

3d 过渡金属离子激活的宽带近红外发光材料研究进展

王红玉¹, 刘小峰²

(1. 中国船舶第七一五研究所, 杭州瑞利超声科技有限公司, 杭州 310023; 2. 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

摘 要: 具有丰富光谱特性的 3d 过渡金属离子激活的晶态和非晶态材料广泛用于照明和激光等领域。近年来, 宽带近红外 LED 被认为是近红外光谱的理想小型化光源, 易于集成到可携带电子设备中, 在食品安全、生物医药等领域有重要应用前景, 而 Cr³⁺等过渡金属离子激活的宽带荧光材料是高性能近红外荧光粉转换 LED (pc-LED) 开发过程中的关键。不同于三价稀土中宇称禁戒 *f-f* 跃迁, 3d 过渡金属离子的 *d-d* 跃迁和离子所处晶体场有很强的耦合, 常表现为很大的荧光带宽和可调谐的发射波长。目前, 除 Cr³⁺ 以外的其他 3d 离子激活的材料在近红外 pc-LED 方面的应用鲜有报道。本工作回顾了 3d 过渡金属离子源于 *d-d* 跃迁的光谱性质, 归纳和总结了各类具有宽带近红外发光的离子和基质材料体系以及近年的研究进展。在此基础上, 进一步提出了在设计过渡金属离子掺杂宽带近红外发光材料过程中所要考虑的关键因素, 以为新型宽带近红外 pc-LED 的开发提供有益的参考。

关键词: 荧光粉; 过渡金属离子; 近红外; 光致发光; 荧光粉转换发光二极管

中图分类号: O482.31 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2567-12

网络出版时间: 2022-08-12



Recent Developments on Broadband Near-Infrared Luminescent Materials Activated by 3d Transition Metal Ions

WANG Hongyu¹, LIU Xiaofeng²

(1. Hangzhou Ruili Ultrasonic Technology Co., Ltd, 715th research institute of CSSC, Hangzhou 310023, China;

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

Abstract: Crystalline and noncrystalline materials activated with 3d transition metal ions (TMIs) featured by rich spectral characteristics are widely used as phosphors as well as laser gain media. In recent years, the broadband NIR LED is regarded as an ideal miniaturized light source for NIR spectrometers, which can be easily integrated in portable electronic devices in food security and biomedicine. The near-infrared (NIR) phosphors activated by TMIs like Cr³⁺ ions are considered as a key stage in the development of highly efficient broadband NIR LEDs. Unlike the parity forbidden *f-f* transitions of trivalent rare-earth ions, the *d-d* transitions of 3d TMIs exhibit large bandwidth and tunable emission wavelengths due to the intense coupling with the surrounding crystal field. At present, materials doped by TMIs except Cr³⁺ ions are rarely explored for NIR applications. In this review, the spectral characteristics associated with the *d-d* transition of 3d TMIs were elaborated, and recent development on TMI activators and phosphor matrix for a broadband NIR photoluminescence was represented. In addition, this review also provided a brief summary for the factors that need to be considered in the design of broadband NIR phosphors. This review is expected to offer useful guidelines for the development of advanced NIR pc-LEDs.

Keywords: phosphors; transition metal ions; near-infrared; photoluminescence; phosphor converted-light emitting diode

人眼可以识别的电磁波长局限在 380~780 nm 范围, 而所看到的各种颜色都是由于物体能

反射、吸收或者发射这一波段的电磁波。而很多看起来透明的物质, 如水和玻璃, 则强烈吸收红外波

收稿日期: 2022-04-17。 修订日期: 2022-05-02。

基金项目: 国家自然科学基金(62175210); 浙江省自然科学基金(LR21E020005)。

第一作者: 王红玉(1985—), 女, 硕士, 工程师。

通信作者: 刘小峰(1982—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-04-17. Revised date: 2022-05-02.

First author: WANG Hongyu (1985—), female, Master, Engineer.

E-mail: qianan_why@126.com

Correspondent author: LIU Xiaofeng (1982—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: xfliu@zju.edu.cn

段的电磁波。通过红外光谱仪,可鉴别人眼所无法感知的不同物质在红外波段呈现的不同“颜色”。如果能将红外光谱仪集成到手机等便携设备中,将极大推动红外光谱无损快速检测技术在农业、健康、食品等领域的应用^[1–3]。红外光谱检测基于物质对红外光的吸收,其关键部件为探测器和红外光源。目前,硅和 InGaAs 基光电探测器易于实现小型化,并且在技术上已十分成熟,分别可用于小于 1 100 nm 以及小于 1 650 nm 的近红外光的探测,而中/远红外探测器则由于尺寸、探测效率等方面原因还主要局限于科研领域的应用。因此,近红外光谱技术更加适合集成到便携式个人电子设备上,被是未来红外光谱技术的重要发展方向。

