



Cr³⁺掺杂F⁻修饰BaScO₂F钙钛矿结构宽带近红外荧光粉

谢思源,马博新,郭月*,禹庭*
(五邑大学应用物理与材料学院,广东 江门 529020)

摘要: Cr³⁺掺杂的近红外荧光材料,因具有高量子效率、可调的宽带发射及在蓝色光谱范围内的强吸收特性而备受关注。通过晶体场工程,可以调节Cr³⁺掺杂的近红外荧光材料的发射范围,但常规的阳离子取代对发射范围的调节通常限制在近红外I区(波长<1 000 nm)。在生物医学成像领域,由于生物组织的吸收、散射和自发荧光较低,在近红外II区,能够实现更高的穿透深度及无创或微创的深部组织成像。采用高温固相法,以Ba₂Sc₂O₅类钙钛矿型氧化物为基体,合成了一系列基于F⁻修饰的近红外荧光粉BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺(x=0.001—0.01)。通过XRD图谱和容差因子计算,证明了合成的样品具有立方钙钛矿结构。另外,通过漫反射光谱(DRS)和X射线光电子能谱(XPS)等表征手段,确认了Cr离子的价态为Cr³⁺。利用电子顺磁共振(EPR)对Cr³⁺周围的晶体环境进行检测分析发现,样品在波长700—1 400 nm范围内表现出近红外宽带发射,发射中心约在1 040 nm处,半峰宽(FWHM)高达250 nm。表明,Cr³⁺的发射有效覆盖了近红外II区。同时,也证明了通过阴离子掺杂调节晶体场强度是可行的。由于PLE光谱和PL光谱在波长700—850 nm范围内存在重叠,随着Cr³⁺掺杂浓度的增加,发射部分被重吸收,导致发射中心出现明显的红移现象。由于BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺近红外荧光粉的吸收峰与蓝光LED芯片能够匹配,表明其具有商业化潜力。本研究为生物医学成像领域的近红外II区荧光粉转换LED器件提供了优异的宽带近红外光源材料。

关键词: 宽带近红外光;高温固相法;荧光粉;Cr³⁺;钙钛矿结构;阴离子F⁻修饰;晶体场强度;近红外II区
中图分类号: O482.31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9981(2024)05-0727-09

引文格式: 谢思源,马博新,郭月,等. Cr³⁺掺杂F⁻修饰BaScO₂F钙钛矿结构宽带近红外荧光粉[J]. 材料研究与应用,2024,18(5):727-735.

XIE Siyuan, MA Boxin, GUO Yue, et al. Broadband Near-Infrared Phosphors Based on Cr³⁺-Doped and AnionicF⁻ Modified Perovskite BaScO₂F[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(5): 727-735.

0 引言

近红外光具备高度隐蔽性、极强的穿透力,以及有大量有机物的吸收频谱重叠等特点,在民用防盗、军用探测、红外探伤、结构检测及食品检测等领域中有广阔的应用前景^[1-4]。对于不同的近红外发光光源,近红外荧光粉转换的LED光源是吸收InGaN芯片的蓝光而产生近红外光的光源,其在电光转换效率、使用寿命、节能环保和小体积应用等方面具有显著的优势^[5-8]。在近红外荧光粉转换的LED器件中,近红外发射荧光粉的性能与器件光学性能直接相关^[9]。

Cr³⁺掺杂的近红外荧光材料具有高量子效率、可调谐的宽带发射,以及在蓝光区域具有显著的吸

收特性^[9-15],因此备受关注。在近紫外光、蓝光或者红光的激发下,Cr³⁺掺杂的荧光粉可呈现宽带的近红外光谱(⁴T₂→⁴A₂)或者窄带的深红色光谱(²E→⁴A₂)。根据Tanabe-Sugano图,通过对晶体场调控及改变D_q/B数值,可以改变Cr³⁺的发射波长。常见的调节手段是通过掺杂不同半径的离子来影响Cr³⁺所在的晶体场环境,从而改变发射波长范围。鉴于Cr³⁺离子在八面晶体场中具有较大的稳定能,其会优先占据六配位的八面体格位。目前,大多数掺Cr³⁺的近红外荧光粉研究都集中在石榴石、尖晶石、钙钛矿等结构上。例如:BaAl₂O₄、MgAl₂O₄和ZnAl₂O₄等尖晶石结构中Cr³⁺离子的发光,源于自旋禁止的²E→⁴A₂跃迁的线状发射^[16-19];而石榴石型

收稿日期:2024-04-10

基金项目:五邑大学高层次人才启动基金项目(AL2019019)

作者简介:谢思源,硕士研究生,研究方向为近红外发光材料。E-mail:gzhmt_sy@163.com。

通信作者:郭月,博士,讲师,研究方向为无机发光材料。E-mail:guoyuewyu@163.com。

禹庭,博士,副教授,研究方向为无机光功能材料。E-mail:yuting1009@163.com。

$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 近红外荧光粉, Cr^{3+} 取代离子半径较大的 Y^{3+} 格位, 呈现为覆盖 700—1 100 nm 范围的宽带近红外发射, 发射中心位于 800 nm 处^[20]; 通过调节掺杂 Al^{3+} 和 Sc^{3+} 的比例, $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 近红外荧光粉最终呈现覆盖 700—1 000 nm 范围的宽带发射, 发射中心约位于 760 nm 处^[21]。

