

文章编号: 1000-7032(2024)03-0407-08

# Li(Sc, $M$ )Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup> ( $M = \text{Ga}^{3+}/\text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ ) 的近红外发光性能

卢紫微<sup>1,2</sup>, 刘永福<sup>2\*</sup>, 罗朝华<sup>2</sup>, 孙 鹏<sup>2</sup>, 蒋 俊<sup>2\*</sup>

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;  
2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

**摘要:** 荧光转换型近红外发光二极管(NIR pc-LED)具有体积小、谱带宽、峰位易调谐等优点,是新一代 NIR 光源发展的前沿,其关键在于研发可被蓝光有效激发的高效率宽带近红外荧光粉。LiScSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup> 荧光材料的激发波长为 460 nm,发射峰位在 845 nm,光谱带宽为 156 nm,内量子效率为 64.4%。基于该体系,本文通过  $M$  离子( $M = \text{Ga}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ )取代 Sc<sup>3+</sup> 的方式对其性能进行调控。结果表明,引入  $M$  离子易生成杂相或发生相变,降低了材料的发光性能。本文从晶体结构出发对其调控过程进行了分析。

**关键词:** LiScSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup>; 阳离子取代; 晶体结构

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230325

## Near-infrared Luminescence of Li(Sc, $M$ )Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup> ( $M = \text{Ga}^{3+}/\text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ )

LU Ziwei<sup>1,2</sup>, LIU Yongfu<sup>2\*</sup>, LUO Zhaohua<sup>2</sup>, SUN Peng<sup>2</sup>, JIANG Jun<sup>2\*</sup>

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: liuyongfu@nimte.ac.cn; jjun@nimte.ac.cn

**Abstract:** Near-infrared phosphor-converted light-emitting diodes (NIR pc-LEDs) are expected to be the next-generation NIR light sources, which have the advantages of small size, broad bandwidth, and easy tuning of emission peaks. The key for NIR pc-LEDs is to develop highly efficient broadband NIR phosphors that can be effectively excited by blue light. LiScSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup> can be excited by blue light and emits NIR light peaked at 845 nm with a broad bandwidth of 156 nm and an internal quantum efficiency of 64.4%. Herein, Sc<sup>3+</sup> is replaced by  $M$  ions ( $M = \text{Ga}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) to regulate the NIR luminescence. The introduction of  $M$  ions is easy to form heterogeneous phases or undergo phase transformation, thus reducing the NIR luminescence of the titled material. The regulation processes are analyzed based on the crystal structure.

**Key words:** LiScSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup>; cation substitution; crystal structure

## 1 引 言

近红外光谱技术具有无损伤、穿透性好等优点,在无损检测、食品安全、夜视与医疗成像等领

域具有广泛应用<sup>[1-5]</sup>。近红外光谱技术与便携智能设备的快速发展对近红外光源提出了器件小型化、光谱宽带化的要求。传统近红外光源,如白炽灯、卤素灯和近红外激光器,谱带宽、体积大、能耗

收稿日期: 2023-12-19; 修订日期: 2024-01-01

基金项目: 国家自然科学基金(12074393); 浙江省“尖兵”“领雁”计划(2022C01046); 中国科学院青年创新促进会(2021295)  
Supported by National Natural Science Foundation of China (12074393); “Pioneer” and “Leading Goose” R & D Program of Zhejiang(2022C01046); Youth Innovation Promotion Association Chinese Academy of Sciences(2021295)

高。近红外发光二极管(Near-infrared light-emitting diode, NIR LED)体积小、能耗低,但其发光范围窄(<50 nm)<sup>[5-6]</sup>。为此,研究者们提出荧光转换型(Phosphor-converted, PC)近红外发光二极管(NIR pc-LED)技术方案,其是在蓝光芯片上涂覆近红外荧光粉实现近红外光发射,具有体积小、谱带宽、寿命长等优点<sup>[6-7]</sup>。适合蓝光激发的高效宽带近红外荧光粉成为研究的重点。

$\text{Cr}^{3+}$ 激活的近红外发光材料得到了广泛研究,蓝光激发下其发光波段通常在 700~1 200 nm。其中,发光波段在 700~800 nm 的近红外荧光材料的内量子效率(70%~100%)和热稳定性( $I_{423\text{K}}/I_{298\text{K}} = 69.1\% \sim 97.3\%$ )普遍较高<sup>[7-8]</sup>。发射波段在 800~900 nm 的近红外荧光材料通常具有较宽的光谱带宽,但内量子效率(19.5%~91.2%)或者热稳定性( $I_{423\text{K}}/I_{298\text{K}} = 5\% \sim 92\%$ )下降,常见的材料体系有  $\text{ALnP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$  型磷酸盐、 $\text{XBO}_3:\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{ALn}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr}^{3+}$  型硼酸盐、 $\text{ALn}(\text{Si}, \text{Ge})_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  型硅锆酸盐等<sup>[7-8]</sup>。受制于“能隙律”,随着近红外发光波长的红移,晶体场强度减弱,发光能级间的间隙减小,非辐射跃迁增强,发光效率及热稳定性逐渐降低<sup>[6]</sup>。探索同时满足宽带、高效和热稳定性的荧光粉仍然是一个挑战。为了提高近红外发光材料的量子效率、热稳定性等,研究者们采用优化工艺改善材料形貌<sup>[9]</sup>、调控组分调节晶体场或带隙<sup>[10]</sup>、共掺杂敏化剂实现能量传递<sup>[11]</sup>等策略进行性能优化。

