

文章编号: 1000-7032(2015)03-0262-05

## YAG 中 $\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}$ 的发光特征以及 $\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}$ 之间的能量传递过程

张继森\*, 张立国, 任建岳, 段佩华, 骆永石, 吕少哲  
(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

**摘要:** 室温下观察了 YAG:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  材料在近红外区域的发光特性, 并通过对  $\text{Cr}^{3+}$ :  $^4\text{T}_2$  和  $\text{Yb}^{3+}$ :  $^2\text{F}_{5/2}$  能级辐射跃迁寿命以及它们布居时间的比较研究, 提出了从  $\text{Cr}^{3+}$  到  $\text{Yb}^{3+}$  的能量传递机制, 同时借助于能级图描述了从  $\text{Cr}^{3+}$  到  $\text{Yb}^{3+}$  的能量传递以及  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的近红外发光过程。

**关键词:**  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Yb}^{3+}$ ; 近红外发光; 能量传递

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153603.0262

## Properties of NIR Emissions with Energy-transfer Processes in $\text{Cr}^{3+}$ - and $\text{Yb}^{3+}$ -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Powder Materials

ZHANG Ji-sen\*, ZHANG Li-guo, REN Jian-yue, DUAN Pei-hua, LUO Yong-shi, LYU Shao-zhe  
(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

\* Corresponding Author, E-mail: zhangjisen@ciomp.ac.cn

**Abstract:**  $\text{Cr}^{3+}$  - and  $\text{Yb}^{3+}$  -doped YAG powder samples were prepared and the energy transfer (ET) mechanism in the samples was evaluated by the photoluminescence (PL), photoluminescence excitation (PLE) and light-emitting lifetime. By taking advantage of the spin allowed  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$  and  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$  absorption of  $\text{Cr}^{3+}$  and the efficient energy transfer from  $\text{Cr}^{3+}$  to  $\text{Yb}^{3+}$ , the broadband spectral conversion makes  $\text{Yb}^{3+}$ :  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  transition give off a desirable emission around 1 000 nm, which is according to the maximum spectral response of c-Si solar cells, and hence would lead to the enhancement of silicon solar photovoltaic conversion efficiency.

**Key words:**  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Yb}^{3+}$ ; NIR emission; energy transfer

### 1 引 言

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) 具有优异的化学、光学、热学以及机械性能, 是目前最广泛使用的激光基质材料<sup>[1-4]</sup>。特别是一些三价稀土离子 ( $\text{Re}^{3+}$ ) 和过渡金属离子 ( $\text{Cr}^{3+}$  等) 掺杂的 YAG 发光材料, 由于发光强度对温度变化的敏感特性以及对太阳光

高效的吸收特性, 已经被应用于制备温度传感器<sup>[5-6]</sup>和阳光泵浦的近红外激光器<sup>[7]</sup>等先进器件。此外, 由于 700 ~ 1 100 nm 波长的近红外发光材料能够作为荧光探针较方便地实现生物体内的原位在线监测, 以及  $\text{Re}^{3+}$  掺杂的材料能够作为太阳光谱转换介质把近紫外和可见光转换成单晶 Si (c-Si) 太阳能电池能够高效利用的 1 000 nm 左

收稿日期: 2014-12-10; 修订日期: 2015-01-05

基金项目: 国家自然科学基金(11174276, 11174278)资助项目

右近红外光,  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Re}^{3+}$  掺杂的 YAG 等氧化物发光材料在近年来已经极大地吸引了人们的研究兴趣<sup>[8-13]</sup>。特别是  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  共掺杂的 YAG 发光材料, 由于  $\text{Cr}^{3+}$  的 3d 电子在可见光区域有较大的吸收截面<sup>[14-15]</sup>, 并且从  $\text{Cr}^{3+}$  到  $\text{Yb}^{3+}$  的能量传递过程能够有效地发生, 因此该类材料有潜力作为太阳光光谱的转换介质来提高 c-Si 太阳能电池转换效率<sup>[16]</sup>。可见, 更进一步地研究  $\text{Cr}^{3+}$  光谱特性以及从  $\text{Cr}^{3+}$  到  $\text{Yb}^{3+}$  的能量传递机制, 能够完善过渡金属离子敏化的稀土离子发光理论, 也能够为寻找高效率太阳光谱转换介质材料奠定有参考价值的实验基础。

