

激光与光电子学进展

Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4}:0.01Cr, yBi 长余辉 纳米粒子的制备及其光学性质研究

热娜古丽·阿不都热合曼*, 杨通胜, 刘卫国, 燕音

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

摘要 采用水热合成及后续煅烧法制备了 Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4}:0.01Cr, yBi (x=1~4, y=0~0.04) 长余辉纳米粒子(PLNPs)。通过优化反应条件、Zn 和 Ge 组成比例及 Cr/Bi 共掺杂比例, 提高了材料的余辉发光性能。考察了煅烧温度和 Cr/Bi 共掺杂比例对 PLNPs 余辉发光性能和物相的影响, 结果表明: 当水热反应温度为 180 °C, 水热反应时间为 24 h, x 取 2, y 取 0.02 时, 样品的余辉发光性质最好。所制备的 PLNPs 的最佳组成为 Zn₃Ga_{1.97}Ge₂O₁₀:0.01Cr, 0.02Bi, 其具有尖晶石结构, 余辉时间大于 15 d, 具有良好的长余辉发光性能。

关键词 材料; 长余辉纳米粒子; 纳米材料; 镓锗酸锌体系; Cr/Bi 共掺杂

中图分类号 TQ174

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.2116001

Synthesis and Photoluminescence Properties of Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4} : 0.01Cr, yBi Persistent Luminescence Nanoparticles

Abdurahman Renagul*, Yang Tongsheng, Liu Weiguo, Yan Yin

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

Abstract The Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4} : 0.01Cr, yBi (x=1-4; y=0.00-0.04) persistent luminescence nanoparticles (PLNPs) are synthesised via hydrothermal synthesis followed by calcinations. The persistent luminescence properties are improved by optimising the reaction conditions, composition of Zn and Ge, and Cr/Bi co-doping ratio. In this study, the effects of calcination temperature and Cr/Bi co-doping ratio on the persistent luminescence properties and phase of PLNPs are investigated. The PLNPs prepared at hydrothermal temperature of 180 °C and hydrothermal reaction time of 24 h have the best afterflow luminescence properties when x and y are 2 and 1.02, respectively. The optimal composition of the prepared PLNPs is Zn₃Ga_{1.97}Ge₂O₁₀ : 0.01Cr, 0.02Bi, which has a spinel structure and persistent luminescence time over 15 d, demonstrating good persistent luminescence performance.

Key words materials; persistent luminescence nanoparticles; nanomaterials; zinc gallogermanate; Cr/Bi co-doping

OCIS codes 160.4260; 160.4890

1 引言

长余辉发光纳米粒子(PLNPs)是一种吸收外

界激发光源(可见光、紫外光、X射线、γ射线或电子束等)并在移除外界光源后仍可持续发光的光致发光材料^[1-3], 其以卓越而独特的蓄光性能受到了研究

收稿日期: 2021-01-19; 修回日期: 2021-02-27; 录用日期: 2021-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(21867014)、新疆维吾尔自治区“天山青年”计划科技人才培养项目(2017Q086)、喀什大学高层次人才培养科研启动经费项目(GCC18ZK-003)、喀什大学博士专项项目((16)2579)

通信作者: *renagul111@aliyun.com

人员的广泛关注。 Cr^{3+} 掺杂的近红外(NIR)发光 PLNPs 具有较深的组织穿透能力和超长的余辉时间,其无需实时激发的性能不仅最大限度地避免了生物体自身产生的背景荧光信号的干扰,还减少了外部激发引起的生物组织损伤,能够实现高灵敏生物光学成像^[4-5]。因此, Cr^{3+} 掺杂的长余辉纳米材料成为目前最理想的 NIR 发光 PLNPs,在生物医学领域展现出巨大的应用潜力^[6-7]。

Cr^{3+} 具有 $3d^3$ 电子构型,其发射光谱和发光强度来自外层 d 轨道的能级跃迁,在很大程度上受配体和配位场的影响^[8]。在不同强度的晶体场环境下, Cr^{3+} 呈现 ${}^2E \rightarrow {}^4T_2$ 或 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 能级跃迁对应的 700 nm 附近的窄带 NIR 光发射,或 650~1100 nm 范围的宽带 NIR 光发射。 Cr^{3+} 的 NIR 发射波长受配位场强度的控制,因此可以据此制造一些能量陷阱,使 Cr^{3+} 掺杂的 PLNPs 具有超长的余辉寿命^[9]。Jia 等^[10]报道了在较宽范围(700~1100 nm)发射持久磷光的 Cr^{3+} 掺杂镓锗酸镧磷光体($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Cr}^{3+}$)。Bessière 等^[11]报道了一种 Cr^{3+} 掺杂的发射强烈红光的镓酸锌余辉材料 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (ZGO: Cr^{3+})。Lu 等^[12]首次报道了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 纳米线,其发射波长在 650~850 nm 范围内,余辉时间超过了 4 h。Pan 等^[13]报道了发射波长在 650~1000 nm、余辉时间超长的 NIR 发光 Cr^{3+} 掺杂镓锗酸锌(ZGGO: Cr^{3+})长余辉材料。ZGGO: Cr^{3+} 在制备过程中能够形成 Zn 空位(V_{Zn})、 Ge^{4+} 空位(V_{Ge})、 O^{2-} 空位(V_{O})、 $V_{\text{Ge}}-\text{Cr}^{3+}-V_{\text{O}}$ 缺陷群使该材料具有优良的余辉性能并成为备受关注的长余辉基质材料^[14]。