目前,已有研究表明辉石型材料  $\text{ALn}(\text{Si}, \text{Ge})_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}; Ln = \text{Sc}, \text{In}, \text{Mg}$ ) 表现出较为优异的近红外发光特性,发射峰在 800~950 nm,光谱带宽在 143~205 nm,内量子效率在 21%~81.2%,热稳定性在 25%~92%<sup>[12-24]</sup>。其中,  $\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  的发射峰位在 845 nm,光谱带宽为 156 nm,内量子效率为 64.4%<sup>[24]</sup>。本文从  $\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  出发,通过  $M$  离子 ( $M = \text{Ga}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) 取代  $\text{Sc}^{3+}$  的方式进行材料性能调控,结果发现  $M$  离子的引入较易产生杂相或发生相变,降低了材料的发光性能。我们从晶体结构出发,对其发光性质进行了讨论。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

通过高温固相法制备一系列  $\text{Li}(\text{Sc}, M)\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  ( $M = \text{Ga}^{3+}/\text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ ) 样品。使用的原料为

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  (AR, 国药)、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (99.99%, 阿拉丁)、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99.99%, 阿拉丁)、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (99.99%, 阿拉丁)、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (99.99%, 阿拉丁)、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.99%, 阿拉丁)、 $\text{SiO}_2$  (99.99%, 阿拉丁)、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (99.95%, 阿拉丁)。按照化学计量比称量,其中  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量过量 10% 以弥补高温下分解造成的损失。将称取的原料在研钵中充分混合研磨 30 min,再将其转移入刚玉坩埚中,放入马弗炉中烧结。煅烧温度在 970~1 200 °C 温度区间(不同基质烧结温度不同),煅烧时长均为 10 h。待样品冷却至室温,研磨至粉体进行后续测试。

### 2.2 样品表征

X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱通过 Bruker D8 衍射仪测试,采用 Cu 靶材,  $\text{K}\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ )。漫反射光谱通过 LAMBDA 紫外可见近红外分光光度计测试。室温下光致发光的激发光谱和发射光谱通过 Horiba 公司的 FL-311 荧光光谱仪测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ 晶体结构与发光特性

图 1(a) 为制备得到的  $\text{LiGa}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6:x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0\%, 0.07\%, 1.5\%$ ) 样品的 XRD 图,其在 970 °C 下煅烧 10 h。可以看出,所有样品都存在  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$  (PDF#26-0845) 和  $\text{LiGaSiO}_4$  (PDF#79-0211) 两种物质相。当  $x = 0$  时,即名义组分为  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$  基体,其物质相包含  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$  和  $\text{LiGaSiO}_4$ 。当  $x = 0.07\%$  时,  $\text{LiGaSiO}_4$  杂质相的衍射峰强度显著增强。当  $x = 1.5\%$  时,  $\text{LiGaSiO}_4$  杂质相的衍射峰强度降低。这说明,随  $\text{Cr}^{3+}$  浓度增加,  $\text{LiGaSiO}_4$  杂质相含量先增多后减少。由于  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$  与  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$  (PDF#71-2058) 的结构相同,选择  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$  的结构进行讨论。 $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$  的晶体结构如图 1(b) 所示,其为四方晶系,空间群为  $P4_32_12$ <sup>[25]</sup>。Li、Al、Si 原子均与 4 个氧原子配位形成  $[\text{LiO}_4]$ 、 $[\text{Al/SiO}_4]$  四面体。 $\text{LiGaSiO}_4$  的晶体结构如图 1(c) 所示,其结构为六角晶系,空间群为  $R3$ <sup>[26]</sup>。Li、Ga、Si 原子分别与 4 个氧原子配位形成  $[\text{LiO}_4]$ 、 $[\text{GaO}_4]$  和  $[\text{SiO}_4]$  四面体。该体系中,  $\text{Cr}^{3+}$  倾向于占据相同价态的  $\text{Ga}^{3+}$  ( $R = 0.047\ \text{nm}$ ,  $\text{CN} = 4$ ) 的四面体格位,而不是异价的  $\text{Li}^+$  ( $R = 0.059\ \text{nm}$ ,  $\text{CN} = 4$ ) 和  $\text{Si}^{4+}$  ( $R = 0.026\ \text{nm}$ ,  $\text{CN} = 4$ ) 格位。一般认为  $\text{Cr}^{3+}$  在八面体配位环境下表现发光行为,近年来, Rajendran<sup>[27]</sup>、Wang<sup>[28]</sup> 和 Huang<sup>[29]</sup> 等分别在  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ 、

