

近红外长余辉材料 $\text{CaGdAlO}_4 : \text{Cr}^{3+}$ 的制备及其光学特性

张楠, 刘春光*, 张猛, 杨健, 李胜男, 祝汉成, 严端廷, 徐长山, 刘玉学

东北师范大学物理学院, 吉林 长春 130024

摘要 目前, 在 Cr^{3+} 掺杂的近红外长余辉材料中, 主要研究工作是关于强晶体场和中等晶体场格位的发光中心与长余辉特性(发射波长、余辉时间和光存储性质)的依赖关系, 但缺乏对处于弱晶体场格位的 Cr^{3+} 与长余辉特性关系的研究。采用自蔓延燃烧法制备了不同铬离子掺杂浓度的钆铝酸钙($\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$)近红外长余辉发光材料。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、激发和发射光谱等技术手段研究了离子掺杂浓度和热处理条件对粉末样品的微结构、形貌、粒子尺寸及发光性能的影响。结果表明: 在 0.1%~2.0% 的掺杂浓度范围内, 由于具有相同配位数的 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 半径相近, Cr^{3+} 取代了 CaGdAlO_4 中的 Al^{3+} 格位。从样品的激发谱中可以发现, 240, 373 及 592 nm 的激发峰分别归属于 Cr^{3+} 的 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(4P)$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(4F)$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(4F)$ 的跃迁, 对应于 276 和 313 nm 的激发峰则来源于基质中的 $\text{Gd}^{3+} {}^8S_{2/7} \rightarrow {}^6I_J$ 和 ${}^6P_{2/7} \rightarrow {}^8S_{2/7}$ 的跃迁; 在红光(592 nm)的激发下, 650~850 nm 范围内出现了极大值位于 744 nm 的近红外宽带发射, 并叠加有若干窄带近红外发射。近红外发光强度随着 Cr^{3+} 的掺杂浓度的增加呈先增加后下降的趋势, 最佳掺杂浓度为 1%。对上述优化浓度的样品经真空气氛 800 °C 热处理后, 发现样品的平均晶粒尺寸由 417 nm 增大到 843 nm, 发光强度增强了 2 倍。实验发现, 在 CaGdAlO_4 基质中, Cr^{3+} 取代了处于弱晶体场环境的 Al^{3+} 格位。通过晶场参数计算和光谱分析, 指认了样品光致发光的起源。通过激发光谱数据的计算, 发现晶体场强度 $Dq/B=1.54 < 2.3$, 理论计算表明 Cr^{3+} 处于较弱的晶体场格位环境, 与实验研究结果相符合。发射光谱中 670 nm 宽带发射可归属为 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 的零声子线, 744 和 756 nm 宽带发射对应于 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 的声子边带跃迁。热处理后的样品, 余辉时间超过了 60 s。尤其, 与 Cr^{3+} 处于中等和强晶体场格位的情形相比(近红外发射峰极大值位于 697 nm), 处于弱晶体场环境的铬离子近红外发射峰的极大值移动到 744 nm, 更接近于第一生物窗口的中央, 这将更有利于生物医学成像的应用。该研究对发现新型长余辉发光材料和拓展其应用具有重要的实际意义。

关键词 荧光粉; 铬离子; 光致发光; 长余辉发光

中图分类号: TB34 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)02-0373-06

引言

近红外光相关技术广泛应用于光通信、安全监控及生物医学成像等方面。由于近红外长余辉材料发光波长处于生物组织透过窗口范围内(650~950 nm), 在活体应用中具有生物组织吸收少、穿透深度大等优点, 通过余辉成像, 可以避免激发光对生物组织的荧光背景干扰, 利于提高成像质量^[1-2]。

近年来, 以 Cr^{3+} 为发光中心的近红外长余辉材料备受关注。2011 年, Aurelie Bessière 报道了应用固态烧结合成的

近红外长余辉 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ 粉末样品, 研究了其微结构和光学特性^[3]。2013 年, Abdukayum 等用溶胶凝胶法合成了 $\text{Zn}_{2.94}\text{Ga}_{1.96}\text{Ge}_2\text{O}_{10} : \text{Cr}^{3+}$, Pr^{3+} 近红外长余辉发光材料, 成像时间可达到 15 h^[4]。随后, Pan 等制备了 $\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : \text{Cr}^{3+}$ 长余辉材料, 余辉时间超过 360 h^[5]。对铬(Cr^{3+})离子为发光中心的近红外长余辉材料, 理论和实验发现, Cr^{3+} 的近红外宽带发射波长依赖于晶体场参数 Dq/B 。当 Dq/B 接近 2.3 时, Cr^{3+} 取代中等晶体场格位, 其发射光谱同时源于 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁的宽带发射和 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁的窄带发射。当 $Dq/B < 2.3$ 较多时, Cr^{3+} 占据弱晶体场格位并仅呈现宽带发射; 当 $Dq/B > 2.3$ 较多时, Cr^{3+} 占据强晶体场格位并仅呈现

