

近红外二区长波发射 $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9:x\text{Cr}^{3+}$ 硅酸盐及多格位占据光谱展宽*

龚长帅 王建通 王渤文 薛绪岩 王雪娇†

(渤海大学化学与材料工程学院, 锦州 121013)

(2024年5月10日收到; 2024年6月25日收到修改稿)

以 Cr^{3+} 为激活剂的荧光粉被认为是目前最有可能实现商业化的近红外材料。但目前这类荧光粉的发射波长一般位于小于850 nm的近红外一区, 以 Cr^{3+} 为激活剂实现近红外二区发射仍然具有挑战。本文采用普适的固相法制备了一系列 $\text{Na}_3\text{Y}_{1-x}\text{Si}_3\text{O}_9:x\text{Cr}^{3+}$ 硅酸盐荧光粉, 利用 $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ 硅酸盐属性及结构中多种适于 Cr^{3+} 占据的八面体位点有效红移并展宽光谱。对样品的物相、晶体结构、微观形貌、光致发光、主发射峰衰减和热稳定性等进行了系统研究。结果显示, 所制样品均为纯相, 形貌不均匀略有团聚, 尺寸在微米量级。 Cr^{3+} 在 $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ 晶格中位于弱晶体场环境, 八面体晶体场参数 Dq 和Racah参数 B 的比值 $Dq/B = 2.29$ 。在485 nm蓝光激发下 $\text{Na}_3\text{Y}_{1-x}\text{Si}_3\text{O}_9:x\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉最强发射峰位于984 nm处(NIR II区), 长于大多数 Cr^{3+} 激活的荧光粉。且得益于 Cr^{3+} 在晶格中的多格位占据, 发射光谱的半峰宽高达183 nm。 $\text{Na}_3\text{Y}_{1-x}\text{Si}_3\text{O}_9:x\text{Cr}^{3+}$ 中最佳掺杂浓度为3%, 猝灭机理为 Cr^{3+} 离子间的偶极-偶极作用。 $\text{Na}_3\text{Y}_{1-x}\text{Si}_3\text{O}_9:x\text{Cr}^{3+}$ 主发射峰荧光衰减动力学分析表明室温荧光寿命约为37.95 μs , 且随着掺杂浓度增大及温度升高(至423 K)逐渐降低。

关键词: 硅酸盐, Cr^{3+} , 宽带近红外, 多格位

PACS: 78.55.Hx, 78.55.-m, 87.15.mq

DOI: 10.7498/aps.73.20240663

1 引言

近红外光谱技术具有快速、安全、无损的特点, 广泛应用于医学物理治疗、安全监测、生物成像、食品质量分析等多个领域。宽带发射近红外光源比窄带光源更具优势, 关键在于食物和人体组织中的许多化学物质在700—1100 nm的光谱区域表现出强而独特的吸收信号[1-7]。然而, 要获得简单、廉价合成和可控宽带近红外发射的新型材料仍有许多障碍需要克服。

目前可实现宽带近红外发光的激活离子主要有以下几类, 即4f-5d电子跃迁型(Eu^{2+} , Ce^{3+} 等)、6s-6p电子跃迁型($\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{2+}/\text{Bi}^+$ 等)和3d-3d电

子跃迁型($\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$, Ni^{2+} , Fe^{3+} 等)[8-15]。以 Cr^{3+} 为激活离子的宽带近红外荧光粉可被蓝光有效激发, 且在700—1200 nm内可实现可调的宽带近红外发射, 因此受到了广泛关注[11-15]。 Cr^{3+} 离子具有未填满的3d壳层(3d³), 其发光特性强烈依赖于其所处的配位多面体及晶体场环境, 从而表现出可调性极强的近红外发射。当 Cr^{3+} 处于强晶体场环境中时在700 nm左右呈现尖锐的谱线发射, 归属于自旋禁戒的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁, 而在弱晶体场中则呈现深红至近红外可调的宽带发射, 归属于自旋允许的 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁。实现 Cr^{3+} 离子宽带发射需满足的基本条件包括: Cr^{3+} 占据弱晶体场中的八面体格位, 以及晶格中存在与 Cr^{3+} 离子半径相近的阳离子如 Sc^{3+} , Y^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} 等。对于 Cr^{3+} 离子发光,

* 辽宁省教育厅自然科学基金(批准号: JYTMS20231627)和辽宁省科技厅自然科学基金(批准号: 2020-MS-286)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: wangxuejiao@bhu.edu.cn

目前公认的比较有效的光谱调控途径包括: 1) 晶体场工程, 即通过阳离子置换或离子对置换(单元共取代)实现整体晶体场及 Cr^{3+} 所在多面体局域配位环境的调控^[11], 该方法目前获得了最为广泛的应用; 2) 多格位发光, 即在晶格中为 Cr^{3+} 提供多个八面体格位, 造成不同发光中心的光谱叠加, 从而实现光谱宽展^[13,14]; 3) 能量传递, 即以 Cr^{3+} 为施主, 将能量传递给 Ni^{2+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Mn^{2+} 等近红外发光受主离子, 从而实现谱带宽展或近红外发射位置的调控^[12]; 或以 Cr^{3+} 为受主, Ce^{3+} , Bi^{3+} 等施主离子将能量传递给 Cr^{3+} 而实现发光增强^[11].

目前存在的问题是以 Cr^{3+} 为激活剂的荧光粉的主发射峰主要位于 700—900 nm^[16-18], 属于 NIR-I 区域 (650—900 nm), 仅对 O-H 官能团具有显著的吸收效应^[19-24] 且半高宽总体较窄, 如补充材料表 S1 (online) 所列. 此外, 还存在光吸收和散射导致的发光强度低和空间分辨率不足的问题. NIR-I 区域光源的以上缺点促使研究人员积极开发可发射 NIR-II 光的器件. 从 950—1700 nm 的 NIR-II 窗口的光学区域已经成为一个非常有吸引力的研究领域. 与 NIR-I 光相比, NIR-II 区域包含多种官能团的振动频率, 如 C-H, C-O 和 N-H, 使其在生物成像和无损分析中极具应用前景^[25,26]. 此外, 宽带 NIR-II 荧光粉的发射范围与低成本的 In-GaAs 检测范围 900—1700 nm 一致度高. NIR-II 光源具有更大的穿透深度、更高的灵敏度和增强的空间分辨率等优势^[27], 这些独特的属性不仅推动了在光学领域开发宽带 NIR-II 荧光粉的研究兴趣, 而且在工业生产和日常生活方面也带来了新的挑战. 因此, 开发以 Cr^{3+} 为激活剂的可实现近红外二区发射、半高宽被有效展宽的近红外材料至关重要.

