

基于石榴石结构近红外荧光粉 $\text{Gd}_2\text{CaGa}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 发光性能

牟元恒, 卢姝润, 马菁瑶, 戴鹏鹏*

(新疆师范大学 物理与电子工程学院 新疆发光矿物与光功能材料研究自治区重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054)

摘要: Cr^{3+} 离子激活的近红外荧光粉在夜视照明、食品检测及安防监控等领域具有重要的应用。目前报道的 Cr^{3+} 离子激活的石榴石结构近红外荧光粉具有较好的发光效率和热稳定性,但要实现 Cr^{3+} 离子激活的近红外荧光粉同时兼顾宽带发射、发光效率与热稳定性是一项具有挑战性的工作。文章成功制备了一系列石榴石结构宽带、具有较好热稳定性和高量子产率的 $\text{Gd}_2\text{CaGa}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ (GCGS: $x\text{Cr}^{3+}$) 近红外荧光粉。研究表明,在 455 nm 的蓝光激发下 GCGS:0.03 Cr^{3+} 样品呈现主峰位于 805 nm、半高宽为 169 nm、内量子产率为 90% 的宽带近红外发射。在高温 423 K 时,样品的发光强度为室温下发光强度的 66%。最后,利用该 NIR 荧光粉与蓝光发光二极管芯片制备的近红外 LED 器件,证实该荧光粉在夜视和生物成像领域具有潜在的应用。

关键词: 近红外荧光粉; Cr^{3+} 掺杂; 石榴石**中图分类号:** O482.31**文献标识码:** A**文章编号:** 1008-9659(2025)04-0029-08

近红外(Near Infrared, NIR)光谱技术由于具有深穿透、无损、实时、肉眼不可见等优点,在荧光标记、生物成像和夜视等领域发挥着关键作用^[1-2]。NIR 荧光粉转换型 LED(NIR phosphor-converted Light Emitting Diode, NIR pc-LED)由于其尺寸紧凑、高效率、低成本等优点而成为传统 NIR 光源的替代^[3-4]。NIR 荧光粉作为 NIR pc-LED 的重要组成部分,决定了 NIR pc-LED 器件的发光性能^[5]。由于不同应用场景所需的 NIR 荧光粉的波长各不相同,所以,开发一种可实现多应用领域的宽带 NIR 荧光粉尤为重要。此外,LED 器件的工作温度高达 423 K 以上,随着温度的升高 NIR 荧光粉的发光强度通常会有明显降低,导致器件性能下降^[5-6]。因此,开发具有宽带、较好热稳定性以及较高量子产率的 NIR 荧光粉对其进一步应用具有重要意义。

Cr^{3+} 离子激活的 NIR 荧光粉由于可被蓝光激发、光谱可调等优点引发了发光学术界和产业界的广泛兴趣。 Cr^{3+} 离子产生的 NIR 发射光谱可以通过调控其局部晶体场强来实现光谱可控调节。在强晶体场中, Cr^{3+} 离子产生的 NIR 发射主要来源于自旋禁止的 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁,光谱呈现出尖锐的窄带 NIR 发射^[1-6]。在弱晶体场中,自旋允许的 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁引起的宽带 NIR 发射将占据主导地位^[1-6]。石榴石结构化合物的结构通式为 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$,通常 A 格位可被 Y^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 La^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等离子占据, B 格位可被 Ga^{3+} 、 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} 等离子占据, C 格位可被 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 等离子占据。该化合物丰富的格位可以为 Cr^{3+} 离子局部环境调控提供更强设计灵活性^[7-8]。此外,由于石榴石结构化合物具有较好的结构刚性、较宽的带隙、较少的晶格缺陷,因此被广泛认为是一种可以实现较好热稳定性和高量子产率的发光材料基质^[9]。据报道,基于石榴石结构化合物的 Cr^{3+} 离子激活的 NIR 发光材料具有优异的热稳定性和较高的发光效率,例如 $\text{Lu}_3\text{Ga}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ^[10-11],但该类型的 NIR 发光材料存在发射谱带窄的问题,这极大限制了该类型 NIR 荧光粉的

[收稿日期] 2024-12-30

[修回日期] 2025-02-20

[基金项目] 新疆维吾尔自治区“天山英才”培养计划(2022TSYCCX0016);新疆师范大学青年科技创新人才工程项目(XJNUQB2022-15);新疆维吾尔自治区高校科研业务费科研项目(XJEDU2023P075)。

[作者简介] 牟元恒(1997-),男,硕士研究生,主要从事过渡金属发光方面研究,E-mail:846477835@qq.com.

* [通讯作者] 戴鹏鹏(1982-),男,教授,主要从事无机光功能材料的结构设计及其在照明、显示、传感器中应用的基础方面研究,E-mail:394641236@qq.com.

应用领域。因此,开发一种基于石榴石结构的宽发射带,且同时具有较好热稳定性和高量子产率的 NIR 荧光粉是一项具有挑战性的工作^[12]。

文章选取具有类石榴石结构的 $\text{Gd}_2\text{CaGa}_4\text{SiO}_{12}$ (GCGS) 化合物作为基质,通过高温固相法合成了一系列 $\text{GCGS}:x\text{Cr}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.07$) NIR 荧光粉。通过 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD)、发射 (Photoluminescence, PL) 光谱、光致发光激发 (Photoluminescence Excitation, PLE) 光谱对粉末样品进行物相结构和发光特性表征。实验成功获得了一系列宽发射带,该宽带 NIR 发射来自 Cr^{3+} 离子占据具有完全相同配位环境的晶体学 Ga^{3+} 格位。在蓝光 455 nm 的激发下, $\text{GCGS}:0.03\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉表现出发射峰位于 805 nm 的 NIR 发光。该 NIR 荧光粉不仅具有较宽发射带(半高宽(Full Width at Half Maxima, FWHM)为 169 nm),较高的内量子产率(90%),同时具有较好的热猝灭抗性($I_{423\text{ K}}/I_{298\text{ K}} = 66\%$),其综合性能超过了大部分已报道 Cr^{3+} 离子激活的石榴石结构荧光粉^[1,9,11-14]。利用所制备的 NIR 荧光粉 GCGS:0.03 Cr^{3+} 结合蓝色 LED 芯片获得了一种 NIR pc-LED 器件,并证实了该 NIR pc-LED 器件在夜视及生物成像领域中的潜在应用。

