

文章编号: 1000-7032(2024)03-0415-09

多格位阳离子共掺提升 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ 近红外荧光粉的光吸收

于世杰, 伍宇博, 段道川, 邵起越*, 蒋建清

(东南大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210089)

摘要: 采用高温固相法制备 Na^+ 、 In^{3+} 、 Ge^{4+} 单掺或共掺杂的 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉, 通过漫反射光谱、光致激发和发射光谱、量子效率测试等手段对其光吸收及光致发光性能进行了研究。实验结果表明, Na^+ 、 In^{3+} 、 Ge^{4+} 等离子单独掺杂均可提升 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉对 460 nm 蓝光的吸收, 而多格位阳离子共掺可进一步增强光吸收能力, 吸收效率可从最初的 50.5% 提升至 60.9%。多格位离子单掺或共掺引起 Cr^{3+} 占据八面体结构畸变程度增加, 从而导致光吸收增强。优化荧光体系 $\text{LiSc}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Si}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ 的近红外发射峰波长为 860 nm, 半高宽为 160 nm, 内、外量子效率分别为 72.5% 和 41.8%, 封装制成的荧光转换型 LED 器件在 100 mA 驱动电流下近红外光输出功率为 63.1 mW, 近红外电光转换效率为 22.3%, 表现出较好的近红外发光综合性能。本研究作为增强 Cr^{3+} 激活近红外荧光粉的光吸收提供了一种有效手段。

关键词: 近红外荧光粉; Cr^{3+} 激活; 多格位掺杂; 光吸收调控

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240002

Enhancing Light Absorption of $\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ NIR-emitting Phosphors via Multisite Cation Substitution

YU Shijie, WU Yubo, DUAN Daochuan, SHAO Qiyue*, JIANG Jianqing

(School of Material Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210089, China)

* Corresponding Author, E-mail: qiyueshao@seu.edu.cn

Abstract: $\text{Na}^+/\text{In}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$ singly-doped or co-doped $\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphors were prepared by high-temperature solid-state reaction. Light absorption and photoluminescence (PL) properties were studied by diffuse reflection spectrum, PL excitation/emission spectrum and quantum efficiency measurements. The results show that the absorption to the blue light at 460 nm can be enhanced for the $\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphor by single ion substitution, such as Na^+ for Li^+ , In^{3+} for Sc^{3+} , and Ge^{4+} for Si^{4+} . The absorption efficiency (AE) can be further increased by multisite cation substitution with Na^+ , In^{3+} and Ge^{4+} , from an AE value of 50.5% for the $\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphor to 60.9% for the $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Sc}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Si}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphor. The light absorption enhancement can be attributed to the increased distortion degree of Cr^{3+} coordination octahedron caused by single ion substitution or multisite cation substitution. The optimized $\text{LiSc}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Si}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphor exhibits a broadband near-infrared (NIR) emission peaking at ~860 nm, with a full width at half maximum (FWHM) of ~160 nm and an internal (external) quantum efficiency of 72.5% (41.8%). The fabricated phosphor-converted LED (pc-LED) device shows a NIR output power of 63.1 mW and an energy conversion efficiency of 22.3% at 100 mA drive current. The study provides an effective approach to enhance the light absorption capacity of Cr^{3+} -activated NIR phosphors.

Key words: NIR phosphor; Cr^{3+} activated; multisite cation substitution; light absorption regulation

收稿日期: 2024-01-02; 修订日期: 2024-01-16

基金项目: 江苏省科技成果转化专项资金项目 (BA2020007)

Supported by the Transformation Program of Scientific and Technological Achievements of Jiangsu Province (BA2020007)

1 引 言

近红外(NIR)光源在人体健康监测、夜视照明、食品质量分析、现代化农业生产等领域开始发挥越来越重要的作用^[1-4]。目前,蓝光LED芯片与近红外荧光粉复合构成的近红外荧光转换型LED(NIR pc-LED)^[5]由于其结构简单、成本低、尺寸紧凑、谱带宽且可调、光效高、寿命长、稳定性强等优点,作为新一代的固态近红外光源得到了广泛的关注。近年来,大量高效、性能优异的近红外荧光粉被开发出来。其中,Cr³⁺激活的NIR荧光粉由于具有宽带激发、光谱可调、高光效等优点逐渐成为目前的主流研究方向^[6-7]。例如,ScBO₃:Cr³⁺^[8]、Ga₂O₃:Cr³⁺^[9]、Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Cr³⁺^[10]、GaTaO₄:Cr³⁺^[11]等NIR荧光粉都展现出了良好的光致发光性能。但是,由于Cr³⁺的能级跃迁为3d轨道内的跃迁,受到宇称禁戒的影响^[12],往往具有较低的吸收效率,吸收利用激发光的比例较低,使其在应用上受到了很大限制。