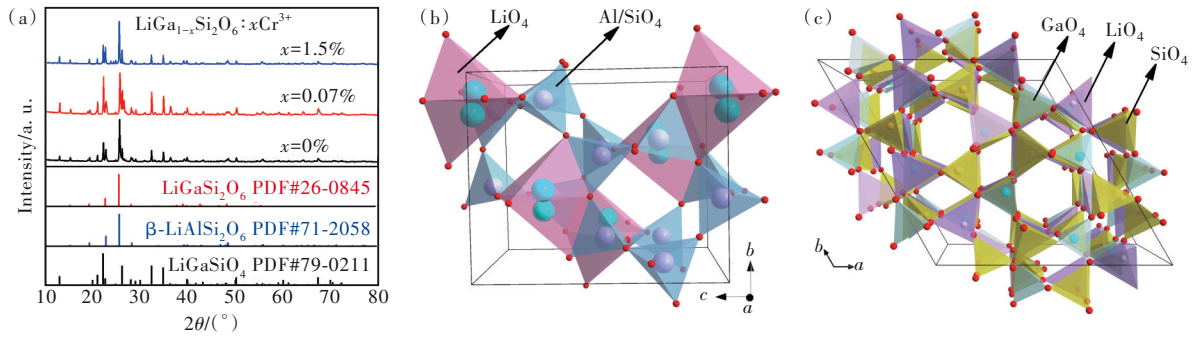


图 1 (a)  $\text{LiGa}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6:x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0\%, 0.07\%, 1.5\%$ ) 样品的 XRD 图; (b)  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  的晶体结构示意图; (c)  $\text{LiGaSiO}_4$  的晶体结构示意图

Fig.1 (a) XRD pattern of  $\text{LiGa}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6:x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0\%, 0.07\%, 1.5\%$ ). (b) Crystal structure of  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ . (c) Crystal structure of  $\text{LiGaSiO}_4$

$\text{Mg}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8$  与  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$  体系中报道了  $\text{Cr}^{3+}$  在  $\text{Ga}^{3+}$  的四面体格位表现出宽带近红外发光的行。

图 2(a) 为  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$  基质和  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6:0.07\%\text{Cr}^{3+}$  的漫反射谱。  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$  基质本身只在  $\sim 230\text{ nm}$  处存在较强的本征固有吸收, 在  $350\sim 1\ 200\text{ nm}$  区域没有明显的吸收。  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6:0.07\%\text{Cr}^{3+}$  除了在  $\sim 230\text{ nm}$  处的吸收峰增强, 还在  $420\text{ nm}$  和  $600\text{ nm}$  出现了两个吸收峰, 分别源于  $\text{Cr}^{3+}$  自旋允许的  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$  ( ${}^4\text{F}$ ) 和  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$  ( ${}^4\text{F}$ ) 跃迁<sup>[24]</sup>。 在  $800\sim 1\ 200\text{ nm}$  未

见明显的吸收峰, 表明不存在  $\text{Cr}^{4+}$  或者  $\text{Cr}^{4+}$  的含量极其微弱。 这说明, 在这个两相共存体系下,  $\text{Cr}$  主要以三价形式存在于四配位环境中。 图 2(b) 为制备得到的  $\text{LiGa}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6:x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0.01\%, 0.03\%, 0.05\%, 0.07\%, 0.10\%$ ) 样品的激发谱。 监测  $720\text{ nm}$  波长时, 其由 2 个峰组成, 峰位在  $420\text{ nm}$  和  $600\text{ nm}$ , 分别来源于  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$  和  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$  的能级跃迁<sup>[24]</sup>。 图 2(c) 为样品在  $420\text{ nm}$  激发下的归一化发射谱, 表现出峰位在  $705, 720, 729, 739\text{ nm}$  的窄带发射, 归因于  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  自旋禁

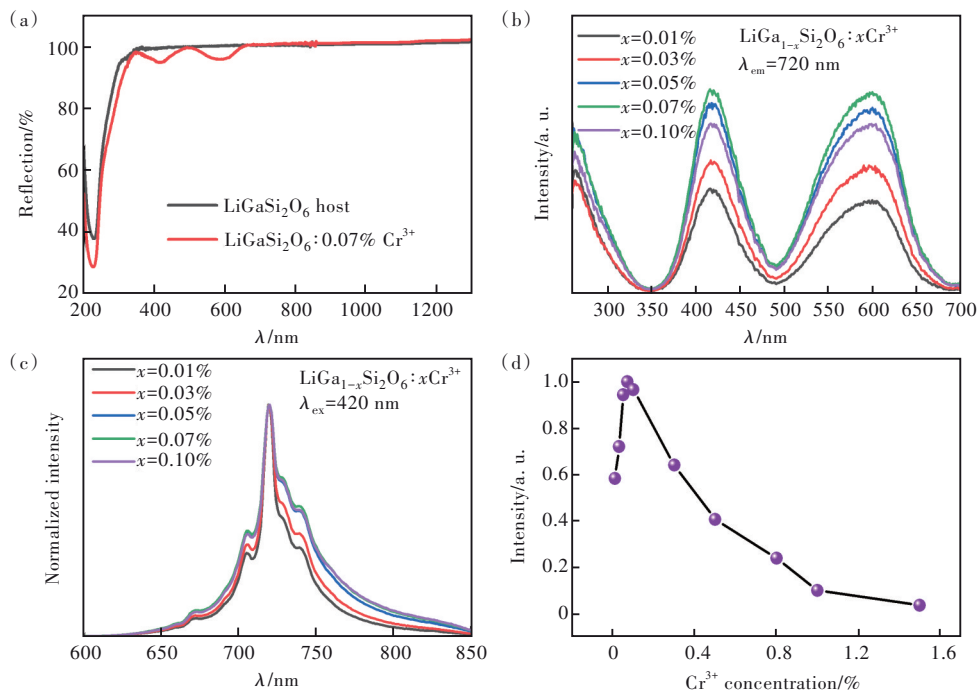


图 2 (a)  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$  基质和  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6:0.07\%\text{Cr}^{3+}$  的漫反射谱;  $\text{LiGa}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6:x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0.01\%, 0.03\%, 0.05\%, 0.07\%, 0.10\%$ ) 样品的激发谱 (b)、归一化发射谱 (c) 以及发射强度和  $\text{Cr}^{3+}$  浓度的关系 ( $x = 0.01\% \sim 1.5\%$ ) (d)