宽带近红外光源是近红外探测器的另一重要部件。目前,科研用红外光谱仪所采用的卤钨灯作为红外光源难以实现小型化,不易于集成到便携式电子设备中。近红外光谱仪能否集成到便携式电子设备的技术关键之一在于近红外光源的小型化。基于半导体 LED 的发光器件难以实现宽带近红外发射,并且成本相对较高;而蓝光 GaN 芯片激发的荧光粉转换 LED (pc-LED)已经在照明领域占据主导地位,在制造成本,效率等方面具有其他方案难以企及的优点,因此 pc-LED 被认为是小型宽带红外光源的最优方案。然而,目前商用的荧光粉大都难以实现蓝光(450 nm)激发下高效、宽带的近红外荧光发射。因此,高效蓝光激发的宽带近红外荧光材料已成为近年固体发光材料领域的研究热点之一^[4–6]。

可在蓝光激发下实现宽带近红外发光的离子包括部分稀土离子(基于 $d-f$ 跃迁)、主族重元素离子(如 Bi 等发光中心)以及 3d 过渡金属离子($d-d$ 跃迁)^[7–10]。此外,部分半导体量子点以及有机染料也可以实现宽带近红外发光。稀土离子的 $f-f$ 跃迁由于受宇称禁戒的影响,带宽大都很窄,而基于 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 等稀土离子 $d-f$ 跃迁宽带发光大都在可见光波段,仅在极少数氮化物和氧化物基质中可以拓展到有限的近红外波段(<850 nm)^[11–13]。Bi 等主族元素发光中心在掺入到玻璃以及少数晶体中时,尽管也可以实现宽带近红外发光,但是通常这些材料难以被 450 nm 的蓝光高效激发,并且量子效率较低;而硫化物(如 PbS)量子点以及有机染料在热稳定性以及化学稳定性等方面和过渡金属离子激活的氧化物荧光材料相比有很大差距。与上述发光中心相比,3d 过渡金属元素离子在光谱可调性、带宽以及量子效

率等方面有很大优势,因此成为近红外发光材料领域研究的热点课题之一。

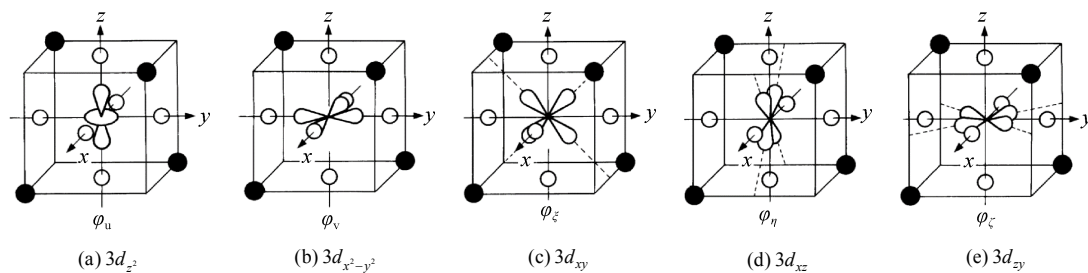
本工作主要讨论 3d 过渡金属离子掺杂的近红外发光材料。首先介绍了 3d 过渡金属离子 $d-d$ 跃迁的相关理论背景,然后依据电子组态,分类介绍不同离子在近红外波段的光谱特征,在此基础上讨论影响荧光带宽、量子效率的因素以及通过能量传递等方案来实现蓝光激发宽带近红外发射的途径,最后,总结了 3d 过渡金属离子激活的宽带近红外发光材料的研究现状,并对未来的研究和应用方向做了展望。

1 3d 过渡金属离子的光谱性质

3d 过渡金属元素包括从 21 号 Sc($[\text{Ar}]3d^14s^2$)到 30 号 Zn($[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$)的 10 个元素,这些元素可呈现 +1 到 +7 等不同的价态,处于半填充状态的 3d 轨道在实际材料中配位场的作用下发生分裂,从而产生能量在可见到红外波段的各种跃迁,使得过渡金属离子掺杂的有机和无机材料呈现不同的颜色,这些跃迁也导致过渡金属离子产生宽带近红外发光。

当把自由 3d 离子放入配位多面体中心后,原本能量简并的 5 个 3d 轨道会发生分裂,能级如何分裂以及分裂能的大小可通过晶体场理论以及配位场理论来描述^[14–15]。配位场理论假设 3d 电子在中心离子以及配体组成的 Coulomb's 力场中运动,并且不考虑共价键效应。在无机材料中,过渡金属离子和阴离子常形成四配位四面体和六配位八面体。