收稿日期: 2018-12-29, 修订日期: 2019-04-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(11874103, 11674050, 11374047)资助

作者简介: 张楠, 1994 年生, 东北师范大学物理学院硕士研究生 e-mail: 1812844700@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: liucg@nenu.edu.cn

窄带发射^[6]。目前,在 Cr^{3+} 掺杂的近红外长余辉材料研究中,侧重于强晶体场和中等晶体场格位的发光中心与长余辉特性(发射波长、余辉时间和光存储性质)的依赖关系^[7-9],缺乏对处于弱晶体场格位的 Cr^{3+} 与长余辉特性的关系研究。

采用自蔓延燃烧法制备了 Cr^{3+} 掺杂的 $\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$ 近红外长余辉发光材料,研究了真空热处理对于样品尺寸和发光特性的影响。同时,对 $\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$ 的近红外发射峰的起源进行了归属。我们的实验结果表明:处于弱晶体场环境的铬离子的近红外发射峰的极大值移动到 744 nm,更接近于第一生物窗口的中央,这将更有利于生物医学应用。本研究对发现新型长余辉发光材料和拓展其应用具有重要的实际意义。

1 实验部分

1.1 样品制备

采用自蔓延燃烧法制备了不同铬离子掺杂浓度的 $\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$ ($x=0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 粉末。初始粉末样品采用阿拉丁试剂公司的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), 助溶剂采用尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)和 β -丙氨酸($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$)。将上述材料按一定比例倒入坩锅中,在 40 °C 下充分搅拌,待全部溶化后,在筒状坩锅中 720 °C 点火燃烧,燃烧后,收集得到具有不同铬掺杂浓度的钪铝酸钙初始(燃烧法制备)粉末样品。为了进一步提高荧光粉的发光强度,选择铬掺杂的最优浓度 $\text{CaGdAlO}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ 粉末样品在真空气氛下 800 °C 热处理 2 h。为了方便测试,所有粉末样品在 ~ 10 MPa 压力下压成圆片,直径为 13 mm。

1.2 样品微结构和光学特性表征

采用日本理学电机工业株式会社生产的 D/MAX-RA X 射线衍射仪表征样品的物相组成。利用美国 FEI 公司生产的 Quanta FEG250 型扫描电子显微镜表征样品的表面形貌。采用日本岛津 RF-5301PC 的荧光分光光度计测试样品的激发谱、发射谱和余辉衰减曲线。采用美国 FTI 公司生产的 TimeMaster 400 荧光测试系统,测量样品的荧光衰减曲线。

2 结果与讨论

2.1 燃烧法制备样品的结构表征

不同 Cr^{3+} 掺杂浓度的 $\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$ 燃烧法制备粉末样品的 XRD 谱如图 1(a) 所示。从 XRD 谱中可以发现,在 0.1%~2.0% 的掺杂浓度范围内,所有样品的衍射峰均与 CaGdAlO_4 的标准卡片(CaGdAlO_4 -24-0192)一致,没有观察到其他杂质衍射峰的存在。实验表明, Cr^{3+} 已经均匀地掺杂到基质晶格中,即采用燃烧法可以一步获得纯相的铬掺杂钪铝酸钙粉末样品。为了说明其掺杂机制,图 1(b) 给出了 CaGdAlO_4 基质的单胞结构(四方层状的钙钛矿和岩盐结构)。在单个晶胞($a=b=3.65855$ Å, $c=11.9787$ Å)中,配位数为 9 的 Gd^{3+} 和 Ca^{2+} 随机地分布于 AlO_6 的八面体层状

结构的空隙位置。其中, Al^{3+} (配位数为 6) 的离子半径是 0.535 Å, Gd^{3+} (配位数为 9) 的离子半径为 0.938 Å。掺杂的 Cr^{3+} (配位数为 6) 的离子半径为 0.615 Å,由于具有相同配位数的 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 半径相近,因此可认为 Cr^{3+} 取代了 CaGdAlO_4 中的 Al^{3+} 离子格位^[10-11]。