尽管尖晶石和石榴石等结构掺杂 Cr^{3+} 的荧光粉发光性能良好, 但发射中心大多位于 700—800 nm 处, 且发射谱带相对较窄。钙钛矿因结构简单, 且其中的八面体格位易于调节, 可以实现发射中心波长相对较长和较宽的宽带发射, 是比较理想的基质结构。常规钙钛矿结构的通式为 ABX_3 ($\text{X}=\text{O}, \text{Br}, \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$), 在该结构中阳离子 B 占据六配位八面体格位, 而 $[\text{B}-\text{X}]_6$ 八面体之间彼此共享顶点, 并将阳离子 A 四面体包围其中^[22]。钙钛矿结构中不管是阳离子还是阴离子, 可选择的元素非常丰富。Sun^[23]等报道的 $\text{LaLuO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 近红外荧光粉, 显示出覆盖 700—1 200 nm 范围的宽带近红外发射, 发射中心位于 880 nm 处。在常规钙钛矿结构的基础上, 还可以衍生出 $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$ 双钙钛矿结构, B' 和 B'' 交替占据原钙钛矿结构的 B 格位。Zeng^[24]等报道的 $\text{La}_2\text{MgZrO}_6:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉, 其中 Cr^{3+} 离子分别占据了 MgO_6 和 ZrO_6 扭曲的八面体格位, 实现半峰宽达 210 nm、发射中心在 825 nm 处的宽带发光。Zhang^[25]等报道的 $\text{Ca}_2\text{InTaO}_6:\text{Cr}^{3+}$ 近红外荧光粉, 其表现出覆盖 700—1 300 nm 范围的超宽带发射, 发射中心位于 880 nm 处。上述各种荧光粉大多是采用阳离子掺杂来调节 Cr^{3+} 周围的晶体场强度, 但发射范围基本在近红外 I 区 ($<1\ 000\ \text{nm}$)。对于生物医学成像领域来说, 由于生物组织的吸收、散射和自发荧光相对较低, 在近红外 II 区时, 可实现更高的穿透深度和无创或微创深部组织成像^[26-27]。因此, 迫切需要研发高效的长波发射 (尤其是在近红外 II 区) 的近红外荧光粉。 $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ 是一种类钙钛矿型氧化物, 含有 ScO_6 八面体, Sc^{3+} 较大的离子半径 (在六配位环境下, Cr^{3+} 为 $0.615\ \text{\AA}$ 、 Sc^{3+} 为 $0.745\ \text{\AA}$) 可以为 Cr^{3+} 的掺杂提供较弱的晶体场环境, 有利于宽带发射。但是, $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ 物相的热稳定性较差, 为荧光粉的烧结和应用带来不便。

本文以 $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ 为基础, 合成了一系列基于 F^- 掺杂的近红外荧光粉 $\text{BaSc}_{1-x}\text{O}_2\text{F}:x\text{Cr}^{3+}$, 该荧光粉呈现钙钛矿型结构, 发射中心可有效触及近红外 II 区。通过对该荧光粉内部结构与光学性能的分析, 研究了阴离子掺杂调节晶体场强度的可行性, 探讨了其在生物组织成像、无损检测等应用领域中的应用潜力。本研究为设计具有更长近红外发射波长的荧光

粉, 提供了一种有效而便捷的策略。

1 实验部分

1.1 近红外荧光粉的合成

通过传统的高温固相法制备了一系列 $\text{BaSc}_{1-x}\text{O}_2\text{F}:x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0.001, 0.003, 0.005, 0.007, 0.01$) 近红外荧光粉。将实验原料 Sc_2O_3 (纯度 99.99%)、 BaCO_3 (纯度 99.99%)、 Cr_2O_3 (纯度 99.95%) 和 BaF_2 按照化学计量比混合, 并在玛瑙研钵中充分研磨。将研磨混合物转移到氧化铝坩埚中并置于马弗炉, 在 $600\ ^\circ\text{C}$ 空气气氛中预烧 2 h, 再在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下焙烧 8 h, 待降温后将焙烧后的样品取出并充分研磨。将研磨后的样品放置坩埚中并置于管式炉, 在还原气氛 ($15\%\ \text{H}_2+85\%\ \text{N}_2$) 中将装有样品的坩埚放置在铺满碳颗粒的瓷舟上, 并在 $900\ ^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h, 待降至室温后取出, 将烧结后的样品研磨充分并收集, 以便用于后续表征测试。

1.2 表征测试

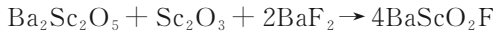
用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射的 Pan Analytical X'Pert 粉末衍射仪检测样品的相纯度, 其中 2θ 范围为 $10^\circ-130^\circ$ 、步长为 0.008° 。使用扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss Sigma 500), 观察所得样品的微观形貌。使用 X 射线能量色散谱 (EDS 能谱) 仪, 测试样品的元素分布情况。以 BaSO_4 粉末作为反射标准样, 使用 Shimadzu UV-3600 plus 紫外-可见-近红外分光光度计, 测量样品在 $200-1\ 400\ \text{nm}$ 范围内的漫反射 (DR) 光谱。使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 对 Cr 离子的化学状态进行分析。使用 FLS980 荧光光谱仪, 测量样品的激发光谱 (PLE)、发射光谱 (PL) 及荧光衰减曲线。利用 Linkam THMS600 温度控制台对样品进行加热, 并使用 FLS980 荧光光谱仪测试样品的发光热稳定性。使用 Bruker EMXnano 电子顺磁共振波谱仪, 测试样品的电子自旋共振光谱 (EPR)。

2 结果与讨论

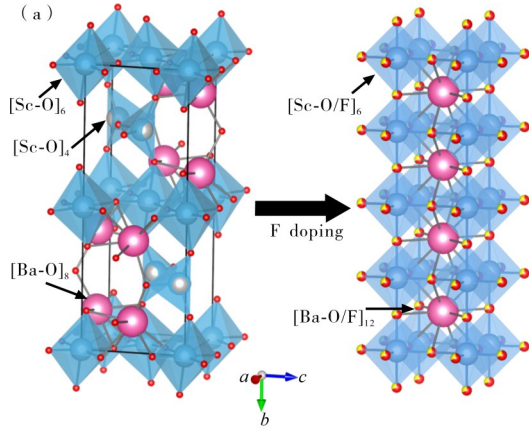
2.1 晶体的结构和相分析

图 1 为类钙钛矿结构合成示意图及 $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ 的 XRD 图谱。从图 1(a) 可见: 在没有其他阴离子引入的情况下, 以 $[\text{Sc}-\text{O}]_4$ 、 $[\text{Sc}-\text{O}]_6$ 和 $[\text{Ba}-\text{O}]_8$ 为基础单元形成的三维类钙钛矿型氧化物 $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$, 其结构为 ScO_4 四面体和 ScO_6 八面体产生交替的八面体层和四面体层, 故该结构可以被描述为缺陷类钙钛矿结构; 通过 F^- 修饰手法, 将上述缺陷类钙钛矿结构 $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ 转变为稳定的立方钙钛矿结构 BaScO_2F ,

