

# Sm<sup>3+</sup>离子掺杂对 BaGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>近红外长余辉发光的增强研究

杨倩婷, 热萨莱提·伊敏, 孙艳美, 热娜古丽·阿不都热合曼\*, 孙雪峰, 杨通胜

喀什大学化学与环境科学学院新疆特色药用植物资源化学实验室, 新疆 喀什 844006

**摘要** 利用高温固相法制备了 BaGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>(BGO:Cr, Sm) 近红外长余辉发光(PersL)材料, 考察了 Sm<sup>3+</sup> 掺杂浓度和煅烧温度对 BGO:Cr, Sm 晶体结构和发光性能的影响, 初步探讨了近红外长余辉发光机理。结果表明: 当长余辉发光材料组成为 BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> 且煅烧温度为 1100 °C 时, 可以获得高纯度的 BGO:Cr, Sm 长余辉发光材料, 其发射波长为 734 nm。Cr<sup>3+</sup> 与 Sm<sup>3+</sup> 共掺杂为应用于生物成像的 BGO 提供了优化策略, 同时为开发长余辉发光材料提供了良好范例。

**关键词** 材料; 近红外光; 长余辉发光; Sm<sup>3+</sup> 掺杂; 镓酸钡

中图分类号 O614 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL220706

## 1 引言

长余辉发光是一种独特的光学过程, 在该过程中, 材料会在停止激发后持续发光数秒至数小时<sup>[1]</sup>。长余辉发光材料已被广泛用于安全显示器、装饰和应急照明等领域<sup>[2]</sup>。发射近红外(NIR)光的长余辉发光(PersL)材料可用于夜视监控和体内生物成像<sup>[3-4]</sup>, 在医学检测方面具有一定的潜在应用前景<sup>[5]</sup>。目前, 已商业化的代表性红色长余辉发光材料有 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup><sup>[6]</sup> 和 CaS:Eu<sup>2+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup><sup>[7]</sup>。基于硫化物的长余辉发光材料是化学不稳定的, 因此, 对性质稳定的红色长余辉发光材料有较大需求。

镓酸钡(BaGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BGO)是一种呈四面体骨架拓扑结构的双氧化物, 其在空间群为 P6<sub>3</sub> 的六角晶胞中结晶<sup>[8]</sup>。BGO 可以显示发光, 不需要加入昂贵的稀土离子<sup>[9]</sup>, 其自身的固有陷阱结构使其成为长余辉发光材料的良好基质<sup>[10]</sup>。Li 等<sup>[11]</sup>开发了橙色发光的 BGO:Bi 长余辉发光材料, Zhou 等<sup>[12]</sup>发展了一种新型的具有亮红色长余辉发光的 BaGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> 材料, 但这些长余辉发光材料的发射波长均小于 700 nm, 对人体组织的穿透深度有限。

Cr<sup>3+</sup> 掺杂的长余辉发光材料经紫外灯照射后, 可以获得 650~1000 nm 波段的近红外长余辉发光<sup>[13-17]</sup>。目前已报道的 Cr<sup>3+</sup> 掺杂长余辉发光材料有很多, 如 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup><sup>[14]</sup>、Zn<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>GeO<sub>8</sub>:Cr<sup>3+</sup><sup>[15]</sup>、LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:

Cr<sup>3+</sup><sup>[16]</sup> 和 MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup><sup>[17]</sup> 等。最近, 本课题组报道了余辉时间长达 6 d 的波长可调近红外发光 BaGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>(BGO:Cr) 长余辉发光材料, 其发射波长可以通过改变 Cr<sup>3+</sup> 掺杂量以及 Ga 与 Ba 的比例由 715 nm 调节到 739 nm, 具有紫外激发、LED 光再激发以及优异的信息存储能力<sup>[18]</sup>。长余辉发光材料的余辉性能主要由陷阱性质决定, 而共掺杂离子也会改变陷阱性质。通过加入共掺杂离子可以增加陷阱的浓度、深度和长余辉发光材料的发光强度, 还可将共掺杂离子作为发光中心调控长余辉发光材料的发光颜色<sup>[19]</sup>。例如: Allix 等<sup>[20]</sup>通过 Sn 或 Ge 共掺杂产生新的有效陷阱, 优化了 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>(ZGO:Cr) 长余辉发光材料的余辉性能; 王锴等<sup>[21]</sup>通过 Si<sup>4+</sup> 和 Ga<sup>3+</sup> 的非等价替换, 增加了 ZGO:Cr 中不等价替换缺陷和填隙缺陷, 改善了 ZGO:Cr 长余辉发光材料的余辉性能; 战盈霏等<sup>[22]</sup>通过 Eu<sup>3+</sup> 与 Cr<sup>3+</sup> 之间的持续能量传递显著增强了 GdAlO<sub>3</sub>:Cr 长余辉发光材料的近红外余辉发光; Li 等<sup>[23]</sup>通过在 Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> 中引入 Al<sup>3+</sup> 共掺杂剂来调整发光中心周围的局部晶场, 获得了所需的长余辉发光材料的发射波长和余辉时间; Katayama 等<sup>[24-25]</sup>通过共掺杂 Sm<sup>3+</sup> 产生 Sm<sup>3+</sup> 的相关缺陷, 将 LaAlO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 的持续发光强度提高了 35 倍以上; Li 等<sup>[26]</sup>通过引入 Sm<sup>3+</sup> 来增加主体中的陷阱, 增强了 GdAlO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 的余辉。可见, 通过选择合适的共掺杂物可以改善长余辉发光材料的光学性能。

收稿日期: 2022-03-25; 修回日期: 2022-04-15; 录用日期: 2022-05-07; 网络首发日期: 2022-05-19

基金项目: 国家自然科学基金(21867014)、喀什大学高层次人才科研启动经费项目(GCC18ZK-003)、喀什大学博士专项项目[(16)2579]

通信作者: \*renagull111@aliyun.com

本团队采用高温固相反应法制备了  $\text{BGO}:\text{Cr}_{0.06}, \text{Sm}_x$  ( $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.010$ ) 长余辉发光材料, 并采用粉末 X 射线衍射仪 (XRD)、能量色散 X 射线能谱仪 (EDS) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等对其晶体结构和形貌进行了研究。此外, 本团队还研究了  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度和煅烧温度对  $\text{BGO}:\text{Cr}, \text{Sm}$  长余辉发光材料光致发光和晶体结构的影响, 同时, 通过材料热稳定性实验证明了  $\text{BGO}:\text{Cr}, \text{Sm}$  长余辉发光材料是一种潜在的近红外发光二极管 (LED) 用发光材料。 $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Sm}^{3+}$  的共掺杂策略为优化和开发长余辉发光材料提供了很好的范例。