在NIR荧光粉中引入某些具有敏化功能的稀土离子可以提高对激发光的吸收效率。例如,张家骅课题组在Ca₂LuHf₂Al₃O₁₂:Cr³⁺中引入了Ce³⁺,使吸收效率从45.6%增加至68.5%^[13];尚蒙蒙课题组也通过在Ca₂TbHf₂Al₃O₁₂:Cr³⁺荧光粉中引入Ce³⁺进行能量传递提高了Cr³⁺的发光性能^[14];刘泉林课题组在β-Ca₃(PO₄)₂型化合物如Sr₉Ga(PO₄)₇中通过结构局域效应,将80%的Ga³⁺替换为Cr³⁺,大幅提高Cr³⁺的掺杂量,从而获得45%的吸收效率^[15]。NIR荧光粉中Cr³⁺倾向于占据六配位的八面体格位,因此可以通过合适的阳离子掺杂来增大[CrO₆]八面体的畸变程度,使宇称禁戒松动,从而获得更高的吸收效率。目前,关于阳离子掺杂提高吸收效率的工作已在不同的NIR荧光粉中开展。例如,赵韦人课题组在LiScP₂O₇:Cr³⁺荧光粉基础上将Sc³⁺替换为Al³⁺后吸收效率从60%提升至64%^[16];在高效率的Ga₂O₃:Cr³⁺体系研究中^[17-21],刘如熹、赵韦人等课题组将Sc³⁺、In³⁺、[Mg²⁺-Ge⁴⁺]、[Zn²⁺-Ge⁴⁺]、[Mg²⁺-Sn⁴⁺]对Ga³⁺进行取代能够将Cr³⁺的吸收效率从~30%大幅提升至~50%;张家骅课题组在Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Cr³⁺体系中通过使用[Lu³⁺-Mg²⁺]共取代[Ca²⁺-Sc³⁺]同样能够使体系的蓝光吸收效率提升^[22]。廉世勋课题组通过对AMP₂O₇:Cr³⁺(A=Li, K; M=Ga, Sc, In)体系中不同A、M格位离

子进行组合也获得了具有不同光吸收能力的Cr³⁺掺杂荧光粉体系^[23]。作为NIR pc-LED器件的重要组成部分,NIR荧光粉对激发光的吸收利用能力尤为重要,因此研究不同格位阳离子取代下Cr³⁺吸收效率的提升效果,对促进NIR pc-LED光源的应用推广十分必要。

Sc基硅酸盐具有良好的物理化学稳定性和热稳定性,适合作为Cr³⁺激活近红外荧光粉的基质。我们课题组首先报道了NaScSi₂O₆:Cr³⁺荧光粉的近红外发光性能^[24]。尚蒙蒙课题组进一步对比研究了LiScSi₂O₆:Cr³⁺和NaScSi₂O₆:Cr³⁺荧光粉的近红外发光特征^[25]。LiScSi₂O₆:Cr³⁺荧光粉可提供丰富的阳离子格位进行单离子取代或多离子共取代。本文通过高温固相法制备了Na⁺、In³⁺或Ge⁴⁺单掺和Na⁺/In³⁺/Ge⁴⁺共掺LiScSi₂O₆:Cr³⁺荧光粉,研究单格位阳离子取代以及多格位阳离子共取代对其光吸收和近红外发光性能的影响规律。

2 实 验

2.1 样品制备

本实验采用高温固相反应法合成了一系列Li_{1-x}Na_xSc_{0.94-y}In_ySi_{2-z}Ge_zO₆:0.06Cr³⁺(x/y/z=0~1)荧光粉。步骤如下:实验中以Li₂CO₃(99%,国药集团)、Na₂CO₃(99.8%,国药集团)、Sc₂O₃(99.99%,麦克林)、In₂O₃(99.99%,阿拉丁)、SiO₂(99.99%,国药集团)、GeO₂(99.99%,阿拉丁)、Cr₂O₃(99.95%,阿拉丁)、H₃BO₃(99.5%,上海凌峰)为起始原料,按化学计量比称量;为了弥补Li₂CO₃在高温下的蒸发损失,将其过量10%质量分数,同时加入2%质量分数的H₃BO₃作为助熔剂;将粉末混合物在玛瑙研钵中研磨,加入少量酒精使混合更加均匀;然后转移到氧化铝坩埚中,在1050℃下烧结10h;自然冷却至室温后,统一采用研钵研磨破碎;之后采用8 mol/L的盐酸洗涤去除未反应完的原料及反应中少量生成的Li₂SiO₃杂相,并用超纯水和乙醇中和酸性至pH=7,烘干后即得到最终产物以供后续研究。

2.2 样品表征

采用X射线粉末衍射仪(D8 Discover)对样品进行物相分析,测试条件为40 kV和30 mA(辐射源为Cu靶,Kα)。采用FEI Sirion场发射扫描电子显微镜观察荧光粉颗粒表面形貌。样品的漫反射光谱采用紫外-可见近红外分光光度计(Agilent, Cary 5000)进行表征。使用FLS1000荧光光谱仪

(Edinburgh Instruments)测试样品的激发光谱(PLE)、发射光谱(PL),荧光寿命、发光量子效率、吸收效率(AE)采用与FLS1000荧光光谱仪耦合的光学积分球测试获得。其中激发和发射光谱测试采用450 W 氙灯作为光源;荧光寿命测试则采用60 W 微秒脉冲氙灯(0.1~100 Hz)作为光源。吸收效率的表征选用硫酸钡作为吸收效率为0%参照物,分别测试硫酸钡反射的460 nm处的光强度和样品反射的460 nm处的光强度,通过差值大小来表征样品对460 nm蓝光的吸收能力。分别采用漫反射光谱和吸收效率测试两种方法表征样品吸收能力的变化。FLS1000光谱仪结合由外接的高温荧光温控器控温的金属加热台实现样品298~473 K的光谱测试。将LiSc_{0.4}In_{0.6}Si_{1.6}Ge_{0.4}O₆:0.06Cr³⁺荧光粉涂敷在蓝色LED芯片($\lambda_{\max} = 455$ nm)上制备NIR pc-LED器件。以透明硅树脂作为粘结剂,荧光粉与树脂的质量比为1:1。pc-LED器件输出光功率和转换效率的测量采用一个配备有积分球(直径为50 cm)的光电测量系统(HAAS 2000,350~1 650 nm,EVERFINE)。pc-LED器件光谱通过便携式光谱仪(Maya 2000 Pro,海洋光学)采集,其近红外照片由可见光-近红外相机(MV-CA013-70GM,HikRobot)拍摄。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图1为基质LiScSi₂O₆的晶体结构图。LiScSi₂O₆为单斜晶体结构,属于P2₁空间群。其中Sc³⁺和Si⁴⁺分别被6个和4个O²⁻阴离子包围,形成[ScO₆]八面体和[SiO₄]四面体,[ScO₆]八面体和[SiO₄]四面体之间共角连接,相邻[ScO₆]八面体之间共边连接,由图1下方侧视图可以看出Li⁺位于由[ScO₆]和[SiO₄]围成的空腔中。由于化学性质相似,Li⁺、Sc³⁺和Si⁴⁺可以分别被同一主族的Na⁺、In³⁺和Ge⁴⁺替换。

