

近红外激光驱动连续白光产生的研究进展

吴建红¹, 刘小峰², 崔艳霞³, 邱建荣¹

(1. 浙江大学, 现代光学仪器国家重点实验室, 光电科学与工程学院, 杭州 310027;

2. 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027; 3. 太原理工大学物理与光电工程学院, 太原 030000)

摘 要:除了白炽灯、白光二极管以及非线性超连续白光光源外, 研究表明: 近红外连续激光辐照不同性质的光学活性材料可以产生一种连续宽谱白光。首先分类介绍具有近红外光驱动连续白光特性的发光材料, 包括无机材料、混合纳米结构材料、碳基材料、有机金属化合物及稀土复合物等。然后从光谱特性、温度效应和光电响应 3 方面讨论这种发光的内在光物理过程。随后总结分析目前报道的可能的发光产生机制及其潜在的应用价值。最后, 对这一光物理过程以及未来的研究方向进行总结和展望。

关键词:宽谱白光; 连续激光驱动; 非线性光学效应; 固体发光材料

中图分类号: O482.31 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0849-14

网络出版时间: 2022-01-24



Continuum White Light Generation Driven by Near-infrared Laser: A Short Review

WU Jianhong¹, LIU Xiaofeng², CUI Yanxia³, QIU Jianrong¹

(1. State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation and School of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

3. College of physics and optoelectronics, Taiyuan university of technology, Taiyuan 030000, China)

Abstract: In addition to incandescent lamps, white light-emitting diode and nonlinear supercontinuum white light, recent studies focus on the production of continuum broadband white light by irradiating different active materials with near-infrared constant-wave lasers. In this review, we introduced and categorized different materials that exhibit NIR laser driven white light emission, *i.e.*, inorganic phosphors, hybrid nanostructures, carbon-based materials, organometallic compounds and rare-earth complexes. The intrinsic photophysical behavior of this process in terms of spectral characteristics, temperature evolution and photoelectric response was discussed. In addition, the different mechanisms of while light generation and highlight potential applications of this process were also represented. Finally, the past results and point future research direction for this optical process were summarized.

Keywords: broadband white light; continuum laser drive; nonlinear optical effect; solid-state luminescent materials

从远古时期的火把到现在的白光 LED, 人们在获得白光的材料和方法上都取得了巨大的进步^[1-3]。目前, 白光已被广泛应用于生物医学、照明显示、军事以及科研等领域。研究发现: 近红外激光辐照光学活性材料可以产生一种高效的、类似热辐射的宽带连续白光, 定义为近红外激光驱动连续白光,

如图 1 所示^[4]。近红外光驱动连续白光发光属于一种新的上转换发光现象, 其不同于通过近红外激光激发上转换荧光粉(如掺杂 Yb³⁺和 Er³⁺、Tm³⁺或 Ho³⁺的氟化物)利用反斯托克斯过程产生的可见光上转换发光, 近红外光驱动连续白光发光不依靠独立的发光中心, 并且其发射光谱为可见到红外的

收稿日期: 2021-05-04。 修订日期: 2021-06-18。

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFB1805900)资助项目。

第一作者: 吴建红(1988—), 女, 博士。

通信作者: 邱建荣(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-05-04. Revised date: 2021-06-18.

First author: WU Jianhong (1988—), female, Doctorial candidate.

E-mail: wujianhong@tyut.edu.cn

Correspondent author: QIU Jianrong (1964—), male, Professor.

E-mail: qjr@zju.edu.cn

宽带光谱。另外，它的发光性能又不同于超快脉冲激光与不同材料相互作用常用自相位调制等非线性光学过程来解释的超连续白光^[5]，近红外光驱动连续白光是在连续激光乃至太阳光激发下即可得到的热激励的非线性光。

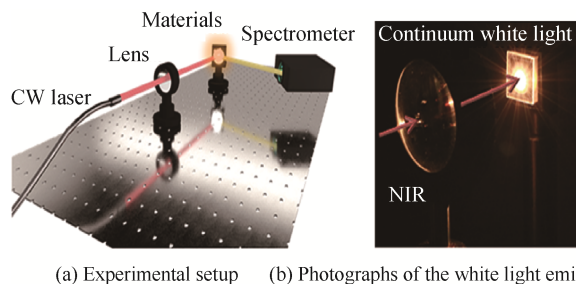


图 1 近红外激光驱动连续白光发射的实验装置及 980 nm 激光照射的高掺杂荧光粉的白光发射照片

Fig. 1 Experimental setup for the demonstration of white light emission and photographs of the white light emission process based on RE-doped phosphor upon 980 nm laser irradiation

相比于其他获得白光的方法，近红外激光驱动连续白光有其特殊的发光特征和独有的发光优势，主要包括：激发源是连续波激光器；存在激发阈值效应；易实现于多种激发光吸收介质材料；发射光谱是从可见到红外的连续光谱；具有较高的发光效率。因此，探究近红外光驱动连续白光的产生，对于更好地控制激光驱动连续白光生成，指导探索更高效的连续白光发射材料，加速近红外光驱动连续白光的产业化都具有非常重要的意义，近红外激光驱动白光现象也为寻找更高效热白光光源的研究提供新的设计思路。

本工作主要从发光材料、光物理过程以及作用机理方面对近红外激光驱动连续白光产生的研究进展进行总结和归纳，并讨论了这一发光过程在固态照明、光伏系统、光学测温等领域的潜在应用以及所面临的挑战。

1 近红外激光驱动连续白光材料与光物理过程

2010 年，Wang 等报道红外激光激发多种稀土氧化物可以产生连续白光发光，自此这一现象引起了研究者的广泛关注^[6]。在接下来的几年里，研究者在不同稀土和过渡金属离子激活的无机荧光粉^[7]、石墨烯^[8]、有机金属化合物^[9]等有机和无机材料中均发现了类似的光物理过程，并且具有

相似的光谱特征，但提出的机理解释往往因材料而异。

将综述近红外激光驱动连续白光产生研究的发展现状。首先，对具有近红外激光驱动宽带发光特性的材料进行总结和分类；然后，讨论和比较不同材料体系中这一现象的内在光物理过程，包括光谱、温度演化和光电响应；最后，将概述关于这一发光现象与材料相关的机制解释。

1.1 材料体系

近红外激光驱动连续白光发光已在多种不同材料中观察到。如表 1 所示，按照材料的组成成份可以将这类材料分为无机材料、混合纳米结构材料、碳基材料、有机金属化合物及稀土复合物等。

无机氧化物材料一般具有较高的熔点，在相对高温下可保持材料化学性质的稳定。近红外激光驱动连续白光发射过程伴随着温度的迅速升高，因此，无机氧化物材料成为目前研究最广的近红外光驱动连续白光发光材料体系。这类无机体系又可以具体分为稀土或过渡金属离子掺杂的荧光粉材料以及无掺杂离子的氧化物材料。如稀土离子(如 Yb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{4+} , Tb^{4+} 等)^[7, 14, 17, 20, 33–36]或过渡金属离子(如 Cu^{2+} , Cr^{3+} 等)^[18]掺杂的二元氧化物(如 Y_2O_3)^[10, 11, 37–39]，铝酸盐(如 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)^[12, 16, 40–41]、硅酸盐(如 Y_2SiO_5)^[42–50]、锆酸盐(如 $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$)^[33]以及其他复杂氧化物材料(如 Sr_2CeO_4)^[51]。无掺杂离子的氧化物材料包括 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)^[52]， $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG)^[15]， $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ^[13]， Y_2O_3 ^[19, 21, 53–54]， $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ^[22, 42, 55]， Al_2O_3 ^[20]等无发光中心氧化物材料。

由贵金属纳米颗粒和无机荧光粉组成的混合纳米结构材料(如宋宏伟等报道的 $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Au}$ ， $^{[56]}\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Au}$ ^[24]和 $\text{Ag-SiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ ^[23])，基于金属或非金属纳米结构的等离子体共振对激发光的强吸收也可以产生宽带连续白光发光。

此外，近红外或可见光激光器泵浦碳纳米管^[27, 57–58]、石墨烯^[39–40]以及单层石墨烯^[28, 59–62]材料也观察到连续的亮白光发射。由于碳基材料较宽及较强的光吸收带，使得其在多种不同波长激光器激发下均可产生连续白光发光。同时，为防止反应过程中材料与空气中的氧气接触氧化，碳基材料的连续白光发光的研究通常储存在真空仓中。

对近红外光表现出强吸收的有机金属化合物同样表现出强的连续白光发光现象^[9, 29–32, 63]。如 Rosemann 等^[9]用近红外激光器驱动有机金属化合物 $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$ ($\text{R}=4\text{-(CH}_2=\text{CH)-C}_6\text{H}_4$)以及准有序

非晶态 1,3,5,7-tetraphenyladamantane (AdPh₄)有机配体化合物时观察到了亮白光发射。Ye 等^[32]报道了一种具有较高稳定性的全氟有机配体稀土复合物 ([YbL₃]_{0.7}[TbL₃]_{0.3}, L 是有机配体)在低的激发密度下(< 10 W/cm²)通过 Yb³⁺向 Tb³⁺的能量转移,实现

了具有可调谐发射光谱的红外激发白光发射。

综上所述,近红外激光驱动连续白光在多种不同性质的材料中均可被观察到,并且其不依赖于某一独立的发光中心,而是只要激发光可有效地被材料所吸收即可发射的连续白光。

表 1 近红外激光驱动连续白光发光材料
Table 1 Materials showing NIR laser driven WL emission

Primary classification materials	Subclassification materials	Host	Doped ions	λ_{ex}/nm	Reference
A	B	ZrO ₂	Yb	976	[10]
A	B	Y ₂ O ₃	Yb, Er	975, 803.5	[11]
A	B	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Yb	975	[12]
A	B	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nd, Yb	976	[13]
A	B	Sr ₂ CeO ₄	Nd, Yb	808, 975	[14]
A	B	Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	Cr	803.5	[15]
A	B	NdAlO ₃		808	[16]
A	B	PrO ₂		980	[17]
A	B	BaCuSi ₄ O ₁₀		976	[18]
A	C	Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂		803.5	[19]
A	C	Al ₂ O ₃		975	[20]
A	C	Y ₂ O ₃		803.5, 975	[21]
A	C	Y ₂ Si ₂ O ₇		803.5	[22]
D		Ag-SiO ₂ -Er ₂ O ₃		980	[23]
D		Yb ₂ O ₃ /Au		980, 810, 800, 790, 780, 770	[24]
D		Nd ₂ O ₃ /Au		980, 808	[25]
D		Gd ₂ O ₃ /Au	Yb, Er	980	[26]
E		Graphene		975, 808, 476, E488, 514	[8]
E		Carbon nanotubes		532, 632, 663, 1064	[27]
E		Single layer Graphene		Ultrashort 826 nm Laser	[28]
F		[(RT) ₄ E ₆] (R=Ph, 3-vinylphenyl, CH ₂ CH ₂ (C ₆ H ₄)CO ₂ Et, η^1 -Cp= η^1 -cyclopentadienyl; T= Si, Ge, Sn; E= S, Se		1 450, 980	[9, 29–30]
F		1,3,5,7-tetraphenyladamantane (AdPh ₄)		930	[31]
F		[YbL ₃] _{0.7} [TbL ₃] _{0.3}		975	[32]

A represents inorganic materials; B represents phosphors activated with RE/TM ions; C represents coxides without any activator ion; D represents hybrid nanostructures; E represents carbon-based materials; F represents organometallic compounds and RE complex.