## 2 实验部分

### 2.1 长余辉发光材料的制备

采用高温固相反应法制备长余辉发光材料。按照  $\text{BGO}:\text{Cr}_{0.06}, \text{Sm}_x$  ( $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.010$ ) 的化学组成式, 将  $\text{BaCO}_3$  (纯度为 99%)、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (纯度为 99.99%)、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (纯度为 99%)、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (纯度为 99.99%) 和 1 mL 无水乙醇在玛瑙研钵中充分研磨并混合均匀; 然后将混合物装入陶瓷坩埚并一起放入高温炉中, 先在空气气氛下升温到 100 °C, 在此温度下保温 1 h 进行预热处理, 再升温至 1100 °C 进行煅烧, 煅烧 2 h 后自然冷却即可得到长余辉发光材料。将  $\text{BGO}:\text{Cr}_{0.06}, \text{Sm}_{0.004}$  分别在 800、900、1000、1100 °C 的空气气氛中煅烧 2 h, 之后自然冷却, 得到不同煅烧温度下的  $\text{BGO}:\text{Cr}, \text{Sm}$  长余辉发光材料。

### 2.2 长余辉发光材料的表征

采用德国 BRUKER 公司的 D8-Focus 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行晶体结构测试, 测试中使用铜靶  $\text{K}\alpha$  射线进行 X 射线衍射实验, 测试的  $2\theta$  范围为 20° ~ 65°; 采用德国蔡司 (Carl Zeiss) 公司的 Sigma HD 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行表面微观形貌分析; 采用英国牛津公司的 OXFORD X-MAS 能谱仪 (EDS) 分析元素含量; 发射光谱采用美国 Perkin Elmer 公司的 LS-55 型分子荧光分光光度计进行采集; 余辉衰减曲线和变温光谱采用美国 HORIBA Scientific 公司的 Nanolog 荧光/磷光谱仪获取; 量子产率采用日本滨松光子学株式会社的 C11347-11 量子产率测量仪测定; 热释光采用中国广州容帆科技有限公司的 TOSL-3DS 型热释光三维光谱仪进行测量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{BGO}:\text{Cr}, \text{Sm}$ 长余辉发光材料的结构表征

$\text{BGO}:\text{Cr}_{0.06}, \text{Sm}_x$  ( $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.010$ ) 长余辉发光材料的 XRD 图谱如图 1(a) 所示。 $\text{BGO}:\text{Cr}, \text{Sm}$  长余辉发光材料在 28.12°、33.29°、41.68°、44.12°、56.38° 和 59.49° 等处出现了衍射峰, 与 BGO 的 PDF 标准卡片 (PDF 46-0415) 吻合得较好, 分别属于 BGO 的 (222)、(600)、(004)、(442)、

(822) 和 (660) 晶面衍射峰。在 XRD 图谱中没有观察到明显的杂质峰, 说明  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  完全参与高温固相反应并占据了适当位置, 掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  不会改变 BGO 基质的基本结构。为了确定  $\text{BGO}:\text{Cr}_{0.06}, \text{Sm}_{0.004}$  长余辉发光材料的晶体结构, 采用 GSAS 软件对其 XRD 图谱进行了 Rietveld 结构精修, 精修结果如图 1(b) 所示。可见,  $\text{BGO}:\text{Cr}_{0.06}, \text{Sm}_{0.004}$  长余辉发光材料的精修图与 XRD 图谱吻合。Rietveld 精修参数分别为: 全谱因子  $R_p=6.68\%$ , 加权的全谱因子  $R_{wp}=8.76\%$ , 拟合度  $X^2=1.75$ 。这些结果都满足精修要求, 可知精修结果可信。图 1(c) 为  $\text{BGO}:\text{Cr}_{0.06}, \text{Sm}_{0.004}$  长余辉发光材料单胞结构示意图。图 1(d) 给出了  $\text{BGO}:\text{Cr}_{0.06}, \text{Sm}_{0.004}$  长余辉发光材料的扫描电镜图。由于 BGO 的熔点较高, 且实验中没有添加助熔剂, 晶粒生长得相对缓慢, 因此, 长余辉发光材料的形貌为不规则的棒状颗粒。长时间的高温固相烧结导致颗粒长至微米级, 颗粒的平均长度为 1.61  $\mu\text{m}$ , 平均宽度为 0.76  $\mu\text{m}$  (随机计算 100 个颗粒)。

为了验证长余辉发光材料的元素组成, 对  $\text{BGO}:\text{Cr}_{0.06}, \text{Sm}_{0.004}$  进行了 EDS 能谱测试, 测试结果如图 1(e) 所示。从图中可以清晰观察到 Ba、Ga、O、Cr 和 Sm 元素的信号, 说明  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  成功掺杂进入长余辉发光材料中。同时, 本团队使用扫描电子显微镜对  $\text{BGO}:\text{Cr}_{0.06}, \text{Sm}_{0.004}$  长余辉发光材料的元素分布进行了表征, 图 1(f) 所示的元素面扫描结果表明  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  均匀地分布在长余辉发光材料中。

综上, 在  $\text{BGO}:\text{Cr}_{0.06}$  中掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  改变了长余辉发光材料的本征性质。

### 3.2 $\text{BGO}:\text{Cr}, \text{Sm}$ 长余辉发光材料的光谱分析和余辉特性

在 254 nm 紫外灯激发下,  $\text{BGO}:\text{Cr}_{0.06}, \text{Sm}_x$  ( $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.010$ ) 磷光发射光谱的高斯拟合结果如图 2(a) 所示。当  $x=0$  时,  $\text{BGO}:\text{Cr}$  长余辉发光材料的发射光谱在 600~850 nm 范围内出现了  $\text{Cr}^{3+}$  的特征发光峰, 该发光峰是发光中心在 725 nm 处的宽带发射峰, 归属于  $\text{Cr}^{3+}$  离子自旋禁阻的  ${}^2\text{E}({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$  跃迁<sup>[27]</sup>。这可能是由于  $\text{Sm}^{3+}$  的激发态  ${}^4\text{G}_{5/2}$  与  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$  能级相匹配,  $\text{Sm}^{3+}$  与  $\text{Cr}^{3+}$  离子之间存在能量传递, 增强了  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$  的宽带发射, 使发光中心  $\text{Cr}^{3+}$  的发射峰有所红移, 同时增强了  $\text{BGO}:\text{Cr}$  长余辉发光材料的发光强度<sup>[28]</sup>。 $\text{BGO}:\text{Cr}, \text{Sm}$  长余辉发光材料在 734 nm 处表现出了较为强烈的近红外发光。近红外光具有较高的穿透能力, 并且对组织的损伤小, 有利于该材料在体内成像方面的应用<sup>[26]</sup>。随着  $\text{Sm}^{3+}$  离子掺杂量增加, 长余辉发光材料的发光强度先增大后减小。当  $x=0.002$  时, 发光强度相比于  $x=0$  时明显增强; 当  $x$  增大至 0.004 时, 长余辉发光材料的发光强度达到最大值; 当  $x>0.004$  后, 发光强度逐渐减弱。这是因为在  $\text{Sm}^{3+}$  的掺杂浓度