在不同配位数(CN)下各离子的半径分别为:Li⁺($r=0.059$ nm, CN=4),Na⁺($r=0.099$ nm, CN=4),Sc³⁺($r=0.0745$ nm, CN=6),In³⁺($r=0.080$ nm, CN=6),Cr³⁺($r=0.0615$ nm, CN=6),Si⁴⁺($r=0.026$ nm, CN=4),Ge⁴⁺($r=0.039$ nm, CN=4),半径和价态相近的Cr³⁺离子倾向于占据[ScO₆]八面体中Sc³⁺的格位。图2(a)为LiScSi₂O₆:0.06Cr³⁺以及Na⁺、In³⁺或Ge⁴⁺单掺样品的XRD图,图2(b)为Na⁺、In³⁺、Ge⁴⁺两两组合掺杂以及三元共掺样品的XRD图。如

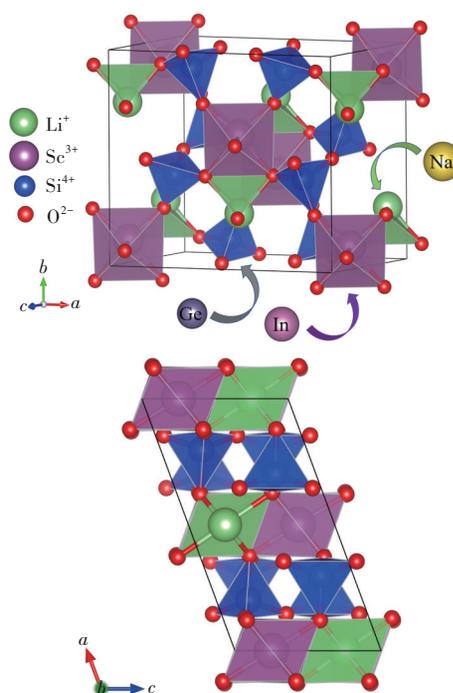


图1 LiScSi₂O₆晶体结构和配位环境示意图

Fig.1 Crystal structure and the coordination environment of LiScSi₂O₆

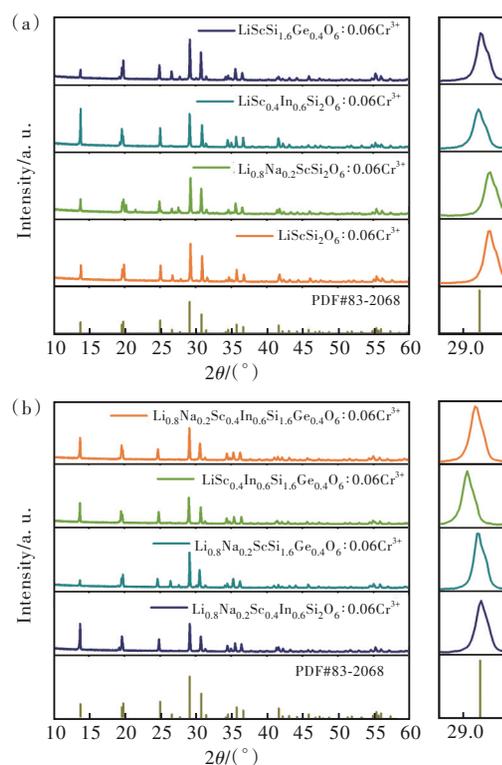


图2 XRD谱及局部放大图:(a) LiScSi₂O₆:0.06Cr³⁺以及Na⁺、In³⁺、Ge⁴⁺单掺样品;(b) Na⁺、In³⁺、Ge⁴⁺共掺样品

Fig.2 XRD patterns and partial magnified patterns. (a) LiScSi₂O₆:0.06Cr³⁺ and Na⁺ (or Sc³⁺, Ge⁴⁺) singly-doped LiScSi₂O₆:0.06Cr³⁺. (b) Na⁺/Sc³⁺/Ge⁴⁺ co-doped LiScSi₂O₆:0.06Cr³⁺

图所示,所有样品的衍射峰与 LiScSi₂O₆ 标准 PDF 卡片很好地匹配,说明这些阳离子单掺或共掺不改变基质晶体结构。Na⁺和 Li⁺的半径差较大,20% 的 Na⁺掺入引入少量 SiO₂ 杂相峰(20°~25°),其不影响荧光粉发光性能。过多 Na⁺的掺入会导致大量杂相出现,因此仅选取 Li_{0.8}Na_{0.2}ScSi₂O₆:Cr³⁺ 作为 Li 位取代体系进行后续分析。为了进一步分析晶体结构变化,对 XRD 数据进行了 Rietveld 精修,不同样品的精修图谱如图 S1, R_{wp} 和 R_p 值均在有效范围内。精修后的晶胞参数列于表 S1。Na⁺ 取代 Li⁺、In³⁺ 取代 Sc³⁺、Ge⁴⁺ 取代 Si⁴⁺ 时,由于掺入的