1.2 光物理过程

目前对近红外激光驱动连续白光的光物理性质的研究主要集中在光谱特性、温度效应以及光电响应 3 个方面,下面将从这 3 个方面总结各类性能材料的连续白光发光物理特性。

1.2.1 白光发射光谱 到目前为止,观测到的近红外激光驱动的宽带白光发射光谱主要有 2 种类型:第 1 种光谱类型(I 型)表现为峰值位于 600–700 nm 范围的宽带发射光谱;第 2 种光谱类型(II 型)表现为类似于热辐射光谱的可见光波段范围内发光强度逐渐升高的光谱特征,通常可以用 Planck 定律很好的拟合。如图 2 和图 3 所示,4 种类型材料中均报道了 2 种类型的发射光谱。

对于无机材料,稀土或过渡金属掺杂氧化物材料(图 2b 和图 2e)以及无发光中心非掺杂材料(图 2c)的发

射光谱均存在峰值位于 600~700 nm 范围的宽带 I 型光谱。另外,同为 Yb³⁺激活的氧化物材料(图 2a)以及稀土氧化物基质材料(图 2d)在近红外激光驱动下获得的光谱强度在长波长处显著提高并不存在特征发光峰的 II 型连续白光发光光谱。不同基质和掺杂离子的无机材料的白光发射光谱表现为 2 种类型(I 型和 II 型光谱),发光光谱特征独立于材料性质、基质及掺杂离子。

图 3a 和图 3b 为基于等离子体共振增强效应的氧化物荧光粉与 Au 或 Ag 贵金属纳米结构构成的复合材料体系的宽带白光发射光谱,在这类材料中同样存在 2 种光谱类型^[23–24, 26]。在 Ag/SiO₂/Er₂O₃ 复合材料中发射光谱表现为 I 型光谱,随着激发密度的增大,Er³⁺的离散发射峰逐渐减弱并最终完全消失后光谱被宽带白光发射光谱主导,说明在宽带白光发光前有一个能量聚集的过程(图 3a)。在类似

的贵金属/氧化物复合材料(如(Gd , Yb , Er) $_2\text{O}_3/\text{Au}$)观察到的发射光谱(图 3b)则为 II 型光谱, 并且贵金属等离子体材料的引入可以降低宽带白光激发阈值并

增强白光发光强度。文献[64]研究认为: 等离子体材料较稀土离子更大的吸收截面有助于材料对泵浦光子的捕获, 从而降低复合材料的白光发光阈值。

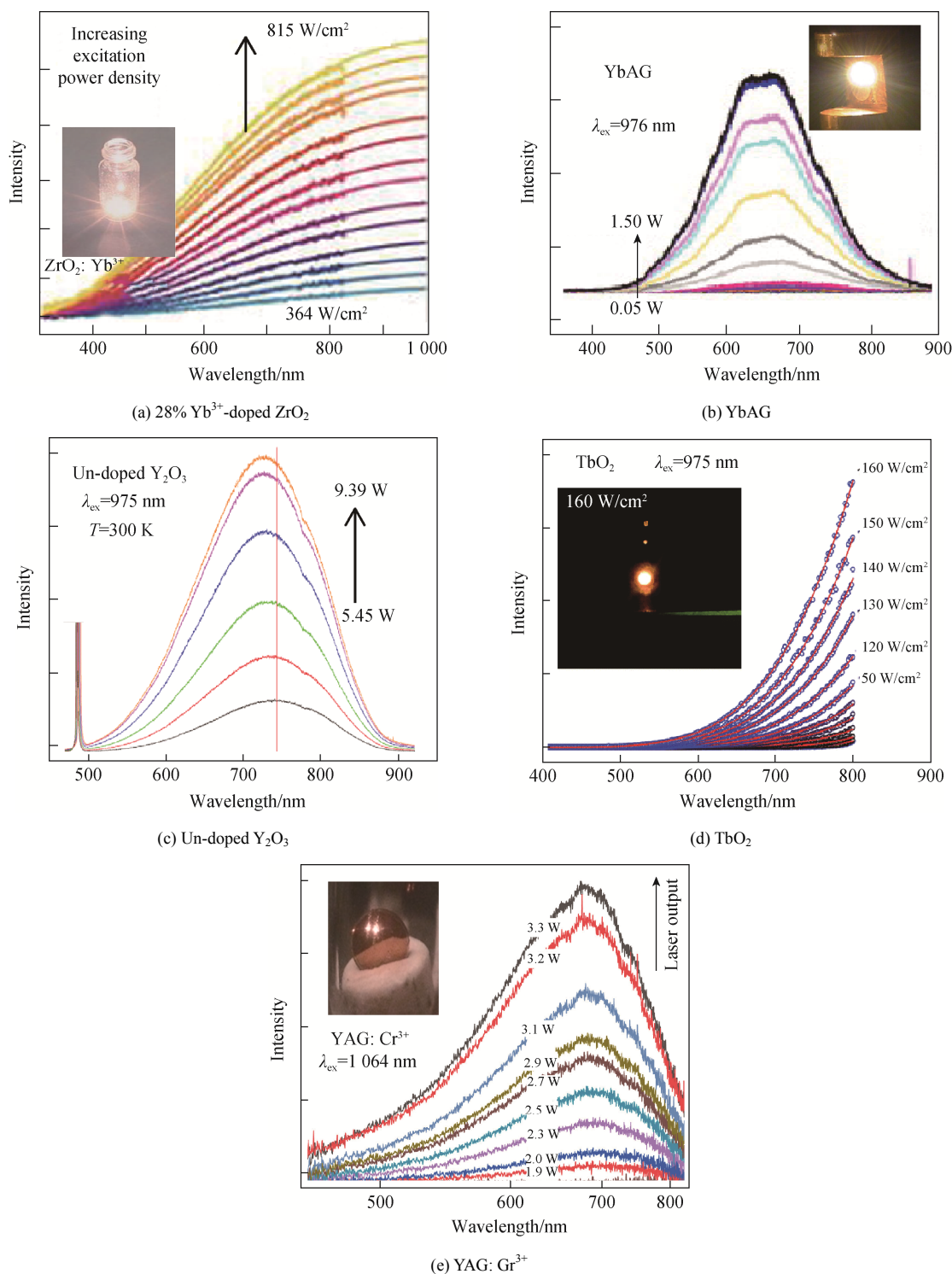


图 2 28% Yb^{3+} 掺杂 ZrO_2 、 $^{[10]}\text{YbAG}$ 、 $^{[12]}$ 未掺杂的 Y_2O_3 、 $^{[15]}\text{TbO}_2$ $^{[17]}$ 和 YAG: Cr^{3+} $^{[4]}$ 的白光发射光谱
Fig. 2 WL emission spectra of 28% Yb^{3+} -doped ZrO_2 , $^{[10]}\text{YbAG}$, $^{[12]}$ un-doped Y_2O_3 , $^{[15]}\text{TbO}_2$ $^{[17]}$ and YAG: Cr^{3+} $^{[4]}$

