



## 新型宽带近红外 BaSnO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup>荧光粉的特性研究

李敏忠,金亚洪\*,吴浩怡,胡义华\*

(广东工业大学物理与光电工程学院,广东广州 510006)

**摘要:** 宽带近红外荧光粉转换的近红外 LED 光源广泛应用于生物医学、物性分析及夜视等领域中,而 Fe<sup>3+</sup> 由于具有生物环境友好型特点,被视为一种有巨大潜力用于开发新型宽带近红外荧光粉的激活离子。采用高温固相法合成了一款 Fe<sup>3+</sup> 掺杂的新型近红外荧光粉 BaSnO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup>,并对 Fe<sup>3+</sup> 宽带近红外发光机理进行了研究。结果表明:荧光粉 BaSnO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> 在波长 380 nm 的近紫外光激发下,发射出 750—1 150 nm 的宽带近红外光,其峰值位于 896 nm 处、半高宽为 105 nm;BaSnO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> 在 380 nm 处的电子跃迁对应于 <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S)→<sup>4</sup>E(<sup>4</sup>D) 的跃迁,而在 896 nm 处的电子跃迁对应于 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G)→<sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S) 的跃迁;当 Fe<sup>3+</sup> 掺杂浓度(摩尔分数)达到 0.03% 时,其发射强度达到最大、激活能约为 0.657 eV。说明,将所合成的材料封装成宽带近红外 LED 器件,可实现夜视照明。

**关键词:** BaSnO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup>; 宽带近红外荧光粉; 夜视照明; LED

**中图分类号:** TN384

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9981(2023)02-0286-09

**引文格式:** 李敏忠,金亚洪,吴浩怡,等. 新型宽带近红外 BaSnO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> 荧光粉的特性研究[J]. 材料研究与应用,2023,17(2): 286-294.

LI Minzhong, JIN Yahong, WU Haoyi, et al. Luminescence Properties of a Novel Broadband Near-Infrared Phosphor BaSnO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup>[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(2): 286-294.

宽带近红外(NIR)光源在生物医学、物性检测及夜视等领域中得到了广泛地应用,特别是在生物医学领域中其对组织的强穿透性及无损优势,因此常被用作生物荧光探针的光源<sup>[1-4]</sup>。由于—CH、—OH 及—NH 等有机官能团的分子振动对近红外光谱特定的吸收带,使得宽带近红外光可以用于食品和药物进行检测和分析。由于近红外光的人眼不可见特性,在夜间利用近红外光源可以实现主动式非视觉照明,用于安防及军事方面。随着智能设备的日益普及,开发便携式宽带近红外光源得到了许多研究者的青睐,有很好的研究前景。

传统的近红外光源有白炽灯、卤素灯和近红外 LED,但作为便携式宽带光源均存在一定的局限性。虽然白炽灯和卤素灯具有发射带宽较宽的特点,但其尺寸大、发光效率低及工作温度高的劣势,

严重限制了其在近红外光源的应用<sup>[5-6]</sup>。而 LED 具有尺寸小、发光效率高及工作温度低的特点,很好地弥补了白炽灯和卤素灯的缺点,是 21 世纪最受青睐的照明光源<sup>[7-8]</sup>。但 LED 存在一个致命的缺点,就是发射谱带宽窄,半高宽通常小于 50 nm<sup>[9]</sup>。因此,开发一种新型的便携性宽带近红外光源很有必要。

在众多方案中,通过宽带近红外荧光粉转换的 LED(pc-LED)是最佳方法。制备近红外 pc-LED 常用的方式就是在高效的蓝光(450 nm)或较为高效的近紫外光(380 nm)LED 芯片上涂上一层宽带近红外荧光粉,荧光粉在蓝光或近紫外光的激发下发射出近红外光<sup>[10-11]</sup>。也就是说,研究新型的宽带近红外荧光粉成为开发便携式宽带近红外光源的研究重点。

**收稿日期:** 2022-09-30

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(51972065&51802045);广州市基础与应用基础研究项目(202102020871)

**作者简介:** 李敏忠,硕士,研究方向为无机发光材料,E-mail:1464308256@qq.com。

**通信作者:** 金亚洪,博士,副教授,研究方向为无机发光材料,E-mail:yhjin@gdut.edu.cn;

胡义华,博士,教授,研究方向为无机发光材料,E-mail:huyh@gdut.edu.cn。

在设计宽带近红外荧光粉时,发光中心的合理选择至关重要。过渡金属离子 Cr<sup>3+</sup> 外层 d 轨道电子的跃迁,其发光极易受局域化学环境和位点对称性的影响,从而使发射波长和带宽可调谐,因此被广泛用于合成宽带近红外的发光材料<sup>[12-18]</sup>。但是,这些掺杂 Cr<sup>3+</sup> 的材料对环境和生物体存在被氧化成具有剧毒性的六价铬的潜在风险<sup>[19]</sup>。除了 Cr<sup>3+</sup> 外,其他几种过渡金属离子掺杂的荧光粉也表现出强烈的宽带近红外发射<sup>[20-22]</sup>。相较之下,具有生物友好性的 Fe<sup>3+</sup> 作为宽带近红外发光中心有着极大的潜力。

Fe<sup>3+</sup> 具有 3d<sup>5</sup> 电子结构,当其掺杂到不同的基质中时,由于 Fe<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub> 跃迁,使 Fe<sup>3+</sup> 可表现出近红外光致发光,发射波长范围在 700—1 100 nm 之间。近 5 年来,虽然 Fe<sup>3+</sup> 的发光报道有所增加,但是大多数报道的 Fe<sup>3+</sup> 掺杂的荧光粉的激发峰在 240—300 nm 之间,而导致其应用场景受限<sup>[23-28]</sup>,可用 LED 芯片进行封装的 Fe<sup>3+</sup> 掺杂荧光粉的报道也较少<sup>[19, 22, 29]</sup>。

