

In³⁺, Si⁴⁺ 共掺杂 ZnBi_{0.02}Ga_{1.98}O₄ : Cr³⁺ 的发光与长余辉性能研究

焦 点, 肖思国*

湘潭大学物理与光电工程学院, 湖南 湘潭 411105

摘 要 长余辉材料在生物医学、信息存储等领域有着广阔的应用前景。人们已在不同体系的材料中成功制备蓝、绿、黄光长余辉材料,且一些材料的高效长余辉性能已能满足实际应用的要求。然而,红色长余辉材料在发光亮度和余辉时间方面都还不够理想。采用高温固相法,通过 In³⁺, Si⁴⁺ 共掺杂的方式,制备了深红色发光的 Zn(Bi)Ga₂O₄ : Cr³⁺ 材料,并系统地研究了所制备材料的发光光谱、长余辉及热释光性能。XRD 分析发现, In³⁺, Si⁴⁺ 参与固相反应并占据了 Zn(Bi)Ga₂O₄ 适当的晶格位置, In³⁺, Si⁴⁺ 的掺入也不会改变基质的基本相结构。通过监测 λ = 695 nm 的光发射测量了 Zn(Bi)Ga₂O₄ : 1% Cr³⁺; Zn(Bi)Ga₂O₄ : 1% Cr³⁺, 9% In³⁺ 和 Zn(Bi)Ga₂O₄ : 1% Cr³⁺, 9% In³⁺, 7% Si⁴⁺ 的激发光谱, In³⁺, Si⁴⁺ 的引入改变了 Cr³⁺ 的局域环境,从而使得 O²⁻ 的 2p 轨道到 Ga³⁺ 的 4s4p 轨道的电荷迁移带产生红移,并使得 Cr³⁺ 的 4A²-4T¹ 和 4A²-4T² 跃迁强度明显增强。研究 440 nm 氙灯光激发下发射光谱发现, In³⁺ 的引入改变了部分八面体中 Cr³⁺ 的配位环境,造成不同格位的发射峰位置不同,从而使发光光谱表现出非均匀加宽。In³⁺ 掺杂对 Cr³⁺ 的配位环境的改变也同时提高了样品的发射光强度。而 In³⁺, Si⁴⁺ 共掺杂则使得样品的发射光谱的非均匀加宽效应进一步加强,同时进一步增强了其发光强度。实验表明, 9% In³⁺, 7% Si⁴⁺ 共掺杂的 Zn(Bi)Ga₂O₄ : Cr³⁺ 样品表现出最好的光致发光特性。余辉衰减曲线测试发现, In³⁺ 的引入可以大大提高样品的余辉亮度,并延长余辉时间。而 Si⁴⁺ 的引入则进一步的改善了样品的余辉亮度,延长了余辉时间。热释光测试表明, In³⁺ 的引入能提高样品中陷阱能级的深度,而合适浓度的 In³⁺, Si⁴⁺ 共掺杂不仅提高了陷阱的深度,也增加了样品中陷阱的浓度。研究发现, 9% In³⁺, 3% Si⁴⁺ 共掺杂的 Zn(Bi)Ga₂O₄ : Cr³⁺ 样品具有最好的长余辉性能。相关研究为进一步优化镓酸盐长余辉性材料提供了有意义的参考。

关键词 ZnBi_{0.02}Ga_{1.98}O₄ : Cr³⁺; In³⁺, Si⁴⁺ 共掺杂; 荧光; 长余辉

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)12-3716-06

引 言

长余辉材料在光照时能够吸收并存储一部分光子能量,在光照停止后又能把储存的能量以光的形式逐渐释放出来^[1]。因这种蓄光特性,长余辉材料在建筑涂料、生物医学^[2]、信息存储^[3]等领域有着广阔的应用前景,吸引了人们广泛的注意。长余辉材料按其发光颜色不同可分为不同的品种。有研究在不同体系的材料中成功制备蓝、绿、黄光长余辉材料,且一些材料的高效长余辉性能已能满足一些实际应用的要求,如 CaAl₂O₄ : Eu²⁺, Nd³⁺^[4]; SrAl₃O₅(OH) : Eu²⁺, Dy³⁺ 蓝色长余辉材料、Ca₂ZnSi₂O₇ : Eu²⁺, Dy³⁺^[5]; Sr₃SiO₅ : Eu²⁺, Dy³⁺^[6] 黄色长余辉材料、SrAl₂O₄ : Eu²⁺,