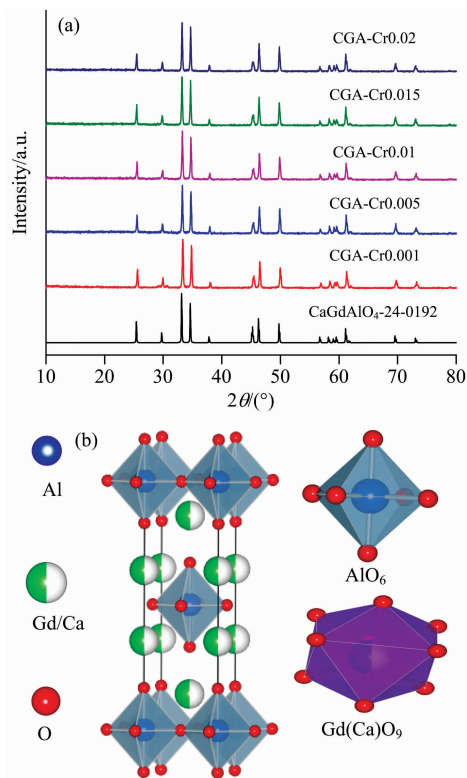


图 1 (a) 具有不同铬掺杂浓度的 $\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$ 燃烧法制备样品的 XRD 谱和 (b) CaGdAlO_4 的单胞结构图

Fig. 1 (a) XRD patterns of CGA : $x\% \text{Cr}^{3+}$ ($x=0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) powders prepared by a combustion method; (b) A cell of CaGdAlO_4

2.2 燃烧法制备粉末样品的掺杂浓度对发光强度的影响

图 2(a) 和 (b) 给出了 $\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$ 燃烧法制备粉末样品的激发和发射谱,监测和激发波长分别为 744 和 592 nm。从每个样品的激发谱中可以发现,240, 373 及 592 nm 的激发峰分别归属于 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(4\text{P})$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(4\text{F})$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2(4\text{F})$ 的跃迁^[12]。对应于 276 和 313 nm 的激发峰则来源于基质中的 Gd^{3+} 的 ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$ 和 ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ 的跃迁^[13]。在 Cr^{3+} 发射波长监测下,激发光谱中不仅包括 Cr^{3+} 的本征激发,同时还存在基质中 Gd^{3+} 的特征激发。上述实验结果表明,可能存在着基质中的 Gd^{3+} 到发光中心 Cr^{3+} 的能量传递过程。

从发射光谱图 2(b) 可以观察到,在红光(592 nm)的激发下,在 650~850 nm 范围内出现了极大值位于 744 nm 的近红外宽带发射,并叠加有若干窄带发射。这些发光峰的具体指认将在下文详细讨论。另外,在掺杂浓度 0.1%~2% 范围内,随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的增加,样品的发光峰强度呈现先增加后下降的变化规律。当 Cr^{3+} 掺杂浓度为 1.0% 时,样

品的近红外光发射的强度最大。这是由于在较低的掺杂浓度下,随着掺杂离子浓度增加,发光中心逐渐增多,发光强度也将随之增强;而当掺杂浓度大于 1% 时,发光中心之间的距离逐渐减少,将发生发光中心之间的能量传递过程,进而导致发光强度下降^[14]。

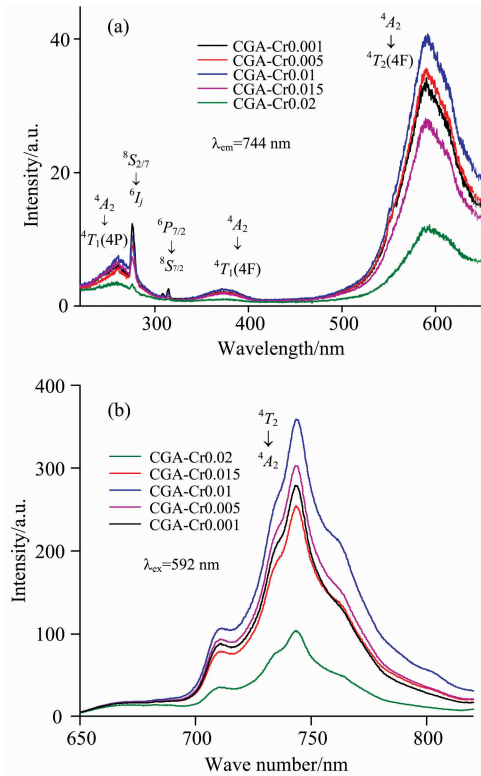


图 2 (a)不同铬掺杂浓度的 $\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$ 燃烧法制备粉末样品的激发谱 ($\lambda_{\text{em}} = 744 \text{ nm}$) 和 (b) 发射谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 592 \text{ nm}$)

Fig. 2 (a) Excitation spectra ($\lambda_{\text{em}} = 744 \text{ nm}$) and (b) Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 592 \text{ nm}$) of $\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) powders prepared by a combustion method