Fig.2 (a) Diffuse reflectance spectra of  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$  host and  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6:0.07\%\text{Cr}^{3+}$ . Photoluminescence excitation ( $\lambda_{em} = 720\text{ nm}$ ) (b) and normalized photoluminescence ( $\lambda_{ex} = 420\text{ nm}$ ) (c) spectra of  $\text{LiGa}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6:x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0.01\%, 0.03\%, 0.05\%, 0.07\%, 0.10\%$ ), and photoluminescence intensities dependent on  $\text{Cr}^{3+}$  concentrations ( $x = 0.01\% \sim 1.5\%$ ) (d)

止跃迁<sup>[30]</sup>。随着  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂浓度增加,发射光谱半高宽略微展宽。图 2(d) 为发射强度与  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂浓度的关系图,随  $\text{Cr}^{3+}$  浓度增加,发光强度先提高后因浓度猝灭而降低,最佳掺杂浓度为 0.07%。Meng 等<sup>[26]</sup>报道了  $\text{LiGaSiO}_4:\text{Cr}^{3+}$  的激发峰位在 422 nm 和 620 nm、发射为峰值在 705 nm 和 721 nm 的窄带,最佳掺杂浓度为 0.05%。Yuan 等<sup>[25]</sup>报道了  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  的激发波长为 411 nm、发射为峰值在 694 nm 的窄带。由于  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$  结构与  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$  一致,  $\text{Ga}^{3+}$  的离子半径大于  $\text{Al}^{3+}$  (0.039 nm, CN = 4) 的离子半径,所以推测  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  的晶体场强度弱于  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  的晶体场强度。相比  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  的发光峰位应红移,光谱带宽应略微展宽。结合该复合相的发射谱,其在 705 nm 和 720 nm 的发射峰源于  $\text{LiGaSiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ <sup>[26]</sup>,也可能是两相叠加的结果。该复合相在 729 nm 和 739 nm 的发射峰推测源于  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ 。这与之前猜测的  $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  的发光相比  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  光谱峰位红移且展宽相符。

### 3.2 $\text{Li}(\text{Sc}_{1-y}\text{Lu}_y)\text{Si}_2\text{O}_6$ 晶体结构与发光特性

图 3(a) 为  $\text{Li}(\text{Sc}_{1-y}\text{Lu}_y)\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  ( $y = 0\%, 10\%, 20\%, 30\%, 40\%$ ) 样品的 XRD 图,其在 1 200 °C 下煨

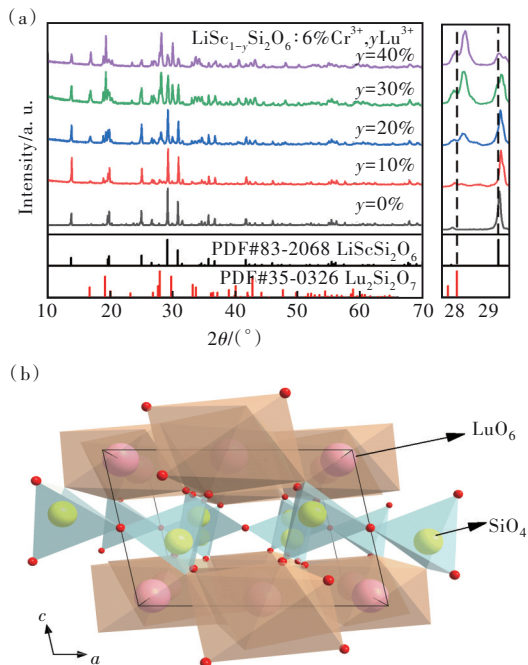


图 3 (a)  $\text{Li}(\text{Sc}_{1-y}\text{Lu}_y)\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  ( $y = 0\%, 10\%, 20\%, 30\%, 40\%$ ) 样品的 XRD 图; (b)  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  的晶体结构示意图

Fig.3 (a) XRD patterns of  $\text{Li}(\text{Sc}_{1-y}\text{Lu}_y)\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  ( $y = 0\%, 10\%, 20\%, 30\%, 40\%$ ). (b) Crystal structure of  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