Dy³⁺^[7]; Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂ : Eu²⁺^[8] 绿色长余辉材料等。然而,红色长余辉材料因其发光亮度和余辉时间还不够理想,在应用上无法与蓝、绿光长余辉材料相媲美。

ZnGa₂O₄ 是 ZnO 和 Ga₂O₃ 的复合氧化物,是一种典型的尖晶石结构(AB₂O₄ 型)的半导体材料,其中 Zn 占据 Zn-Ga₂O₄ 晶胞中的 A 格位, Ga 占据 B 格位^[9]。在紫外光辐照下 ZnGa₂O₄ 基质本身发射蓝紫光,通过不同的过渡金属或稀土离子掺杂,能得到不同颜色的发射光。其中 Cr³⁺ 掺杂可发射色纯度较高的深红光,且表现出良好的长余辉发光性能。而通过 Cr³⁺, Bi³⁺ 的共掺杂,取代基质中的 Ga³⁺ 而占据 B 格位得到的样品中观察到 Cr³⁺ 吸收强度、光致发光强度以及余辉亮度的增加^[10]。

本研究在 Zn_{0.99}Bi_{0.02}Ga_{1.97}O₄ : 1%Cr³⁺ (以下简称 ZB-

收稿日期: 2019-11-02, 修订日期: 2020-03-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(11674272)资助

作者简介: 焦 点, 1993 年生, 湘潭大学物理与光电工程学院硕士研究生 e-mail: jiaodian423@163.com

* 通讯联系人 e-mail: xiaosiguo@xtu.edu.cn

GO:Cr³⁺)的基础上,进一步引入In³⁺,Si⁴⁺,采用高温固相法合成了多种离子共掺杂的ZBGO:Cr³⁺的长余辉发光材料。并分析了样品的发光光谱与长余辉特性。研究结果为进一步提高ZnGa₂O₄:Cr³⁺红色长余辉材料的性能提供了参考。

1 实验部分

样品的制备采用高温固相反应法。按照Zn_{0.99}Bi_{0.02}Ga_{1.97-x-y}O₄:1%Cr³⁺,x%In³⁺(x=0,3 mol%,6 mol%,9 mol%,12 mol%),y%Si⁴⁺(y=0,1 mol%,3 mol%,5 mol%,7 mol%,9 mol%,11 mol%)的化学组成式(ZBGO:Cr³⁺,In³⁺,Si⁴⁺),将ZnO(99.9%),Ga₂O₃(99.9%),Cr₂O₃(99.9%),In₂O₃(99.99%),SiO₂(99.99%),Bi₂O₃(99.99%)在玛瑙研钵中混合并充分研磨。将研磨好的混合物装入刚玉坩埚放置到高温炉中,在1300℃的空气气氛中焙烧5小时后自然冷却,即得淡粉红色样品。

利用PIGAKV Ultima IV X射线衍射仪对样品进行晶体结构测试。测试中使用铜靶K α 射线进行X射线衍射(XRD实验),测试的2 θ 范围为20°~90°。激发和发射光谱利用卓立汉光的组合光谱测试系统来完成。单色激发光由一个150 W 氙灯和一个激发单色仪(Zolix Instrument,Omni λ 300)的组合来提供。发射光信号从发射色仪(Zolix Instrument,Omni λ 320i)上所配备光电倍增管(PMTH-S1 CR131)上获取。通过光电二极管与UT2062CE示波器的结合来测量样品的余辉衰减曲线。磷光体的热释光曲线测试则利用Riso-TL/

OSL DA-15 系统来完成,测试温度范围为30~300℃,升温速率为5℃·s⁻¹。

2 结果与讨论

样品的XRD图谱如图1所示。与JCPDS标准卡片(JCPDS card No.38-1240)比对发现,样品的衍射峰与标准卡片上的峰位完全一致,没有观测到明显的杂质相所产生的衍射峰。这表明,In³⁺,Si⁴⁺完全参与固相反应并占据了适当的位置,In³⁺,Si⁴⁺的掺入也不会改变ZnGa₂O₄基质的基本相结构。

