

Ce³⁺、Cr³⁺掺杂宽带近红外发光材料 Y₂CaAl₄SiO₁₂ 的发光性能 以及能量传递

米晓云^{1,2}, 刘宇洁², 汪德岩², 董雅玲², 刘秀玲^{1,2}, 王艳平^{1,2}

(1. 长春理工大学重庆研究院, 重庆 401120;

2. 长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

摘 要: 发射波长范围在 700~1100 nm 的近红外发光因其可在无损检测、生物识别、夜视等领域发挥重要作用而倍受到关注。采用高温固相法合成了 Cr³⁺单掺以及 Ce³⁺、Cr³⁺共掺的 Y₂CaAl₄SiO₁₂ 发光材料。在 438 nm 光激发下, Cr³⁺可以产生位于 740 nm 的近红外宽带发射以及 690 nm 的 R 线窄带发射。测量出单掺 Cr³⁺的量子效率为 24%, 且通过激发光谱分析计算得出晶体场强度为 2.429。通过变温光谱分析 Y₂CaAl₄SiO₁₂: Cr³⁺的热稳定性, 在 150 °C 的发光强度可以达到初始强度的 77.6%。在此基础上制备 Y₂CaAl₄SiO₁₂: Ce³⁺, Cr³⁺发光材料, 存在 Ce³⁺到 Cr³⁺的能量传递, 其能量传递机制为四极-四极作用, 且 Y₂CaAl₄SiO₁₂: 0.005Ce³⁺, 0.007Cr³⁺的发光强度约为单掺 Cr³⁺样品的 3 倍, 同时测出共掺样品的量子效率为 45%。

关键词: 铬离子; 石榴石; 近红外发光; 能量传递

中图分类号: O482.31 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3728-09

网络出版时间: 2024-11-15



近红外光(NIR)由于具有强穿透、无损伤、肉眼不可见等特点, 在成像、军事、民用、医疗、食品和光传感等领域发挥着越来越重要的作用^[1-10]。在 700~1 100 nm 区域的近红外光源对于无损检测、夜视和其他应用显得尤为重要^[11-12]。但是一些窄带发射的近红外发光材料不能满足连续的近红外发射, 如在紫外照射下, MgGeO₃: Pr³⁺发光材料在 625、900 nm 和 1 085 nm 处表现出窄带近红外发光^[13]; GdNbO₄: Nd³⁺发光材料在紫外照射下, 能发射出波长在 850~960 nm 之间 4 条窄的近红外光射^[14]。除此之外, 铥、镱窄带近红外输出效率不高^[15]。Eu²⁺掺杂的近红外发光材料也有报道, 其发射波长在 700 nm 左右, 无法覆盖 800 nm 以外的近红外光源^[16]。而 Cr³⁺的部分激发态电子能从 ²E_g 跃迁到 ⁴A_{2g} 能级, 同时, 存在另一部分位于 ⁴T_{2g} 能级的电子跃迁到 ⁴A_{2g} 能级, 前者产生宽带发射峰, 后者则对应尖锐的发射峰, 较广的响应范围能完美耦合蓝光芯片, 提供可调节的近红外发光^[17-18]。目前关于掺杂 Cr³⁺化合物的报道主要涉及氟化物、铝酸盐和硼酸盐。

如: ScBO₃: Cr³⁺发光材料在 800 nm 处的近红外发光性能良好, 但其有限的热稳定性极大地限制了其实用性^[19]; SrAl₁₂O₁₉: Cr³⁺型发光材料也可产生 800 nm 的近红外发射, 但在 575 nm 光激发下产生的近红外发射不能很好的和蓝光芯片匹配^[20]。为了产生宽带近红外发光, 本工作采用固相法制备样品, 选择双原子点位替代, 用 Ca²⁺和 Si⁴⁺替换 Y₃Al₅O₁₂ 中 Y³⁺和 Al³⁺, 在对 Y₂CaAl₄SiO₁₂ 的发光性能研究后, 对其发光机理和浓度猝灭做进一步探究, 并将 Ce³⁺作为敏化剂加入到基质中, 探讨 Ce³⁺和 Cr³⁺的能量传递机制。

1 实验

1.1 样品制备

按照化学计量比 Y_{2-x}CaAl₄SiO₁₂: xCe³⁺ (x=0.001~0.011 mol)、Y₂CaAl_{4-y}SiO₁₂: 0.005Ce³⁺, yCr³⁺ (y=0.001~0.011 mol) 对原料 CaCO₃ (分析纯, 北京化学工业集团有限责任公司, 下同)、Cr₂O₃、SiO₂、Al₂O₃、CeO₂ (99.99%, 赣州市科明锐有色金属材料

收稿日期: 2024-05-09。 修订日期: 2024-05-28。

基金项目: 重庆市自然科学基金面上项目(cstc2021jcyj-msxmX1001, cstc2021jcyj-msxmX0936, cstc2021jcyj-msxmX0930)。

第一作者: 米晓云(1979—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-05-09. Revised date: 2024-05-28.

First author: MI Xiaoyun (1979—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: mixiaoyun@126.com

有限公司,下同)、 Y_2O_3 及固相反应所需的合适助熔剂进行称量,放入研钵中;加入无水乙醇,进行研磨;放入温度为 80°C 的烘箱干燥,然后取出,并放入方形坩埚中;在 1550°C 的还原气氛下烧结 4 h;取出样品,冷却到室温,以便进一步测试。

1.2 样品表征

X 射线衍射(XRD)数据使用日本 Rigaku D 衍射仪获得,工作电流 20 mA、管电压 40 kV,铜靶 K_α 辐射线($\lambda=1.54056\text{ nm}$)作为辐射源,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用日立 F-7000 荧光光谱仪获得激发(PLE)和发射(PL)光谱,光源为 450 W 氙灯,激发狭缝为 0.5 nm,发射狭缝约为 0.25 nm,扫描步长为 1 nm。漫反射光谱由 Shimadzu UV-3600 紫外-可见分光光度计测得。变温光谱采用爱丁堡(FLSP-920)进行测量,测试时光源为 450 W 氙

灯,激发狭缝为 2.5 nm,发射狭缝为 5 nm,激发波长为 468 nm,扫描步长为 1 nm。荧光寿命测试采用爱丁堡 FLS 980 稳态/瞬态荧光光谱仪采集,光源为微秒脉冲闪光灯,频率为 10 Hz,激发和发射狭缝均为 1 nm,激发波长为 465 nm,发射波长为 550 nm,测试时间范围为 80 ms。材料的量子效率由日本滨松 C9920-02 绝对量子效率测试仪测量。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1a 是 $\text{Y}_{2-x}\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: x\text{Ce}^{3+}, 0.007\text{Cr}^{3+}$ 的 XRD 衍射谱,图 1b 是 $\text{Y}_{1.995}\text{CaAl}_{4-y}\text{SiO}_{12}: 0.005\text{Ce}^{3+}, y\text{Cr}^{3+}$ 的 XRD 衍射谱,与钇铝石榴石(PDF 33-0040)标准卡的峰值位置一致,且不存在杂质相。