烧 10 h。随着 Lu 掺杂含量的增多,  $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$  (PDF#83-2068) 相逐渐减少,  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF#35-0326) 相逐渐增多。从图 3(a) 插图可以看出,样品的衍射峰逐渐向大角度偏移。但  $\text{Lu}^{3+}$  ( $R = 0.0861 \text{ nm}$ , CN = 6) 的离子半径大于  $\text{Sc}^{3+}$  ( $R = 0.0745 \text{ nm}$ , CN = 6) 的离子半径,理论上  $\text{Lu}^{3+}$  的掺杂会导致衍射峰位向小角度偏移;考虑  $\text{Lu}^{3+}$  并未直接进入  $\text{Sc}^{3+}$  的晶体格位,而是直接与  $\text{SiO}_2$  反应生成  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相,因此  $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$  相逐渐减少。图 3(b) 为  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  的晶体结构示意图,其为单斜晶系,空间群为  $C2/m$ <sup>[31]</sup>。Lu 与 6 个氧原子配位形成  $[\text{LuO}_6]$  八面体, Si 与 4 个氧原子配位形成  $[\text{SiO}_4]$  四面体。尽管  $\text{Lu}^{3+}$  提供八面体格位,但其离子半径与  $\text{Cr}^{3+}$  ( $R = 0.0615 \text{ nm}$ , CN = 6) 差距较大 ( $\Delta R = (R_{\text{Lu}} - R_{\text{Cr}})/R_{\text{Lu}} = 28.57\%$ )<sup>[32]</sup>,并不利于  $\text{Cr}^{3+}$  的占位取代。从键长考虑,  $[\text{LuO}_6]$  八面体中 Lu—O 键长为 0.220~0.226 nm,大于  $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$  体系中  $[\text{ScO}_6]$  八面体的 Sc—O 键长 (0.200~0.223 nm)。键长越

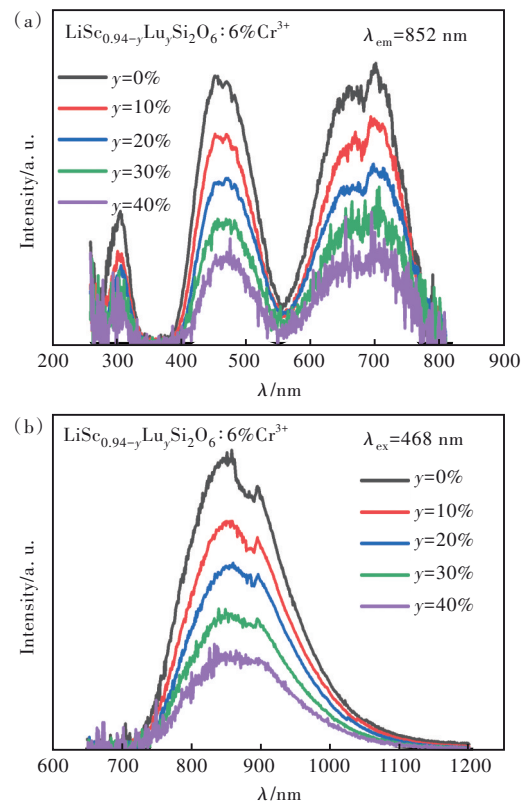


图 4  $\text{Li}(\text{Sc}_{1-y}\text{Lu}_y)\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  ( $y = 0\%, 10\%, 20\%, 30\%, 40\%$ ) 样品的激发谱 (a) 和发射谱 (b)

Fig.4 Photoluminescence excitation ( $\lambda_{\text{em}} = 852 \text{ nm}$ ) (a) and photoluminescence ( $\lambda_{\text{ex}} = 468 \text{ nm}$ ) (b) spectra of  $\text{Li}(\text{Sc}_{1-y}\text{Lu}_y)\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  ( $y = 0\%, 10\%, 20\%, 30\%, 40\%$ )

长,键能越小,原子间的结合力越弱,越不稳定。因此,这可能是 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 虽然有八面体结构但 $\text{Cr}^{3+}$ 发光微弱的原因。

图4(a)为 $\text{Li}(\text{Sc}_{1-y}\text{Lu}_y)\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  ( $y = 0\%, 10\%, 20\%, 30\%, 40\%$ )样品的激发谱。监测858 nm波长时,其由2个峰组成,峰位在468 nm和675 nm,分别来源于 $\text{Cr}^{3+}$ 的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 的能级跃迁<sup>[32-33]</sup>。图4(b)为样品在420 nm激发下的发射谱,表现出峰位852 nm的宽带发射,归因于 $\text{Cr}^{3+}$ 的 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的自旋允许跃迁<sup>[33]</sup>。随Lu掺杂含量增加,发光强度逐渐降低,这是因为 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ 主相含量逐渐降低,并不适合 $\text{Cr}^{3+}$ 占位的 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相逐渐增多。

### 3.3 $\text{LiYSi}_2\text{O}_6$ 晶体结构

图5(a)为制备得到的 $\text{LiYSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ 样品的XRD图,其在970 °C下煅烧10 h。可以看出,样品的XRD衍射峰以 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF#38-0440)物质相为主,以 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_5$ 物质相为辅。 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的晶体结构如图5(b)所示,其为单斜晶系,空间群为 $C2/m$ <sup>[34]</sup>。Y与6个氧原子配位形成 $[\text{YO}_6]$ 八面体, Si与4个氧原子配位形成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。在蓝光激发下, $\text{LiY-Si}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ 样品的近红外发光极其微弱。同