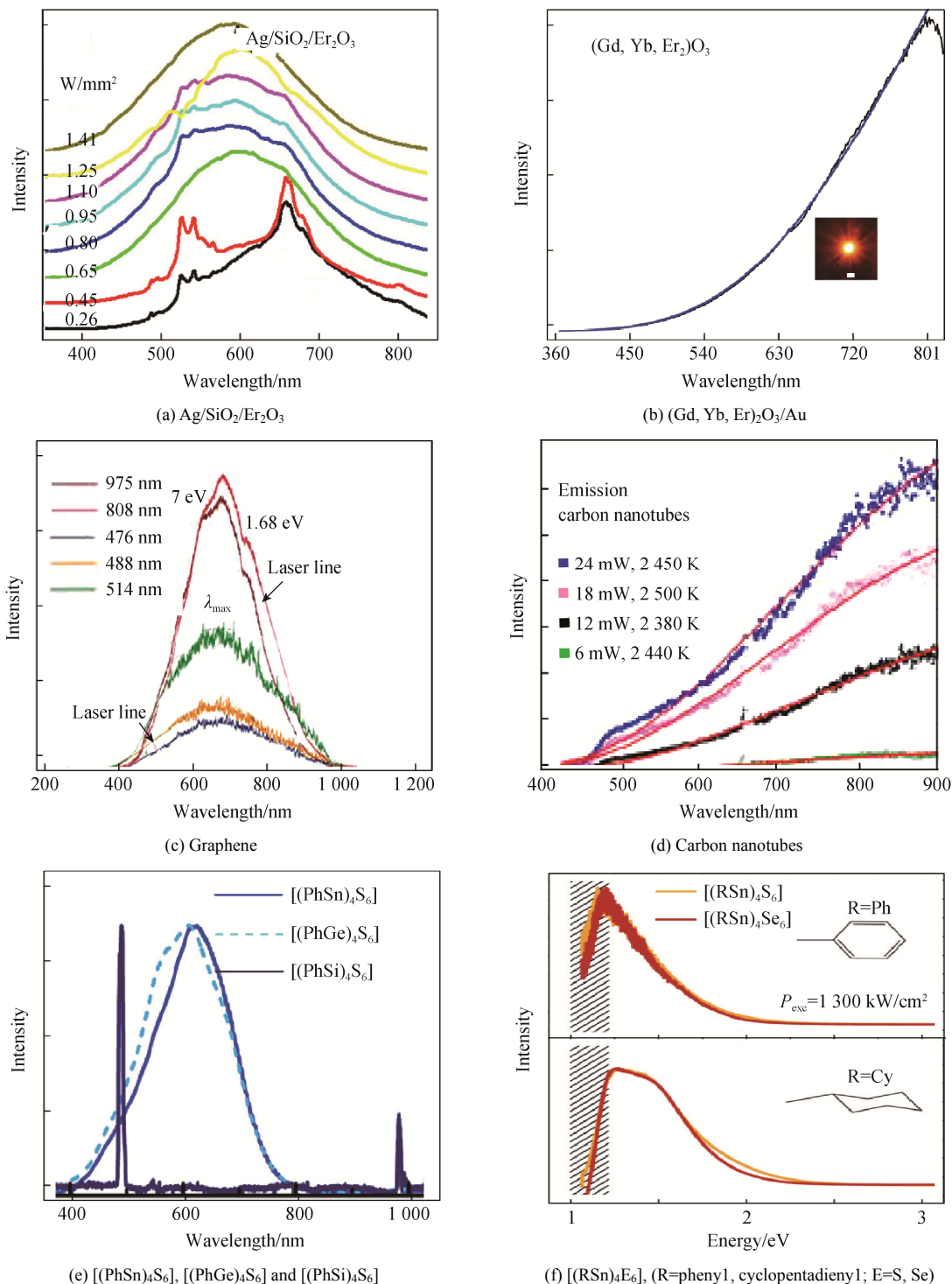
图 3c 和图 3d 为碳基材料宽带白光发光光谱, 在几乎相同的实验条件下, 石墨烯和碳纳米管材料在激光驱动下也表现出 2 种类型的发射光谱(I 型

和 II 型光谱), 并给出了不同机理解释。此外, 由于碳基材料对整个光谱带均有很强的吸收, 以其他波长激光器做激发源激发碳基材料同样可以产生类似

的宽带白光发光。

图 3e 和图 3f 为金属有机配体复合物材料的白光发射光谱。2016 年以来, Dornsiepen 等^[29, 63]和 Rosemann 等^[9, 30-31]报道了一系列金属有机化合物的合成以及其光物理现象, 比如 $[(R\text{Sn})_4\text{S}_6]$ ($R=$

$4-(\text{CH}_2=\text{CH})-\text{C}_6\text{H}_4$) 等。在这类材料中没有确定的类似稀土或过渡金属的激活中心, 但是却可在近红外激光驱动下产生连续白光发光, 并且仍然报道了 2 种类型发射光谱。研究者指出, 这类材料白光发光是通过有机配体吸收激发光从而产生的非线性发光。



Inset photos show the laser induced intense white light.

图 3 $\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{Er}_2\text{O}_3$, $[(\text{Gd}, \text{Yb}, \text{Er})_2\text{O}_3/\text{Au}]$, $^{[26]}$ 石墨烯、 $^{[8]}$ 碳纳米管、 $^{[27]}$ $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ 、 $[(\text{PhGe})_4\text{S}_6]$ 、 $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ ^[30]和 $[(\text{RSn})_4\text{E}_6]$ ($R=$ Phenyl, cyclopentadienyl; $E= \text{S}, \text{Se}$)^[29]的白光发射光谱

Fig. 3 WL emission spectra of $\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{Er}_2\text{O}_3$, $^{[23]}$ $(\text{Gd}, \text{Yb}, \text{Er})_2\text{O}_3/\text{Au}$, $^{[26]}$ graphene, $^{[8]}$ carbon nanotubes, $^{[27]}$ $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$, $[(\text{PhGe})_4\text{S}_6]$, $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ ^[30] and $[(\text{RSn})_4\text{E}_6]$ ($R= \text{phenyl, cyclopentadienyl; E= S, Se}$)^[29]

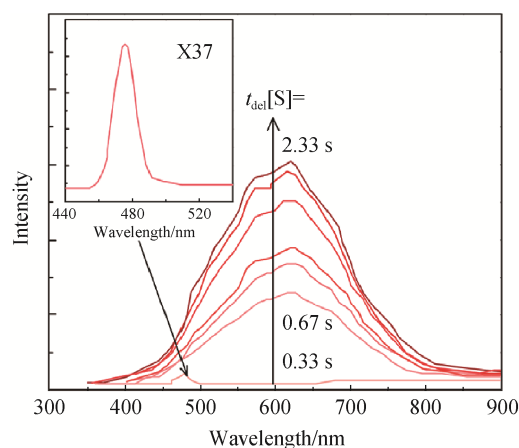
综合不同类型材料的近红外激光驱动连续白光发射光谱特征分析,在相似的实验条件下,在4种类型材料中均报道了2种类型白光发射光谱。但是,从各种不同性质材料的发光照片中可以看到,不同发光材料在近红外激光激发下得到的都是肉眼可见的相似的暖白光,说明它们的光谱特征可能是相似的。因此,这类白光的发射光谱有待进一步探究。光谱仪中可见光谱测试部分的探测器主要为硅探测器,而当波长超过700 nm时,硅探测器的光谱响应探测效率明显下降。因此,为避免因探测器响应效率造成的实验结果误差及光谱谱形的变化,在收集光谱数据的过程中需要注意实验细节,对硅探测器响应进行校正。

1.2.2 白光发射的控制因素 除2种类型的发射光谱外,由光谱所反映的近红外光驱动连续白光的内在光物理过程也存在特殊性。

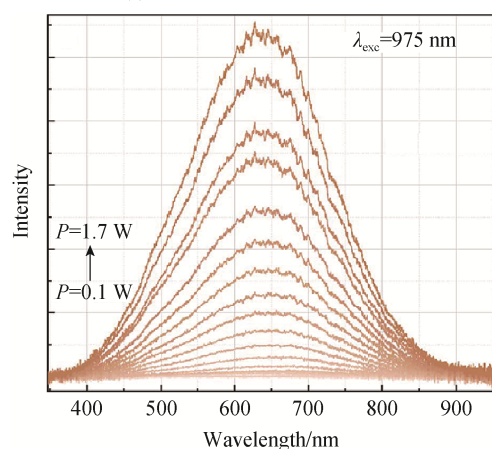
首先,对于普通的非热源上转换发光的发光弛豫时间一般为纳秒级,而对于近红外激光器驱动宽带白光的光强趋于稳定的时间跨度大于1 s。图4a为最具代表性的连续白光发光材料无机氧化物荧光粉 $\text{LiYbP}_4\text{O}_{12}$ 随时间演变的白光发射光谱^[65]。在初始阶段,由于 Yb^{3+} - Yb^{3+} 的协同作用,观察到一个短暂的峰值在472 nm处的蓝色发光,在0.67 s后,发光颜色变为黄色,1 s后变为亮白色,随着发射强度的逐渐增大,在2.33 s后发光趋于稳定。另外,材料物理性质(如导热吸收、光吸收率等)和激发条件(如激发功率密度等)也会影响白光发射的稳定时间。

另外,这种白光发光光谱还受到激发功率密度、激发波长、环境压强以及材料特性等因素的影响,如图3c和图4b~图4c所示。这种连续白光的产生属于非线性光学过程,从图4b可以看出,在相对低激发密度下,激光激发 $\text{ZnSe}:\text{Yb}$ 时并未观察到明显的特征可见光发射峰,当泵浦功率超过一定阈值时,开始产生强的宽带白光发射。这个阈值的大小取决于样品的特性以及实验条件限制。除了激发功率密度,研究者同时研究了激发波长对近红外激光驱动连续白光的影响,如图3c所示。碳基材料对各个波段的光均可产生强吸收,Strek等^[8,66]研究了石墨烯材料在476、488、514、808 nm和975 nm的激光波长激发下的白光发射光谱。研究发现:激发波长的改变影响白光发射强度,但发射光谱波形基本不变。这种宽带白光发光光谱性能的显著特点除了弛豫时间较普通上转换发光较长外,其发射光谱强度还受到外界环境压强的影响,较大的压强的存在对这种宽带白光发光有强猝灭性(图4c)。对于压强对连续

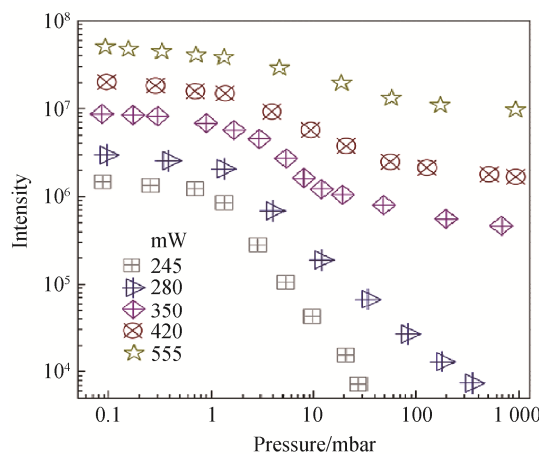
白光发光的作用,研究者普遍用热传导理论解释,



(a) Time evolution of $\text{LiYbP}_4\text{O}_{12}$



(b) Power-dependent WL spectra of $\text{ZnSe}:\text{Yb}$



(c) WL emission intensity with pressure of Tm_2O_3

图4 在980 nm激光照射下不同时间点的 $\text{LiYbP}_4\text{O}_{12}$ 纳米晶粉末的宽带白光发射时间演化光谱^[65]以及不同入射激光功率下 $\text{ZnSe}:\text{Yb}$ 的发射光谱随功率的变化^[51]和 Tm_2O_3 白光发射强度随压强变化曲线^[6]

Fig. 4 Time evolution of the WL emission spectra of the $\text{LiYbP}_4\text{O}_{12}$ nanocrystalline powder under irradiation by a 980 nm laser for different durations ^[65], power-dependent WL spectra of $\text{ZnSe}:\text{Yb}$ ^[51] and effect of pressure on the WL emission intensity of Tm_2O_3 at various incident laser powers ^[6]