硅酸盐是一类引起广泛研究兴趣的重要化合物, 具有良好的热稳定性和化学稳定性. 以硅酸盐为基质的荧光粉具有较为理想的物化性能, 如抗氧化性和耐湿性, 并且不与包装树脂相互作用, 广泛应用于阴极射线发光和光致发光领域. 本工作关注到一类碱金属稀土硅酸盐 $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$, 此前的结构研究表明该化合物中 Y 有 4 种格位, 形成 4 种六配位八面体, 可为 Cr^{3+} 提供良好的占据环境, 多种不同的八面体格位有望实现 Cr^{3+} 光谱的有效宽展^[28-30]. 此前 Xia 等^[28] 研究了 $\text{Na}_3(\text{Y}, \text{Sc})\text{Si}_3\text{O}_9$: Eu^{2+} 绿色荧光粉在白光发光二极管的潜在应用;

Wang 等^[29] 研究了 $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$: Ce^{3+} , Mn^{2+} 荧光粉的能量传递机理并实现了颜色可调; Zhou 等^[30] 研究了氧空位对 $\text{Na}_3\text{LuSi}_3\text{O}_9$: Ce^{3+} 荧光粉发光性能的影响. 多个研究表明该类硅酸盐作为荧光粉基质材料展现出良好的优势, 但目前没有 Cr^{3+} 在其中的发光性能研究.

本文采用目前最为普适的固相反应法合成了 $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$: $x\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉. 系统研究了不同浓度 Cr^{3+} 掺杂对 $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ 发光性能的影响, 并研究了 Cr 在基质晶格中的价态、占位情况及晶体场环境. 在 $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ 基质的晶体场环境中, Cr^{3+} 表现出主峰位于 984 nm 的近红外二区宽带近红外发光, 长于目前已经报道的大部分以 Cr^{3+} 作为激活剂的近红外荧光粉, 并且系统地研究了其光致发光性质, 讨论了其发光机理.

2 实验

2.1 原料和合成

通过传统的固相反应法合成了一系列 $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$: $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$) 样品. 实验原料为 Na_2CO_3 (纯度 99.98%), Y_2O_3 (纯度 99.99%), SiO_2 (纯度 99.99%), Cr_2O_3 (纯度 99.99%). 去离子水为实验室自制 (电阻率大于 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$). 所有原料均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 所有材料均直接使用未进行进一步提纯. 首先, 以 Na_2CO_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 作为原料, 按化学计量比称重混合在玛瑙研钵中, 加入适量酒精研磨 30 min, 然后转移到坩埚中. 最后, 将混合物在 N_2 气氛下的管式炉中加热至 1150 $^\circ\text{C}$ 保温 8 h, 800 $^\circ\text{C}$ 以下的加热速率为 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 800—1150 $^\circ\text{C}$ 间以 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温, 保温结束后以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度冷却至室温, 取出样品, 经研磨后完成样品制备.

2.2 表征方法

采用日本理学 RINT2200 型 X 射线衍射仪对样品的物相进行分析, 数据采集的角度范围为 5° — 100° , 管电压及管电流分别为 40 kV 和 40 mA; 采用日本日立场发射扫描电子显微镜 (Model S-5000, FE-SEM) 观察样品的微观形貌, 形貌拍摄时的加速电压为 3 kV, EDS 能谱采集时的加速电压为 15 kV, 探测器为 SE2 二次电子探测器; 利用紫

外分光光度计 (PE-750, PerkinElmer, 美国) 研究样品的反射光谱; 采用 X-射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 热电, 美国) 对样品组成进行分析; 采用 X 射线吸收精细结构光谱 (XANES, 北京) 研究样品在荧光模式下 Cr 的 K 边 X 射线吸收精细结构; 采用荧光分光光度计 (FLS1000, 爱丁堡, 英国) 测试样品室温光谱、主发射峰的荧光衰减曲线及不同温度下的发射光谱、荧光衰减曲线及低温光谱 (配备液氮冷却的 NIR 光电倍增管作为探测器); 采用电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-OES, Agilent 5110, 安捷伦, 美国) 对 Cr³⁺ 掺杂含量进行分析 (采用硝酸、氢氟酸、高氯酸和盐酸进行四酸消解)。

3 结果与讨论

3.1 物相及结构分析

Na₃Y_{1-x}Si₃O₉:xCr³⁺ ($x = 0-0.1$) 样品的 XRD 图谱如图 1(a) 所示. 所得样品的 XRD 衍射峰与 Na₃YSi₃O₉ 标准卡片 (PDF#72-2455) 对应良好, 证明合成的荧光粉为纯相, Cr³⁺ 离子的掺杂没有引入任何杂质相. 为了获得更多的结构信息, 利用全谱分析软件 TOPAS (TOtal PAttern Solution) 对 Na₃Y_{0.97}Si₃O₉:0.03Cr³⁺ 样品进行了 Rietveld 结

构精修, 精修结果示于图 1(b), 其中可靠因子 R_p , R_{wp} 及 χ^2 收敛到 4.75%, 7.41%, 2.140, 可以进一步证明该样品具有良好的相纯度. 精修获得的 Na₃Y_{0.97}Si₃O₉:0.03Cr³⁺ 相的结构参数和可靠因子列于表 1. 图 1(c) 为 Na₃YSi₃O₉ 化合物的晶体结构, 它为具有 $P2_12_12_1$ 空间群的正交晶系. Na⁺ 离子存在 12 种不同的格位, 它们分别与 4 个氧离子、5 个氧离子和 6 个氧离子连接, 形成 [NaO_x] 多面体. 从图 1(c) 可以看出, 在这个晶格中存在 4 种不同的 Y 位点 [Y1O₆], [Y2O₆], [Y3O₆] 和 [Y4O₆], 为 Cr³⁺ 提供了丰富的可占据位点, 使实现 NIR 发射展宽成为可能. 另一方面, [SiO₄] 通过在其顶点上共享氧原子, 创造了一个独特的一维螺旋链结构. Na₃YSi₃O₉ 的晶体结构可以通过这些多面体的有序连接而形成. 考虑到相同的化学价态和类似的离子半径 (当配位数为 6 时, Cr³⁺ 的半径为 0.615 Å, Y³⁺ 离子的半径为 0.900 Å), 因此推测 Cr³⁺ 将占据 [YO₆] 八面体. 对所得 Na₃Y_{0.97}Si₃O₉:0.03Cr³⁺ 样品进行了微观形貌及元素分布分析, 结果如图 1(d) 所示. 样品由不规则颗粒组成, 粒径分布不均匀. EDS 能谱分析证实了 Na, Y, Si, O 和 Cr 元素均匀地分布在整个粒子中. 以上结果进一步表明, 已成功合成了掺杂 Cr³⁺ 的 Na₃YSi₃O₉ 样品.

