

## 光学学报

# $\text{Bi}_2\text{Ga}_{3.985}\text{O}_9:1.5\% \text{Fe}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 长余辉材料的制备及光学性能研究

茹鲜古丽·艾外力<sup>1</sup>, 孙艳美<sup>1</sup>, 库尔班江·努尔麦提<sup>1</sup>, 赵天骥<sup>1</sup>, 热娜古丽·阿不都热合曼<sup>1\*</sup>, 尹学博<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup>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 844000;

<sup>2</sup>上海工程技术大学化学化工学院前沿医学技术研究院, 上海 201620

**摘要** 采用共沉淀法制备了  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_{3.985}\text{O}_9:1.5\% \text{Fe}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{BGO}:1.5\% \text{Fe}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}, x=0\sim 2\%$ ) 长余辉纳米粒子 (PLNP), 详细研究了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度及煅烧温度对  $\text{BGO}:1.5\% \text{Fe}^{3+}$  PLNP 晶体结构和光学性质的影响。结果显示, 最佳的 PLNP 组成为  $\text{Bi}_{1.99}\text{Ga}_{3.985}\text{O}_9:1.5\% \text{Fe}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$ , 属于莫来石晶体结构, 发射峰处于 798 nm, 在 900 °C 煅烧 1 h 时, 可获得高纯度的  $\text{BGO}:1.5\% \text{Fe}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$  PLNP, 其平均电子陷阱能级深度为 0.676 eV。与  $\text{Fe}^{3+}$  单掺杂  $\text{BGO}:1.5\% \text{Fe}^{3+}$  PLNP 相比,  $\text{Eu}^{3+}$  共掺杂  $\text{BGO}:1.5\% \text{Fe}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$  PLNP 后, 荧光寿命 ( $\tau_{\text{av}}$ ) 从 13.77 s 增大至 15.56 s, 余辉发光时间从 3 h 延长至 8 h 以上。由于共掺杂  $\text{BGO}:1.5\% \text{Fe}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$  PLNP 中存在从  $\text{Eu}^{3+}$  到  $\text{Fe}^{3+}$  的能量传递, 共掺杂 PLNP 的余辉强度增大, 发光时间延长。制备了长波长发射、具有余辉发光性能的  $\text{BGO}:1.5\% \text{Fe}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$  PLNP, 该材料在生物成像、疾病检测及生物传感等领域具有巨大的应用潜力。

**关键词** 材料; 近红外发光; 长余辉纳米粒子; 共掺杂; 镓酸铋

中图分类号 O614

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS230697

## 1 引言

长余辉纳米粒子 (PLNP) 在停止激发后仍然能持续发光数小时或数天<sup>[1]</sup>。PLNP 由基质、发光中心和陷阱组成。基质是发射中心和陷阱的载体, 发光中心提供独有的发射波长, 陷阱则用于捕获和去捕获电子, 实现余辉发射<sup>[2]</sup>。近红外 (NIR) 发光 PLNP 不仅可以避免原位激发引起的光散射以及组织自身的荧光干扰, 实现生物医学成像的高灵敏度和高信噪比, 还具有深穿透能力, 为生物成像及诊疗应用奠定基础<sup>[3]</sup>。NIR 发光 PLNP 因具有特殊的光学性质, 在发光涂料、夜视监控、光学数据存储、生物检测、成像、诊疗一体化等领域具有巨大的应用潜力<sup>[4-7]</sup>。

发光中心决定了发射波长, 陷阱则实现余辉性能。离子共掺杂已成为调控 PLNP 光学性质的重要手段, 通过调控陷阱的浓度、深度和类型来改善 PLNP 余辉性能<sup>[8-9]</sup>。已报道的 PLNP 中 NIR 发射体系以  $\text{Cr}^{3+}$  为主要的发光中心, 如  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ <sup>[10]</sup>、 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ <sup>[11]</sup> 和  $\text{BaGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ <sup>[12]</sup> 等。研究人员发现  $\text{Fe}^{3+}$  作为安全友好的候选发光中心, 其 NIR 光致发光波长在 700~900 nm, 来源于  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  电子跃迁<sup>[13]</sup>。

Zhou 等<sup>[14]</sup>制备了  $\text{Fe}^{3+}$  为发光中心、具有约 748 nm 波长的 NIR 发射  $\text{LiGaO}_2:\text{Fe}^{3+}$  PLNP, 其发光时间超长 (26 h)。Zhou 等<sup>[15]</sup>报道了  $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$  PLNP, 发射峰处于 703 nm, 余辉发光时间为 15 h。若能将发射波长调节到 800 nm 以上的 NIR 区域, 可进一步提高对生物组织的穿透深度。镓酸铋 ( $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ , BGO) 由扭曲的八面体  $\text{GaO}_6$ 、四面体  $\text{GaO}_4$  和不对称  $\text{BiO}_4$  基团连接组成<sup>[16]</sup>, 是一种重要的长余辉基质物。Li 等<sup>[17]</sup>报道了  $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$  PLNP, 发射峰位于 706 nm, 余辉发光时间为 1 h,  $\text{Bi}^{3+}$  作为 CT 成像造影剂, 实现了在体内外长余辉发光和 CT 双模成像。战盈霏等<sup>[18]</sup>发现  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  共掺杂后,  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  之间的能量传递过程增强了  $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$  PLNP 的 NIR 余辉发光。叶森等<sup>[19]</sup>报道了  $\text{Eu}^{3+}$  共掺杂的  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  PLNP,  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  之间的持续能量传递增强了 PLNP 的余辉性能。可见,  $\text{Eu}^{3+}$  是一个良好的共掺杂剂。

$\text{Bi}$  基长余辉材料具有优异的安全性、良好的生物相容性和更强的 X 射线衰减能力, 成为癌症诊断和治疗体系的候选材料<sup>[20]</sup>。Zheng 等<sup>[21]</sup>制备了  $\text{Eu}^{3+}$  共掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  PLNP, 通过  $\text{Eu}^{3+}$  调控基质中不同深度陷阱的分布, 改善 PLNP 的余辉发光强度, 其余

收稿日期: 2023-03-21; 修回日期: 2023-04-25; 录用日期: 2023-05-31; 网络首发日期: 2023-06-28

基金项目: 国家自然科学基金 (22367015, 21867014)、新疆维吾尔自治区自然科学基金 (2018D01A05)、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科研启动经费 (GCC18ZK-003)

通信作者: \*renagull11@aliyun.com; \*\*xyin@sues.edu.cn

辉发光时间从 40 min 延长至 1 h。然而,重金属  $\text{Cr}^{3+}$  的毒性在长期体内成像和跟踪治疗中存在安全隐患<sup>[14]</sup>。为了进一步探索安全、高效的 PLNP,提升  $\text{Fe}^{3+}$  的余辉性能,研究  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  之间能量传递,从而实现 PLNP 余辉发光的增强和余辉时间的延长,这在生物医学成像领域的新型纳米功能材料制备中具有重要意义。

本文通过共沉淀法制备了长波长发射  $\text{Eu}^{3+}$  共掺杂  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_{3.985}\text{O}_9: 1.5\% \text{Fe}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  (BGO: 1.5%  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $x\text{Eu}^{3+}$ ,  $x=0\sim 2\%$ ) PLNP, 详细研究了  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度和煅烧温度对 BGO: 1.5%  $\text{Fe}^{3+}$  PLNP 的晶体结构及余辉发光性能的影响。通过余辉衰减测试,得到  $\text{Eu}^{3+}$  共掺 BGO: 1.5%  $\text{Fe}^{3+}$  PLNP 的余辉发光时间达到 8 h。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与材料

所用试剂均为分析纯。浓硝酸、氨水、无水乙醇等均购于天津光复精细化工研究所,硝酸铋 [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%]、硝酸铁 [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%]、硝酸铕 [ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%]、氧化镓 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 99.99%) 等均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司,纯净水购于杭州娃哈哈集团有限公司。