其反应式如下。



从图1(b)可见,没有F⁻修饰样品的衍射图谱与



(a)—Ba₂Sc₂O₅和BaScO₂F结构;(b)—Ba₂Sc₂O₅的XRD图谱。

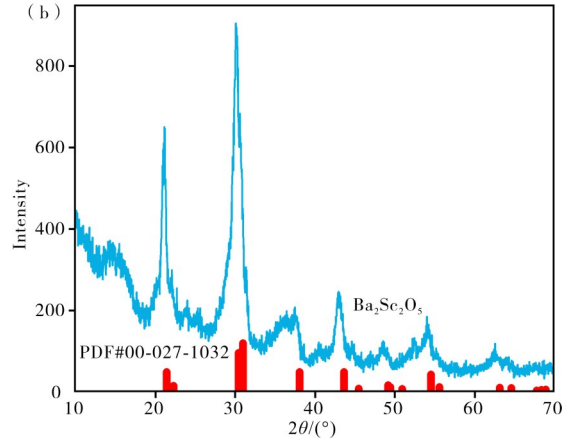
(a)—Ba₂Sc₂O₅ and BaScO₂F;(b)—XRD of Ba₂Sc₂O₅.

图1 F⁻修饰的钙钛矿结构合成思路示意图及Ba₂Sc₂O₅的XRD图谱

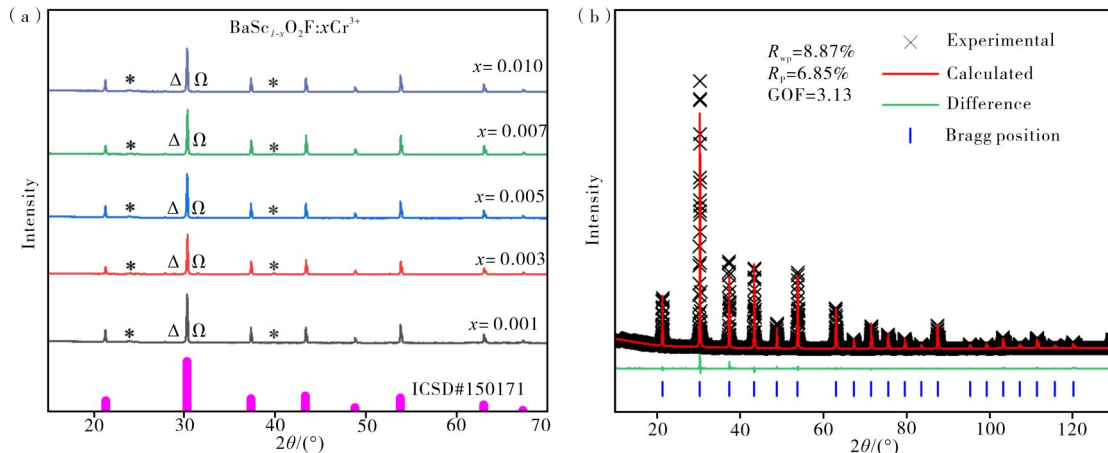
Figure 1 Schematic diagram of the synthesis of F⁻ modified perovskite and XRD patterns of Ba₂Sc₂O₅

由于BaScO₂F钙钛矿结构可提供丰富的[Sc-O/F]₆八面体基质结构,因此有利于Cr³⁺的近红外发射。BaScO₂F具有理想的立方结构,与常规的钙钛矿结构的区别在于1个阴离子位点含有无序的O和F。BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺(x=0.001、0.003、0.005、0.007、0.01)的XRD图谱如图2(a)所示。从图2(a)可见,BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺经过碳颗粒与15%H₂+85%N₂的混合型气氛还原后,大部分XRD衍射峰与BaScO₂F的PDF标准卡片(ICSD#150171)吻合良好,但仍存在微小的杂质衍射峰。其中,在23.7°处的衍射峰来源于ScF₃(用*表示),而在27.9°处的衍射峰来源于不影响后续光学研究的碳

Rietveld精修的高质量X射线衍射(XRD)数据相一致。表明,缺陷类钙钛矿结构Ba₂Sc₂O₅为亚稳定状态且结晶度较差。该结果与文献[28]的结论相一致。



粉(用Δ表示),在31.5°处的衍射峰来源于对后续光学影响几乎可以忽略的极微量的Sc₂O₃(用Ω表示)。为了研究阴离子修饰对样品的晶胞体积及键长等参数的影响,使用BaScO₂F(ICSD#150171)的结晶数据作为初始模型,选用BaSc_{0.993}O₂F:0.007Cr³⁺进行XRD Rietveld精修,结果如图2(b)所示。从图2(b)可见,样品BaSc_{0.993}O₂F:0.007Cr³⁺的实验数据与Rietveld精修数据完好贴合,收敛系数良好,分别为R_{wp}=8.87%、R_p=6.85%和GOF=3.13。结果表明,精修结果可靠。精修结果显示O和F的无序占位比约为2:1,与BaScO₂F中O和F化学计量比较良好的吻合。其他相关参数如晶胞体积(V),晶胞



(a)—BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺的XRD图谱;(b)—BaSc_{0.993}O₂F:0.007Cr³⁺的XRD Rietveld精修结果。

(a)—XRD patterns of BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺;(b)—XRD refinements of BaSc_{0.993}O₂F:0.007Cr³⁺.

