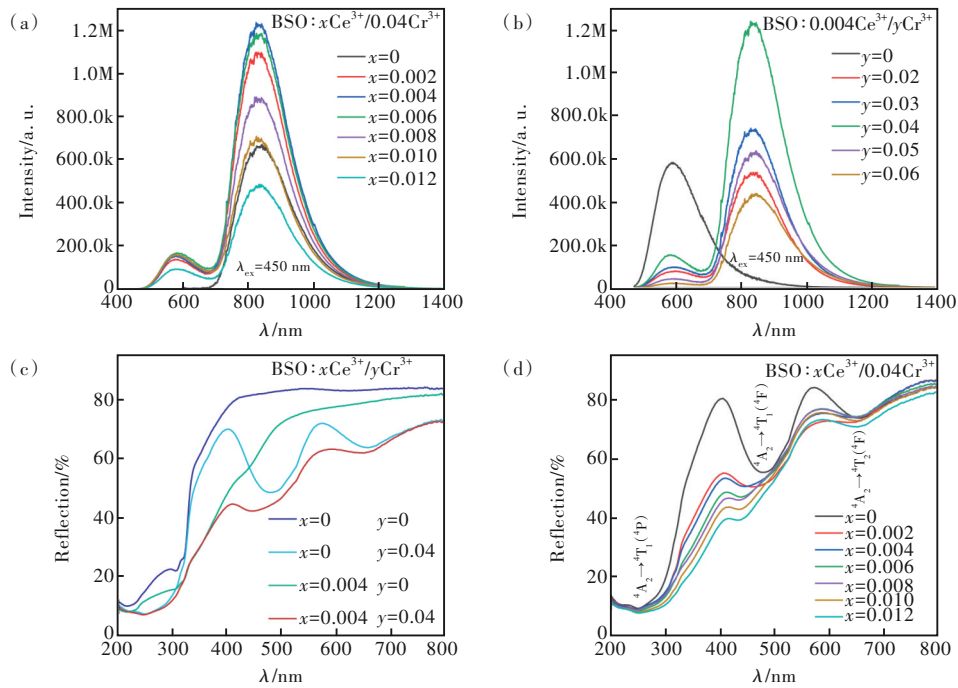


图 4 (a)450 nm 激发下 $\text{BSO}:x\text{Ce}^{3+}/0.04\text{Cr}^{3+}$ 的发射光谱;(b)450 nm 激发下 $\text{BSO}:0.004\text{Ce}^{3+}/y\text{Cr}^{3+}$ 的发射光谱;(c) $\text{BSO}:x\text{Ce}^{3+}/y\text{Cr}^{3+}$ 的漫反射光谱对比;(d) $\text{BSO}:x\text{Ce}^{3+}/0.04\text{Cr}^{3+}$ 的漫反射光谱。

Fig.4 PL spectra of $\text{BSO}:x\text{Ce}^{3+}/0.04\text{Cr}^{3+}$ (a) and $\text{BSO}:0.004\text{Ce}^{3+}/y\text{Cr}^{3+}$ (b) under 450 nm excitation. Comparison of diffuse reflectance spectra of $\text{BSO}:x\text{Ce}^{3+}/y\text{Cr}^{3+}$ (c) and $\text{BSO}:x\text{Ce}^{3+}/0.04\text{Cr}^{3+}$ (d).

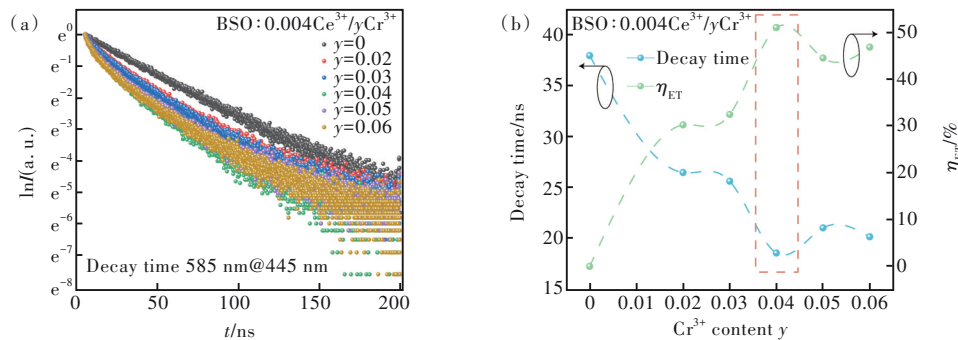


图 5 (a)445 nm 激发下 585 nm 处 $\text{BSO}:0.004\text{Ce}^{3+}/y\text{Cr}^{3+}$ 的荧光寿命;(b) $\text{BSO}:0.004\text{Ce}^{3+}/y\text{Cr}^{3+}$ 的荧光寿命和能量传递效率曲线。