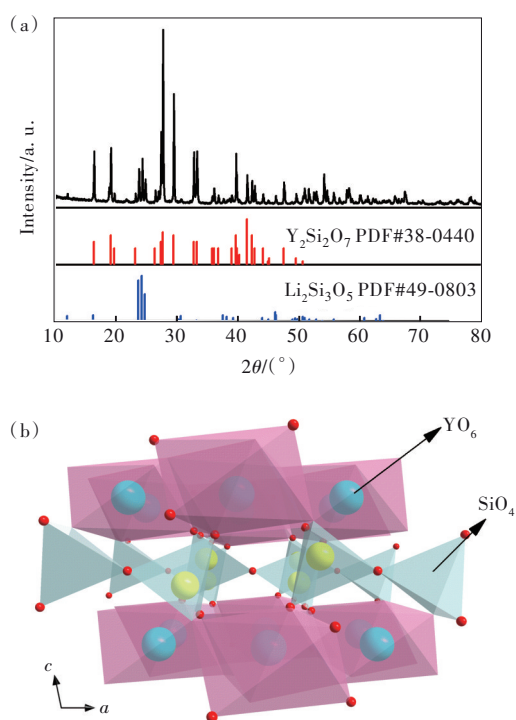


图5 (a) $\text{LiYSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ 样品的XRD图;(b) $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的晶体结构示意图

Fig.5 (a) XRD pattern of  $\text{LiYSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ . (b) Crystal structure of  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 类似,尽管 $\text{Y}^{3+}$  ( $R = 0.09 \text{ nm}$ ,  $\text{CN} = 6$ )提供八面体格位,但其离子半径与 $\text{Cr}^{3+}$  ( $R = 0.0615 \text{ nm}$ ,  $\text{CN} = 6$ )差距较大( $\Delta R = (R_Y - R_{\text{Cr}})/R_Y = 31.66\%$ ),并不利于 $\text{Cr}^{3+}$ 的占位取代。从键长考虑, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 体系中 $[\text{YO}_6]$ 八面体的Y—O键长为0.223~0.230 nm,大于 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ 体系中的Sc—O键长。Y—O键能较小,较易打破。当 $\text{Cr}^{3+}$ 取代 $\text{Y}^{3+}$ 时,Cr—O键长不稳定。因此,这可能是 $\text{Cr}^{3+}$ 在 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 体系中发光微弱的原因。

### 3.4 $\text{LiGdSi}_2\text{O}_6$ 晶体结构

图6(a)为制备得到的 $\text{LiGdSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ 样品的XRD图,其在970 °C下煅烧10 h。可以看出,样品的XRD衍射峰以 $\text{LiGdSiO}_4$  (PDF#48-0009)物质相为主,以 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_5$ 物质相为辅。由于 $\text{LiGdSiO}_4$ 与 $\text{Li}_{0.284}\text{Sm}_{4.512}\text{Si}_3\text{O}_{12.91}$ 结构相同,选择 $\text{Li}_{0.284}\text{Sm}_{4.512}\text{Si}_3\text{O}_{12.91}$ 结构进行讨论。 $\text{Li}_{0.284}\text{Sm}_{4.512}\text{Si}_3\text{O}_{12.91}$ 的晶体结构如图6(b)所示,其为六角晶系,空间群为 $P63/m$ <sup>[35]</sup>。Li与6个氧原子配位形成 $[\text{LiO}_6]$ 八面体, Si与4个氧原子配位形成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体, Sm与7个氧原子配位形成 $[\text{SmO}_7]$ 五角双锥。在蓝光激发下, $\text{LiGdSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ 样品的近红外发光极其微弱。

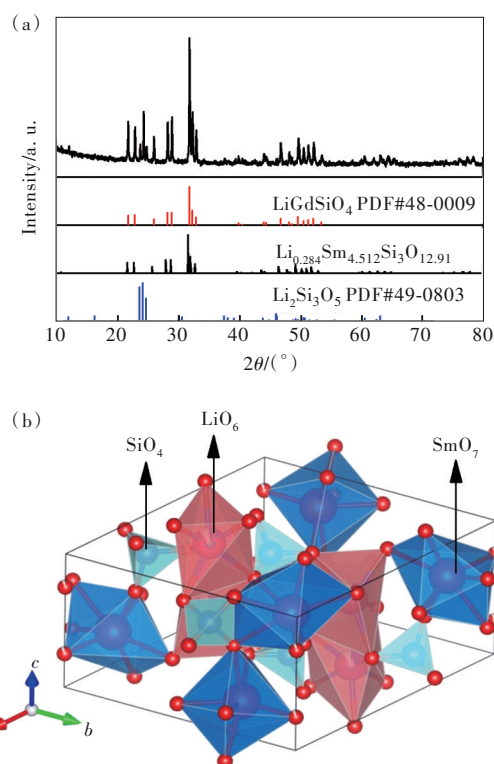


图6 (a) $\text{LiGdSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ 样品的XRD图;(b) $\text{Li}_{0.284}\text{Sm}_{4.512}\text{Si}_3\text{O}_{12.91}$ 的晶体结构示意图

Fig.6 (a) XRD pattern of  $\text{LiGdSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ . (b) Crystal structure of  $\text{Li}_{0.284}\text{Sm}_{4.512}\text{Si}_3\text{O}_{12.91}$