2.3 燃烧法制备粉末样品的荧光寿命分析

为了验证基质中的 Gd^{3+} 与发光中心 Cr^{3+} 之间的能量传递过程,在 276 nm (来自 Gd^{3+} 的 $8\text{S}_{2/7} \rightarrow 6\text{I}_j$ 的跃迁) 光激发下,分别测试了 Cr^{3+} 掺杂浓度不同的样品 ($x = 0.001, 0.02$) 位于 744 nm 归属于 Cr^{3+} 的荧光寿命。两个样品的荧光衰减曲线可以用双 e 指数进行拟合,其中 Cr^{3+} 掺杂浓度为 0.001 样品的两个寿命值分别为 141 μs 和 1.99 ms。根据杨健等人的报道,具有几百微秒数量级寿命的发光来源于 Cr^{3+} 的 $4\text{T}_2 \rightarrow 4\text{A}_2$ 的允许跃迁,而具有毫秒数量级寿命的发光来源于 Cr^{3+} 的 $2\text{E} \rightarrow 4\text{A}_2$ 的禁戒跃迁。当 Cr^{3+} 掺杂浓度增加到 0.02,该样品的两个寿命值都明显增加 ($\tau_1 = 563 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 3.79 \text{ ms}$)。这与施主和受主发生能量传递时,随着受主的浓度增加,来自受主发光的寿命值增加的结果相一致^[15]。因此,上述发光动力学测试的结果表明,存在基质 Gd^{3+} 到发光中心 Cr^{3+} 的能量传递过程,即: Cr^{3+} 掺杂浓度增加,缩短了 Gd^{3+}

与 Cr^{3+} 之间的距离,使得更多的 Gd^{3+} 可以与发光中心 Cr^{3+} 间发生能量传递。

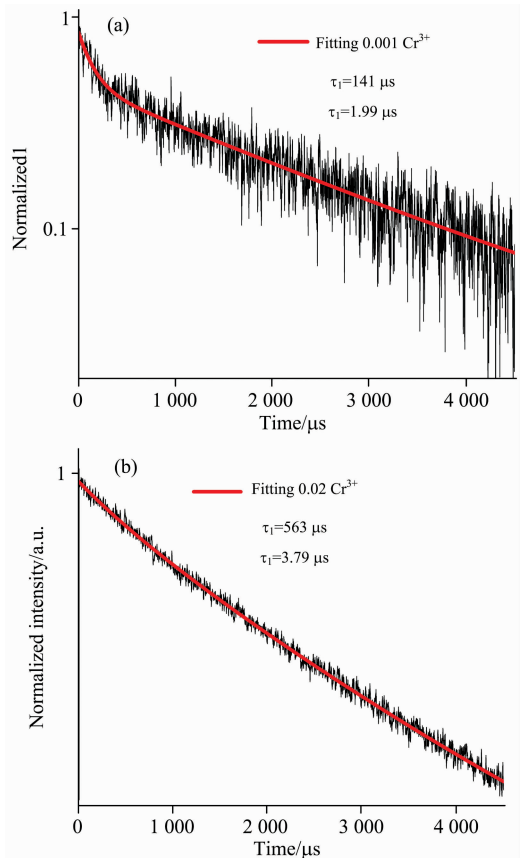


图 3 燃烧法制备的 $\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.001, x = 0.02$) 样品荧光衰减曲线 (a) 和 (b)

Fig. 3 The decay curves of $\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.001$ (a), $x = 0.02$ (b)) powders prepared by a combustion method

2.4 真空热处理条件对粉末样品的结构和表面形貌表征的影响

为了进一步提高样品的发光强度,在真空气氛 800 $^{\circ}\text{C}$ 下对燃烧法制备的 $\text{CaGdAlO}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ 粉末样品 (掺杂浓度优化的样品) 热处理 2 h。图 4(a) 给出了热处理前后样品的 XRD 谱,与 CaGdAlO_4 的标准谱能够一一对应,没有观察到杂质相的出现。图 4(b) 和 (c) 给出了样品真空热处理前后的扫描电镜图。由图计算得出,在真空气氛下热处理前后样品的平均晶粒尺寸已经由 417 nm 增大到 843 nm。这是由于真空气氛下热处理使燃烧法制备的粉末样品的结晶性变好造成的。

2.5 热处理对发光特性的影响

从图 5(a) 和 (b) 给出了经过真空气氛下 800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 2 h 前后的 $\text{CaGdAlO}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ 样品的激发谱和发射谱,监测和激发波长分别为 744 和 592 nm。可以发现:在 592 nm 光激发下,真空热处理样品的发光强度是未热处理样品的 3 倍,这是由于经过真空气氛下热处理粉末样品的结晶性变好和粒径尺寸增加引起的^[16]。

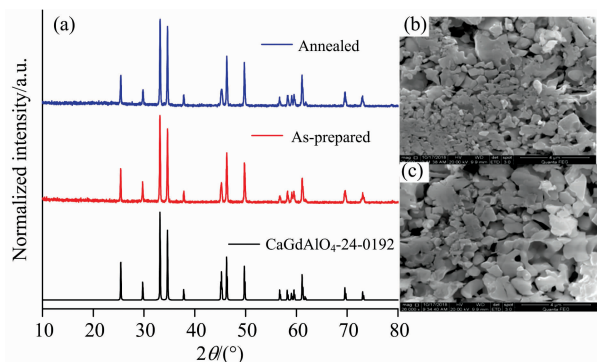


图 4 经过真空气氛下热处理 2 h 前后的 $\text{CaGdAlO}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ 燃烧法制备样品的 XRD 谱 (a), 真空气氛 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 2 h 前后的 $\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$ 样品的扫描电镜图 (b), (c)