本文在室温下观察了 YAG:0.02 $\text{Cr}^{3+}$  和 YAG:0.02 $\text{Cr}^{3+}$ , 0.10 $\text{Yb}^{3+}$  材料在可见及近红外区域的发光特性。通过对  $\text{Cr}^{3+}$  的 5d 能级辐射跃迁寿命以及  $\text{Yb}^{3+}$  的  $^2\text{F}_{5/2}$  能级布居时间和辐射跃迁寿命的比较研究, 探讨了从  $\text{Cr}^{3+}$  到  $\text{Yb}^{3+}$  的能量传递机制, 借助于能级图给出了从  $\text{Cr}^{3+}$  到  $\text{Yb}^{3+}$  的能量传递以及  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的近红外辐射发光过程。

## 2 实 验

### 2.1 材料合成

按化学计量式  $\text{Y}_{3-y}\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}:x\text{Cr}^{3+},y\text{Yb}^{3+}$  的计量比, 分别称取适量的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  以及合适的助溶剂  $\text{H}_3\text{BO}_3$  放入一个研钵中混合均匀, 移入合适的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中并放入高温炉, 升温至 1450 °C 并保持恒温 2 h。最终经分散处理后, 能够获得实验上需要的 YAG:0.02 $\text{Cr}^{3+}$  和 YAG:0.02 $\text{Cr}^{3+}$ ,  $y\text{Yb}^{3+}$  ( $y = 0.05, 0.10$ ) 粉末样品。实验中所用原料均为分析纯化学试剂。

### 2.2 性能测试

材料的物相及组成利用 Model Rigaku-200b X 射线衍射谱仪分析, 镍单色器滤波, Cu K $\alpha$ 1 线作为辐射源 ( $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ )。  $\text{Cr}^{3+}$  的激发和发射光谱在 Hitachi 荧光分光光度计 F-7000 上完成,  $\text{Cr}^{3+}$  的 5d 态  $^4\text{T}_2$  能级以及  $\text{Yb}^{3+}$  的  $^2\text{F}_{5/2}$  能级辐射跃迁寿命通过 Hamamatsu 公司的 Compact Fluorescence Lifetime Spectrometer 获得。  $\text{Yb}^{3+}$  的近红外发光光谱利用 408 nm 激光二极管作为激发光源, 在 JY 公司的 Triax550 光谱仪上获得。所有测试均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构表征

图 1 是典型样品 YAG:0.02 $\text{Cr}^{3+}$ , 0.10 $\text{Yb}^{3+}$  的 XRD 图谱。该样品材料的 XRD 数据和 YAG 的标准卡片 JCPDS No. 72-1315 相比, 衍射峰位置完全一致, 说明  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的掺杂并没有改变 YAG 体心立方结构的构型, 都具有相同的  $1a3d$  (230) 空间群。在 YAG 的结构中,  $\text{Yb}^{3+}$  和 8 个  $\text{O}^{2-}$  配位形成  $(\text{YO}_8)^{13-}$  十二面体构型,  $\text{Al}^{3+}$  能够分别和 6 个  $\text{O}^{2-}$  以及 4 个  $\text{O}^{2-}$  配位形成  $(\text{AlO}_6)^{3-}$  八面体构型和  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  四面体构型。对于 YAG:0.02 $\text{Cr}^{3+}$ , 0.10 $\text{Yb}^{3+}$  材料, 由于  $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的离子半径相当且都是三价离子, 因此掺杂的  $\text{Yb}^{3+}$  应首先取代  $\text{Y}^{3+}$  形成  $(\text{YbO}_8)^{13-}$  十二面体格位。  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  离子半径相近, 因此  $\text{Cr}^{3+}$  能够取代  $\text{Al}^{3+}$  处于  $(\text{CrO}_6)^{3-}$  八面体格位; 而半径较小的  $\text{Cr}^{4+}$  则更容易进入  $(\text{CrO}_4)^{3-}$  四面体格位<sup>[1-2]</sup>。