1 实验

1.1 样品制备

采用高温固相法合成一系列 $\text{GCGS}:x\text{Cr}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.07$) 样品。将原始材料 Gd_2O_3 (阿拉丁, 99.99%)、 CaCO_3 (阿拉丁, 99.99%)、 Ga_2O_3 (阿拉丁, 99.99%)、 SiO_2 (阿拉丁, 99.99%) 和 Cr_2O_3 (阿拉丁, 99.99%) 按化学计量比称量。所称量的混合物放入玛瑙研钵并加入酒精,研磨 30 min 直至充分混合。然后将粉体放入干燥箱干燥,将干燥后的粉体装入氧化铝坩埚中。随后在 1473 K 的温度下在箱式马弗炉中退火 4 h。最后,将制备好的样品研磨成粉末并收集以做进一步的测量。

1.2 样品表征

XRD 数据使用 $\text{Cu-K}\alpha_1$ 射线(波长 $\lambda = 0.15406\text{ nm}$),工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA 的日本岛津 XRD-6100 型粉末衍射仪测试。XRD 测试扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。样品的形貌和元素分布采用扫描电子显微镜 (SEM, Nova Nano SEM 450) 和能量分散 X 射线仪 (AMETEK, EDX) 表征。漫反射光谱采用日本岛津的紫外-可见 (UV-VIS) 分光光度计 (型号 UV-3900) 测定。PL 光谱、PLE 光谱使用英国爱丁堡稳态/瞬态荧光光谱仪 (FLS980) 测试,温度依赖 PL 光谱使用同样的光谱仪搭载温度控制装置 (CS202-SE Cryo, Edinburgh, England) 和加热装置 (Fuji Electric, PXF4) 测试,光谱仪激发光源为 450 W 氙灯 (UshioUXL-500D)。光致发光量子产率 (Photoluminescence quantum yield, PLQY) 采用绝对量子产率测量系统 (Quantaaurus-QY Plus, C13534-12, Hamamatsu Photonics) 进行测量。将所合成的 $\text{GCGS}:0.03\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉与有机硅胶 (AB 胶重量比为 1:2) 混合并涂覆在波长为 450 nm 的蓝色 LED 芯片上获得 NIR pc-LED 器件。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 化合物的晶体结构如图 1 所示。该化合物为石榴石家族成员之一,结构通式为 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$,属于立方晶系空间群,为 $\text{IA}\bar{3}\text{D}$ 。在 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 基础上通过化学单元 $\text{Ca}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 共取代 $\text{Gd}^{3+}-\text{Ga}^{3+}$ 构造出 $\text{Gd}_2\text{CaGa}_4\text{SiO}_{12}$ (GCGS),其具有四种不同的阳离子位点^[15-19],分别为 Gd^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Ga^{3+} 和 Si^{4+} 。其中 $\text{Gd}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ 离子通常占据威科夫

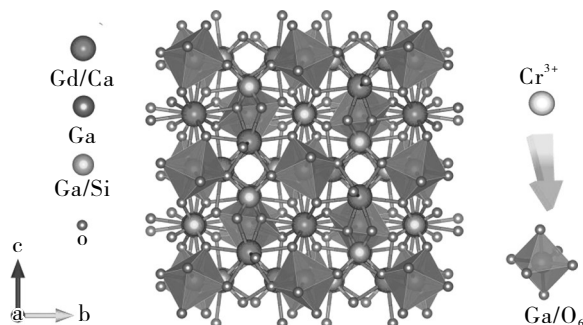


图1 GCGS的晶体结构及 GaO_6 配位环境

4b位点与8个氧原子配位,占据威科夫12d/8c位点的 Ga^{3+} 离子与6/4个氧原子配位,占据威科夫8c位点的 Si^{4+} 离子为4配位。在这些多面体结构中, $[\text{GdO}_8]/[\text{CaO}_8]$ 与周围的其他两种多面体结构通过共享两个O原子形成共线连接, $[\text{GaO}_4]/[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{GaO}_6]$ 通过共享一个O原子形成点连接。由于 Ga^{3+} 离子($r = 0.620 \text{ \AA}$,六配位)和 Cr^{3+} 离子($r = 0.615 \text{ \AA}$,六配位)的离子失配率仅为0.8%,考虑到相同的价态和相似性离子半径,推测掺入的 Cr^{3+} 离子将占据GCGS化合物中的 Ga^{3+} 离子格位,并产生较好热稳定性、较高量子产率的NIR发射。