Fig. 4 (a) XRD patterns and SEM photos of the as-prepared (b) and annealed (c) $\text{CaGdAlO}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ powders (annealing time: 2 hours, annealing ambient: vacuum, annealing temperature: $800\text{ }^\circ\text{C}$)

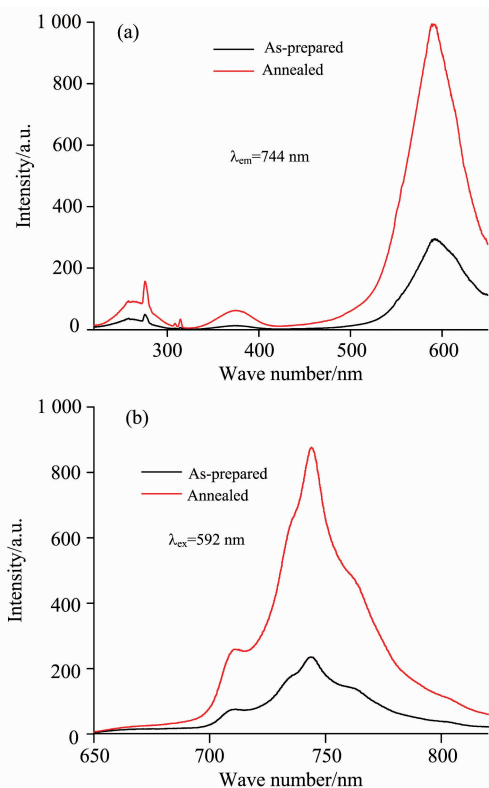


图 5 $\text{CaGdAlO}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ 粉末样品经过真空气氛下 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 前后的 (a) 激发谱、(b) 发射谱

Fig. 5 Excitation spectra ($\lambda_{em} = 744\text{ nm}$) and (b) Emission spectra ($\lambda_{ex} = 592\text{ nm}$) of the as-prepared and annealed $\text{CaGdAlO}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ powders (annealing time: 2 hours, annealing ambient: vacuum, annealing temperature: $800\text{ }^\circ\text{C}$)

2.6 发光机制研究

为了指认光致发光的起源, 图 6(a) 给出了 $\text{Cr}^{3+} (3d^3)$ 在

八面体晶场中的 Tanabe-Sugano 能级图。对于处于晶场中的 Cr^{3+} , 除 2E 和 2T_1 能级外, 4T_2 和 4T_1 能级位置均依赖于 Dq/B 的数值(其中 Dq 和 B 分别是晶体场强度和 Racah 参数)。根据 Yang 等的研究报道, 当 Cr^{3+} 处于中等和强晶场格位的情形, 会出现位于 697 nm 来源于 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁的显著的窄带发射峰。在我们的 $\text{CaGdAlO}_4 : \text{Cr}^{3+}$ 体系中, 没有观察到明显的 697 nm 的窄带发射峰^[17]。同时, 根据孙敦陆等的报道, 具有较大的离子半径的阳离子置换八面体中具有较小的离子半径的阳离子, 将增大平均键长, 并导致 Cr^{3+} 周围的晶体场强度 Dq 变小, 有利于 ${}^4T_1 \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁的发生。本工作中 $\text{Cr}^{3+} (0.615\text{ \AA})$ 取代了 AlO_6 八面体中的 $\text{Al}^{3+} (0.535\text{ \AA})$, Cr^{3+} 有可能占据处于弱晶体场的格位, 此时 4T_2 能级位于 2E 能级的下方。图 6(b) 给出了 $\text{CaGdAlO}_4 : \text{Cr}^{3+}$ 样品基于位型坐标的能级跃迁原理图。由图可以看到, 373 nm 和 592 nm 的激发分别对应于 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 (4F)$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 (4F)$ 跃迁。其中, 处于激发态 ${}^4T_1 (4F)$ 能级上的电子通过无辐射弛豫到 4T_2 能级, 可发生 4T_2 到基态 4A_2 的跃迁, 产生近红外的宽带发射峰。上述结果说明在 CaGdAlO_4 基质中, Cr^{3+} 取代 AlO_6 八面体中的 Al^{3+} 格位处于弱的晶体场环境。