阳离子半径更大,晶胞体积逐渐增大。多格位阳离子共掺时,晶胞体积相比于单掺样品进一步增加。

图 3 为 Li_{0.8}Na_{0.2}Sc_{0.4}In_{0.6}Si_{1.6}Ge_{0.4}O₆:0.06Cr³⁺ 荧光粉扫描电镜图及元素分布图。从图中可以看出样品呈现不规则形貌,颗粒平均粒径约为 10 μm。EDS 能谱数据显示 Sc、In、Cr、Na、Si、Ge、O 等元素在颗粒中均匀分布,Li 元素太轻,无法被检测到。各元素含量可见于图 S2 中。结合精修后的晶胞参数变化以及组分分析,说明 Na、In、Ge、Cr 均成功地掺入到了 LiScSi₂O₆ 基质中。

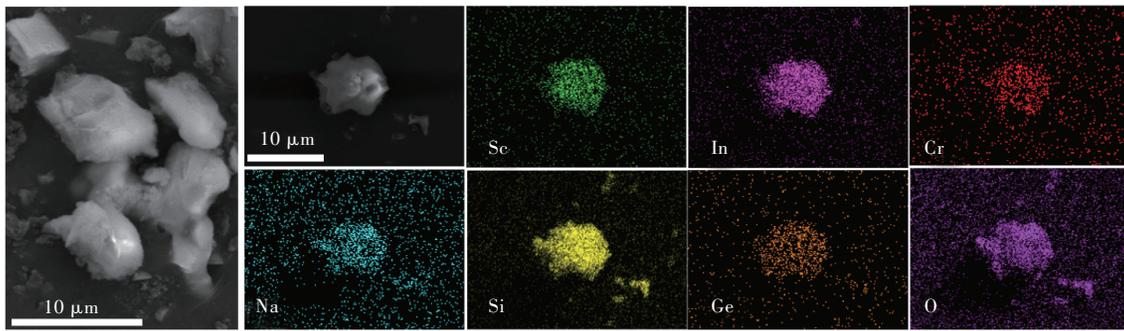


图 3 Li_{0.8}Na_{0.2}Sc_{0.4}In_{0.6}Si_{1.6}Ge_{0.4}O₆:0.06Cr³⁺ 荧光粉的 SEM 图及元素分布图

Fig.3 SEM and EDS mapping images of Li_{0.8}Na_{0.2}Sc_{0.4}In_{0.6}Si_{1.6}Ge_{0.4}O₆:0.06Cr³⁺

3.2 单格位掺杂增强 LiScSi₂O₆:Cr³⁺ 的光吸收

图 4(a) 是 LiScSi₂O₆:Cr³⁺ 的激发光谱和发射光谱及漫反射光谱。从漫反射光谱可知, LiScSi₂O₆:Cr³⁺ 荧光粉在 460 nm 和 667 nm 处存在两处吸收带, 分别对应于 Cr³⁺ 离子的 ⁴A₂→⁴T₁ 和 ⁴A₂→⁴T₂ 能级跃迁。在 460 nm 光激发下, 发射光谱为覆盖 700~1 100 nm 的宽谱, 半峰宽约 145 nm (2 054 cm⁻¹), 峰波长约 836 nm。发射峰来自于 Cr³⁺ 离子的自旋允许的 ⁴T₂→⁴A₂ 能级发射。在 836 nm 监测波长下, 激发光谱包含 460 nm 和 667 nm 两个激发带, 与漫反射光谱相对应。图 S3 中给出了 LiScSi₂O₆:Cr³⁺ 在不同 Cr³⁺ 掺杂浓度下的发光强度, Cr³⁺ 掺杂量为 0.06 时发光强度最大。

为了更直观地体现不同浓度 In³⁺、Ge⁴⁺ 分别掺入后的吸收效率变化, 以掺杂浓度为横坐标、460 nm 处的反射率 (R) 为纵坐标绘制了图 4(b)。样品光吸收能力可由 $(1-R)$ 值来衡量, 即图 4(b) 的阴影部分。从图中可以看出, In³⁺ 掺杂量 y 为 0.8 时反射率最低, Ge⁴⁺ 掺杂量 z 为 0.4 时反射率最低, 对应的 460 nm 处的吸收效率最高。不同掺杂条件下的完整漫反射光谱可见补充文件图 S4, 表明适量的阳离子单掺杂可以增强 LiScSi₂O₆:Cr³⁺ 荧光

粉的光吸收能力。

为了探究阳离子取代增强光吸收的原因, 选取 LiSc_{1-y}In_ySi₂O₆:0.06Cr³⁺ 荧光粉为对象, 对其精修后的结构进行分析, 得到 Cr³⁺ 所占据的 [ScO₆] 八面体键长及键角变化。多面体畸变指数包括平均二次伸长率 $\langle \lambda \rangle$ 和键角方差 σ^2 , 可以反映畸变八面体与正八面体的偏差。 $\langle \lambda \rangle$ 和 σ^2 的计算公式如下^[26-29]:

$$\langle \lambda \rangle = \sum_{i=1}^6 \left[\frac{(l_i/l_0)^2}{6} \right], \quad (1)$$

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^{12} \left[\frac{(\theta_i - \theta_0)^2}{11} \right], \quad (2)$$