Fig.5 (a) Lifetime of $\text{BSO}:0.004\text{Ce}^{3+}/y\text{Cr}^{3+}$ peaking around 585 nm under 445 nm excitation. (b) The variations in lifetime and energy transfer efficiency of $\text{BSO}:0.004\text{Ce}^{3+}/y\text{Cr}^{3+}$ with different Cr^{3+} contents.

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (2)$$

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (3)$$

其中 $I(t)$ 表示在时间 t 时的荧光发射强度, I_0 为初始发射强度, A_1 和 A_2 为指数常数, 定义 τ_1 和 τ_2 为指数分量的衰减时间, τ_{ave} 为平均寿命, 拟合结果见表 1。

当 Cr^{3+} 掺杂浓度达到 0.04 时, Ce^{3+} 的荧光寿命达到最小值, 能量传递效率达到最大值 50.92% (图 5(b)), 证明此时存在较强的 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 能量传

表 1 不同 Cr^{3+} 掺杂浓度样品的荧光寿命

Tab. 1 Lifetime of samples with varying Cr^{3+} contents

| Cr^{3+} 掺杂量 y | τ_1/ns | τ_2/ns | A_1 | A_2 | $\tau_{\text{ave}}/\text{ns}$ | $\eta_{\text{ET}}/\%$ |
|--------------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|-------------------------------|-----------------------|
| 0 | 28.77 | 44.80 | 0.62 | 0.52 | 37.89 | 0 |
| 0.02 | 7.06 | 29.47 | 0.55 | 0.85 | 26.46 | 30.16 |
| 0.03 | 7.42 | 29.59 | 0.68 | 0.78 | 25.61 | 32.40 |
| 0.04 | 5.16 | 23.56 | 1.18 | 0.70 | 18.59 | 50.92 |
| 0.05 | 5.14 | 26.68 | 1.19 | 0.68 | 21.05 | 44.43 |
| 0.06 | 4.66 | 25.90 | 1.33 | 0.65 | 20.18 | 46.75 |

递,即 BSO:0.004Ce³⁺/0.04Cr³⁺样品具有最高的能量传递效率,Cr³⁺在近红外波段发光强度提高到未掺杂 Ce³⁺前的 181%。另外,BSO:0.04Cr³⁺及 BSO:0.004Ce³⁺/0.04Cr³⁺荧光粉对应量子效率分别为 5.9% 及 6.2%。表 2 给出了几种 Ce³⁺/Cr³⁺共掺杂荧光粉的最佳样品性能以供对比,显然,本工作中 Ce³⁺→Cr³⁺能量传递的效率较高。

表 2 各类 Ce³⁺/Cr³⁺共掺杂荧光粉

Tab. 2 Different kinds of phosphors with Ce³⁺/Cr³⁺ co-doped

| 荧光粉 | 发射峰位/nm | $\eta_{\text{Et}}/\%$ | 参考文献 |
|---|-----------|-----------------------|------|
| BSO:Ce ³⁺ /Cr ³⁺ | 585 @ 835 | 50.92 | 本工作 |
| Ca ₂ LuHf ₂ Al ₃ O ₁₂ :Ce ³⁺ /Cr ³⁺ | 485 @ 775 | 29.35 | [29] |
| Ca ₃ Sc ₂ Si ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺ /Cr ³⁺ | 510 @ 770 | 40.47 | [30] |
| Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺ /Cr ³⁺ | 530 @ 707 | 56.88 | [31] |
| Gd ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂ :Ce ³⁺ /Cr ³⁺ | 530 @ 731 | 74.6 | [32] |
| (Gd,Y) ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺ /Cr ³⁺ | 556 @ 698 | ~75 | [33] |

3.3 热稳定性表征

热稳定性是荧光材料应用时必须考虑的重要性能指标。BSO:0.004Ce³⁺/0.04Cr³⁺的热稳定性测试结果见图 6。随着温度的逐渐上升,非辐

射跃迁概率的增加导致材料的发光强度逐渐下降,产生热猝灭现象(图 6(a))。但 Cr³⁺的发射峰强度降低的速率远慢于 Ce³⁺。这说明在 BSO 中,Cr³⁺的热稳定性能优于 Ce³⁺。同时温度上升增强了材料的电子-声子耦合作用^[31,34],导致发射光谱半高宽的增加,从室温至 200 °C,半峰宽增加了 9.8 nm。