### 2.2 表征测试用的仪器

利用 X 射线衍射仪 (D8-Focus, Bruker, Germany) 获得样品 X 射线衍射 (XRD) 图谱,表征样品的物相结构和结晶度,电压为 40 kV,电流为 40 mA, X 射线辐射源为  $\text{CuK}\alpha$  射线,扫描波长为 1.5406 nm,扫描角度  $2\theta$  为  $10^\circ\sim 80^\circ$ ; 利用透射电子显微镜 (TEM; JEOL JEM-2100 F, Japan) 对样品进行微观形貌分析; 利用能量色散 X 射线谱仪 (EDS) 对材料的组成元素进行分析; 利用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS; 美国 Thermo Scientific) 测试材料元素组成及价态轨道分布; 利用 LS-55 和 FS5C 近红外荧光光谱仪获得荧光光谱和余辉衰减曲线; 利用 Lumazone FA LUMO 动植物荧光活体成像系统进行拍摄,得到 NIR 余辉衰减图像。

### 2.3 BGO: 1.5% $\text{Fe}^{3+}$ , $x\text{Eu}^{3+}$ PLNP 的制备

采用共沉淀法制备了  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_{3.985}\text{O}_9: 1.5\% \text{Fe}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  ( $x=0\sim 2\%$ ) PLNP。具体步骤如下: 首先,将适量的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  药品加入稀硝酸溶液中,搅拌使之充分分散后,转移至聚四氟乙烯内衬高压反应釜中,在鼓风干燥箱中于  $160^\circ\text{C}$  加热 10 h,冷却后加纯净水稀释,配制浓度为 0.5 mol/L 的  $\text{Ga}^{3+}$  溶液。将  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解在纯净水中,分别配制浓度为 0.02 mol/L 的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  溶液,将  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和纯净水混合到 100 mL 烧杯中,并加入 2.5 mL 浓硝酸溶液,超声 10 min,用纯净水定容,配制浓度为 0.5 mol/L 的  $\text{Bi}^{3+}$  溶液。然后,将上述溶液按照  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_{3.985}\text{O}_9: 1.5\% \text{Fe}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  ( $x=0\sim$

2%) 中的比例,通过搅拌充分混合,30 min 后用氨水将溶液的 pH 值调至 7.0,继续搅拌 6 h。反应结束后,将得到的产物用高速离心机离心分离 (10000 r/min) 10 min 以去掉上清液,得到的沉淀依次用无水乙醇、纯净水离心洗涤 3 次,并在  $60^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h,将得到的粉末放入氧化铝坩埚内置于马弗炉中,在  $900^\circ\text{C}$  空气气氛中煅烧 1 h,冷却后用玛瑙研钵研细备用。

为了考察煅烧温度对材料余辉性质的影响,将得到的 BGO: 1.5%  $\text{Fe}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$  PLNP 用玛瑙研钵研细并在 700、800、900  $^\circ\text{C}$  下分别煅烧 1 h。

## 3 结果与讨论

### 3.1 BGO: 1.5% $\text{Fe}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$ PLNP 的结构和形态

按照通式  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_{3.985}\text{O}_9: 1.5\% \text{Fe}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  ( $x=0\sim 2\%$ ) 的化学计量比制备了 BGO: 1.5%  $\text{Fe}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  PLNP。在  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂 BGO: 1.5%  $\text{Fe}^{3+}$  的 XRD 图谱 [图 1(a)] 中,观察到  $2\theta$  为  $14.99^\circ$ 、 $27.05^\circ$ 、 $28.57^\circ$ 、 $29.15^\circ$ 、 $34.29^\circ$ 、 $37.96^\circ$ 、 $47.81^\circ$ 、 $49.67^\circ$  和  $57.37^\circ$  等处出现主要衍射峰,与标准莫来石晶体结构  $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$  (PDF#76-4420) 的峰位完全一致,上述衍射峰分别为  $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$  的 (001)、(201)、(121)、(211)、(130)、(202)、(141)、(411) 和 (332) 晶面衍射峰<sup>[22]</sup>,而且没有其他杂质峰,说明  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  共掺杂对 BGO 的晶体结构未产生影响。为确定 BGO: 1.5%  $\text{Fe}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$  材料的晶体结构,进一步采用 GSAS 软件对 BGO: 1.5%  $\text{Fe}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$  的 XRD 图谱进行结构精修。如图 1(b) 所示, BGO: 1.5%  $\text{Fe}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$  的精修图与 XRD 图谱吻合,参数分别为: 加权的全谱因子  $R_{\text{wp}}=9.49\%$  ( $R_{\text{wp}}$  值在 10% 以下,符合精修要求), 全谱因子  $R_p=6.68\%$  (一般  $R_p$  小于  $R_{\text{wp}}$ ), 拟合度为  $\chi^2=2.79$ <sup>[23]</sup>, 说明制备的 BGO: 1.5%  $\text{Fe}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$  PLNP 属于莫来石晶体结构。对 BGO: 1.5%  $\text{Fe}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$  PLNP 的形貌和尺寸进行了表征,结果如图 1(c) 所示。所制备材料呈不规则形状,这是因为 PLNP 中的 Bi、Fe 和 Eu 元素均具有磁性,难以分散; 尺寸约为 100 nm, 与之前报道的  $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$  纳米颗粒<sup>[17]</sup> 一致。图 1(d) 所示的高分辨率 TEM 图像显示, BGO: 1.5%  $\text{Fe}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$  PLNP 具有明显的晶格条纹和较高的结晶度,其晶格间距约为 0.3168 nm, 对应于 BGO 的 (121) 点阵平面。

从 BGO: 1.5%  $\text{Fe}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$  PLNP 的 EDS 光谱图 [图 2(a)] 中观察到 Ga、O、Bi、Fe 和 Eu 等元素的信号,证明  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  成功掺入到 BGO 基质中。图 2(b)~(h) 所示的 EDS 图像显示了 Bi、Ga、O、Fe 和 Eu 元素的存在,并且元素均匀分布,进一步说明上述元素都掺入到 BGO 基质中。表 1 为 BGO: 1.5%  $\text{Fe}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$  PLNP 的 EDS 定量分析结果 ( $\sigma$  表示质量分数的方差), 同样证明了上述结论。



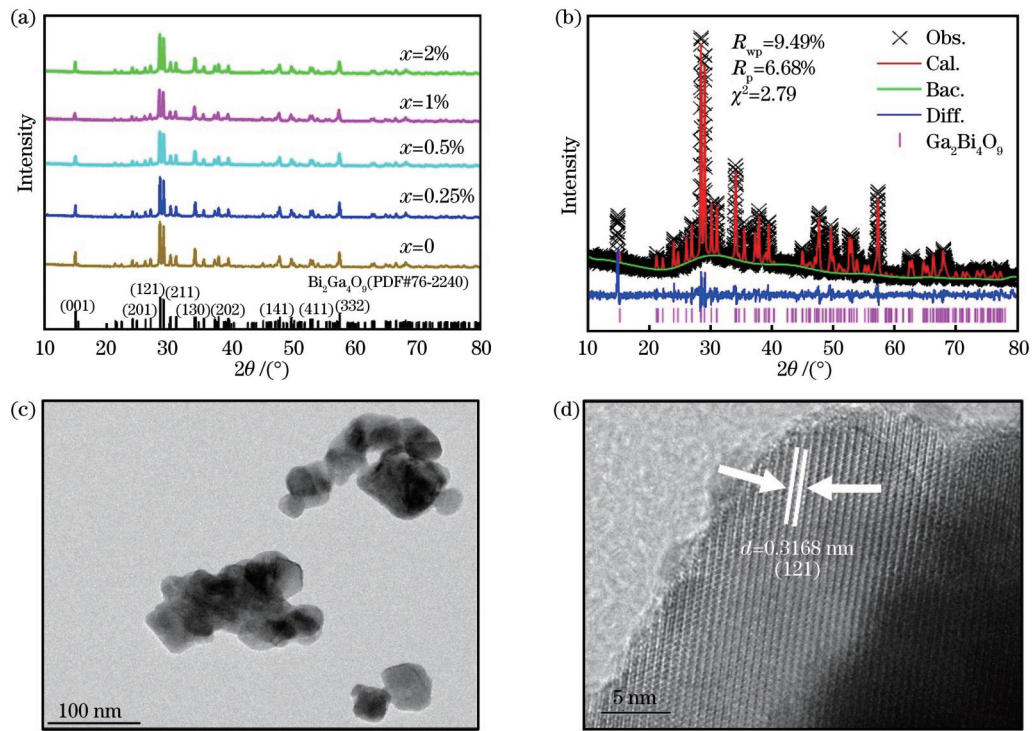


图 1 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, xEu<sup>3+</sup> PLNP 的表征。(a) BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, xEu<sup>3+</sup> (x=0~2%) PLNP 的 XRD 图谱; (b) BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 的 XRD 精修图谱; (c) (d) BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 的 TEM 图像  
 Fig. 1 Characterization of BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, xEu<sup>3+</sup> PLNP. (a) XRD patterns of BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, xEu<sup>3+</sup> (x=0~2%) PLNP; (b) refinement XRD patterns of BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP; (c) (d) TEM images of BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP

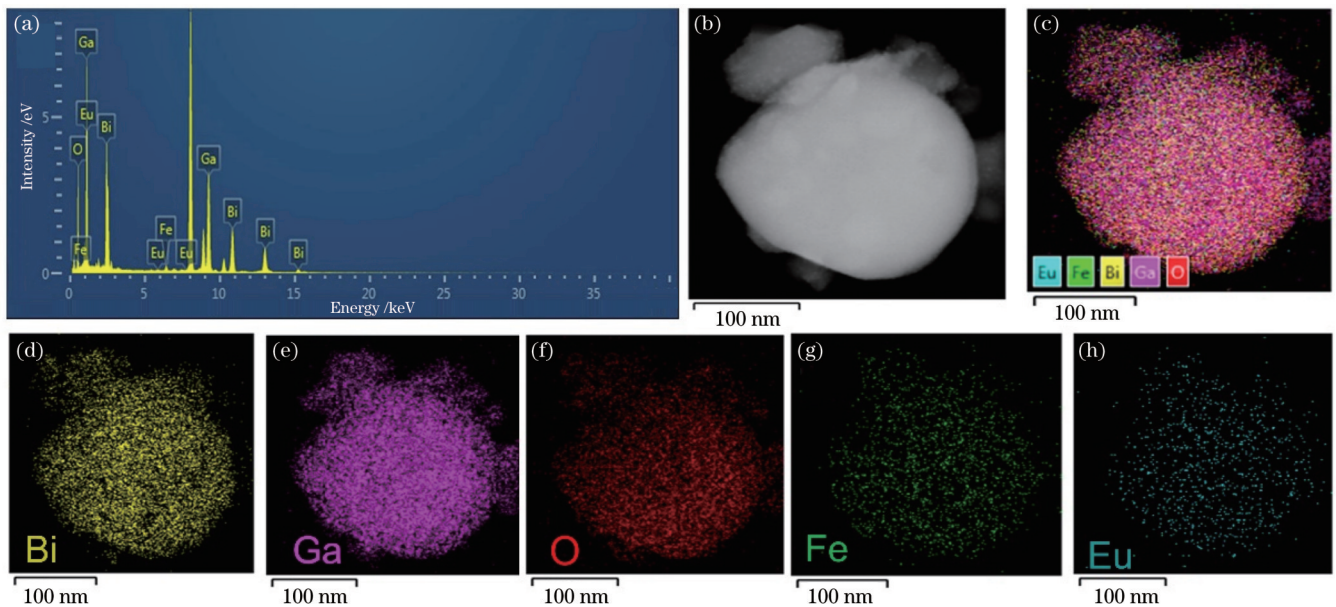


图 2 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP。(a) EDS 光谱; (b)~(h) EDS 元素分布  
 Fig. 2 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP. (a) EDS spectrum; (b)~(h) EDS element distribution

由图 3(a) 的 XPS 结果可知, BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 主要由 Ga、C、O、Bi、Fe 和 Eu 等元素组成, 其中 C 元素为测试时的碳污染。以 284.8 eV 处的 C 1s 峰为参考, 分别得到 Ga 3d、Ga 3p、Ga 2p、Ga 2s、Ga LM1 和 Ga LM2 俄歇峰 (Auger peak) 以及 C 1s、O 1s、Bi 4f、Fe 2p 和 Eu 3d 等的精细 XPS 光谱。图 3(b)

中 530.58 eV 的结合能对应于 O 1s。29.51 eV 和 26.45 eV 的峰分别对应于 Bi 5d<sub>3/2</sub> 和 Bi 5d<sub>5/2</sub>, 而 20.03 eV 的峰对应于 Ga 3d 的核心电子能级 [图 3(c)]<sup>[24]</sup>。图 3(d) 中的 164.78 eV 和 159.48 eV 处两个主峰分别属于 Bi 4f<sub>5/2</sub> 和 Bi 4f<sub>7/2</sub>, 表明 Bi 离子主要以 +3 价态存在<sup>[25]</sup>。同样地, 724.78 eV 附近的峰来自自旋

表1 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>,1%Eu<sup>3+</sup> PLNP的EDS分析结果  
Table 1 EDS analysis results of BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>,1%Eu<sup>3+</sup> PLNP

| Element | Mass fraction /% | $\sigma$ /% |
|---------|------------------|-------------|
| Bi      | 50.78            | 0.38        |
| Ga      | 34.92            | 0.32        |
| O       | 12.87            | 0.20        |
| Fe      | 0.93             | 0.08        |
| Eu      | 0.50             | 0.18        |
| Total   | 100.00           |             |

轨道作用的分裂,属于Fe 2p<sub>1/2</sub>核心电子能级[图3(e)],说明Fe离子以+3价态存在<sup>[14,26]</sup>。1144.88 eV和1117.83 eV处的峰分别对应于Ga 2p<sub>1/2</sub>和Ga 2p<sub>3/2</sub>核心电子能级,说明Ga离子以+3价态存在;1166.88 eV和1136.79 eV处的峰归属于Eu 3d<sub>3/2</sub>和Eu 3d<sub>5/2</sub>核心电子能级[图3(f)],说明Eu离子以+3价态存在<sup>[27]</sup>。上述结果证明,Eu<sup>3+</sup>成功掺入到BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup> PLNP中,与图2中的EDS测试结果吻合。

### 3.2 Eu<sup>3+</sup>共掺杂对BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup> PLNP光学性质的影响

在307 nm紫外光激发下,记录BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>,*x*Eu<sup>3+</sup>(*x*=0,0.25%,0.5%,1%,2%)PLNP的发射光谱[图4(a)]。发射光谱在720~870 nm范围内出现宽带发射峰,最强峰出现在798 nm处,归属于Fe<sup>3+</sup>离子的<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G)→<sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S)自旋禁止跃迁<sup>[28-29]</sup>。与未掺杂

Eu<sup>3+</sup>的BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>相比,Eu<sup>3+</sup>影响798 nm处的发射峰强度;随着Eu<sup>3+</sup>掺杂量的增加,BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup> PLNP的发光强度先增加后减小,当*x*值从0增加到1%时,发射峰强度增大,并当*x*=1%时,发光强度达到最大值。Eu<sup>3+</sup>掺杂改变了发光中心Fe<sup>3+</sup>的配位环境,增大了体系的陷阱浓度,从而增强了BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup> PLNP的发光强度<sup>[30]</sup>;当*x*=2%时,浓度猝灭导致发光强度降低<sup>[31]</sup>。