图2 BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺的XRD图谱及BaSc_{0.993}O₂F:0.007Cr³⁺的XRD Rietveld精修结果

Figure 2 XRD patterns of BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺ and XRD refinements of BaSc_{0.993}O₂F:0.007Cr³⁺

参数(a)及键长等信息汇列于表1。

表1 BaSc_{0.993}O₂F:0.007Cr³⁺样品的精修相关参数
Table 1 The main refinement parameters of BaSc_{0.993}O₂F:0.007Cr³⁺

样品	BaSc _{0.993} O ₂ F:0.007Cr ³⁺
晶系	Cubic
空间群	Pm_3m
$a/\text{Å}$	4.170 670±0.000 016
$\alpha=\beta=\gamma/^\circ$	90
晶胞体积/ Å^3	72.546 7±0.000 8
Sc-O/F键长/ Å	2.085 33
Ba-O/F键长/ Å	2.949 11
$R_p/\%$	8.87
$R_{wp}/\%$	6.85
GOF	3.13

传统钙钛矿结构的稳定性可以由 Goldschmidt 容差因子 $t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$ 来判断^[29], 式中 r_A 、 r_B 、 r_X 分别代表 A 离子、B 离子和阴离子 X 的半径。当 $0.89 < t < 1$ 时, 可以认定该物相为稳定的立方钙钛

矿结构。在没有加入 F⁻ 的情况下, Ba₂Sc₂O₅ 的 t 值为 1.403, 远离立方钙钛矿物相的范围, 而使用 BaSc_{0.993}O₂F:0.007Cr³⁺ 精修后的数据可以计算得出, 样品的 t 值约为 1.000, 属于标准的立方钙钛矿物相。基于 t 因子的筛选可能遗漏非纯氧化物的钙钛矿相。为此, 提出了新的容差因子计算公式^[30]。

$$\tau = \frac{r_X}{r_B} - n_A \left[n_A - \frac{r_A/r_B}{\ln(r_A/r_B)} \right]$$

式中, n_A 代表 A 离子的价态。当 $\tau < 4.18$ 时, 可以认为是稳定钙钛矿物相。根据混合型钙钛矿结构的建议, 在 BaScO₂F 系列样品中, r_X 取值为阴离子的算术平均值, 即 $(2r_O + r_F)/3$ 。经计算得出 $\tau = 3.461$, 同样符合稳定钙钛矿物相的要求。基于 t 和 τ 因子的计算, 以及 XRD 图谱与钙钛矿结构的良好吻合, 可以断定 F⁻ 引入确实形成了 BaScO₂F 立方钙钛矿结构。图 3 为 BaSc_{0.993}O₂F:0.007Cr³⁺ 的 SEM 及 EDS 图谱。从图 3 可以看出, BaSc_{0.993}O₂F:0.007Cr³⁺ 颗粒为立方相, 晶粒的大小分布也相对均匀, 元素 Ba、Sc、F、O 和 Cr 在整个颗粒上均匀分布。

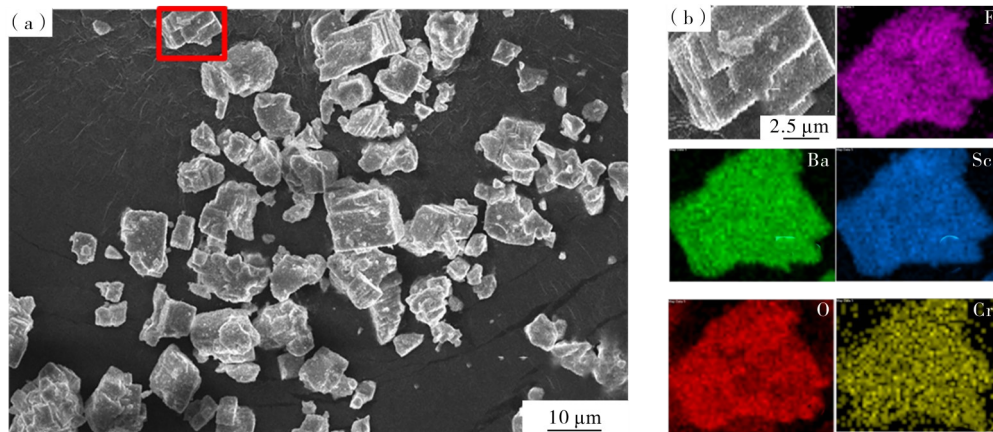


图3 BaSc_{0.993}O₂F:0.007Cr³⁺样品的 SEM 图像及 EDS 图谱
Figure 3 SEM images and EDS elemental mapping images of BaSc_{0.993}O₂F:0.007Cr³⁺

2.2 Cr 离子的价态诊断

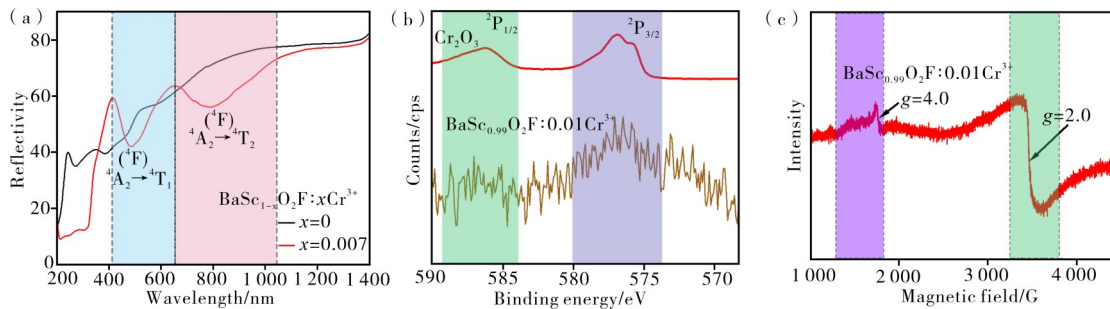
掺杂 Cr³⁺ 的样品在高温烧结过程中, 有可能被氧化成 Cr⁴⁺, 因此需要诊断 Cr 离子的价态, 结果如图 4 所示。从图 4(a) 可见, 基质在紫外至可见光区域存在吸收峰, 而掺杂 Cr³⁺ 的样品在 400—1 100 nm 区域呈现为典型的 Cr³⁺ 特征吸收峰。其中, 410—650 nm 区域的吸收峰是来自于 ⁴A₂→⁴T₁(⁴F) 跃迁