2.2 物相及发光特性

图2(a)为 $\text{GCGS}:x\text{Cr}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.07$)样品的XRD谱图。所有荧光粉样品的衍射峰与 $\text{Gd}_3\text{Ca}_5\text{O}_{12}$ 标准卡片(PDF#00-013-0493)一致,表明成功合成了一系列纯相的 $\text{GCGS}:x\text{Cr}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.07$)荧光粉。为了判断 Cr^{3+} 离子是否成功进入基质晶格,将XRD图谱(图2(b))放大 $32^\circ \sim 33.5^\circ$,可以清晰地看到随着 Cr^{3+} 离子含量逐渐增加,XRD峰向大角度移动。这可能归因于具有较小离子半径的 Cr^{3+} 离子($r = 0.615 \text{ \AA}$,六配位)逐渐替代晶格中离子半径较大的 Ga^{3+} 离子($r = 0.620 \text{ \AA}$,六配位)导致晶面间距缩小。该结果表明 Cr^{3+} 离子成功掺杂到基质晶格中。

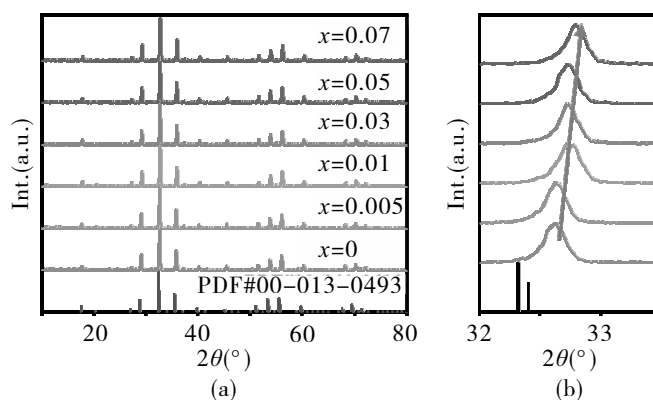


图2 $\text{GCGS}:x\text{Cr}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.07$)样品的XRD图谱(a)和放大的XRD图谱(b)

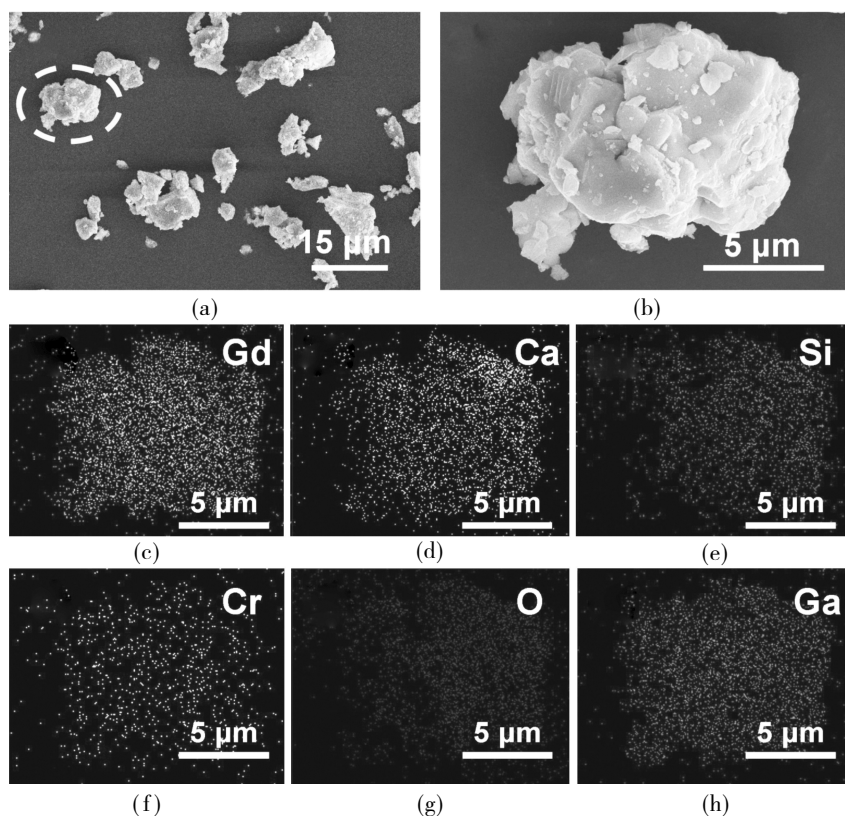


图3 $\text{GCGS}:0.03\text{Cr}^{3+}$ 样品的荧光粉颗粒形貌图(a-b)和关于Gd、Ca、Ga、Si、O、Cr元素的EDX mapping图谱(c~h)

文章进一步研究 GCGS:0.03Cr³⁺ 样品的形貌和元素分布(图 3(a~b)), 该荧光粉颗粒均呈不规则形状, 荧光粉颗粒的粒径分布在 5~15 μm 之间。此外, 由图 3(c~h) 可以看出所有元素均匀分布在荧光粉颗粒中。结合 XRD 结果表明, 成功合成了纯相且元素分布均匀的 GCGS:xCr³⁺ (0 ≤ x ≤ 0.07) 荧光粉。

图 4(a) 为 GCGS:xCr³⁺ (x = 0 和 0.03) 的漫反射光谱, GCGS 基质在 350~800 nm 范围并无吸收, 而 Cr³⁺ 离子掺杂在 303 nm、455 nm 和 640 nm 处, 引起了三个特征吸收峰。这三个特征吸收峰分别归因于 Cr³⁺ 离子的 ⁴A₂ 到 ⁴T₁(⁴P)、⁴T₁(⁴F) 和 ⁴T₂(⁴F) 的跃迁^[20-21]。利用 Kubelka-Munk 方程(1-2)^[22-23]

$$[F(R)h\nu]^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

其中, R、A、hν、h 和 E_g 分别表示样品反射率、比例常数、光子能量、普朗克常数和光学带隙。由上式计算得到 GCGS 基质的光学带隙值 E_g, 为 5.4 eV, 较大的带隙意味着基于该基质得到的发光材料可能具有较好的热稳定性(图 4(b))^[22]。

