

文章编号 1672-6634(2024)06-0029-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024050001

$\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ 多中心到单中心发射 以及光谱可调的实现

夏成龙, 陈煜辉, 曾炳阳, 杨佳慧, 李 玲, 王治国, 刘晓光

(湖北大学 化学化工学院、有机功能分子合成与应用教育部重点实验室, 湖北 武汉 430062)

摘 要 近红外光在农业、医药和无损检测等领域具有广泛应用,但是绝大多数近红外光源存在发光效率低和半高宽窄的问题。为此,通过高温固相法,在不同温度下成功制备了一系列不同浓度 Cr^{3+} 掺杂的以 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 为主要基质的近红外荧光粉。在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的 $\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ 可以实现奇特的从 350 nm 到 800 nm 的宽带双中心发射。当合成温度为 $800\sim 1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ 主要表现为近红外区的宽带发射,并且 $\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ 的发射光谱随着合成温度的升高出现了从 770 nm 到 730 nm 蓝移现象。通过主族元素替换,用 In^{3+} 替换 Ga^{3+} 实现了 $\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ 光谱从 764 nm 到 810 nm 的红移,用 Al^{3+} 替换 Ga^{3+} 发现其半高宽逐渐增加。同时,采用格位占据理论说明了 Cr^{3+} 优先占据具有八面体的 Ga_2 格位。

关键词 光致发光;近红外发光;光谱调节;格位占据

中图分类号 O74

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



$\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ Multi-Center to Single-Center Emission and Spectral Tunable Realization

XIA Chenglong, CHEN Yuhui, ZENG Bingyang, YANG Jiahui,
LI Ling, WANG Zhiguo, LIU Xiaoguang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ministry of Education Key Laboratory for the Synthesis and Application
of Organic Functional Molecules, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract Near-infrared light (NIR) is widely used in agriculture, medicine, non-destructive testing and other fields. But most of the near-infrared light sources have the problems of low luminous efficiency and narrow half-height width. In order to solve these problems, a series of Cr^{3+} doped NIR phosphors with $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ as the main substrate were prepared successfully by high temperature solid phase method at different temperatures. $\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ synthesized at $700\text{ }^\circ\text{C}$ enables the peculiar wideband with two-center emis-

收稿日期:2024-05-07

基金项目:国家自然科学基金项目(22273019)资助

通信作者:李玲,女,汉族,博士,副教授,研究方向:光电材料,E-mail: liling402431@hotmail.com;王治国,男,汉族,硕士,讲师,研究方向:光电材料,E-mail: wzg96513@hubu.edu.cn;刘晓光,男,汉族,博士,副教授,研究方向:光电材料,E-mail: liuxiaoguang402@hotmail.com。

sion from 350 to 800 nm. When the synthesis temperature rises from 800 °C to 1 100 °C, $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ mainly shows wide-band emission in the near infrared region. Moreover, the emission spectrum of $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ shows a blue shift from 770 nm to 730 nm with the increase of synthesis temperature. By replacing Ga^{3+} with In^{3+} , the spectral redshift of $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ from 764 nm to 810 nm was achieved, and the half-height width of Ga^{3+} was gradually increased after replacing Ga^{3+} with Al^{3+} . At the same time, the lattice occupation theory is used to show that doped Cr^{3+} preferentially occupies the Ga2 lattice site with octahedron.

Key words photoluminescence; near-infrared luminescence; spectral regulation; site occupation

0 引言

近年来,有关近红外光谱的研究在农业、医药、食品工业和无创健康监测等领域被广泛报道。与此同时,因具有检测迅速,制样简单,信息量大,无损质量检测,可同时测定多组分,不使用有毒有机试剂和可实现远程分析检测等优点,依赖于近红外光的近红外光谱仪被广泛应用于多个领域^[1-3]。然而近红外光谱仪的巨大尺寸限制了其使用范围,这主要是因为传统的卤素灯和近红外发光二极管存在体积大、发光效率低和半高宽窄等问题^[1],因此,科研工作者开始对近红外光源进行研究以改善这些缺点。

目前,近红外发光材料中的主要发光中心为部分稀土离子和过渡金属离子。其中 Cr^{3+} 激活的近红外发光材料由于其发射波长可调,在植物生长、食品分析、生物医学成像和夜视等方面有着广泛的应用^[4-6]。 Cr^{3+} 的 3d 能级能量位置较低,且 d 轨道对局部配位环境具有高敏感性,故 Cr^{3+} 常用作宽带近红外光发射材料的发光中心。由于 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 跃迁属于自旋允许, Cr^{3+} 掺杂的发光材料往往在可见光区有宽带吸收峰,在近红外区域有较强发射^[7-9]。

Ga_2O_3 材料具有多种构型,分别为 α 、 β 、 γ 、 δ 和 ϵ 构型,其中 β 构型的 Ga_2O_3 在高温下最稳定,所以 β - Ga_2O_3 受到更为广泛的研究。2020 年, Liu 等人^[9] 发现了 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 在植物生长照明领域的应用。2022 年 Li 等人^[10] 报道的 $\text{Ga}_2\text{O}_3:x\text{Cr}^{3+}$ 纳米纤维制作的 pc-LED 在红外成像领域有很好的应用前景。2022 年, Zhao 等人^[11] 在 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 中用 $[\text{Zn}^{2+}-\text{Ge}^{4+}]$ 取代 $[\text{Ga}^{3+}-\text{Ga}^{3+}]$, 制备了具备可调宽带发射的 $\text{Ga}_{2-2x}\text{Zn}_x\text{Ge}_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉,随着 $[\text{Zn}^{2+}-\text{Ge}^{4+}]$ 掺入量的增加,发射峰的位置可以从 726 nm 调至 808 nm,最大半高宽可以从 126 nm 扩大到 190 nm。

在本文中,使用高温固相法合成一系列样品。通过研究不同的烧结温度和同一主族元素(如 In、Al)的取代对发射光谱的影响,证明了其发射光谱变化规律以达到发射光谱的调节。同时,采用格位占据理论 SOT 分析了 Cr^{3+} 占据的阳离子格位。

1 实验

1.1 实验所需原料与样品制备过程

采用高温固相法合成样品。首先按化学计量比称取 β - Ga_2O_3 (99.99%) 和 Cr_2O_3 (99%), 研磨 30 min 后,置于刚玉坩埚中,在空气气氛下,在不同温度下(700、800、900、1 000 和 1 100 °C)煅烧 3 h,合成一系列 $\text{Ga}_2\text{O}_3:x\text{Cr}^{3+}$ 样品。再使用 β - Ga_2O_3 (99.99%)、 Cr_2O_3 (99%)、 In_2O_3 (99.99%) 和 Al_2O_3 (99.99%) 为原料,采取与前面相同的方法,在 1 300 °C 下煅烧 6 h,合成了一系列 $\text{Ga}_{1.97-x}\text{Al}_x\text{O}_3:\text{Cr}_{0.03}^{3+}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 和 $\text{Ga}_{1.97-x}\text{In}_x\text{O}_3:\text{Cr}_{0.03}^{3+}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 样品,冷却到室温后充分研磨成粉末待测。