其中 l_0 为同体积正多面体中心到顶点的距离, l_i 为中心原子到第 i 个配位原子的距离, θ_i 为第 i 个键角, θ_0 是正多面体的理想键角 (八面体为 90°)。图 4(c) 为 $\langle \lambda \rangle$ 和 σ^2 随 In³⁺ 掺杂浓度 y 的变化图。随着 y 增大, $\langle \lambda \rangle$ 变化较无规律, σ^2 表现出增大的趋势。 $y = 0.6$ 时具有最大的平均二次伸长率和较大的键角方差, 对应的多面体畸变程度最大。畸变增大表明 Cr³⁺ 取代的八面体结构对称性降低, 其基态和激发态能级间的跃迁速率增大, 从而提高效率增加。

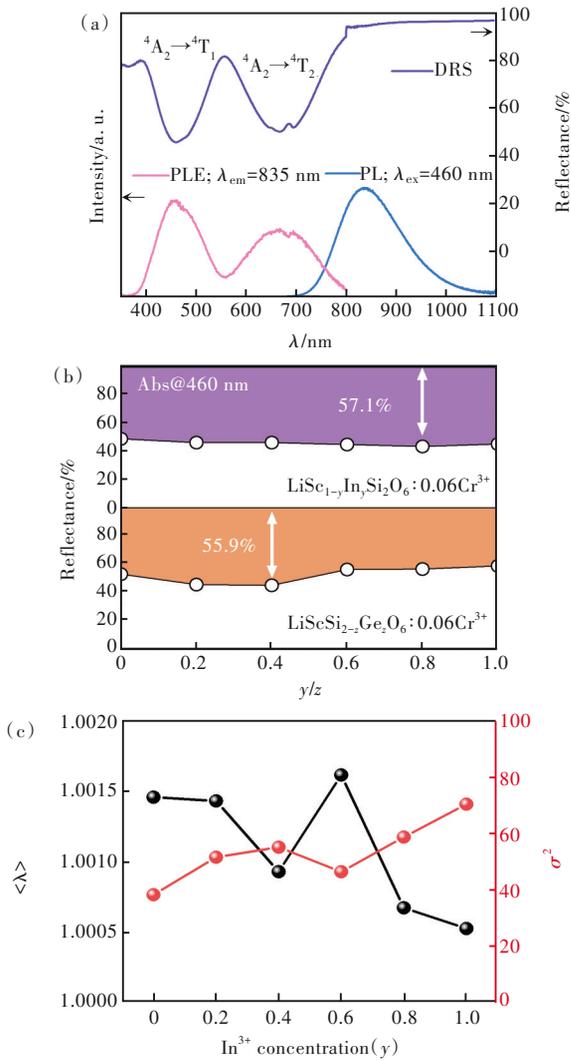


图 4 (a) LiScSi₂O₆:0.06Cr³⁺ 的激发光谱、发射光谱和漫反射光谱; (b) 不同浓度 In³⁺、Ge⁴⁺ 单掺样品在 460 nm 处的反射率变化; (c) $\langle \lambda \rangle$ 和 σ^2 随 In³⁺ 掺杂浓度的变化

Fig.4 (a) PL, PLE and UV-Vis-NIR diffuse reflection spectra (DRS) of LiScSi₂O₆: 0.06Cr³⁺. (b) Reflectance of LiSc_{1-y}In_ySi₂O₆: 0.06Cr³⁺ at 460 nm with various y or z values. (c) Plots of $\langle \lambda \rangle$ and σ^2 versus In³⁺ doping concentration y

图 5 给出了不同 Na⁺、In³⁺、Ge⁴⁺ 掺杂条件下样品的发射光谱。可以看出, Na⁺ 的掺入导致发光强度下降。In³⁺ 掺杂后的发光强度随掺杂浓度先增大后逐渐减弱, 最佳发光强度位于 $y = 0.6$ 处, 由于 In³⁺ 和 Sc³⁺ 半径相近, 因此发射峰位并未明显移动。Ge⁴⁺ 掺杂后的发光强度也是随掺杂浓度先增大后减弱, 最佳发光强度位于 $z = 0.2$ 处, 同时发射光谱发生一定红移。对应样品的激发光谱和荧光寿命如补充文件图 S5 所示, 掺杂后样品的激发峰位并未发生明显改变, 荧光寿命下降。为了进一步验证光吸收能力变化的可靠性, 分别选取

$x = 0.2, y = 0.6, z = 0.4$ 作为 Na⁺、In³⁺、Ge⁴⁺ 的最佳掺杂浓度, 对三个单掺样品进行吸收效率测试。测试谱图如补充文件图 S6 所示。吸收效率 AE 值分别从掺杂前的 50.5% 提升至 53.1% ($x = 0.2$)、54.5% ($y = 0.6$)、56.4% ($z = 0.4$), 与漫反射测试得到的光吸收能力变化趋势一致。