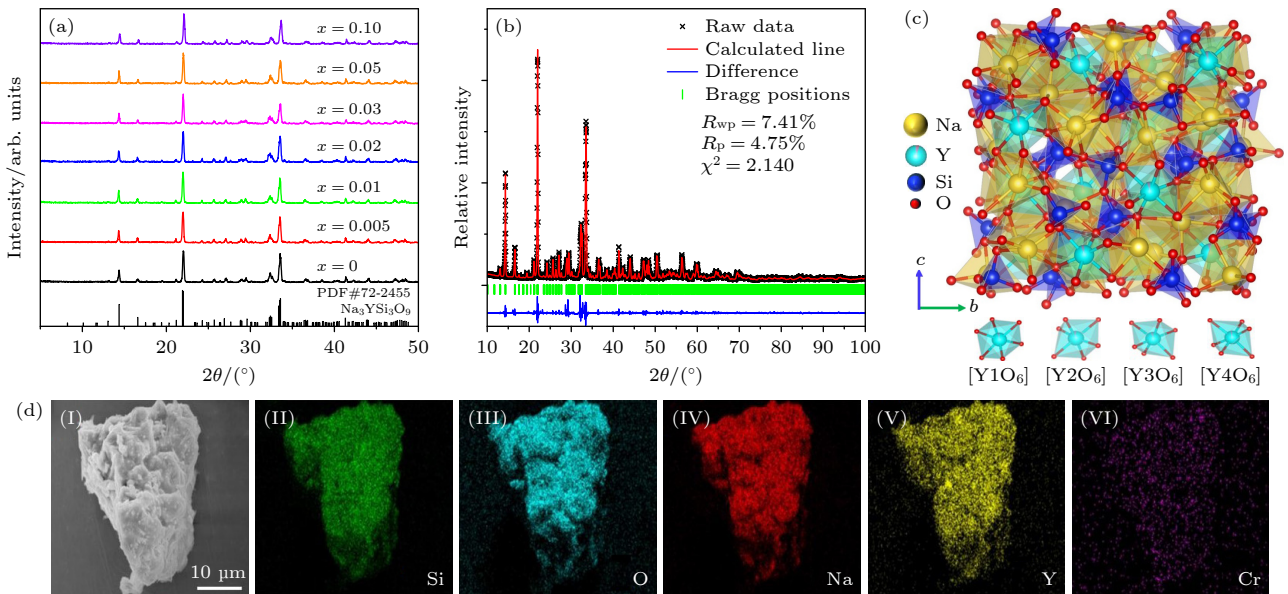


图 1 (a) Na₃Y_{1-x}Si₃O₉:xCr³⁺ ($x = 0-0.1$) 样品的 XRD 图谱; (b) Na₃Y_{0.97}Si₃O₉:0.03Cr³⁺ 样品 Rietveld 精修结果; (c) Na₃YSi₃O₉ 的晶体结构; (d) Na₃Y_{0.97}Si₃O₉:0.03Cr³⁺ 样品 FE-SEM 及元素扫描分布图

Fig. 1. (a) The XRD patterns of the Na₃Y_{1-x}Si₃O₉:xCr³⁺ ($x = 0-0.1$) samples; (b) Rietveld refinement results of the Na₃Y_{0.97}Si₃O₉:0.03Cr³⁺ sample; (c) crystal structure of Na₃YSi₃O₉; (d) the FE-SEM morphology and elemental mapping of the Na₃Y_{0.97}Si₃O₉:0.03Cr³⁺ sample.

表 1 由 $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ 样品 XRD 图谱精修所得的结构参数和可靠因子及纯相 $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ 晶胞参数信息 (PDF #72-2455)

Table 1. Structure parameters and reliability factors obtained via refinement of the XRD pattern for $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ sample and the cell parameters from pure $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ (PDF #72-2455).

Chemical formula	$\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$	$\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$
Space group	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	15.408(4)	15.0362(4)
$b/\text{\AA}$	15.312(5)	15.2116(5)
$c/\text{\AA}$	15.222(4)	15.1460(4)
$\alpha/(\text{^\circ})$	90	90
$\beta/(\text{^\circ})$	90	90
$\gamma/(\text{^\circ})$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	3591.016(18)	3464.26(18)
$R_p/\%$	—	4.75
$R_{wp}/\%$	—	7.41
χ^2	—	2.140

3.2 发光性能分析

图 2(a) 为 $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ 样品的漫反射光谱. 其中 350—420 nm, 450—500 nm, 550—800 nm 分别对应 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ 跃迁. 样品的光学带隙可以通过 Kubelka-Munk 函数计算 [31]:

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

式中, $h\nu$ 为光子能量; E_g 为光学带隙值; A 为比例常数; $n = 1/2, 2$ 分别表示间接跃迁和直接跃迁. $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ 是一种具有直接带隙的材料, 所以 $n = 2$. $F(R_\infty)$ 是 Kubelka-Munk 函数, 可如下表述 [32]:

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / (2R_\infty), \quad (2)$$

其中 $[F(R_\infty)h\nu]^2$ 和 $h\nu$ 之间的关系如图 2(b) 所示, 可知 $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ 样品的带隙值约为 4.11 eV. 样品的吸收带与蓝光发光二极管 (LED) 的发射波长很好地吻合, 表明所制备的样品在宽波段近红外 LED 领域的潜在应用前景.

$\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ 样品的 XPS 全谱如图 3(a) 所示, 除了 C 1s 外, 所有的光谱特征都归因于 $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ 中的组成元素. 图 3(b) 为 Cr 的 2p 轨道的高分辨 XPS 光谱, 由于 Cr 元素的掺杂水平较低, 所得到的光谱分辨率较低. 曲线大致可以拟合成两个子峰, Cr 2p_{3/2} 和 Cr 2p_{1/2} 的峰值分别在 576.9 eV 和 586.7 eV 左右. 其中, Cr 的 2p_{3/2} 峰通常用于识别 Cr 的氧化态, 因为它

对外壳中的电子很敏感. 在 576.9 eV 处的峰值最接近氧化铬中 Cr^{3+} 的值 (576.5 eV) [33]. 上述结果初步证实了样品中 Cr 元素以 +3 价态存在. 因此, 在 576.9 eV 和 586.7 eV 处的峰与 Cr^{3+} 有关. X 射线吸收近边结构光谱 (XANES) 不仅能更精确地反映 Cr 的化合价同时也能反映 Cr 在晶格中的配位环境 [34]. 通过对比所得产物、 Cr_2O_3 标准样、 CrO_2 标准样和 Cr foil 的 XANES 谱图 (图 3(c)), 可以明显看出样品的吸收边与 Cr_2O_3 的基本相同, 进一步证明在所得产物中 Cr 元素以 Cr^{3+} 的形式存在. 同时, 发现样品中存在强度较高的边前峰. 由文献 [35—37] 可知影响边前峰是否出现及其强度高低的因素主要包括 Cr^{3+} 所占多面体格位、点对称性高低及畸变程度等. 一般情况下, 点对称性越小边前峰越高, 畸变程度越高边前峰越高. 本工作观察到较强的边前峰说明 Cr^{3+} 所占八面体格位位点对称性较低且畸变程度较高 [35—37]. 多面体畸变指数 (D_{dis}) 可以通过如下公式进行计算 [8]:

$$D_{\text{dis}} = \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{|d_i - d_{\text{av}}|}{d_{\text{av}}}, \quad (3)$$

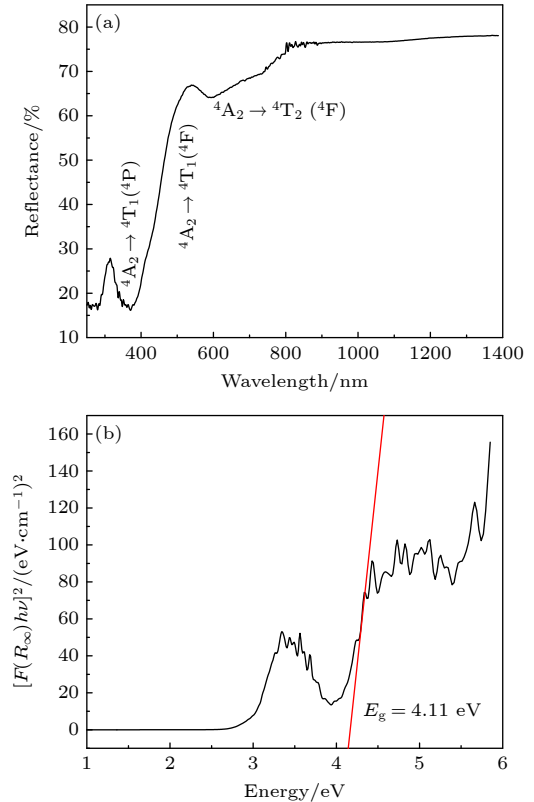


图 2 $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ 样品 (a) 漫反射光谱; (b) 带隙能量的测定

Fig. 2. $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ samples: (a) Diffuse reflectance spectrum; (b) determination of band gap energy.