1.2 仪器表征

使用 BRUKER D8 X 射线粉末衍射仪(XRD)测试产物的物相数据, 2θ 的范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $12^\circ/\text{min}$, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, Cu-K α 辐射($\lambda=0.15418\text{ nm}$)。晶胞参数和相关数据是使用通用结构分析系统(GSAS)软件从 XRD 数据中提取。光致发光激发光谱(PLE)和发射光谱(PL)由 FLS 980 爱丁堡荧光光谱仪测量,激发光源为 450 W 氙灯,狭缝宽度为 2 nm。

2 结果与讨论

2.1 物相和晶体结构分析

合成的 β -Ga₂O₃:Cr³⁺ 的样品的 XRD 图谱如图 1(a) 所示,其衍射峰均与 β -Ga₂O₃ 的标准卡片 (ICSD: 83645) 完全一致,这表明合成的 Ga₂O₃:Cr³⁺ 均为纯相,Cr³⁺ 的掺杂并没有改变 β -Ga₂O₃ 的晶体结构。该标准卡片显示 β -Ga₂O₃ 属于单斜晶系,空间群为 $C2/m$,晶胞参数 $a = 1.221\ 4\ \text{nm}$, $b = 0.303\ 71\ \text{nm}$, $c = 0.579\ 8\ \text{nm}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103.83^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 0.208\ 546\ \text{nm}^3$; $Z = 4$ 。如图 1(b) 所示,Ga_{1.6}Al_{0.4}O₃ 的 XRD 图形的衍射峰与 β -Ga₂O₃ 的标准卡片 (ICSD: 83645) 完全一致,对比 Ga_{1.6}Al_{0.2}In_{0.2}O₃ 和 Ga_{1.6}In_{0.4}O₃ 的 XRD 图谱,其衍射峰均向小角度方向偏移。并且随着样品中 In³⁺ 浓度的增加偏移越大,这主要是因为较大的 In³⁺ (六配位时离子半径为 0.080 nm) 离子取代了较小的 Ga³⁺ (六配位时离子半径为 0.062 nm) 离子,引起了晶格膨胀^[12]。如图 1(c, d) 所示,在 β -Ga₂O₃ 晶体中有两种不同的 Ga 格位,分别是 Ga1 和 Ga2,其中 Ga1 与 4 个 O 配位形成的 GaO₄ 四面体,Ga2 与 6 个 O 配位形成的 GaO₆ 八面体。

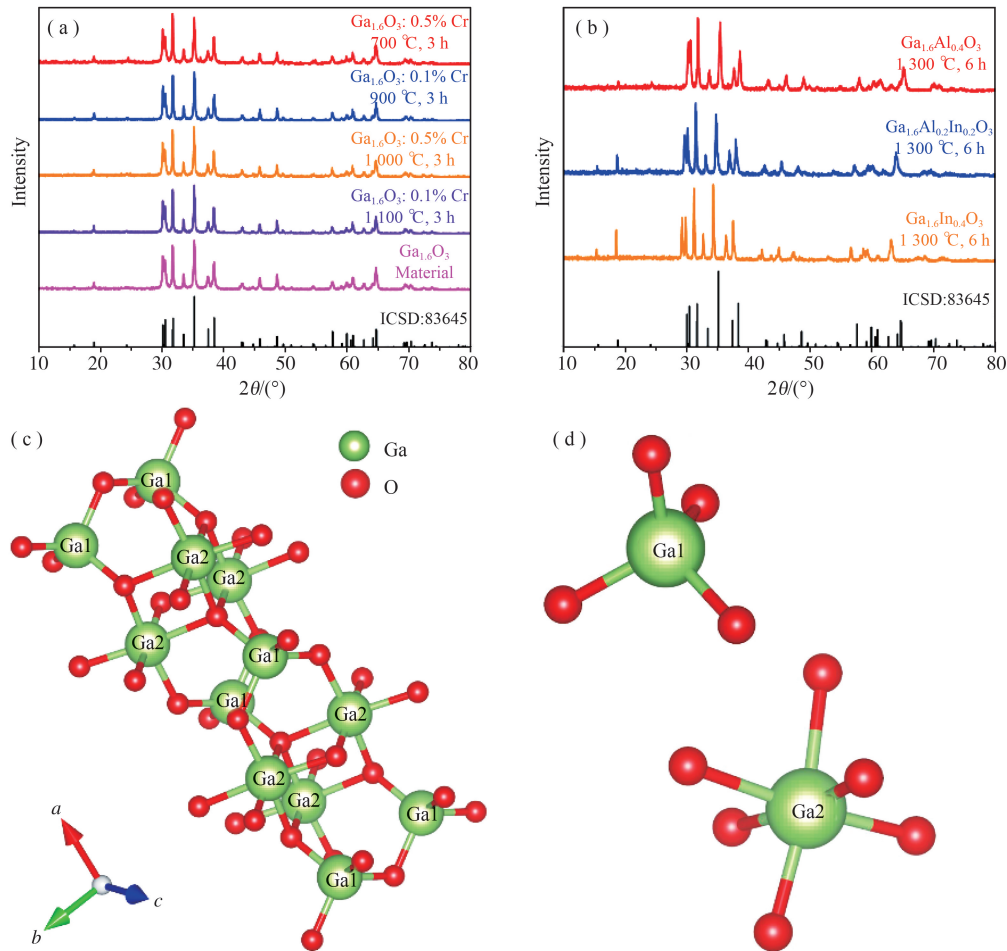


图 1 (a) 在(700、900、1 000 和 1 100 °C)下合成的 Ga₂O₃: x Cr³⁺ 和(b) 在 1 300 °C 下合成的 Ga_{1.6}Al_{0.4}O₃、Ga_{1.6}Al_{0.2}In_{0.2}O₃ 和 Ga_{1.6}In_{0.4}O₃ 的 XRD 谱图以及 β -Ga₂O₃ 的标准卡片 (ICSD: 83645);
(c) β -Ga₂O₃ 的晶体结构图;(d) Ga1 和 Ga2 位点的配位环境

Fig. 1 XRD patterns of (a) Ga₂O₃: x Cr³⁺ synthesized at (700, 900, 1 000 and 1 100 °C) and (b) Ga_{1.6}Al_{0.4}O₃, Ga_{1.6}Al_{0.2}In_{0.2}O₃ and Ga_{1.6}In_{0.4}O₃ synthesized at 1300 °C and standard card of β -Ga₂O₃ (ICSD: 83645);
(c) Crystal structure diagram of β -Ga₂O₃; (d) Coordination environment of Ga1 and Ga2 sites