将发射波长设定为798 nm,记录BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>,*x*Eu<sup>3+</sup> PLNP的激发光谱,如图4(b)所示。在307,422,464,636 nm处观察到4个激发峰,分别归属于电荷迁移带Fe<sup>3+</sup>离子的<sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S)→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P)、<sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S)→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>D)、<sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S)→<sup>4</sup>A<sub>1</sub>+<sup>4</sup>E(<sup>4</sup>G)和<sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S)→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>G)跃迁<sup>[32]</sup>。Eu<sup>3+</sup>掺杂后,BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>,*x*Eu<sup>3+</sup> PLNP的激发峰值位置未发生变化,仍在307,422,464,636 nm处;当*x*值从0增加到1%时,307 nm处的激发峰强度逐渐增大,并在*x*=1%时达到最大值,但当*x*=2%时,激发峰强度降低,与发射峰强度变化趋势一致[图4(a)]。此外,由图4(b)可知,在307 nm激光的照射下,539~656 nm范围内Eu<sup>3+</sup>的发射峰来源于Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>*J*</sub>(*J*=0,1,2,3)电子跃迁<sup>[33]</sup>,与Fe<sup>3+</sup>的吸收峰存在重叠部分。如图4(a)所示,共掺杂BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>,*x*Eu<sup>3+</sup> PLNP在600~900 nm范围内没有出现Eu<sup>3+</sup>的发射峰,而出现位于798 nm的Fe<sup>3+</sup>发射峰,说明共掺样品中存在Eu<sup>3+</sup>到Fe<sup>3+</sup>的能量传递过程。

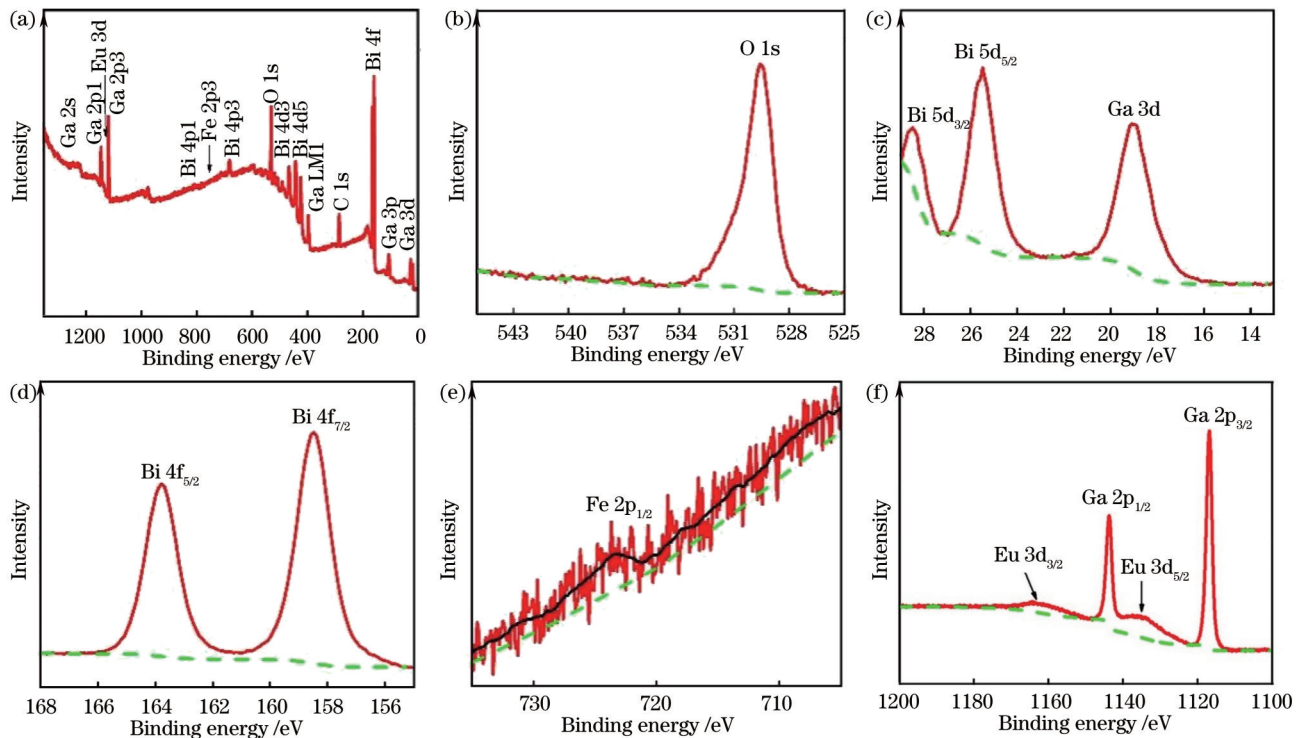


图3 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>,1%Eu<sup>3+</sup> PLNP的XPS光谱。(a)XPS全谱;(b)O 1s;(c)Bi 5d和Ga 3d;(d)Bi 4f;(e)Fe 2p<sub>1/2</sub>;(f)Ga 2p和Eu 3d  
Fig. 3 XPS spectra of BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>,1%Eu<sup>3+</sup> PLNP. (a) XPS survey spectrum; (b) O 1s; (c) Bi 5d and Ga 3d; (d) Bi 4f; (e) Fe 2p<sub>1/2</sub>; (f) Ga 2p and Eu 3d



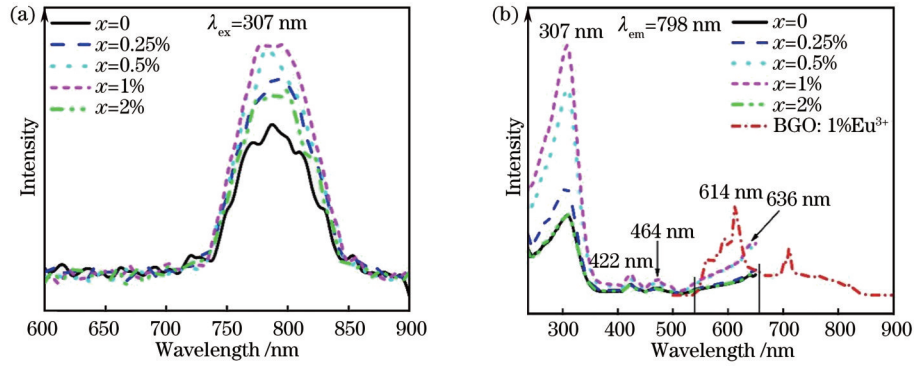


图 4 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, xEu<sup>3+</sup>(x=0~2%) PLNP。(a)发射光谱;(b)激发光谱和 BGO:1%Eu<sup>3+</sup>的发射光谱

Fig. 4 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, xEu<sup>3+</sup>(x=0~2%) PLNP. (a) Emission spectra; (b) excitation spectra and emission spectra of BGO:1%Eu<sup>3+</sup>

图 5(a)为从 Eu<sup>3+</sup>到 Fe<sup>3+</sup>的能量传递示意图,探讨了 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, xEu<sup>3+</sup> PLNP 的发光增强机理。已有文献<sup>[34]</sup>报道, Eu<sup>3+</sup> 的发射光谱在 579、592、614、655 nm 处, 分别对应 Eu<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>、<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>、<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>、<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub> 跃迁。如图 4 (a) 所示, BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 出现位于 798 nm 的 Fe<sup>3+</sup> 发射峰, 并未出现 Eu<sup>3+</sup> 的发射峰。结合图 4 (b) 可知, BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 在 636 nm 处的激发峰恰好与 BGO:1%Eu<sup>3+</sup> 的最强 614 nm 处的发射峰重叠, 因此 Eu<sup>3+</sup> 被激发后, 激发能量传递给 Fe<sup>3+</sup>。当 307 nm 激光照射时, Eu<sup>3+</sup> 处于基态的电子跃迁到较高的激发态, 随后通过弛豫过程到达 <sup>5</sup>D<sub>J</sub>(J=0、1、2、3) 能级, 这些处于激发态的电子会通过辐射跃迁(表现为 Eu<sup>3+</sup> 以发光的形式释放能量)回到基态(<sup>5</sup>D<sub>2</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>, <sup>5</sup>D<sub>1</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>、<sup>7</sup>F<sub>2</sub>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>、<sup>7</sup>F<sub>1</sub>、<sup>7</sup>F<sub>2</sub>), 与此同时把能量传递给 Fe<sup>3+</sup><sup>[35]</sup>, 从而明显增强了 Fe<sup>3+</sup> 在 798 nm 处的发光强度。