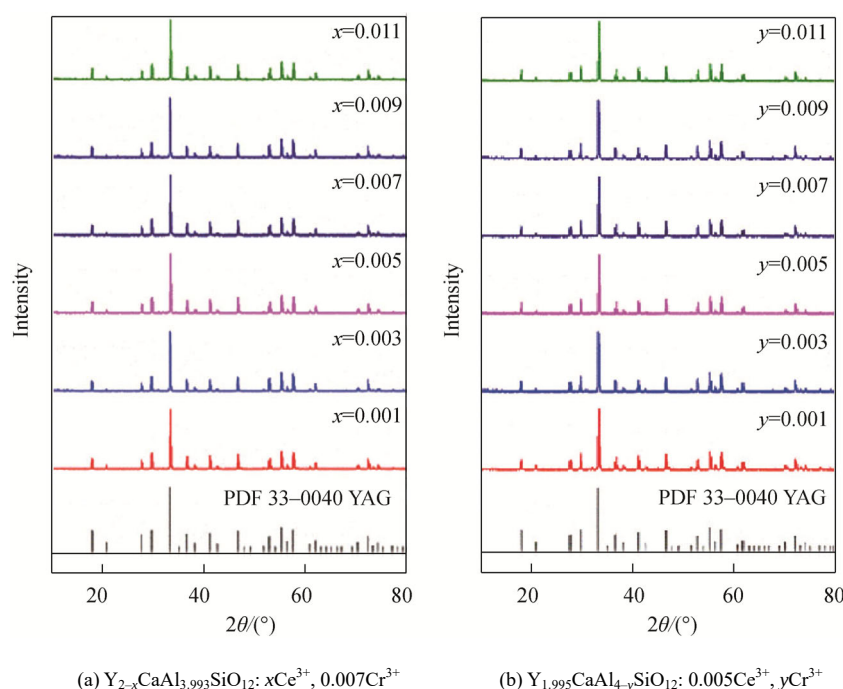


图 1 $\text{Y}_{2-x}\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: x\text{Ce}^{3+}, 0.007\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Y}_{1.995}\text{CaAl}_{4-y}\text{SiO}_{12}: 0.005\text{Ce}^{3+}, y\text{Cr}^{3+}$ 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Y}_{2-x}\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: x\text{Ce}^{3+}, 0.007\text{Cr}^{3+}$ and $\text{Y}_{1.995}\text{CaAl}_{4-y}\text{SiO}_{12}: 0.005\text{Ce}^{3+}, y\text{Cr}^{3+}$

为了进一步得到 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}: \text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}: \text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 的结构数据,采用 Rietveld 法对 XRD 数据进行精修。该方法可以确定晶格常数,定量分析多晶衍射,校正晶体结构参数^[21]。图 2a 为 $\text{Y}_2\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: 0.007\text{Cr}^{3+}$ 的 Rietveld 精修图,图 2b 为 $\text{Y}_{1.995}\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: 0.005\text{Ce}^{3+}, 0.007\text{Cr}^{3+}$ 的 Rietveld 精修图。结果表明 $\text{Y}_2\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: 0.007\text{Cr}^{3+}$ 属于立方结构,空间群为 $\text{Ia}\bar{3}d$,分子数 $Z=8$ 。 $\text{Y}_2\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: 0.007\text{Cr}^{3+}$ 的晶胞参数是 $a=b=c=12.0054\text{ Å}$,晶胞体积为 1730.353 Å^3 ,拟合参

数 $R_{\text{wp}}=8.612$, $R_p=9.175$, $\chi^2=1.734$; $\text{Y}_{1.995}\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: 0.005\text{Ce}^{3+}, 0.007\text{Cr}^{3+}$ 的晶胞参数为 $a=b=c=12.0058\text{ Å}$,晶胞体积为 1730.507 Å^3 ,拟合参数 $R_{\text{wp}}=5.5$, $R_p=5.88$, $\chi^2=2.56$ 。由于 Ce^{3+} 的离子半径 (1.03 Å) 大于 Y^{3+} (0.9 Å) 的离子半径,故相对于单掺杂的发光材料,共掺杂的晶格体积稍大。根据精修后的晶体数据,通过 Vesta 软件绘制出晶体结构示意图。图 2c 为 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}: \text{Cr}^{3+}$ 的晶体结构图,图 2d 为多面体连接图。 Al^{3+} 在石榴石基质中占据 2 种格位,一种格位是 Al^{3+} 与 6 个 O^{2-} 组成八面体,

第2种格位是 $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ 与4个 O^{2-} 组成四面体。 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 的离子半径分别是 $0.755 \text{ \AA}$ 和 $0.675 \text{ \AA}$ [22–24], 离子半径差较小, 且目前的报道表明六配位环境更有利于发光, 因此 Cr^{3+} 会取代 Al^{3+} [18–25]。同时 Y^{3+}

与8个 O^{2-} 组成十二面体, 十二面体 $[\text{Y}/\text{CaO}_8]$ 以共棱方式连接 $[\text{AlO}_6]$ 八面体, 在这基础上八面体又以共点方式连接 $[\text{Al}/\text{SiO}_4]$ 四面体 [26–27], 引入的 Ce^{3+} 会占据 $[\text{Y}/\text{CaO}_8]$ 中的 Y^{3+} 格位 [28]。

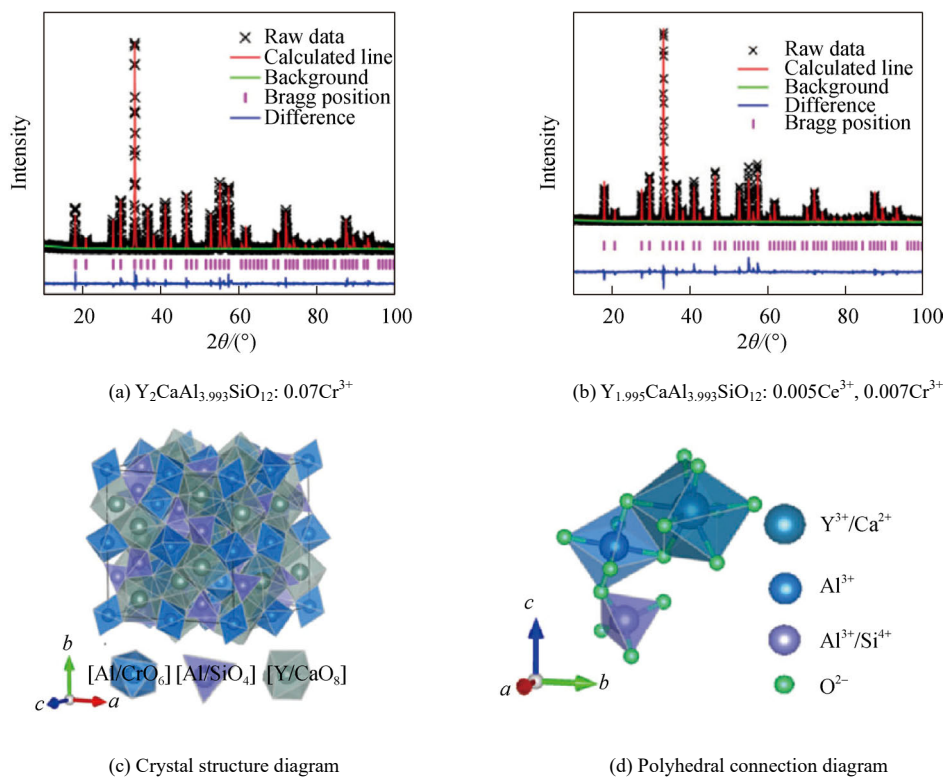


图2 $\text{Y}_2\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}:0.07\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Y}_{1.995}\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}:0.005\text{Ce}^{3+}, 0.007\text{Cr}^{3+}$ 精修、结构及局部结构图
Fig. 2 $\text{Y}_2\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}:0.07\text{Cr}^{3+}$ and $\text{Y}_{1.995}\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}:0.005\text{Ce}^{3+}, 0.007\text{Cr}^{3+}$ refinement, structure and partial structure drawings