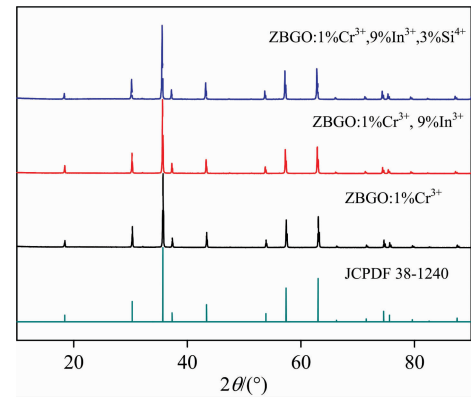


图1 掺杂不同浓度In³⁺,Si⁴⁺的ZBGO:Cr³⁺样品的XRD图
Fig.1 XRD patterns for ZBGO:Cr³⁺ doped with In³⁺,Si⁴⁺ of different

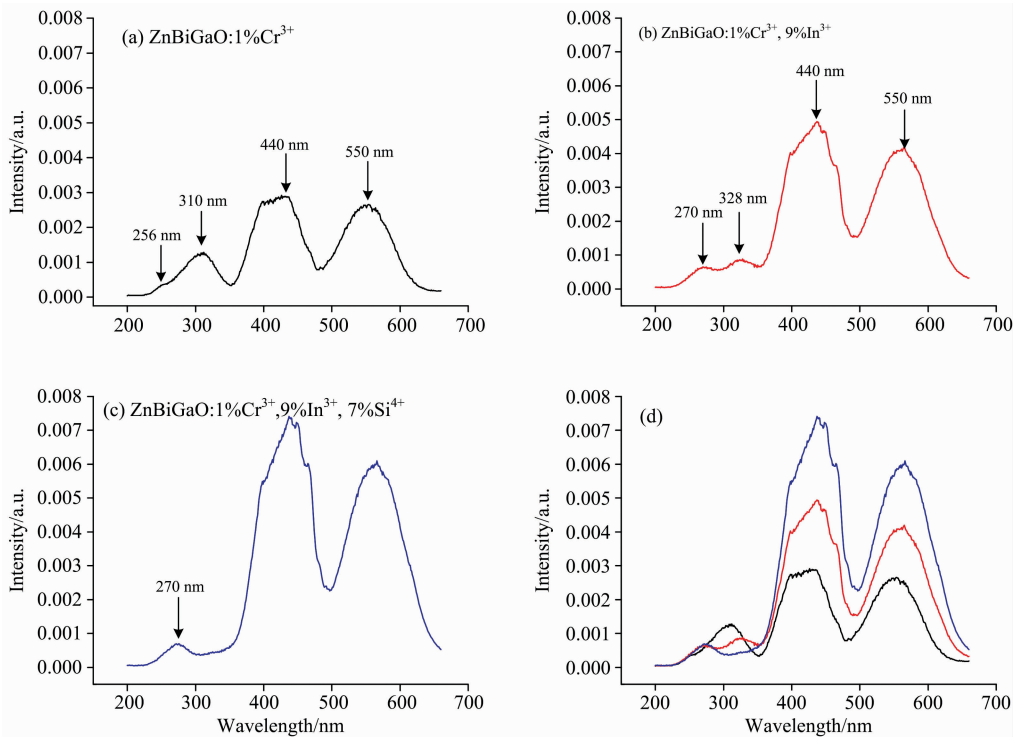


图2 ZBGO:Cr³⁺(a);ZBGO:Cr³⁺,In³⁺(b)以及ZBGO:Cr³⁺,In³⁺,Si⁴⁺(c)样品的
激发光谱(监控波长695 nm)及上述三样品相对强度对比(d)

Fig.2 Excitation spectra for ZBGO:Cr³⁺(a);ZBGO:Cr³⁺,In³⁺(b) and ZBGO:Cr³⁺,In³⁺,Si⁴⁺(c) samples (monitored at 695 nm) and comparison on relative intensity of excitation spectra for above three samples (d)