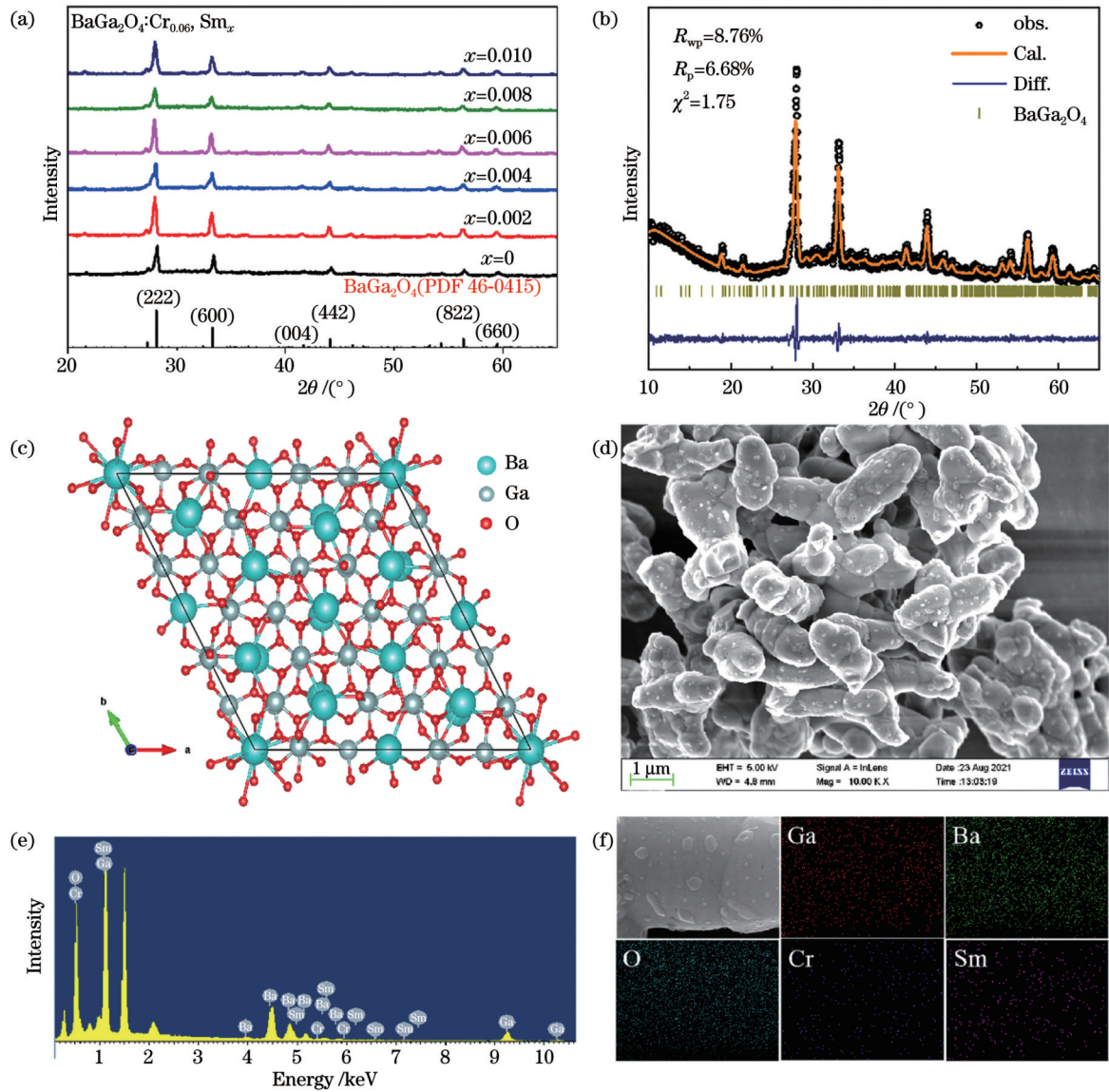


图1 BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>x</sub> 的表征。(a) BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>x</sub> ( $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.010$ ) 长余辉发光材料的 XRD 图谱; (b) BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> 长余辉发光材料的 XRD 精修图谱; (c) BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> 长余辉发光材料的晶体结构图; (d) BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> 长余辉发光材料的扫描电镜图; (e) BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> 长余辉发光材料的 EDS 能谱; (f) BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> 长余辉发光材料的元素分布图

Fig. 1 Characterization of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>x</sub>. (a) XRD patterns of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>x</sub> ( $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.010$ ) PersL materials; (b) refinement XRD patterns of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> PersL materials; (c) crystal structure of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> PersL material; (d) SEM picture of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> PersL material; (e) EDS spectrum of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> PersL material; (f) element distribution mapping of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> PersL material

达到一定值之前,增加 Sm<sup>3+</sup> 的掺杂浓度可以将更多的能量传递给 Cr<sup>3+</sup>,增强发光;Sm<sup>3+</sup> 的掺杂浓度达到一定值后继续增加 Sm<sup>3+</sup> 的掺杂浓度,会导致 Sm<sup>3+</sup> 离子间的相互作用增强,发生无辐射能量转移,降低长余辉发光材料的发光性能<sup>[29]</sup>。BGO:Cr<sub>0.06</sub> 长余辉发光材料的荧光量子产率(QY)为 0.24,掺杂 Sm<sup>3+</sup> 后,BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>0.004</sub> 长余辉发光材料的荧光量子产率增大为 0.35。

BGO:Cr<sub>0.06</sub> 和 BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>0.004</sub> 长余辉发光材料的余辉衰减曲线图如 2(b) 所示。Sm<sup>3+</sup> 是正三价镧系元素且具有丰富能级的 4f 电子构型,掺杂 Sm<sup>3+</sup> 可以改

变长余辉发光材料的陷阱密度和深度,提供更多的有效陷阱,从而优化 BGO:Cr 长余辉发光材料的余辉发光性能<sup>[30]</sup>。对 BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>0.004</sub> 长余辉发光材料的余辉衰减曲线进行指数函数拟合,拟合结果如图 2(c) 所示,拟合公式<sup>[31]</sup>为

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right), \quad (1)$$

式中: $I_0$  为初始余辉光强度; $I(t)$  为  $t$  时刻的余辉光强度; $A_1, A_2, A_3$  都是常数; $\tau_1, \tau_2$  和  $\tau_3$  分别是不同衰减过程的寿命。上述拟合参数如表 1 所示。BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>0.004</sub> 的

表 1 BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>0.004</sub>长余辉发光材料的余辉衰减曲线拟合参数

Table 1 Fitting parameters of afterglow decay curve of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> PersL material

Sample	$\tau_1$ /s	$A_1$	$\tau_2$ /s	$A_2$	$\tau_3$ /s	$A_3$	$\tau_{av}$ /s
BGO:Cr <sub>0.06</sub> , Sm <sub>0.004</sub>	8.48	2452.57	37.81	2632.76	205.79	779.44	131.61