本文提出了一种基于 BaSnO<sub>3</sub> 基质的 Fe<sup>3+</sup> 掺杂的新型宽带近红外荧光粉,其在 380 nm 的近紫外光 LED 芯片激发下,发射出 750—1 150 nm 的近红外光,发射峰位于 896 nm 处、半高宽为 105 nm,可用于在夜间充当人眼不可见的照明光源。展现了该荧光粉作为宽带近红外发光光源在夜视照明的巨大潜力。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的合成

以 BaCO<sub>3</sub> (99.5%, Macklin)、SnO<sub>2</sub> (99.95%, Aladdin) 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%, Macklin) 为原料,采用高温固相法合成了一系列浓度的 BaSn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>:xFe<sup>3+</sup> (x=0%—5%) 荧光粉。首先严格按照化学计量比称取原料然后在玛瑙研钵中充分混合后转移到马弗炉中,在空气环境中进行煅烧。具体的做法是先在温度 1 200 °C 下预烧结 5 h,冷却后在玛瑙研钵中将试样彻底研磨,再加温至 1 500 °C 煅烧 5 h,待完成反应后得到荧光粉样品。

### 1.2 pc-LED 的封装

首先将所制备的荧光粉与环氧树脂按照一定比例混合并充分搅拌,然后把均匀混合的荧光胶覆盖在 380 nm 的近紫外 LED 芯片表面,再将覆盖了荧光胶的 LED 放置在加热平台上烘干至凝固,最后完成了 pc-LED 的封装。

### 1.3 样品的性能表征

在室温下,使用日本 Rigaku 公司生产的 Smartlab 9 kW 衍射仪,在 100 mA 的工作电流、40 kV 的工作电压、Cu K $\beta$  的辐照条件下对样品进行 X 射线衍射谱 (XRD)。利用配备了能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 的德国蔡司 Sigma 300 场发射扫描电子显微镜 (SEM),对样品的形貌、元素组成和 mapping 分析进行研究。采用英国 Edinburgh Instruments Ltd 生产的配备了光电倍增管的高分辨率 FLS980 荧光分光光度计对样品的稳态荧光光谱 (光致发光激发光谱、发射光谱、发光寿命及变温光谱) 进行测定,其中激发光源为功率 450 W 的氙灯,工作电压为 400 V,变温光谱采用的变温控制附件为天津东方科捷公司 (Orient KOJI) 生产的 TAP-02 高温荧光分析仪。样品的漫反射光谱 (DRS) 由日本岛津的紫外可见近红外分光光度计 UV-3600 Plus 采集所得。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的形貌分析

图 1 为 BaSnO<sub>3</sub> 基质的晶体结构图。从图 1 可见,基质 BaSnO<sub>3</sub> 属于立方体系钙钛矿结构。该结构中 Ba 离子与 12 个氧离子形成 12 配位结构,位于由 1 个锡离子与 6 个氧离子形成的八面体空穴中。该结构中的阳离子半径分别为  $r(\text{Ba}^{2+}, \text{CN}=12)=1.61 \text{ \AA}$ 、 $r(\text{Sn}^{4+}, \text{CN}=6)=0.69 \text{ \AA}$ 、 $r(\text{Fe}^{3+}, \text{CN}=6)=0.645 \text{ \AA}$ ,因此掺杂的 Fe<sup>3+</sup> 取代的是离子半径接近的 Sn<sup>4+</sup><sup>[30]</sup>。

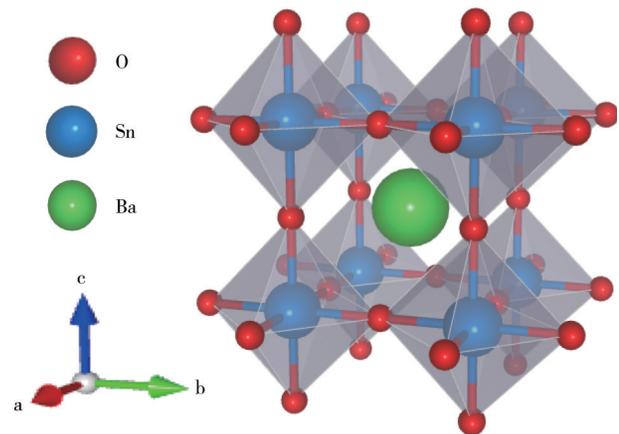


图 1 BaSnO<sub>3</sub> 基质的晶体结构图

Figure 1 Crystal structure of BaSnO<sub>3</sub> host

图 2 为不同掺杂浓度下的 BaSn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>:xFe<sup>3+</sup> (x=0%—1%) 样品的 XRD 谱。从图 2 可以看出,所合

成不同掺杂浓度  $\text{BaSn}_{1-x}\text{O}_3:x\text{Fe}^{3+}$  ( $x=0\%—1\%$ ) 的各个衍射峰位置均与  $\text{BaSnO}_3$  的标准 XRD 卡片数据 JCPDS 15-0780 高度吻合,没有出现杂相,说明了在该掺杂范围内  $\text{Fe}^{3+}$  的引入没有对基质晶体结构造成破坏。