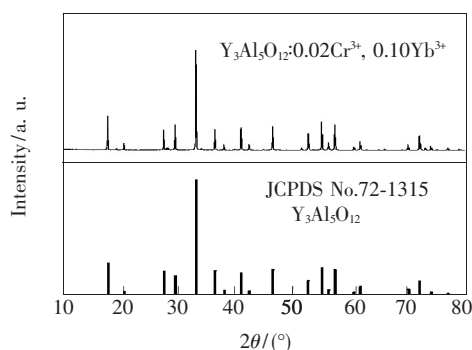


图 1 YAG:0.05 $\text{Cr}^{3+}$ , 0.10 $\text{Yb}^{3+}$  样品和 YAG 标准卡片 JCPDS No. 72-1315 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of YAG:0.02 $\text{Cr}^{3+}$ , 0.10 $\text{Yb}^{3+}$  powder sample and standard card JCPDS No. 72-1315

### 3.2 光谱特性

图 2 展示了 YAG:0.02 $\text{Cr}^{3+}$  样品材料的激发光谱和不同波长激发的辐射跃迁发射光谱。图 2 的激发谱中的插图表明, 在 YAG 中  $\text{Cr}^{3+}$  的 3d 电子构型在  $O_h$  对称的晶场里的晶场参数在虚线所标注的位置。在图 2 中, 两个吸收带应分别归因于  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$  和  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$  的自旋允许的吸收。在  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$  吸收带上叠加的尖峰系来自于  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{T}_2$  的弱允许吸收。  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{E} (^2\text{T}_1)$  的跃迁也是弱允许的, 但在室温下由于吸收强度太弱而被  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$  吸收带湮没, 其吸收峰仅仅在液氮温度以

下能够明显被观测到<sup>[6,15]</sup>。从图 2 的发射光谱能够看到 3 个明显的发射峰。文献[15]认为 a 和 c 分别为 b(被称做 R lines)发射的 Stokes 和 anti-Stokes 声子伴带。但在 25 K 温度下,测量的发射光谱中却仅仅观测到 R lines<sup>[17]</sup>,这完全否定了 a 和 c 是来源于声子伴带的认识。显然,如果 a 和 c 带分别来源于 ${}^4T_1 \rightarrow {}^4A_2$  和 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  辐射跃迁,b 对应于 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  辐射跃迁,则能够很好地解释文献[15]和[17]中低温发射光谱的特性。也就是说,405 nm 和 590 nm 的激发光能够使得 ${}^4T_1$  或 ${}^4T_2$  能态首先被布居,然后通过无辐射弛豫到 ${}^2E$  能级。但根据 Feimi 统计,在  $T$  温度下第  $i$  个能级上布居的粒子数  $n_i = 1/(e^{\Delta E/kT} + 1)$ 。如果 ${}^4T_1$ 、 ${}^4T_2$  和 ${}^2E$  间的能隙非常小(见图 2 中右下角的插图),在常温下 ${}^4T_2$  和 ${}^4T_1$  能态能够借助热声子辅助被有效布居,从而使得 a( ${}^4T_1 \rightarrow {}^4A_2$ )、b( ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ ) 和 c ( ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ) 的辐射跃迁发光同时被观测到。而在 25 K 的温度下,热声子的扰动效应被抑制,致使只有 ${}^2E$  能级能够有效布居,因此仅能观测到 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  辐射跃迁。