图 1 为四配位和六配位多面体中不同 d 轨道和配体的相对位置。由图 1 可见,在八面体配位场中,五重简并的 3d 电子轨道会分裂成二重简并的 e_g 轨道和三重简并的 t_{2g} 轨道,其对应的能量可分别用 $6D_q$ 和 $-4D_q$ 表示,因此总的晶体场分裂能为 $10D_q$ 。对于 $3d^1$ (或 $3d^9$)构型的离子,如 Ti^{3+} ,其在八面体场中的能级分裂成 2 个能级。对于构型为 $3d^2-3d^8$ 的离子,需要将电子之间的 Coulomb 作用考虑在内,其电子轨道的能级可以表示为晶体场分裂能 D_q 与 2 个 Racah 参数(B 和 C)的函数。相关理论在 20 世纪 50 年代主要由日本科学家 Tanabe 和 Sugano 导出^[16–17]。在用于表示 3d 过渡金属离子能级的 Tanabe–Sugano(T–S)图中(见图 2),基态能级设为 0(不随 D_q 变化),其他项的能级(E)与晶体场强度的关系被表示为 E/B 和 D_q/B 的函数关系。其中, d^4-d^7 由于随着晶体场强度的变化会导致低自旋态和高自旋态的相互转变,T–S 图不连续(可分为 2 个



Open and filled sphere denote the vortex of the octahedrons and tetrahedrons, respectively.

图 1 3d 轨道的空间分布及配体的位置

Fig. 1 Spatial distribution of the five 3d orbitals in octahedron and tetrahedron coordination