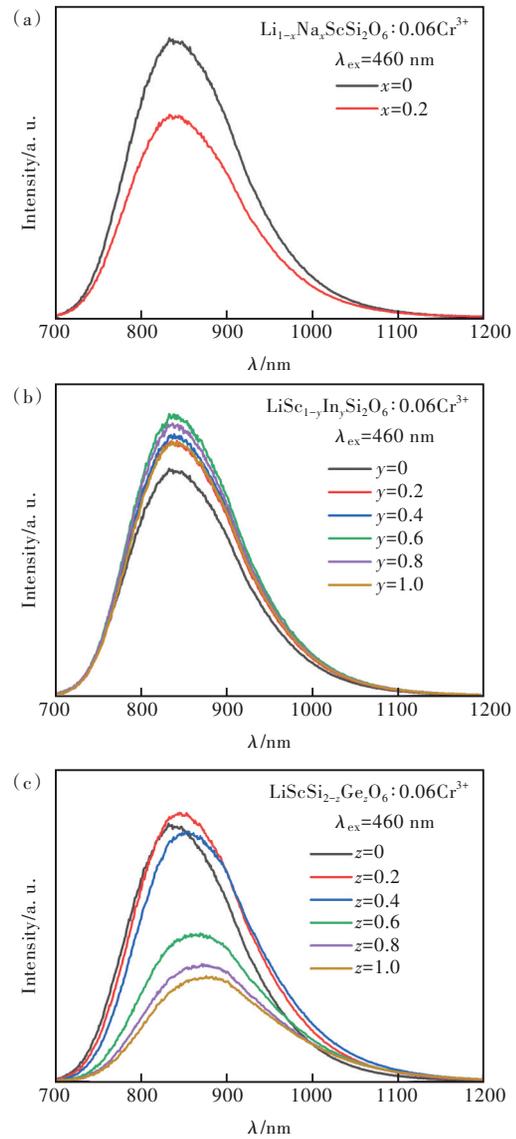


图 5 不同单掺样品的发射光谱: (a) Na⁺, (b) In³⁺, (c) Ge⁴⁺

Fig.5 PL spectra of singly-doped samples: (a) Na⁺, (b) In³⁺, (c) Ge⁴⁺

3.3 多格位共掺增强 LiScSi₂O₆: Cr³⁺ 的光吸收

为了进一步探究多格位共掺情况下荧光粉的光吸收能力变化, 合成了以下四种共掺杂样品 $Li_{1-x}Na_xSc_{1-y}In_ySi_{2-z}Ge_zO_6: 0.06Cr^{3+}$: $x = 0, y = 0.6, z = 0.4$; $x = 0.2, y = 0.6, z = 0$; $x = 0.2, y = 0, z = 0.4$; $x = 0.2, y = 0.6, z = 0.4$ 。图 6 同时给

出共掺荧光粉漫反射率和吸收效率的变化,并与单掺样品对比。反射率和AE值均表明,Na⁺、Ge⁴⁺或In³⁺离子共掺可进一步增强荧光粉的光吸收能力。其中,Na⁺、Ge⁴⁺、In³⁺三元共掺样品,AE

值最高可达60.9%。不同共掺条件下的多面体畸变程度 $\langle \lambda \rangle$ 和 σ^2 变化可参见补充文件图S7,三元共掺样品具有最大的平均二次伸长率 $\langle \lambda \rangle$ 。

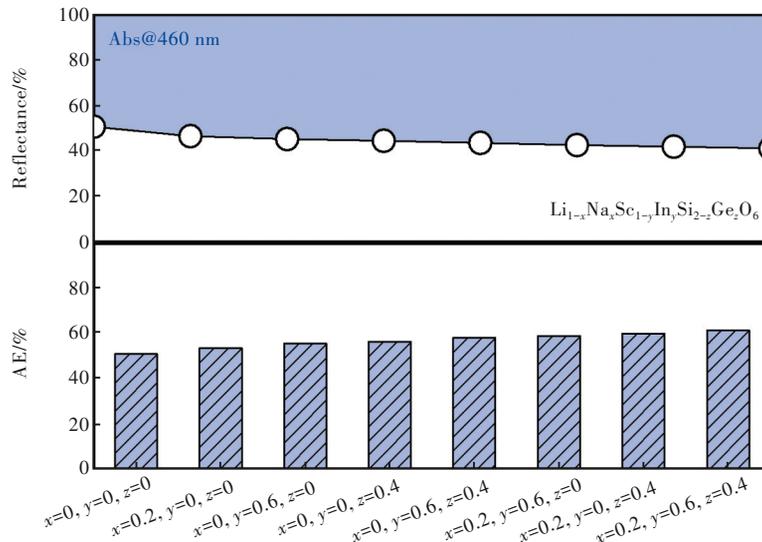


图 6 不同单掺或共掺样品的反射率和吸收效率对比图

Fig.6 The reflectance at 460 nm and absorption efficiency (AE) of various phosphor samples

为了更全面地分析多格位共掺对荧光粉发光性能的影响,对多格位共掺样品的发射光谱、量子效率以及热猝灭特性进行了表征,如图7所示。从图7(a)中可以看出,共掺杂样品的发射峰位均向长波长方向发生了移动,最大可由836 nm红移至870 nm,半峰宽最大由145 nm($2\ 054\ \text{cm}^{-1}$)增加至165 nm($2\ 152\ \text{cm}^{-1}$)。这是由于大半径离子的引入导致Cr³⁺所处八面体格位的晶体场强度减弱、斯托克斯位移增加所致。共掺样品的激发峰位如补充文件图S5中所示,没有发生明显变化,均能被蓝光有效激发。由图7(b)可以看出,在Na⁺、In³⁺、Ge⁴⁺等元素共掺杂时,荧光粉的内量子效率均发生了不同程度的下降。

杂样品的荧光寿命减小,表明无辐射跃迁几率增大,因此内量子效率降低。外量子效率EQY为内量子效率IQY与吸收效率AE的乘积,可以全面地表征荧光体系的光吸收和发射性能,如图S6所示,In³⁺、Ge⁴⁺共掺样品LiSc_{0.4}In_{0.6}Si_{1.6}Ge_{0.4}O₆:Cr³⁺具有最大的外量子效率(EQY为41.8%)。与本课题组之前研究的LiInSi₂O₆:0.06Cr³⁺荧光粉相比,In³⁺、Ge⁴⁺共掺杂后的LiScSi₂O₆:0.06Cr³⁺荧光粉具有更长的发射波长、更宽的半高峰宽、更高的吸收效率以及更高的外量子效率。具体数据对比可参见补充文件表S2,与其他典型近红外材料的吸收率对比参见补充文件表S3。图7(c)中给出了不同共掺杂样品发光强度随温度的变化曲线,随着