高的热导性减低了激光激发样品的温度, 也进一步说明了这种连续白光发光与温度的关系。

除上述因素外, 环境温度和材料本身的热导率、密度、熔点等特性也影响近红外激光驱动连续白光发光, 因此, 可以通过改变材料的微观结构设计样品的光发射率进而实现对连续白光发光强度及发射光谱的调控, 更好地控制激光驱动连续白光生成, 指导探索更高效的连续白光发射材料, 为加速近红外光驱动宽带白光产业化具有非常重要的意义。

1.2.3 温度效应 近红外激光驱动连续白光现象除了特殊的光谱特性外, 还存在明显的温度效应。强激光诱导样品白光发光过程中材料温度也会迅速而显著的升高, 这也就决定了其类似热辐射的发射光强度及光谱强度, 因此, 部分研究者将这类发光归因为热辐射发光。目前报道的获取材料激光焦点温度的方法

主要有 3 种, 包括直接测温法(如热释仪测温)、辐射温度拟合法(根据 Planck 黑体辐射定律)和光学温度传感法(如基于 Er^{3+} 荧光温度探针), 但是不同方法获得的材料温度不同。如图 5 所示, 图 5a 为 Wang 等^[10]根据 Planck 定律拟合的 Yb^{3+} 掺杂 ZrO_2 材料的白光发射光谱得到的材料温度, 并且温度都高于 2 000 K, 这个温度远高于使用热像仪探测到的材料发光温度(图 5b), 比如 Strek 等^[65]使用热像仪测到的 $\text{LiYbP}_4\text{O}_{12}$ 材料发光时的最高温度为 800 K。Wu 等^[69]基于 Er^{3+} 作为荧光温度探针实时监测样品发光过程中温度的变化, 说明了温度是影响连续白光发光的主要控制因素, 并且得到的温度仍然高于根据 Planck 定律拟合的黑体温度(图 5c)。对于哪种温度获得的白光发光温度更准确, 目前仍存在争议, 直接测温和数值模拟相结合有望更精确地确定样品激光焦点温度。

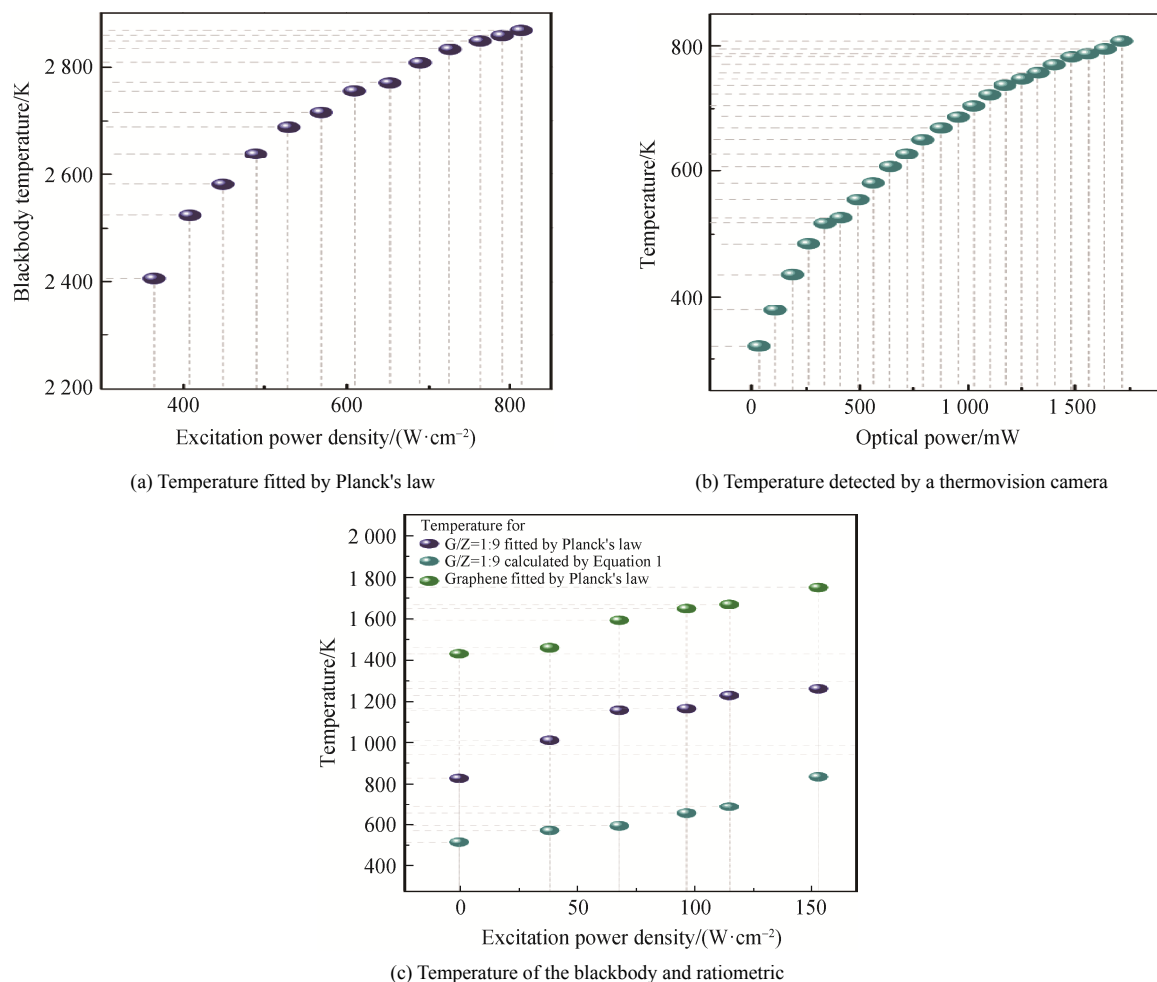
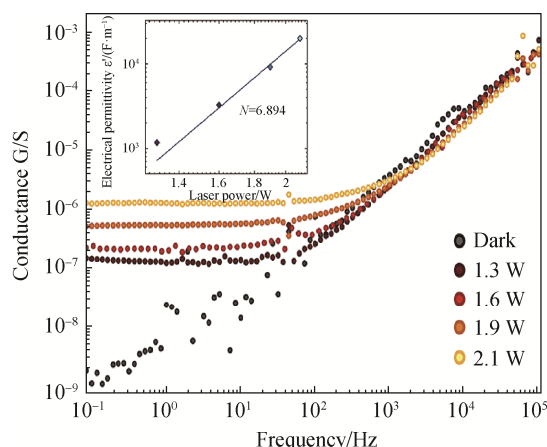


图 5 不同激发功率密度下 $\text{ZrO}_2:28\%\text{Yb}^{3+}$ 材料根据 Planck 定律拟合得到的温度^[10]、 $\text{LiYbP}_4\text{O}_{12}$ 材料通过热像仪检测到的温度^[67]以及石墨烯(G)和 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5:1\%\text{Er}^{3+},4\%\text{Yb}^{3+}$ (BGZO)质量比为 1:9 的材料和石墨烯材料的黑体温度(根据 Planck 定律拟合)和比率温度(根据 Er^{3+} 特征发射峰强度比计算)^[68]

Fig. 5 Variation of the temperature fitted by Planck's law for the $\text{ZrO}_2:28\%\text{Yb}^{3+}$ powder^[10], detected by a thermovision camera in the $\text{LiYbP}_4\text{O}_{12}$ powder^[67] and the blackbody (fitted by Planck's law) and ratiometric (calculated by the characteristic emission peak intensity ratio of Er^{3+} ion) temperatures with the excitation power density for G and G/B = 1:9 powders^[68] with the excitation power density

1.2.4 光电响应 近红外激光驱动连续白光发光过程中伴随着电荷的转移, 并且增加了材料的光电导性^[8, 16, 34, 65–66, 70–72]。Strek 等^[70]采用 975 nm 激光激发 Sr_2CeO_4 纳米晶样品测试其光电导, 研究发现: 随激发功率密度的增大, 材料电阻逐渐增大, 并且光电流与激发功率成线性关系, 同时说明了电导率对激光功率的类似依赖关系, 宽带白光发光过程与多光子吸收有关, 发光过程伴随着金属与配体之间的电子转移, 从而使样品的光电导率提高(图 6)。



Inset spectra presented for laser power values and power dependence of permittivity.

图 6 975 nm 激光泵浦的 $\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 纳米晶的介电谱^[70]

Fig. 6 Dielectric spectroscopy of $\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ nanocrystals under 975 nm laser diode irradiation conductance^[70]

1.3 产生机制

综合这种连续白光发光材料、光谱性能、温度效应及光电响应的特殊物理性质, 目前关于这种白光的内在物理机理解释还没有达成共识并往往因材料而异, 主要包括黑体辐射^[10–11, 73], 电荷迁移^[13, 16, 34, 38, 65, 70, 74–77], 热雪崩^[6, 7, 41], 光子雪崩^[78], 电子空穴复合^[24, 39, 79], 氧空位发光^[37, 80]等。

1.3.1 黑体辐射 研究证实, 近红外激光驱动连续白光发光光谱可用 Planck 定律进行很好的拟合, 并且有研究报道随激发功率密度的增大和材料温度的升高, 发射光谱存在蓝移现象^[18], 因此, 部分研究者将这种宽带连续白光发光归因于黑体辐射发光。如 Wang 等^[10]通过 Planck 定律拟合 Yb^{3+} 掺杂 ZrO_2 宽带白光发射光谱得到的样品激光焦点温度超过 2400 K(图 5a)。另外, 这种连续白光发射性能与环境压强以及材料温度存在明显的非线性依赖关系, 也进一步说明这一物理机制解释的合理性。但是, 这一机制解释目前仍然存在争议。其一, 由于根据 Planck 定律拟合出的材料发光温度过高, 远高