PLNPs 的余辉性能取决于陷阱的密度、种类和分布^[13]。可以通过非等价替换、共掺杂离子、尖晶石基质晶格修饰、控制反应条件等方法来调控陷阱,进而优化 PLNPs 的余辉发光性能^[15]。Zhao 等^[16]发现硼的共掺杂产生了新的缺陷,能够改善 ZGO: Cr^{3+} 长余辉材料的余辉性能。Allix 等^[17]通过 Si^{4+} 与 Ga^{3+} 的非等价替换增加了不等价替换缺陷和填隙缺陷,显著优化了 ZGGO: Cr^{3+} 长余辉材料的余辉性能。Li 等^[18]通过调节三种掺杂元素(Cr^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+})和基质中的 Ge^{4+} 含量,有效地提高了 ZGGO: Cr^{3+} 长余辉材料的余辉强度。本课题组利用水热合成辅助煅烧法制备了 ZGGO:Cr, Bi PLNPs,通过调节基质中 Zn 和 Ge 的比例、水热反应温度、水热反应时间,以及采用 $\text{Cr}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ 共掺杂,对最佳的反应条件进行了探索,以优化 ZGGO:Cr, Bi PLNPs 材料的发光余辉性能。

2 实验部分

2.1 材料与仪器

本实验所用化学试剂均为分析纯。硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 纯度为 99.99%]、氧化镓 (Ga_2O_3 , 纯度为 99.99%)、硝酸铬 [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 纯度为 99.99%]、氧化锗 (GeO_2 , 纯度为 99.99%)、硝酸铋 [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 纯度为 99.99%] 均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司。超纯水购于杭州娃哈哈集团有限公司。氨水、浓硝酸、氢氧化钠和无水乙醇等购于天津市光复科技发展有限公司。

利用 D/max-2500X 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)分析试样的成分,铜靶, K_α 放射线。利用 F-4500 型荧光光谱仪获取余辉衰减曲线和荧光光谱图。利用配有 CCD 照相机的 Berthold NightOWL LB 983 光学成像系统获取余辉发光图像。

2.2 样品的制备

根据通式 $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-0.01-y}\text{Ge}_2\text{O}_{3x+4} : 0.01\text{Cr}, y\text{Bi}$ ($x=1\sim 4, y=0\sim 0.04$) 的化学计量比,采用水热辅助煅烧法制备 Cr^{3+} 、 Bi^{3+} 共掺杂的 ZGGO:Cr, Bi PLNPs 系列样品,考察共掺杂离子 Bi^{3+} 和 Cr^{3+} 、基质中 Zn 和 Ge 的比例,以及水热反应温度、反应时间和煅烧温度对 ZGGO:Cr, Bi PLNPs 余辉性质的影响。在圆底烧瓶中分别加入不同体积的硝酸锌溶液(0.2 mol/L)、硝酸镓溶液(0.2 mol/L)、硝酸铬溶液(0.05 mol/L)、氧化锗溶液(0.2 mol/L)以及硝酸铋溶液(0.05 mol/L),在室温下搅拌 30 min,使其混合均匀;然后用氨水(质量分数为 30%)将混合溶液的 pH 值调整为 8,继续搅拌 3 h,然后将混合溶液转移至聚氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中。为了考察水热反应时间和水热反应温度对材料余辉性质的影响,在 120, 150, 180, 220 °C 下分别加热 12, 24, 36 h;然后将反应产物依次用纯水、无水乙醇离心分离洗涤 3 次,洗涤完成后将其置于真空干燥箱中干燥 12 h;接着用玛瑙研钵进行研磨,最后分别在 700, 800, 900, 1000 °C 下煅烧 3 h,即可获得最终的产物。

2.3 材料余辉光的检测

首先采用 254 nm 紫外灯对获得的系列样品进行激发,时间为 3 min;然后在荧光光谱仪的时间扫描(time scan)模式以及磷光寿命(phosphorescence life time)模式下,将发射波长设定为 694 nm,获得样品的余辉衰减曲线(扫描速率设为 240 nm/min)。在没有任何激发/发射滤光片的发光成像模式下,

利用 Berthold Night OWL LB 983 光学成像系统对性能最优的样品进行拍摄, 得到其 NIR 余辉衰减图像。

3 结果与讨论

3.1 长余辉材料 $Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4}:0.01Cr, yBi$ 的组成优化