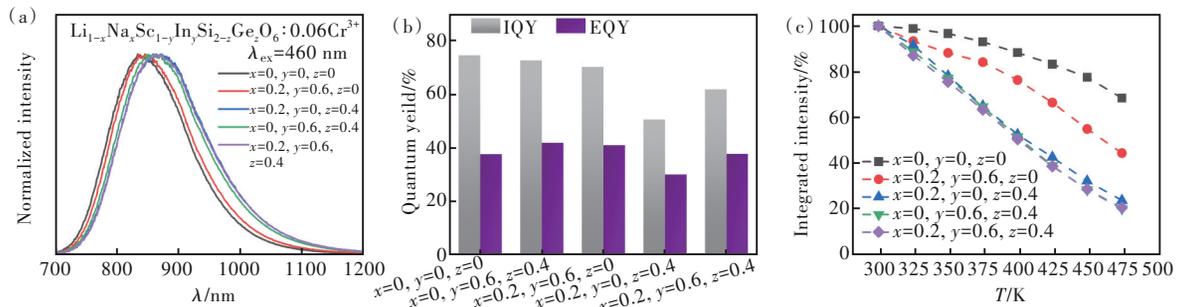


图 7 不同阳离子共掺样品的发射光谱(a)、量子产率(b)及发光强度随温度变化曲线(c)

Fig.7 PL spectra (a), quantum efficiency (b) and temperature-dependent integrated emission intensity (c) of various co-doped samples

发射光谱的红移,样品的热稳定性发生不同程度的下降。这主要是由于大半径离子的引入使得晶体场强度减弱,激发态和基态之间的能级间隙减小,高温下发光离子更容易从激发态以无辐射跃迁形式返回基态,导致热稳定性降低。后续可以采用大半径离子与小半径离子共掺的方式,在不引起晶格显著膨胀的情况下增大局域结构畸变,从而获得综合性能更加优异的近红外荧光粉体系。

3.4 近红外LED器件性能及应用

采用LiSc_{0.4}In_{0.6}Si_{1.6}Ge_{0.4}O₆:Cr³⁺荧光粉和455 nm商用蓝色LED芯片制备了NIR pc-LED器件,

图8(a)给出其电致发光谱和器件照片。器件可发射出明亮的近红外光,光谱覆盖700~1100 nm波段。图8(b)为不同电流下器件的近红外光输出功率和电光转换效率。随着电流的增加,由于蓝光LED芯片的功耗下降以及芯片温度升高,电光转换效率逐渐下降。在100 mA下,近红外光输出功率约为63.1 mW,电光转换效率约为22.3%。利用近红外光对人体组织的穿透性,结合NIR pc-LED光源及近红外相机可以区分人手中的血管,如图8(c)所示,表明所制备的pc-LED近红外光源在生物成像或检测领域具有潜在的应用前景。

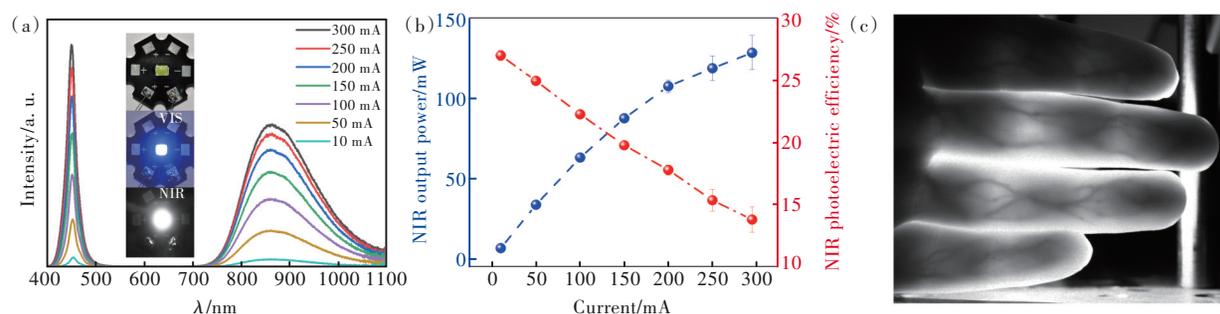


图8 (a)采用LiSc_{0.4}In_{0.6}Si_{1.6}Ge_{0.4}O₆:Cr³⁺荧光粉制备的NIR pc-LED器件的电致发光谱,插图为器件工作状态和非工作状态的可见及近红外照片;(b)pc-LED器件近红外光输出功率和电光转换效率随电流的变化;(c)制备的pc-LED光源照射手掌的近红外照片

Fig.8 Luminescent spectra (a) and NIR light output power and photoelectric conversion efficiency (b) of the NIR pc-LED device fabricated with the LiSc_{0.4}In_{0.6}Si_{1.6}Ge_{0.4}O₆:Cr³⁺ phosphor at various drive currents. (c) NIR photography of the hand illuminated by the fabricated pc-LED light source

4 结 论

本文制备了Na⁺、In³⁺、Ge⁴⁺单掺和共掺LiSc-Si₂O₆:Cr³⁺荧光粉,并对其吸收和发光性能进行了研究。结果表明,在单离子掺杂下,LiScSi₂O₆:Cr³⁺荧光粉的吸收效率随着[ScO₆]八面体畸变程度的增大从50.5%最高可提升至57.1%。选择不同格位的最佳掺杂浓度进行多格位阳离子共掺,体系的吸收效率可进一步提升至60.9%。得益于吸收效率的提高,In³⁺、Ge⁴⁺共掺的LiSc_{0.4}In_{0.6}Si_{1.6}Ge_{0.4}O₆:Cr³⁺荧光粉具

有较高的外量子效率(41.8%),封装得到的NIR pc-LED器件在100 mA驱动电流下,近红外光最大输出功率可达63.1 mW,电光转换效率约为22.3%。结果表明,多格位阳离子替换是一种提升Cr³⁺激活近红外荧光粉光吸收的有效手段,本文提出的方法有助于后续开发具有更高吸收效率的近红外荧光粉。

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://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240002>.