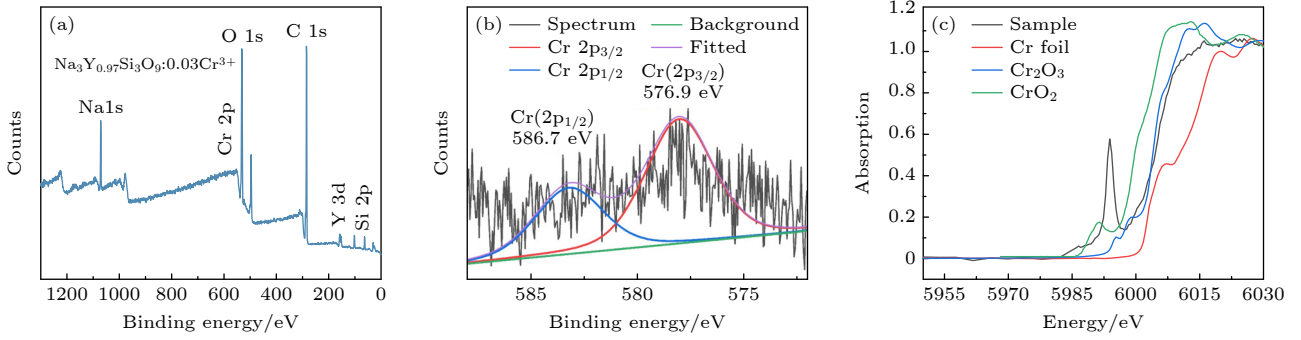


图 3 (a) $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ 样品的 XPS 全谱; (b) Cr 2p 轨道的精细谱; (c) Cr 的 K 边 X 射线吸收近边结构 (XANES) 光谱
Fig. 3. (a) XPS full spectrum for $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ sample; (b) high-resolution XPS spectra of Cr 2p orbital; (c) Cr K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectrum.

表 2 $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ 样品中 4 种 $[\text{YO}_6]$ 多面体键长及多面体畸变指数汇总
Table 2. Bond length and distortion index of four kinds $[\text{YO}_6]$ polyhedrons in $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ sample.

Bond	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_{av}	d_{dis}
Y1—O	2.4937	2.1867	2.0643	2.2623	3.1427	3.0236	2.2589	0.1461
Y2—O	2.1108	2.2302	2.2744	2.8329	2.1218	2.1108	2.2801	0.0808
Y3—O	2.2707	1.9528	2.7648	1.8012	3.8077	2.8960	2.5822	0.2223
Y4—O	2.2642	2.052	1.6169	1.8874	3.1401	3.2249	2.3643	0.2307

式中, D_{dis} 是多面体畸变指数, n 是配位数, d_i 是从中心原子 Y 到第 i 个配位 O 原子的距离, d_{av} 是 Y—O 的平均距离. 计算可知 4 个八面体均存在畸变, 如表 2 所列, 从而导致样品的边前峰的强度较高.

$\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ 样品归一化的室温激发和发射光谱如图 4(a) 所示. 激发带在 488 nm 和 696 nm 处达到峰值, 这归因于自旋允许的从 ${}^4\text{A}_2$ 基态到 ${}^4\text{T}_1(4\text{F})$ 和 ${}^4\text{T}_2(4\text{F})$ 态的自旋跃迁. 在 485 nm 激发下, 发射光谱中出现了 800—1400 nm 的宽带发射, 峰值位于 984 nm (近红外二区), 长于目前已报道的大部分以 Cr^{3+} 为激活剂的近红外荧光粉的发射峰位置^[16–18]. 同时, 得益于 Cr^{3+} 在结构中的多位点占据, 发射光谱的半峰宽可达 183 nm. 与此前报道的同样采用多格位占据策略的 Cr^{3+} 掺杂荧光粉相比, 本工作荧光粉的半高宽处于中上水平, 且主发射峰的位置明显红移(表 S1 (online)). 这主要与本工作所研究基质的硅酸盐属性及晶格中存在的多个阳离子有关. 结构中 $[\text{SiO}_4]$ 与 $[\text{YO}_6]$ 存在共用的 O 原子(图 4(a) 内嵌图), 因 O 与 Si 的电负性相近, 因此 Si—O 键的共价性很强, 导致该共用的 O 与 Y 之间的离子性较强, 因此占据 $[\text{YO}_6]$ 的 Cr^{3+} 受晶体场影响作用减弱. 此前有研究人员在 Ni^{2+} 掺杂 MgTa_2O_6 晶格中也观察到了类似的现象^[38]. Cr^{3+} 离子作为发光中心的发

射位置在很大程度上取决于矩阵晶格的晶体场环境. 八面体晶体场参数 Dq 和 Racah 参数 B 是表征晶体场强度的重要参数. 一般情况下, 当 Dq/B 小于 2.3 时, 认为 Cr^{3+} 位于弱晶体场环境中, 产生宽带近红外发射. 晶体场强度可以通过 Dq 和 B 的比值来估算^[39,40]:

$$10Dq = E({}^4\text{T}_2), \quad (4)$$

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15(x-8)}{(x^2-10x)}, \quad (5)$$

$$m = \Delta E/Dq, \quad (6)$$

$$\Delta E = E({}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1), \quad (7)$$

式中, $E({}^4\text{T}_1)$ 和 $E({}^4\text{T}_2)$ 是由激发光谱得到的 ${}^4\text{T}_1$ 和 ${}^4\text{T}_2$ 能级的平衡位置. 因此, 计算得到的 Dq 和 B 分别为 1436.78 cm^{-1} 和 627.72 cm^{-1} , $Dq/B = 2.29$ (见图 4(b)), 说明 Cr^{3+} 进入了弱晶体场环境中. 图 4(c) 为 $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ 样品在 80—300 K 范围内的变温发射光谱. 可以观察到, 随着温度升高, 由于电声子耦合作用增强, 发射强度逐渐减弱, 同时半高宽略微增大.