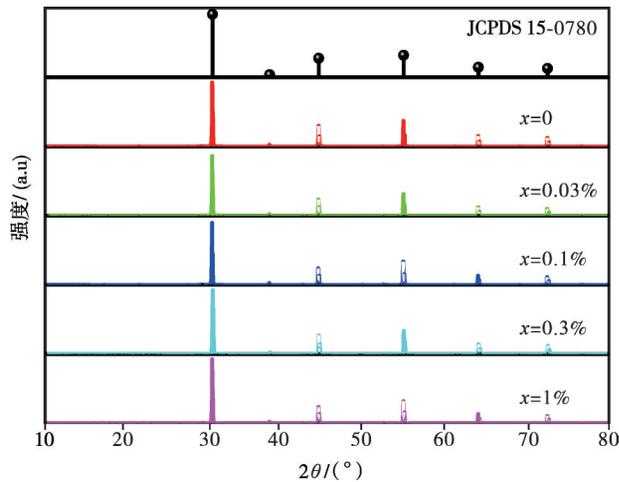


图2 不同掺杂浓度下  $\text{BaSn}_{1-x}\text{O}_3:x\text{Fe}^{3+}$  ( $x=0\%—1\%$ ) 样品的 XRD 谱

Figure 2 XRD patterns of  $\text{BaSn}_{1-x}\text{O}_3:x\text{Fe}^{3+}$  ( $x=0\%—1\%$ )

图3为样品  $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$  的 SEM 图。从图3可以看到,所制备的样品呈小范围团聚、大范围均匀分布的多面体形状,粒径范围为  $1—4\ \mu\text{m}$ 。

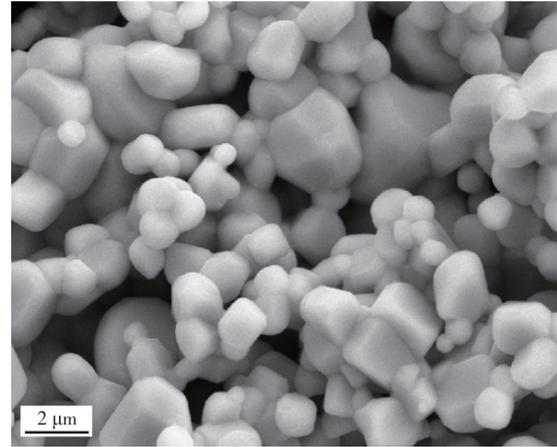


图3  $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$  样品的 SEM 图

Figure 3 SEM image of the  $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$

图4为样品的 Mapping 图。从图4可见, Ba、Sn、O 和 Fe 元素均匀分布,说明  $\text{Fe}^{3+}$  很好地掺杂进到基质  $\text{BaSnO}_3$  中。

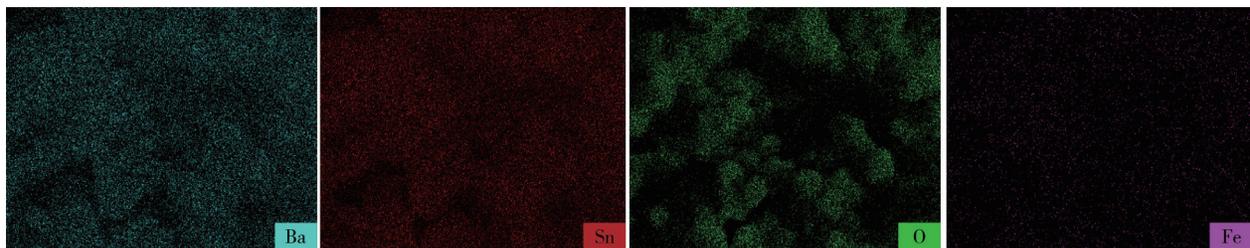


图4  $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$  样品的 mapping 图

Figure 4 EDS element mapping of the  $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$

为进一步对样品的元素进行定性分析,采用 EDS 对样品进行元素分析,结果如图5所示。从图

5可见,  $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$  样品不存在其他杂质元素,进一步说明了所合成基质相的纯度。

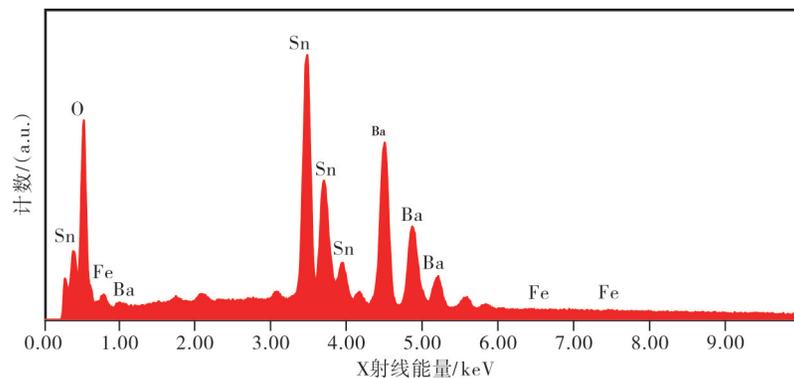


图5  $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$  样品的 EDS 谱图

Figure 5 EDS spectrums of the  $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$

### 2.2 样品的发光特性

图 6 为室温下测得样品 BaSn<sub>0.9997</sub>O<sub>3</sub>:0.03%Fe<sup>3+</sup> 在监测波长为 896 nm 下的激发光谱和激发波长为 380 nm 下的发射光谱。从图 6 可见:激发光谱中在 240—320 nm 间存在一个激发峰,其峰值位置在 380 nm 处,对应于 Fe<sup>3+</sup> 的 <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S) → <sup>4</sup>E(<sup>4</sup>D) 跃迁<sup>[28, 31-33]</sup>;发射光谱中在 750—1150 nm 间存在一个半高宽为 105 nm 的宽带发射峰,峰值位于 896 nm 处,这归因于 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G) → <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S) 跃迁<sup>[19, 25, 33]</sup>。