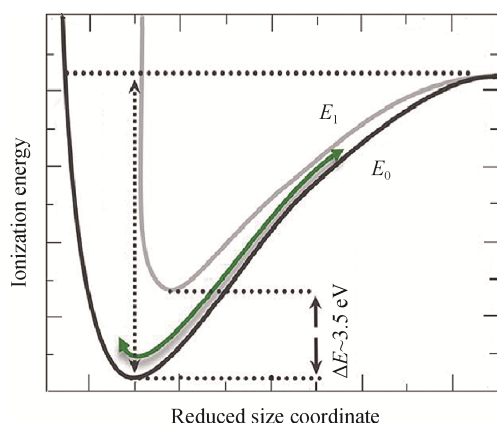
于实际探测到的温度甚至材料的熔化温度; 其二, 通过光谱进行黑体辐射曲线拟合一般仅限于短波长波段, 并且一般拟合是基于单位辐射率的理想热辐射条件。为了更精确地基于热辐射光分析这一宽带白光发光物理过程, 应使用灰体模型考虑材料发射率的波长依赖性以及非平衡态的存在。

1.3.2 电荷迁移 电荷迁移是分子或离子配体间发生的部分电荷转移的过程^[81–82], 在有机或无机材料发光过程中得到了广泛应用。由于电荷迁移态一般位于 5d 或 4f 态的高激发态, 大部分稀土离子不表现出电荷迁移发光, 但是 Yb^{3+} 化合物的电荷迁移态位于由低能级 4f 和高能级 5d 形成的间隙中, 掺 Yb^{3+} 的化合物可以通过跃迁产生电荷迁移发光^[83–84]。Strek 等^[65]研究了 $\text{LiYbP}_4\text{O}_{12}$ 材料的反 Stokes 宽带白光发光, 认为这种白光发光的产生是由于从 O^{2-} 到 Yb^{3+} 的电子转移过程形成了 $\text{Yb}^{2+}-\text{Yb}^{2+}$ 对, 从而填充率电荷迁移带而产生电荷迁移白光发光。除了 Yb^{3+} , Eu^{3+} 离子内也存在一个较低的电荷迁移带。Stefanski 等^[70]利用电荷转移过程解释了近红外激光激发的 $\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 纳米晶体中的宽带白光发光, 通过 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 间的电子转移而产生强烈的宽带白光。虽然不同材料和实验条件下的宽带白光发光可能由不同的发光机制解释, 但是对于电荷迁移带一般位于短波长范围(小于 550 nm)的稀土离子掺杂氧化物来说观察到的宽带白光却没有明显的峰值(II 型光谱)。

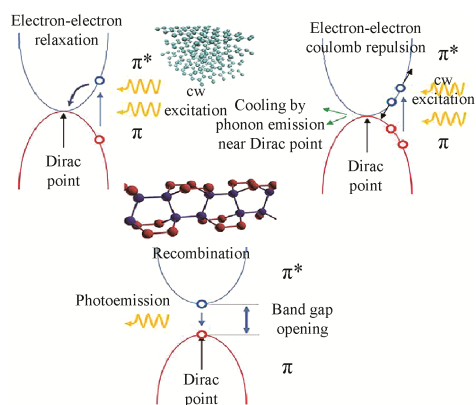
1.3.3 热雪崩 热雪崩是当激发功率超过一定阈值时表现出的发光强度的迅速上升的主要机制。热雪崩的概念最早由 Wang 等^[6]提出, 用于解释近红外激光驱动稀土氧化物产生的反 Stokes 亮白光发光。近红外激光驱动连续白光发光其中的一项发光特征是当激发功率密度达到一定阈值时表现出类似雪崩的亮白光发光, 并且通过这一白光发光的发光强度与激发功率的依赖关系($\ln-\ln$)得到的斜率值往往大于 2(甚至大于 10), 因此, 部分研究者认为这一白光发光是涉及到光子雪崩发光的具有很强的非线性发光特征的发光过程^[85–86]。

1.3.4 其他机理 Rosemann 等^[9]在 Science 中发表文章指出这种白光发光与化合物的韧致辐射过程有关。800 nm 激光器激发机金属化合物 $[(\text{R}^{\text{deloc}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$ ($\text{R}^{\text{deloc}} = 4-(\text{CH}_2=\text{CH})-\text{C}_6\text{H}_4$), 有机配体 π -电子提供离域电子, 从而产生韧致辐射而发射宽带白光(如图 7a)。同时, 通过对白光发光强度和激发功率的依赖关系这种白光由热辐射引起并揭示了这种白光发

光的强的非线性特征。Toda 等^[87]用 THz 光激发 $[\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}]^{2+} \cdot \text{O}^{2-}$ ($\text{C}_{12}\text{A}_7\text{:O}^{2-}$) (部分 O^{2-} 被困在 $\text{Ca}-\text{Al}-\text{O}$ 多面体笼中) 进行的白光发射的研究, 给出白光发射是由笼内氧原子的振动引起的, 基于 DFT 计算以及实验证实了这种振动模式与 THz 波的耦合形成了近红外区强宽带发射的单态氧和 O^{2-} 氧。Strek 等^[8]研究了不同波长(476、488、514、808 和 974 nm)激光激发石墨烯材料产生宽带连续白光, 在这一研究中他们观察到了明显的阈值行为, 以及白光发光强度与环境压强和温度的相互影响关系, 他们指出, 这种连续白光发光的产生是由于在连续激光激发下产生了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的电子空穴对, 随着激发能量的增大, 越来越多的电子空穴对产生并相互排斥再结合 $sp^2 \rightarrow sp^3$ 的能量传递最终导致了石墨烯的带隙被打开而产生白光(如图 7b)。2018 年, 观察到 μ -金刚石结构中同样存在 $sp^2 \rightarrow sp^3$ 跃迁而产生的明亮白光^[88]。



(a) The accelerated motion of an electro in a nonharmonic potential



(b) CW excitation models in bilayer and trilayer graphene systems

图 7 电子在非简谐态电势中的加速运动(用绿色轨迹表示)^[9]以及连续激光器激发多层石墨烯^[8]所产生的连续白光的发光机理模型

Fig. 7 WL emission mechanism model of the accelerated motion of an electron in a nonharmonic potential (indicated by green trajectory)^[9] and CW laser excitation in bilayer and trilayer graphene systems^[8]

除此以外, 缺陷发光^[19, 80], 电子空穴对再结合发光^[24, 39, 52]以及类似 Yb^{2+} 的亚价稀土离子的发光^[80], 同样被用来解释近红外激光驱动宽带白光的产生, 但是, 这类解释的白光的发射光谱一般为峰值位于 600~800 nm 的 I 型发射光谱, 如果观测到的白光发射光谱是经过光谱校正得到的, 那么这种解释似乎是合理的。考虑到类似的光物理过程可以在激光激发下的各类性质材料均可被观察到, 这一白光发光可能是由普遍的统一机制来解释。

2 近红外激光驱动连续白光的应用前景

2.1 固态照明

随着激光技术的发展, 蓝光激光激发荧光粉材料实现白光照明已被商业化, 比如, 2014 年宝马某车型推出的激光车大灯。这种方法获得的白光与白光发光二极管相比具有高方向性和高亮度特征优势, 是未来白光固态照明的发展方向^[90]。近红外激光驱动连续白光发光为这一激光照明白光的发展提供一种新的可能途径。

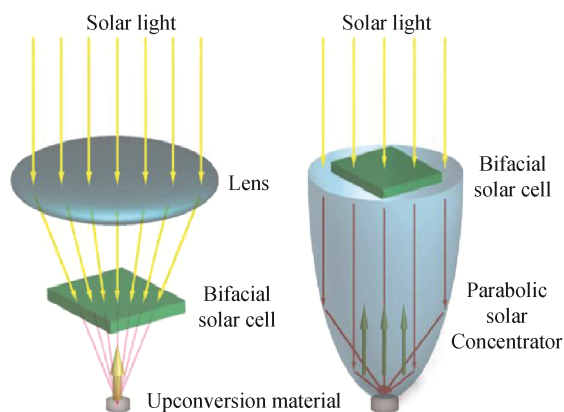
2.2 光伏系统

这种连续白光发光可在近红外光驱动下稳定工作, 并产生波长范围覆盖整个可见光波段的发射光谱。因此, 可将这一白光发光应用于商业光伏系统, 通过将近红外光转换为可见光突破光伏电池的效率限制^[91-93]; 又可通过调节材料表面微结构改变发射介质的光发射率和反射率, 进而实现这一白光发射光谱的选择性调控, 将其应用于热光伏系统^[94]。

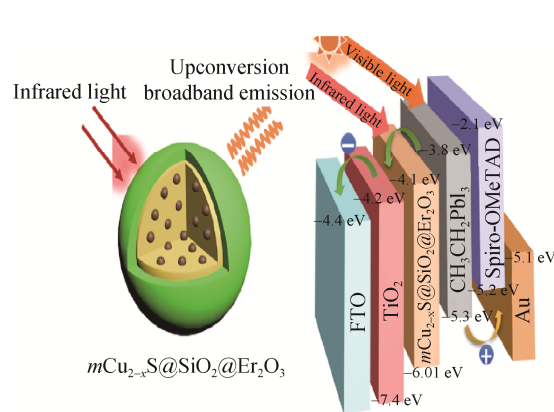
部分研究者已对这一白光在提高太阳能电池转换效率方面的应用进行了实验研究并提出了潜在可行性方案^[95-98]。Wang 等^[10]用激光激发 $\text{ZrO}_2: 28\% \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉产生的连续白光发射驱动商业硅太阳能电池, 实验发现硅太阳能电池的光电转换效率达到近 90%。同时, 提出了将这一连续白光结合双面太阳能电池应用于光伏系统的潜在应用几何模型, 如图 8a 所示, 太阳光通过太阳能电池, 高能量可见光被太阳能池所吸收, 低能量近红外光透过双面太阳能电池经过透镜、抛物线聚光器或微透镜阵列聚焦到连续白光发光材料产生可见光, 继而将产生的可见光再返回驱动太阳能电池的另一面而吸收, 最终提高太阳能电池的光电转换效率。Zhou 等^[64]也利用近红外光照射 $\text{mCu}_{2-x}\text{S}@\text{SiO}_2@\text{Er}_2\text{O}_3$ (mCSE) 纳米复合材料产生高效宽带连续白光, 进而提高了钙钛矿太阳能电池的总转换效率(PCE), 这一纳米复合材料与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 太阳能电池间的能量传递过程示意