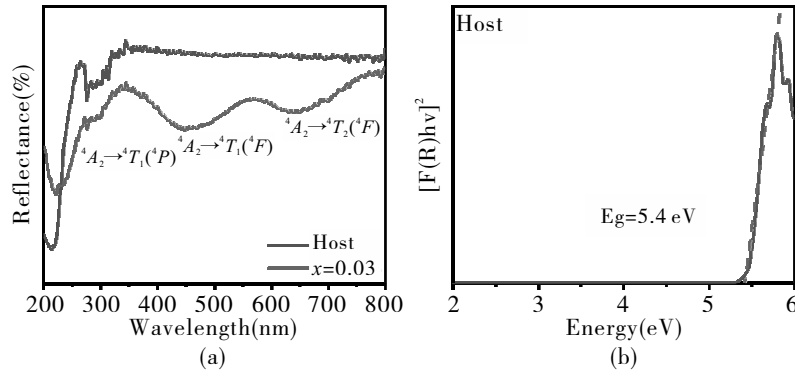


图4 GCGS:xCr³⁺ (x = 0 和 0.03) 样品的漫反射光谱 (a) 和通过 Kubelka-Munk 计算的 GCGS 基质光学带隙 (b)

图 5(a) 为 GCGS:xCr³⁺ (0.005 ≤ x ≤ 0.07) 样品的归一化 PL 光谱。在 455 nm 激发下, GCGS:xCr³⁺ (0.005 ≤ x ≤ 0.07) 样品呈现为宽带 NIR 发射, 光谱覆盖 650~1100 nm, 发射峰的中心位于 ~805 nm, FWHM 为 ~169 nm, 该宽带发射归因于 Cr³⁺ 离子的 ⁴T₂(⁴F) → ⁴A₂(⁴F) 跃迁^[23-24]。随着 x 的增大, NIR 发射在 x = 0.03 时发射强度逐渐达到最大值(图 5(b)), 随后发射强度逐渐下降。这一结果表明, 在 GCGS:xCr³⁺ (0.005 ≤ x ≤ 0.07) 样品中出现了浓度猝灭。图 5(c) 为 GCGS:xCr³⁺ (0.005 ≤ x ≤ 0.07) 样品在发射峰 805 nm 处监测到的 PLE 光谱, 所有样品均表现出 300~550 nm 的较宽激发波段, 其中最佳激发波长为 455 nm, 说明 GCGS:xCr³⁺ (0.005 ≤ x ≤ 0.07) 荧光粉可被蓝光有效激发。

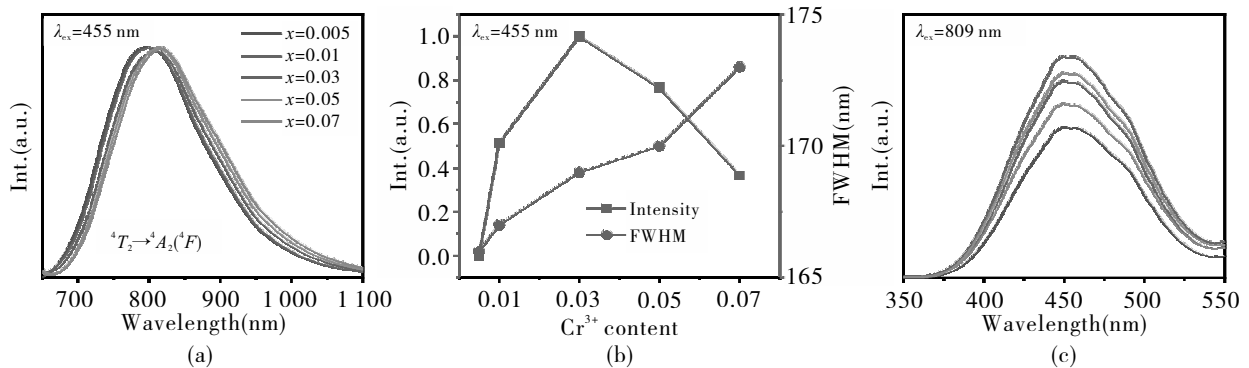


图5 GCGS:xCr³⁺ (0.005 ≤ x ≤ 0.07) 样品的归一化 PL 光谱 (a); GCGS:xCr³⁺ (0.005 ≤ x ≤ 0.07) 样品的强度和 FWHM 随浓度变化 (b) 和 GCGS:xCr³⁺ (0.005 ≤ x ≤ 0.07) 样品的 PLE 光谱 (c)

由于光谱谱型不对称, 进一步通过依赖发射波长的 PLE 光谱以及波长依赖的荧光衰减曲线(图 6) 验证发光中心数量。在不同发射波长 855 nm、805 nm 和 755 nm 监测下, 归一化 PLE 光谱和寿命光谱几乎相同。这一现象表明, 在 GCGS:xCr³⁺ (0.005 ≤ x ≤ 0.07) 化合物中, 宽带发射归因于 Cr³⁺ 离子仅占据一个阳离子位点。结合晶体结构和物相分析结果, Cr³⁺ 离子在 GCGS 化合物中仅占据 Ga³⁺ 位点。