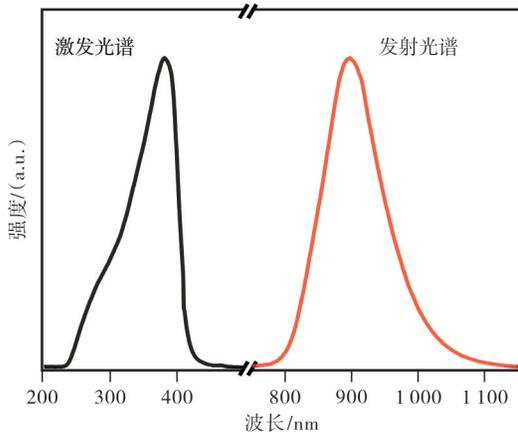


图 6 BaSn<sub>0.9997</sub>O<sub>3</sub>:0.03%Fe<sup>3+</sup> 的激发光谱(监测波长 λ<sub>em</sub>=896 nm)和发射光谱图(激发波长 λ<sub>ex</sub>=380 nm)

Figure 6 Excitation spectrum (monitored at 896 nm) and emission spectrum (ex-cited by 380 nm)

图 7 为 BaSn<sub>0.9997</sub>O<sub>3</sub>:0.03%Fe<sup>3+</sup> 在激发波长为 380 nm、监测波长为 896 nm 下测得的荧光衰减曲线。从图 7 可见,该衰减曲线为一个双指数函数曲

线。通过  $I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$  对该曲线拟合,其中  $I(t)$  为发光强度、 $A_1$  和  $A_2$  为常数、 $t$  为时间、 $\tau_1$  和  $\tau_2$  为与发光中心衰减率有关的拟合参数。采用方程  $\tau_{avg} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}$  对该拟合曲线的参数进行计算,从而计算出样品的平均荧光寿命。通过计算得到 BaSn<sub>0.9997</sub>O<sub>3</sub>:0.03%Fe<sup>3+</sup> 的平均荧光寿命为 16.6 ms,该结果与文献[16, 22, 30]报道的 Fe<sup>3+</sup> 寿命基本一致。

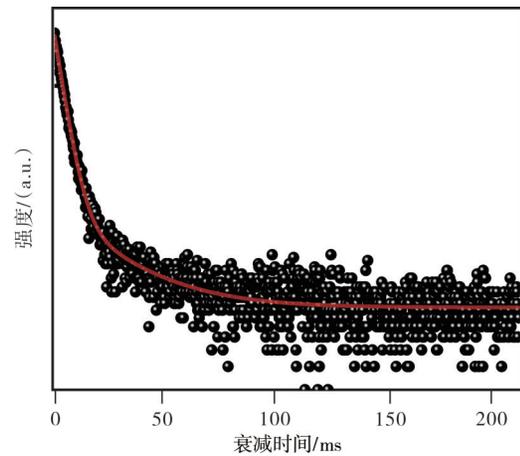


图 7 BaSn<sub>0.9997</sub>O<sub>3</sub>:0.03%Fe<sup>3+</sup> 的荧光衰减曲线(激发波长 380 nm、监测波长 896 nm)

Figure 7 Fluorescence decay curve of the BaSn<sub>0.9997</sub>O<sub>3</sub>:0.03%Fe<sup>3+</sup> (excited by the 380 nm, monitored at 896 nm)

图 8 为不同 Fe<sup>3+</sup> 浓度掺杂下测得的 BaSn<sub>0.9997</sub>O<sub>3</sub>:0.03%Fe<sup>3+</sup> 的荧光光谱。为更直观探究发光情况与掺杂浓度的关系,取发射峰的强度  $I$  和掺杂 Fe<sup>3+</sup> 的

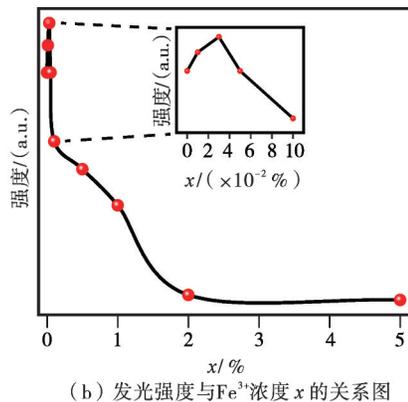
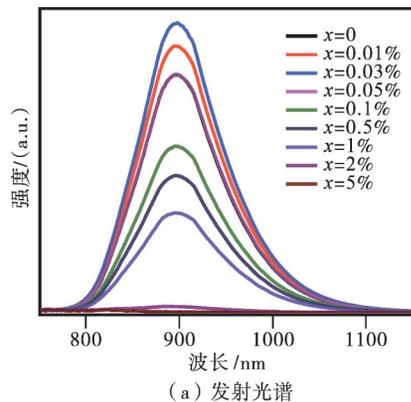


图 8 不同浓度掺杂下的 BaSn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>:xFe<sup>3+</sup> (x=0%—5%) 的发射光谱图及发光强度与 Fe<sup>3+</sup> 浓度  $x$  的关系图

Figure 8 Emission spectra of BaSn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>:xFe<sup>3+</sup> (x=0%—5%) and their intensities at emission peak of 896 nm at different concentrations of Fe<sup>3+</sup>