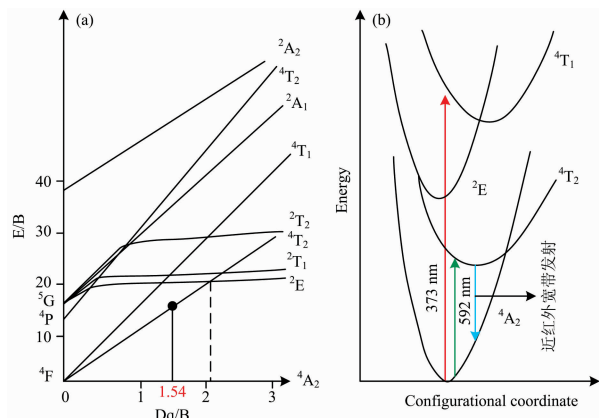


图 6 (a) $\text{Cr}^{3+} (3d^3)$ 离子(八面体晶场下)的 Tanabe-Sugano 能级图 (Dq/B : 晶体场参数); (b) 铬离子掺杂 $\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$ 粉末样品的发光机理图

Fig. 6 (a) Tanabe-Sugano energy level diagram for $\text{Cr}^{3+} (3d^3)$ ions in an octahedral crystal field (Dq : the octahedral crystal field parameter, B : Racah parameter); (b) Configurational coordinate diagram of Cr^{3+} ions doped in the CaGdAlO_4 host

为了进一步指认叠加在宽带上的窄带发射峰的起源, 图 7 给出了 592 nm 激发下 $\text{CaGdAlO}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ 粉末样品发射谱的拟合结果。拟合结果发现, 发射谱由 3 个宽带发射峰(峰 1, 峰 2 和峰 3)和 2 个窄带发射峰(峰 1' 和峰 2')组成。其中峰 1, 峰 2 和峰 3 分别位于 $670, 744$ 和 756 nm , 峰 1' 和峰 2' 分别位于 708 和 744 nm 。根据 Pan 等的报道, 窄带发光峰通常来源于 Cr^{3+} 的 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 的声子边带的跃迁, 而宽带发射峰通常归属于 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 的零声子线及其声子边带的跃迁^[5]。为了进一步指认上述发射峰, 下面将进行晶体场参数的计算。

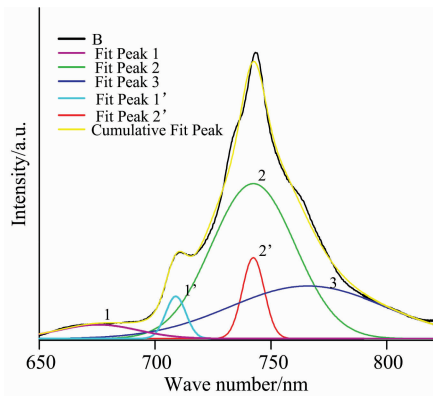


图 7 $\text{CaGdAlO}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ 样品的发射谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 592 \text{ nm}$) 及其多峰拟合结果

Fig. 7 Emission spectrum of $\text{CaGdAlO}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ powders ($\lambda_{\text{ex}} = 592 \text{ nm}$) and its fitting data

本研究中, Cr^{3+} 取代 CaGdAlO_4 中的 Al^{3+} , 在八面体晶体场(O_h)近似下, 根据样品的激发光谱, 应用式(1)和式(2), 可以计算晶体场强度参数 Dq 和 Racah 参数 $B^{[9]}$ 。

$$10Dq = E_a(^4T_2) - E_a(^4A_2) \quad (1)$$

$$11Dq + 15/2B = E_a(^4T_1) - E_a(^4A_2) \quad (2)$$

式中, E_a 表示在激发谱中 Cr^{3+} 离子 $3d^3$ 电子组态对应的能级位置, 其中 4A_2 表示基态, 4T_1 和 4T_2 为激发态。 $E_a(^4T_2) - E_a(^4A_2)$ 之间的能级差对应于激发谱中 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 吸收峰(对应 592 nm)的波数值 (16891.9 cm^{-1}), 故 $10Dq = 16892 \text{ cm}^{-1}$, 得到 $Dq = 1689.2 \text{ cm}^{-1}$ 。式(2)中 $E_a(^4T_1) - E_a(^4A_2)$ 之间的能级差对应于激发谱中 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 吸收峰(对应 373 nm)的波数值 (26810 cm^{-1}), $11Dq + 15/2B = 26810 \text{ cm}^{-1}$, 得到 B 值为 1097 cm^{-1} 。故晶体场强度 $Dq/B = 1.54 < 2.3$, 理论计算表明 Cr^{3+} 处于较弱的晶体场格位环境, 与实验研究结果相符合。