平均发光寿命( $\tau_{av}$ )为 131.61 s。 $\tau_{av}$ 的计算公式为

$$\tau_{av} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 + A_3\tau_3^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3} \quad (2)$$

图 2(d)为 BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>0.004</sub>长余辉发光材料在

254 nm 紫外灯下激发 5 min 后的三维热释光图,三个坐标轴分别代表波长( $\lambda$ )、温度( $T$ )和发光强度。在图 2(d)中可以看到长余辉发光材料于 340 K(67 °C)左右出现了明显的热释光峰。把三维热释光图转换成

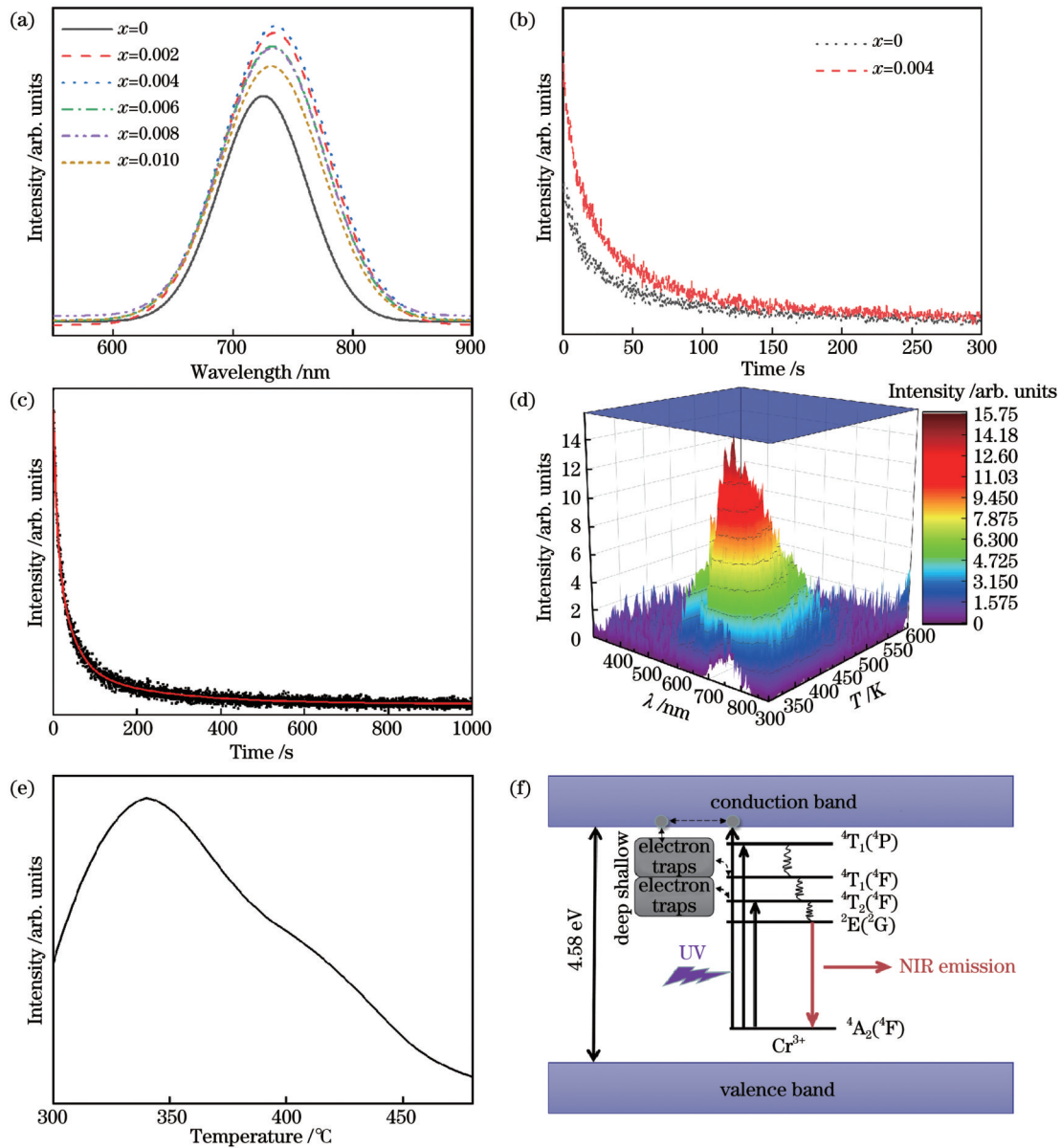


图 2 BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>x</sub>的 光学性能。(a)BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>x</sub>( $x=0,0.002,0.004,0.006,0.008,0.010$ )长余辉发光材料发射光谱的高斯拟合曲线;(b)BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>x</sub>( $x=0,0.004$ )的余辉衰减曲线;(c)BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>0.004</sub>长余辉发光材料的余辉衰减拟合曲线;(d)BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>0.004</sub>长余辉发光材料的热释光图;(e)BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>0.004</sub>长余辉发光材料的二维热释光曲线;(f)BGO:Cr,Sm长余辉发光材料的近红外长余辉发光机理图

Fig. 2 Optical properties of BGO : Cr0.06, Smx. (a) Gaussian fitting curves of emission spectra of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>x</sub> ( $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.010$ ) PersL materials; (b) afterglow decay curves of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>x</sub> ( $x=0, 0.004$ ) PersL materials; (c) afterglow decay fitting curve of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> PersL material; (d) thermoluminescence of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> PersL material; (e) two-dimensional thermoluminescence curve of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> PersL material; (f) NIR persistent luminescence mechanism of BGO:Cr, Sm PersL materials

二维热释光曲线可以更直观地反映不同温度下长余辉发光材料的发光强度。因此,用三维热释光图中 734 nm 处发光强度对温度作图,得到了图 2(e) 所示的二维热释光曲线。从图 2(d) 中可以看到, BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> 长余辉发光材料的热释光谱是从 300 K (27 °C) 延续到 450 K (177 °C) 的宽带, 峰值位于 340 K (67 °C) 处, 同时在 425 K (152 °C) 左右出现一个肩峰。利用半宽法<sup>[32]</sup>对 BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> 长余辉发光材料的电子陷阱能级深度进行估算, 得到其平均深度为 0.553 eV。此结果表明 BGO:Cr, Sm 长余辉发光材料的陷阱深度较浅, 适合在室温下释放能量和发光。由图 2(d) 所示的热释光谱宽度和峰值温度可知, BGO:Cr, Sm 长余辉发光材料中存在多种不同深度的陷阱, 较浅的陷阱有利于在室温下长余辉发光, 而较深的陷阱可以储存能量, 使长余辉发光材料长时间持续发光<sup>[33]</sup>。