以 β -Ga₂O₃ 的单晶结构数据为标准模型,使用 GSAS 软件对部分样品的 XRD 数据进行了精修。精修结果如表 1 和表 2 所示,Ga₂O₃:Cr³⁺ 等样品的晶胞参数与原料 Ga₂O₃ 比较接近,证明在 700、900、1 000、

1 100 ℃下均成功合成了目标产物, Cr^{3+} 的掺入并未改变 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的晶体结构。 $\text{Ga}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_3$ 的晶胞参数相对于原料 Ga_2O_3 有所变小, 符合较小 Al^{3+} (六配位时离子半径 $r=0.054\text{ nm}$) 取代较大 Ga^{3+} 时所造成的晶格收缩。对于 $\text{Ga}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ 其晶胞参数相较于原料 Ga_2O_3 有所变大, 因为较大的 In^{3+} 取代较小的 Ga^{3+} 造成了晶格膨胀, 导致了掺入 In^{3+} 后 XRD 谱中衍射峰的位移。

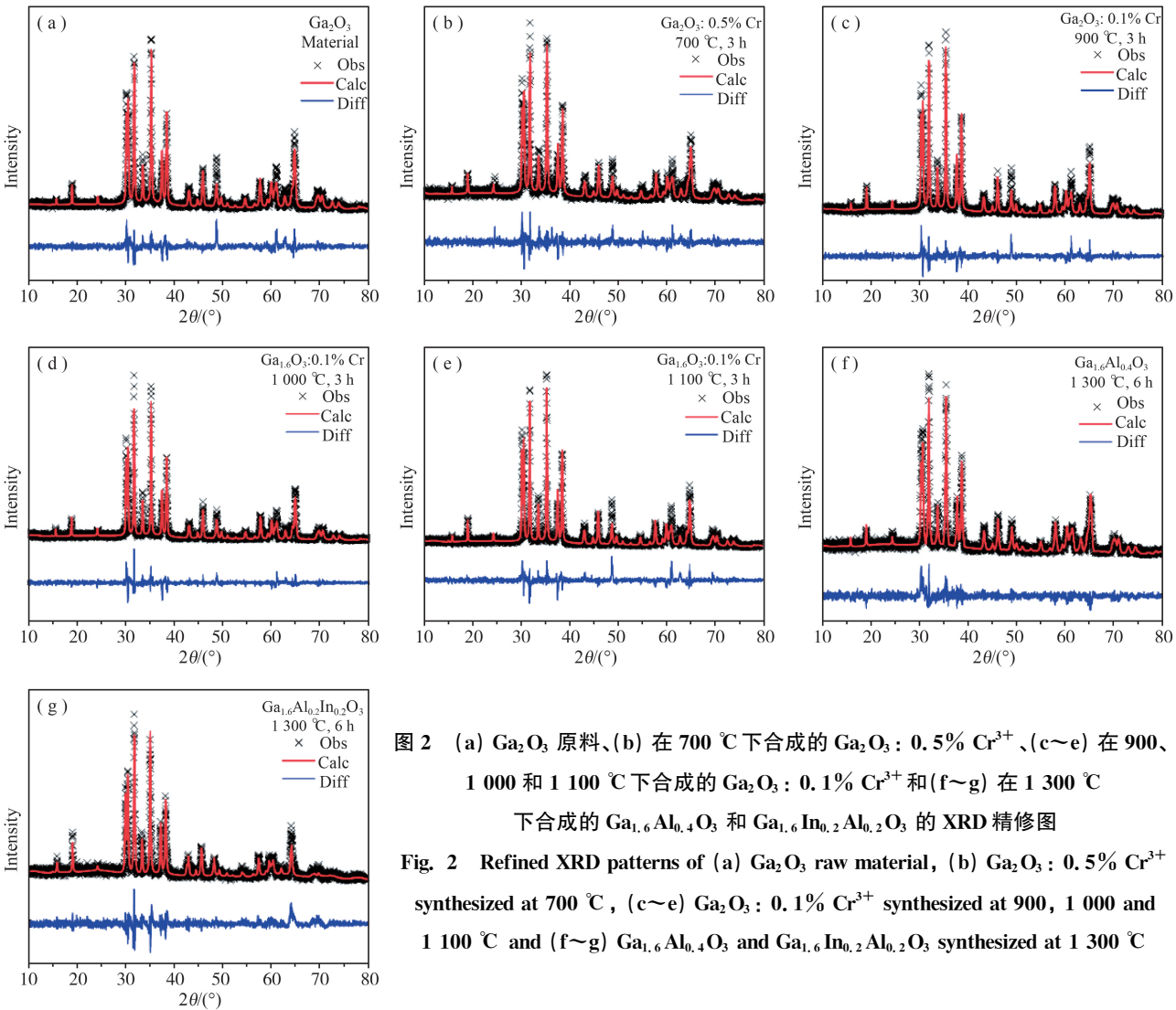


图 2 (a) Ga_2O_3 原料、(b) 在 700 ℃下合成的 $\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.5\% \text{Cr}^{3+}$ 、(c~e) 在 900、1 000 和 1 100 ℃下合成的 $\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.1\% \text{Cr}^{3+}$ 和 (f~g) 在 1 300 ℃下合成的 $\text{Ga}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_3$ 和 $\text{Ga}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ 的 XRD 精修图

Fig. 2 Refined XRD patterns of (a) Ga_2O_3 raw material, (b) $\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.5\% \text{Cr}^{3+}$ synthesized at 700 ℃, (c~e) $\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.1\% \text{Cr}^{3+}$ synthesized at 900, 1 000 and 1 100 ℃ and (f~g) $\text{Ga}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_3$ and $\text{Ga}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ synthesized at 1 300 ℃

表 1 Ga_2O_3 原料在 700 ℃下合成的 $\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.5\% \text{Cr}$ 和在 900、1 000、1 100 ℃下合成的 $\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.1\% \text{Cr}$ 的 XRD 精修数据

Table 1 XRD refinement data of $\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.5\% \text{Cr}$ synthesized at 700 ℃ and $\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.1\% \text{Cr}$ synthesized at 900, 1 000 and 1 100 ℃

Category	Ga_2O_3 raw material	$\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.5\% \text{Cr}^{3+}$ 700 ℃	$\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.1\% \text{Cr}^{3+}$ 900 ℃	$\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.1\% \text{Cr}^{3+}$ 1 000 ℃	$\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.1\% \text{Cr}^{3+}$ 1 100 ℃
a/nm	1.221 24	1.221 21	1.221 12	1.221 00	1.220 80
b/nm	0.303 50	0.303 47	0.303 50	0.303 54	0.303 52
c/nm	0.579 97	0.579 92	0.579 96	0.579 96	0.579 93
V/nm^3	0.208 74	0.208 70	0.208 71	0.208 71	0.208 66
$R_{\text{wp}}(\%)$	17.54	17.74	17.24	16.75	17.00
$R_{\text{p}}(\%)$	13.70	13.68	13.42	13.12	13.98
χ^2	1.680	1.482	1.642	1.550	1.856