图如图 8b 所示。这种连续白光发光为提高光伏期间

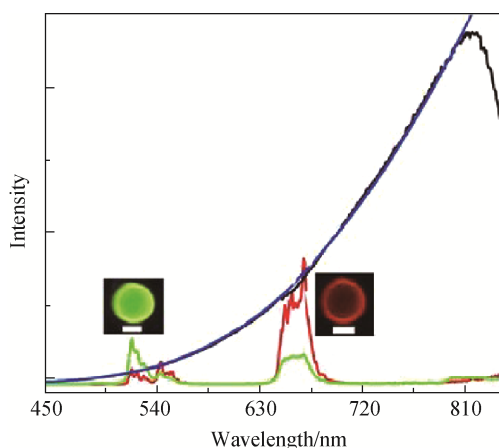
的转换效率提供一种新的有效途径。



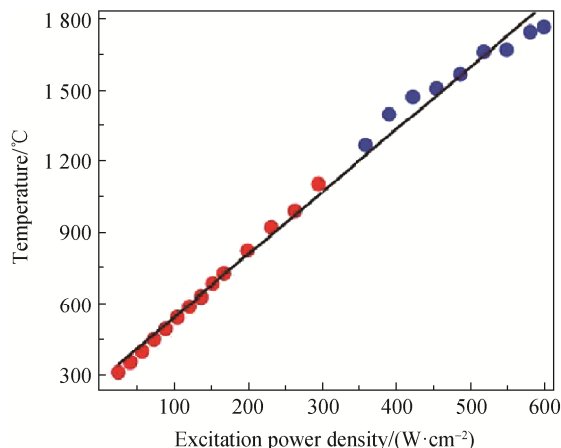
(a) Solar cells geometrical configurations



(b) Emission spectra of (Gd, Yb, Er)₂O₃-Au



(c) Solar cells using $m\text{Cu}_{2-x}\text{S}@/\text{SiO}_2@/\text{Er}_2\text{O}_3$ composites



(d) Calculated local temperature vs. pump power

Red temperatures calculated using Boltzmann's law and the blue using Planck's law.

图 8 近红外激光驱动连续白光光伏系统应用的几何构型示意图,^[10]以及使用 $m\text{Cu}_{2-x}\text{S}@/\text{SiO}_2@/\text{Er}_2\text{O}_3$ 复合材料于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 太阳能电池的能量传输过程示意图,^[64](Gd, Yb, Er)₂O₃-Au 纳米离子在激发功率密度分别为 47 W/cm^2 (红色线)和 236 W/cm^2 (绿色线)时 Er^{3+} 的上转换发射光谱,黑线为激发功率密度为 600 W/cm^2 时的白光发射光谱,^[89]激光辐照时局部温度与泵浦功率的关系^[89]

Fig. 8 Schematics of the proposed geometrical configurations for integrating our upconversion material with solar cells,^[10] schematic illustration of the energy transfer process in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ solar cells using $m\text{Cu}_{2-x}\text{S}@/\text{SiO}_2@/\text{Er}_2\text{O}_3$ composites,^[64] the emission spectra of (Gd, Yb, Er)₂O₃-Au nanoparticles at different pump powers: 47 W/cm^2 (red line) and 236 W/cm^2 (green line), Er^{3+} up-conversion; 600 W/cm^2 (black line), white-light emission,^[89] and calculated local temperature vs. pump power^[89]

2.3 光学测温

热发射光与温度有关,并且热发射光谱只决定于材料温度和发射率,通过普朗克定律可以对热发射光谱进行拟合,进而得到其辐射温度。Debasu 等^[26]利用这一概念提出,(Gd, Yb, Er)₂O₃ 与 Au 纳米颗粒形成的复合物可用于 2000 K 以下温度的光学测温。在 $300\sim 1050 \text{ K}$, 可通过 Er^{3+} 的热耦合能级发光强度比进行荧光温度探测。在高温时,通过黑体辐射普朗克定律拟合热白光发射光谱确定温度(如图 8c 和图 8d 所示)。目前,非接触式光学测温已经商业化,如果这种连续白光发射光谱与温度的相互关系被确

立,将为高温光学温度探测提供一种新的思路。

2.4 粒径检测

多年来,激光诱导白光发射已作为颗粒尺寸测量技术得到了很好的发展^[99-104]。脉冲激光激发粒子产生连续白光,光衰减与颗粒尺寸有关:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{6}{\pi d_{p,0}^3} \int_{t_0}^t \frac{dm_p}{dt} dt$$

其中: A 为 t 时间光强; A_0 为 t_0 时间光强; m_p 为粒子质量; d_p 为粒子直径; t_0 为激光脉冲的初始时间。在测量中,利用 CCD 相机测试白光发射强度随时间的演变,后通过一系列的数学处理得到白光发光强

度和粒径大小分布, 这种方法被广泛地用于气溶胶的检测^[101–104]。

3 总结

近红外激光驱动连续白光已在无机氧化物材料、混合纳米结构材料、碳基材料、有机金属化合物及稀土复合物中被广泛观察到, 它是一种只要激发光可有效地被光学介质材料所吸收即可产生的具有可见到红外波段的连续宽带发射光谱的白光的光物理过程。综合近红外光驱动连续白光发光材料体系, 其材料特征主要包括: 1) 具有高的热稳定性和化学稳定性; 2) 对激发光可有效地吸收; 3) 具有较低热导率。

另外, 这一光致发光物理现象的发光光谱与材料属性无关, 但受材料物理特性(如热导率、熔点等)、环境压强、激发功率和激发波长的影响, 发光过程中伴随着材料温度的快速上升以及光电导性的改变。尽管在不同类型材料中均观察到相似的白光发射光谱, 但目前关于这一光物理过程却没有统一的机理解释, 主要包括黑体辐射发光、电荷迁移发光、热雪崩发光等。具体的发光机制有待研究者进一步的理论和实验验证。理解产生宽带白光发光的内在物理过程, 可以更深入地了解激发源、光活性材料和内部物质间的相互作用, 也是寻找更高效特定系统新材料的关键。

4 展望

近红外激光驱动连续白光是一种普通商业连续激光器激发光学介质材料即可产生的热激励的连续白光。尽管这一白光发光有诸多特殊的发光性能优势, 但是关于连续白光的研究目前仍存在很多亟待解决的问题:

1) 虽然这种连续白光发光现象是在多种不同介质材料中普遍存在的现象, 但是关于这一白光的光物理过程机理解释仍然没有达成共鸣。深入理解这种宽带白光发光的内在光物理过程(包括激发源、光学活性介质以及内部光与物质相互作用关系), 为更好地控制这种激光驱动连续白光的生成及加速寻找更高效白光发光材料以及挖掘更有效的白光应用系统都具有开拓性指导意义。

2) 产生这一激光驱动连续白光的光介质材料有待通过更先进的材料制备技术进行优化, 这一连续白光的潜在应用价值不应该被低估, 对这一现象的研究仍有很大的研究空间值得去探索。如可以通

过调整发光区域光子结构调制这种连续白光发光的光谱特性和方向性; 也可以通过结合纳米结构对发光介质材料的热导率和发射率进行“量身定制”, 实现发光色温的可控设计等。近红外激光驱动连续白光发光与先进的材料可控制备技术相结合, 有望开拓这一发光在照明显示和精密光谱学等领域的广泛应用。

更充分的理解和掌握激光驱动连续白光将会在越来越多的领域发挥作用, 也期待近红外激光驱动连续白光发射光物理过程在未来的发展以及开拓更深层次的应用价值。

参考文献:

- [1] HOU X, ZHOU S, JIA T, et al. White light emission in $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped Y_2O_3 transparent ceramic[J]. *J Alloy Compd*, 2011, 509(6): 2793–2796.
- [2] SETLUR A A, HEWARD W J, HANNAH M E, et al. Incorporation of $\text{Si}^{4+}-\text{N}^{3-}$ into Ce^{3+} -doped garnets for warm white LED phosphors[J]. *Chem Mater*, 2008, 20(19): 6277–6283.
- [3] LAHOZ F, MART N, CALVILLA J M. Ultraviolet and white photon avalanche upconversion in Ho^{3+} -doped nanophase glass ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(5): 051106.
- [4] CHAIKA M A, TOMALA R, STREK W. Infrared laser stimulated broadband white emission of transparent Cr:YAG ceramics obtained by solid state reaction sintering[J]. *Opt Mater*, 2021, 111: 110673.
- [5] COEN S, CHAU A H L, LEONHARDT R, et al. White-light supercontinuum generation with 60-ps pump pulses in a photonic crystal fiber[J]. *Opt Lett*, 2001, 26(17): 1356–1358.
- [6] WANG J, TANNER P A. Upconversion for white light generation by a single compound[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(3): 947–949.
- [7] MARCINIAK L, STREK W, BEDNARKIEWICZ A, et al. Bright upconversion emission of Nd^{3+} in $\text{LiLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ nanocrystalline powders[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(10): 1492–1494.
- [8] STREK W, CICHY B, RADOSINSKI L, et al. Laser-induced white-light emission from graphene ceramics-opening a band gap in graphene[J]. *Light Sci Appl*, 2015, 4: 237.
- [9] ROSEMAN NW, EU NER JP, BEYER A, et al. A highly efficient directional molecular white-light emitter driven by a continuous-wave laser diode[J]. *Science*, 2016, 352(6291): 1301.
- [10] WANG J, MING T, JIN Z, et al. Photon energy upconversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16%[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 5669.
- [11] REDMOND S, RAND S C, RUAN X L, et al. Multiple scattering and nonlinear thermal emission of Yb^{3+} , $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanopowders[J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(8): 4069–4077.
- [12] STREK W, MARCINIAK L, GLUCHOWSKI P, et al. Infrared laser stimulated broadband white emission of $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ nanoceramics[J]. *Opt Mater*, 2013, 35(11): 2013–2017.
- [13] VERMA R K, RAI S B. Continuum emission in $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ phosphor: charge transfer state luminescence versus induced optical heating[J]. *Chem Phys Lett*, 2013, 559: 71–75.
- [14] STEFANSKI M, LUKASZEWICZ M, HRENIAK D, STREK W. Broadband laser induced white emission observed from Nd^{3+} doped