2.2 发光性能分析

图3a为 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱。归因于八面体的弱配位环境, 允许能级由 $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ 跃迁, 因此在 438 nm 的激发光下, 产生位于 740 nm 处的近红外宽带发射; 而 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 的能量跃迁为自旋禁阻跃迁, 会产生窄带发射, 因此 690 nm 处发射峰呈尖锐状, 同时经测量样品的量子发光效率为 24% 。样品的漫反射光谱如图3b所示, 基质吸收与 $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ 能量跃迁相结合, 在紫外范围内形成相对窄的吸收峰。在 $300\sim 800 \text{ nm}$ 范围内的2个吸收峰与 Cr^{3+} 的 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 和 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 跃迁有关。 $\text{Y}_2\text{CaAl}_{4-y}\text{SiO}_{12}:y\text{Cr}^{3+}$ 的发射光谱如图3c所示, 发光强度随着 Cr^{3+} 浓度的升高而增强, 在 0.007 时达到最佳掺杂浓度, 当浓度大于 0.007 时, 发射光谱强度逐渐下降, 并表现出浓度猝灭效应。

晶格环境影响 Cr^{3+} 的发光, 可以用式(1)和式(2)确定 Cr^{3+} 在 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$ 中的场强 D_q/B [29–30]。

$$10D_q = E\alpha(^4\text{T}_2) - E\alpha(^4\text{A}_2) \quad (1)$$

$$11D_q + 15/2B = E\alpha(^4\text{T}_1) - E\alpha(^4\text{A}_2) \quad (2)$$

式中: $E\alpha(^4\text{T}_1)$ 、 $E\alpha(^4\text{T}_2)$ 、 $E\alpha(^4\text{A}_2)$ 分别表示对应能级峰值的位置; D_q 表示晶场参数; B 表示电子排斥参数。

如图4a为 Cr^{3+} 在 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$ 中晶体场强示意图。根据激发光谱的峰值, 得到 $^4\text{T}_1$ 和 $^4\text{T}_2$ 能级的能量(分别为 16207.2 cm^{-1} 和 22831.5 cm^{-1})。计算得到的 D_q/B 值为 2.429 , 略高于 2.3 。因此, 当 ^2E 能级和 $^4\text{T}_2$ 能级接近时, Cr^{3+} 处于弱晶体场, ^2E 的低能级可以通过热震动跃迁达到 $^4\text{T}_2$ 能级。当 Cr^{3+} 受到激发时, 它可以由2个不同的能级同时跃迁回基态。因为 $^4\text{T}_{2g} \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ 的能级跃迁是自旋允许的, 其辐射跃迁会产生较宽的发射带; 而由 $^2\text{E}_g \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ 的能级跃迁为自旋禁阻跃迁, 产生窄带发射, 这个峰也被称为 ^2E 的 R 线。这使得在光谱中看到共存的宽带近红外发射和 R 线发射。图4b为发射光谱的半高宽度和峰值与掺杂离子浓度的比例关系。当浓度为 0.001 时, 样品的峰值和半高宽度最小。适当增加 Cr^{3+} 的含量可以在一定程度上优化半波宽度和峰值。

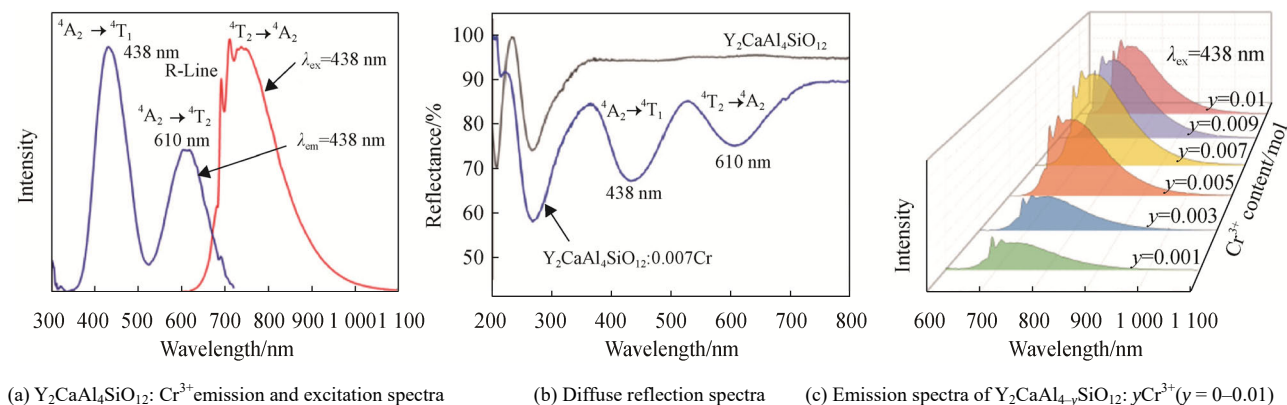
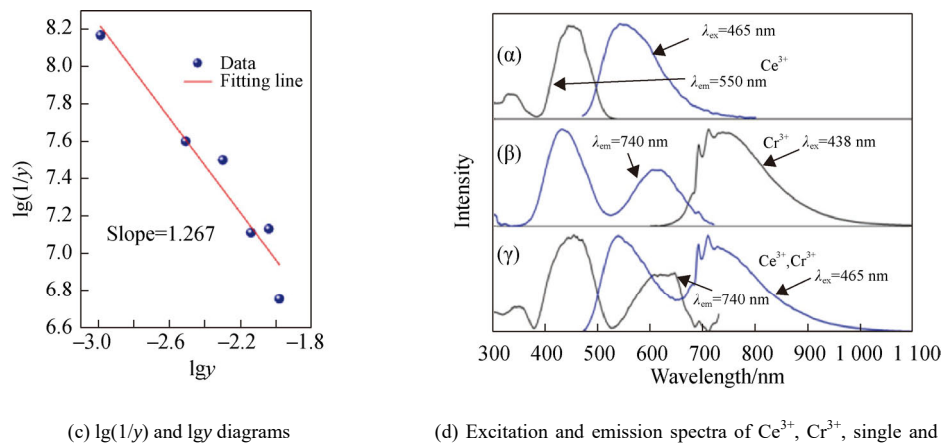
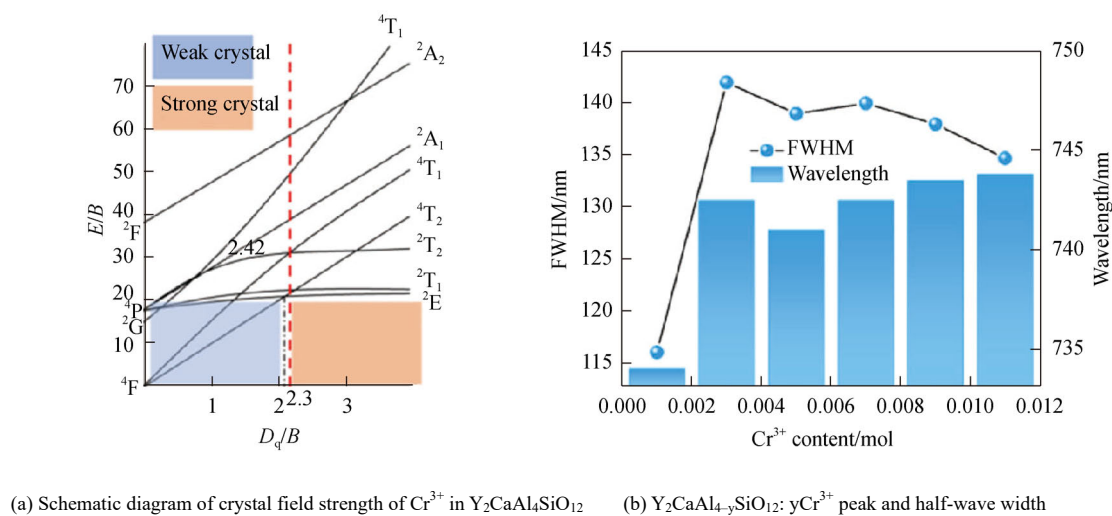