图 3 展示了  $YAG:0.02Cr^{3+},yYb^{3+}$  ( $y=0.05,$

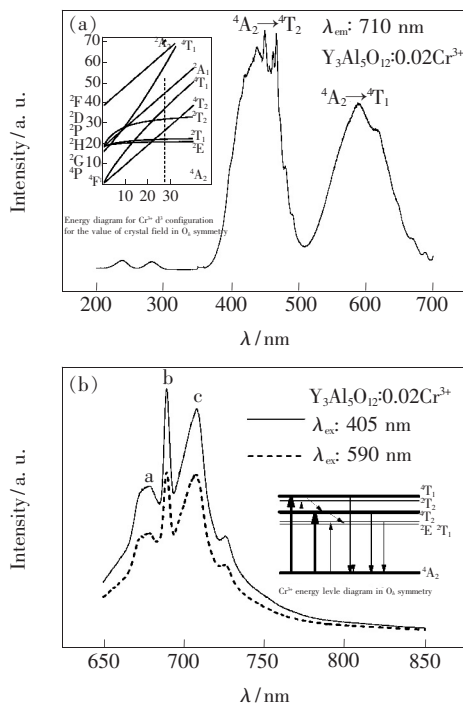


图 2  $Y_3Al_5O_{12}:0.02Cr^{3+}$  样品的激发光谱 (a) 以及 405 nm 和 590 nm 光激发下的发射光谱 (b)

Fig. 2 Excitation spectrum with monitoring 710 nm luminescence (a) and emission spectra in  $Y_3Al_5O_{12}:0.02Cr^{3+}$  sample under 405 nm and 590 nm excitation (b)

0.10) 样品的可见和 NIR 光谱。当利用 590 nm 激发光布居  $Cr^{3+}$  的 ${}^4T_2$  能态后,能够观测到来自于  $Yb^{3+}$  的 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  辐射跃迁,并且随着  $Yb^{3+}$  掺杂量的增加, $Cr^{3+}$  发光减弱, $Yb^{3+}$  的发光增强。这充分表明,在  $YAG:0.02Cr^{3+},0.10Yb^{3+}$  中, $Cr^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  之间发生了有效的能量传递。如图 4 所示,分别观测到  $Cr^{3+}$  的 ${}^4T_2$  能态和  $Yb^{3+}$  的 ${}^2F_{5/2}$  能级的辐射跃迁寿命。从图 4(a) 中能够看到, $Yb^{3+}$  的掺杂使得  $Cr^{3+}$  的 ${}^4T_2$  能态的辐射跃迁寿命明显下降;并且图 4(b) 插图显示出,单掺  $Cr^{3+}$  的材料中布居 ${}^4T_2$  能态的曲线清楚地展示出双指数成分,而  $Cr^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  的材料中布居 ${}^4T_2$  能态的曲线却展示出单指数成分。由图 4(b) 插图可以看出,通过能量传递使得  $Yb^{3+}$  的 ${}^2F_{5/2}$  能级布居的过程也展示出了双指数成分。另外,在  $YAG:0.02Cr^{3+},0.10Yb^{3+}$  中, $Cr^{3+}$  的 ${}^4T_2$  能态辐射跃迁衰减曲线展示出双指数成分, $Yb^{3+}$  的 ${}^2F_{5/2}$  能级的辐射跃迁衰减曲线也展示出双指数时间成分。拟合给出了  $YAG:0.02Cr^{3+}$  中  $Cr^{3+}$  的 ${}^4T_2$  能态衰减时间为 0.30 ms 和 1.33 ms; $YAG:0.02Cr^{3+},0.10Yb^{3+}$  中, $Cr^{3+}$  的 ${}^4T_2$  能态衰减时间为 0.08 ms 和 0.48 ms,  $Yb^{3+}$  的 ${}^2F_{5/2}$  能级的辐射跃迁衰减时间为 0.28 ms