按照通式 $Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4}:0.01Cr, yBi$ ($x=1, 2, 3, 4; y=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) 制备了系列 ZGGO:Cr, Bi (表 1)。当 x 取值为 1、2、3、4, 且 y 取值为 0 时, 样品在 254 nm 激发光下的发射光谱如图 1(a) 所示, 可以看出, 在 692 nm 和 714 nm 处有 NIR 发射带, 692 nm 处的峰归属于 ZGGO 基质中被扭曲 Cr^{3+} 的 ${}^2E({}^4A_2)$ 跃迁发射带^[17], 714 nm 处的发射峰归属于中等晶体场或弱晶体场下的 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 能级跃迁^[19-20]。图 1(a) 显示, 当 x 取不同值时, 各个发射峰的形状一致, 并且 x 取 2 时的发射强度最高。与 x 取 1 相比, 当 x 取 2、3、4 时, 可能是由于 Cr^{3+} 中心的晶场强度有所降低^[21], 样品在 692 nm 处的峰略微红移 (红移至 694 nm)。不同基质比例 ($x=1\sim 4, y=0$) 的样品在 254 nm 紫外灯下预先激发 3 min 得到的余辉衰减曲线如图 1(b) 所示, 可以看出: 随着 x 值增大, 余辉强度先增大后降低, 刚停止激发后, 余辉强度衰减得相对比较快, 之后的衰减速度变慢。当 x 取 2 时, 余辉强度最大, 这可能是由于基质中的锌和锗通过非等价替换增大了陷阱的密度, 从而产生了适当的锌缺陷^[17], 提高了材料的余辉发光性能。图 1(a)~(b) 显示, x 的取值不一样时, 发射强度和余辉强度不对应: $x=2$ 时的发射光强度最大, 之后依次是 $x=1$ 、 $x=3$ 、 $x=4$ 时的发光强度, 而 $x=2$ 时的余辉强度最大, 之后依次是 $x=3$ 、 $x=1$ 、 $x=4$ 时的余辉强度。这可能是由于掺杂量增大到一定数量后, 各缺陷之间的相互作用开始增强, 而不同

表 1 长余辉 $Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4}:0.01Cr, yBi$ 的组成
Table 1 Composition of $Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4}:0.01Cr, yBi$

x	y	Composition
1	0	$Zn_2Ga_{1.99}GeO_7:0.01Cr$
2	0	$Zn_3Ga_{1.99}Ge_2O_{10}:0.01Cr$
3	0	$Zn_4Ga_{1.99}Ge_3O_{13}:0.01Cr$
4	0	$Zn_5Ga_{1.99}Ge_4O_{16}:0.01Cr$
2	0.01	$Zn_3Ga_{1.98}Ge_2O_{10}:0.01Cr, 0.01Bi$
2	0.02	$Zn_3Ga_{1.97}Ge_2O_{10}:0.01Cr, 0.02Bi$
2	0.03	$Zn_3Ga_{1.96}Ge_2O_{10}:0.01Cr, 0.03Bi$
2	0.04	$Zn_3Ga_{1.95}Ge_2O_{10}:0.01Cr, 0.04Bi$

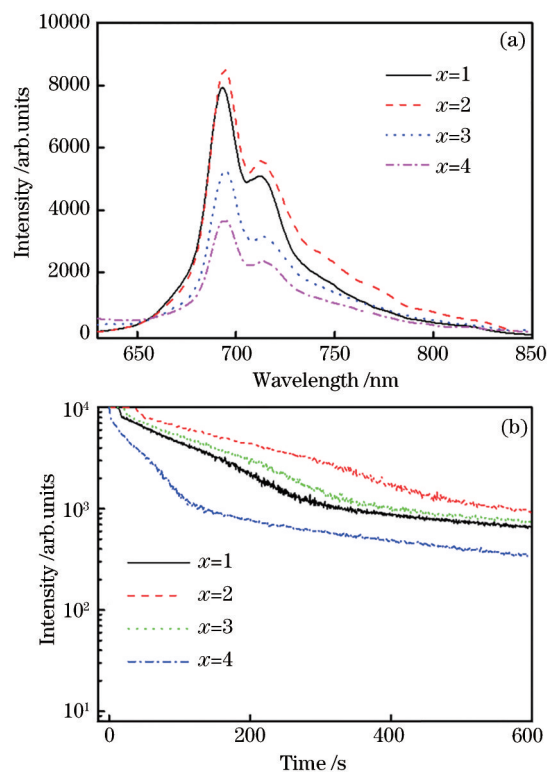


图 1 $Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4}:0.01Cr, yBi$ ($x=1, 2, 3, 4$) 的发射光谱图和余辉衰减曲线。(a) 发射光谱图; (b) 余辉衰减曲线

Fig. 1 Emissions spectra and persistent luminescence curves of $Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4}:0.01Cr, yBi$ ($x=1, 2, 3, 4$). (a) Emissions spectra; (b) persistent luminescence curves

的缺陷之间会产生缺陷重组的现象, 各缺陷之间不同的相互作用程度导致陷阱的浓度和深度不同, 因此发光强度和余辉强度或余辉衰减趋势不一致^[14]。从中可以得出最优锌锗配比 ($n_{Zn}:n_{Ge}=3:2$), 最佳 PLNPs 的组成为 $Zn_3Ga_{1.99}Ge_2O_{10}:0.01Cr$ 。