图 4(d) 为不同 Cr^{3+} 离子浓度掺杂 $\text{Na}_3\text{Y}_{1-x}\text{Si}_3\text{O}_9: x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0-0.1$) 样品在 485 nm 激发下的发射光谱, 可见光谱形状和覆盖范围 (800—1400 nm) 几乎相同. 随着 Cr^{3+} 浓度的增大, PL 光谱中的发

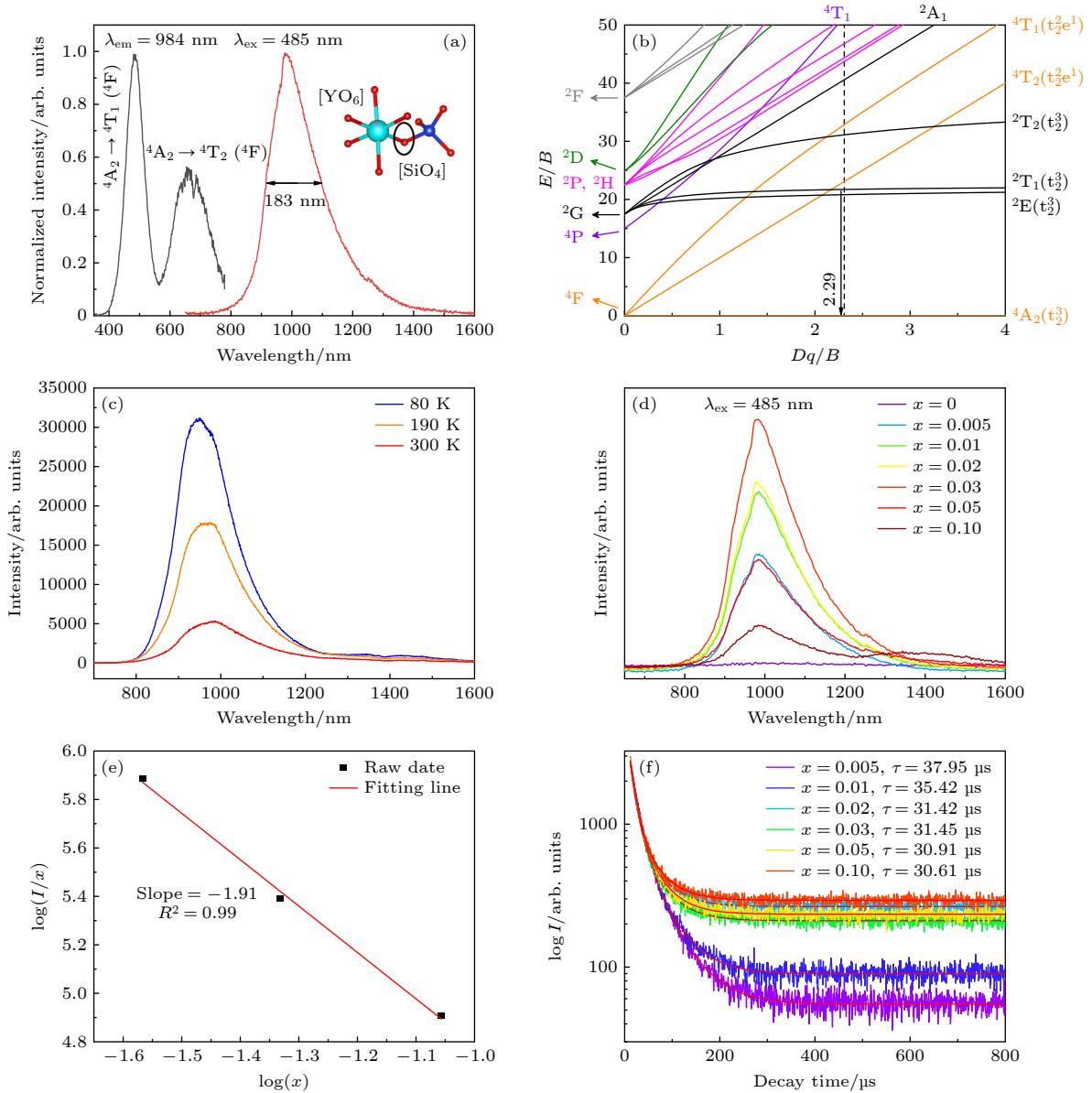


图 4 (a)–(c) $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ 样品的 (a) 归一化的激发和发射光谱、(b) 田边-菅野图、(c) 80–300 K 范围内变温发射光谱；(d)–(f) $\text{Na}_3\text{Y}_{1-x}\text{Si}_3\text{O}_9:x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0-0.1$) 样品的 (d) 发射光谱；(e) $\log(x)$ - $\log(I/x)$ 对应关系；(f) 荧光衰减曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 485 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 984 \text{ nm}$)

Fig. 4. (a) Normalized excitation and emission spectra, (b) Tanabe-Sugano energy level diagram, (c) temperature-dependent emission spectra in the range of 80–300 K for the $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ samples; (d) emission spectra, (e) the $\log(x)$ versus $\log(I/x)$ plot, (f) luminescence decay curves ($\lambda_{\text{ex}} = 485 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 984 \text{ nm}$) for the $\text{Na}_3\text{Y}_{1-x}\text{Si}_3\text{O}_9:x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0-0.1$) samples.

射峰出现了偏移. 这种现象主要是由于 Cr^{3+} 取代较大的 Y^{3+} 导致晶格收缩, 导致晶体场逐渐增强. 对于低 Cr^{3+} 含量 ($x < 0.03$), 发射强度变化缓慢, 在 $x = 0.03$ 时达到峰值, 但当 $x > 0.03$ 时, 发射强度下降趋势明显. 这种情况可以用 Cr-Cr 距离缩短所导致的浓度猝灭效应来解释^[41,42]. 为了研究发光猝灭机理, 用 Blasse 公式计算临界距离 (R_c)^[43,44]:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c Z} \right)^{1/3}, \quad (8)$$

式中, V 为晶胞体积, Z 为单元细胞中掺杂离子可用位置数, X_c 为 Cr^{3+} 的临界浓度. 根据表 1, R_c 计算为 38.06 \AA .

一般来说, 发光猝灭主要与交换相互作用、辐射重吸收和多极-多极相互作用等非辐射能量传递过程有关. 由于 R_c 远远大于交换相互作用的临界距离 (5 \AA), 且辐射重吸收不普遍, 因此多极-多极相互作用在发光猝灭过程中占主导地位. 多极-多极相互作用包括三种类型, 即偶极-偶极 (d-d)、偶

极-四极 (d-q)、四极-四极 (q-q) 相互作用^[43]. 根据 Dexter 理论, 实际的相互作用类型可以用以下公式来估计^[45]:

$$\frac{I}{x} = K \left[1 + \beta(x)^{3/\theta} \right]^{-1} \quad (9)$$

式中, I 为发射强度; x 为 Cr^{3+} 浓度; K 和 β 为给定基质晶格中每种相互作用类型的常数; θ 代表多极特征值, 其中 θ 为 6, 8 和 10 分别代表偶极-偶极、偶极-四极、四极-四极相互作用. 当 x 足够大时, 推导出一个更简单的表达式^[46]:

$$\log(I/x) = C - \frac{\theta}{3} \log x \quad (10)$$

式中, C 是一个常数. 为了更精确研究体系中猝灭机制, 采用 ICP-OES 测量各样品中的实际 Cr^{3+} 掺杂量 x (表 S2 (online)), 然后通过 (10) 式进行拟合. 通过对 $\log(x)$ 与 $\log(I/x)$ 关系图 (图 4(e)) 进行线性拟合, 可得斜率 $-\theta/3$ 为 -1.91 , 因此 θ 值为 5.73, θ 值接近 6, 表明在 Cr^{3+} 在浓度猝灭过程中, 偶极-偶极相互作用占主导地位.