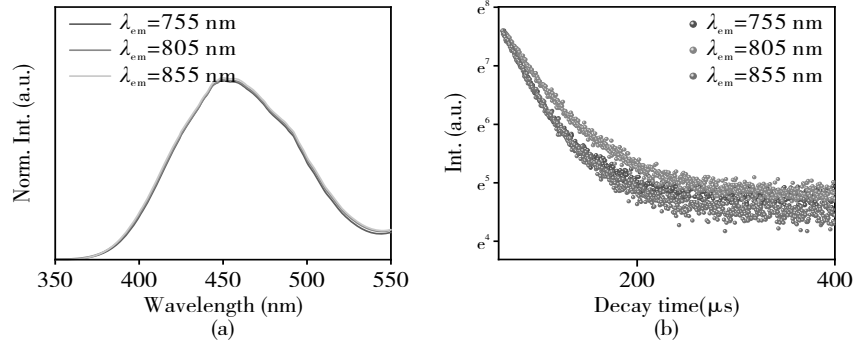


图6 监测发光峰位为 755 nm、805 nm 和 855 nm 处得到的 GCGS:0.03Cr³⁺样品的 PLE 光谱(a)以及荧光衰减曲线(b)

为了进一步探究其浓度猝灭的机制,计算掺杂铬离子之间能量的临界距离

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{1/3} [3, 25-27]$$

其中, $V = 0.189\text{ nm}^3$, $X_c = 0.03$, $N = 6$. 计算得 R_c 值约为 1.261 nm, 远大于交换相互作用距离 0.5 nm. 这表明 Cr^{3+} 离子的浓度猝灭效应可能是由于多极-多极相互作用造成的。根据 Dexter 理论, 通过式 $\left(\log\left(\frac{I}{x}\right) = C - \left(\frac{\theta}{3}\right)\log(x)\right)$ 对多极-多极相互作用的类型进行进一步确认^[3, 26-30]。如图 7 所示, 通过对 $\log\left(\frac{I}{x}\right)$ 和 $\log(x)$ 的关系进行线性拟合, 经计算得 θ 值为 2.757, 接近 3, 表明 GCGS: $x\text{Cr}^{3+}$ ($0.005 \leq x \leq 0.07$) 样品的浓度猝灭效应是由相邻的 Cr^{3+} 离子之间能量传递引起的。

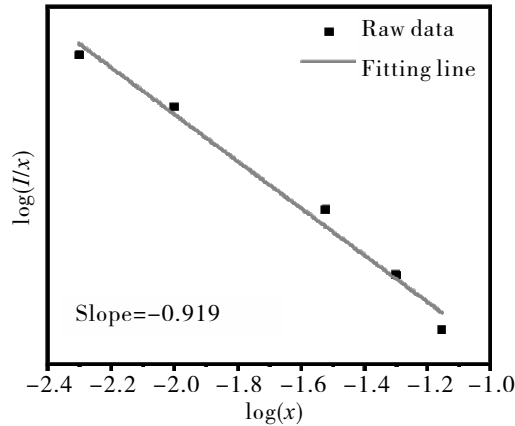


图7 GCGS: $x\text{Cr}^{3+}$ ($0.005 \leq x \leq 0.07$) 样品中 $\log(I/x)$ 与 $\log(x)$ 的关系

2.3 发光热稳定性与量子产率

荧光粉的热稳定性和量子产率是评价其应用潜力的重要指标。调查 GCGS:0.03Cr³⁺ 的热稳定性发现, 随着温度的升高, PL 积分发射强度逐渐降低(图 8(a))。在温度为 423 K 时, 其积分发射强度保持在常温的 66% 左右, 而 FWHM 伴随着轻微展宽 169 nm 展宽到 177 nm(图 8(b))。较好的热稳定性可能归因于 GCGS:0.03Cr³⁺ 具有较宽的带隙($E_g = 5.4\text{ eV}$)和较弱的电子-声子耦合效应(298 K 至 423 K 的热展宽为 8 nm)^[31-32]。此外, GCGS:0.03Cr³⁺ 荧光粉的内量子产率 (Internal Quantum Efficiency, IQE) 为 90%(图 8(c))。综合 GCGS:0.03Cr³⁺ NIR 荧光粉的 FWHM、IQE、热稳定性的性能超过了大部分同结构 Cr^{3+} 离子激活的石榴石荧光粉(图 8(d)), 表明该近红外荧光粉在夜视、生物成像领域具有潜在的应用。

2.4 NIR pc-LED 器件制备及应用评估

利用 AB 有机硅胶将 GCGS:0.03Cr³⁺ 荧光粉封装在 blue LED 上, 制得的 NIR pc-LED 器件可产生明亮的 NIR 发射, 因而被 NIR 相机捕捉。NIR 光拥有肉眼不可见、穿透深等优点, 可适用于夜视、生物成像。为了证明该器件在夜视成像中的应用前景, 在不同光照条件下拍摄了明信片(图 9(a~c))。图 9(a)为自然光下拍摄的照片; 当荧光灯关闭时, 摄像头因无法捕捉图像而呈黑暗(图 9(b)), 当 NIR pc-LED 打开时, 通过 NIR 相机可拍摄到清晰明信片图像(图 9(c))。这些结果表明, GCGS:0.03Cr³⁺ 荧光粉在夜视中具有潜在应用。最后考