对 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> 进行热释光测试, 使用 254 nm 紫外灯激发 PLNP 10 min 后得到图 5 (b) 所

示的二维热释光曲线。可以看到, 其热释光谱跨越 310 K (36.85 °C) 到 400 K (126.85 °C) 的宽带, 峰值位于 338.24 K (65.09 °C)。对 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 的电子陷阱能级深度进行近似方程估算<sup>[36]</sup>, 得到其平均电子陷阱能级深度为 0.676 eV, 属于浅层陷阱。陷阱能级的近似计算公式为

$$E = T_m/500, \quad (1)$$

式中: E 为陷阱深度(以 eV 表示); T<sub>m</sub> 为 TL 峰值最大的温度(单位为 K)。陷阱太浅, 会导致俘获的载流子快速释放, 造成余辉时间过短; 陷阱太深, 俘获的载流子很难释放, 无法产生热释光峰<sup>[37]</sup>。BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 的浅层陷阱用于 NIR 发光, 在室温下就可以释放能量。此外, Eu 为镧系元素且具有丰富能级的 4f 电子构型, 共掺杂于 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup> PLNP 中可以增加陷阱的数目以及改变陷阱的深度, 从而增加 PLNP 的余辉发光<sup>[38]</sup>。因此, 以上的研究结果表明, 余辉发光强度与陷阱的浓度、深度和基质等因素有关, 适当离子的共掺杂可以有效优化以及开发具有长余辉发光的新型 PLNP 材料。

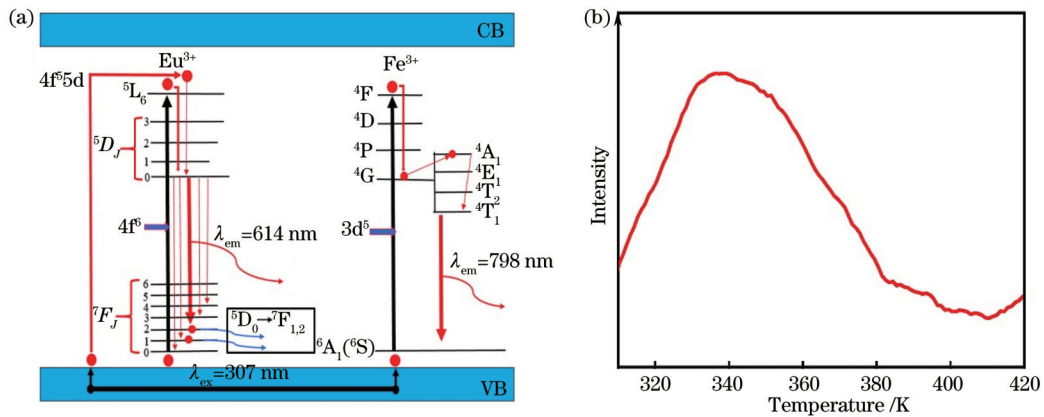


图 5 能量传递机理和热释光图。(a) Fe<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 之间的能量传递机理图; (b) BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 的二维热释光曲线  
Fig. 5 Energy transfer mechanism and thermoluminescence pattern. (a) Diagram of between Fe<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> energy transfer mechanism; (b) two-dimensional thermoluminescence curve of BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP

色坐标是评估荧光粉发光性能的重要参数, 图 6 (a)、(b) 给出了 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup> 和 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>,

1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 的 CIE (coherent infrared energy) 色品图。可以看出, BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup> PLNP 的 CIE 坐标位

于(0.4344, 0.5377),  $\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂后  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}$ ,  $1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP 的 CIE 坐标移至(0.4437, 0.5304)。因

此,  $\text{Eu}^{3+}$ 的共掺杂提高了  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}$  PLNP 的红色发光强度。

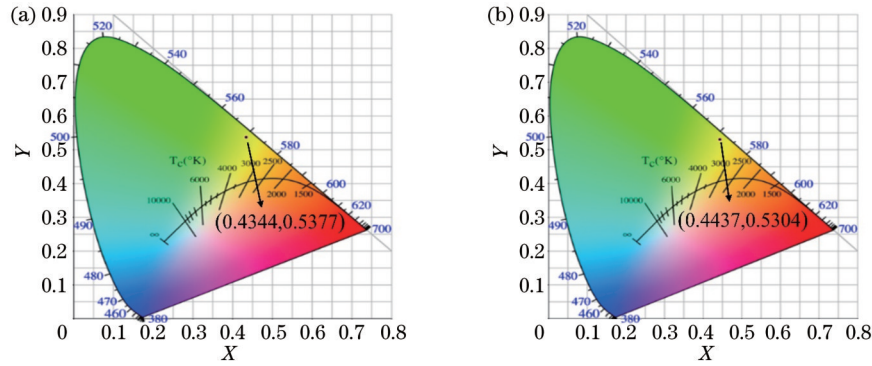


图 6 CIE 色品图。(a)  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}$  PLNP; (b)  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP

Fig. 6 CIE color coordinates. (a)  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}$  PLNP; (b)  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP

图 7(a)为  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  ( $x=0, 0.25\%, 0.5\%, 1\%, 2\%$ ) PLNP 在 254 nm 紫外灯下激发 5 min 后得到的余辉衰减曲线。当停止紫外光激发后,样品的余辉快速衰减,但随着时间的推移,余辉衰减程度逐渐变缓。 $\text{Eu}^{3+}$ 的掺杂量不同时,不同掺杂量材料的余辉衰减( $\gamma$ )变化趋势为  $\gamma_{1\%} > \gamma_{0.5\%} > \gamma_{2\%} > \gamma_{0.25\%} > \gamma_0$ ,这与发射和激发光强度变化趋势( $I_{1\%} > I_{0.5\%} > I_{0.25\%} > I_{2\%} > I_0$ )不一致。在  $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂量的优化范围内,陷阱能级的深度和浓度分布不同,引起余辉强度和衰减趋势不同<sup>[39]</sup>。 $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP 保持相对较高的余辉强度,此时  $\text{Fe}^{3+}$ 更倾向于在 BGO 晶格中占据八面体位置,并且  $\text{Eu}^{3+}$  ( $r=0.947 \text{ \AA}$ )和  $\text{Bi}^{3+}$  ( $r=1.03 \text{ \AA}$ )的离子半径相似,  $\text{Eu}^{3+}$ 取代  $\text{Bi}^{3+}$ 引起更高的周期性晶格畸变,产生更多的有效陷阱,增强  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  PLNP 的余辉发光<sup>[21,40]</sup>。对  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  PLNP 的余辉衰减曲线进行三指数函数的拟合,拟合公式<sup>[41]</sup>为

$$I_t = I_0 + A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right), \quad (2)$$

式中:  $I_0$ 为持续发光的初始余辉强度;  $I_t$ 为持续发光时间  $t$ 的余辉强度;  $A_1, A_2$ 和  $A_3$ 都是常数;  $\tau_1, \tau_2$ 和  $\tau_3$ 为 3 种不同衰减过程的指数分量的寿命。拟合得到的参数如表 2 所示,其中平均发光寿命  $\tau_{av}$ 的计算公式为

$$\tau_{av} = \frac{A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3}{A_1 + A_2 + A_3}. \quad (3)$$

为深入探究  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}$ 和  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP 的余辉发光性能,在 254 nm 紫外灯下