通过监测 $\lambda=695\text{ nm}$ 的光发射测量了样品的激发光谱, 测试结果如图 2 所示。可以明显的看到样品在 $200\sim 650\text{ nm}$ 的范围内显示出三个宽的激发带。在图 2(a) ZBGO: Cr^{3+} 激发光谱中, 以 256 和 310 nm 为中心的激发峰皆对应着电子从 O^{2-} 的 $2p$ 轨道到 Ga^{3+} 的 $4s4p$ 轨道的跃迁, 为电荷迁移带 (CTB)。另外两个以 440 和 550 nm 为中心的激发峰, 分别为 Cr^{3+} 的激发跃迁的 $4A^2-4T^1$ 和 $4A^2-4T^2$ 跃迁^[2]。从图 2(b) 所示的 ZBGO: Cr^{3+} , In^{3+} 激发光谱中不难发现, 原本位于 256 和 310 nm 的两个激发峰, 分别红移至 270 和 328 nm 。图 2(c) 所示的 ZBGO: Cr^{3+} , In^{3+} , Si^{4+} 激发光谱与图 2(b) 相比, Si^{4+} 的引入则使得位于 328 nm 激发峰被削弱。电荷迁移带的这些变化可能是由于 In^{3+} , Si^{4+} 的引入对基质环境改变而造成的。 In^{3+} , Si^{4+} 的所引起的基质环境的变化同时也对 Cr^{3+} 的跃迁的 $4A^2-4T^1$ 和 $4A^2-4T^2$ 跃迁强度产生明显的影响。图 2(d) 为 (a), (b), (c) 三样品在相同测试条件下所测得的激发激发光谱对比图, 与 ZBGO: Cr^{3+} 相比, In^{3+} 的引入使得对应 $4A^2-4T^1$ 跃迁的 440 nm 激发带的积分强度增加了 1.8 倍, 对应 $4A^2-4T^2$ 跃迁的 550 nm 激发带的积分强度增加了 1.7 倍; In^{3+} , Si^{4+} 共掺杂使得 440 nm 激发带的积分强度增加了 2.7 倍, 550 nm 的激发带的积分强度增加了 2.5 倍。

样品 ZBGO: $1\%\text{Cr}^{3+}$ 和 ZBGO: $1\%\text{Cr}^{3+}$, $9\%\text{In}^{3+}$ 在 440 nm 氙灯激发下的发射光谱示如图 3 所示。ZBGO: $1\%\text{Cr}^{3+}$ 样品的发射谱在 $650\sim 740\text{ nm}$ 呈锯齿状, 发射峰峰位分别为 $670, 680, 688, 695, 708$ 和 714 nm 。R 线在 688 nm 处, 由 ZnGa_2O_4 尖晶石理想八面体结构中配位的 Cr^{3+} 的 ${}^2E-{}^4A_2$ 跃迁产生。 695 nm 处为 N_2 线, 由反位缺陷占据 Cr^{3+} 的第一近邻阳离子产生的 Cr^{3+} 的扭曲八面体配位环境引起^[11]。另外一些声子边带 (PSB) 位置也基本上与 Aurélie Bessière^[2] 的报到的情况一致, 其中的 670 和 680 nm 属于反斯托克斯位移, 708 和 714 nm 属于斯托克斯位移。从图 3 中可以看出, In^{3+} 的引入使得发射峰的劈裂不再清晰。这说明 In^{3+} 的引入改变了部分八面体中 Cr^{3+} 的配位环境, 导致不同格位的发射峰波长不同, 从而使发光光谱表现出非

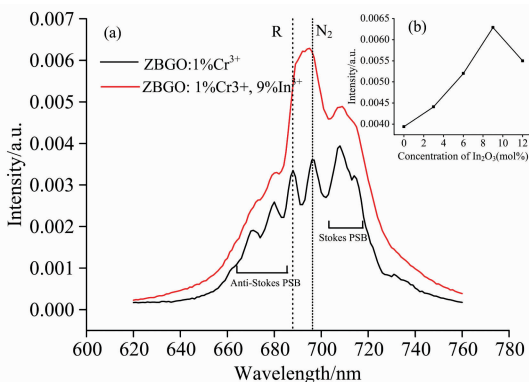


图 3 ZBGO: Cr^{3+} 和 ZBGO: Cr^{3+} , In^{3+} 样品的发射光谱, 插图为发光强度随 In^{3+} 浓度变化的曲线

Fig. 3 Emission spectra for ZBGO: Cr^{3+} and ZBGO: Cr^{3+} , In^{3+} samples. The inset shows the In^{3+} concentration dependent emission intensity

均匀加宽。 In^{3+} 掺杂对 Cr^{3+} 的配位环境的改变也同时提高了样品的发射光强度。图 3 中的插图为不同 In^{3+} 掺杂浓度的样品在 440 nm 氙灯激发光激发下发光强度的变化图。随着 In^{3+} 掺杂量的增加, 样品的荧光强度先增加再减少, 在 9% In^{3+} 浓度掺杂时荧光达到最强, 相对于未掺杂 In^{3+} , 发射光的积分强度提高 1.6 倍。