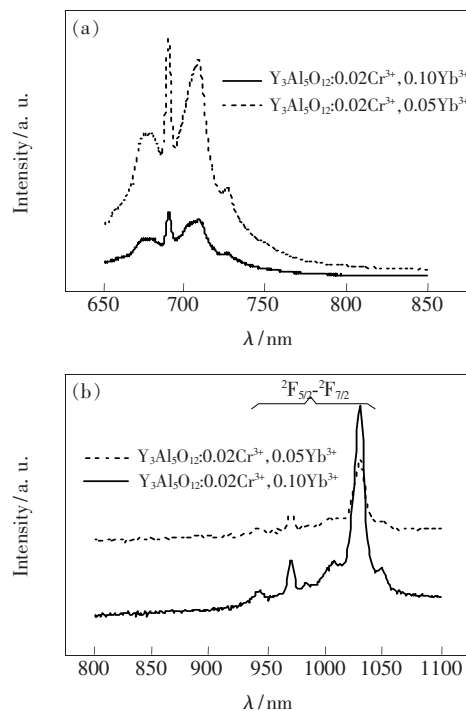


图 3 590 nm 光激发下的  $Y_3Al_5O_{12}:0.02Cr^{3+},yYb^{3+}$  样品 ( $y=0.05,0.10$ ) 的近红外发射光谱

Fig. 3 NIR emission spectra in  $Y_3Al_5O_{12}:0.02Cr^{3+},yYb^{3+}$  sample ( $y=0.05,0.10$ ) under 590 nm excitation

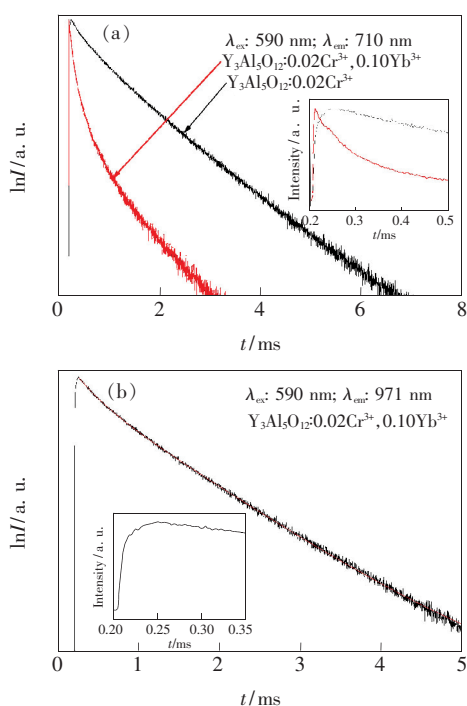


图 4 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: 0.02Cr<sup>3+</sup> 和 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: 0.02Cr<sup>3+</sup>, 0.10 Yb<sup>3+</sup> 样品中 590 nm 光激发的 Cr<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>T<sub>2</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> (a) 和 Yb<sup>3+</sup>:<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> (b) 辐射跃迁的衰减曲线

Fig. 4 Decay curves of Cr<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>T<sub>2</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> (a) and Yb<sup>3+</sup>:<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> (b) radiation transition in both Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: 0.02 Cr<sup>3+</sup> and Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: 0.02Cr<sup>3+</sup>, 0.10 Yb<sup>3+</sup> samples following an excitation at 590 nm

和 1.29 ms。

结合图 5 中的描述,我们认为一个线性 Cr<sup>3+</sup>-Re<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup>模型能够很好地解释图 4 中所观测到的现象。由于在 YAG:0.02Cr<sup>3+</sup> 中,Re<sup>3+</sup> 为 Y<sup>3+</sup> 离子,因 Y<sup>3+</sup> 为满壳层离子,则可忽略 Cr<sup>3+</sup>-Y<sup>3+</sup> 而仅仅考虑 Cr<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup> 间的相互作用。590 nm 光激发能够首先布居<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能态,再通过热平衡及无辐射弛豫过程使得<sup>4</sup>T<sub>1</sub> 和<sup>2</sup>E 能级有效布居。因此,如图 2 和图 5 所示,我们观测到了来自于<sup>4</sup>T<sub>1</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub>、<sup>4</sup>T<sub>2</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 和<sup>2</sup>E→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 之间的辐射跃迁发射。进一步地,归因于最近邻 Cr<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup> 之间的相互作用以及<sup>2</sup>E (<sup>2</sup>T<sub>1</sub>) 能级拥有比较长的寿命<sup>[18]</sup>,这能够导致图 5 中所展示的(<sup>2</sup>E,<sup>4</sup>A<sub>2</sub>)→(<sup>4</sup>T<sub>2</sub>,<sup>4</sup>A<sub>2</sub>) 交叉弛豫能量传递过程发生,使得最近邻 Cr<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能态再次被有效布居,从而导致<sup>4</sup>T<sub>2</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 辐射跃迁发射。事实上,如图 4 (a) 所示,衰减曲线中上升和下降得相对较快的成分分别对应于 590 nm 光激