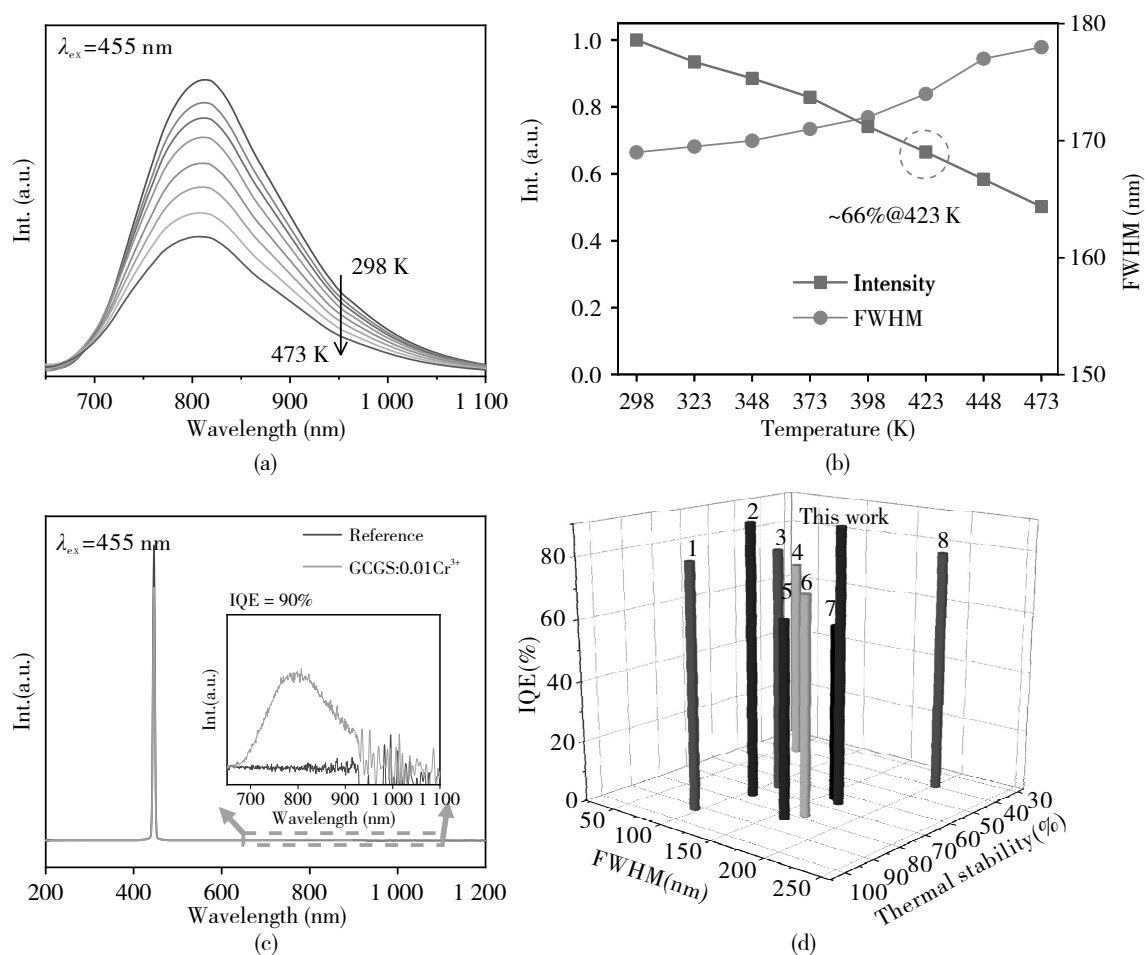


图8 在蓝光波长为455 nm激发下GCGS:0.03Cr³⁺样品的温度依赖发射光谱(a);在298~473 K温度范围内的积分发射强度和半高宽变化图(b);在蓝光455 nm激发下,GCGS:0.03Cr³⁺样品的荧光量子产率(c)和Cr³⁺激活石榴石结构同行对比(d)

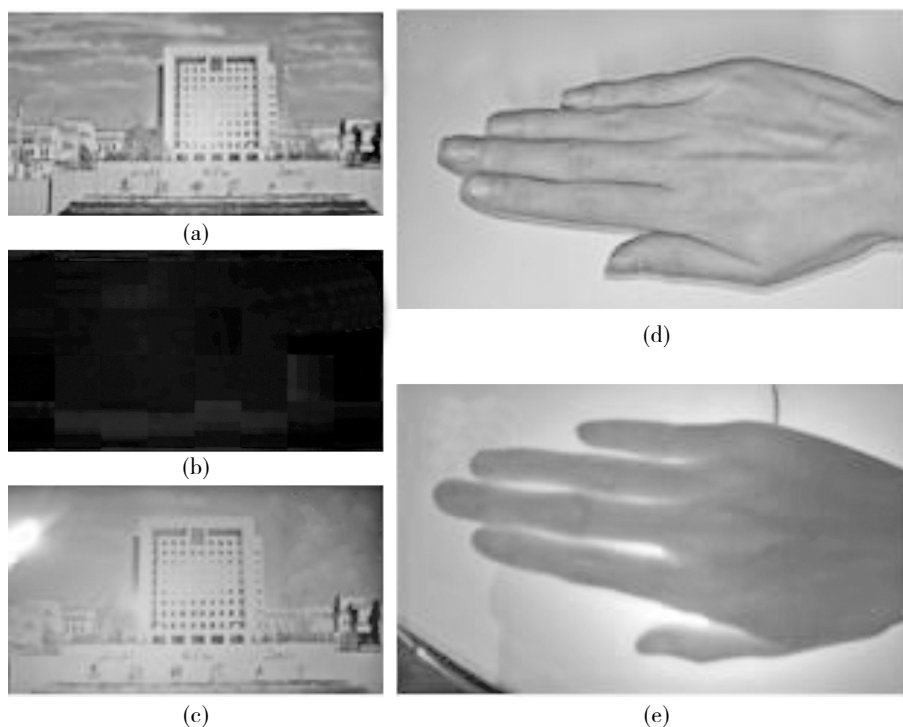


图9 普通相机分别拍摄自然光/黑暗/NIR环境下的明信片(a~c);近红外照相机拍摄NIR pc-LED照射下的手掌照片(d)和普通相机/近红外相机拍摄的手掌照片(e)