图 4 为 ZBGO: $1\%\text{Cr}^{3+}$, $9\%\text{In}^{3+}$ 和 ZBGO: $1\%\text{Cr}^{3+}$, $9\%\text{In}^{3+}$, $7\%\text{Si}^{4+}$ 样品在 440 nm 氙灯激发下的发射光谱。从图中可以看出, 与 ZBGO: $1\%\text{Cr}^{3+}$, $9\%\text{In}^{3+}$ 相比, In^{3+} , Si^{4+} 共掺杂使得发射光谱的非均匀加宽效应进一步加强。 In^{3+} , Si^{4+} 共掺杂同时也增强了样品的发光强度。图 4 中的插图为 Si^{4+} 掺杂浓度与发光强度关系图, 随着 Si^{4+} 掺杂量的增加, 样品的荧光强度先增加再减少, 在 7% Si^{4+} 浓度掺杂时荧光达到最强。与 ZBGO: $1\%\text{Cr}^{3+}$, $9\%\text{In}^{3+}$ 相比, $9\%\text{In}^{3+}$, $7\%\text{Si}^{4+}$ 共掺杂使发射光积分强度提高 1.5 倍, 与 ZBGO: $1\%\text{Cr}^{3+}$ 相比发射光积分强度提高 2.5 倍。

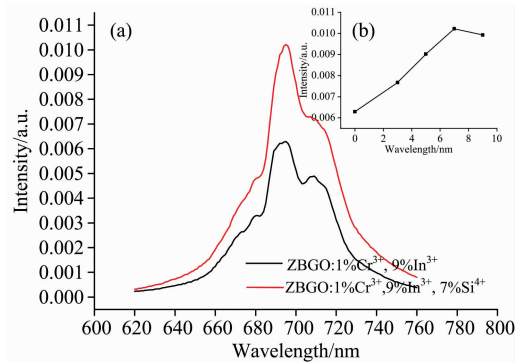


图 4 ZBGO: Cr^{3+} , In^{3+} 与 ZBGO: Cr^{3+} , In^{3+} , Si^{4+} 样品的发射光谱; 插图为发光强度随 Si^{4+} 浓度变化的关系曲线

Fig. 4 Emission spectra for ZBGO: Cr^{3+} , In^{3+} and ZBGO: Cr^{3+} , In^{3+} , Si^{4+} samples. The inset shows the Si^{4+} concentration dependent emission intensity

图 5(a) 为 10 mW 的 365 nm 紫外光源激发 5 分钟后, 不同掺杂方式样品的余辉衰减曲线。图 5(b) 中 (插图) 给出了 ZBGO: $1\%\text{Cr}^{3+}$, $9\%\text{In}^{3+}$ 样品中进一步引入不同浓度 Si^{4+} 的余辉衰减谱线。所有的磷光体的余辉都呈现先快速衰减, 然后缓慢衰减的趋势, 整个衰减过程可以用二阶指数函数拟合^[12]

$$I = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

式(1)中 I_1 和 I_2 为初始亮度常数, τ_1 和 τ_2 分别代表快衰减与慢衰减常数。在整个余辉衰减过程中, 慢衰减常数 τ_2 对余辉时间起主要的作用。显然, 不同掺杂方式的磷光体具有不同的衰减时间, 表 1 给出了不同掺杂方式的磷光体的衰减常数 τ_1 和 τ_2 。比较 80 s 时样品 ZBGO: Cr^{3+} , In^{3+} , Si^{4+} ; ZBGO: Cr^{3+} , In^{3+} 与 ZBGO: Cr^{3+} 的发光强度比为 $3:2:1$ 。从这些数据可以看出, 没有掺杂 In^{3+} , Si^{4+} 的样品余辉性能最差。 In^{3+} 的引入可以大大提高样品的余辉亮度, 并延长余

辉时间。而 Si^{4+} 的引入则进一步的改善了样品的余辉性能。可以看出, $\text{ZBG0:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}$ 样品中进一步引入 3% 的 Si^{4+} 可实现最佳的余辉效果。