BGO:Cr, Sm 的近红外长余辉发光机理如图 2(f) 所示, 其中, 未掺杂 BGO 的带隙为 4.58 eV, 对应基质主体的吸收能量。用紫外灯激发 BGO:Cr, Sm 长余辉发光材料时, 电子被激发到导带, 导带上的部分激发电子通过非辐射性弛豫被 BGO 中的自然缺陷俘获, 同时<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) 处的激发电子通过导带被浅电子陷阱捕获,

浅陷阱中的部分激发电子再通过非辐射弛豫转移到深陷阱中<sup>[34]</sup>; 导带上的另一部分电子通过非辐射性弛豫回到<sup>2</sup>E(<sup>2</sup>G) 激发态, 与电离的 Cr<sup>3+</sup> 结合产生近红外光。停止激发后, 电子先从浅陷阱中释放, 再缓慢脱离深陷阱, 通过“隧穿效应”与电离的 Cr<sup>3+</sup> 重合, 产生长时间的近红外余辉光<sup>[35]</sup>。此外, 长余辉发光材料的余辉发光亮度与陷阱密度相关, 长余辉发光材料中合适的陷阱密度越大, 俘获的电子就越多, 余辉发光强度就越大。Sm<sup>3+</sup> 的掺入对材料陷阱具有敏化作用, 本团队推断 Sm<sup>3+</sup> 掺杂增强长余辉发光材料余辉发光强度可能有以下两方面原因: 一是 Sm<sup>3+</sup> 掺杂增加了俘获电子的陷阱能级的数量; 二是 Sm<sup>3+</sup> 掺杂使电子在释放过程中更容易与 Cr<sup>3+</sup> 发光中心结合, 从而增大了长余辉发光强度。

图 3 给出了 BGO:Cr<sub>0.06</sub> 和 BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> 长余辉发光材料的 CIE 色品图。从图 3 中可以看出, BGO:Cr<sub>0.06</sub> 长余辉发光材料的 CIE 坐标位于 (0.5627, 0.4363), 掺杂 Sm<sup>3+</sup> 后, BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> 长余辉发光材料的 CIE 坐标向红色区域偏移, 偏移至 (0.5655, 0.4335)。这一结果表明, Sm<sup>3+</sup> 离子掺杂提高了长余辉发光材料红色发光的强度及纯度。

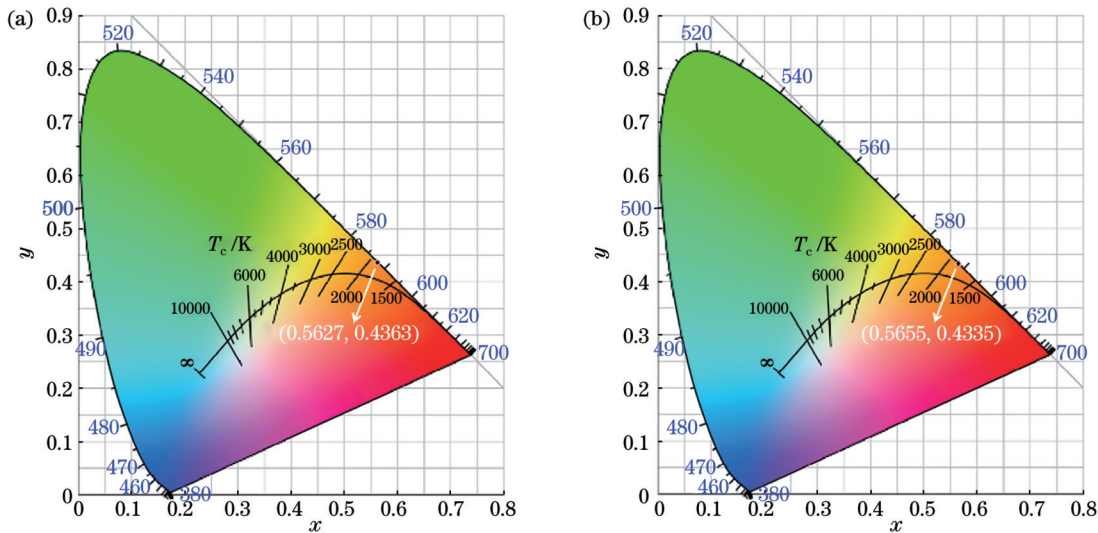


图 3 长余辉发光材料的 CIE 图。(a) BGO:Cr<sub>0.06</sub>; (b) BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub>  
 Fig. 3 CIE color coordinates of PersL materials. (a) BGO:Cr<sub>0.06</sub>; (b) BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub>

### 3.3 BGO:Cr, Sm 长余辉发光材料的热稳定性分析

在 254 nm 紫外灯激发下, BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> 长余辉发光材料在 30~300 °C 温度范围内的变温发射光谱如图 4(a) 所示。可以看出: 随着温度升高, 长余辉发光材料的发射峰无明显偏移, 但发射强度先增加后降低, 并于 150 °C 达到最大值; 当温度达到 300 °C 时, BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> 长余辉发光材料出现发光猝灭现象。从图 4(c) 可以看出, 随着温度升高, 发射峰的半峰全宽 (FWHM) 增大。不同温度下的积分强度如图 4(c) 所示, 可以看出, 当温度升高到 150 °C 时, 积分

强度升高到 30 °C 时的 146.2%。长余辉发光材料优异的热稳定性是由于其能够补偿非辐射跃迁引起的发射损耗, 其他人在 BGO:Bi 长余辉发光材料的研究中也得到了类似的实验结果<sup>[11]</sup>。LED 器件在工作时温度可以达到 150 °C, LED 芯片的工作温度通常会削弱荧光粉的荧光<sup>[36]</sup>。以上结果表明, BGO:Cr, Sm 长余辉发光材料也是一种潜在的近红外 LED 用发光材料。