(天蓝色区域), 650—1 100 nm 区域的吸收峰是来自于 ⁴A₂→⁴T₂(⁴F) 跃迁(粉红色区域), 而紫外区域的吸收峰是基质的吸收和 Cr³⁺ 的 ⁴A₂→⁴T₁(⁴P) 跃迁吸收的叠加, 位于 1 400 nm 处的吸收为仪器检测极限带来的波动^[31]。为了更进一步侦测 Cr 离子的价态, 对标准 Cr₂O₃ 样品和合成的 BaSc_{0.99}O₂F:0.01Cr³⁺ 进行 XPS 分析, 结果如图 4(b) 所示。从图 4(b) 可以看出, BaSc_{0.99}O₂F:0.01Cr³⁺ 样品能够与 Cr₂O₃ 标准样

的Cr 2p信号峰吻合,表明该样品在合成过程中Cr离子以+3价存在。

EPR是一种研究顺磁离子内部结构的技术,对探测局部对称性非常敏感。Cr³⁺离子的电子构型为[Ar]3d³,其中Ar代表封闭的氩壳层。Cr³⁺的总电子自旋S=3/2,总自旋为半整数意味着外部存在未成对的电子,这是产生EPR信号的来源。为了侦测Cr³⁺离子周围的晶体环境进行了EPR光谱测试(见图4(c)),其中无量纲因子g,是反映自旋角动

量和轨道角动量贡献大小的重要参数,不同g值的信号峰可以反映Cr³⁺八面体劈裂程度及是否有氧空位的存在。从图4(c)可以看出,位于g=4.0附近(紫色区域)和g=2.0附近(绿色区域)存在信号峰。其中g=4.0附近的信号峰来自孤立的Cr³⁺,此处的信号峰有一定程度的劈裂,表明样品有不同的配位环境,推测是O/F的无序分布引起的;另一侧,位于g=2.0附近的信号峰,来自于晶格中的氧空位。



(a)—BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺(x=0.001—0.007)的漫反射光谱;(b)—BaSc_{0.99}O₂F:0.01Cr³⁺的XPS图谱;(c)—BaSc_{0.99}O₂F:0.01Cr³⁺的EPR图谱。

(a)—diffuse reflectance spectra of BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺(x=0.001—0.007);(b)—XPS spectra of BaSc_{0.99}O₂F:0.01Cr³⁺;(c)—EPR spectra of BaSc_{0.99}O₂F:0.01Cr³⁺.

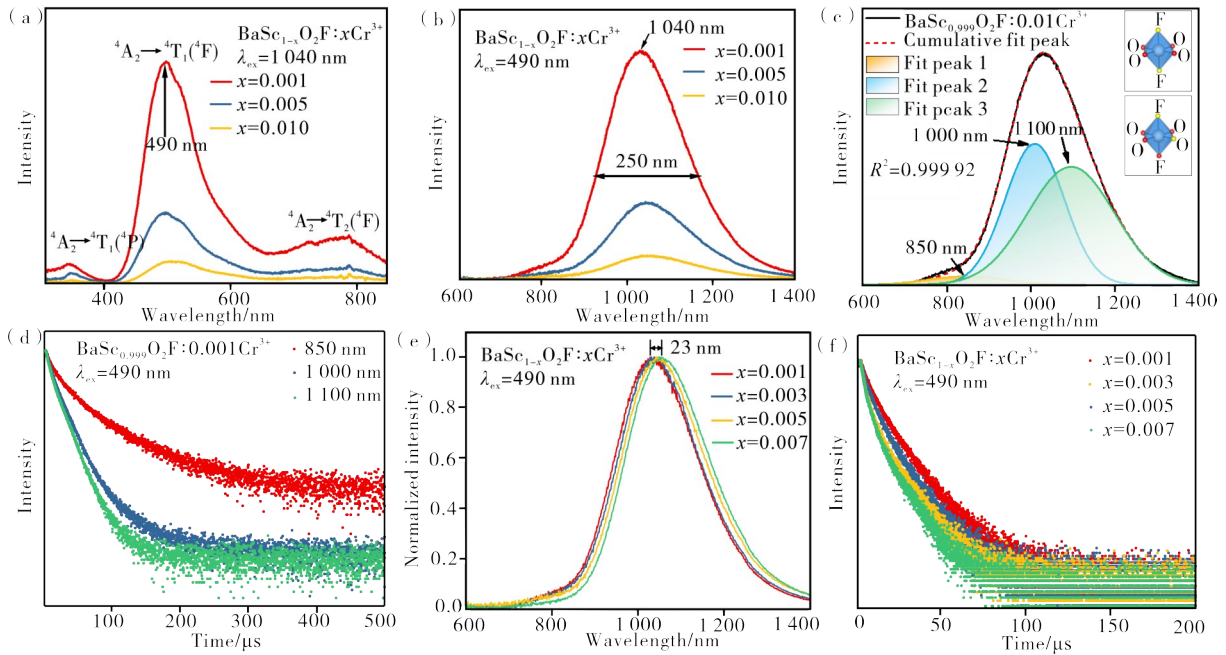
图4 掺杂Cr³⁺样品的Cr离子价态

Figure 4 Cr ion valence states of Cr³⁺ doped samples

3.3 光学性能研究

图5为BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺光学性能。从图5(a) PLE光谱可见,BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺(x=0.001、0.005、0.01)样品在350、490和790 nm处存在强烈的吸收带,分别来自于Cr³⁺离子的⁴A₂→⁴T₁(⁴P)、⁴A₂→⁴T₁(⁴F)和⁴A₂→⁴T₂(⁴F)跃迁。从图5(b)PL光谱可见,BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺(x=0.001、0.005、0.01)样品在490 nm激发下,在700—1400 nm存在宽带发射,其半峰宽可达250 nm,发射中心位于1040 nm处。随着Cr³⁺浓度的增加(x≥0.001),PL光谱出现发光强度的下降,这表明样品的猝灭浓度非常小,且浓度猝灭效应明显。值得注意的是,对BaSc_{0.999}O₂F:0.001Cr³⁺的PL光谱进行高斯分峰,结果如图5(c)所示。从图5(c)可见,PL光谱可以被分解成发射中心分别为850、1000和1100 nm的3个子峰。通过监测宽带发射的不同波长(850—1100 nm)发现,在850 nm处的寿命衰减曲线明显不同于其他波长的寿命衰减曲线(见图5(d)),该衰减曲线应该不是来自BaSc_{0.999}O₂F:0.001Cr³⁺的发