图 4(f) 为 485 nm 激发下 $\text{Na}_3\text{Y}_{1-x}\text{Si}_3\text{O}_9:x\text{Cr}^{3+}$ 样品的 984 nm 主发射的室温荧光衰减曲线. 所有的衰减曲线都可以用双指数函数很好地拟合^[47]:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (11)$$

式中, A_1 和 A_2 为拟合常数, τ_1 和 τ_2 为指数分量的衰减时间. 利用拟合结果, 可以通过以下公式进一步计算出平均寿命 τ^* :

$$\tau^* = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}. \quad (12)$$

如表 3 所列, 随着 Cr^{3+} 浓度的增大, 平均寿命从 37.95 μs 逐渐减少到 30.61 μs , 表明高 Cr^{3+} 浓度下非辐射跃迁的概率增大.

图 5(a) 为 485 nm 激发下 $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03$

Cr^{3+} 样品的变温发射光谱. 在温度从 298 K 升高到 423 K 的过程中, 不同温度下的光谱形状和发射峰位置几乎不变, 但发射强度逐渐降低. 为了研究荧光粉的抗热猝灭能力, 用如下的 Arrhenius 方程计算了热猝灭激活能 (ΔE)^[48,49]:

$$I = \frac{I_0}{1 + c \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)}, \quad (13)$$

式中, I_0 和 I 分别为室温和测试温度下的发射强度, k 为玻尔兹曼常数 (8.617×10^{-5} eV), c 为指数前因子, T 为绝对温度. 根据方程 (13), 激活能 ΔE 可以通过绘制 $1/kT$ 与 $\ln[(I_0/I)-1]$ 曲线进行线性拟合而得出, 因为直线斜率即为 $-\Delta E$. 如图 5(b) 所示, ΔE 为 0.157 eV. 通过对比此前报道的以 Cr^{3+} 为激活剂的荧光粉的激活能, 发现本工作所得荧光粉的激活能处于中等水平 (表 S3 (online)). 主要原因为本工作荧光粉具有较大的光谱带宽和接近近红外二区的发射位置, 因此 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁具有较强的电子-声子耦合作用, 激发态与声子振动模式之间的相互作用会显著加强, 非辐射过程较强, 所以本工作硅酸盐荧光粉热稳定性仅处于中等水平^[50,51]. 一般来说, 发射的热猝灭可以用位形坐标图 (图 5(c)) 来解释. 即处于 ${}^4\text{T}_2$ 激发态能级最低能量位置的电子被热激发到该激发态和 ${}^4\text{A}_2$ 基态的交叉点后, 经非辐射弛豫而返回 ${}^4\text{A}_2$ 基态能量最低的位置. 这种由热激发而引起的非辐射跃迁的概率随温度升高而增大, 从而导致发射强度降低.

图 5(d) 为 $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ 的主发射在不同温度下的衰减曲线. 发现所有的衰减曲线都可以用双指数函数 ((11) 式) 很好地拟合, 所得平均寿命在温度由 298 K 升高到 423 K 时, 从 34.89 μs 减小到了 4.77 μs .

表 3 $\text{Na}_3\text{Y}_{1-x}\text{Si}_3\text{O}_9:x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0-0.1$) 样品荧光衰减曲线拟合结果 ($\lambda_{\text{ex}} = 485$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 984$ nm)

Table 3. Fluorescence decay curve fitting results of $\text{Na}_3\text{Y}_{1-x}\text{Si}_3\text{O}_9:x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0-0.1$) samples ($\lambda_{\text{ex}} = 485$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 984$ nm).

浓度	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	A_1	A_2	τ_1	τ_2	χ^2	$\tau/\mu\text{s}$
0.005	984	2020.38	802.09	16.50	54.35	0.987	37.95
0.01	984	1993.95	836.83	15.08	50.03	1.054	35.42
0.02	984	1808.84	729.58	12.14	44.47	1.059	31.42
0.03	984	1963.30	726.19	12.61	45.56	0.961	31.45
0.05	984	1837.09	818.42	13.02	43.06	0.986	30.91
0.10	984	1985.01	692.64	13.29	45.20	0.984	30.61

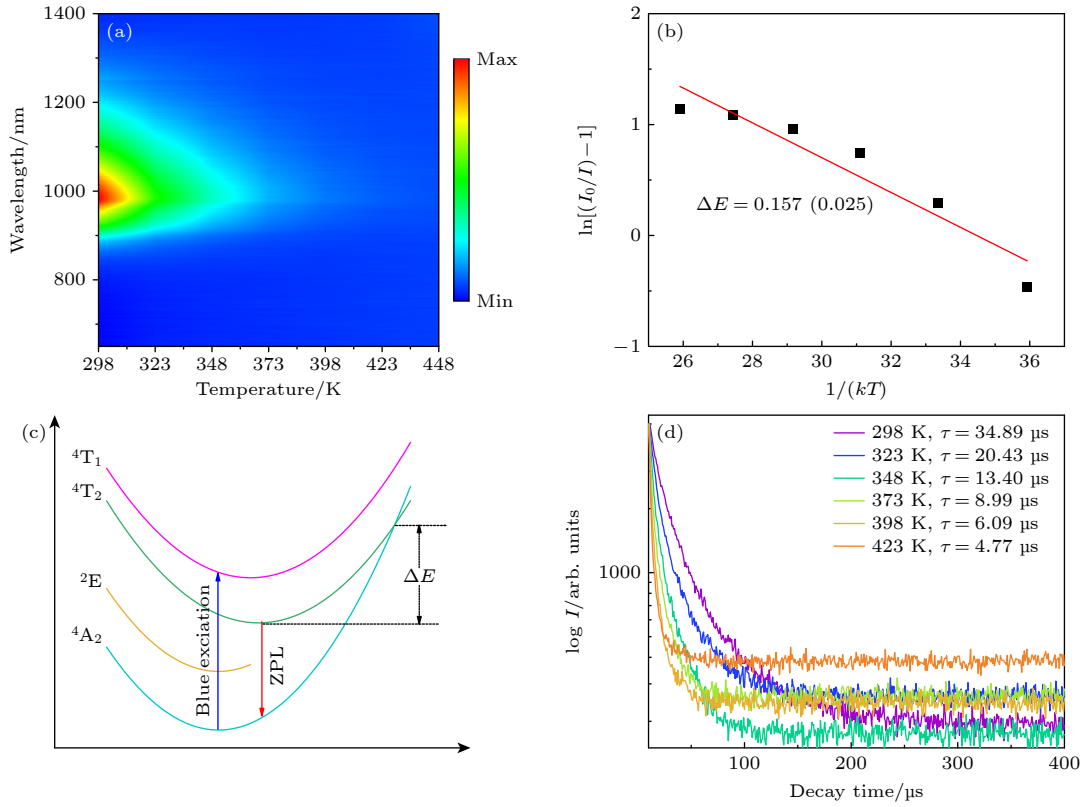


图 5 (a) $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ 样品变温发射光谱的等高线图; (b) $1/kT$ 与 $\ln[(I_0/I) - 1]$ 的对应关系; (c) Cr^{3+} 热猝灭过程的位形坐标示意图; (d) 不同温度下的荧光衰减曲线

Fig. 5. (a) Contour plot of the temperature-dependent PL spectra of $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$; (b) $\ln[(I_0/I) - 1]$ vs. $1/kT$ relationship; (c) the thermal quenching process of Cr^{3+} depicted with the configurational coordinate diagram; (d) fluorescence decay curves at different temperatures.