### 3.4 煅烧温度对 BGO:Cr, Sm 长余辉发光材料光学及余辉特性的影响

不同煅烧温度下得到的 BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> 长余

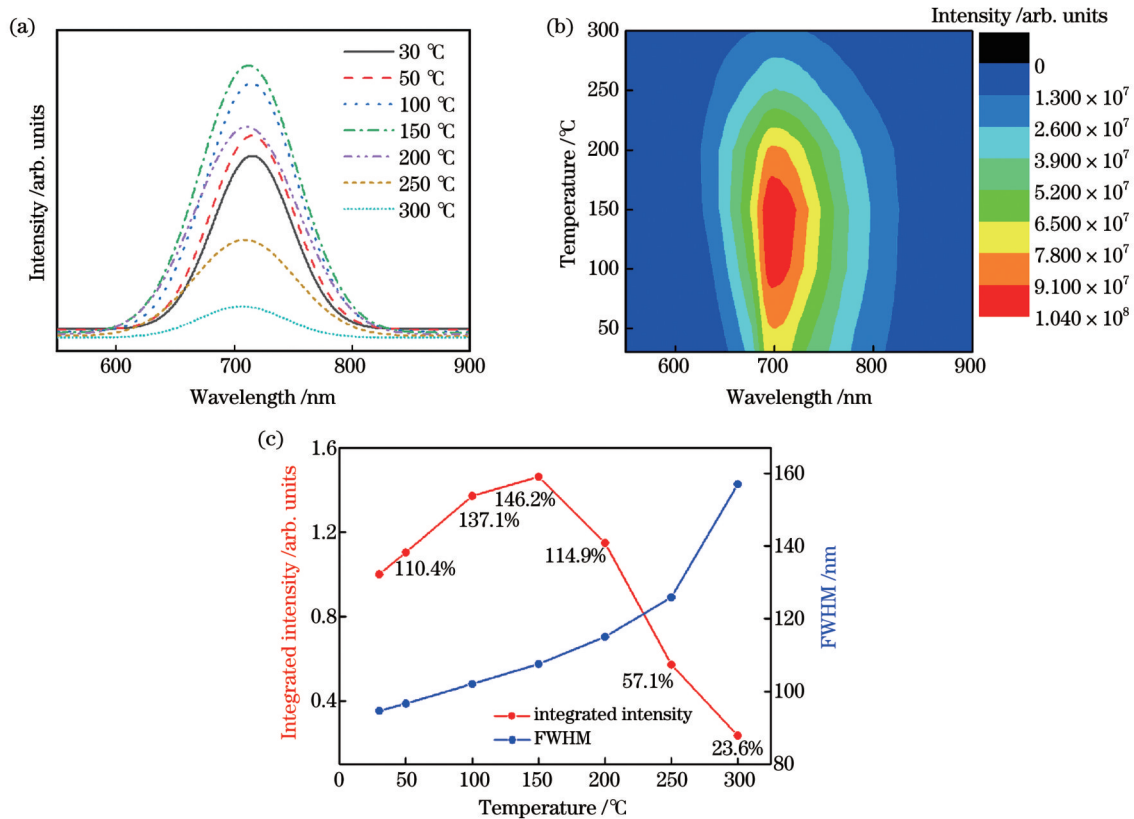


图4 BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>0.004</sub>长余辉发光材料的热稳定性。(a)30~300 °C温度下的发射光谱;(b)热猝灭行为等高线图;(c)温度相关的积分强度和半峰全宽

Fig. 4 Thermal stability of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> PersL material. (a) Emission spectra from 30 to 300 °C; (b) contour graph of thermal quenching behavior; (c) temperature-dependent integrated intensity and full width at half-maximum (FWHM)

辉发光材料的XRD衍射图谱如图5(a)所示。长余辉发光材料在800 °C或900 °C下煅烧2 h后,在28.12°和33.29°处出现了明显的BGO标识峰,同时在23.90°、24.30°、34.60°等位置出现了BaCO<sub>3</sub>的标识峰。这说明此条件下的晶体中同时存在BGO和BaCO<sub>3</sub>两种物

相,在800 °C或900 °C煅烧不能得到晶形单一的BGO晶体。在1000 °C煅烧2 h后,BGO晶相变得尖锐,杂质峰不明显,说明此煅烧条件下可以获得单一BGO晶体。在1100 °C煅烧2 h后,28.12°、33.29°处的标识峰更加明显,显示结晶良好。

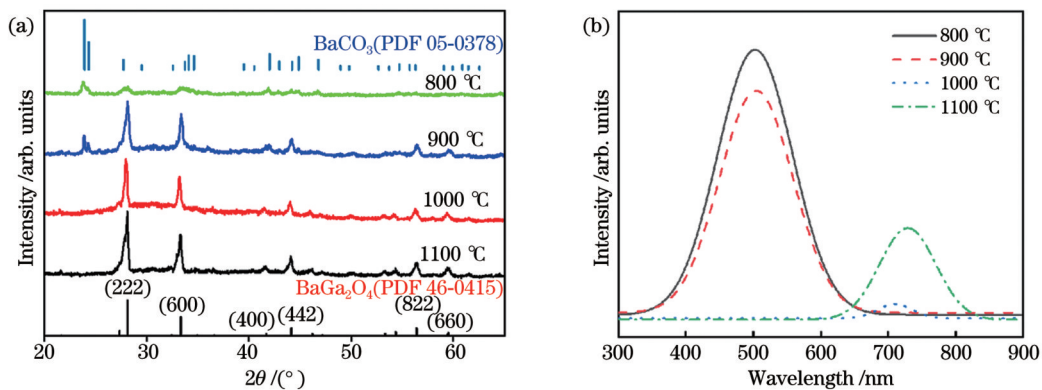


图5 不同煅烧温度下得到的BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>0.004</sub>长余辉发光材料的XRD图谱和发射光谱。(a)XRD图;(b)发射光谱

Fig. 5 XRD patterns and emission spectra of BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> PersL material prepared at different calcination temperatures.

(a) XRD patterns; (b) emission spectra

煅烧温度对BGO:Cr,Sm体系的形成及其发光性能影响很大。当煅烧温度为800 °C或900 °C时,XRD图谱显示此时的样品中还存在未完全转化为BGO的BaCO<sub>3</sub>,BGO:Cr<sub>0.06</sub>,Sm<sub>0.004</sub>长余辉发光材料只发射较

强的503 nm绿色基质光峰,如图5(b)所示。煅烧温度升至1000 °C时,合成了单一的BGO晶体,形成了以Cr为发光中心的BGO:Cr体系,发射以Cr为发光中心的近红外光。这是因为当煅烧温度升至1100 °C时,煅烧

温度的升高促进了长余辉发光材料内 BGO 晶体的生长,有利于  $\text{Cr}^{3+}$  进入 BGO 晶格中,近红外光强度明显增大<sup>[37]</sup>。

## 4 结 论

利用高温固相法制备了发射波长为 734 nm 的近红外发光的  $\text{BaGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  长余辉发光材料,当长余辉发光材料的组成为  $\text{BGO}:\text{Cr}_{0.06}, \text{Sm}_{0.004}$  时,发光强度达到最大。煅烧温度对  $\text{BGO}:\text{Cr}, \text{Sm}$  长余辉发光材料发光性能和晶体结构的影响较大,当煅烧温度控制为  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  时,可以获得纯  $\text{BGO}:\text{Cr}, \text{Sm}$  近红外长余辉发光材料。利用半宽法估算得到了  $\text{BGO}:\text{Cr}, \text{Sm}$  长余辉发光材料的电子陷阱能级深度约为  $0.553\text{ eV}$ ,该材料中存在多种不同深度的陷阱,有利于长余辉发光材料的长时间余辉发光。通过共掺杂,  $\text{BGO}:\text{Cr}, \text{Sm}$  长余辉发光材料实现了足够强和足够持久的余辉发光,在夜视监视和医学成像领域具有一定的应用潜力。