射,推测该波长的发射是源于少部分Cr³⁺掺入到ScF₃杂质^[32]。在1000和1100 nm处的寿命衰减曲线并不能完美的重叠,猜测可能是F⁻与O²⁻的无序分布导致的单个格位存在两个发光中心的情况。由于O和F的无序占位比为2:1,因此在六配位的八面体中F⁻将随机占据两个配位,这也能够解释样品的半峰宽轻松达到250 nm的原因。从图5(e)归一化发射光谱可见,样品的发射峰值随着Cr³⁺掺杂浓度的提高而出现红移现象。这是由于PLE光谱和PL光谱在700—850 nm范围存在重叠,随着掺杂浓度的提高,发射部分被重吸收。监测不同Cr³⁺掺杂浓度的同波长寿命曲线(见图5(f))发现,随着Cr³⁺浓度的增加,发光衰减曲线显示出轻微的加速衰减,但仍然保持双指数衰减的趋势。通过双指数函数拟合发现,随荧光粉BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺(x=0.001、0.003、0.005、0.007)的Cr³⁺浓度提高,其寿命分别为11.4、9.3、7.1和6.6 μs,衰变寿命的缩短可归因于高Cr³⁺浓度下非辐射跃迁的增加。



(a—b)— $\text{BaSc}_{1-x}\text{O}_2\text{F}:x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0.001, 0.005, 0.01$) 的激发光谱和发射光谱; (c)— $\text{Ba}_{0.999}\text{ScO}_2\text{F}:0.001\text{Cr}^{3+}$ 的 PL 光谱的高斯拟合; (d)— 0.001Cr^{3+} 掺杂浓度下检测不同波长的发光衰减曲线; (e)— $\text{BaSc}_{1-x}\text{O}_2\text{F}:x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0.001-0.007$) 的归一化发射光谱; (f)— $\text{BaSc}_{1-x}\text{O}_2\text{F}:x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0.001-0.007$) 的发光衰减曲线 ($\lambda_{\text{em}}=1040\text{ nm}$)。

(a—b) PLE and PL spectra of $\text{BaSc}_{1-x}\text{O}_2\text{F}:x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0.001, 0.005, 0.01$); (c)—gaussian fitting of the PL spectrum of $\text{Ba}_{0.999}\text{ScO}_2\text{F}:0.001\text{Cr}^{3+}$; (d)—decay curves of emission at different wavelengths at 0.001Cr^{3+} doping concentration; (e) normalized PL spectra of $\text{BaSc}_{1-x}\text{O}_2\text{F}:x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0.001-0.007$); (f)—decay curves of $\text{BaSc}_{1-x}\text{O}_2\text{F}:x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0.001-0.007$) ($\lambda_{\text{em}}=1040\text{ nm}$).

图5 $\text{BaSc}_{1-x}\text{O}_2\text{F}:x\text{Cr}^{3+}$ 光学性能

Figure 5 Optical properties of $\text{BaSc}_{1-x}\text{O}_2\text{F}:x\text{Cr}^{3+}$

样品的发射中心触及近红外 II 区的异常情况值得关注。由于 F^- 较高的电负性, 其对 O 的取代导致了基质的离子性的增加 (或共价性降低)。一般来说, 具有由电子相互作用决定的能量分离的离子能级之间的电子跃迁, 将随着共价性的降低而转移到更高的能量。然而, 对于 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁产生的 Cr^{3+} 发光则截然不同。 ${}^4\text{T}_2$ 和 ${}^4\text{A}_2$ 能级之间的能量间隔对晶体场的劈裂强度 $Dq = \frac{Ze^2r^4}{6R^5}$ [33] 非常敏感。其中, Z 是配体阴离子的电荷数, e, r 分别表示电子的电荷和波函数半径, R 表示中心离子与配体之间的距离。常规调控晶体场强度的方式, 取决于掺入阳离子改变 R 的大小。尽管 F^- 电负性较高, 键长较短, 可能导致轻微的晶格收缩, 但因为 F^- 只携带 O^{2-} 一半的电荷 (Z 值减小一半), 所以理论上掺 F^- 样品将会导致晶体场强度大幅减弱。表 2 为 BaScO_2F 与含 Sc 氧化物、氟化物的键长和八面体体积对比结果。在本实例中, 经计算样品的晶体场强度为 0.74 (远小于 2.3), 为极弱晶体场强度, 通过调节晶体场工程可实现近红外 II 区峰值的发射, 从而证明了只是通

过阳离子掺杂策略调节晶体场强度是无法达到该区域的, 证明了通过阴离子掺杂调节晶体场强度的可行性。

表 2 BaScO_2F 与含 Sc 氧化物、氟化物的键长和八面体体积对比

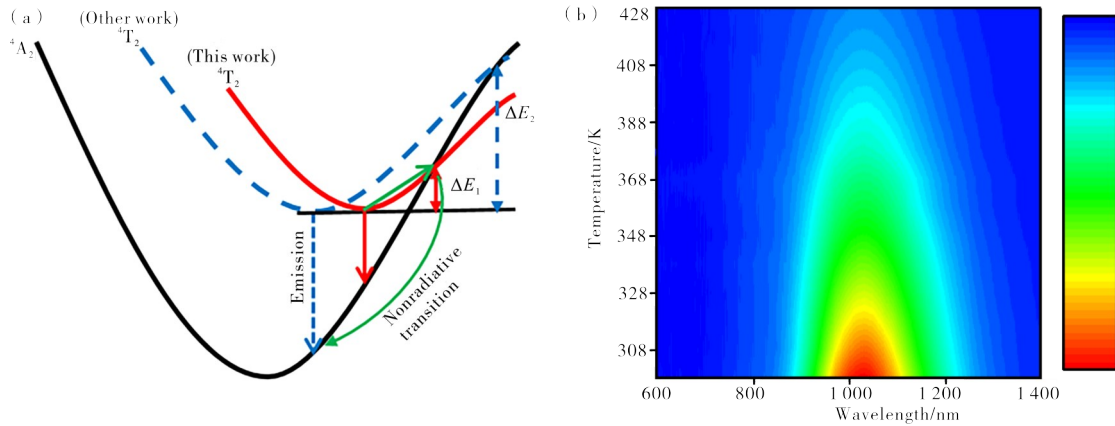
Table 2 Comparison of bond length or octahedral volume between BaScO_2F and scandium oxide and scandium fluoride