BSO:0.004Ce³⁺/0.04Cr³⁺在 423 K 时,Cr³⁺的发射强度为室温下的 35.5%(图 6(c))。通过对比 BSO:0.04Cr³⁺的热猝灭曲线可知,Ce³⁺的引入虽然提升了 Cr³⁺的发光强度,但也降低了材料的热稳定性。根据 Arrhenius 方程^[35]可计算出材料的非辐射跃迁活化能 E_a :

$$\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right) = \ln A - \frac{E_a}{kT}, \quad (4)$$

其中 I_0 和 I 分别是初始发射强度和给定温度下的强度, k 是玻尔兹曼常数, A 为常数。如图 6(d) 所示,BSO:0.004Ce³⁺/0.04Cr³⁺的非辐射跃迁活化能为 0.300 eV,BSO:0.04Cr³⁺的非辐射跃迁活化能为 0.314 eV。显然,Ce³⁺的掺杂降低了材料结构的刚性,增加了缺陷数量与体系的无序性,致使非辐射跃迁更易发生。

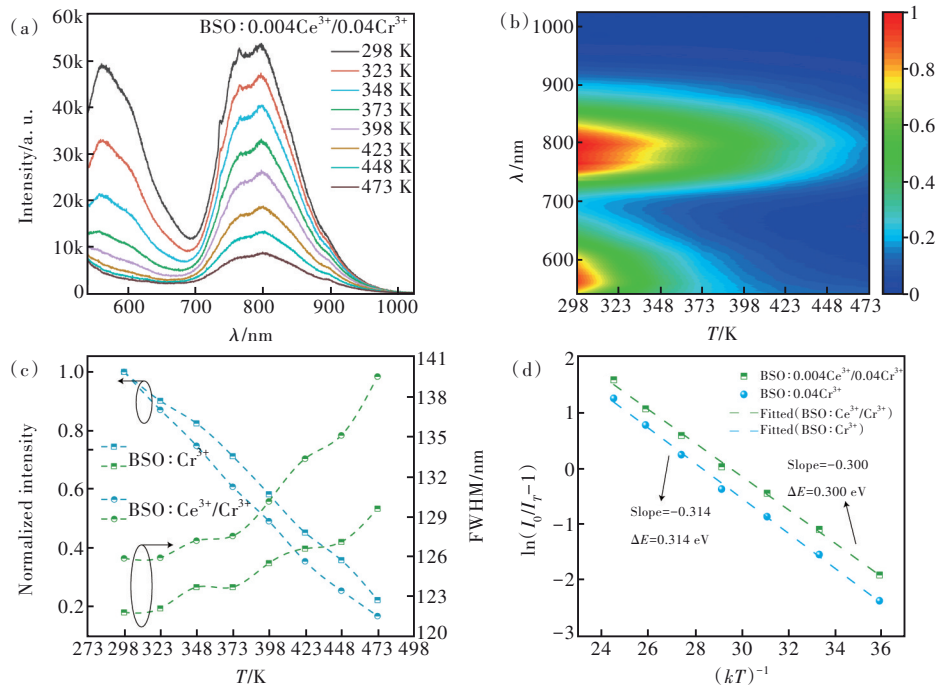


图 6 455 nm 激发下 BSO:0.004Ce³⁺/0.04Cr³⁺的变温光谱(a)和发射强度(b);(c)BSO:0.004Ce³⁺/0.04Cr³⁺与 BSO:0.04Cr³⁺的热稳定性对比;(d)非辐射跃迁活化能 E_a 的拟合。

Fig.6 Temperature-dependent PL (a) and temperature-dependent integrated PL intensity (b) of BSO:0.004Ce³⁺/0.04Cr³⁺ under 455 nm excitation. (c) Thermal stability of BSO:0.004Ce³⁺/0.04Cr³⁺ and BSO:0.04Cr³⁺. (d) The fitting of non-radiative transition activation energy E_a .