## 参 考 文 献

- [1] 孙雪峰, 热娜古丽·阿不都热合曼, 姑丽各娜·买买提依明, 等. 镓酸锌基长余辉纳米粒子的研究及应用进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(4): 35-39, 45.  
Sun X F, Abdurahman R, Mamtimen G, et al. Progress in research and application of ZGO based persistent luminescence nanoparticles[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(4): 35-39, 45.
- [2] 李杨, 邱建荣. 蓬勃发展的长余辉材料[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(15): 1516002.  
Li Y, Qiu J R. Persistently luminescent phosphors[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(15): 1516002.
- [3] 热娜古丽·阿不都热合曼, 杨通胜, 刘卫国, 等.  $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-0.01-y}\text{Ge}_y\text{O}_{3x+4}:\text{0.01Cr}, \text{yBi}$  长余辉纳米粒子的制备及其光学性质研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(21): 2116001.  
Abdurahman R, Yang T S, Liu W G, et al. Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-0.01-y}\text{Ge}_y\text{O}_{3x+4}:\text{0.01Cr}, \text{yBi}$  persistent luminescence nanoparticles[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(21): 2116001.
- [4] le Masne de Chermont Q, Chanéac C, Seguin J, et al. Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for *in vivo* imaging[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104(22): 9266-9271.
- [5] Abdurahman R, Yang C X, Yan X P. Conjugation of a photosensitizer to near infrared light renewable persistent luminescence nanoparticles for photodynamic therapy[J]. Chemical Communications, 2016, 52(90): 13303-13306.
- [6] Jin Y, Long X Y, Zhu Y N, et al. Optical performance study of  $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Tl}^{3+}$  ternary luminous fiber[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(12): 1206-1212.
- [7] Jia D D. Enhancement of long-persistence by Ce Co-doping in  $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$  red phosphor[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(11): H198-H201.
- [8] Kahlenberg V, Fischer R X, Parise J B. The stuffed framework structure of  $\text{BaGa}_2\text{O}_4$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 154(2): 612-618.
- [9] Moriya T, Kushida T. Spontaneous and stimulated luminescence due to exciton-exciton collisions in semiconductors[J]. Journal of Luminescence, 1976, 12/13: 617-621.
- [10] Noto L L, Poelman D, Orante-Barrón V R, et al. Photoluminescence and thermoluminescence properties of  $\text{BaGa}_2\text{O}_4$ [J]. Physica B: Condensed Matter, 2018, 535: 268-271.
- [11] Li H M, Cai J Z, Pang R, et al. A strategy for developing thermal-quenching-resistant emission and super-long persistent luminescence in  $\text{BaGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(42): 13088-13096.
- [12] Zhou X Q, Ju G F, Dai T S, et al. Strontium substitution enhancing a novel  $\text{Sm}^{3+}$ -doped barium gallate phosphor with bright and red long persistent luminescence[J]. Journal of Luminescence, 2020, 218: 116820.
- [13] 杨倩婷, 热娜古丽·阿不都热合曼, 燕音, 等.  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂长余辉发光纳米粒子在生物医学研究中的应用研究综述[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(8): 0800003.  
Yang Q T, Abdurahman R, Yan Y, et al. Brief introduction of  $\text{Cr}^{3+}$ -doped persistent luminescence nanoparticles in biomedical applied research[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(8): 0800003.
- [14] Bessière A, Jacquart S, Priolkar K, et al.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ : a new red long-lasting phosphor with high brightness[J]. Optics Express, 2011, 19(11): 10131-10137.
- [15] Liu F, Liang Y J, Pan Z W. Detection of up-converted persistent luminescence in the near infrared emitted by the  $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  phosphor[J]. Physical Review Letters, 2014, 113(17): 177401.
- [16] de Clercq O Q, Martin L I D J, Korthout K, et al. Probing the local structure of the near-infrared emitting persistent phosphor  $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(41): 10861-10868.
- [17] Basavaraju N, Sharma S, Bessière A, et al. Red persistent luminescence in  $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ; a new phosphor for *in vivo* imaging[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(37): 375401.
- [18] Yang Q T, Abdurahman R, Yang T S, et al. Wavelength-tunable barium gallate persistent luminescence phosphors with enhanced luminescence[J]. Chinese Optics Letters, 2022, 20(3): 031602.
- [19] 刘卫国, 热娜古丽·阿不都热合曼, 茹鲜古丽·艾外力. 长余辉纳米颗粒改性研究进展[J]. 微纳电子技术, 2021, 58(11): 976-984.  
Liu W G, Abdurahman R, Aiwaill R. Research progress on modification of persistent luminescence nanoparticles[J]. Micronanoelectronic Technology, 2021, 58(11): 976-984.
- [20] Allix M, Chenu S, Véron E, et al. Considerable improvement of long-persistent luminescence in germanium and tin substituted  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ [J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(9): 1600-1606.
- [21] 王锴, 严丽萍, 邵康, 等. 硅铝共掺杂尖晶石长余辉材料  $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  中近红外余辉的增强及陷阱分布分析[J]. 无机材料学报, 2019, 34(9): 983-990.  
Wang K, Yan L P, Shao K, et al. Near-infrared afterglow enhancement and trap distribution analysis of silicon-chromium Co-doped persistent luminescence materials  $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ [J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(9): 983-990.
- [22] 战盈霏, 刘春光, 王明炜, 等.  $\text{Cr}^{3+}$  单掺杂及  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  共掺杂  $\text{GdAlO}_3$  近红外长余辉发光纳米粒子的制备、微结构及光学特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(1): 80-87.  
Zhan Y F, Liu C G, Wang M W, et al. Preparation, microstructure and optical properties of  $\text{Cr}^{3+}$  single-doped and  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  co-doped  $\text{GdAlO}_3$  near infrared long persistent luminescent nanoparticles[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(1): 80-87.
- [23] Li Y, Li Y Y, Chen R C, et al. Tailoring of the trap distribution and crystal field in  $\text{Cr}^{3+}$ -doped non-gallate phosphors with near-infrared long-persistence phosphorescence[J]. NPG Asia Materials, 2015, 7(5): e180.
- [24] Katayama Y, Kobayashi H, Tanabe S. Deep-red persistent luminescence in  $\text{Cr}^{3+}$ -doped  $\text{LaAlO}_3$  perovskite phosphor for *in vivo* imaging[J]. Applied Physics Express, 2015, 8(1): 012102.
- [25] Katayama Y, Kobayashi H, Ueda J, et al. Persistent luminescence properties of  $\text{Cr}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$  activated  $\text{LaAlO}_3$  perovskite[J]. Optical Materials Express, 2016, 6(5): 1500-1505.