表 2 以 Ga₂O₃ 为原料在 1 300 °C 下,合成的 Ga_{1.6}Al_{0.4}O₃ 和 Ga_{1.6}In_{0.2}Al_{0.2}O₃ 的 XRD 精修数据Table 2 XRD refinement data of Ga_{1.6}Al_{0.4}O₃ and Ga_{1.6}In_{0.2}Al_{0.2}O₃ synthesized using Ga₂O₃ as raw material at 1 300 °C

Category	Ga ₂ O ₃ raw material	Ga _{1.6} Al _{0.4} O ₃	Ga _{1.6} In _{0.2} Al _{0.2} O ₃
<i>a</i> /nm	1.221 24	1.212 59	1.233 40
<i>b</i> /nm	0.303 50	0.301 07	0.306 63
<i>c</i> /nm	0.579 97	0.576 43	0.581 99
<i>V</i> /nm ³	0.208 74	0.204 25	0.213 97
<i>R</i> _{wp} (%)	17.54	17.98	21.65
<i>R</i> _p (%)	13.70	14.16	16.76
<i>χ</i> ²	1.680	1.494	1.895

2.2 格位占据分析

在 β-Ga₂O₃ 晶体中有两种不同的 Ga 格位,分别与 4 个 O 配位形成 GaO₄ 四面体和与 6 个 O 配位形成的 GaO₆ 八面体。在讨论稀土离子的格位占据时,大多数情况从半径和电荷数两个因素确定,但是这样的判断存在局限性^[13],例如在 Ca₁₀K(PO₄)₇ 中,Ca²⁺ 和 K⁺ 的半径虽然与 Eu²⁺ 和 Eu³⁺ 的半径相近,但是 Eu³⁺ 的电荷数跟基质的阳离子却存在差异,因此此时无法根据半径和电荷数来确定掺杂离子的占据格位。SOT 理论指出掺杂离子的格位占据也与掺杂后的键能有关^[14],当掺杂离子进入晶体后,可通过比较不同晶格中键能的偏差来确定掺杂离子占据哪个阳离子格位。当掺杂离子和基质中的阳离子的键能值的大小越接近,该离子进入该阳离子格位的可能性就越大,因此其晶格位置也更容易被掺杂离子所取代^[15]。即掺杂离子优先占据基质中键能偏差较小的阳离子格位^[16,17]。

本文采用 SOT 理论来探索 Cr³⁺ 掺杂进入 β-Ga₂O₃ 之后所占据的 Ga 格位,其中键能大小描述如^[18,19]

$$|\Delta E_{M-O}^{\text{Ga}}| = |(N_M \times \bar{E}_{M-O}) - (N_M \times \bar{E}_{\text{Ga-O}})| = N_M \times |\bar{E}_{M-O} - \bar{E}_{\text{Ga-O}}| = N_M \times |\Delta E_{M-O}^{\text{Ga}}|, \quad (1)$$

式中 N_M 代表掺杂离子的浓度。因此对于相同的基质,只需要考虑 $\Delta E_{M-O}^{\text{Ga}}$ 的数值。 $\bar{E}_{M-O}$ 和 $\bar{E}_{\text{Ga-O}}$ 分别是 $M-O$ 和 $\text{Ga}-O$ 的键能。键能的计算方式如^[17]

$$\bar{E}_{M-O} = \frac{\sum E_{M-O}}{(CN)_M}, \quad (2)$$

$$\bar{E}_{\text{Cr}^{3+}-O} = \frac{\sum E_{\text{Cr}^{3+}-O}}{(CN)_{\text{Cr}^{3+}}}, \quad (3)$$

$$\bar{E}_{\text{Ga-O}} = \frac{\sum E_{\text{Ga-O}}}{(CN)_{\text{K/Y/W}}}, \quad (4)$$

式中 CN 是掺杂离子的配位数。在 Ga₂O₃ 中包括两种不同的 Ga 格位。当 Cr³⁺ 进入到 Ga₂O₃ 中时会占据其中某个格位离子进而形成新的格位离子,所形成的新的格位离子与周围的氧离子形成新的 $M-O$ 键。新键 $M-O$ 键能的计算方式如^[16,20,21]

$$E_{M-O} = J \times \exp\left(\frac{d_0 - d_{M-O}}{0.37}\right) \times \left(\frac{V_{\text{Ga}^{3+}}}{V_M}\right), \quad (5)$$

式中 $V_{\text{Ga}^{3+}}$ 表示 Ga 的价态, V_M 代表的是掺杂离子的价态。当没有离子掺入基质时, $\frac{V_{\text{Ga}^{3+}}}{V_M} = 1$ 。当有掺杂离子时, $\frac{V_{\text{Ga}^{3+}}}{V_M} \neq 1$, 这表明价态对晶体的键能产生影响。 d_0 和 J 都是常数, J 表示标准的原子化能, d_0 对于一个原子对是一个常数。计算需要的常数如表 3 所示。

$$\Delta E_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{Ga}} = |\bar{E}_{\text{Ga-O}} - \bar{E}_{\text{Cr}^{3+}-O}|. \quad (6)$$

表 3 $\text{Ga}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 和 $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的 J 值和 d_0 值Table 3 J values and d_0 values of $\text{Ga}^{3+}-\text{O}^{2-}$ and $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$

Ion pair	$J / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	d_0 / nm
$\text{Ga}^{3+}-\text{O}^{2-}$	1 240.64	0.173 0
$\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$	445.18	0.172 4

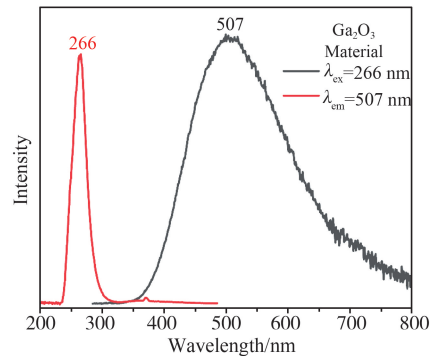
表 4 $\text{Ga}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 和 $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的键参数,键能值 ($E_{\text{M-O}}$, $E_{\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}}$) 和键能偏差值 ($\Delta E_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{Ga}}$)Table 4 Bond energies of $\text{Ga}^{3+}-\text{O}^{2-}$ and $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$, bond in ($E_{\text{M-O}}$, $E_{\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}}$), and the deviation of bond energy ($\Delta E_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{Ga}}$)

Central atom	Coordination atom	Count	d_0 / nm	$E_{\text{M-O}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta E_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{Ga}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Ga1	O1	1	0.180 3	1 018.774	359.685	
	O2	1	0.183 3	939.684	331.761	
	O2	1	0.183 3	939.429	331.674	
	O3	1	0.185 3	889.756	314.134	
Average				946.910	334.314	612.596
Ga2	O2	1	0.194 0	703.510	248.378	
	O1	1	0.197 8	633.988	223.835	
	O1	1	0.197 9	633.817	223.772	
	O3	1	0.202 3	561.994	198.417	
	O3	2	0.207 7	485.808	171.518	
Average				603.822	213.183	390.639