浓度分别作为纵轴和横轴画图,结果如图9所示。从图9可见,发光强度在掺杂浓度 $x=0-0.05$ 范围内呈现先上升后下降的趋势,在 $x=0.0003$ 时发光强度达到最大值。 $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$ 的发光强度下降主要归因于浓度猝灭<sup>[34-35]</sup>。

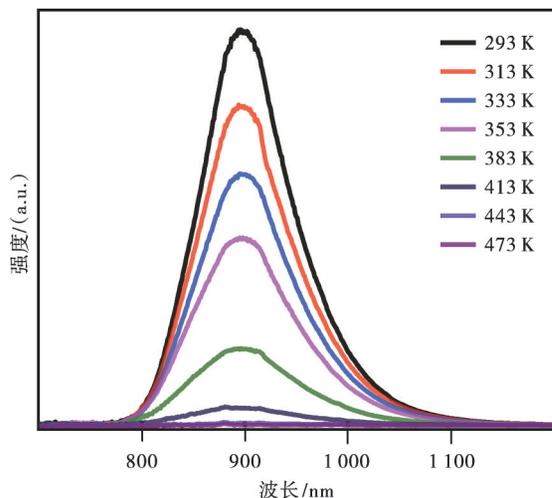


图9  $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$ 在293—473 K下的变温光谱

Figure 9 Emission spectra of  $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$  at different temperature from 293 K to 473 K

图9为 $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$ 在温度293—473 K下的变温光谱及 $\ln(I_0/I_T-1)-1/kT$ 的关系图。从图9可以看到:光谱的形状及峰值位置没发生变化,说明在该范围内温度的改变并不改变荧光粉结构;样品的发光强度随着温度的升高一直都在减弱,并且在353 K时的强度值约降至室温293 K下值的一半。

根据 Arrhenius 方程  $I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp(-E_a/kT)}$

可以求  $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$  荧光粉的热活化能  $E_a$ , 其中  $I(T)$  和  $I_0$  分别为不同温度和室温下 (293 K) 的发光光谱的积分强度、 $A$  为常数、 $k$  为玻尔兹曼常数。为更直观探究荧光粉的热活化能  $E_a$ , 以  $\ln(I_0/I(T))$  和  $kT$  为纵轴和横轴, 绘制得到  $\ln[(I_0/I(T))-1]$  与  $1/(kT)$  的关系图 (见图10)。从图10可见, 由拟合的直线方程可以得到斜率对应的活化能  $E_a = 0.657 \text{ eV}$ 。

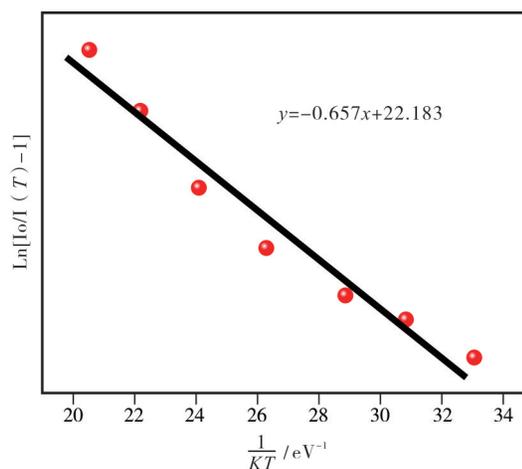


图10  $\ln[I_0/I(T)-1]-1/kT$ 图

Figure 10 The  $\ln[I_0/I(T)-1]-1/kT$  diagram

### 2.3 样品的发光机理探究

样品  $\text{BaSnO}_3$  的漫反射光谱如图11所示。从图11可见:在350—450 nm之间存在一个强烈的吸收带,该吸收带归因于  $\text{Fe}^{3+}$  的  ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{D})$  跃迁。

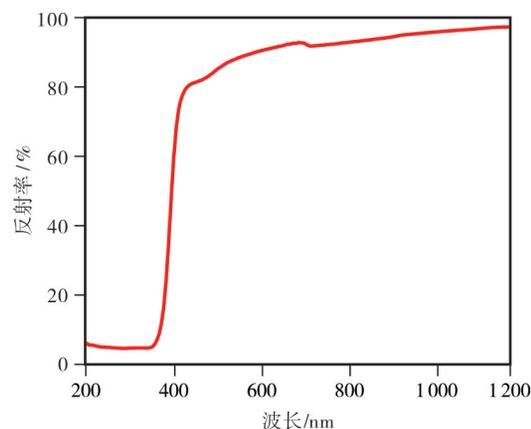


图11  $\text{BaSnO}_3$ 基质的漫反射光谱

Figure 11 Diffuse reflection spectrum of the  $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$

由 Tauc<sup>[36]</sup> 提出的公式  $(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$  和  $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$  可以估算  $\text{BaSnO}_3$  的光学带隙, 其中  $h$  是普朗克常数、 $\nu$  是光的频率、 $A$  是吸收常数、 $\alpha$  为与  $F(R)$  成正比的吸收系数、 $R$  是反射率。通过拟合  $[F(R)h\nu]^2$  与  $h\nu$  的二维坐标图中的切线 (见图12),