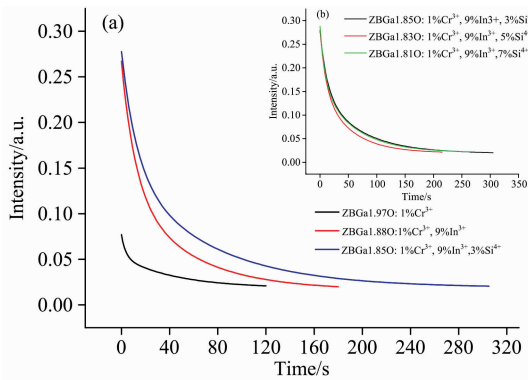


图 5 ZBG0:1\%Cr^{3+} ; $\text{ZBG0:Cr}^{3+}, \text{In}^{3+}$ 和 $\text{ZBG0:Cr}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Si}^{4+}$ 样品的余辉衰减曲线; 插图为 $\text{ZBG0:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}$ 中引入 Si^{4+} 浓度为 3%, 5% 和 7% 时余辉衰减曲线

Fig. 5 Luminescence Decay curves for ZBG0:1\%Cr^{3+} ; $\text{ZBG0:Cr}^{3+}, \text{In}^{3+}$ and $\text{ZBG0:Cr}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Si}^{4+}$ samples. The Inset is the Luminescence Decay curves for $\text{ZBG0:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}$ further doped with Si^{4+} ions of 3%, 5% and 7% concentration

表 1 ZBG0:1\%Cr^{3+} ; $\text{ZBG0:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}$ 及 $\text{ZBG0:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}, 3\%\text{Si}^{4+}$ 样品的衰减常数

Table 1 The decay time constants for ZBG0:1\%Cr^{3+} ; $\text{ZBG0:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}$ and $\text{ZBG0:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}, 3\%\text{Si}^{4+}$ samples

Sample	τ_1/s	τ_2/s
ZBG0:1\%Cr^{3+}	3	45
$\text{ZBG0:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}$	11	52
$\text{ZBG0:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}, 3\%\text{Si}^{4+}$	12	70

一般而言, 磷光体的余辉性能与材料的陷阱浓度及陷阱深度有着密切的关系。合适深度的陷阱能级是实现长余辉的前提。陷阱能级太浅, 捕获的电子将迅速从陷阱中逸出, 因此余辉会迅速衰减; 能级太深, 则捕获的电子难以逃逸, 因而磷光体在室温下不会显示余辉。另一方面, 陷阱浓度的高低则决定了磷光体的余辉亮度强弱。陷阱深度和陷阱浓度都可以通过依据磷光体的热释光特性进行分析。图 6 为 $\text{ZBGa}_{1.97}\text{O:1\%Cr}^{3+}$ 与 $\text{ZBGa}_{1.85}\text{O:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}$ 样品的热释光曲线。在 $30\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 的测试温度范围内, 两个样品均大致由两个热释光带构成。高斯拟合可以得出, $\text{ZBGa}_{1.97}\text{O:1\%Cr}^{3+}$ 样品的热释光峰值位于 97 和 $251\text{ }^\circ\text{C}$, 而 $\text{ZBGa}_{1.85}\text{O:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}$ 的热释光峰值位于 105 和 $182\text{ }^\circ\text{C}$ 。显然, 与 251 和 $182\text{ }^\circ\text{C}$ 的热释光所对应的陷阱太深, 室温下不能对长余辉产生贡献。因此, 余辉主要取决于 $\text{ZBGa}_{1.97}\text{O:1\%Cr}^{3+}$ 样品中与 $97\text{ }^\circ\text{C}$ 相对应或 $\text{ZBGa}_{1.85}\text{O:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}$ 样品中与 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 相对应的浅陷阱能级。这些陷

阱能级的深度 E_t 可以进一步采用式(2)估算^[13]

$$E_t = \frac{T_m}{500} \quad (2)$$

式(2)中, T_m 为热释光峰值所对应的绝对温度。

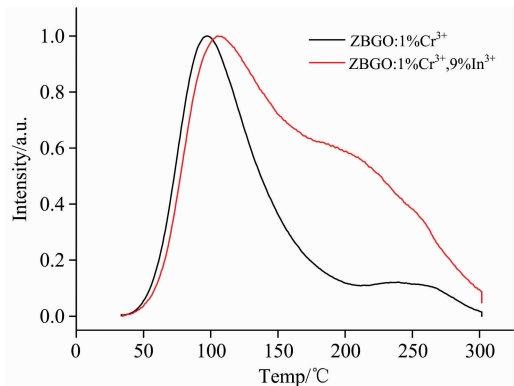


图 6 ZBG0:1\%Cr^{3+} 和 $\text{ZBG0:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}$ 样品的热释光曲线

Fig. 6 Thermoluminescence curves for ZBG0:1\%Cr^{3+} and $\text{ZBG0:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}$ samples