虑到 NIR 光的穿透深,进一步尝试 NIR pc-LED 器件在生物成像方面的应用。图 9(d~e)为可见光相机和 NIR 光相机拍摄的手掌照片,在 NIR 光下可以清楚地看到一些血管分布,表明该器件在生物成像方面也具有潜在的应用。

3 结论

文章通过高温固相反应成功合成了一系列 $\text{GCGS}:x\text{Cr}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.07$) NIR 荧光粉。通过 XRD、SEM、PL 光谱、PLE 光谱、PLQY 光谱等测试对荧光粉的物相结构、发光特性等进行实验表征。实验表明,宽带 NIR 发射源于占据单一 Ga^{3+} 晶体学格位的 Cr^{3+} 离子产生,在蓝光 455 nm 激发下, $\text{GCGS}:0.03\text{Cr}^{3+}$ 的宽带 NIR 发射的 FWHM 为 169 nm,其内量子产率高达 90%。在高温 423 K 情况下, $\text{GCGS}:0.03\text{Cr}^{3+}$ 的积分发射强度保持在室温的 66% 左右。通过在蓝色 LED 芯片上涂覆 $\text{GCGS}:0.03\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉,制备了 NIR pc-LED 器件,并证明该器件在夜视及生物成像领域具有潜在应用。

参考文献:

- [1] LIANG H. A Highly Efficient and Broadband Near-infrared-emitting Garnet Phosphor for Plant Lighting Realized by Cation Co-substitution in Lutetium Aluminum Garnet[J]. *J. Alloys. Com.*, 2023, 937(15): 168374.
- [2] HWANG T Y, CHOI Y, SONG Y, et al. A Noble Gas Sensor Platform: Linear Dense Assemblies of Single-walled Carbon Nanotubes(LACNTs) in a Multi-layered Ceramic/metal Electrode System(MLES)[J]. *J. Mater. Chem. C.*, 2018, 6: 972–979.
- [3] ZHAO F, SONG Z, LIU Q, et al. Advances in Chromium-activated Phosphors for Near-Infrared Light Sources[J]. *Laser Photon. Rev.*, 2022; 202200380.
- [4] SUN B, DAI P, ZHU H, et al. Site-selective Occupation of Cr^{3+} Ions toward Ultra-Broadband Near-Infrared Emission Stannate Phosphors[J]. *Mater. Today Chem.*, 2022, 26: 101258.
- [5] RAJENDRAN V, FANG M H, GUZMAN GND, et al. Super Broadband Near-Infrared Phosphors with High Radiant Flux as Future Light Sources for Spectroscopy Applications[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(11): 2679–2684.
- [6] YUAN H, BAI Y, WANG G, et al. $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Cr}^{3+}$: A Broadband Near-Infrared Phosphor Induced by the Two-site Occupation of Cr^{3+} [J]. *Ceramics International*, 2023, 49: 18000–18006.
- [7] ZHOU L, LYU Z, SUN D, et al. Enhanced Thermal Stability and Energy Transfer by Crystal-field Engineering in a Garnet Phosphor for Thermometry and NIR-LED[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(22): 2201308.
- [8] ZHU Q, HUO J, NI Q, et al. Design of Cr^{3+} -activated Broadband Nir Phosphors with Tunable and Abnormal Thermal Quenching Behavior for NIR pc-LEDs[J]. *Mater. Chem. Front.*, 2024, 8: 2874–2881.
- [9] JIN C, LI R, LIU Y, et al. Efficient and Stable $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ Phosphors for High-performance NIR LEDs[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11: 2300772.
- [10] ZHANG T, LIU F, LONG L, et al. $\text{Y}_2\text{MAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) Near-Infrared Phosphors Via Chemical Unit Co-substitution Strategy for Plant Growth[J]. *Opt. Mater.*, 2023, 144: 114346.
- [11] FANG M H, BAO Z, HUANG W T, et al. Evolutionary Generation of Phosphor Materials and Their Progress in Future Applications for Light-emitting Diodes[J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122: 11474–11513.
- [12] LIU Y, HE S, WU D, et al. Broadband NIR Garnet Phosphors with Improved Thermal Stability via Energy Transfer[J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2022, 4: 643–650.
- [13] ZHANG J, ZOU X, JIN L, SUN J, et al. Modular High Power Plant Lighting Sources based on Phosphor-sapphire Composites with High Thermal Conductivity[J]. *J. Mater. Chem. C.*, 2022, 10(48): 18147–18153.
- [14] HOU D, A Novel Extra-broadband Visible-NIR Phosphor Doped with Ce^{3+} and Cr^{3+} Towards Multifunctional Advanced Applications[J]. *Ceramics International*, 2023, 10692–10701.
- [15] WANG Y, WANG Z, WEI G, et al. Ultra-broadband and High-efficiency Near-infrared $\text{Gd}_3\text{ZnGa}_3\text{GeO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0-2.0$) Garnet Phosphors Via Crystal Field Engineering[J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 473: 135346.
- [16] LIU Z, YU X, PENG Q, et al. NIR Mechanoluminescence from Cr^{3+} Activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ with Intense Zero Photon Line[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 2214497.
- [17] LIU L, YANG Y, SHEN L, et al. High-performance Tunable Near-infrared Emitters of Cr^{3+} -Activated Garnet Phosphor Enabled by Chemical Unit Co-substitution[J]. *Small*, 2024, 20: 2309570.
- [18] ZHANG W. A Novel High-efficient NIR Emitting Phosphor $\text{Ca}_2\text{YAl}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ Enabled by Chemical Unit Co-substitution[J].