激发 10 min 后移出紫外灯,在没有任何激发光源的条件下,通过小动物活体成像仪收集 NIR 余辉发光。在停止激发后的不同时间点(5 min、10 min、30 min、1 h、3 h、6 h、8 h)对 PLNP 进行搜集,如图 7(b)所示。随着时间的延长,材料的余辉缓慢衰减。停止激发 3 h 后,仍然获得  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}$  PLNP 的余辉信号。停止激发 8 h 后,相对于  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}$  PLNP,  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP 发射一定强度的 NIR 余辉信号,且 NIR 余辉发光时间大于 8 h,表明  $\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂后  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}$  PLNP 的余辉发光时间从 3 h 延长至 8 h 以上。由于存在能量传递现象,  $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂后,不仅调控了有效陷阱分布,而且增强了 NIR 余辉发光,具体表现为陷阱捕获更多的电子并缓慢释放,致使电子和空穴的缓慢复合<sup>[42]</sup>,产生了基于  $\text{Eu}^{3+}$ 到  $\text{Fe}^{3+}$ 的能量转移余辉增强现象。此外,平均发光寿命( $\tau_{av}$ )从 13.77 s 增大至 15.56 s(表 2),因此  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP 拥有更强的余辉强度和更长的余辉时间,表明适量的  $\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂有利于增大 NIR 余辉发光强度,延长余辉时间。

### 3.3 煅烧温度对 $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$ PLNP 余辉发光性能的影响

分别在 700、800、900  $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 1 h,考察煅烧温度对  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  余辉发光性能的影响。如图 8(a)所示,随着温度的增加,PLNP 发光强度增强,可见提高煅烧温度,加快了晶格的无序运动,使  $\text{Fe}^{3+}$ 和  $\text{Eu}^{3+}$ 更好地融入晶格,提高 PLNP 的结晶度,进而增强其发光性能<sup>[43]</sup>,但没有改变发射光谱的峰位置。图 8(b)为不同煅烧温度下的 XRD 图谱。当煅烧温度为 700  $^{\circ}\text{C}$ 时,  $2\theta=32.59^{\circ}$ 的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 衍射峰较弱,表明此条件下未能获得结晶良好的 BGO,这可能与 Bi 的菱形双结构有关<sup>[44]</sup>,煅烧温度分别升高至 800  $^{\circ}\text{C}$ 和 900  $^{\circ}\text{C}$ 后,未观察到杂质峰,并且  $\text{BGO}:1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP 的 XRD 衍射峰强度逐渐增大,表明 PLNP 的结晶度随着煅烧温度的升高而增大。

表 2 余辉衰减曲线拟合参数

Table 2 Fitting parameters of photoluminescence decay curve

| $x$ | $\tau_1/\text{s}$ | $A_1$   | $\tau_2/\text{s}$ | $A_2$   | $\tau_3/\text{s}$ | $A_3$  | $\tau_{av}/\text{s}$ |
|-----|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|--------|----------------------|
| 0   | 4.36              | 609.24  | 14.73             | 490.41  | 50.88             | 141.67 | 13.77                |
| 1%  | 3.04              | 1286.02 | 11.35             | 3074.89 | 51.55             | 807.55 | 15.56                |

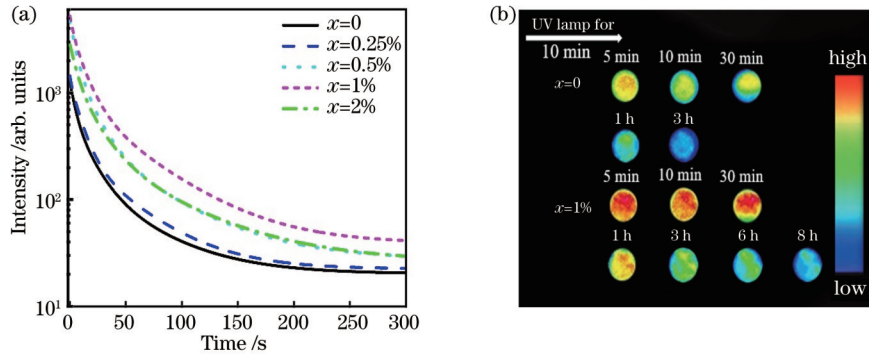


图 7 余辉衰减曲线和成像结果。(a)BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, xEu<sup>3+</sup> (x=0~2%) PLNP 的余辉衰减曲线; (b)BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>和 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 在紫外灯下照射 10 min 后的余辉成像图  
Fig. 7 Afterglow decay curves and imaging results. (a) Persistent luminescence curves of BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, xEu<sup>3+</sup> (x=0~2%) PLNP; (b) persistent luminescence images after UV irradiation for 10 min of BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup> and BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP

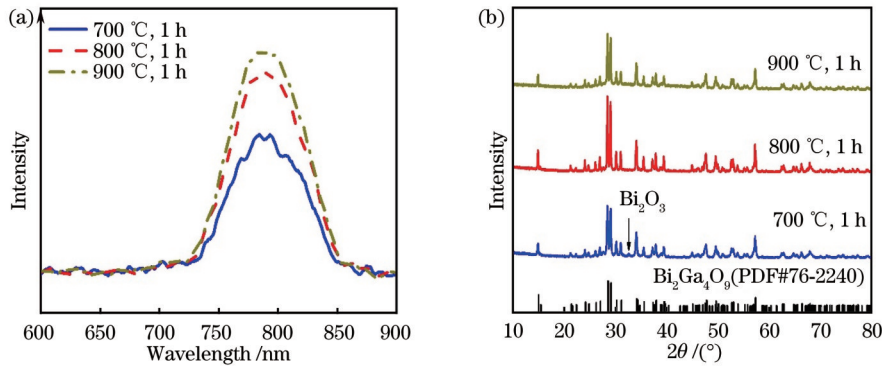


图 8 不同煅烧温度下 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 的光谱。(a)发射光谱; (b)XRD 图谱  
Fig. 8 Spectra of BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP at different calcination temperatures. (a) Emission spectra; (b) XRD patterns

在 254 nm 紫外灯下激发 5 min 后, 记录不同煅烧温度下 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 的余辉衰减曲线并进行三指数函数拟合(图 9)。当煅烧温度增加时, BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 的余辉强度明显增强, 这是因为煅烧温度升高, 导致基质中的本征缺陷浓度增大, 从而影响陷阱能级的深度, 提高材料的余辉发光强度以及延长余辉发光时间<sup>[45]</sup>。

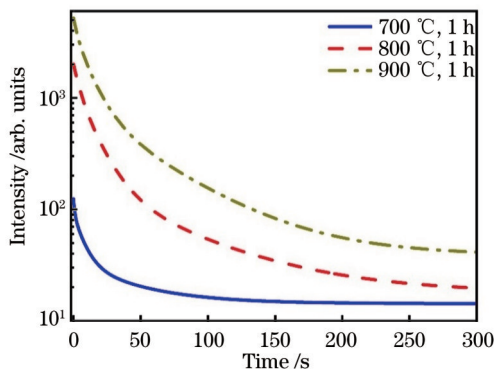


图 9 不同煅烧温度下 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 的余辉衰减曲线  
Fig. 9 Persistent luminescence curves of BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP at different calcination temperatures

## 4 结 论

采用共沉淀法制备了 Fe<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 共掺杂的 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, xEu<sup>3+</sup> (x=0~2%) PLNP。详细研究了 Eu<sup>3+</sup> 的掺杂量及煅烧温度对 BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup> PLNP 余辉发光性能的影响。通过对激发、发射光谱与 Fe<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 之间的能量传递机理图的分析, 证明了存在 Eu<sup>3+</sup> 到 Fe<sup>3+</sup> 的能量传递, 使 PLNP 在 NIR 区域 (798 nm) 的余辉强度和余辉发光时间都有所提升。BGO:1.5%Fe<sup>3+</sup>, 1%Eu<sup>3+</sup> PLNP 获得了最优发光, 发射波长为 798 nm, 平均电子陷阱能级深度为 0.676 eV, 荧光寿命(τ<sub>m</sub>)从 13.77 s 增大至 15.56 s, 余辉时间从 3 h 延长至 8 h。报道了 NIR 长余辉发光材料, 结合两种发光的优势, 长余辉有助于消除自发光和散射光的影响, 提高检测和成像灵敏度。NIR 发光具有更高的穿透深度, 有利于发光成像, 因此该材料将在生物传感、深组织成像及成像引导的治疗领域具有巨大的应用潜力。

## 参 考 文 献

[1] 杨倩婷, 热萨莱提·伊敏, 孙艳美, 等. 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[J]. 中国激光, 2023, 50(6): 0603003.