可以确定横坐标轴上截距对应的光学带隙  $E_g$  为 3.277 eV。因此,该荧光粉的光学带隙为 3.277 eV。

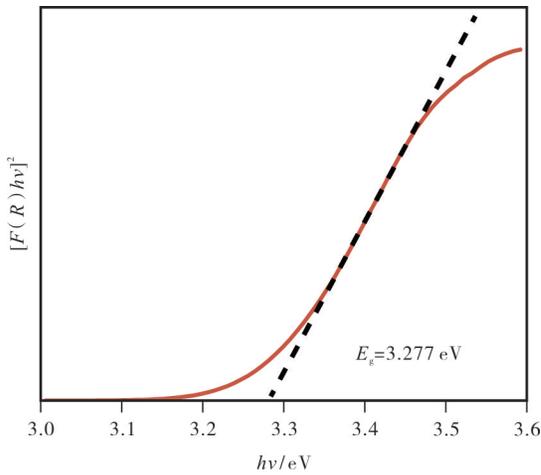


图 12 BaSnO<sub>3</sub>基质的  $[F(R)hv]^2-hv$  图

Figure 12  $[F(R)hv]^2-hv$  diagram of the BaSnO<sub>3</sub> host

图 13 为 BaSn<sub>0.9997</sub>O<sub>3</sub>:0.03%Fe<sup>3+</sup> 的发光机理图。从图 13 可见:导带和价带之间的光学间隙为 3.277 eV,在光学带隙之间存在 Fe<sup>3+</sup> 掺杂引入的 <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S)、<sup>4</sup>E(<sup>4</sup>D)和 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G)能级;在 380 nm 的紫光激发下,d 轨道上的电子从基态能级 <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S)跃迁至激发态能级 <sup>4</sup>E(<sup>4</sup>D),位于激发态的电子经过弛豫到 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G),再通过辐射跃迁回到基态能级 <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S),这个过程产生了 Fe<sup>3+</sup> 的近红外发光。

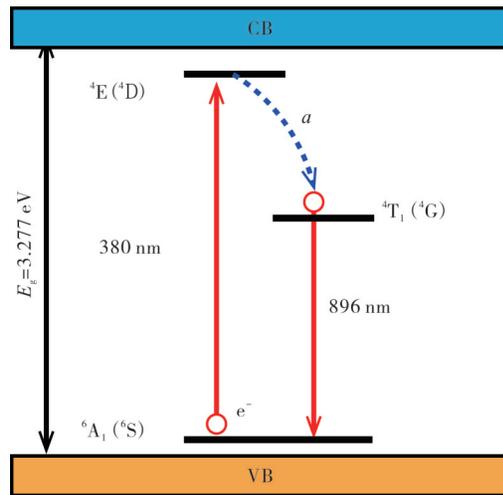


图 13 BaSn<sub>0.9997</sub>O<sub>3</sub>:0.03%Fe<sup>3+</sup> 的发光机理图

Figure 13 Schematic diagram of luminescence mechanism of the BaSn<sub>0.9997</sub>O<sub>3</sub>:0.03%Fe<sup>3+</sup>

#### 2.4 夜视照明应用

将合成的 BaSn<sub>0.9997</sub>O<sub>3</sub>:0.03%Fe<sup>3+</sup> 荧光粉与 380 nm 的近紫外芯片封装,制备荧光粉转换的 NIR-LED 器件(见图 14)。将制备的 NIR 荧光粉涂覆在近紫外 LED 芯片上,在 380 nm 的近紫外光的激发下,NIR-LED 器件可发射出人眼不可见但近红外相机可见的 NIR 光,以此达到夜间黑暗环境下提高环境可见度的目的。

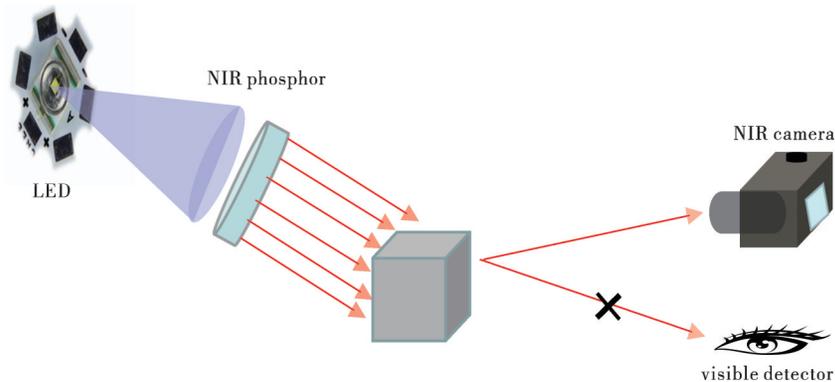


图 14 荧光粉转换的近红外 LED 在夜间监视的机理示意图

Figure 14 Schematic diagram of the mechanism of NIR pc-LED monitoring at night

图 15 为以 NIR-LED 器件作为光源,对玩具猫及玩具车进行黑暗环境下的监视的实际应用图,其工作电压和电流分别为 3.3 V 和 380 mA。从图 15 可以看到,这两个玩具在夜间不能被通用相机拍到,

但是可以清晰地被近红外相机观察到。这说明 BaSn<sub>0.9997</sub>O<sub>3</sub>:0.03%Fe<sup>3+</sup> 是一种较好的宽带近红外 LED 用荧光转换材料。