图 3 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 光谱
Fig. 3 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ spectrogram



Note: E is energy gap; B is crystal field parameters; D_q is crystal field strength; I is the overall luminous intensity of the sample; y is the doping content of the active ion.

图 4 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{yCr}^{3+}$ 的能量传递、半高宽、浓度猝灭机制图以及 Ce^{3+} 、 Cr^{3+} 双掺光谱图

Fig. 4 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{yCr}^{3+}$ energy transfer, half-height width, concentration quenching mechanism diagram and Ce^{3+} , Cr^{3+} double-doped spectrum diagram

浓度猝灭是由激活离子在特定距离上的非辐射能量转移引起的。能量传递的作用机理可通过计算临界距离(R_c)来确定^[31], 如式(3):

$$R_c \approx 2 \left[\frac{3V}{4\pi X_c N} \right]^{1/3} \quad (3)$$

式中: X_c 为 Cr^{3+} 在基质中的猝灭浓度; N 为 Cr^{3+} 在基

质 1 个晶胞中可替代的格点数目; V 为 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$ 的晶胞体积。而式(3)所需的晶胞体积具体信息可由精修数据提供, 因此得出参数 $V=1\,730.353\text{ Å}^3$ 。而猝灭浓度为 0.007, $N=32$ 。进而计算出能量转移的临界距离 R_c 约为 13.2 Å , $R_c > 5\text{ Å}$, 所以能量传递机制是电多极相互作用^[32]。

可以根据式(4)拟合出 $\lg(I/n)$ 和 $\lg(n)$ 判断电多极具体作用类型:

$$I/n = K/[1 + \beta(n)^{Q/3}] \quad (4)$$

式中: I 代表样品的整体发光强度; n 表示激活离子的掺杂含量(Ce^{3+} 为 x , Cr^{3+} 为 y); K 和 β 表示不同含义的常数。如图 4c 所示, 斜率为 -1.267 , 计算出的 θ 值约为 6, 当 $\theta=6$ 时, 表示电多极中偶极子相互作用^[33]。

Ce^{3+} 、 Cr^{3+} 单独掺杂和 Ce^{3+} – Cr^{3+} 共掺杂的激发和发射光谱如图 4d 所示。 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$ 中的敏化剂 Ce^{3+} 具有 2 个宽激发峰 $4f-5d^2$ (340 nm) 和 $4f-5d^1$ (465 nm)。 Cr^{3+} 激发光谱在 $300\sim 730\text{ nm}$ 范围内, Ce^{3+} 发射光谱的波长在 $470\sim 800\text{ nm}$ 范围内。 Cr^{3+} 激发光谱和 Ce^{3+}

的发射光谱有重叠, 所以 Cr^{3+} 和 Ce^{3+} 之间可能存在能量传递。

图 5a 为 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}: 0.007\text{Cr}^{3+}, x\text{Ce}^{3+}$ 发射光谱, Ce^{3+} 和 Cr^{3+} 的相对强度如图 5b 所示, 结果表明, 随着 Ce^{3+} 掺杂浓度增加, Ce^{3+} 、 Cr^{3+} 发光强度也随之增强。当 x 为 0.005 时, Ce^{3+} 、 Cr^{3+} 光强度达到最大, 继续增加 Ce^{3+} 浓度, Ce^{3+} 发生浓度猝灭, Ce^{3+} 发光强度降低, Cr^{3+} 光强度也随之降低。图 5c 为 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}: y\text{Cr}^{3+}, 0.005\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱, Ce^{3+} 和 Cr^{3+} 的相对发光强度如图 5d 所示。由图 5d 可见, 随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的增加, Cr^{3+} 的发光强度逐渐增强, Ce^{3+} 的发光强度逐渐减弱。 y 为 0.007 时表现出最大的发光性能, 随后浓度猝灭, 发光强度逐渐下降, 其中 Ce^{3+} 的发光强度下降更为强烈, 这说明 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 之间存在能量传递。如图 5e 所示, 在 Cr^{3+} 、 Ce^{3+} 双掺下 y 为 0.007 时发光强度大约为单掺杂 Cr^{3+} 时的 3 倍, 同时测得量子效率为 45%, 说明共掺提升了材料的发光性能。