为了制备出余辉发光性能优良的 PLNPs, 在最优锌锗配比 ($n_{Zn}:n_{Ge}=3:2$) 下, 在加入 Cr^{3+} 的同时向基质中掺杂 Bi^{3+} , 然后考察 Bi^{3+} 掺杂量对 $Zn_3Ga_{1.99}Ge_2O_{10}:0.01Cr$ PLNPs 余辉发光性能的影响。图 2 为在 $Zn_3Ga_{1.99}Ge_2O_{10}:0.01Cr$ 中掺杂 Bi^{3+} 后的发射光谱和余辉衰减曲线。图 2(a)、(b) 显示, 共掺杂 Bi^{3+} 后, $Zn_3Ga_{1.99-y}Ge_2O_{10}:0.01Cr, yBi$ 与 $Zn_3Ga_{1.99}Ge_2O_{10}:0.01Cr$ 在 694 nm 和 714 nm 处的发射峰位相同, 但发射峰强度发生了显著变化, 说明 Cr^{3+} 、 Bi^{3+} 共掺杂能够增强样品的发射峰强度和余辉强度。Zhuang 等^[22] 和 Dai 等^[23] 也认为 Cr^{3+} 、 Bi^{3+} 共掺杂可以改善 PLNPs 的余辉发光性能。这可能是由于 Cr^{3+} 更倾向于在扭曲的八面体配位中进行取代, 并且 Bi^{3+}

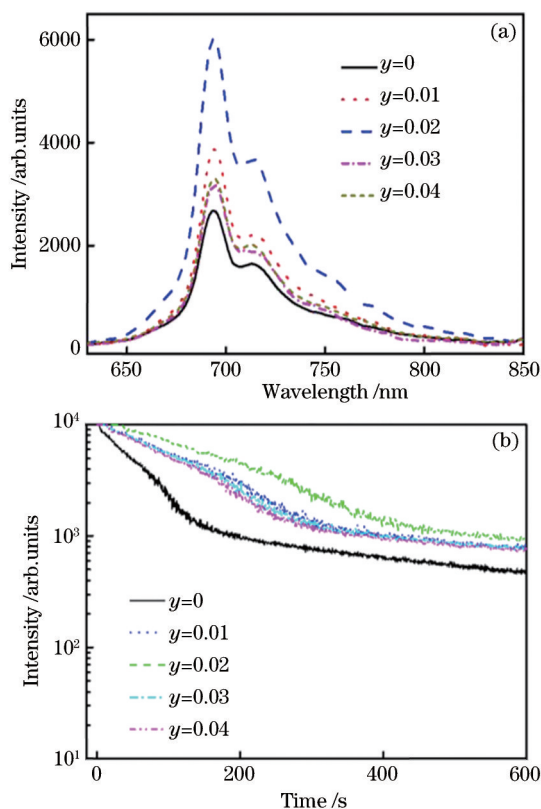


图 2 不同Bi³⁺掺杂量的Zn₃Ga_{1.99-y}Ge₂O₁₀:0.01Cr, yBi的发射光谱图和余辉衰减曲线。(a)发射光谱图;(b)余辉衰减曲线

Fig. 2 Emissions spectra and persistent luminescence curves of Zn₃Ga_{1.99-y}Ge₂O₁₀: 0.01Cr, yBi with different Bi³⁺ contents. (a) Emissions spectra; (b) persistent luminescence curves

(103 pm)的半径大于Ga²⁺(62 pm),因此Bi³⁺取代Ga³⁺引起了更高的周期性晶格畸变。较高的周期性晶格畸变会产生更多的有效缺陷以及空穴陷阱,从而达到了增强PLNPs余辉发光强度的目的^[23-24]。当Bi³⁺的掺杂量为0.02时,即y=0.02时,发射峰强度和余辉强度均最高;随着Bi³⁺掺杂量增加,发射峰强度和余辉强度显示出先增强后降低的趋势。通过优化材料组成和共掺杂比例后发现,当材料组成为Zn₃Ga_{1.97}Ge₂O₁₀:0.01Cr,0.02Bi时,其余辉发光性质最好。

3.2 反应条件的优化

不同水热反应时间、水热反应温度以及不同的煅烧温度均会对材料的余辉强度产生影响,如图3所示。由图3(a)可以看出:当水热反应时间为24 h时,余辉强度最高;将水热反应时间缩短至12 h或延长至36 h时,余辉强度均降低。由图3(b)可知:

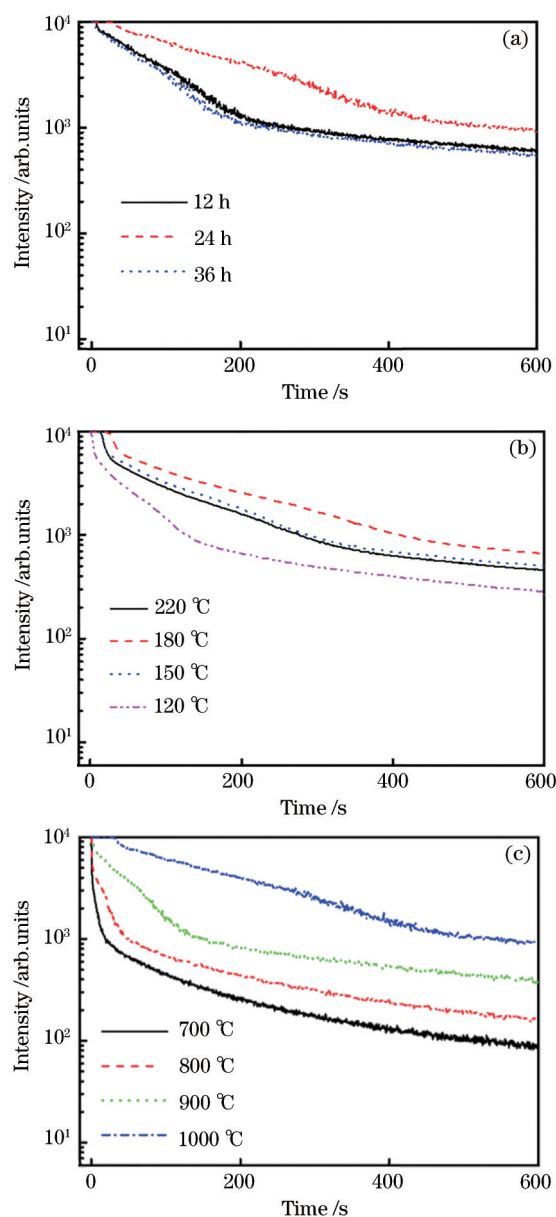


图 3 反应条件对Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}GexO_{3x+4}:0.01Cr, yBi余辉性质的影响。(a)不同水热反应时间下的余辉衰减曲线;(b)不同水热反应温度下的余辉衰减曲线;(c)不同煅烧温度下的余辉衰减曲线

Fig. 3 Effect of reaction conditions on persistent properties of Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}GexO_{3x+4}: 0.01Cr, yBi. (a) Persistent luminescence curves with different thermal reaction time;(b) persistent luminescence curves with different thermal reaction temperatures; (c) persistent luminescence curves with different annealing temperatures

当水热反应温度为180 °C时,余辉强度最高;水热反应温度升高至220 °C或降低至120 °C、150 °C时,余辉强度降低。这可能是由于适宜的水热反应时间和水热反应温度下产生了适量的Ge⁴⁺、Zn²⁺以及氧

空位,从而提高了余辉强度^[11,13]。由图 3(c)可以看出,余辉强度随着煅烧温度的升高而增大。这是由于随着煅烧温度升高,反应进行得更充分,增加了晶格的无序运动,进而有更多的晶格(热晶格)发生畸变,再加上 Ge⁴⁺空位(V_{Ge})、O²⁻空位(V_O)的形成,使得阳离子空位(V_{Ge})和阴离子空位(V_O)形成了 V_{Ge}-Cr³⁺-V_O缺陷,从而产生大量的有效陷阱,提高了发光强度^[14]。

3.3 材料的 XRD 分析

图 4(a)为 Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4}:0.01Cr, yBi (x=2; y=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04) 样品的 XRD 图谱。由图 4(a)~(b)可知,在 2θ=18.42°, 30.32°, 35.46°, 37.30°, 43.32°, 53.86°, 57.43°, 62.82°处观察到的衍射峰与尖晶石结构的 ZnGa₂O₄ 标准粉末衍射卡片(JCPDS No. 38-1240)和尖晶石结构的 Zn₂GeO₄标准粉末衍射卡片(JCPDS No. 25-1018)的峰位完全一致,分别归属于 ZnGa₂O₄和 Zn₂GeO₄的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、

(422)、(511)、(440)晶面衍射峰。这说明制备的材料具有尖晶石结构。在 2θ=25.89°处观察到了很弱的衍射峰,这些衍射峰可能来自 GeO₂的杂峰。Bi³⁺的掺杂导致 2θ=25.89°处的衍射峰略微增强[如图 4(a)所示],在不同温度下煅烧后也有相同的衍射峰[如图 4(b)所示],这可能与 Bi 的菱形双结构有关^[25],说明 Bi 的掺杂影响到 PLNPs 的晶体结构。当煅烧温度为 700 °C 时,在(422)晶面处未观察到衍射峰,说明煅烧温度低于 800 °C 时,不利于获得具有完整尖晶石结构的 PLNPs。其他主要衍射峰的强度随着煅烧温度的升高而增大,如图 4(b)所示,这说明 PLNPs 的结晶度与煅烧温度有关。

3.4 材料的余辉发光性能

图 5 为 Zn₃Ga_{1.97}Ge₂O₁₀:0.01Cr, 0.02Bi 的激发光谱(发射波长设定为 694 nm)。图 5 显示,在 253, 404, 466, 556 nm 处出现了 4 个发射峰,其中,253 nm 处的发射峰属于 ZGGO 基质本身的激发带与 O-Cr 电荷跃迁叠加形成的激发峰^[26],其余的三个激发峰归属于 Cr³⁺的 3d 内壳层跃迁^[27]。这说明掺杂 Bi³⁺后样品仍保持着 ZGGO:Cr 的激发峰。