- Yang Q T, Risalat E, Sun Y M, et al. Enhancement of near-infrared persistent luminescence of  $\text{BaGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  by  $\text{Sm}^{3+}$  ion doping[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(6): 0603003.
- [2] Wu S Q, Qiao Z H, Li Y, et al. Persistent luminescence nanoplatform with fenton-like catalytic activity for tumor multimodal imaging and photo-enhanced combination therapy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(23): 25572-25580.
- [3] Zhang K Y, Yu Q, Wei H J, et al. Long-lived emissive probes for time-resolved photoluminescence bioimaging and biosensing[J]. Chemical Reviews, 2018, 118(4): 1770-1839.
- [4] 热娜古丽·阿不都热合曼, 杨通胜, 刘卫国, 等.  $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-0.01-y}\text{Ge}_y\text{O}_{3x+4}:0.01\text{Cr}, y\text{Bi}$  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  $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-0.01-y}\text{Ge}_y\text{O}_{3x+4}:0.01\text{Cr}, y\text{Bi}$  persistent luminescence nanoparticles[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(21): 2116001.
- [5] 杨芳, 傅仁利, 汤晔, 等.  $\gamma$ 射线辐照处理  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  荧光粉的长余辉性能[J]. 光学学报, 2017, 37(1): 0116001.
- Yang F, Fu R L, Tang Y, et al. Long afterglow characteristics of  $\gamma$ -ray irradiated  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphor[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(1): 0116001.
- [6] Chen L J, Zhao X, Yan X P. Cell-penetrating peptide-functionalized persistent luminescence nanoparticles for tracking J774A. 1 macrophages homing to inflamed tissues[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(22): 19894-19901.
- [7] Shi J P, Sun X, Zheng S H, et al. A new near-infrared persistent luminescence nanoparticle as a multifunctional nanoplatform for multimodal imaging and cancer therapy[J]. Biomaterials, 2018, 152: 15-23.
- [8] 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.
- 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.
- [9] 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简述[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.
- [10] Bessiere 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.
- [11] Zhao Y, Du J R, Wu X W, et al. Enhanced near-infrared persistent luminescence in  $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  through codoping[J]. Journal of Luminescence, 2020, 220: 117035.
- [12] 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.
- [13] Kniec K, Tikhomirov M, Pozniak B, et al.  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  as a new luminescent nanothermometer operating in 1st biological optical window[J]. Nanomaterials, 2020, 10(2): 189.
- [14] Zhou Z H, Yi X D, Xiong P X, et al.  $\text{Cr}^{3+}$ -Free near-infrared persistent luminescence material  $\text{LiGaO}_2:\text{Fe}^{3+}$ : optical properties, afterglow mechanism and potential bioimaging[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(40): 14100-14108.
- [15] Zhou Z H, Zhang S A, Le Y K, et al. Defect enrichment in near inverse spinel configuration to enhance the persistent luminescence of  $\text{Fe}^{3+}$ [J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(1): 2101669.
- [16] Belik A A, Wuernisha T, Kamiyama T, et al. High-pressure synthesis, crystal structures, and properties of perovskite-like  $\text{BiAlO}_3$  and pyroxene-like  $\text{BiGaO}_3$ [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(1): 133-139.
- [17] Li J L, Guo J Q, Li H, et al. Simultaneous realization of persistent luminescence and CT dual-mode imaging by X-ray recharged  $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Cr}$  nanoprobos in depth-independent tumors[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126008.
- [18] 战盈菲, 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.
- [19] 叶森, 刘运, 刘文龙, 等.  $\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  共掺  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  荧光粉的发光性能、能量传递和 J-O 理论分析[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(3): 101-107, 137.
- Ye S, Liu Y, Liu W L, et al. Luminescence, energy transfer and J-O theoretical analysis of  $\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  co-doped  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  phosphor[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2021, 39(3): 101-107, 137.
- [20] Deng J J, Xu S D, Hu W K, et al. Tumor targeted, stealthy and degradable bismuth nanoparticles for enhanced X-ray radiation therapy of breast cancer[J]. Biomaterials, 2018, 154: 24-33.
- [21] Zheng S H, Shi J P, Wang X D, et al. Flexible thermosensitive films based on shallow-trap persistent luminescence for high-resolution texture imaging of fingerprints even through latex gloves[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(30): 9619-9626.
- [22] Liu J, Zhang X C, Zhong Q A, et al. Electrostatic self-assembly of a  $\text{AgI}/\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$  p-n junction photocatalyst for boosting superoxide radical generation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(7): 4083-4090.
- [23] 梁敬魁. 用 X-射线粉末衍射法测定晶体结构[J]. 物理, 1985, 14(2): 115-120.
- Liang J K. The crystal structure was determined by X-ray powder diffraction[J]. Physics, 1985, 14(2): 115-120.
- [24] 孙雪峰, 热娜古丽·阿不都热合曼, 杨通胜, 等.  $\text{Cr}$  在共掺杂  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  小尺寸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, 2022, 43(4): 9-21.
- Sun X F, Abdurahman R, Yang T S, et al. Synthesis and luminescence properties of  $\text{Cr}$ , in co-doped small size  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  near-infrared persistent luminescence nanoparticles[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2022, 43(4): 9-21.
- [25] Feng J H, Wu T T, Cheng Q, et al. A microfluidic cathodic photoelectrochemical biosensor chip for the targeted detection of cytokeratin 19 fragments 21-1[J]. Lab on a Chip, 2021, 21(2): 378-384.
- [26] 李兴鳌, 李朋, 李永涛, 等. 单相  $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  纳米颗粒的结构及其铁磁特性[J]. 功能材料, 2012, 43(3): 387-389.
- Li X A, Li P, Li Y T, et al. The structure and ferromagnetic properties of the single phase  $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  nanoparticles[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(3): 387-389.
- [27] Si D J, Geng B Y, Wang S Z. One-step synthesis and morphology evolution of luminescent  $\text{Eu}^{2+}$  doped strontium aluminate nanostructures[J]. CrystEngComm, 2010, 12(10): 2722-2727.
- [28] McShera C, Colleran P J, Glynn T J, et al. Luminescence study of  $\text{LiGa}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ [J]. Journal of Luminescence, 1983, 28(1): 41-52.
- [29] William B W, Masako M, David G, et al. Absorption and luminescence of  $\text{Fe}^{3+}$  in single-crystal orthoclase[J]. American Mineralogist, 1986, 71(12): 1415-1419.