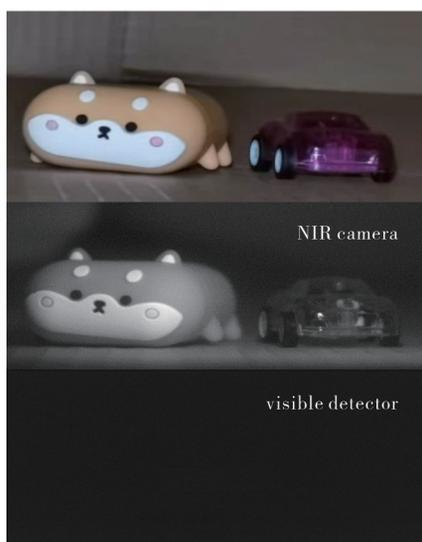


图15 荧光粉转换的近红外LED在夜间监视的实际应用图

Figure 15 the practical application of NIR pc-LED monitoring at night

### 3 结论

采用高温固相法合成的新型 $\text{Fe}^{3+}$ 掺杂 $\text{BaSnO}_3$ 近红外荧光粉,其在896 nm处具有半高宽可达105 nm的宽带发射峰,归属于 $\text{Fe}^{3+}$ 的d-d跃迁。通过物相分析,所制备的样品均为 $\text{BaSnO}_3$ 纯相。同时,还研究了 $\text{Fe}^{3+}$ 的掺杂浓度对发光性能的影响,并得到最强发光对应的 $\text{Fe}^{3+}$ 掺杂浓度(摩尔分数)为0.03%。讨论了不同温度下 $\text{BaSn}_{0.9997}\text{O}_3:0.03\%\text{Fe}^{3+}$ 的发光性能,并计算得到激活能为0.657 eV。此外,讨论了该材料宽带近红外发光的机理,最后通过封装宽带近红外LED器件实现了夜视照明的应用。

### 参考文献:

- [1] ZHANG L, WANG D, HAO Z, et al.  $\text{Cr}^{3+}$ -doped broadband NIR garnet phosphor with enhanced luminescence and its application in NIR spectroscopy [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7 (12): 1900185.
- [2] AREEKIJ S, RITTHIRUANGDEJ P, KASEMSUMRAN S, et al. Rapid and nondestructive analysis of deep-fried taro chip qualities using near infrared spectroscopy [J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2017, 25(2): 127-137.
- [3] XIE R J. Light-emitting diodes: Brighter NIR-emitting phosphor making light sources smarter [J]. *Light, Science & applications*, 2020, 155(9):1295-1296.
- [4] YUAN L, JIN Y, WU H, et al.  $\text{Ni}^{2+}$ -doped garnet solid-solution phosphor-converted broadband shortwave infrared light-emitting diodes toward spectroscopy application [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(3): 4265-4275.
- [5] MOHD AZIZ N A, ARSAD N, MENON P S, et al. An assessment study of absorption effect: LED vs tungsten halogen lamp for noninvasive glucose detection [J]. *Journal of Innovative Optical Health Sciences*, 2015, 8(2): 1550013.
- [6] LUKOVIC M, LUKOVIC V, BELCA I, et al. LED-based vis-NIR spectrally tunable light source-the optimization algorithm [J]. *Journal of the European Optical Society-Rapid Publications*, 2016, 12(1): 1-12.
- [7] 夏正浩, 张康, 罗明浩, 等. 大功率白光LED灯珠色温变化特性研究[J]. *材料研究与应用*, 2015, 9(2): 97-100.
- [8] PIMPUTKAR S, SPECK J S, DENBAARS S P, et al. Prospects for LED lighting[J]. *Nature photonics*, 2009, 3(4): 180-182.
- [9] SU Y, YUAN L, LIU H, et al. Multi-site occupation of  $\text{Cr}^{3+}$  toward developing broadband near-infrared phosphors [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(16): 23558-23563.
- [10] 傅汉清, 王灵利, 倪海勇, 等. 白光LED用 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光材料的制备及发光性能研究[J]. *材料研究与应用*, 2016, 10(4): 238-240.
- [11] WANG Z, LIN H, ZHANG D, et al. Deep-red emitting  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  phosphor ceramics for plant lighting[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10(1): 88-97.
- [12] LIU S, CAI H, ZHANG S, et al. Site engineering strategy toward enhanced luminescence thermostability of a  $\text{Cr}^{3+}$ -doped broadband NIR phosphor and its application[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(10): 3841-3849.
- [13] LIU D, LI G, DANG P, et al. Simultaneous broadening and enhancement of  $\text{Cr}^{3+}$  photoluminescence in  $\text{LiIn}_2\text{SbO}_6$  by chemical unit cosubstitution: Night-vision and near-infrared spectroscopy detection applications [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(26): 14644-14649.
- [14] YOU L, TIAN R, ZHOU T, et al. Broadband near-infrared phosphor  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  realized by crystallographic site engineering[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129224.
- [15] HOU D, LIN H, ZHANG Y, et al. A broadband near-infrared phosphor  $\text{BaZrGe}_3\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$ : Luminescence and application for light-emitting diodes [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8(9): 2333-2340.