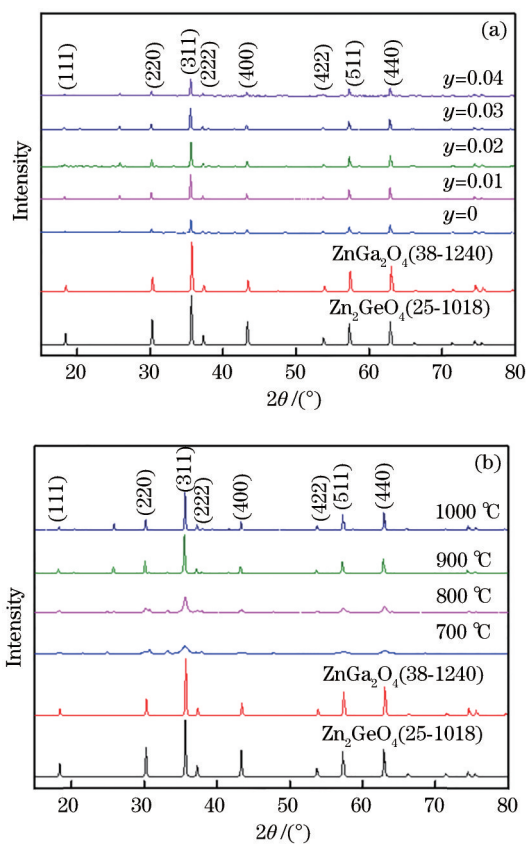


图 4 XRD 图。(a)不同 Bi³⁺掺杂量材料的 XRD 图; (b)不同煅烧温度下材料的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns. (a) XRD patterns of PLNPs with different Bi³⁺ doping contents; (b) XRD patterns of PLNPs with different annealing temperatures

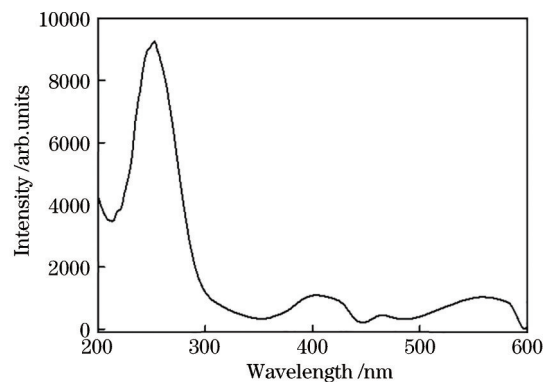


图 5 Zn₃Ga_{1.97}Ge₂O₁₀:0.01Cr, 0.02Bi 的激发光谱图
Fig. 5 Excitation spectrum of Zn₃Ga_{1.97}Ge₂O₁₀:0.01Cr, 0.02Bi

Zn₃Ga_{1.97}Ge₂O₁₀:0.01Cr, 0.02Bi 不但具有 NIR 发光性质,还具有较长的 NIR 余辉时间。图 6 为 Zn₃Ga_{1.97}Ge₂O₁₀:0.01Cr, 0.02Bi 在 254 nm 紫外灯下激发 5~120 min 后获得的余辉发光衰减光谱图。激发停止后, Zn₃Ga_{1.97}Ge₂O₁₀:0.01Cr, 0.02Bi 可能受到了晶体场环境的影响,在 694 nm 和 714 nm 处的发射峰发生光谱重叠^[28],且在 698 nm 处产生 NIR 发射峰,发光范围依然是 650~850 nm,说明样品的余辉成像(如图 7 所示)依然是被扭曲的 Cr³⁺的²E(4A₂)跃迁^[17]产生的 NIR 余辉光。Zn₃Ga_{1.97}Ge₂O₁₀:0.01Cr, 0.02Bi 在激发之前呈白色,在 254 nm 紫外

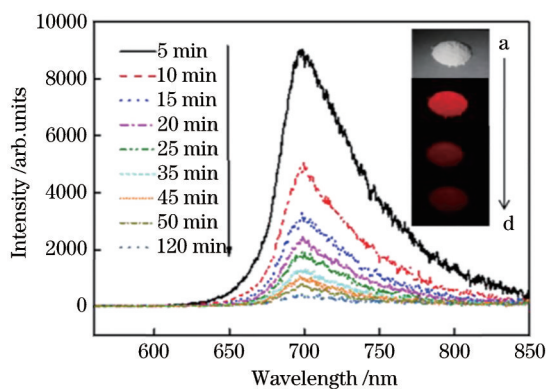


图 6 $\text{Zn}_3\text{Ga}_{1.97}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0.01\text{Cr}, 0.02\text{Bi}$ 的余辉发射光谱, 插图表示材料在激发前(a)、激发时(b)、激发停止 5 s (c) 和停止 15 s (d) 时的余辉发光图, 该图是用数码相机拍摄得到的

Fig. 6 Persistent luminescence spectra of $\text{Zn}_3\text{Ga}_{1.97}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0.01\text{Cr}, 0.02\text{Bi}$. Inset: persistent luminescence pictures before irradiation (a), excited at 254 nm (b), 5 s after stop irradiation (c), and 15 s after stop irradiation (d) obtained by digital camera

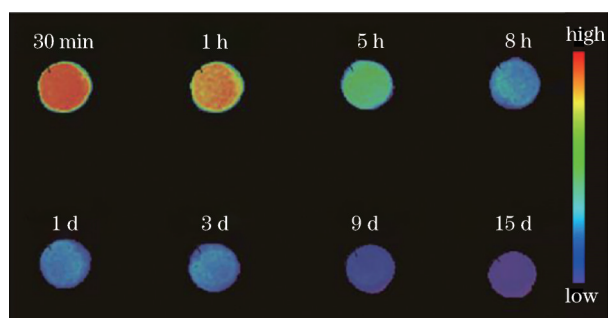


图 7 $\text{Zn}_3\text{Ga}_{1.97}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0.01\text{Cr}, 0.02\text{Bi}$ 的余辉成像图