- [30] 吴静, 张吉林, 周文理, 等.  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  共掺杂  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  体系的白色发光和能量传递机理[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(2): 306-312.  
Wu J, Zhang J L, Zhou W L, et al. White-light emitting and energy transfer mechanism in the  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  codoped  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  phosphor[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(2): 306-312.
- [31] Xue J P, Noh H M, Choi B C, et al. Dual-functional of non-contact thermometry and field emission displays via efficient  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  energy transfer in emitting-color tunable  $\text{GdNbO}_4$  phosphors[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122861.
- [32] Zhuang Y X, Tanabe S. Conversion of valence state and coordination state of Fe in transparent glass-ceramics containing  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  nanocrystals[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(9): 2864-2869.
- [33] Binnemans K. Interpretation of europium (III) spectra[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2015, 295: 1-45.
- [34] Xia Y F, Bao G M, Peng X X, et al. A highly water-stable dual-emission fluorescent probe based on  $\text{Eu}^{3+}$ -loaded MOF for the simultaneous detection and quantification of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  in swine wastewater[J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1221: 340115.
- [35] Silva A J S, Nascimento P A M, da Carvalho I S, et al. Mechanisms and dynamics of energy transfer sensitization in the  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in the  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  phosphors[J]. Optical Materials, 2022, 128: 112420.
- [36] Kim Y H, Arunkumar P, Kim B Y, et al. A zero-thermal-quenching phosphor[J]. Nature Materials, 2017, 16(5): 543-550.
- [37] 王洪杰, 韩蒙, 朱重阳, 等.  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  共掺杂  $\text{YTaO}_4$  的长余辉发光性质[J]. 发光学报, 2021, 42(1): 1-9.  
Wang H J, Han M, Zhu C Y, et al. Long-lasting phosphorescence in  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  codoped  $\text{YTaO}_4$ [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2021, 42(1): 1-9.
- [38] Maldiney T, Lecointre A, Viana B, et al. Trap depth optimization to improve optical properties of diopside-based nanophosphors for medical imaging[J]. Proceedings of SPIE, 2012, 8263: 826318.
- [39] Zou R, Huang J J, Shi J P, et al. Silica shell-assisted synthetic route for mono-disperse persistent nanophosphors with enhanced *in vivo* recharged near-infrared persistent luminescence[J]. Nano Research, 2017, 10(6): 2070-2082.
- [40] 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.
- [41] Que M D, Que W X, Zhou T, et al. Enhanced photoluminescence property of sulfate ions modified  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  phosphor by co-precipitation method[J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35(3): 217-222.
- [42] Kang R, Dou X J, Lian H W, et al.  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Fe}^{3+}@3$ -aminopropyl triethoxysilane: ambient aqueous stable near-infrared persistent luminescent nanocomposites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(1): 258-265.
- [43] 刘微, 崔瑞瑞, 邓朝勇. 新型近红外超长余辉材料  $\text{Zn}_3\text{Ga}_4\text{Ge}_x\text{O}_{9+2x}:\text{1}\%\text{Cr}^{3+}$  的制备与发光性能研究[J]. 光电子·激光, 2016, 27(2): 150-155.  
Liu W, Cui R R, Deng C Y. Synthesis and luminescence properties of a novel near-infrared super-long afterglow material of  $\text{Zn}_3\text{Ga}_4\text{Ge}_x\text{O}_{9+2x}:\text{1}\%\text{Cr}^{3+}$  [J]. Journal of Optoelectronics·Laser, 2016, 27(2): 150-155.
- [44] Tuerdi A, Abdukayum A. Dual-functional persistent luminescent nanoparticles with enhanced persistent luminescence and photocatalytic activity[J]. RSC Advances, 2019, 9(31): 17653-17657.
- [45] 阳区, 刘应亮, 余彩霞, 等.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  长余辉材料发光性能与温度依赖研究[J]. 无机化学学报, 2011, 27(9): 1715-1720.  
Yang Q, Liu Y L, Yu C X, et al. Temperature dependence of luminescence property of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  phosphors[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 27(9): 1715-1720.

## Preparation and Optical Properties of $\text{Bi}_2\text{Ga}_{3.985}\text{O}_9 : 1.5\% \text{Fe}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ Persistent Luminescent Nanoparticles

Aiwaili Ruxiangul<sup>1</sup>, Sun Yanmei<sup>1</sup>, Nuermaiti Kuerbanjiang<sup>1</sup>, Zhao Tianqi<sup>1</sup>,  
Abdurahman Renagul<sup>1\*</sup>, Yin Xuebo<sup>2\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Xinjiang Native Medicinal and Edible Plant Resources Chemistry, College of Chemistry and Environmental Science, Kashi University, Kashi 844000, Xinjiang, China;

<sup>2</sup>Institute for Frontier Medical Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China

### Abstract

**Objective** Near-infrared (NIR) persistent luminescence nanoparticles (PLNPs) with strong tissue penetration can avoid light scattering and fluorescence interference of tissues caused by *in situ* excitation, and they can be employed in the research on biological imaging and tumor diagnosis and treatment. Currently, the majority of reported PLNPs are based on  $\text{Cr}^{3+}$  as luminescent centers. The toxicity of heavy metal  $\text{Cr}^{3+}$ -doped materials poses a potential safety hazard to long-term *in vivo* imaging tracking and therapy. However,  $\text{Fe}^{3+}$  as a basic element of the human body is a good candidate for NIR luminescence center with broadband emission. The longer and stronger emission wavelength of NIR, coupled with its superior penetration ability, further enhances the tissue penetration depth for biological applications. Thus, it is imperative to develop a friendly NIR-PLNP with enhanced luminescence performance for  $\text{Fe}^{3+}$ -doped materials. We aim to develop

$\text{Bi}_2\text{Ga}_{3.985}\text{O}_9: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$ ) NIR-emission PLNP materials with stronger luminescence intensity and longer emission wavelength by co-doping  $\text{Eu}^{3+}$  ions based on  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}$  PLNP material. The prepared PLNP has excellent NIR luminescence and plays an important role in the *in-vivo* imaging without background noise and deep tissues.

**Methods**  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  ( $x=0-2\%$ ) PLNP materials are prepared by the co-precipitation method. Meanwhile, we investigate the effects of the  $\text{Eu}^{3+}$  concentration and the calcination temperature on the luminescent properties and crystal structure of  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}$  PLNP material. The surface shape, element distribution mappings, valence distribution, energy transfer between  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ , and luminescence lifetime of the  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP material are observed and analyzed.

**Results and Discussions** Firstly, the PLNP material characterization and X-ray diffraction peaks of the  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  ( $x=0-2\%$ ) PLNP materials are consistent with the  $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$  planes crystal (PDF#76-2240). The TEM picture shows that the average grain diameter of  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP material is about 100 nm (Fig. 1). The EDS spectra and the element distribution mappings of  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP material indicate the presence of Bi, Ga, O, Fe, and Eu elements (Fig. 2). The XPS spectra of  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP material reveal the presence of Bi, Ga, O, Fe, and Eu elements in a trivalent state (Fig. 3). Additionally, the  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP material exhibits strong NIR emission at 798 nm with the highest luminescence intensity. The intensity of  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}$  PLNP material is enhanced by co-doping the  $\text{Eu}^{3+}$  ions to obtain  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$ . The excitation spectra show that the four peaks are at 307 nm, 422 nm, 464 nm, and 636 nm, and then  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  with the strongest is obtained [Figs. 4(a)–(b)].  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  improves the luminescence intensity and duration due to the energy transfer from  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$  [Fig. 5(a)]. The two-dimensional thermoluminescence curves of  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP picture show that the average electron trap energy level depth is 0.676 eV [Fig. 5(b)]. The CIE color coordinates picture shows that the co-doping of  $\text{Eu}^{3+}$  increases the red luminescence intensity of the material (Fig. 6). The intensity of  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}$  PLNP material is improved, and the average luminescence lifetime ( $\tau_{av}$ ) increases from 13.77 s to 15.56 s by co-doped  $\text{Eu}^{3+}$  ions (Table 2). The luminescence time of PLNPs is extended from 3 h to more than 8 h [Fig. 7(b)]. Finally, under the calcination temperature of 900 °C and calcination time of 1 h, the  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  PLNP material has good crystallinity and NIR luminescence intensity (Fig. 8).

**Conclusions**  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  ( $x=0-2\%$ ) PLNPs are prepared by the co-precipitation method. The effects of calcination temperature and co-doping amount of  $\text{Eu}^{3+}$  ions on the luminescence properties of  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}$  PLNP are investigated. The excitation and emission spectra analysis demonstrates the existence of energy transfer from  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$ , which enhances the luminescence intensity and time of PLNPs in the NIR emission (798 nm). The optimal form is obtained to the  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  with 798 nm emission, and the average electron trap energy level depth is 0.676 eV. The average luminescence lifetime ( $\tau_{av}$ ) of  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{BGO}: 1.5\%\text{Fe}^{3+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$  increases from 13.77 s to 15.56 s, and the luminescence time extends from 3 h to more than 8 h. Thus, NIR luminescence has a high penetration depth by doped  $\text{Fe}^{3+}$ , which is conducive to luminescent imaging. The NIR luminescence with 798 nm emission can eliminate the influence of spontaneous and scattered light, and improve the sensitivity and signal-to-noise ratio of detection and imaging. Therefore, the proposed material will have great potential applications in bio-sensing, deep tissue imaging, and image-guided therapy.

**Key words** materials; near-infrared emission; persistent luminescence nanoparticles; co-doping; bismuth gallium