- [26] Li J L, Wang C C, Shi J P, et al. Porous  $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  drug carrier for real-time long afterglow and magnetic resonance dual-mode imaging[J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 199: 363-371.
- [27] Grinberg M, MacFarlane P I, Henderson B, et al. Inhomogeneous broadening of optical transitions dominated by low-symmetry crystal-field components in  $\text{Cr}^{3+}$ -doped gallogermanates[J]. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 1995, 52(6): 3917-3929.
- [28] Xu Y D, Zhang Y, Wang L, et al. Red emission enhancement for  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$  phosphors[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(16): 12032-12038.
- [29] 张原. 铝酸盐( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ )基红色荧光粉的制备及发光性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.  
Zhang Y. Research on the preparation and photoluminescent properties of aluminate-based ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ) red phosphors[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017.
- [30] Meng X Y, Bao R T, Jin S, et al. Afterglow enhancement of  $\text{AlMgGaO}_4:\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Yb}$ ) guiding by VRBE diagram[J]. *Optik*, 2020, 222: 165325.
- [31] Que M D, Que W X, Zhou T, et al. Enhanced photoluminescence property of sulfate ions modified YAG: $\text{Ce}^{3+}$  phosphor by co-precipitation method[J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(3): 217-222.
- [32] Liu Z S, Jing X P, Wang L X. Luminescence of native defects in  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(6): H500-H506.
- [33] 阿不都卡德尔·阿不都克尤木, 热娜古丽·阿不都热合曼, 艾力江·吐尔地, 等.  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  近红外长余辉纳米颗粒的制备及发光性能[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(5): 810-816.  
Abdukayum A, Abdurahman R, Tuerdi A, et al. Synthesis and photoluminescence properties of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  persistent luminescence nanoparticles with near-infrared afterglow[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 37(5): 810-816.
- [34] Pan Z W, Lu Y Y, Liu F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from  $\text{Cr}^{3+}$ -doped zinc gallogermanates[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 58-63.
- [35] Li Y, Gecevicius M, Qiu J R. Long persistent phosphors: from fundamentals to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(8): 2090-2136.
- [36] Deng T T, Song E H, Zhou Y Y, et al. Implementation of high color quality, high luminous warm WLED using efficient and thermally stable  $\text{Rb}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$  as red color converter[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 795: 453-461.
- [37] 邓超, 林利添, 汤利, 等.  $\text{Al}^{3+}$  掺杂  $\text{SeVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  荧光粉的制备及发光性质[J]. *发光学报*, 2015, 36(11): 1246-1251.  
Deng C, Lin L T, Tang L, et al. Synthesis and luminescence of  $\text{SeVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  phosphors[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(11): 1246-1251.

## Enhancement of Near-Infrared Persistent Luminescence of $\text{BaGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ by $\text{Sm}^{3+}$ Ion Doping

Yang Qianting, Risalat Emin, Sun Yanmei, Renagul Abdurahman\*, Sun Xuefeng, Yang Tongsheng

Laboratory of Xinjiang Native Medicinal and Edible Plant Resources Chemistry, College of Chemistry and Environmental Science, Kashi University, Kashi 844006, Xinjiang, China

### Abstract

**Objective**  $\text{Cr}^{3+}$ -doped near-infrared (NIR) emitting persistent luminescence (PersL) materials with an emission range of 650–1000 nm are renewable by red light instead of ultraviolet (UV) light, which is highly promising for renewable tissue imaging *in vivo* and broad application prospects in biomedical diagnosis and treatment. We have recently reported a  $\text{BaGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  (BGO:Cr) NIR emitting PersL material with  $\text{Cr}^{3+}$  as the luminescent center and  $\text{BaGa}_2\text{O}_4$  as the matrix. The BGO:Cr PersL material exhibited UV excitation, light-emitting diode (LED) light restimulation, ultra-long PersL for more than 6 days, and excellent capability for information storage. This study aims to develop  $\text{BaGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  NIR emitting PersL materials with stronger luminescence intensity and longer emission wavelengths than BGO:Cr PersL materials by co-doping BGO:Cr PersL materials with  $\text{Sm}^{3+}$  ions for the development of medical multimodal imaging, medical detection probes, integrated diagnosis, and treatment probes.

**Methods** In this study, BGO:Cr, Sm PersL materials were synthesized using a high-temperature solid-state synthesis method. The effects of  $\text{Sm}^{3+}$  doping concentration and calcination temperature on the luminescent properties and crystal structure of BGO:Cr, Sm PersL materials were investigated, and the NIR luminescence mechanism was discussed. The surface shape, element distribution mappings, and thermal stability of BGO:Cr, Sm PersL materials were observed and analyzed.

**Results and Discussions** In PersL material characterization, all X-ray diffraction peaks of the BGO:Cr, Sm PersL materials were consistent with those of the BGO plane crystals (PDF 46-0415), the energy dispersive X-ray spectrometry spectra and element distribution mappings of BGO:Cr, Sm PersL materials indicated the presence of Ba, Ga, O, Cr, and Sm elements, and transmission electron microscopy images show that the average particle length of the PersL materials is 1.61  $\mu\text{m}$  and the average width is 0.76  $\mu\text{m}$  (Fig. 1). The BGO:Cr, Sm PersL materials exhibit strong NIR luminescence at 734 nm, with the BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> sample exhibiting the highest luminous intensity. Furthermore, the PersL intensity of BGO:Cr PersL materials was enhanced after co-doped with  $\text{Sm}^{3+}$  ion [Figs. 2(a), (b)], and the afterglow time of the BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub> PersL material is 131.61 s. According to the thermoluminescence measurements, the electron trap energy-level depth is estimated to be approximately 0.553 eV by the half-width method, showing that BGO:Cr, Sm PersL materials are suitable for providing PersL for a long time at room temperature



[Figs. 2(d), (e)]. A schematic energy diagram of the PersL mechanism shows that the NIR luminescence of BGO:Cr, Sm is produced by the spin-forbidden  ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$  transition of  $\text{Cr}^{3+}$  and that PersL is produced by the recombination of holes and charge carriers released from the trap after stopping UV irradiation [Fig. 2(f)]. Meanwhile, our studies have shown that BGO:Cr, Sm PersL materials exhibit good thermal stability, and the maximum luminous intensity at 150 °C shows their potential as raw materials for red LEDs (Fig. 4). Finally, we found that BGO:Cr, Sm PersL materials exhibit good crystallinity and NIR luminescence only when the calcination temperature reaches 1100 °C (Fig. 5).

**Conclusions** In summary, BGO:Cr, Sm PersL materials with an emission wavelength of 734 nm were prepared using a high-temperature solid-state synthesis method. The luminescence intensity reached the maximum when the composition of the PersL materials was BGO:Cr<sub>0.06</sub>, Sm<sub>0.004</sub>, and the PersL intensity of BGO:Cr was enhanced by Sm<sup>3+</sup> doping. The calcination temperature has a significant effect on the luminescence properties and crystal structure of BGO:Cr, Sm PersL materials. BGO:Cr, Sm PersL materials with high purity can be obtained when the annealing temperature is 1100 °C. The electron trap energy-level depth of BGO:Cr, Sm PersL materials is approximately 0.553 eV when estimated using the half-width method. BGO:Cr, Sm PersL materials exhibit strong and persistent luminescence by co-doping and have potential applications in night vision surveillance and medical imaging.

**Key words** materials; near-infrared light; persistent luminescence; Sm<sup>3+</sup> doping; barium gallate