粗略估算 $\text{ZBGa}_{1.97}\text{O:1\%Cr}^{3+}$ 与 $\text{ZBGa}_{1.85}\text{O:1\%Cr}^{3+}, 9\%\text{In}^{3+}$ 的浅陷阱能级深度分别 0.74 和 0.756 eV 。可见, In^{3+} 的引入能适当增加样品的陷阱深度, 从而小幅提升了样品的余辉时间。

图 7 为不同 Si^{4+} 浓度掺杂样品的热释光曲线。一般而言, 样品的陷阱的浓度与热释光强度成正比。从图 7 中可以看出, 不同 Si^{4+} 浓度掺杂样品的峰位几乎不变, 说明 Si^{4+} 的引入并不会对样品陷阱的深浅产生明显影响。但随着 Si^{4+} 的引入热释光曲线峰值先增加、后减小, $3\%\text{Si}^{4+}$ 掺杂的样品峰值强度最高。因此, 样品在 $9\%\text{In}^{3+}, 3\%\text{Si}^{4+}$ 掺杂浓度时具有最好的长余辉性能。

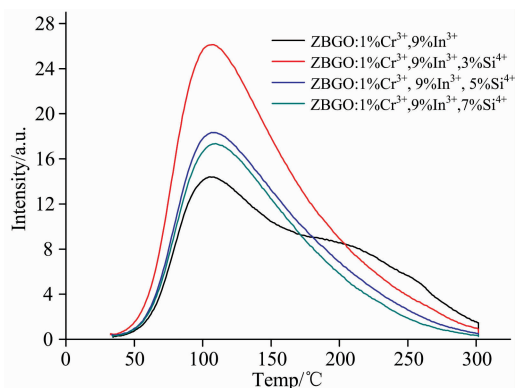


图 7 不同 Si^{4+} 掺杂浓度 $\text{ZBG0:Cr}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Si}^{4+}$ 样品的热释光曲线

Fig. 7 Thermoluminescence curves for $\text{ZBG0:Cr}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Si}^{4+}$ samples of different Si^{4+} concentration

3 结 论

采用高温固相法制备了 $\text{ZBG0:Cr}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Si}^{4+}$ 长余

辉发光材料, 并对样品的 XRD, 激发-发射光谱性能、长余辉性能、热释光特性进行了测试与分析。研究表明, In^{3+} , Si^{4+} 共掺杂不仅能显著提高 ZBGO 样品的光致发光强度, 改变发射荧光带的光谱结构, 还能有效增强样品的余辉时间和余辉亮度。实验表明, 9% In^{3+} , 7% Si^{4+} 共掺杂的样品表现出最好的光致发光特性, 而 9% In^{3+} , 3% Si^{4+} 共掺杂的样品具有最

好的长余辉性能。分析认为, 掺杂的 In^{3+} , Si^{4+} 对发光中心 Cr^{3+} 的配位环境的调整导致了样品的发光强度与光谱结构的变化。另一方面, 由于 In^{3+} 还能小幅度加深样品的陷阱能级的深度, Si^{4+} 则能增加陷阱浓度, 因而 In^{3+} , Si^{4+} 共掺杂能显著改善 ZBGO: Cr^{3+} 样品的余辉时间和余辉亮度。本研究为进一步优化镓酸盐长余辉性材料提供有意义的参考。

References

- [1] Liu Y, Lei B, Shi C. ChemInform, 2004, 36(27).
- [2] Aurélie Bessière, Jacquart S, Priolkar K, et al. Optics Express, 2011, 19(11): 10131.
- [3] LIU Hai-bo, LUO Li, WANG Yin-hai, et al(刘海波, 罗 莉, 王银海, 等). Journal of Guangdong University of Technology(广东工业大学学报), 2016, 33(1): 83.
- [4] Aitasalo T, Jorma Hölsä, Högne Jungner, et al. Journal of Luminescence, 2001, 94: 59.
- [5] Jiang L, Xiao S, Yang X, et al. Materials Science & Engineering B(Solid-State Materials for Advanced Technology), 2013, 178(2): 123.
- [6] Dong K, Liao J, Xiao S, et al. Journal of Materials Research, 2012, 27(19): 2535.
- [7] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N. Journal of The Electrochemical Society, 1996, 2670(49): no.
- [8] Lei B, Sha L, Zhang H, et al. Chem. Inform., 2010, 12(12): 2177.
- [9] QIAO Bin, TANG Zi-long, ZHANG Zhong-tai, et al(乔 彬, 唐子龙, 张中太, 等). Acta Phys.-Chim. Sin.(物理化学学报), 2006, 22(10): 1291.
- [10] Zhuang Y, Ueda J, Tanabe S. Applied Physics Express, 2013, 6(5): 2602.
- [11] Hu Z, Ye D, Lan X, et al. Optical Materials Express, 2016, 6(4): 1329.
- [12] Zhong R X, Liu Z R, Qiu Q, et al. Applied Mechanics and Materials, 2013, 423-426: 411.
- [13] H YiHua. Chinese Physics Letters, 2011, 28(10): 107201.