在简谐近似范围内, 由激发光谱与发射光谱关于 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 跃迁零声子线位置的对称关系, 可求出 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 跃迁的零声子线位置, 即 $E_0(^4T_2) = 1/2(E_a[^4T_2] + E_e[^4T_2]) = 15166.4 \text{ cm}^{-1}$ 。故可得 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 跃迁零声子线位置为 659.4 nm。该数值与峰 1 对应 670 nm 相近, 故发射光谱中宽带发射 670 nm 可归属为 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 的零声子线, 744 和 756 nm 宽带发射对应于 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 的声子边带跃迁^[18]。

2.7 长余辉特性研究

根据图 5(a)中给出的激发光谱, 在 592 nm 的光照射 5 min 后, 我们测试了燃烧法制备粉末样品 $\text{CaGdAlO}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ 和 800 °C 真空热处理气氛下 2 h 后的余辉发光性能。图 8 给出了余辉发光衰减曲线(监测波长为 744 nm)。

References

- [1] Shao Qiyue, Ding Hao, Yao Leqi, et al. The Royal Society of Chemistry, 2018, 8: 12035.
- [2] Song Ting, Zhang Meng, Liu Yuxue, et al. RSC Advances, 2018, 8: 10954.
- [3] Aurélie Bessière, Sylvaine Jacquart, Kaustubh Priolkar, et al. Optics Express, 2011, 19(11): 10131.
- [4] Abdulkayum A, Chen J T, Zhao Q, et al. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135(38): 14125.

实验发现, 热处理后的样品, 余辉时间超过了 60 s。图 8 中的插图为真空热处理前后 $\text{CaGdAlO}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ 样品 120 s 余辉发射光谱。可以看到, 真空热处理后, 样品的余辉发光强度显著增强, 与余辉衰减曲线结果相符。与 Cr^{3+} 处于中等的强晶体场格位环境的情形相比(近红外发射峰极大值位于 697 nm)^[17], 处于弱晶体场环境的铬离子的近红外发射峰的极大值移动到了 744 nm, 更接近于第一生物窗口的中央, 这将更有利于生物医学成像。我们的实验表明 $\text{CaGdAlO}_4 : \text{Cr}^{3+}$ 材料在生物医学领域有潜在的应用前景。

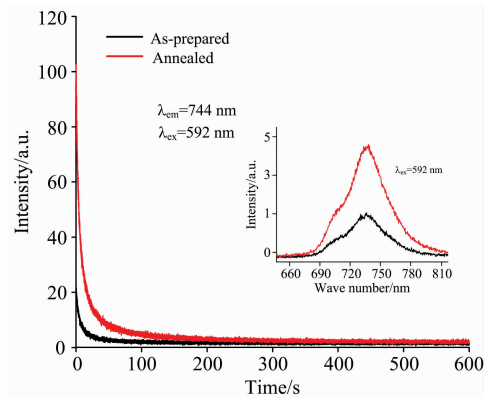


图 8 $\text{CaGdAlO}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ 粉末真空气氛下 800 °C 热处理 2 h 前后的余辉衰减曲线(插图为 120 s 后的余辉发光曲线)

Fig. 8 Afterglow decay curves of the as-prepared and annealed $\text{CaGdAlO}_4 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ powders (annealing time: 2 hours, annealing ambient: vacuum, annealing temperature: 800 °C). Illustration is Phosphorescences at 120 s after 592 nm irradiation

3 结论

采用自蔓延燃烧法制备了具有不同铬离子掺杂浓度的钆铝酸钙($\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$)近红外发光材料, 研究了真空热处理对于样品尺寸、发光强度的影响。在红光(592 nm)的激发下, 650~850 nm 范围内出现了极大值位于 744 nm 的近红外宽带发射, 并叠加有若干窄带发射。在 CaGdAlO_4 基质中, Cr^{3+} 取代 AlO_6 八面体中的 Al^{3+} 格位处于弱的晶体场环境。发射光谱中宽带发射 670 nm 可归属为 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 的零声子线, 744 和 756 nm 宽带发射对应于 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 的声子边带跃迁。热处理后的样品, 余辉时间可以超过 60 s。尤其, 处于弱晶体场环境的 Cr^{3+} 的近红外发射峰的极大值移动到 744 nm, 更接近于第一生物窗口的中央, 使 $\text{CaGdAlO}_4 : \text{Cr}^{3+}$ 材料在生物医学领域有潜在的应用前景。