Fig. 7 Afterglow image of $\text{Zn}_3\text{Ga}_{1.97}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0.01\text{Cr}, 0.02\text{Bi}$

灯下激发时发射很强的 NIR 余辉光, 激发停止 15 s 后仍可用肉眼观察到其明显的 NIR 余辉光, 图 6 插图是普通相机拍摄的发光照片。此后, NIR 余辉光很难用肉眼观察到。综上, $\text{Zn}_3\text{Ga}_{1.97}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0.01\text{Cr}, 0.02\text{Bi}$ 的余辉时间可用小动物成像仪的 CCD 相机来评价^[29]。

$\text{Zn}_3\text{Ga}_{1.97}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0.01\text{Cr}, 0.02\text{Bi}$ 在 254 nm 紫外灯下激发 5 min 后, 在“免激发”下, 利用小动物成像仪的 CCD 相机进行 NIR 余辉成像图的采集, 采集结果如图 7 所示。图 7 显示: 停止激发 30 min 后, CCD 相机仍能够采集明亮的红色余辉信号; 随着时间延长, 余辉信号的强度逐渐减弱, 15 d 后仍然可以采集到一定强度的余辉信号。据此可以估计 $\text{Zn}_3\text{Ga}_{1.97}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0.01\text{Cr}, 0.02\text{Bi}$ 的长余辉发光时间大于 15 d。本文制备的 $\text{Zn}_3\text{Ga}_{1.97}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0.01\text{Cr},$

0.02Bi 具有超强的余辉强度以及较长的余辉发光时间, 在“免原位”激发的生物成像中具有潜在的应用价值。

3 结 论

采用水热合成及后续煅烧法制备了 ZGGO:Cr, Bi PLNPs, 其中 $\text{Zn}_3\text{Ga}_{1.97}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0.01\text{Cr}, 0.02\text{Bi}$ 的余辉发光性质最好。根据通式 $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-0.01-y}\text{Ge}_x\text{O}_{3x+4}:0.01\text{Cr}, y\text{Bi}$ ($x=1\sim 4, y=0\sim 0.04$), 经过优化反应条件、Zn 和 Ge 组成比例以及 Cr/Bi 共掺杂比例, 提高了 ZGGO:Cr, Bi PLNPs 的余辉发光性能。结果表明: 当水热反应温度为 180 °C, 水热反应时间为 24 h, x 取 2, y 取 0.02 时, 样品的余辉发光性质最好。所制备的 ZGGO:Cr, Bi PLNPs 具有尖晶石结构, 余辉时间大于 15 d, 具有良好的长余辉发光性能。

参 考 文 献

- [1] Wu S Q, Li Y, Ding W H, et al. Recent advances of persistent luminescence nanoparticles in bioapplications[J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1): 1-26.
- [2] Sun X F, Abdurahman R, Mamtimen G, et al. Progress in biological application of persistent luminescence nanoparticles based on zinc gallate matrix[J/OL]. New Chemical Materials: 1-10[2021-02-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.TQ.20210119.1240.002.html>.
- [3] 孙雪峰, 热娜古丽·阿不都热合曼, 姑丽各娜·买买提明, 等. 基于镓酸锌基质的长余辉纳米粒子的生物应用进展[J/OL]. 化工新型材料: 1-10[2021-02-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.TQ.20210119.1240.002.html>.
- [4] Liu F, Yang F, Yang H, et al. Long persistent luminescence in the infrared[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2018, 39(11): 1487-1495.
- [5] 刘峰, 杨峰, 杨慧, 等. 红外波段的长余辉发光[J]. 发光学报, 2018, 39(11): 1487-1495.
- [6] Wu S Q, Chi C W, Yang C X, et al. Penetrating peptide-bioconjugated persistent nanophosphors for long-term tracking of adipose-derived stem cells with superior signal-to-noise ratio[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(7): 4114-4121.
- [7] Liu B M, Zou R, Lou S Q, et al. Low-dose X-ray-stimulated $\text{LaGaO}_3:\text{Sb}, \text{Cr}$ near-infrared persistent luminescence nanoparticles for deep-tissue and renewable *in vivo* bioimaging[J]. Chemical Engineering