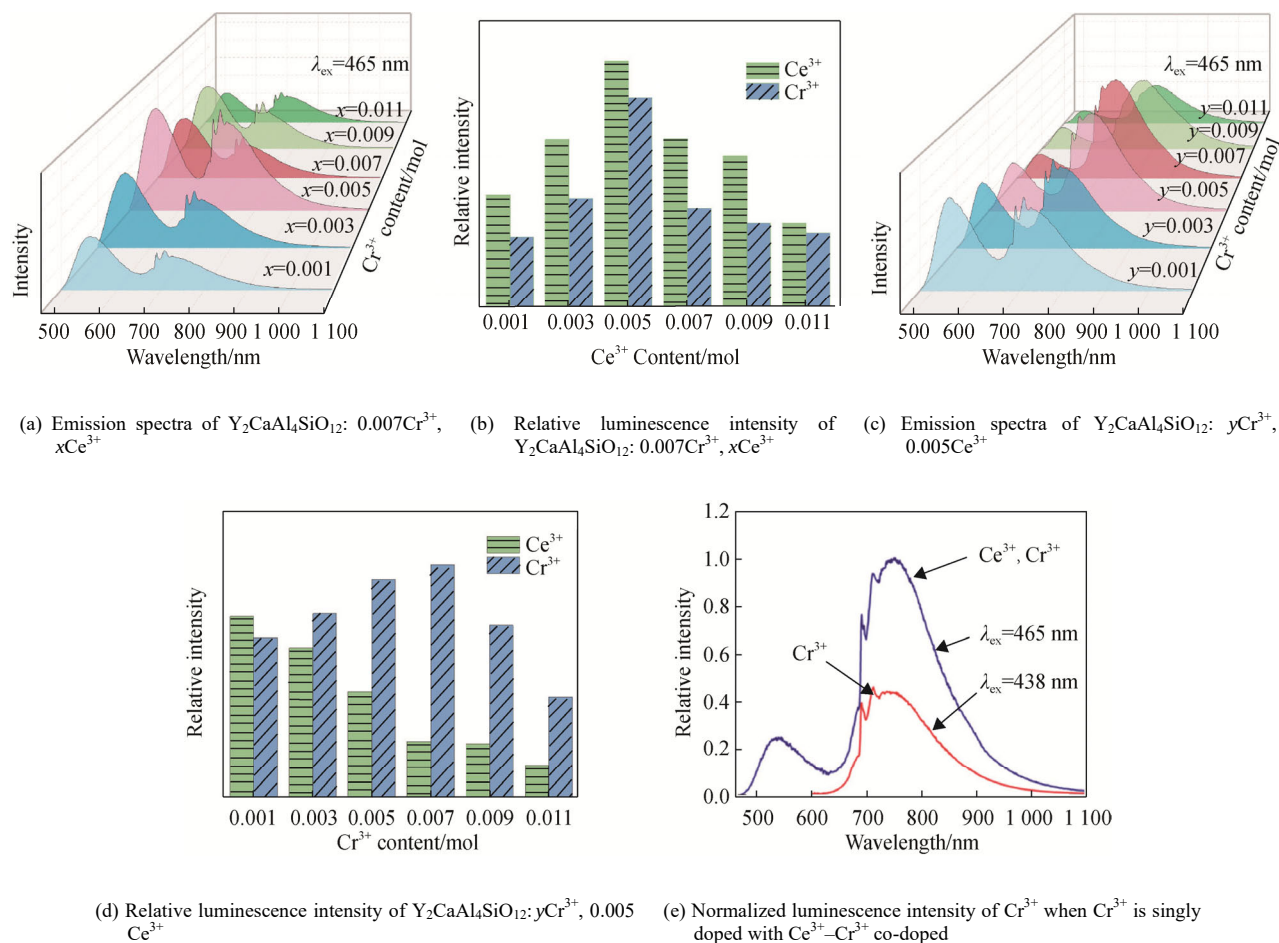


图 5 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}: \text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱

Fig. 5 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}: \text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ spectrogram

Cr^{3+} – Ce^{3+} 共掺杂后的寿命衰减曲线如图 6a 所示, 在 Ce^{3+} 浓度保持 0.005 mol 的情况下, 随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的增加, Ce^{3+} 的寿命逐渐下降, 主要是由于 Ce^{3+} 的部分能量传递到 Cr^{3+} 中。图 6b 为 Ce^{3+} 寿命、敏化剂和活性离子之间的能量传递效率(η_{ET})与 Cr^{3+} 浓度的关系值, 可利用式(5)确定等效能量传递效率^[34]:

$$\eta_{\text{ET}} = 1 - \tau_s / \tau_{s0} \quad (5)$$

式中: τ_s 和 τ_{s0} 分别为 Ce^{3+} 单掺杂和共掺杂时的荧光寿命。当 x 为 0.001, y 为 0.011 时, η_{ET} 最大值为 30.01%。

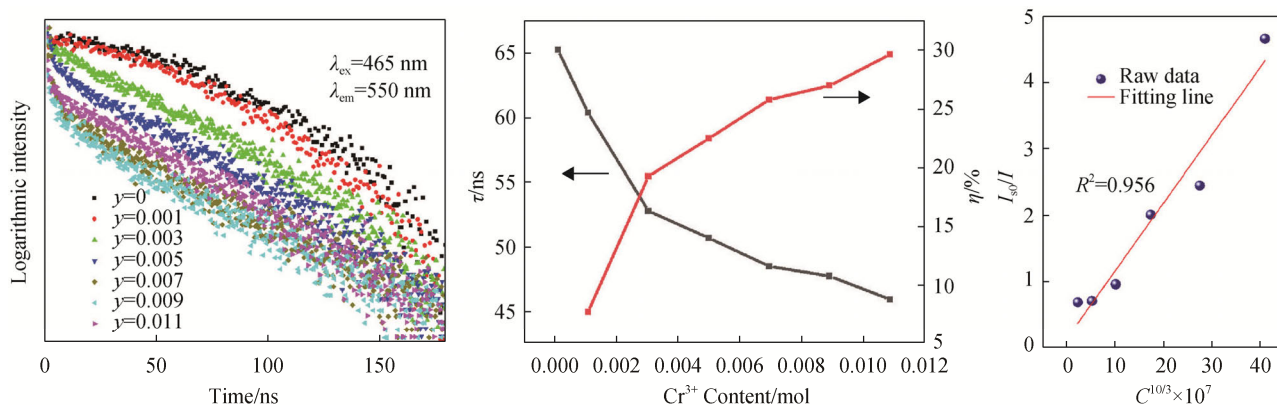
Dexter 的假设^[35]表明, 式 6 可用于确定 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$: Cr^{3+} , Ce^{3+} 体系中敏化剂(Ce^{3+})和激活剂(Cr^{3+})的能量传递具体过程:

$$I_{s0} / I_s \propto c^{n/3} \quad (6)$$

式中: c 代表 Cr^{3+} 和 Ce^{3+} 离子的浓度总值, I_{s0} 表示

只掺杂 Ce^{3+} 发光强度, I 表示共掺杂时 Ce^{3+} 发射强度。拟合曲线如图 6c 所示, $n=10$ 时, 拟合度为 0.976 44, 得到能量传递机制为四极子–四极子作用。

如图 7 为 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$ 中 Ce^{3+} 、 Cr^{3+} 能级图。基态的 Ce^{3+} 被 465 nm 光激发时, 电子跃迁至 5d 能级, 部分能量会以 550 nm 的可见光释放, 而另一部分传递给 Cr^{3+} 。因此, Cr^{3+} 被 2 种光源激发, 一种是激发光, 另一种是 Ce^{3+} 释放的黄光, 这 2 种激发光会使 Cr^{3+} 发光强度增强到单掺时的 3 倍。晶体在吸收入射光时, Ce^{3+} 的 4f–5d 发生能级跃迁, 将光能转换为电子激发能。随后, 激发态的 Ce^{3+} 通过非辐射跃迁将能量传递给 Cr^{3+} ^[36]。当入射光能量与 Cr^{3+} 的能级差相匹配时, 能量被吸收并激发 Cr^{3+} 的电子跃迁到高能级, 并在跃迁过程中以光形式释放出能量。在能量传递过程中, 激发态的 Ce^{3+} 将能量传递给基态的 Cr^{3+} , 使 Cr^{3+} 跃迁到激发态^[37–40]。



(a) $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$: $y\text{Cr}^{3+}$, 0.005 Ce^{3+} life decay curve

(b) The relationship between Ce^{3+} life and energy transfer efficiency with Cr^{3+} concentration

(c) Curve fitting

Note: τ is lifetime; η is transfer efficiency; I is the emission intensity of Ce^{3+} during co-doping; I_{s0} is the luminescence intensity only doped with Ce^{3+} ; R^2 is the fitting coefficient; C is the total concentration of Cr^{3+} and Ce^{3+} ions.