- Sr₂CeO₄ nanocrystals[J]. J Lumin, 2017, 192: 243–249.
- [15] BILIR G, OZEN G, BETTINELLI M, et al. Broadband visible light emission from nominally undoped and Cr³⁺ doped garnet nanopowders[J]. IEEE Photonics J, 2014, 6(4): 1–11.
- [16] STREK W, MARCINIAK L, HRENIAK D, et al. Anti-stokes bright yellowish emission of NdAlO₃ nanocrystals[J]. J Appl Phys, 2012, 111(2): 024305.
- [17] SILVA FILHO C I, OLIVEIRA A L, PEREIRA S C F, et al. Bright thermal (blackbody) emission of visible light from LnO₂ (Ln = Pr, Tb), photoinduced by a NIR 980 nm laser[J]. Dalton T, 2019, 48(8): 2574–2581.
- [18] CHEN W, SHI Y, CHEN Z, et al. Near-infrared emission and photon energy upconversion of two-dimensional copper silicates[J]. J Phys Chem C, 2015, 119(35): 20571–20577.
- [19] BILIR G, OZEN G, BETTINELLI M, et al. Broadband visible light emission from nominally undoped and Cr³⁺ doped garnet nanopowders[J]. IEEE Photonics J, 2014, 6(4): 1–11.
- [20] TABANLI S, YILMAZ H C, BILIR G, et al. Broadband white light emission from doped and undoped insulators[J]. ECS J Solid State Sc, 2017, 7(1): R3199–R3210.
- [21] CESARIA M, COLLINS J, DIBARTOLO B. On the efficient warm white-light emission from nano-sized Y₂O₃[J]. J Lumin, 2016, 169: 574–580.
- [22] ERDEM M, ERYUREK G, DI BARTOLO B. White light emission from sol–gel derived γ -Y₂Si₂O₇ nanoparticles[J]. J Alloy Compd, 2015, 639: 483–487.
- [23] XU W, MIN X, CHEN X, et al. Ag–SiO₂–Er₂O₃ nanocomposites: highly effective upconversion luminescence at high power excitation and high temperature[J]. Sci Rep, 2014, 4: 5087.
- [24] LIU T, BAI X, MIAO C, et al. Yb₂O₃/Au upconversion nanocomposites with broad-band excitation for solar cells[J]. J Phys Chem C, 2014, 118(6): 3258–3265.
- [25] CHEN X, XU W, ZHU Y, et al. Nd₂O₃/Au nanocomposites: upconversion broadband emission and enhancement under near-infrared light excitation[J]. J Mater Chem C, 2014, 2(29): 5857–5863.
- [26] DEBASU M L, ANANIAS D, PASTORIZA-SANTOS I, et al. All-in-one optical heater-thermometer nanoplatfrom operative from 300 to 2000 K based on Er³⁺ emission and blackbody radiation[J]. Adv Mater, 2013, 25(35): 4868–4874.
- [27] LIM ZH, LEE A, ZHU Y, et al. Sustained laser induced incandescence in carbon nanotubes for rapid localized heating[J]. Appl Phys Lett, 2009, 94(7): 073106.
- [28] LUI CH, MAK KF, SHAN J, et al. Ultrafast photoluminescence from graphene[J]. Phys Rev Lett, 2010, 105(12): 127404.
- [29] DORNSIEPEN E, DOBENER F, CHATTERJEE S, et al. Controlling the white-light generation of [(RSn)₄E₆]: effects of substituent and chalcogenide variation[J]. Angew Chem Int Edit, 2019, 58(0): 17041–17046.
- [30] ROSEMAN N W, EUSSNER J P, DORNSIEPEN E, et al. Organotetrel chalcogenide clusters: between strong second-harmonic and white-light continuum generation[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(50): 16224–16227.
- [31] ROSEMAN N W, LOCKE H, SCHREINER P R, et al. White-light generation through nonlinear optical response of 1,3,5,7-tetraphenyladamantane: amorphous *versus* crystalline states[J]. Adv Opt Mater, 2018, 6(12): 1701162.
- [32] YE H, BOGDANOV V, LIU S, et al. Bright photon upconversion on composite organic lanthanide molecules through localized thermal radiation[J]. J Phys Chem Lett, 2017, 8(23): 5695–5699.
- [33] GONZALEZ F, KHADKA R, LOPEZ-JUAREZ R, et al. Emission of white-light in cubic Y₄Zr₃O₁₂:Yb³⁺ induced by a continuous infrared laser[J]. J Lumin, 2018, 198: 320–326.
- [34] STREK W, TOMALA R, MARCINIAK L, et al. Broadband anti-Stokes white emission of Sr₂CeO₄ nanocrystals induced by laser irradiation[J]. PCCP, 2016, 18(40): 27921–27927.
- [35] STEFANSKI M, HRENIAK D, STREK W. Broadband white emission from Yb³⁺ doped Sr₂CeO₄ nanocrystals[J]. Opt Mater, 2017, 65: 95–98.
- [36] SONI A K, MATHUR S, SINGH B P. Host-sensitized continuum-broad-band white-light emitting Yb₂O₃:Er³⁺ phosphor under CW-NIR Light absorption[J]. CHEMISTRYSELECT, 2019, 4(12): 3408–3415.
- [37] SINGH A K, SINGH S, KUMAR D, et al. Light-into-heat conversion in La₂O₃:Er³⁺–Yb³⁺ phosphor: an incandescent emission[J]. Opt Lett, 2012, 37(5): 776–778.
- [38] WANG J, HUA H J, TANNER P A. Luminous and tunable white-light upconversion for YAG (Yb₃Al₅O₁₂) and (Yb,Y)₂O₃ nanopowders[J]. Opt Lett, 2010, 35(23): 3922–3924.
- [39] MIAO C, LIU T, ZHU Y, et al. Super-intense white upconversion emission of Yb₂O₃ polycrystals and its application on luminescence converter of dye-sensitized solar cells[J]. Opt Lett, 2013, 38(17): 3340–3343.
- [40] ŁUKASZEWICZ M, STREK W. Co-occurrent white emission and photoconductivity in Yb³⁺ doped YAG nanoceramics induced by infrared laser excitation[J]. J Lumin, 2018, 199: 251–257.
- [41] ZHU Y, CUI S, LIU M, et al. Observation of upconversion white light and ultrabroad infrared emission in YbAG:Ln³⁺ (Ln = Nd, Sm, Tb, Er) [J]. Appl Phys Express, 2015, 8(7): 072602.
- [42] ERYUREK G, CINKAYA H, ERDEM M, et al. Blue cooperative upconversion and white light emission from Y₂Si₂O₇:Yb³⁺ nanopowders due to 975-nm infrared excitation. J. Nanophotonics. 2016, 10(2): 026022.
- [43] CINKAYA H, ERYUREK G, DI BARTOLO B. The anomalous luminescent behaviors of the Nd³⁺/Yb³⁺ co-doped yttrium silicate at different physical conditions[J]. Laser Phys, 2019, 29(6): 065701.
- [44] ERDEM M, SITT B. Up conversion based white light emission from sol–gel derived α -Y₂Si₂O₇ nanoparticles activated with Yb³⁺, Er³⁺ ions [J]. Opt Mater, 2015, 46: 260–264.
- [45] CINKAYA H, ERYUREK G, BILIR G, et al. Effect of pressure and temperature on the white light produced by Ytterbium (III) doped and undoped Yttrium Silicate nanopowders excited by a laser diode[J]. J Lumin, 2017, 181: 321–326.
- [46] ERDEM M, ERYUREK G, DIBARTOLO B. Change of spectral output with pressure and white light generation in nanoscale Yb³⁺:Y₂Si₂O₇[J]. Opt Mater, 2015, 49: 90–93.
- [47] ERDEM M, TABANLI S, ERYUREK G, et al. Crystalline phase effect on the up-conversion processes and white emission of Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺:Y₂Si₂O₇ nanocrystals[J]. Dalton T, 2019, 48(19): 6464–6472.
- [48] TOMALA R, HRENIAK D, STREK W. Laser induced broadband white emission of Y₂Si₂O₇ nanocrystals[J]. J Rare Earth, 2019, 37(11): 1196–1199.
- [49] TOMALA R, STREK W. Emission properties of Nd³⁺: Y₂Si₂O₇