通过比较表 4 中 Cr^{3+} 在 Ga_2O_3 中占据不同阳离子格位的键能偏差值得 $\Delta E_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{Ga2}} (390.639 \text{ kJ/mol}) < \Delta E_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{Ga1}} (612.596 \text{ kJ/mol})$ 。根据 SOT, 掺杂离子会优先占据键能偏差值较小的阳离子格位。因此可以证明 Cr^{3+} 会优先占据具有 6 配位的 Ga2 格位。

2.3 Ga_2O_3 : Cr^{3+} 发光性质

如图 3 所示, 在 266 nm 激发下, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 原料表现为从 350 nm 到 800 nm 的宽带发射, 该发射光谱来自于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中的空位, 如镓空位 (V_{Ga})、氧空位 (V_{O}) 和镓氧空位对 [$(V_{\text{Ga}}, V_{\text{O}})$]。当发射波长为 507 nm 时, 其表现为 266 nm 附近较窄激发带^[22,23]。

图 3 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 原料的 PLE 和 PL 光谱Fig. 3 PLE and PL spectra of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ raw material

使用红敏光电倍增管对样品在 200 nm 到 800 nm 之间的发光特性进行了测试。如图 4(a)所示, 在 700 $^{\circ}\text{C}$ 下合成的 Ga_2O_3 : 0.1% Cr^{3+} 样品, 在 260 nm 激发下可以观察到从 350 nm 到 800 nm 的两个宽带发射峰, 通过对比原料和样品的发射光谱可知, 其中 350~650 nm 的宽带发射来自于 V_{Ga} 、 V_{O} 和 $(V_{\text{Ga}}, V_{\text{O}})$ 。650~800 nm 的发射带属于 Cr^{3+} 的自旋允许的 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁^[24]。如图 4(b)、5(a~c) 和 6(a~c) 所示, 对于 700 $^{\circ}\text{C}$ 下合成的 Ga_2O_3 : 0.3% Cr^{3+} 、 Ga_2O_3 : 0.5% Cr^{3+} 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 下合成的 Ga_2O_3 : 0.1% Cr^{3+} 、 Ga_2O_3 : 0.3% Cr^{3+} 、 Ga_2O_3 : 0.5% Cr^{3+} 以及 900 $^{\circ}\text{C}$ 下合成的 Ga_2O_3 : 0.3% Cr^{3+} 、 Ga_2O_3 : 0.5% Cr^{3+} 等样品的发射光谱中都可以观察到 350~650 nm 的宽带发射和 650~800 nm 的宽带发射; 其中, 350~650 nm 的宽带发射应该来自于 Cr^{3+} 离子掺杂后产生的空位和基质空位的综合发光; 随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的改变, 样品中的空位也会发生变化, 使得不同浓度 Cr^{3+} 掺杂的样品在 350~650 nm 的宽带发射不同^[25]。而属于 Cr^{3+} 的自旋允许的 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁产生的 650~800 nm 的宽带发射则不会随着掺杂浓度变化。

随着合成温度的升高, 350~650 nm 的宽带发射带相对 650~800 nm 的发射带强度逐渐下降直至消

失。这归因于温度的升高使得反应时的热振动加快进而使空位逐渐消失,所以由空位产生的发光也随之逐渐消失。如图 4(c)、5(d,e)和 6(d)所示,当合成温度升高到 1 000 °C 或 1 100 °C 时,在样品的发射光谱中已经无法观察到由空位产生的 350~650 nm 的发射带。所以通过控制合成温度,可以实现 Ga₂O₃: Cr³⁺ 单中心发射向多中心发射的转变。对于所有的样品,发射波长为 650~800 nm 时,其激发光谱由三个宽带组成,分别为 230~350 nm、350~510 nm 和 510~700 nm 的宽带,分别对应 Cr³⁺ 的 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(4P)$ 、 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(4F)$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2(4F)$ 跃迁,并且随着合成温度的升高,其 350~510 nm、510~700 nm 激发带的强度相对于 230~350 nm 激发带的强度有所增大。

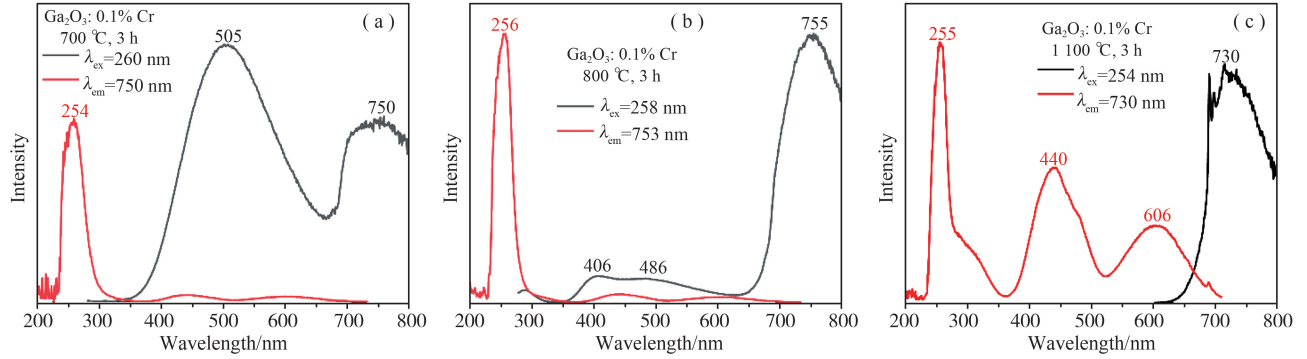


图 4 在(a) 700 °C、(b) 800 °C、(c) 1 100 °C 下合成的 Ga₂O₃: 0.1% Cr³⁺ 的激发和发射光谱

Fig. 4 PL and PLE spectra of Ga₂O₃: 0.1% Cr³⁺ synthesized at (a) 700 °C, (b) 800 °C, and (c) 1 100 °C