化学式	Sc-X 的键长/ \AA	八面体体积/ \AA^3	ICSD 卡片号
ScF_3	2.005 5	10.754 9	77071
BaScO_2F	2.085 3	12.091 1	150171
Sc_2O_3	2.097 8	10.833 0	27948
BaSc_2O_4	2.132 2	12.647 1	35592

与其他掺杂 Cr^{3+} 的荧光粉相比, $\text{BaSc}_{1-x}\text{O}_2\text{F}:x\text{Cr}^{3+}$ 具有非常小的 Dq/B 值 (0.74), 并且宽带发射为波长较长的近红外光子, 这个过程通常伴随着较强的电子-声子耦合作用。具体而言, 随着温度的升高, ${}^4\text{T}_2$ 处的电子被激发到 ${}^4\text{T}_2$ 和 ${}^4\text{A}_2$ 能级之间的交叉点, 然后通过无辐射跃迁路径回到基态。 $\text{BaSc}_{1-x}\text{O}_2\text{F}$:

xCr³⁺与其他粉末相比,其电子到达能级交叉点需要克服的能量壁垒($\Delta E_1 < \Delta E_2$)较小(见图6(a)),这可能导致严重的热猝灭行为。BaSc_{0.999}O₂F:0.001Cr³⁺

($\lambda_{ex}=490\text{ nm}$)的发射积分强度随着温度的升高而降低,在428 K($t=155\text{ }^\circ\text{C}$)的发射积分强度是298 K的初始强度的41%(见图6(b))。



(a)—BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺的弱晶体场中的位形坐标图;(b)—BaSc_{0.999}O₂F:0.001Cr³⁺($\lambda_{ex}=490\text{ nm}$)的温度依赖性发射色温图。
 (a)—configuration coordinate diagram of Cr³⁺ ions in the weak crystal field;(b)—the temperature-dependent PL spectra of BaSc_{0.999}O₂F:0.001Cr³⁺ with color.

图6 BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺的电子-声子耦合作用
 Figure 6 Electron-phonon coupling of BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺

4 结论

本文以Ba₂Sc₂O₅为基础,合成了一系列基于阴离子F⁻掺杂的近红外荧光粉BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺($x=0.001-0.01$)。BaSc_{1-x}O₂F:xCr³⁺呈现为具有700—1400 nm范围的近红外宽带发射的钙钛矿型结构,半峰宽高达250 nm。通过对PL光谱的高斯分峰及寿命衰减曲线分析,推测F⁻的无序分布是导致样品半峰宽高达250 nm的原因,证明了通过阴离子掺杂调节晶体场强度,从而使发射中心触及近红外II区的可行性。由于PLE光谱和PL光谱存在重叠(700—850 nm),随着掺杂浓度的提高发射部分被重吸收,从而发射中心出现明显的红移现象。由于荧光粉的吸收峰与蓝光LED芯片能够大致匹配,因此具有一定的商业化基础,为生物医学成像领域的NIR II区pc-LED提供了优秀的宽带近红外光源材料。

参考文献:

[1] BEĆ K B, GRABSKA J, HUCK C W. Principles and applications of miniaturized near-Infrared (NIR) spectrometers [J]. Chemistry—A European Journal, 2021, 27(5): 1514-1532.
 [2] GUELPA A, MARINI F, DU PLESSIS A, et al. Verification of authenticity and fraud detection in South African honey using NIR spectroscopy [J]. Food

Control, 2017, 73: 1388-1396.
 [3] JIN Y, LIU R, ZHAN Z, et al. Fast response near-infrared fluorescent probe for hydrogen sulfide in natural waters[J]. Talanta, 2019, 202: 159-164.
 [4] MINOTTO A, HAIGH P A, ŁUKASIEWICZ Ł G, et al. Visible light communication with efficient far-red/near-infrared polymer light-emitting diodes [J]. Light: Science & Applications, 2020, 9(1): 70.
 [5] 李敏忠, 金亚洪, 吴浩怡, 等. 新型宽带近红外BaSnO₃:Fe³⁺荧光粉的特性研究[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(2): 286-294.
 [6] 李晓晴, 韦翔, 孙瑞, 等. CaLu₂Al₄SiO₁₂:Eu³⁺荧光粉的制备和发光性能研究[J]. 材料研究与应用, 2022 (5): 833-839.
 [7] 孙瑞, 韦翔, 姜伟, 等. 蓝光激发的Y₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺, Ge⁴⁺绿色长余辉材料发光性能研究[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(4): 690-696.
 [8] 张秋红, 倪海勇, 丁建明, 等. Bi³⁺对GdBO₃:Ce³⁺, Tb³⁺荧光粉发光性能的影响[J]. 材料研究与应用, 2019, 13(3): 220-224.
 [9] 肖腾飞, 金亚洪, 吴浩怡, 等. Cr³⁺掺杂CaLu₂Al₄SiO₁₂宽带近红外荧光材料发光性能与器件研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(5): 824-832.
 [10] SINGH V, SIVARAMAIAH G, RAO J L, et al. EPR and optical investigations of LaMgAl₁₁O₁₅:Cr³⁺ phosphor[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 60: 397-400.
 [11] YU H, CHEN J, MI R, et al. Broadband near-