发的直接布居时间和<sup>4</sup>T<sub>2</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 的直接辐射跃迁衰减时间,而相对较慢的布居和发射衰减时间则来源于(<sup>2</sup>E,<sup>4</sup>A<sub>2</sub>)→(<sup>4</sup>T<sub>2</sub>,<sup>4</sup>A<sub>2</sub>) 交叉弛豫过程的影响。另外,对于 YAG: 0.02Cr<sup>3+</sup>, 0.10Yb<sup>3+</sup> 材料,Re<sup>3+</sup> 为 Yb<sup>3+</sup>,如图 4 (b) 插图所示,在 YAG: 0.02Cr<sup>3+</sup>, 0.10Yb<sup>3+</sup> 体系中仅仅存在一个相对较快的上升时间成分。这是因为 Cr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> 替代了 Cr<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup> 间的相互作用而占统治地位,阻断了(<sup>2</sup>E,<sup>4</sup>A<sub>2</sub>)→(<sup>4</sup>T<sub>2</sub>,<sup>4</sup>A<sub>2</sub>) 交叉弛豫过程,从而导致 Cr<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能态布居仅仅来源于 590 nm 光的直接激发。如图 4 (b) 所示,恰恰是 Cr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> 间的相互作用导致了插图中所展示的布居 Yb<sup>3+</sup>:<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 能级的两个时间成分:处于激发状态的 Cr<sup>3+</sup> 先后把能量传递给最近邻的 2 个 Yb<sup>3+</sup> 离子,较快的时间成分来源于 Cr<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能态,相对较慢的来源于 Cr<sup>3+</sup>:<sup>2</sup>E 能级(图 5)。这也最终导致 Yb<sup>3+</sup>:<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 能级辐射跃迁衰减的两个时间成分。

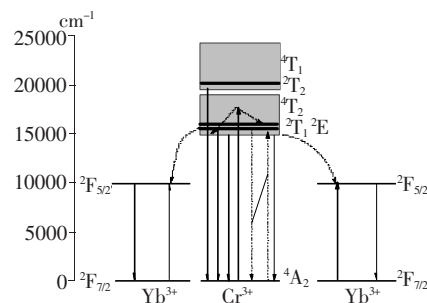


图 5 Cr<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 的 NIR 发光以及从 Cr<sup>3+</sup> 到 Yb<sup>3+</sup> 的能量传递过程示意图

Fig. 5 Schematic energy diagram of energy transfer processes from Cr<sup>3+</sup> to Yb<sup>3+</sup> and NIR emission of Cr<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>