Luminescence and Long Afterglow Properties of In^{3+} and Si^{4+} Co-Doped $\text{ZnBi}_{0.02}\text{Ga}_{1.98}\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$

JIAO Dian, XIAO Si-guo*

School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

Abstract Long afterglow materials have broad application prospects in biomedicine, information storage and so on. Materials with blue, green and yellow afterglow in different systems have successfully prepared, and some of them with good long afterglow properties have met the requirements of practical applications. However, the red long afterglow materials are not ideal in terms of their luminosity and afterglow time. In this paper, In^{3+} and Si^{4+} co-doped $\text{Zn}(\text{Bi})\text{Ga}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ materials with deep red light luminescence were prepared by high temperature solid-state reaction through. The properties of the luminescent spectra, long afterglow and thermoluminescence of the as-prepared materials were systematically studied. XRD shows that In^{3+} and Si^{4+} ions participate in the solid state reaction and occupy the appropriate lattice position of $\text{Zn}(\text{Bi})\text{Ga}_2\text{O}_4$, and the co-doped In^{3+} and Si^{4+} ions have not changed the structure of the host of ZnGa_2O_4 . The excitation spectra of $\text{Zn}(\text{Bi})\text{Ga}_2\text{O}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$; $\text{Zn}(\text{Bi})\text{Ga}_2\text{O}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$, 9% In^{3+} and $\text{Zn}(\text{Bi})\text{Ga}_2\text{O}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$, 9% In^{3+} , 7% Si^{4+} have been measured by monitoring emission wavelength at 687 nm. The co-doped In^{3+} and Si^{4+} ions change the local environment of Cr^{3+} , thereby causing the red-shift of the excitation band corresponding to the charge transfer from the $2p$ orbital of O^{2-} to the $4s4p$ orbital of Ga^{3+} . Meanwhile, the strength of the $4A^2-4T^1$ and $4A^2-4T^2$ transitions of Cr^{3+} is also significantly enhanced by the In^{3+} and Si^{4+} co-doped. From the emission spectra excited by the 440 nm light of xenon lamp, it is found that the introduction of In^{3+} ions changes the local environment of some Cr^{3+} ions in octahedrons, results in the different emission peak positions of Cr^{3+} in different lattice sites. This leads to the inhomogeneous broadening of the luminescence spectra in the In^{3+} doped samples. At the same time, the change of the local environment of Cr^{3+} ions caused by In^{3+} doping also improves the emission intensity of the samples. The In^{3+} and Si^{4+} co-doping further enhances the inhomogeneous broadening of the emission spectra and the luminescence intensity is also intensified. It is found that $\text{Zn}(\text{Bi})\text{Ga}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ co-doped with 9% In^{3+} , 7% Si^{4+} presents the best photoluminescence properties in our

experiment. Based on the measured afterglow decay curves, it is found that the introduction of In^{3+} can greatly improve the afterglow brightness of the sample and prolong the afterglow time. Moreover, the further introduced Si^{4+} ions can ulteriorly improve the afterglow brightness and prolong the afterglow time. Thermoluminescence tests show that the introduction of In^{3+} ions can increase the depth of trap levels in the sample, while the co-doped In^{3+} , Si^{4+} ions with appropriate concentrations not only increase the depth of the trap but also enhance the concentration of traps in the sample. The investigation in the present work proves that $\text{Zn}(\text{Bi})\text{Ga}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ co-doped with 9% In^{3+} , 3% Si^{4+} have the best long afterglow properties. Related studies provide a meaningful reference for further optimization of long afterglow gallate materials.

Keywords $\text{ZnBi}_{0.02}\text{Ga}_{1.98}\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$; In-Si co-doped; Fluorescence; Long afterglow

(Received Nov. 2, 2019; accepted Mar. 9, 2020)

* Corresponding author