- infrared emission of $\text{K}_3\text{ScF}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphors for night vision imaging system sources [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129271.
- [12] YUAN J, ZHANG Y, XU J, et al. Novel Cr^{3+} -doped double-perovskite $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{Al}$) phosphor: Synthesis, crystal structure, photoluminescence and thermoluminescence properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 815: 152656.
- [13] LIU T, 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]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104(9): 4577-4584.
- [14] MALYSA B, MEIJERINK A, JÜSTEL T. Temperature dependent Cr^{3+} photoluminescence in garnets of the type $\text{X}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ($\text{X}=\text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$) [J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 202: 523-531.
- [15] 王覃兮, 周智豪, 费卓维, 等. 三价铬离子掺杂氟化物宽带近红外荧光粉研究进展 [J]. *材料研究与应用*, 2023, 17(5): 761-772.
- [16] SINGH V, CHAKRADHAR R P S, RAO J L, et al. Studies on red-emitting Cr^{3+} doped barium aluminate phosphor obtained by combustion process [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 111(1): 143-148.
- [17] BRIK M G, PAPAN J, JOVANOVIĆ D J, et al. Luminescence of Cr^{3+} ions in ZnAl_2O_4 and MgAl_2O_4 spinels: Correlation between experimental spectroscopic studies and crystal field calculations [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 177: 145-151.
- [18] HAO Y, WANG S, ZHANG Y. Effect of Cr^{3+} on the microstructure and photoluminescence of MgAl_2O_4 transparent ceramic [J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 242: 118542.
- [19] LU J, LIU Q, CHEN X, et al. Anti-thermal-quenching in $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ga}_2\text{O}_{4.8}:\text{Cr}^{3+}$ phosphor for plant cultivation and optical thermometer based on defect engineering [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(11, Part B): 19062-19071.
- [20] MAO N, LIU S, SONG Z, et al. A broadband near-infrared phosphor $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ with garnet structure [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 863: 158699.
- [21] BASORE E T, XIAO W, LIU X, et al. Broadband near-infrared garnet phosphors with near-unity internal quantum efficiency [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(12): 2000296.
- [22] SONG Z, ZHAO J, LIU Q. Luminescent perovskites: Recent advances in theory and experiments [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(11): 2969-3011.
- [23] SUN Z, LIU R, ZHOU T, et al. Explore broadband near-infrared phosphor-perovskite $\text{LaLuO}_3:\text{Cr}^{3+}$ [C]. *Qufu:IEEE*, 2021: 1-3.
- [24] ZENG H, ZHOU T, 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]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(14): 5245-5253.
- [25] ZHANG J, ZHAO W, ZHANG X, et al. Ultra-broadband near-infrared emission in the double-perovskite $\text{Ca}_2\text{InTaO}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphor for light-emitting-diode applications [J]. *Journal of Luminescence*, 2023, 255: 119581.
- [26] BASHKATOV A N, GENINA E A, KOCHUBEY V I, et al. Optical properties of human skin, subcutaneous and mucous tissues in the wavelength range from 400 to 2 000 nm [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, 38(15): 2543.
- [27] SMITH A M, MANCINI M C, NIE S. Second window for in vivo imaging [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(11): 710-711.
- [28] SHIN J F, JOUBEL K, APPERLEY D C, et al. Synthesis and characterization of proton conducting oxyanion doped $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ [J]. *Dalton Transactions*, 2011, 41(1): 261-266.
- [29] GOLDSCHMIDT V M. Die gesetze der krystallochemie [J]. *Naturwissenschaften*, 1926, 14(21): 477-485.
- [30] BARTEL C J, SUTTON C, GOLDSMITH B R, et al. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides [J]. *Science Advances*, 2019, 5(2): eaav0693.
- [31] ZOU X, WANG X, ZHANG H, et al. A highly efficient and suitable spectral profile Cr^{3+} -doped garnet near-infrared emitting phosphor for regulating photomorphogenesis of plants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 132003.
- [32] LIN Q, WANG Q, LIAO M, et al. Trivalent chromium ions doped fluorides with both broad emission bandwidth and excellent luminescence thermal stability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(15): 18274-18282.
- [33] RACK P D, HOLLOWAY P H. The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays [J]. *Materials Science and Engineering*, 1998, 21(4): 171-219.

Broadband Near-Infrared Phosphors Based on Cr³⁺-Doped and Anionic F⁻ Modified Perovskite BaScO₂F

XIE Siyuan, MA Boxin, GUO Yue*, YU Ting*

(School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

Abstract: Cr³⁺-doped near-infrared (NIR) luminescent materials have attracted significant attention due to their high quantum efficiency, tunable broadband emission, and strong absorption in the blue spectral range. The emission range of Cr³⁺ can be adjusted through crystal field engineering, but conventional cation substitution limits this turning to the NIR I-region (<1 000 nm). In the field of biomedical imaging, the NIR II region offers lower absorption, tissue scattering, and autofluorescence, allowing for deeper tissue penetration and minimally or non-invasive imaging. In this study, a series of Cr³⁺ doped NIR phosphor materials BaSc_{1-x}O₂F: xCr³⁺ (x=0.001—0.01), were synthesized by high-temperature solid-state reaction method based on Ba₂Sc₂O₅ oxides with anionic F substitution. The synthesized samples exhibited a cubic perovskite structure as confirmed by XRD patterns and tolerance factor calculations. The Cr ions were verified to be in the +3 valence state using diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Electron paramagnetic resonance (EPR) was employed to analyze the crystal environment around Cr³⁺. The samples displayed broadband NIR emission in the wavelength range of 700—1400 nm, with a full width at half maximum (FWHM) of up to 250 nm and an emission center around 1 040 nm, effectively covering the NIR II region. The study demonstrates the feasibility of modulating the crystal field strength by anion doping based on the relationship between internal structure and optical properties. Due to the overlap between the photoluminescence excitation (PLE) and photoluminescence (PL) spectra (700—850 nm), increasing doping concentration led to partial reabsorption and a significant redshift of the emission center. The absorption peaks of the phosphor roughly match with blue LED chips, indicating commercial potential. This work provides excellent broadband near-infrared light source materials for NIR II region phosphor-converted LEDs (pc-LEDs) in biomedical imaging applications.

Keywords: broadband NIR emission; high-temperature solid-state reaction; phosphor; Cr³⁺; perovskite structure; anion F doping; crystal field strength; NIR II region

(学术编辑:孙文)