考虑  $Gd^{3+}$  与  $Sm^{3+}$  配位情况相同,  $Gd^{3+}$  ( $R = 0.1 \text{ nm}$ ,  $CN = 7$ ) 的离子半径与  $Cr^{3+}$  ( $R = 0.0615 \text{ nm}$ ,  $CN = 6$ ) 差距较大 ( $\Delta R = (R_{Gd} - R_{Cr})/R_{Gd} = 38.5\%$ ), 因此不利于  $Cr^{3+}$  的占位取代。从键长考虑,  $[SmO_7]$  中  $Sm-O$  键长为  $0.224 \sim 0.273 \text{ nm}$ ,  $[LiO_6]$  八面体中  $Li-O$  键长为  $0.240 \sim 0.243 \text{ nm}$ , 同  $Lu_2Si_2O_7$  以及  $Y_2Si_2O_7$  结构相类似, 其键长的增加不利于  $Cr^{3+}$  的占位取代。

#### 4 结 论

在现有的固相工艺条件下, 我们通过  $M$  离子 ( $M = Ga^{3+}, Lu^{3+}, Y^{3+}, Gd^{3+}$ ) 取代  $Sc^{3+}$  的方式对  $LiScSi_2O_6:Cr^{3+}$  进行性能调控。结果表明, 当  $M = Ga^{3+}$

时, 生成了  $LiGaSi_2O_6$  和  $LiGaSiO_4$  两相, 发射峰位蓝移, 光谱带宽变窄; 当  $M = Lu^{3+}$  时,  $LiScSi_2O_6$  相减少,  $Lu_2Si_2O_7$  相增多, 发光减弱; 当  $M = Y^{3+}/Gd^{3+}$  时, 分别生成了  $Y_2Si_2O_7$  和  $LiGaSiO_4$  相, 且均有  $Li_2Si_3O_5$  相生成, 发光微弱。 $M$  离子的取代引入了其他杂质或发生了相变, 降低了材料的发光性能。主要原因归结于本文中选取的  $M$  离子半径不匹配, 同时随离子半径增加, 核间距离增大, 键长增加, 键能减小, 导致  $Cr^{3+}$  的占位不稳定, 发光减弱。

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.20230325>.

#### 参 考 文 献:

- [ 1 ] FENG X, LIN L T, DUAN R, *et al.* Transition metal ion activated near-infrared luminescent materials [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2022, 129: 100973.
- [ 2 ] LIU G C, XIA Z G. Modulation of thermally stable photoluminescence in  $Cr^{3+}$ -based near-infrared phosphors [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(22): 5001-5008.
- [ 3 ] JIN S L, LI R F, HUANG H, *et al.* Compact ultrabroadband light-emitting diodes based on lanthanide-doped lead-free double perovskites [J]. *Light Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 52.
- [ 4 ] JIN Y, ZHOU Z, RAN R X, *et al.* Broadband NIR phosphor  $Ca_2LuScAl_2Si_2O_{12}:Cr^{3+}$  for NIR LED applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(24): 2202049.
- [ 5 ] FANG M H, BAO Z, HUANG W T, *et al.* Evolutionary generation of phosphor materials and their progress in future applications for light-emitting diodes [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(13): 11474-11513.
- [ 6 ] 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)
- [ 7 ] ZHAO F Y, SONG Z, LIU Q L. Advances in chromium-activated phosphors for near-infrared light sources [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(11): 2200380.
- [ 8 ] 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)
- [ 9 ] JIA Z W, YUAN C X, LIU Y F, *et al.* Strategies to approach high performance in  $Cr^{3+}$ -doped phosphors for high-power NIR-LED light sources [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9(1): 86.
- [ 10 ] 马子婷, 张先哲, 戴鹏鹏, 等. 宽带近红外荧光粉  $KScP_2O_7:Cr^{3+}$  的发光特性研究及近红外 LED 器件应用 [J]. *发光学报*, 2023, 44(12): 2158-2167.  
MA Z T, ZHANG X Z, DAI P P, *et al.* Luminescence properties of  $KScP_2O_7:Cr^{3+}$  broadband near-infrared phosphor and application of near-infrared LED device [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(12): 2158-2167. (in Chinese)
- [ 11 ] 温海洋, 张晨杰, 周天亮, 等.  $Ce^{3+}-Cr^{3+}$  共掺杂  $Ba_3Sc_4O_9$  荧光材料的发光性能 [J]. *发光学报*, 2023, 44(12): 2149-2157.  
WEN H Y, ZHANG C J, ZHOU T L, *et al.* Luminescence properties of  $Ce^{3+}-Cr^{3+}$  co-doped  $Ba_3Sc_4O_9$  phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(12): 2149-2157. (in Chinese)