- nanocrystals under high excitation power density[J]. *Opt Mater*, 2019, 96: 109257.
- [50] CINKAYA H, ERYUREK G, BILIR G, et al. Spectral characterization and white light generation by yttrium silicate nanopowders undoped and doped with Ytterbium(III) at different concentrations when excited by a laser diode at 975 nm[J]. *Opt Mater*, 2017, 63: 167–172.
- [51] TOMALA R, GERASYMCHUK Y, HRENIK D, et al. The influence of excitation density on laser induced white lighting of wide-band-gap semiconductor ZnSe:Yb polycrystalline ceramics[J]. *ECS J Solid State Sc*, 2020, 9(1): 016020.
- [52] ZHU S, WANG C, LI Z, et al. High-efficiency broadband anti-Stokes emission from Yb³⁺-doped bulk crystals[J]. *Opt Lett*, 2016, 41(10): 2141–2144.
- [53] BILIR G, BARTOLO B D. Production of bright, wideband white light from Y₂O₃ nano-powders induced by laser diode emission[J]. *Opt Mater*, 2014, 36(8): 1357–1360.
- [54] BILIR G, ERYUREK G. The role played by dopant ions for the production of broadband white light emission from metal oxide nano-powders under laser diode excitation[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(5): 6065–6071.
- [55] TOMALA R, HRENIK D, STREK W. Influence concentration of Nd³⁺ ion on the laser induced white emission of Y₂Si₂O₇:Nd³⁺[J]. *Opt Mater*, 2017, 74: 135–138.
- [56] CHEN X, XU W, ZHU Y, et al. Nd₂O₃/Au nanocomposites: upconversion broadband emission and enhancement under near-infrared light excitation[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2(29): 5857–5863.
- [57] LIM ZH, LEE A, LIM K Y Y, et al. Systematic investigation of sustained laser-induced incandescence in carbon nanotubes[J]. *J Appl Phys*, 2010, 107(6): 064319.
- [58] ZENG H, YANG C, DAI J, et al. Light-induced incandescence of single-walled carbon nanotubes[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(11): 4172–4175.
- [59] LIU W T, WU S W, SCHUCK P J, et al. Nonlinear broadband photoluminescence of graphene induced by femtosecond laser irradiation[J]. *Phys Rev B*, 2010, 82(8): 081408.
- [60] HUANG D, JIANG T, ZHANG Y, et al. Gate switching of ultrafast photoluminescence in graphene[J]. *Nano Lett*, 2018, 18(12): 7985–7990.
- [61] KIM YD, GAO Y, SHIUE RJ, et al. Ultrafast graphene light emitters [J]. *Nano Lett*, 2018, 18(2): 934–940.
- [62] CHEN C F, PARK C H, BOUDOURIS B W, et al. Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene[J]. *Nature*, 2011, 471: 617.
- [63] DORNSIEPEN E, DOBENER F, MENGEL N, et al. White-light generation upon *in-situ* amorphization of single crystals of [(Me₃P)₃AuSn](PhSn)₃S₆ and [(Et₃P)₃AgSn](PhSn)₃S₆[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(12): 1801793.
- [64] ZHOU D, LIU D, JIN J, et al. Semiconductor plasmon-sensitized broadband upconversion and its enhancement effect on the power conversion efficiency of perovskite solar cells[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(32): 16559–16567.
- [65] STREK W, MARCINIAK L, BEDNARKIEWICZ A, et al. White emission of lithium ytterbium tetrphosphate nanocrystals[J]. *Opt Express*, 2011, 19(15): 14083–14092.
- [66] STREK W, TOMALA R, LUKASZEWICZ M, et al. Laser induced white lighting of graphene foam[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 41281.
- [67] STREK W, BEDNARKIEWICZ A, LUKOWIAK A, et al. White emission of lithium ytterbium tetrphosphate nanocrystals[J]. *Opt Express*, 2011, 19(15): 14083.
- [68] WU J, SUN X, XIAO W, et al. Understanding near infrared laser driven continuum white light emission by graphene and its mixture with an oxide phosphor[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 0(0): 1900899.
- [69] WU J, XU C, QIU J, et al. Conversion of constant-wave near-infrared laser to continuum white light by Yb-doped oxides[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(28): 7520–7526.
- [70] STEFANSKI M, LUKASZEWICZ M, HRENIK D, et al. Laser induced white emission generated by infrared excitation from Eu³⁺:Sr₂CeO₄ nanocrystals[J]. *J Chem Phys*, 2017, 146(10): 104705.
- [71] STREK W, TOMALA R, LUKASZEWICZ M. Laser induced white lighting of tungsten filament[J]. *Opt Mater*, 2018, 78: 335–338.
- [72] ŁUKASZEWICZ M, STREK W. Phototransistor effect in nanocrystalline neodymium aluminum perovskite (NdAP) under 808 nm laser excitation[J]. *Opt Mater*, 2019, 89: 283–287.
- [73] CHEN Z, JIA H, SHARAFUDEEN K, et al. Up-conversion luminescence from single vanadate through blackbody radiation harvesting broadband near-infrared photons for photovoltaic cells[J]. *J Alloy Compd*, 2016, 663: 204–210.
- [74] MARCINIAK L, STREK W, HRENIK D, et al. Temperature of broadband anti-Stokes white emission in LiYbP₄O₁₂: Er nanocrystals [J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 105(17): 173113.
- [75] MARCINIAK L, STREK W, BEDNARKIEWICZ A, et al. Upconversion emission of LiNdP₄O₁₂ and KNdP₄O₁₂ crystals[J]. *J Lumin*, 2013, 133: 57–60.
- [76] OLEJNICZAK A, TOMALA R, CICHY B, et al. Laser-driven proliferation of *sp*²–*sp*³ changes during anti-Stokes white light emission of μ -diamonds[J]. *Carbon*, 2019, 146: 438–446.
- [77] MARCINIAK L, TOMALA R, STEFANSKI M, et al. Laser induced broad band anti-Stokes white emission from LiYbF₄ nanocrystals[J]. *J Rare Earth*, 2016, 34(3): 227–234.
- [78] CINKAYA H, ERYUREK G, DIBARTOLO B. White light emission based on both upconversion and thermal processes from Nd³⁺ doped yttrium silicate[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(4): 3541–3547.
- [79] ZHU Y, HAI T, JI X, et al. Highly effective upconversion broad-band luminescence and enhancement in Dy₂O₃/Au and Sm₂O₃/Au composites[J]. *J Lumin*, 2017, 181: 352–359.
- [80] ZHU Y, XU W, LI C, et al. Broad white light and infrared emission bands in YVO₄:Yb³⁺,Ln³⁺ (Ln³⁺= Er³⁺, Tm³⁺, or Ho³⁺)[J]. *Appl Phys Express*, 2012, 5(9): 092701–092701–092703.
- [81] MIYASAKA H. Control of charge transfer in donor/acceptor metal-organic frameworks[J]. *Accounts Chem Res*, 2013, 46(2): 248–257.
- [82] COROPCEANU V, CHEN X K, WANG T, et al. Charge-transfer electronic states in organic solar cells[J]. *Nat Rev Mater*, 2019, 4(11): 689–707.
- [83] LPEZPACHECO G, LPEZJU R R, VILLAFUERTE–CASTREJ N M E, et al. Luminescence properties of Yb³⁺-doped SrTiO₃: the significance of the oxygen-titanium charge transfer state on photon downshifting [J]. *Dalton T*, 2019, 48(31): 11889–11896.
- [84] FERHI M, HORCHANI–NAIFER K, HRAIECH S, et al. Near infrared and charge transfer luminescence of trivalent ytterbium in KLa(PO₃)₄ powders[J]. *Opt Commun*, 2012, 285(12): 2874–2878.
- [85] TAO L, XU W, ZHU Y, et al. Modulation of upconversion

- luminescence in Er^{3+} , Yb^{3+} -codoped lanthanide oxyfluoride (YOF, GdOF, LaOF) inverse opals[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2(21): 4186.
- [86] XU S, ZHU Y, XU W, et al. Observation of ultrabroad infrared emission bands in Ee_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 and Sm_2O_3 polycrystals[J]. *Appl Phys Express*, 2012, 5(10): 102701.
- [87] TODA Y, ISHIYAMA S, KHUTORYAN E, et al. Rattling of oxygen ions in a sub-nanometer-sized cage converts terahertz radiation to visible light[J]. *ACS nano*, 2017, 11(12): 12358–12364.
- [88] STREK W, OLEJNICZAK A, TOMALA R, et al. The bright white emission from μ -diamonds. *SPIE*. 2018, 10683: 1068307.
- [89] DEBASU M L, ANANIAS D, PASTORIZA-SANTOS I, et al. All-in-one optical heater-thermometer nanoplatfrom operative from 300 to 2000 K based on Er^{3+} emission and blackbody radiation[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(35): 4868–4874.
- [90] LI S, WANG L, HIROSAKI N, et al. Color conversion materials for high-brightness laser-driven solid-state lighting[J]. *Laser Photonics Rev*, 2018, 12(12): 1800173.
- [91] DATAS A, MART A. Thermophotovoltaic energy in space applications: Review and future potential[J]. *Sol Energ Mater Sol C*, 2017, 161: 285–296.
- [92] TERVO E, BAGHERISERESHI E, ZHANG Z. Near-field radiative thermoelectric energy converters: a review[J]. *Front Energy*, 2018, 12(1): 5–21.
- [93] PFIESTER N A, VANDERVELDE T E. Selective emitters for thermophotovoltaic applications[J]. *Phys Status Solidi A*, 2017, 214(1): 1600410.
- [94] LUO C, NARAYANASWAMY A, CHEN G, et al. Thermal radiation from photonic crystals: a direct calculation[J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 93(21): 213905.
- [95] JIA H, PING C, XU C, et al. Fabrication of the $(\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}-\text{Er})/\text{Bi}_2\text{S}_3$ composite film for near-infrared photoresponse[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(11): 5917–5922.
- [96] JIA H, LIU Z, LIAO L, et al. Upconversion luminescence from $\text{Ln}^{3+}(\text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+})$ ion-doped BaCl_2 particles via NIR light of sun excitation[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(17): 9606–9610.
- [97] CHEN Z, WU G, JIA H, et al. Improved up-conversion luminescence from Er^{3+} : LaF_3 nanocrystals embedded in oxyfluoride glass ceramics via simultaneous triwavelength excitation[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(42): 24056–24061.
- [98] JIA H, ZHENG S H, XU C, et al. Near-infrared light-induced photocurrent from a $(\text{NaYF}_4:\text{Yb}-\text{Tm})/(\text{Cu}_2\text{O})$ composite thin film[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(2): 1401041.
- [99] MANSMANN R, SIPKENS T A, MENSER J, et al. Detector calibration and measurement issues in multi-color time-resolved laser-induced incandescence[J]. *Appl Phys B*, 2019, 125(7): 126.
- [100] HUMPHRIES G S, ROY R, BLACK J D, et al. *In situ* photoacoustic measurement of soot profiles in laminar flames using a high-repetition-rate pulsed fibre laser[J]. *Appl Phys B*, 2019, 125(4): 60.
- [101] SIPKENS T A, MENSER J, MANSMANN R, et al. Investigating temporal variation in the apparent volume fraction measured by time-resolved laser-induced incandescence[J]. *Appl Phys B*, 2019, 125(8): 140.
- [102] GEIGLE K P, ZERBS J, HADEF R, et al. Laser-induced incandescence for soot measurements in an aero-engine combustor at pressures up to 20 bar[J]. *Appl Phys B*, 2019, 125(6): 96.
- [103] WILLEMS R C, BAKKER P C, DAM N J. Laser-induced incandescence versus photo-acoustics: implications for qualitative soot size diagnostics[J]. *Appl Phys B*, 2019, 125(7): 138.
- [104] KRUSE S, MEDWELL P R, BEECKMANN J, et al. The significance of beam steering on laser-induced incandescence measurements in laminar counterflow flames[J]. *Appl Phys B*, 2018, 124(11): 212.