4 结论

采用固相反应法成功合成出 $\text{Na}_3\text{Y}_{1-x}\text{Si}_3\text{O}_9: x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0-0.1$) 系列荧光粉. XRD 分析表明, 该系列样品属于正交晶系, 空间群为 $P2_12_12_1$, 其中 Cr^{3+} 占据六配位的 $[\text{YO}_6]$ 八面体. 通过 XPS 和 XANES 分析, 证明 Cr 的价态为 +3 价. 该结构中存在 4 种适宜 Cr^{3+} 占据的位点, 从而有效拓宽了发射峰的半高宽, 并达到了 183 nm. Cr^{3+} 在 $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ 中的 Dq/B 值为 2.29, 说明 Cr^{3+} 进入了弱晶体场环境中. 该系列荧光粉在 485 nm 激发下呈现 800—1400 nm 的宽带发射, 峰值在 984 nm 处, Cr^{3+} 的最佳掺杂浓度为 3%, 浓度猝灭机理为偶极-偶极作用. 荧光衰减分析表明样品的荧光寿命随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的增大而逐渐减小. 变温荧光光谱测试表明, Cr^{3+} 的发射强度随温度升高而逐渐降低, 热激活能 ΔE 为 0.157 eV. 在 298—423 K 的温度范围分析了荧光衰减曲线, 发现平均荧光寿命从 34.89 μs 减小到了 4.77 μs .

参考文献

- [1] Chen Y, Wang S F, Zhang F 2023 *Nat. Rev. Bioeng.* **1** 60
- [2] Wu H Y, Jiang L H, Li K, Li C Y, Zhang H J 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 11761
- [3] Zhong J Y, Li C J, Zhao W R, You S H, Brgoch J 2022 *Chem. Mater.* **34** 337
- [4] Zhang H S, Zhong J Y, Du F, Chen L, Zhang X L, Mu Z F, Zhao W R 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 11663
- [5] Lai J, Shen W H, Qiu J B, Zhou D C, Long Z W, Yang Y, Zhang K, Khan I, Wang Q 2020 *J. Am. Ceram. Soc.* **103** 5067
- [6] Liu T Y, Cai H, Mao N, Song Z, Liu Q L 2021 *J. Am. Ceram. Soc.* **104** 4577
- [7] Zhong J Y, Zhuo Y, Du F, Zhang H S, Zhao W R, Brgoch J 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 31835
- [8] Yang Z, Zhao Y, Zhou Y, Qiao J, Chuang Y C, Molokeev M S, Xia Z 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2103927
- [9] Xiao Y, Xiao W, Wu D, Guan L, Luo M, Sun L D 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2109618
- [10] Chen X Z, Li Y, Huang K, Huang L, Tian X M, Dong H F, Kang R, Hu Y H, Nie J M, Qiu J R, Han G 2021 *Adv. Mater.* **33** 2008722
- [11] Dang P P, Wei Y, Liu D J, Li G G, Lin J 2023 *Adv. Opt. Mater.* **11** 2201739
- [12] Liu D J, Dang P P, Zhang G D, Lian H Z, Li G G, Lin J 2024 *Infomat* **6** e12542
- [13] Rajendran V, Huang W T, Chen K C, Chang H, Liu R S

- 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 14367
- [14] Huang W T, Chen K C, Huang M H, Liu R S 2023 *Adv. Opt. Mater.* **11** 2301166
- [15] Liu Y, Stasio F D, Bi C H, Zhang J B, Xia Z G, Shi Z F, Manna L 2024 *Adv. Mater.* **36** 2312482
- [16] Zhang H, Zhong J, Li C, Wang L, Zhao W 2022 *J. Lumin.* **251** 119211
- [17] Zhou Y P, Li X J, Seto Y, Wang Y H 2021 *ACS Sustain. Chem. Eng.* **9** 3145
- [18] Malysa B, Meijerink A, Jüstel T 2018 *J. Lumin.* **202** 523
- [19] Zou X, Wang X, Zhang H, Kang Y, Yang X, Zhang X, Molokeev M S, Lei B 2022 *Chem. Eng. J.* **428** 132003
- [20] Jiang H J, Chen L Y, Zheng G J, Luo Z H, Wu X H, Liu Z H, Li R Y, Liu Y F, Sun P, Jiang J 2022 *Adv. Opt. Mater.* **10** 2102741
- [21] Mao M Q, Zhou T L, Zeng H T, Wang L, Huang F, Tang X Y, Xie R J 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 1981
- [22] Li C J, Zhong J Y 2023 *Adv. Opt. Mater.* **11** 2202323
- [23] Dumesso M U, Xiao W, Zheng G, Basore E T, Tang M, Liu X, Qiu J 2022 *Adv. Opt. Mater.* **10** 2200676
- [24] Huang D, Liang S, Chen D, Hu J, Xu K, Zhu H 2021 *Chem. Eng. J.* **426** 131332
- [25] Pan L, Lu R, Zhu Q, McGrath J M, Tu K 2015 *Postharvest Biol. Tec.* **102** 42
- [26] Cai H, Liu S Q, Song Z, Liu Q L 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 5469
- [27] Kenry, Duan Y, Liu B 2018 *Adv. Mater.* **30** 1802394
- [28] Xia Z G, Zhou J, Mao Z Y 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 5917
- [29] Wang F, Jin Y, Liu Y F, Zhang L L, Dong R, Zhang J H 2019 *J. Lumin.* **206** 227
- [30] Zhou J B, Zhong J P, Guo J Y, Liang H B, Su Q, Tang Q, Tao Y, Moretti F, Lebbou K, Dujardin C 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 18741
- [31] Halada G P, Clayton C R 1991 *J. Electrochem. Soc.* **138** 2921
- [32] Kim Y I, Page K, Limarga A M, Clarke D R, Seshadri R 2007 *Phys. Rev. B* **76** 115204
- [33] Wang C P, Zhang Y X, Han X, Hu D F, He D P, Wang X M, Jiao H 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 4583
- [34] Liu Y P, Sheng W F, Wu Z H 2021 *J. Inorg. Mater.* **36** 901 (in Chinese) [刘云鹏, 盛伟繁, 吴忠华 2021 *无机材料学报* **36** 901]
- [35] Farges F 2009 *Phys. Chem. Miner.* **36** 463
- [36] Xie W, Jiang W, Zhou R F, Li J H, Ding J H, Ni H Y, Zhang Q H, Tang Q, Meng J X, Lin L T 2021 *Inorg. Chem.* **60** 2219
- [37] Tobase T, Yoshiasa A, Hiratoko T, Nakatsuka A 2018 *J. Synchrotron Radiat.* **25** 1129
- [38] Zhu F M, Gao Y, Zhu B M, Huang L, Qiu J B 2024 *Chem. Eng. J.* **479** 147568.
- [39] Tanabe Y, Sugano S 1954 *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** 766
- [40] Trueba A, Garcia-Fernandez P, Garcia-Lastra J M, Aramburu J A, Barriuso M T, Moreno M 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 1423
- [41] Mondal A, Das S, Manam J 2019 *Phys. B Condens. Matter* **569** 20
- [42] Zhang L L, Zhang S, Hao Z D, Zhang X, Pan G H, Luo Y S, Wu H J, Zhang J H 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 4967
- [43] Huyen N T, Tu N, Tung D T, Trung D Q, Anh D D, Duc T T, Nga T T T, Huy P T 2020 *Opt. Mater.* **108** 110207
- [44] Blasse G 1968 *Phys. Lett. A* **28** 444
- [45] Xiao F, Yi R X, Yuan H L, Zang G J, Xie C N 2018 *Spectrochim. Acta A* **202** 352
- [46] Hussen M K, Dejene F B 2019 *Optik* **181** 514
- [47] Si J Y, Wang L, Liu L H, Yi W, Cai G M, Takeda T, Funahashi S, Hirosaki N, Xie R J 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 733
- [48] Wang X J, Wang X J, Wang Z H, Zhu Q, Wang C, Xin S Y, Li J G 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 5477
- [49] Wang X J, Meng Q H, Li M T, Wang X J, Wang Z H, Zhu Q, Li J G 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 3296
- [50] Sun Z C, Zhou T L, Liu R H, Tang X Y, Xie R J 2023 *J. Am. Ceram. Soc.* **106** 3446
- [51] Gao T Y, Zhuang W D, Liu R H, Liu Y H, Chen X X, Xue Y 2020 *J. Alloys Compd.* **848** 156557