### 4 结 论

通过对 YAG: 0.02Cr<sup>3+</sup> 和 YAG: 0.02Cr<sup>3+</sup>, 0.10Yb<sup>3+</sup> 样品材料中 Cr<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 发光特性以及 Cr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> 之间能量传递机制的研究,发现在 Cr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> 之间存在着复杂的能量传递过程。本文的研究结果将为进一步认识 YAG 中局域构型对过渡金属和 Re<sup>3+</sup> 离子之间相互作用的激发态过程理论发展提供令人信服的实验依据。另外,实验结果表明,过渡金属和 Re<sup>3+</sup> 掺杂的 YAG 材料是极具应用潜力的 NIR 发光材料和高效的太阳光谱转换材料,有望在商品防伪以及提高 c-Si 太阳能电池转换效率等方面获得应用。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Shimony Y, Kalisky Y, Chai B H T. Quantitative studies of  $\text{Cr}^{4+}$ :YAG as a saturable absorber for Nd:YAG laser [J]. *Opt. Mater.*, 1995, 4(4):547-551.
- [ 2 ] Yankov P.  $\text{Cr}^{4+}$ :YAG Q-switching of Nd: host laser oscillators [J]. *J. Phys. D*, 1994, 27(6):1118-1120.
- [ 3 ] Sumida D S, Fan T Y. Effect of radiation trapping on fluorescence lifetime and emission cross section measurements in solid state laser media [J]. *Opt. Lett.*, 1994, 19(17):1343-1345.
- [ 4 ] Fan T Y. Heat generation in Nd:YAG and Yb:YAG [J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1993, 29(6):1457-1459.
- [ 5 ] Aizawa H, Ohishi N, Ogawa S. Fabrication of ruby sensor probe for the fiber-optic thermometer using fluorescence decay [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2002, 73(10):3656-3658.
- [ 6 ] Ye L H, Qiu Y Q, He J L, et al. Advanced materials and devices for sensing and imaging II [J]. *SPIE*, 2005, 5633:177-184.
- [ 7 ] Saiki T, Imasaki K, Motokoshi S, et al. Disk-type Nd/Cr:YAG ceramic lasers pumped by arc-metal-halide-lamp [J]. *Opt. Commun.*, 2006, 268(1):155-159.
- [ 8 ] Zhang Q Y, Huang X Y. Recent progress in quantum cutting phosphors [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2010, 55(5):353-427.
- [ 9 ] Van der Ende B, Aarts L, Meijerink A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11(47):11081-11095.
- [ 10 ] Zhang J S, Zhang L G, Ren J Y, et al. Properties of visible and NIR emissions with quantum cutting in  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ -co-doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  powder materials [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2014, 35(8):891-896 (in Chinese).
- [ 11 ] Abdukayum A, Chen J T, Zhao Q, et al. Functional near infrared-emitting  $\text{Cr}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  co-doped zinc gallogermanate persistent luminescent nanoparticles with superlong afterglow for *in vivo* targeted bioimaging [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(38):14125-14133.
- [ 12 ] Pan Z W, Lu Y Y, Liu F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from  $\text{Cr}^{3+}$ -doped zinc gallogermanates [J]. *Nat. Mater.*, 2012, 11(1):58-63.
- [ 13 ] Liu F, Liang Y J, Pan Z W. Detection of up-converted persistent luminescence in the near infrared emitted by the  $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{-GeO}_8$ : $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$  phosphor [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 113(17):177401-1-5.
- [ 14 ] Forster L S. excited state relaxation of Cr(III) in oxygen environments [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, 248(3):261-272.
- [ 15 ] Hehir J P, Henry M O, Larkin J P, et al. Nature of the luminescence from YAG: $\text{Cr}^{3+}$  [J]. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1974, 7(12):2241-2248.
- [ 16 ] Ye S, Zhou J J, Wang S T, et al. Broadband downshifting luminescence in  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  codoped garnet for efficient photovoltaic generation [J]. *Opt. Express*, 2013, 21(4):4167-4173.
- [ 17 ] Marco M, Marianna M, Carlo R P, et al. The temperature dependence of  $\text{Cr}^{3+}$ :YAG zero-phonon lines [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, 24(13):135401-1-6.
- [ 18 ] Nie W, Boulon G, Monteil A. Vibronic levels and zero-phonon lines of  $\text{Cr}^{3+}$ -doped yttrium aluminium garnet ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) [J]. *J. Phys. France*, 1989, 50(22):3309-3315.



张继森(1962-),男,山东泰安人,副研究员,1986年于吉林大学获得学士学位,主要从事低维材料的光学性质的研究。

E-mail: zhangjisen@ciomp.ac.cn