- Ceramics International, 2024, 50(21): 41196–41206.
- [19] WANG P, WANG Y, LI Z, et al. Enhanced Stability and Brightness Through Co-substitution: Promoting Plant Growth with Green-Excited Deep Red Phosphor $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{2x}\text{Al}_{3-x}\text{N}_4:\text{yEu}^{2+}$ [J]. Adv. Mater., 2024: 2414578.
- [20] HUANG D, LIANG S, CHEN D, et al. An Efficient Garnet-structured $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Li}_3\text{F}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ Phosphor with Excellent Photoluminescence Thermal Stability for Near-infrared LEDs[J]. Chem. Eng. J., 2021, 426: 131332.
- [21] YANG C, ZHENG D, ZOU X, et al. Highly-efficiency Far-red Emission in Cr^{3+} Activated $\text{Ca}_{1.8}\text{Mg}_{1.2}\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ toward Plant Precise Lighting[J]. Adv. Opt. Mater., 2024: 2303235.
- [22] CHEN G, NIE W, ZUO J, et al. A New Broadband Near-infrared Emitting $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ Phosphor for Night-vision Imaging[J]. Dalton Trans, 2022, 51: 12576–12584.
- [23] SATPATHY A, HUANG W, CHAN M, et al. Near-infrared I/II Nanophosphors with $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ Energy Transfer for Bioimaging[J]. Adv. Opt. Mater., 2023, 11: 2300321.
- [24] JIN Y, ZHOU Z, RAN R, et al. Broadband NIR Phosphor $\text{Ca}_2\text{LuScAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ for NIR LED Applications[J]. Adv. Opt. Mater., 2022, 10: 2202049.
- [25] ZENG H, ZHOU T, WANG L, et al. Two-site Occupation for Exploring Ultra-broadband Near-infrared Phosphor-double-perovskite $\text{La}_2\text{MgZrO}_6:\text{Cr}^{3+}$ [J]. Chem. Mater., 2019, 31: 5245–5253.
- [26] WANG C, WANG X, ZHOU Y, et al. An Ultra-broadband Near-infrared Cr^{3+} -activated Gallogermanate $\text{Mg}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8$ Phosphor as Light Sources for Food Analysis[J]. ACS Appl. Electron. Mater., 2019, 1: 1046–1053.
- [27] Z. SUN, B. SUN, X. ZHANG, et al. Superb Thermal Stability Purple-blue Phosphor Through Synergistic Effect of Emission Compensation and Nonradiative Transition Restriction of Eu^{2+} [J]. Mater. Today Chem., 2022, 24: 100877.
- [28] LAI J, SHEN W, QIU J, et al. Broadband Near-infrared Emission Enhancement in $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{Sn}_6\text{O}_{16}:\text{Cr}^{3+}$ Phosphor by Electron-lattice Coupling Regulation[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2020, 103: 5067–5075.
- [29] 马子婷, 张先哲, 戴鹏鹏, 等. 宽带近红外荧光粉 $\text{KScP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 的发光特性研究及近红外 LED 器件应用[J]. 发光学报, 2023, 44(12): 2158–2167.
- [30] 胡栋凯, 向燕, 戴鹏鹏. $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{LaAlO}_5:\text{Bi}^{3+}$ 固溶体荧光粉的发光特性研究[J]. 光子学报, 2024, 53(09): 150–160.
- [31] ZHANG J, ZHANG L, LIU F, et al. Smaller Stokes Shift Induced Highly Efficient Broadband Near Infrared Garnet Phosphor[J]. Laser Photon. Rev., 2023, 17: 2200586.
- [32] XIAO F, XIE C, XIE S, et al. Multi-site Cr^{3+} Occupation-related Broadband NIR luminescence in Cr^{3+} -doped $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ [J]. Cryst. Eng. Comm., 2021, 23: 5585–5594.

Luminescence Properties of $\text{Gd}_2\text{CaGa}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ Near Infrared Phosphor with Garnet Structure

MU Yuan-heng, LU Shu-run, MA Jing-yao, DAI Peng-peng*

(Xinjiang Key Laboratory for Luminescence Minerals and Optical Functional Materials, School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi, Xinjiang, 830054, China)

Abstract: Cr^{3+} -doped NIR phosphors are important in night vision lighting, food detection and security monitoring. Cr^{3+} -activated NIR phosphors with garnet structure have been reported to exhibit good luminous efficiency and thermal stability. However, achieving both a wide emission bandwidth and high thermal stability in Cr^{3+} -activated NIR phosphors remains challenging. In this paper, a series of near-infrared phosphors with the garnet structure of $\text{Gd}_2\text{CaGa}_4\text{SiO}_{12}:x\text{Cr}^{3+}$ (GCGS: $x\text{Cr}^{3+}$), which possess broadband emission and good thermal stability, have been successfully prepared. The results show that the GCGS:0.03 Cr^{3+} sample exhibits wide-band near-infrared emission with a main peak of 805 nm, a full width at half maximum (FWHM) of 169 nm and an Internal Quantum Efficiency (IQE) of 90% under the excitation of 455 nm blue light. At a high temperature of 423 K, the luminous intensity of the sample retains 66% of its room temperature intensity, indicating good thermal stability. Finally, the LED device utilizing the near-infrared phosphor in combination with a blue LED chip has been prepared, demonstrating the GCGS: $x\text{Cr}^{3+}$ phosphor potential for application in various fields.

Keywords: Near infrared phosphor; Cr^{3+} -doped; Garnet