- [12] XU X X, SHAO Q Y, YAO L Q, *et al.* Highly efficient and thermally stable  $\text{Cr}^{3+}$ -activated silicate phosphors for broadband near-infrared LED applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 383: 123108.
- [13] LIU G C, MOLOKEEV M S, XIA Z G. Structural rigidity control toward  $\text{Cr}^{3+}$ -based broadband near-infrared luminescence with enhanced thermal stability [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(3): 1376-1384.
- [14] FANG L M, HAO Z D, ZHANG L L, *et al.*  $\text{Cr}^{3+}$ -doped broadband near infrared diopside phosphor for NIR pc-LED [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2022, 149: 111725.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] ZHOU X F, GENG W Y, LI J Y, *et al.* An ultraviolet-visible and near-infrared-responded broadband NIR phosphor and its NIR spectroscopy application [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(8): 1902003.
- [18] ZHOU W Y, LUO J B, FAN J Q, *et al.* Luminescent properties and LED application of broadband near-infrared emitting  $\text{NaInGe}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(18): 25343-25349.
- [19] LIU H Z, ZHAO F Y, CAI H, *et al.* Consequence of optimal bonding on cation ordering and enhanced near-infrared luminescence in  $\text{Cr}^{3+}$ -doped pyroxene oxides [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(24): 9232-9240.
- [20] ZHANG X G, CHEN X, ZHOU C, *et al.* Spectral engineering and thermometric performance of  $\text{LiIn}(\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_x)\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  phosphor for multi-mode NIR thermometry [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(13): 19484-19491.
- [21] FANG L M, ZHANG L L, WU H, *et al.* Efficient broadband near-infrared  $\text{CaMgGe}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  phosphor for pc-LED [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(23): 8815-8822.
- [22] FAN J Q, ZHOU W Y, ZHANG J L, *et al.* A novel efficient broadband near-infrared phosphor  $\text{LiGaGe}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  with EQE enhancement and spectral tuning by  $\text{Sc}^{3+}$ - $\text{Ga}^{3+}$  substitution for NIR pc-LED application [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2023, 10(2): 511-521.
- [23] FAN J Q, AI Y C, ZHOU W Y, *et al.* NIR emission spectral engineering in  $\text{NaSc}(\text{Si}, \text{Ge})_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  solid-solution phosphors *via* crystal field regulation [J]. *J. Lumin.*, 2022, 247: 118887.
- [24] YAN Y, SHANG M M, HUANG S, *et al.* Photoluminescence properties of  $\text{AScSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  ( $A = \text{Na}$  and  $\text{Li}$ ) phosphors with high efficiency and thermal stability for near-infrared phosphor-converted light-emitting diode light sources [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(6): 8179-8190.
- [25] YUAN Z M, LI G, ZHOU M H, *et al.* Synthesis, structure and photoluminescence properties of NIR phosphor  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$  [J]. *Opt. Mater.*, 2022, 134: 113124.
- [26] MENG W, CAI P B, FU X Y, *et al.* An optical thermometry based on near-infrared luminescence of  $\text{LiGaSi}_4\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  phosphors excited by red light [J]. *J. Lumin.*, 2022, 252: 119283.
- [27] RAJENDRAN V, FANG M H, GUZMAN G N D, *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.
- [28] WANG C P, WANG X M, ZHOU Y, *et al.* An ultra-broadband near-infrared  $\text{Cr}^{3+}$ -activated gallogermanate  $\text{Mg}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8$  phosphor as light sources for food analysis [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2019, 1(6): 1046-1053.
- [29] 黄帅, 颜雨, 尚蒙蒙.  $\text{Cr}$ 掺杂  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$  宽带近红外光材料的制备及性能研究 [J/OL]. 聊城大学学报(自然科学版), <https://doi.org/10.19728/j.issn1672-6634.2023070005>.  
HUANG S, YAN Y, SHANG M M. Preparation and photoluminescence properties of  $\text{Cr}$ -doped  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$  broadband near-infrared materials [J/OL]. *J. Liaocheng Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, <https://doi.org/10.19728/j.issn1672-6634.2023070005>. (in Chinese)
- [30] 蔡吉泽, 庞然, 于湛, 等. 近红外发光材料  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Cr}^{3+}$  的制备及发光性质 [J]. 发光学报, 2019, 40(12): 1505-1513.  
CAI J Z, PANG R, YU Z, *et al.* Preparation and luminescence properties of near infrared luminescent material  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Cr}^{3+}$  [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(12): 1505-1513. (in Chinese)
- [31] SOETEBIER F, URLAND W. Crystal structure of lutetium disilicate,  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [J]. *Z. Kristallogr. NCS*, 2002, 217: 22.
- [32] 吴家宇, 张珍珍, 李松, 等. 孤立格位中的  $\text{Cr}^{3+}$  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<sup>3+</sup> in isolated lattice sites: a case study of AMP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Cr<sup>3+</sup> [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(2): 246-258. (in Chinese)

- [ 33 ] LU Z W, LIU Y F, CHEN S Y Z, *et al.* Improved near-infrared luminescence properties of LiScSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> phosphors *via* efficient energy transfer [J]. *ACS Appl. Opt. Mater.*, 2023, 1(6): 1097-1103.
- [ 34 ] REDHAMMER G J, ROTH G. β-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, a new thortveitite-type compound, determined at 100 and 280 K [J]. *Acta Crystallogr. Sect. C*, 2003, 59(10): i103-i106.
- [ 35 ] SATO M, KONO Y, UEDA H, *et al.* Bulk and grain boundary ionic conduction in lithium rare earth-silicates “LiLnSiO<sub>4</sub>” (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) [J]. *Solid State Ionics*, 1996, 83(3-4): 249-256.



卢紫微(1999-),女,浙江温州人,硕士研究生,2021年于浙江师范大学获得学士学位,主要从事近红外荧光粉的研究。

E-mail: luziwei@nimte. ac. cn



蒋俊(1977-),男,湖北随州人,博士,研究员,博士生导师,2005年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事热电和透明陶瓷等光电热功能材料与器件应用的研究。

E-mail: jjun@nimte. ac. cn



刘永福(1985-),男,江苏丰县人,博士,研究员,博士生导师,2012年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料、荧光功能陶瓷及应用研究。

E-mail: liuyongfu@nimte. ac. cn