- [16] YU H, CHEN J, MI R, et al. Broadband near-infrared emission of K<sub>3</sub>ScF<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup> phosphors for night vision imaging system sources [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129271.
- [17] 张原, 许育东, 张健华, 等. Cr<sup>3+</sup> 掺杂的 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 红色荧光粉发光性能研究 [J]. 金属功能材料, 2016, 23(5): 15-19.
- [18] 郑遗凡, 张露露, 王错, 等. 混合尖晶石型 Zn<sub>6</sub>Ga<sub>8</sub>TiO<sub>20</sub>:Cr<sup>3+</sup> 荧光粉的合成、结构表征与发光性能 [J]. 无机材料学报, 2018, 33(1): 9-13.
- [19] LIU D, LI G, DANG P, et al. Highly efficient Fe<sup>3+</sup>-doped A<sub>2</sub>BB'O<sub>6</sub> (A = Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>; B, B' = In<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Sn<sup>4+</sup>) broadband near-infrared-emitting phosphors for spectroscopic analysis [J]. Light: Science & Applications, 2022, 11(1): 1-10.
- [20] LIU S, ZHANG S, MAO N, et al. Broadband deep-red-to-near-infrared emission from Mn<sup>2+</sup> in strong crystal-field of nitride MgAlSiN<sub>3</sub> [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(12): 6793-6800.
- [21] YE S, ZHANG Y, HE H, et al. Simultaneous broadband near-infrared emission and magnetic properties of single phase Ni<sup>2+</sup>-doped β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals via mediated phase-controlled synthesis [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(12): 2886-2896.
- [22] XIANG L, ZHOU X, WANG Y, et al. Environmentally-friendly and low-cost Fe<sup>3+</sup>-doped broadband NIR light-emitting phosphors [J]. Journal of Luminescence, 2022, 252: 119293.
- [23] KNEIC K, PIOTROWSKI W, LEDWA K, et al. Spectral and thermometric properties altering through crystal field strength modification and host material composition in luminescence thermometers based on Fe<sup>3+</sup> doped AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> type nanocrystals (A = Mg, Ca; B = Al, Ga) [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(2): 517-527.
- [24] KNEIC K, PIOTROWSKI W, LEDWA K, et al. From quencher to potent activator—Multimodal luminescence thermometry with Fe<sup>3+</sup> in the oxides MA<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (M = Ca, Sr, Ba) [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(19): 6268-6276.
- [25] ZHANG X, CHEN D, CHEN X, et al. Broadband near-infrared luminescence from Fe<sup>3+</sup>-activated NaScSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> phosphor for luminescent thermometry and night-vision applications [J]. Dalton Transactions, 2022, 51, 14243-14249.
- [26] KNEIC K, LEDWA K, MACIEJEWSKA K, et al. Intentional modification of the optical spectral response and relative sensitivity of luminescent thermometers based on Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> co-doped garnet nanocrystals by crystal field strength optimization [J]. Materials Chemistry Frontiers, 2020(4): 1697-1705.
- [27] PANDA S, VINODKUMAR P, SAHOO M, et al. Probing the site occupancy of dopants in deep red-NIR emitting LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> nano phosphors using photoluminescence and X-ray absorption spectroscopy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 857: 157615.
- [28] ZHOU Z, YI X, XIONG P, et al. Cr<sup>3+</sup>-free near-infrared persistent luminescence material LiGaO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup>; Optical properties, afterglow mechanism and potential bioimaging [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(40): 14100-14108.
- [29] WANG J. Environmentally friendly Fe<sup>3+</sup>-activated near-infrared-emitting phosphors for spectroscopic analysis [J]. Light: Science & Applications, 2022, 11(1): 1-2.
- [30] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, 1976, 32(5): 751-767.
- [31] SHU W, QIANG R F, XIAO S, et al. Enhanced red emission in LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>: Fe<sup>3+</sup> phosphor by B<sup>3+</sup> doping [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(9): 3886-3888.
- [32] QI F, TU G, TU B, et al. Crystal structure and luminescence mechanism of novel Fe<sup>3+</sup> doped Mg<sub>0.752</sub>Al<sub>2.165</sub>O<sub>4</sub> deep red-emitting phosphors [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(9), 5783-5792.
- [33] LI Y J, MA Y Y, YE S, et al. Site-related near-infrared luminescence in MA<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (M = Ca, Sr, Ba): Fe<sup>3+</sup> phosphors [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 51: 1-5.
- [34] WANG Y, WANG Z, WEI G, et al. Highly efficient and stable near-infrared broadband garnet phosphor for multifunctional phosphor-converted light-emitting diodes [J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(11): 2200415.
- [35] 张秋红, 倪海勇, 丁建明, 等. Bi<sup>3+</sup> 对 GdBO<sub>3</sub>Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 荧光粉发光性能的影响 [J]. 材料研究与应用, 2019, 13(3): 220-224.
- [36] TAUC J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si [J]. Materials Research Bulletin, 1968, 3(1): 37-46.

## Luminescence Properties of a Novel Broadband Near-Infrared Phosphor $\text{BaSnO}_3:\text{Fe}^{3+}$

LI Minzhong, JIN Yahong\*, WU Haoyi, HU Yihua\*

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** The near-infrared LED light source converted by broadband near-infrared phosphors is widely used in the fields of biomedicine, physical property analysis and night vision.  $\text{Fe}^{3+}$  is considered as an activating ion with great potential for developing novel broadband NIR phosphors due to its bioenvironmental friendliness. In this paper, a new  $\text{Fe}^{3+}$ -doped near-infrared phosphor  $\text{BaSnO}_3:\text{Fe}^{3+}$  was synthesized by high temperature solid-state method. With 380 nm near ultraviolet light excitation, the phosphor emitted broadband near infrared light from 750 nm to 1 150 nm, with a peak value at 896 nm and a full width at half maximum of 105 nm. It was confirmed that the electron transition of  $\text{BaSnO}_3:\text{Fe}^{3+}$  at 380 nm corresponded to the  ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})\rightarrow{}^4\text{E}({}^4\text{D})$  transition, while the emission at 896 nm corresponded to the  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})\rightarrow{}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  transition. Emission intensity of the phosphors reached the maximum when the concentration of  $\text{Fe}^{3+}$  was 0.03 mol%. The thermal activation energy was around 0.657 eV by testing the variable temperature spectrum. According to the experimental results, the mechanism of  $\text{Fe}^{3+}$  broadband near infrared luminescence was discussed. Finally, the synthesized materials were packaged into broadband near-infrared LED devices, and the applications of night vision lighting were realized.

**Keywords:**  $\text{BaSnO}_3:\text{Fe}^{3+}$ ; broadband near-infrared phosphor; night vision lighting; LED

(学术编辑:孙文)