3.4 NIR pc-LED 器件

为了探究 $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺杂对于蓝光吸收(降低蓝光输出)的影响,我们分别将等质量的单掺杂样品与共掺杂样品与蓝光 LED 芯片结合(LED 芯片产自三安光电,额定电压及功率为:5.3 V、0.53 W),封装成 NIR pc-LED(荧光粉与封装 A、B 胶比例为 1:3:1),并纪录了两种器件的光谱(图 7)。显然, $\text{BSO}:\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{BSO}:\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 均能被蓝光 LED 有效激发,在相同蓝光输入功率的情况下, $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺杂器件在极大程度上缓解了蓝光过剩的问题,蓝光的剩余输出减弱至单掺杂器件的 22%;而近红外发光输出强度提升至原来的 188%;同时

在 540~650 nm 区域检测到红光发射。单掺杂 $\text{BSO}:\text{Cr}^{3+}$ 与共掺杂 $\text{BSO}:\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ NIR pc-LED 器件输出功率分别为 1.6 mW、1.0 mW,电光转换效率为 0.3%、0.19%。利用近红外相机拍摄水果在共掺杂及单掺杂器件照射下的夜视图片,可以发现,共掺杂 $\text{BSO}:\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 器件拍摄出的水果夜视图片相较于单掺杂器件的夜视图片更加清晰,水果的形状更加饱满,这与两种器件光谱发射强度对比的结果相一致。可以预见,凭借这种低蓝光输出、红光-近红外双发射的发光性能, $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ 荧光材料在光疗领域将具有一定的应用潜力。

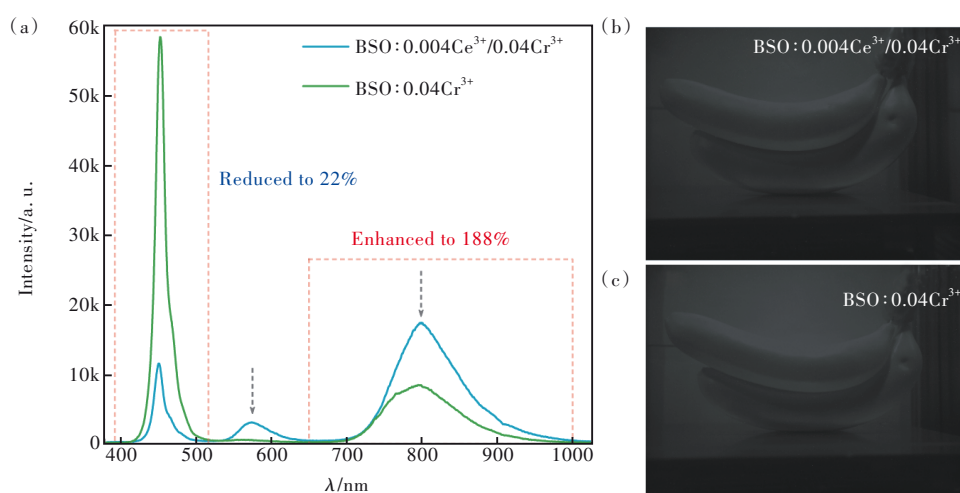


图 7 (a)单掺杂 Cr^{3+} 样品和 $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺杂样品封装 NIR pc-LED 器件光谱对比; $\text{BSO}:\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ (b) 与 $\text{BSO}:\text{Cr}^{3+}$ (c) 器件夜视照片。

Fig.7 (a) PL spectra of $\text{BSO}:\text{0.04Cr}^{3+}$ and $\text{BSO}:\text{0.004Ce}^{3+}/\text{0.04Cr}^{3+}$ pc-LED combined with a ~450 nm LED chip. Night vision (fruits) with $\text{BSO}:\text{0.004Ce}^{3+}/\text{0.04Cr}^{3+}$ (b) and $\text{BSO}:\text{0.04Cr}^{3+}$ (c).

4 结 论

本文采用高温固相法成功制备出 $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺杂的 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ 红光-近红外发射荧光材料。在能量传递效率为 50.92% 的条件下, $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺杂不仅仅将 Cr^{3+} 在近红外波段发光强度提升到 181%,同时能显著地抑制蓝光的输出,所封装器件的蓝光强度降低至原来的 22%。本文所提出的通过构筑能量传递路径、降低(基于芯片激发荧光

材料的发光器件)蓝光辐射强度的方法,或将有助于本领域的研究人员从另外一种角度重新认识能量传递的作用,从而设计出更多应用于光疗、检测领域的低蓝光辐射且可发射红光-近红外的荧光材料。

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.20230225>.

参 考 文 献:

- [1] DE GUZMAN G N A, HU S F, LIU R S. Enticing applications of near-infrared phosphors: review and future perspectives [J]. *J. Chin. Chem. Soc.*, 2021, 68(2): 206-215.
- [2] TSAI S R, HAMBLIN M R. Biological effects and medical applications of infrared radiation [J]. *J. Photoch. Photobiol. B: Biol.*, 2017, 170: 197-207.