图 6 在 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$ 基质中 Cr^{3+} 、 Ce^{3+} 能量传递机制

Fig. 6 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$ matrix Cr^{3+} , Ce^{3+} energy transfer mechanism

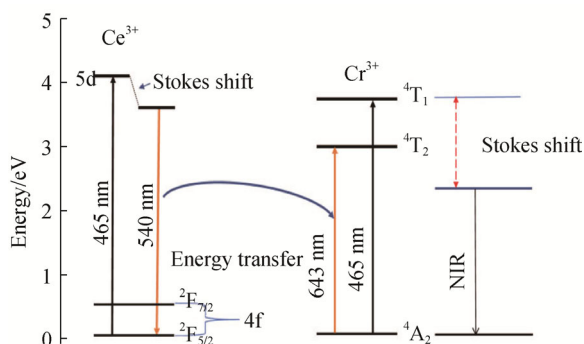
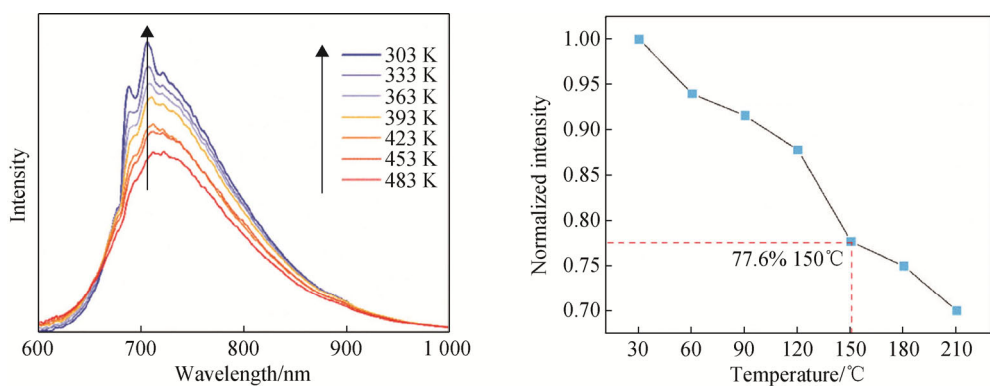


图 7 基质 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$ 中 Ce^{3+} 、 Cr^{3+} 能级图

Fig. 7 Energy levels of Ce^{3+} and Cr^{3+} in matrix $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$.

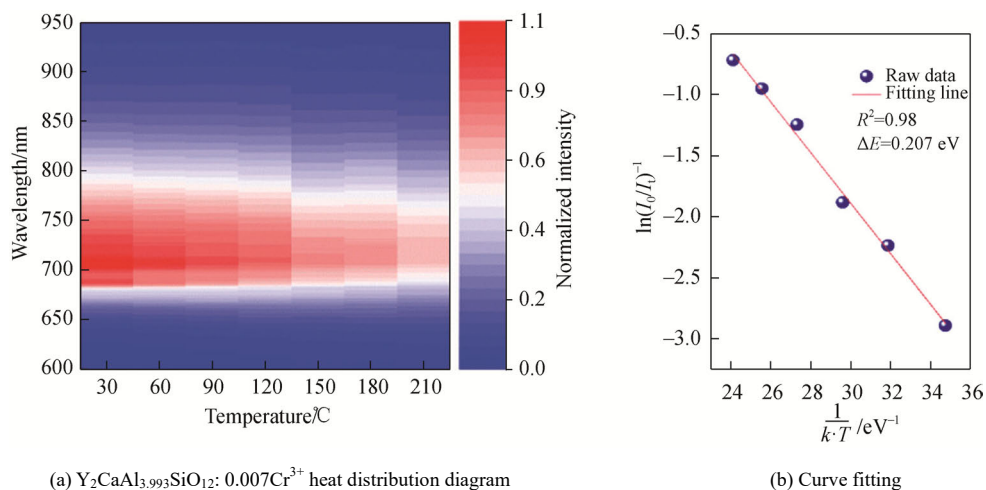
2.3 热稳性能

图 8 为激发波长为 465 nm 时, 样品 $\text{Y}_{1.995}\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}$: 0.005 Ce^{3+} , 0.007 Cr^{3+} 发射光谱在 303~483 K 下的发光情况, 690 nm 发射强度的 R 线在 303 K(30℃)时急剧下降, 在 483 K(210℃)时消失, 只留下宽带发射, 说明样品发光性能随温度升高而降低。当温度为 423 K(150℃)时, 该样品发光性能可以达到室温的 77.6%。图 9a 为该样品的热分布图, 发现 680~800 nm 范围内的光在高温下可以保持其室温发光强度的 50% 以上。图 9b 为样品的活化能图, 样品的热活化能为 0.207 eV, 表明样品的热稳定性具有实际应用意义。

(a) Temperature-dependent emission spectra of $\text{Y}_2\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: 0.007\text{Cr}^{3+}$

(b) Normalized luminescence intensity and temperature relationship curve

图 8 $\text{Y}_{1.995}\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: 0.005\text{Ce}^{3+}, 0.007\text{Cr}^{3+}$ 的热稳定性光谱
Fig. 8 Thermal stability spectrum of $\text{Y}_{1.995}\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: 0.005\text{Ce}^{3+}, 0.007\text{Cr}^{3+}$

(a) $\text{Y}_2\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: 0.007\text{Cr}^{3+}$ heat distribution diagram

(b) Curve fitting

k is Boltzmann constant.

图 9 $\text{Y}_2\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: 0.007\text{Cr}^{3+}$ 热分布图和活化能图
Fig. 9 $\text{Y}_2\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: 0.007\text{Cr}^{3+}$ heat distribution and activation energy diagram

3 结论

通过双原子 $\text{Ca}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 替代 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 中 $\text{Y}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ 格位, 制备了近红外发光材料。分析了样品的发光性能和热稳定性, 并加入敏化剂 Ce^{3+} , 研究基质中 $\text{Ce}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 间能量传递作用机制。精修结果可到 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$ 是石榴石结构, Cr^{3+} 产生峰值位于 740 nm 的近红外宽峰发射光谱以及位于 690 nm 的尖锐峰, 并测量出单掺 Cr^{3+} 时量子效率为 24%。随后进一步制备了 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}: \text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} 发光材料, 其中存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 的能量传递, 利用 I_{50} 和 c 拟合确定了该体系的能量传递机制是四极子-四极子作用, 且 $\text{Y}_{1.995}\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: 0.005\text{Ce}^{3+}, 0.007\text{Cr}^{3+}$ 的发光强度是 $\text{Y}_2\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: 0.007\text{Cr}^{3+}$ 的 3 倍。此时共掺的量子效率为 45%。当 y 为 0.011 时, 能量传递效

率为 30.01%。对 $\text{Y}_2\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}: 0.007\text{Cr}^{3+}$ 进行热稳定性测试, 结果表明其 150 °C 时的发光强度为室温下时的 77.6%, 并测出热激活能为 0.207 eV, 为今后该材料的应用提供一定的数据支撑。

参考文献:

- [1] 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 Liangliang, ZHANG Jiahua, HAO Zhendong, et al. Chin J Lumin, 2019, 40(12): 1449–1459.
- [2] 何献国, 黄得财, 宋丽平, 等. $\text{NaAlP}_2\text{O}_7: \text{Cr}^{3+}$ 荧光粉近红外发光特性[J]. 发光学报, 2022, 43(9): 1380–1389.
HE Xianguo, HUANG Decai, SONG Liping, et al. Chin J Lumin, 2022, 43(9): 1380–1389.
- [3] 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.