Long wavelength near-infrared II emitting $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9:x\text{Cr}^{3+}$ silicate and spectral broadening by multi-site occupancy*

Gong Chang-Shuai Wang Jian-Tong Wang Bo-Wen

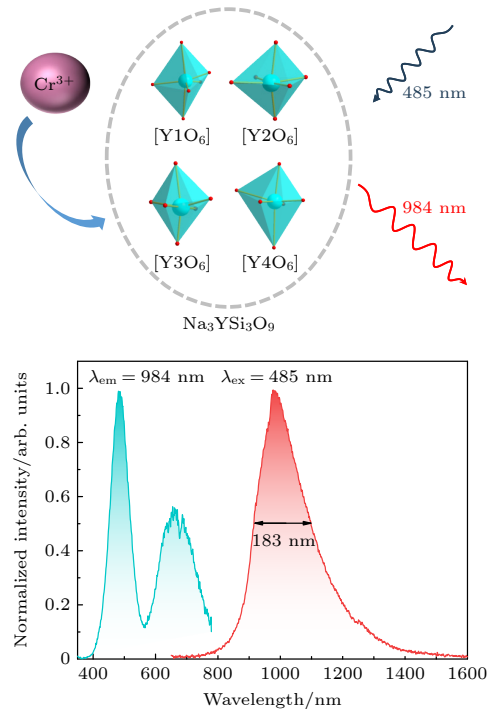
Xue Xu-Yan Wang Xue-Jiao †

(School of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

(Received 10 May 2024; revised manuscript received 25 June 2024)

Abstract

Phosphors-converted near-infrared LED (pc-NIR LED) possesses applications in various fields including food quality analysis, night vision, biomedical imaging, and biomedicine. The design and development of broadband near-infrared (NIR) phosphors with the required properties are of decisive significance for pc-NIR LED devices. The Cr^{3+} doped phosphors are considered to be most promising near-infrared materials for commercialization. Broadband NIR luminescent materials doped with Cr^{3+} have attracted more and more attention due to their potential applications in NIR light sources. However, the emission wavelength of Cr^{3+} doped phosphor is generally located in the NIR I region of less than 850 nm, and realizing the NIR II region emission is still a challenge. In this work, a series of Cr^{3+} doped $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ new silicate phosphors is prepared by solid-state method in N_2 atmosphere at 1150 °C for 8 h. We take advantages of the silicate nature and the multi octahedral sites suitable for Cr^{3+} in the studied $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ materials to redshift and broaden the spectrum. The phase, crystal structure, microstructure, photoluminescence, main emission peak decay and thermal stability of the samples are systematically studied. The results show that the prepared samples are pure phases, with uneven morphology, slight agglomeration, and the sizes in the micrometer range. The Cr^{3+} is located in the weak crystal field environment of $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ lattice, with a Dq/B value of 2.29. Under the excitation of blue light at a wavelength of 485 nm, the strongest emission peaks of $\text{Na}_3\text{Y}_{1-x}\text{Si}_3\text{O}_9:x\text{Cr}^{3+}$ phosphors are located at 984 nm (NIR II region), which is longer than those of most Cr^{3+} activated phosphors. Due to the multi-site occupation of Cr^{3+} in the lattice, the full width at half maximum (FWHM) of the emission spectrum is as high as 183 nm. The optimal doping concentration of $\text{Na}_3\text{Y}_{1-x}\text{Si}_3\text{O}_9:x\text{Cr}^{3+}$ is 3%, and the quenching mechanism is the dipole-dipole interaction between Cr^{3+} ions. Fluorescence decay curves show that the luminescence lifetime of $\text{Na}_3\text{Y}_{0.97}\text{Si}_3\text{O}_9:0.03\text{Cr}^{3+}$ sample gradually decreases with the increase of doping concentration and temperature. The results of the temperature-dependent spectra show that the emission intensity decreases in a temperature range from 298 K to 423 K, and the activation energy ΔE of Cr^{3+} is 0.157 eV.



Keywords: silicate, Cr^{3+} , broadband near-Infrared, multi-sites

PACS: 78.55.Hx, 78.55.-m, 87.15.mq

DOI: 10.7498/aps.73.20240663

* Project supported by the Natural Science Foundation of the Educational Department of Liaoning Province, China (Grant No. JYTMS20231627) and the Natural Science Foundation of Liaoning Provincial Department of Science and Technology, China (Grant No. 2020-MS-286).

† Corresponding author. E-mail: wangxuejiao@bhu.edu.cn

近红外二区长波发射硅酸盐及多格位占据光谱展宽

龚长帅 王建通 王渤文 薛绪岩 王雪娇

Long wavelength near-infrared II emitting $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9:x\text{Cr}^{3+}$ silicate and spectral broadening by multi-site occupancy

Gong Chang-Shuai Wang Jian-Tong Wang Bo-Wen Xue Xu-Yan Wang Xue-Jiao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 157803 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240663

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240663>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

快重离子辐照对薄膜微观结构及载流特性的影响

Effect of swift heavy ions irradiation on the microstructure and current-carrying capability in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ high temperature superconductor films

物理学报. 2020, 69(7): 077401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191914>

低能高电荷态离子与Al表面作用产生的X射线

X-ray emission produced by interaction of slow highly charged ions with Al surfaces

物理学报. 2021, 70(19): 193201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210757>

掺铥镧铝硅酸盐玻璃光子晶体光纤制备及光学特性

Preparation and optical properties of thulium doped lanthanum aluminum silicate glass photonic crystal fiber

物理学报. 2023, 72(20): 204206 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230766>

利用双色激光场下阈上电离谱鉴别两种不同分子构型

Identifying two different configurations of the by the direct above-threshold ionization spectrum in two-color laser field

物理学报. 2020, 69(7): 073201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200013>

基于新 CH_2O 势能面的反应量子波包动力学

Wave packet quantum dynamics of reaction based on new CH_2O surface

物理学报. 2020, 69(8): 083401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200132>

$^{129}\text{Xe}^{q+}$ 离子入射Cu靶表面激发的近红外光谱线和X射线谱

$^{129}\text{Xe}^{q+}$ induced near-infrared light and X-ray emission at Cu surface

物理学报. 2020, 69(21): 213301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200500>