- [3] 刘洋洋, 姚柳叶, 曹雪虹, 等. 基于不同频率的低能量近红外光疗评估 [J]. 生物医学工程研究, 2020, 39(3): 237-242.
LIU Y Y, YAO L Y, CAO X H, *et al.* Evaluation of low-energy near-infrared phototherapy based on different frequencies [J]. *J. Biomed. Eng. Res.*, 2020, 39(3): 237-242. (in Chinese)
- [4] VAN BUNNINGEN A J, SONTAKKE A D, WAKUI S, *et al.* Temperature quenching of Cr³⁺ in ASc(Si_{1-x}Ge_x)₂O₆ (A=Li/Na) solid solutions [J]. *Opt. Mater.*, 2022, 128: 112433.
- [5] AZIZ N A M, ARSAD N, MENON P S, *et al.* An assessment study of absorption effect: LED vs tungsten halogen lamp for noninvasive glucose detection [J]. *J. Innov. Opt. Health Sci.*, 2015, 8(2): 1550013.
- [6] 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 Y, 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)
- [7] HUANG D C, HE X G, ZHANG J R, *et al.* Efficient and thermally stable broadband near-infrared emission from near zero thermal expansion AlP₃O₉:Cr³⁺ phosphors [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9(8): 1692-1700.
- [8] RAJENDRAN V, CHANG H, LIU R S. (INVITED) Recent progress on broadband near-infrared phosphors-converted light emitting diodes for future miniature spectrometers [J]. *Opt. Mater.*: X, 2019, 1: 100011.
- [9] DE GUZMAN G N A, FANG M H, LIANG C H, *et al.* [INVITED] Near-infrared phosphors and their full potential: a review on practical applications and future perspectives [J]. *J. Lumin.*, 2020, 219: 116944.
- [10] 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.
- [11] HUYEN N T, TU N, TUNG D T, *et al.* Photoluminescent properties of red-emitting phosphor BaMgAl₁₀O₁₇:Cr³⁺ for plant growth LEDs [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 108: 110207.
- [12] BULLOUGH J D, BIERMAN A, REA M S. Evaluating the blue-light hazard from solid state lighting [J]. *Int. J. Occup. Saf. Ergon.*, 2019, 25(2): 311-320.
- [13] YE L, PENG X L, YANG J, *et al.* Phosphor-converted laser-based illuminant with high color rendering index and low blue light hazard [J]. *IEEE Photonics J.*, 2022, 14(4): 1-7.
- [14] NAIR G B, SWART H C, DHOBLE S J. A review on the advancements in phosphor-converted light emitting diodes (pc-LEDs): phosphor synthesis, device fabrication and characterization [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2020, 109: 100622.
- [15] YOU L, ZHOU T L, MAO M Q, *et al.* Energy transfer and tuning of photoluminescence in the BaMgAl₁₀O₁₇:Cr³⁺ Eu²⁺ phosphor [C]. *Proceedings of the 19th International Conference on Optical Communications and Networks*, Qufu, 2021: 289-291.
- [16] GAO T Y, ZHUANG W D, LIU R H, *et al.* Site occupancy and enhanced luminescence of broadband NIR gallogermanate phosphors by energy transfer [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(1): 202-213.
- [17] 颜雨, 尚蒙蒙. Ca₂TbHf₂Al₃O₁₂:Ce³⁺, Cr³⁺石榴石荧光材料的宽带近红外发射与能量传递 [J]. 发光学报, 2023, 44(8): 1369-1379.
YAN Y, SHANG M M. Broadband near infrared emission and energy transfer of Ca₂TbHf₂Al₃O₁₂:Ce³⁺, Cr³⁺ garnet phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(8): 1369-1379. (in Chinese)
- [18] ZHOU Y P, LI X J, WANG Y, *et al.* A high efficiency trivalent chromium-doped near-infrared-emitting phosphor and its NIR spectroscopy application [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, 9(8): 3145-3156.
- [19] HASEGAWA T, KIM S W, ISHIGAKI T, *et al.* Novel reddish yellow-emitting Ce³⁺-doped Ba₃Sc₄O₉ phosphors for blue-light-based white LEDs [J]. *Chem. Lett.*, 2014, 43(6): 828-830.
- [20] WANG Y C, DING J Y, ZHAO Z Y, *et al.* A cerium doped scandate broad orange-red emission phosphor and its energy transfer-dependent concentration and thermal quenching character [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(23): 14542-14553.
- [21] MA S W, ZHANG J P, CHEN J X, *et al.* Synthesis, crystal structure and photoluminescence properties of novel Ba₃Lu₄O₉:Ce³⁺ orange-red phosphors for white light emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 819: 153047.
- [22] LI Y Y, XIONG P X, LIU G C, *et al.* Visible and near-infrared emission in Ba₃Sc₄O₉:Bi phosphor: an investigation on bismuth valence modification [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(17): 13510-13516.
- [23] DANG P P, LIANG S S, LI G G, *et al.* Broad color tuning of Bi³⁺/Eu³⁺-doped (Ba, Sr)₃Sc₄O₉ solid solution compounds