参 考 文 献:

- [1] ZHANG L L, WANG D D, HAO Z D, *et al.* Cr³⁺-doped broadband NIR garnet phosphor with enhanced luminescence and its application in NIR spectroscopy [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(12): 1900185.
- [2] JIA Z W, YUAN C X, LIU Y F, *et al.* Strategies to approach high performance in Cr³⁺-doped phosphors for high-power NIR-LED light sources [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9(1): 86.
- [3] 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.

- [4] ZHONG Y, GAI S J, XIA M, *et al.* Enhancing quantum efficiency and tuning photoluminescence properties in far-red-emitting phosphor $\text{Ca}_{14}\text{Ga}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}:\text{Mn}^{4+}$ based on chemical unit engineering [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 374: 381-391.
- [5] 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.
- [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] 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)
- [8] 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.
- [9] FANG M H, DE GUZMAN G N, BAO Z, *et al.* Ultra-high-efficiency near-infrared $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor and controlling of phytochrome [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(32): 11013-11017.
- [10] JIA Z W, YUAN C X, LI R Y, *et al.* Electron-phonon coupling mechanisms of broadband near-infrared emissions from Cr^{3+} in the $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ garnet [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22(18): 10343-10350.
- [11] ZHONG J Y, ZHUO Y, DU F, *et al.* Efficient broadband near-infrared emission in the $\text{GaTaO}_4:\text{Cr}^{3+}$ phosphor [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(2): 2101800.
- [12] 孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
SUN J Y, DU H Y, HU W X. *Solid Luminescent Materials* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese)
- [13] 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.
- [14] 颜雨, 尚蒙蒙. $\text{Ca}_2\text{TbHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} 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 $\text{Ca}_2\text{TbHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} garnet phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(8): 1369-1379. (in Chinese)
- [15] 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.
- [16] CHEN L, ZHONG J Y, ZENG L W, *et al.* Achieving an ultra-high absorption efficiency in a monoclinic $\text{LiAlP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ near-infrared phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2023, 263: 120139.
- [17] FANG M H, CHEN K C, MAJEWSKA N, *et al.* Hidden structural evolution and bond valence control in near-infrared phosphors for light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(1): 109-114.
- [18] ZHONG J Y, ZHUO Y, DU F, *et al.* Efficient and tunable luminescence in $\text{Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ for near-infrared imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(27): 31835-31842.
- [19] ZHONG J Y, ZENG L W, ZHAO W R, *et al.* Producing tunable broadband near-infrared emission through co-substitution in $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(45): 51157-51164.
- [20] LIN J H, ZHOU L Y, SHEN Y Y, *et al.* $[\text{Zn}^{2+}\text{-Ge}^{4+}]$ co-substitutes $[\text{Ga}^{3+}\text{-Ga}^{3+}]$ to coordinately broaden the near-infrared emission of Cr^{3+} in Ga_2O_3 phosphors [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, 25(3): 2090-2097.
- [21] ZENG L W, ZHONG J Y, LIN W B, *et al.* Creating an efficient and tunable near-infrared emission by using $[\text{Mg}^{2+}\text{-Sn}^{4+}]$ chemical unit co-substitution in $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2023, 263: 120079.
- [22] XIAO H, ZHANG J N, ZHANG L L, *et al.* Cr^{3+} activated garnet phosphor with efficient blue to far-red conversion for pc-LED [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(20): 2101134.
- [23] 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)

- [24] SHAO Q Y, DING H, YAO L Q, *et al.* Broadband near-infrared light source derived from Cr^{3+} -doped phosphors and a blue LED chip [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 43(21): 5251-5254.
- [25] 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 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.
- [26] HU T, LIN H, CHENG Y, *et al.* A highly-distorted octahedron with a C_{2v} group symmetry inducing an ultra-intense zero phonon line in Mn^{4+} -activated oxyfluoride $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(40): 10524-10532.
- [27] LI S Y, ZHU Q, SUN X D, *et al.* Magical polyhedral twist *via* chemical unit co-substitution in $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ to greatly enhance the zero phonon line for high-efficiency plant-growth LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(22): 7163-7173.
- [28] YE Z J, WANG Z J, WU Q, *et al.* A single luminescence center ultra-broadband near-infrared $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}$ phosphor for biological tissue penetration [J]. *Dalton Trans.*, 2021, 50(29): 10092-10101.
- [29] SHI M L, SHAO Q Y, YAO L Q, *et al.* Molten salt synthesis of broad-band near-infrared $\text{InBO}_3:\text{Cr}^{3+}$ submicron phosphor and its luminescent enhancement by lanthanide ion codoping [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(31): 12275-12283.



于世杰(1998-),男,江西进贤人,博士研究生,2019年于兰州大学获得学士学位,主要从事近红外无机发光材料的研究。

E-mail: 230198620@seu.edu.cn



邵起越(1979-),男,河南方城人,博士研究生,教授,博士生导师,2006年于南京大学获得博士学位,主要从事微/纳米无机发光材料的研究。

E-mail: qiuyeshao@seu.edu.cn