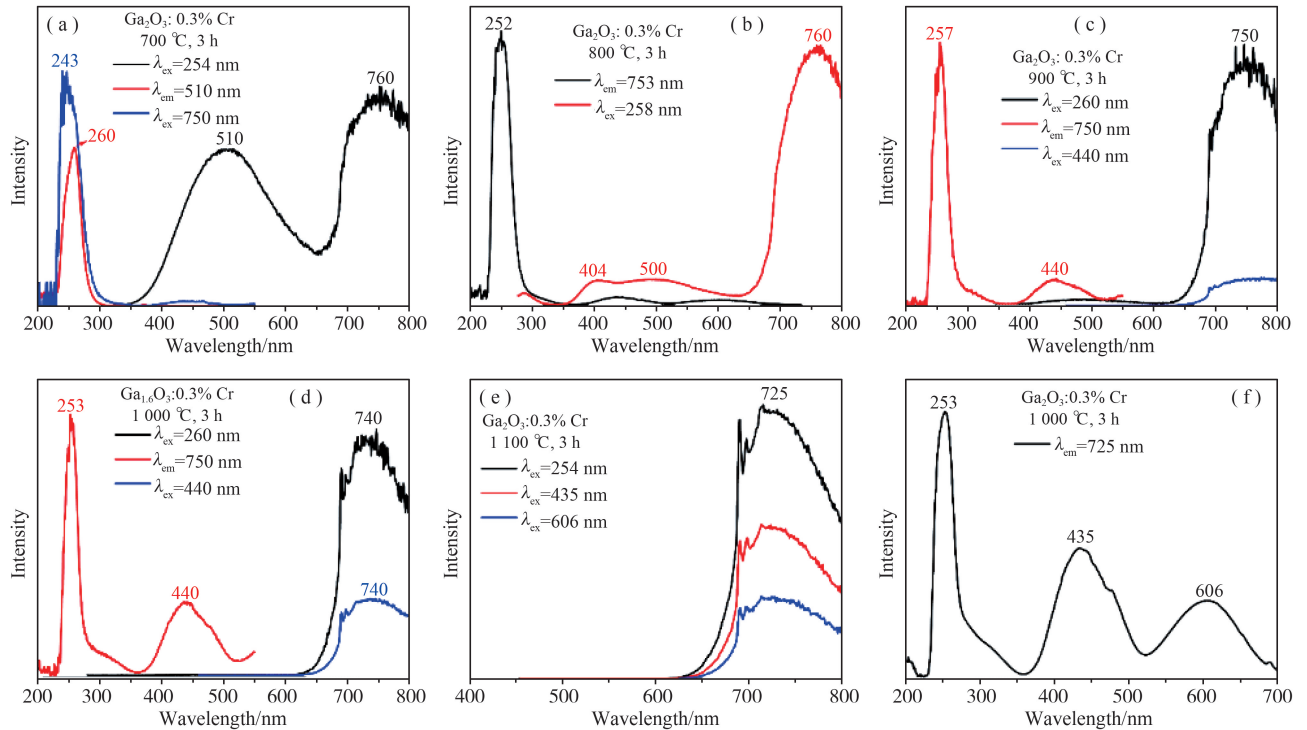


图 5 在(a) 700 °C、(b) 800 °C、(c) 900 °C、(d) 1 000 °C 和 (e,f) 1 100 °C 下合成的 Ga₂O₃: 0.3% Cr³⁺ 的激发和发射光谱

Fig. 5 PL and PLE spectra of Ga₂O₃: 0.3% Cr³⁺ synthesized at (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C, (d) 1 000 °C, and (e,f) 1 100 °C

大量的研究表明 Ga₂O₃: Cr³⁺ 是一种优秀的近红外发光材料,但是红敏光电倍增管无法接收到大于 800 nm 的光信号,所以选用了近红外光电倍增管对样品进行了分析。如图 7(a~d)所示,样品的 PL 光谱表现从 650~1 100 nm 的宽带发射,属于 Cr³⁺ 的自旋允许的 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 跃迁。如图 7(b)所示,将合成温度分别为 700、900、1 000 °C 的 Ga₂O₃: 0.3% Cr³⁺ 在 260 nm 激发下的 PL 光谱归一化处理后,随着合成温度的升高,发射光谱出现了从 773 nm 到 751 nm 再到 724 nm 的蓝移。同时,在图 4(a~c)和图 6(a~d)中也发现

随着合成温度的升高, $\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.1\% \text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.5\% \text{Cr}^{3+}$ 的发射光谱也出现蓝移的现象, 因此, 通过改变合成温度可以实现 $\text{Ga}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ 的发射光谱的移动。随着温度的改变, 晶体的结晶度和晶格的空位可能会发生微改变, 导致 Cr^{3+} 周边的环境因子发生变化, 一般情况下, 环境因子的减小, 光谱通常会往高能移动, 即发生蓝移。

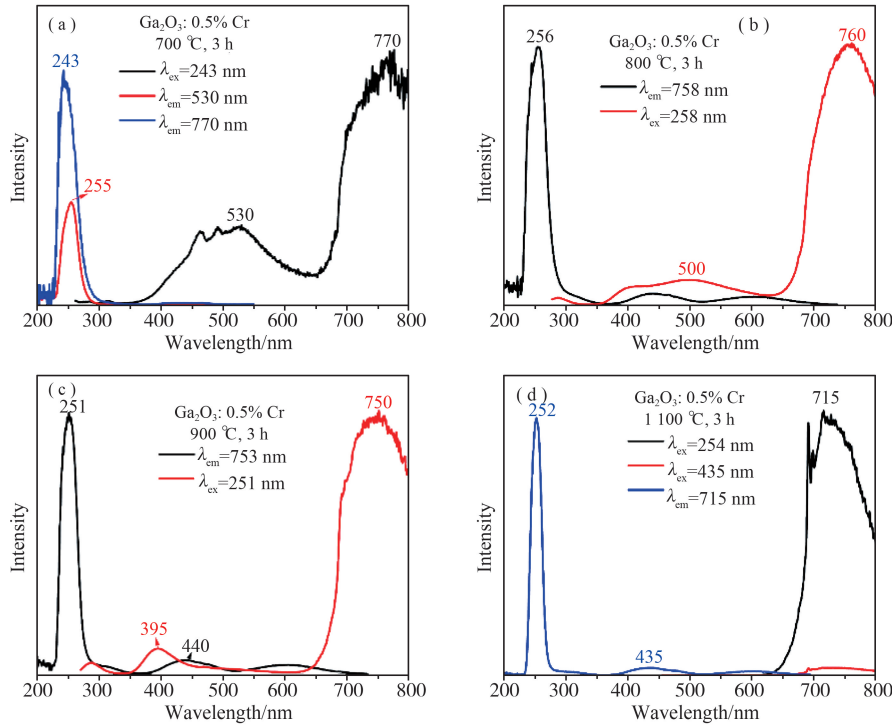


图 6 在(a) 700 °C、(b) 800 °C、(c) 900 °C、(d) 1100 °C下合成的 $\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.5\% \text{Cr}^{3+}$ 的激发和发射光谱

Fig. 6 PL and PLE spectra of $\text{Ga}_2\text{O}_3: 0.5\% \text{Cr}^{3+}$ synthesized at (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C, and (d) 1100 °C