- via crystal field modulation and energy transfer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(37): 9990-9999.
- [24] HASEGAWA T, KIM S W, UEDA T, *et al.* Unusual, broad red emission of novel Ce^{3+} -activated $\text{Sr}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ phosphors under visible-light excitation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(36): 9472-9478.
- [25] 邬金阔, 黄得财, 梁思思, 等. Cr^{3+} 、 Yb^{3+} 共掺杂 $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ 近红外荧光粉的发光与器件性能 [J]. *发光学报*, 2021, 42(6): 793-803.
- WU J M, HUANG D C, LIANG S S, *et al.* Photoluminescence properties and device performance of Cr^{3+} , Yb^{3+} co-doped $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ near infrared phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(6): 793-803. (in Chinese)
- [26] PAULOSE P I, JOSE G, THOMAS V, *et al.* Sensitized fluorescence of $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ system in phosphate glass [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, 64(5): 841-846.
- [27] 杨伟斌, 熊飞兵, 杨寅, 等. 低热猝灭新型 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$ 橙红色荧光粉 [J]. *发光学报*, 2022, 43(6): 879-890.
- YANG W B, XIONG F B, YANG Y, *et al.* Novel orange-red-emitting $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$ phosphors with low thermal quenching [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 879-890. (in Chinese)
- [28] INOKUTI M, HIRAYAMA F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, 43(6): 1978-1989.
- [29] WU J P, ZHUANG W D, LIU R H, *et al.* Broadband near-infrared luminescence and energy transfer of Cr^{3+} , Ce^{3+} co-doped $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ phosphors [J]. *J. Rare Earths*, 2021, 39(3): 269-276.
- [30] ZHOU Y P, LI X J, SETO T, *et al.* A high efficiency trivalent chromium-doped near-infrared-emitting phosphor and its NIR spectroscopy application [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, 9(8): 3145-3156.
- [31] MA R, MA C Y, ZHANG J T, *et al.* Energy transfer properties and enhanced color rendering index of chromaticity tunable green-yellow-red-emitting $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Opt. Mater. Express*, 2017, 7(2): 454-467.
- [32] DONG L P, ZHANG L, JIA Y C, *et al.* Realizing broadband spectral conversion in novel Ce^{3+} , Cr^{3+} , Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Yb}$, Nd , Er) tridoped near-infrared phosphors via multiple energy transfers [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(3): 3127-3135.
- [33] MA C C, WANG M Y, XUE B W, *et al.* Structural features and photoluminescence behaviors of color-temperature tunable $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ phosphors with varying compositions [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2022, 588: 121645.
- [34] ZHOU Y X, YI S P, FANG Z X, *et al.* Research on a new type of near-infrared phosphor $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4:\text{Cr}^{3+}$: synthesis, crystal structure, photoluminescence and thermal stability [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 117: 111209.
- [35] XIANG J M, ZHENG J M, ZHAO X Q, *et al.* Synthesis of broadband NIR garnet phosphor $\text{Ca}_4\text{ZrGe}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$, Yb^{3+} for NIR pc-LED applications [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2022, 6(4): 440-449.



温海洋(1999-),男,河南信阳人,硕士研究生,2021年于燕山大学获得学士学位,主要从事激光照明固态发光体制备的研究。

E-mail: a1805017408@163.com



解荣军(1969-),男,江苏镇江人,博士,教授,1998年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事稀土掺杂发光材料、量子点和发光与显示器件的研究。

E-mail: rxjie@xmu.edu.cn



周天亮(1980-),男,内蒙古包头人,博士,高级工程师,2012年于北京科技大学获得博士学位,主要从事近红外发光材料、新型LED/LD器件的开发。

E-mail: bible2@163.com