- Journal, 2021, 404: 127133.
- [6] Yang Q T, Abdurahman R, Yan Y, et al. Brief introduction of Cr^{3+} -doped persistent luminescent nanoparticles in biomedical applied research[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(8): 0800003.
杨倩婷, 热娜古丽·阿不都热合曼, 燕音, 等. 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简述[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(8): 0800003.
- [7] Lin J, Shao K, Wang K, et al. Synthesis of near-infrared persistent luminescent nanoprobe $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ and detection of Fe^{3+} with time-resolved spectra technique[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2020, 41(6): 734-743.
林静, 邵康, 王锴, 等. 近红外长余辉纳米探针 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 的制备及 Fe^{3+} 含量的时间分辨检测[J]. 发光学报, 2020, 41(6): 734-743.
- [8] Zhang L L, Zhang J H, Hao Z D, et al. Recent progress on Cr^{3+} doped broad band NIR phosphors [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2019, 40(12): 1449-1459.
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.
- [9] Chen L J. Liposome and CuS/persistent luminescence nanocomposites for theranostic application[D]. Tianjin: Nankai University, 2017.
陈丽建. 脂质体和硫化铜/长余辉复合探针的构建及诊疗应用[D]. 天津: 南开大学, 2017.
- [10] Jia D, Lewis L A, Wang X J. Cr^{3+} -doped lanthanum gallogermanate phosphors with long persistent IR emission[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2010, 13(4): J32.
- [11] 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.
- [12] Lu Y Y, Liu F, Gu Z J, et al. Long-lasting near-infrared persistent luminescence from $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ nanowire assemblies[J]. Journal of Luminescence, 2011, 131(12): 2784-2787.
- [13] Pan Z, Lu Y Y, Liu F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr^{3+} -doped zinc gallogermanates[J]. Nature Materials, 2011, 11(1): 58-63.
- [14] Liu W, Cui R R, Deng C Y. Synthesis and luminescence properties of a novel near-infrared super-long afterglow material of $\text{Zn}_3\text{Ga}_4\text{Ge}_x\text{O}_{9+2x}:\text{Cr}^{3+}$ [J]. Journal of Optoelectronics·Laser, 2016, 27(2): 150-155.
刘微, 崔瑞瑞, 邓朝勇. 新型近红外超长余辉材料 $\text{Zn}_3\text{Ga}_4\text{Ge}_x\text{O}_{9+2x}:\text{Cr}^{3+}$ 的制备与发光性能研究[J]. 光电子·激光, 2016, 27(2): 150-155.
- [15] 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.
王锴, 严丽萍, 邵康, 等. 硅铬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.
- [16] Zhao H X, Yang C X, Yan X P. Fabrication and bioconjugation of B^{III} and Cr^{III} co-doped ZnGa_2O_4 persistent luminescent nanoparticles for dual-targeted cancer bioimaging[J]. Nanoscale, 2016, 8(45): 18987-18994.
- [17] Allix M, Chenu S, Véron E, et al. Considerable improvement of long-persistent luminescence in germanium and tin substituted ZnGa_2O_4 [J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(9): 1600-1606.
- [18] Li Y J, Yan X P. Synthesis of functionalized triple-doped zinc gallogermanate nanoparticles with superlong near-infrared persistent luminescence for long-term orally administrated bioimaging[J]. Nanoscale, 2016, 8(32): 14965-14970.
- [19] Martín-Rodríguez R, Valiente R, Rodríguez F, et al. Temperature and pressure dependence of the optical properties of Cr^{3+} -doped $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2011, 22(26): 265707.
- [20] Grinberg M, Jaskólski W, MacFarlane P I, et al. The influence of substitutional disorder on non-radiative transitions in Cr^{3+} -doped gallogermanate crystals [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1997, 9(13): 2815-2829.
- [21] Li Y, Li Y Y, Chen R C, et al. Tailoring of the trap distribution and crystal field in Cr^{3+} -doped non-gallate phosphors with near-infrared long-persistence phosphorescence[J]. NPG Asia Materials, 2015, 7(5): e180.
- [22] Zhuang Y X, Ueda J, Tanabe S. Enhancement of red persistent luminescence in Cr^{3+} -doped ZnGa_2O_4 phosphors by Bi_2O_3 codoping[J]. Applied Physics Express, 2013, 6(5): 052602.
- [23] Dai W B, Lei Y F, Ye S, et al. Mesoporous nanoparticles $\text{Gd}_2\text{O}_3@m\text{SiO}_2/\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ as multifunctional probes for bioimaging[J]. Journal of

- Materials Chemistry B, 2016, 4(10): 1842-1852.
- [24] Li L, Xu K, Wang Y H, et al. Enhanced persistent luminescence and photocatalytic properties of $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ by In^{3+} doping[J]. Optical Materials Express, 2016, 6(4): 1122-1130.
- [25] Tuerdi A, Abdukayum A. Dual-functional persistent luminescent nanoparticles with enhanced persistent luminescence and photocatalytic activity[J]. RSC Advances, 2019, 9(31): 17653-17657.
- [26] Kim J S, Kim J S, Park H L. Optical and structural properties of nanosized $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ phosphor[J]. Solid State Communications, 2004, 131(12): 735-738.
- [27] Basavaraju N, Priolkar K R, Bessière A, et al. Controlling disorder in the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ persistent phosphor by Mg^{2+} substitution[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(2): 1369-1377.
- [28] Kuang J Y, Liu Y L. Observation of energy transfer from host to rare earth ions in Pr^{3+} -doped CdSiO_3 long-lasting phosphor[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 424(1/2/3): 58-62.
- [29] Abdukayum A. Fabrication of near-infrared emitting persistent luminescent nanoprobe for bioimaging [D]. Tianjin: Nankai University, 2014.
- 阿不都卡德尔·阿不都克尤木. 基于近红外发光长余辉纳米材料的生物成像探针的制备及应用[D]. 天津: 南开大学, 2014.