- [5] Pan Zhengwei, Lu Yiyang, Liu Feng. *Nature Materials*, 2012, 11: 58.
- [6] Bai Qiongyu, Zhao Suling, Guan Li, et al. *Crustal Growth & Design*, 2018, 18: 3178.
- [7] Bartosz Bondzior, Natalia Miniajluk, Przemysław J. Deren. *Optical Materials*, 2018, 79: 269.
- [8] Elzbieciak K, Bednarkiewicz A, Marciniak L. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 269: 96.
- [9] Chen Daqin, Chen Yan, Lu Hongwei, et al. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53: 8638.
- [10] Zhang Zhu, Huang Yisheng, Zhang Lizhen, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2017, 463: 33.
- [11] Jeffrey I Eldridge, Matthew D Chambers. *Measurement Science and Technology*, 2015, 26: 095202.
- [12] Amba Mondal, Manam J. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2017, 6(7): R88.
- [13] XUE Ya-li, ZHAO Dan, SHI Chang-liang(薛亚丽, 赵丹, 史长亮). *Chinese Journal of Structural Chemistry(结构化学)*, 2018, 37(8): 1279.
- [14] YANG Xiao-ping, CUI Rui-rui, ZHANG Chi(杨小平, 崔瑞瑞, 张弛). *Chinese Journal of Luminescence(发光学报)*, 2014, 35(3): 300.
- [15] Han Jin, Pan Fengjuan, Zhou Wenli, et al. *RSC Adv.*, 2015, 5: 98026.
- [16] JIANG He, LIU Xiao-fang, HE Bo(姜鹤, 刘晓芳, 贺博). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*, 2011, 40(S1): 151.
- [17] Pratapkumar C, Prashantha S C, Nagabhushan H. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2018, 3: 464.
- [18] Yang J, Liu Yuxue, Yan Duan, et al. *Dalton Transactions*, 2016, 45(4): 1364.

Preparation and Optical Properties of Near Infrared Persistentluminescent $\text{CaGdAlO}_4 : \text{Cr}^{3+}$

ZHANG Nan, LIU Chun-guang*, ZHANG Meng, YANG Jian, LI Sheng-nan, ZHU Han-cheng, YAN Duan-ting, XU Chang-shan, LIU Yu-xue

School of Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024, China

Abstract At present, for near infrared (NIR) long afterglow materials doped with Cr^{3+} , the efforts have been focused on the dependence of luminescent centers in the cases of strong and medium crystal fields on the afterglow properties (emission wavelength, afterglow time and storage properties), but the research on the relationship between Cr^{3+} ions around weak crystal field environments and the afterglow properties is lacking. This study is very essential for developing novel long afterglow luminescent materials and exploring their applications. In this paper, Cr^{3+} doped CaGdAlO_4 ($\text{CaGdAlO}_4 : x\% \text{Cr}^{3+}$) powders with different Cr^{3+} doping concentrations were prepared by a self-propagating combustion method. The influences of Cr^{3+} doping and heat-treatment conditions on the microstructure, morphology, particle size and luminescent properties of the samples were studied by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, excitation and emission spectra. It was found that, in the concentration range of 0.1%~2.0%, Cr^{3+} ions substitute for Al^{3+} ions in CaGdAlO_4 because of their similar radii. From the excitation spectra, it could be found that the excitation peaks at 240, 373 and 592 nm are attributed to ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (4P), ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (4F) and ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (4F) transitions of Cr^{3+} ions, respectively, and the excitation peaks corresponding to 276 and 313 nm originate from the ${}^8\text{S}_{2/7} \rightarrow {}^6\text{I}_j$ and ${}^6\text{P}_{2/7} \rightarrow {}^8\text{S}_{2/7}$ transitions of Gd^{3+} ions in the matrix. Under 592 nm excitation, NIR broadband emission peak with a maximum value of 744 nm appears in the range of 650~850 nm and several narrowband peaks overlap with it. The NIR emission intensity exhibits an initial rise and a subsequent decrease with the increase of Cr^{3+} doping concentration and the optimum doping concentration is ~1%. After the heat-treatment at 800 °C in vacuum, the average grain size increases from 417 to 843 nm and the luminescent intensity increases by 2 times. It was found that Cr^{3+} replaces Al^{3+} site in the weak crystal field environment in CaGdAlO_4 host. The origin of NIR emission peaks of the samples was identified by the calculation of crystal field parameters and spectral analysis. It was found that the crystal field strength is ~1.54 and smaller than 2.3, i. e. $Dq/B=1.54 < 2.3$, indicating Cr^{3+} ions around a weak crystal field environment, which is consistent with the experimental result. The 670 nm broadband emission can be attributed to the zero phonon line (${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$) and 744 and 756 nm broadband emissions correspond to the phonon sideband transition ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$. After the heat treatment, the afterglow time of the samples exceeds 60 seconds. In particular, compared with the case of Cr^{3+} ions around medium and strong crystal field environments (the maximum value of NIR emission peak at 697 nm), the maximum value of NIR emission peak of Cr^{3+} ions around the weak crystal field environment moves to 744 nm, which is closer to the center of the first biological window, suggesting that Cr^{3+} doped CaGdAlO_4 has potential application in bioimaging.

Keywords Phosphor; Chromium; Photoluminescence; Afterglow

* Corresponding author

(Received Dec. 29, 2018; accepted Apr. 11, 2019)