在控制光谱移动方面, 已经有文献报道了通过增大 In^{3+} 掺杂 $\text{Ga}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ 的浓度, 可以实现 $\text{Ga}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ 光谱的红移^[26]。如图 8(a)所示, 通过增加掺杂 In^{3+} 的掺杂比例(0.1、0.2、0.3、0.4)实现了发射光谱峰值从 764 nm 红移到 810 nm。元素 In 与元素 Ga 在元素周期表中位于同一主族, 而与这两种元素位于同一主族的还有金属元素 Al, 并且 Al 比 In 价格较低也更容易获取。如图 8(b)所示, 在 1300 °C 下合成的 $\text{Ga}_{1.97-x}\text{Al}_x\text{O}_3: \text{Cr}_{0.03}^{3+}$ ($x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 的 PL 光谱中未发现其光谱的移动。如图 8(c)所示, 使用近红外光电倍增管收集到的在 1300 °C 下合成的 $\text{Ga}_{1.97-x}\text{Al}_x\text{O}_3: \text{Cr}_{0.03}^{3+}$ ($x=0.1, 0.3, 0.4$) 的 PL 光谱中并未发现其光谱的移动。但是其半高宽有一定的变化, $\text{Ga}_{1.97-x}\text{Al}_x\text{O}_3: \text{Cr}_{0.03}^{3+}$ ($x=0.1, 0.3, 0.4$) 的半高宽分别为 117、136 和 132 nm。

3 结论

在不同温度下, 使用高温固相法合成了 $\text{Ga}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ga}_{1.97-x}\text{Al}_x\text{O}_3: \text{Cr}_{0.03}^{3+}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)、 $\text{Ga}_{1.97-x}\text{In}_x\text{O}_3: \text{Cr}_{0.03}^{3+}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 等一系列的样品。通过 X 射线衍射以及精修证明了合成的样品是纯相, 同时对样品的光致发光特性进行了探究。对于 $\text{Ga}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$, 随着合成温度的升高(700、800、900、1000、1100 °C), 其发射光谱从双中心宽带发射(350~650 nm, 650~800 nm)逐渐变成单中心发射(650~800 nm); 在其激发光谱中, 其 350~510 nm、510~700 nm 激发带的强度相对于 230~350 nm 激发带的强度有所增大。并且 $\text{Ga}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ 的发射光谱随着合成温度的升高出现了从 770 nm 到 730 nm 的蓝移现象, 实现了光谱的移动。通过提高 $\text{Ga}_{1.97-x}\text{In}_x\text{O}_3: \text{Cr}_{0.03}^{3+}$ 中 In^{3+} 的浓度实现了发射光谱的峰值从 764 nm 到 810 nm 的红移。提高 $\text{Ga}_{1.97-x}\text{Al}_x\text{O}_3: \text{Cr}_{0.03}^{3+}$ 中 Al^{3+} 的浓度其半高宽发生了变化, $\text{Ga}_{1.97-x}\text{Al}_x\text{O}_3: \text{Cr}_{0.03}^{3+}$ ($x=0.1, 0.3, 0.4$) 的半高宽分别为 117、136 和 132 nm。同时, 采用格位占据理论证明了掺杂的 Cr^{3+} 优先占据具有六面体配位的 Ga2 格位。

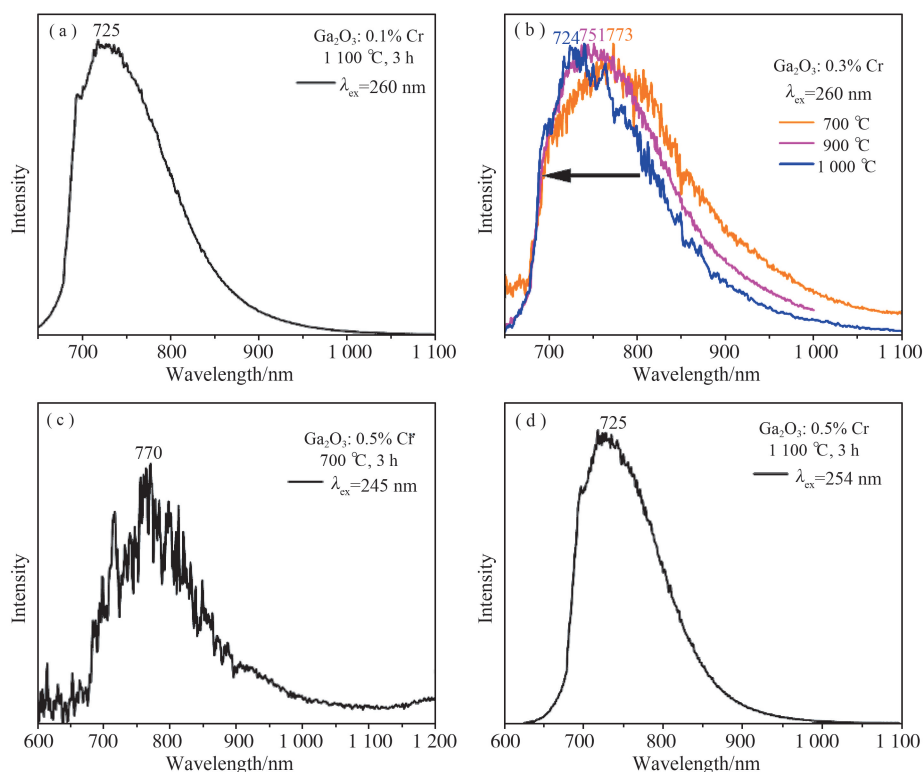


图 7 (a) 在 1 100 °C 下合成的 Ga₂O₃: 0.1% Cr³⁺ 的发射光谱; (b) 在 700、900 和 1 000 °C 下合成的 Ga₂O₃: 0.3% Cr³⁺ 样品在 260 nm 激发下的归一化的发射光谱; (c) 在 700 °C 下合成的 Ga₂O₃: 0.5% Cr³⁺ 的发射光谱; (d) 在 1 100 °C 下合成的 Ga₂O₃: 0.5% Cr³⁺ 的发射光谱

Fig. 7 (a) PL spectrum of Ga₂O₃: 0.1% Cr³⁺ synthesized at 1 100 °C; (b) Normalized PL spectra of Ga₂O₃: 0.3% Cr³⁺ samples synthesized at 700, 900 and 1 000 °C; (c) PL spectrum of Ga₂O₃: 0.5% Cr³⁺ synthesized at 700 °C; (d) PL spectrum of Ga₂O₃: 0.5% Cr³⁺ synthesized at 1 100 °C