- [4] 胡芳芳, 马昱昊, 张发林, 等. $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 掺杂多晶相微晶玻璃的设计及多模自校准测温[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(8): 2463–2473.
HU Fangfang, MA Yuhao, ZHANG Falin, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(8): 2463–2473.
- [5] 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.
- [6] EGGBRECHT A T, FERRADAL S L, ROBICHAUX-VIEHOEVER A, et al. Mapping distributed brain function and networks with diffuse optical tomography[J]. Nat Photonics, 2014, 8: 448–454.
- [7] ZENG B B, HUANG Z Q, SINGH A, et al. Hybrid graphene metasurfaces for high-speed mid-infrared light modulation and single-pixel imaging[J]. Light Sci Appl, 2018, 7: 51.
- [8] XIAO Y Z, CHARIPAR N A, SALMAN J, et al. Nanosecond mid-infrared pulse generation via modulated thermal emissivity[J]. Light Sci Appl, 2019, 8: 51.
- [9] WANG L, SUN D W, PU H B, et al. Quality analysis, classification, and authentication of liquid foods by near-infrared spectroscopy: A review of recent research developments[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2017, 57(7): 1524–1538.
- [10] CHEN S, WEITEMIER A Z, ZENG X, et al. Near-infrared deep brain stimulation via upconversion nanoparticle-mediated optogenetics[J]. Science, 2018, 359(6376): 679–684.
- [11] 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.
- [12] 丁浩. Cr^{3+} 激活近红外荧光粉的制备及其性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
DING Hao. Preparation and properties of Cr^{3+} activated near-infrared phosphor[D]. Nanjing: Southeast University, 2019.
- [13] LIANG Y J, LIU F, CHEN Y F, et al. Red/near-infrared/short-wave infrared multi-band persistent luminescence in Pr^{3+} -doped persistent phosphors[J]. Dalton Trans, 2017, 46(34): 11149–11153.
- [14] SHAHI P K, SINGH P, RAI S B, et al. Host-sensitized NIR quantum cutting emission in Nd^{3+} doped GdNbO_4 phosphors and effect of Bi^{3+} ion codoping[J]. Inorg Chem, 2016, 55(4): 1535–1541.
- [15] 周云鹏. $\text{Cr}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 掺杂深红及近红外发光材料的制备与性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2022.
ZHOU Yunpeng. Preparation and properties of crimson and near-infrared luminescent materials doped with $\text{Cr}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2022.
- [16] 颜雨, 尚蒙蒙. $\text{Ca}_2\text{TbHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$: 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 Yu, SHANG Mengmeng. Chin J Lumin, 2023, 44(8): 1369–1379.
- [17] RAUDONYTE E, BETTENTRUP H, UHLICH D, et al. On the $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ energy transfer in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnets[J]. Opt Mater, 2014, 37: 204–210.
- [18] SHAO L M, JING X P. Energy transfer and luminescent properties of Ce^{3+} , Cr^{3+} Co-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [J]. J Lumin, 2011, 131(6): 1216–1221.
- [19] SHAO Q Y, DING H, YAO L Q, et al. Photoluminescence properties of a ScBO_3 : Cr^{3+} phosphor and its applications for broadband near-infrared LEDs[J]. RSC Adv, 2018, 8(22): 12035–12042.
- [20] LIN X H, ZHANG R L, TIAN X M, et al. Coordination geometry-dependent multi-band emission and atypically deep-trap-dominated NIR persistent luminescence from chromium-doped aluminates[J]. Adv Opt Mater, 2018, 6(7): 1701161.
- [21] CAO L W, LI P L, CUI J, et al. Achieving the potential multifunctional near-infrared materials $\text{Ca}_3\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Cr^{3+} using a solid state method[J]. RSC Adv, 2021, 11(17): 10043–10053.
- [22] 王淑欣, 宋振, 刘泉林. $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 掺杂无机发光材料构效关系与唯象理论[J]. 发光学报, 2022, 43(9): 1319–1339.
WANG Shuxin, SONG Zhen, LIU Quanlin. Chin J Lumin, 2022, 43(9): 1319–1339.
- [23] 祖成奎, 陈江, 赵慧峰, 等. 稀土离子(Gd^{3+} , $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, Eu^{3+})对 Tb^{3+} 掺杂硅酸盐玻璃发光性能的影响[J]. 玻璃与搪瓷, 2009, 37(2): 1–5.
ZU Chengkui, CHEN Jiang, ZHAO Huifeng, et al. Glass Enamel, 2009, 37(2): 1–5.
- [24] 何梦婷, 乔旭升, 樊先平. 含有 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ 的 LED 照明多相荧光玻璃陶瓷[J]. 材料科学与工程学报, 2022, 40(6): 909–914.
HE Mengting, QIAO Xusheng, FAN Xianping. J Mater Sci Eng, 2022, 40(6): 909–914.
- [25] SONG Z, XIA Z G, LIU Q L. Insight into the relationship between crystal structure and crystal-field splitting of Ce^{3+} doped garnet compounds[J]. J Phys Chem C, 2018, 122(6): 3567–3574.
- [26] 武士豪. Cr^{3+} 掺杂的硅酸盐石榴石近红外荧光粉的制备及其发光性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2023.
WU Shihao. Preparation and luminescent properties of Cr^{3+} doped silicate garnet near-infrared phosphor[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2023.
- [27] 汪德岩. Cr^{3+} 掺杂石榴石结构铝/硅酸盐发光材料制备与性能研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2023.
WANG Deyan. Preparation and properties of Cr^{3+} doped garnet aluminum/silicate luminescent materials[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2023.
- [28] 田燕娜, 范金太, 姜本学, 等. Ce^{3+} 掺杂石榴石基荧光材料的光谱调控研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(3): 1128–1148.
TIAN Yanna, FAN Jintai, JIANG Benxue, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(3): 1128–1148.
- [29] 孙敦陆, 张庆礼, 王召兵, 等. 可调谐激光晶体 $\text{Cr}:\text{GSGG}$ 的光谱分析及晶场参数计算[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(1): 114–118.
SUN Dunlu, ZHANG Qingli, WANG Zhaobing, et al. J Synth Cryst, 2006, 35(1): 114–118.
- [30] XU D D, QIU Z C, ZHANG Q, et al. Sr_2MgWO_6 : Cr^{3+} phosphors with effective near-infrared fluorescence and long-lasting phosphorescence[J]. J Alloys Compd, 2019, 781: 473–478.
- [31] PENG C Y, WANG B, YUAN L F, et al. $\text{Si}_x\text{-}$ and five-coordinated Cr^{3+} in Ga_2GeO_5 invokes tunable broadband near-infrared emission toward night-vision applications[J]. Rare Met, 2023, 42(11): 3787–3796.
- [32] HERSCHEL J F W. On the chemical action of the rays of the solar spectrum on preparations of silver and other substances, both metallic and non-metallic, and on some photographic processes[J]. Phil Trans R Soc, 1840, 130: 1–59.
- [33] 高彤宇. Cr^{3+} 激活硼/镓酸盐近红外荧光粉结构与性能调控研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2020.
GAO Yutong. Cr^{3+} Activated Boron/gallate near-infrared phosphor[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2020.
- [34] MING H, ZHANG J F, LIU L L, et al. A novel Cs_2NbOF_5 : Mn^{4+} oxyfluoride red phosphor for light-emitting diode devices[J]. Dalton Trans, 2018, 47(45): 16048–16056.
- [35] 吴劲频. $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$: Cr^{3+} 近红外荧光粉结构和发光性能调控研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2020.