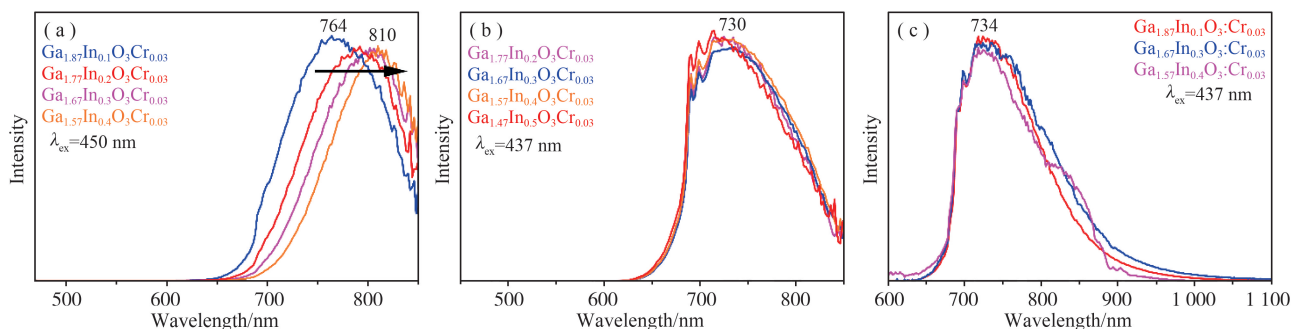


图 8 在 1 300 °C 下合成的 (a) Ga_{1.97-x}In_xO₃: Cr_{0.03}³⁺ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 和 (b) Ga_{1.97-x}Al_xO₃: Cr_{0.03}³⁺ ($x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 的发射光谱; (c) 使用近红外光电倍增管收集的 Ga_{1.97-x}Al_xO₃: Cr_{0.03}³⁺ ($x=0.1, 0.3, 0.4$) 的发射光谱

Fig. 8 PL spectra of (a) Ga_{1.97-x}In_xO₃: Cr_{0.03}³⁺ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) and (b) Ga_{1.97-x}Al_xO₃: Cr_{0.03}³⁺ ($x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) synthesized at 1 300 °C; (c) PL spectra of Ga_{1.97-x}Al_xO₃: Cr_{0.03}³⁺ ($x=0.1, 0.3, 0.4$) collected using near-infrared photomultiplier tube

参 考 文 献

- [1] 吴家宇, 张珍珍, 李松, 等. 孤立格位中的 Cr³⁺ 近红外发射波长的设计与调控: 以 AMP₂O₇: Cr³⁺ 为例[J]. 发光学报, 2023, 44(2): 246-258.
- [2] 何献国, 黄得财, 宋丽平, 等. NaAlP₂O₇: Cr³⁺ 荧光粉近红外发光特性[J]. 发光学报, 2022, 43(9): 1380-1389.

- [3] 颜雨, 尚蒙蒙. $\text{Ca}_2\text{TbHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ 石榴石荧光材料的宽带近红外发射与能量传递[J]. 发光学报, 2023, 44(8): 1369-1379.
- [4] 王洋, 邓振鹏, 邓兰兰, 等. 基于二氰基异佛尔酮近红外荧光探针的合成及其可视化检测铜离子特性研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2022, 35(4): 76-82.
- [5] 李怀勇, 房璐, 李森森, 等. 微观组织及晶体结构对 $\text{Y}_6\text{WO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光性能的影响[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2018, 31(3): 38-45.
- [6] ZHAO F, SONG Z, LIU Q. Advances in chromium-activated phosphors for near-infrared light sources[J]. Laser & Photonics Reviews, 2022, 16(11): 2200380.
- [7] 张亮亮, 张家骅, 郝振东, 等. Cr^{3+} 掺杂的宽带近红外荧光粉及其研究进展[J]. 发光学报, 2019, 40(12): 1449-1459.
- [8] 屈冰雁, 王雷. 3d 过渡金属离子在无机化合物中的基态能级及变价趋势理论探索[J]. 发光学报, 2022, 43(12): 1815-1822.
- [9] FANG M H, GUZMAN G N A D, BAO Z, et al. Ultra-high-efficiency near-infrared $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor and controlling of Phytochrome[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(32): 11013-11017.
- [10] XU M, GE W, ZHANG X, et al. Novel one-dimensional $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ nanofibers with broadband emission for near infrared LED sources[J]. Journal of Luminescence, 2022, 246: 118831.
- [11] ZENG L, ZHONG J, LIN W, et al. Achieving a tunable and ultra-broadband near-infrared emission in the $\text{Ga}_{2-2x}\text{Zn}_x\text{Ge}_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor[J]. Dalton Transactions, 2022, 51(43): 16740-16747.
- [12] KUDO A, MIKAMIA I. Photocatalytic activities and photophysical properties of $\text{Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ solid solution[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1998, 94(19): 2929-2932.
- [13] RANIOY W, TAKHE Y, N. SINGH S, et al. Red emission enhancement from $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ by co-doping of Bi^{3+} for near UV/blue LED pumped white pcLEDs: energy transfer studies near[J]. Journal of Applied Physics, 2018, 123(12): 124303.
- [14] PAN Y, WANG W, ZHU Y, et al. $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ reduction and $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{4+}$ transformation in $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}/\text{Tb}$ system[J]. Journal of Alloys Compounds, 2018, 769: 932-939.
- [15] XIA C, CHEN Y, HE X, et al. Evidence and practical applications of site occupancy theory (SOT) of Eu^{3+} in scheelite compounds[J]. Inorganic Chemistry, 2024, 63(19): 8863-8878.
- [16] HE Y, XUE D. Bond-energy study of photorefractive properties of doped lithium niobate crystals[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(35): 13238-13243.
- [17] LI L, PAN Y, WANG W, et al. Bond energy, preferential occupancy and spontaneous reduction ability of Eu^{3+} doped in $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [J]. Journal of Alloys Compounds, 2018, 731: 496-503.
- [18] PAN Y, WANG W, ZHU Y, et al. $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ unusual reduction and bond energy in $\text{MAlSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [J]. Ceramics International, 2018, 44: 8484-8491.
- [19] FAN P, XU Z, LUO Q, et al. A near UV-excited abnormal broad yellow emission phosphor $\text{Ba}_2\text{CaB}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ for white-light LEDs [J]. Journal of Alloys Compounds, 2021, 885: 160958.
- [20] HE X, FAN P, CHEN Y H, et al. Versatility $\text{Ca}_2\text{LnSbO}_6:\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$ and Lu) phosphors for temperature sensing and plant growth LED[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023, 106(6): 3568-3583.
- [21] XU Z F, ZHU Y H, LUO Q, et al. Luminescence, lattice occupancy and application of a new anti-counterfeiting for $\text{SrGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ [J]. Journal of Luminescence, 2020, 219: 116894.
- [22] MA T Y, LI W J, HE X W, et al. Size regulation and photoluminescence properties of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanomaterials[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(10): 108102.
- [23] ZHANG T, LIN J, ZHANG X, et al. Single-crystalline spherical $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ particles: synthesis, N-doping and photoluminescence properties[J]. Journal of Luminescence, 2013, 140(9): 30-37.
- [24] BACK M, UEDA J, NAMBU H, et al. Boltzmann thermometry in Cr^{3+} doped Ga_2O_3 polymorphs: the structure matters! [J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(9): 2100033.
- [25] 何俊洁, 矫淑杰, 聂伊尹, 等. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 p 型掺杂研究进展[J]. 发光学报, 2024, 45(4): 557-567.
- [26] ZHONG J, ZHUO Y, DU F, et al. Efficient and tunable luminescence in $\text{Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ for near-infrared imaging[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(27): 31835-31842.

(责任编辑:蒲锡鹏)