- WU Jinpin. Study on Structure and Luminescence Properties of $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ near-infrared Luminescent Materials [D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2020.
- [36] WANG R F, ZHOU D C, QIU J B, et al. Color-tunable luminescence in $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Co-doped oxyfluoride glass and transparent glass-ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 629: 310–314.
- [37] 周丹丹. 稀土或铬离子掺杂石榴石发光材料的制备与性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
- ZHOU Dandan. Preparation and properties of garnet luminescent materials doped with rare earth or chromium ions[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [38] GAO T Y, ZHUANG W D, LIU R H, et al. Design of a broadband NIR phosphor for security-monitoring LEDs: Tunable photoluminescence properties and enhanced thermal stability[J]. *Cryst Growth Des*, 2020, 20(6): 3851–3860.
- [39] ZENG H T, ZHOU T L, WANG L, et al. Two-site occupation for exploring ultra-broadband near-infrared phosphor—Double-perovskite $\text{La}_2\text{MgZrO}_6:\text{Cr}^{3+}$ [J]. *Chem Mater*, 2019, 31(14): 5245–5253.
- [40] MAO M Q, ZHOU T L, ZENG H T, et al. Broadband near-infrared (NIR) emission realized by the crystal-field engineering of $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{5-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0\text{--}2.0$) garnet phosphors[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(6): 1981–1988.

Luminescence Properties and Energy Transfer of Ce^{3+} , Cr^{3+} Doped Wideband Near-Infrared Luminescent Material $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$

MI Xiaoyun^{1,2}, LIU Yujie², WANG Deyan², DONG Yaling², LIU Xiulin^{1,2}, WANG Yanping^{1,2}

(1. Research Institute of Changchun University of Science and Technology in Chongqing, Chongqing 401120, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Extended Abstract

Introduction Near-infrared (NIR) luminescence with emission wavelengths ranging from 700 nm to 1100 nm has attracted much attention in the fields of nondestructive testing, biometrics, and night vision. In this paper, high-temperature solid-phase method was used to synthesize Cr^{3+} single-doped and Ce^{3+} , Cr^{3+} co-doped $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$ luminescent materials. Under 438 nm light excitation, Cr^{3+} could produce a near-infrared broadband emission at 740 nm and R-line narrowband emission at 690 nm. The quantum efficiency of mono-doped Cr^{3+} was calculated to be 24%, and the crystal field intensity was calculated to be 2.429 by excitation spectral analysis. The thermal stability and the luminescence intensity of $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ were analyzed by variable-temperature spectroscopy. In addition, $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} luminescent materials were also prepared, and the luminescence intensity and the quantum luminescence efficiency of $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ were analyzed.

Methods In accordance with the stoichiometric ratios, $\text{Y}_{2-x}\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:x\text{Ce}^{3+}$ (where $x = 0.001\text{--}0.011$ mol) and $\text{Y}_2\text{CaAl}_{4-y}\text{SiO}_{12}:0.005\text{Ce}^{3+},y\text{Cr}^{3+}$ (where $y = 0.001\text{--}0.011$ mol) were prepared *via* solid-state reactions with raw materials of CaCO_3 , Cr_2O_3 , CeO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , and Y_2O_3 . The mixture with anhydrous ethanol was then ground in a mortar. Subsequently, the ground material was dried in an oven at 80 °C before being transferred to a square crucible for sintering in a reducing atmosphere at 1550 °C for 4 h. Afterwards, the sample was removed and allowed to cool to room temperature for the coming analysis.

Results and discussion $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ belongs to a cubic structure, the space group is $Ia\bar{3}d$, the number of molecules $Z=8$. The optimal doping concentration of $\text{Y}_2\text{CaAl}_{4-y}\text{SiO}_{12}:y\text{Cr}^{3+}$ ($y = 0\text{--}0.01$) is 0.007, and the quenching mechanism of concentration is dipole-dipole interaction. After co-doping of Cr^{3+} and Ce^{3+} (Cr^{3+} is 0.007), the luminescence intensity is about 3 times greater than that of single-doped Cr^{3+} , and the quantum efficiency is 45%. This indicates that the co-blending improves the luminescence performance of the material. When co-doped with $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ and Cr^{3+} , the luminescence properties of the sample can reach 77.6% of the room temperature at 423 K (150 °C), and the thermal stability is good.

Conclusions Near-infrared luminescent materials of $\text{Y}_{2-x}\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ and $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} were synthesized *via* solid-state reactions. The luminescence properties and thermal stability of the samples were thoroughly analyzed, and Ce^{3+} was incorporated as a sensitizer to investigate the energy transfer mechanism between Ce^{3+} and Cr^{3+} within the matrix. The results indicated that $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}$ exhibits a garnet structure, Cr^{3+} generated a broad near-infrared emission spectrum peaking at 740 nm alongside a sharp peak at 690 nm, achieving a quantum efficiency of 24% when doped alone. $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} prepared had an energy transfer from Ce^{3+} to Cr^{3+} . The energy transfer mechanism of this system was elucidated through ISO and c fitting analyses. The luminous intensity of $\text{Y}_{1.995}\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}:0.005\text{Ce}^{3+}$ and 0.007Cr^{3+} was threefold greater than that of $\text{Y}_2\text{CaAl}_{3.993}\text{SiO}_{12}:0.007\text{Cr}^{3+}$. At this juncture, the quantum efficiency for co-doping reached 45%. When y was 0.011, the energy transfer efficiency measured was 30.01%. The thermal stability of $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:0.007\text{Cr}^{3+}$ revealed that its luminous intensity at 150 °C retained 77.6% of its value at room temperature, with a thermal activation energy calculated of 0.207 eV. This work could provide essential data for future applications of this material.

Keywords chromium ion; garnet; near-infrared luminescence; energy transfer