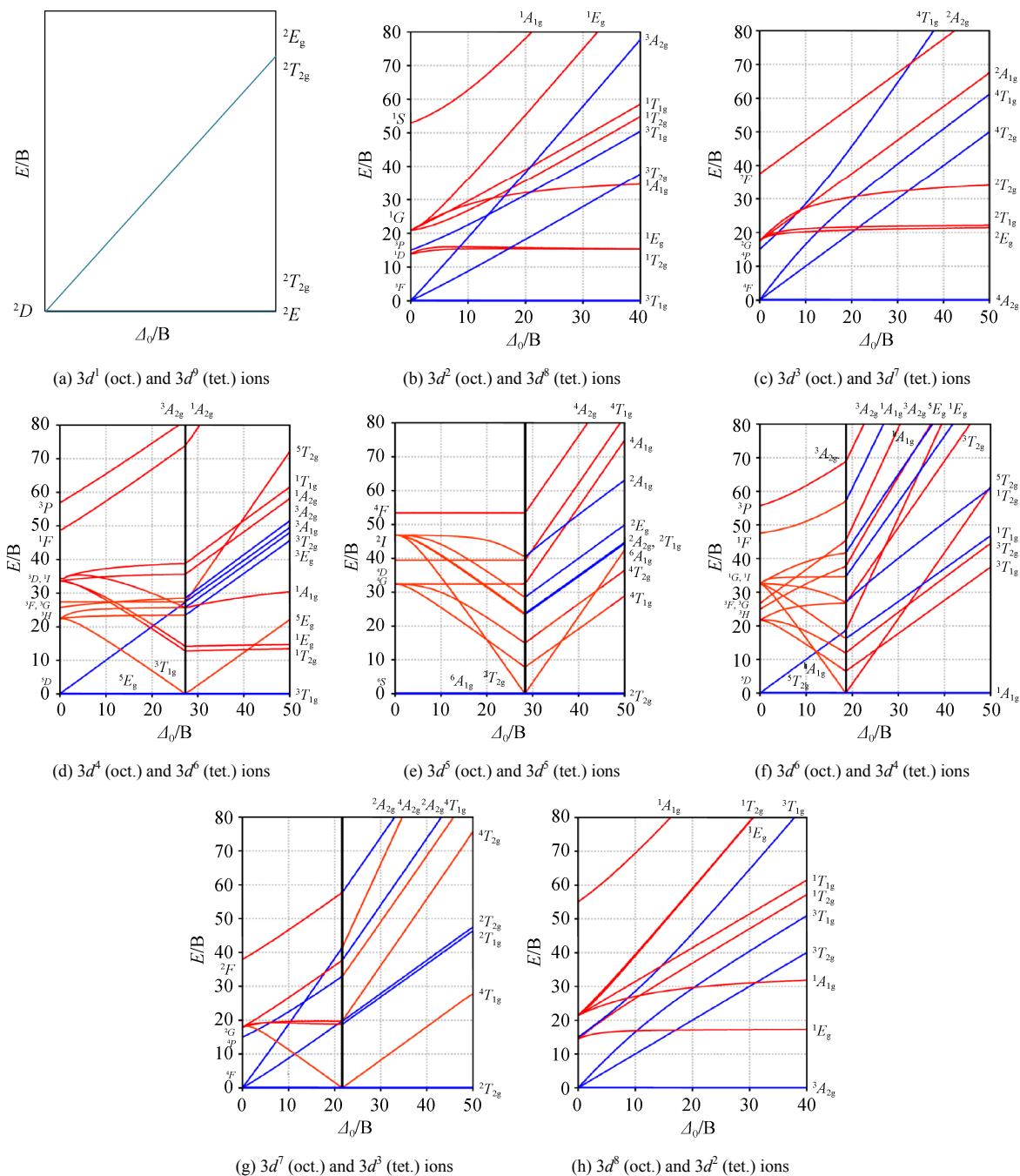


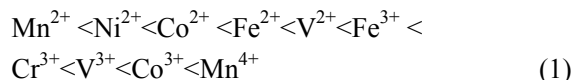
图 2 3d 离子在八面体和四面体晶体场中的能级劈裂图(T-S 图)

Fig. 2 T-S diagram of 3d ions with octahedron (oct.) and tetrahedron (tet.) coordination

象限)。由图 2 可以看出, $3d^n$ 和 $3d^{10-n}$ 构型离子的 Tanabe–Sugano 图是相同的。此外, 在四配位情况下, 能级分裂和六配位(八面体)的情况相反, 晶体场分裂能也较小($D_{\text{tet}} = -4/9 D_{\text{oct}}$), 并且根据晶体场理论, 八面体场中 $3d^n$ 体系和四面体场中 $3d^{10-n}$ 体系对应的 T–S 图是相同的。在正八面体场中, $3d$ 电子的电偶级跃迁也是宇称禁戒的, 而四面体场由于没有对称中心不同宇称能级的混合, 使得这一禁戒跃迁变得部分允许。实际材料中, 活性离子所处的配位多面体往往偏离理想的正四面体和正八面体, 一方面由于 John–Teller 效应以及局部晶格畸变导致对称性的降低会进一步使能级分裂; 另一方面对称性的降低也为不同宇称能级的混合提供可能。除宇称选律外, T–S 图中能级直接的跃迁还主要受自旋选律的影响, 通常情况下, 自旋允许(自旋数守恒)的跃迁表现为较大的荧光(或吸收)带宽。

晶体场分裂能 D_q 的值直观上和具体的配位多面体中电场强度相关, 即和阳离子的种类和电荷数以及阴离子的种类有关。通常情况下, 电荷数(或阴

离子价态绝对值)越大, D_q 也越大。根据水溶液中过渡金属离子的吸收光谱, $3d$ 金属离子的 D_q 数值具有如下规律^[18–19]:



而无机材料中, 阴离子对 D_q 数值的影响则大致表现为如下规律:



以上这些规律在过渡金属离子掺杂宽带近红外发光材料的设计中具有重要的参考价值。

2 $3d$ 过渡金属离子激活的宽带近红外发光材料体系

$3d$ 过渡金属离子的能级主要由 $3d$ 电子数、配位数以及晶体场强度 3 个因素共同决定, 表 1 根据 T–S 图, 对不同价态的 $3d$ 过渡金属离子进行了分类。以下将分别介绍 $3d^1 \sim 3d^9$ 电子构型离子的光谱性质, 重点讨论具有宽带近红外荧光的代表性离子和材料体系。

表 1 T–S 图所描述的能级所对应的 $3d$ 过渡金属离子

Table 1 Classification of $3d$ TM ions (TMI) according to the T–S diagram (TSD)

TMI	TSD- d^1/d^9	TSD- d^2/d^8	TSD- d^3/d^7	TSD- d^4/d^6	TSD- d^5	TSD- d^6/d^4	TSD- d^7/d^3	TSD- d^8/d^2	TSD- d^9/d^1
Ti	Ti ³⁺	Ti ²⁺							
V	V ⁴⁺	V ³⁺	V ²⁺					V ³⁺	V ⁴⁺
Cr	Cr ⁵⁺	Cr ⁴⁺	Cr ³⁺	Cr ³⁺		Cr ²⁺		Cr ⁴⁺	Cr ⁵⁺
Mn		Mn ⁵⁺	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	*Mn ²⁺	Mn ³⁺		Mn ⁵⁺	Mn ⁶⁺
Fe				Fe ²⁺	*Fe ³⁺	Fe ²⁺		Fe ⁶⁺	
Co			Co ²⁺	Co ³⁺		Co ³⁺	Co ²⁺		
Ni		Ni ²⁺	Ni ³⁺				Ni ³⁺	Ni ²⁺	
Cu	Cu ²⁺							Cu ³⁺	Cu ²⁺

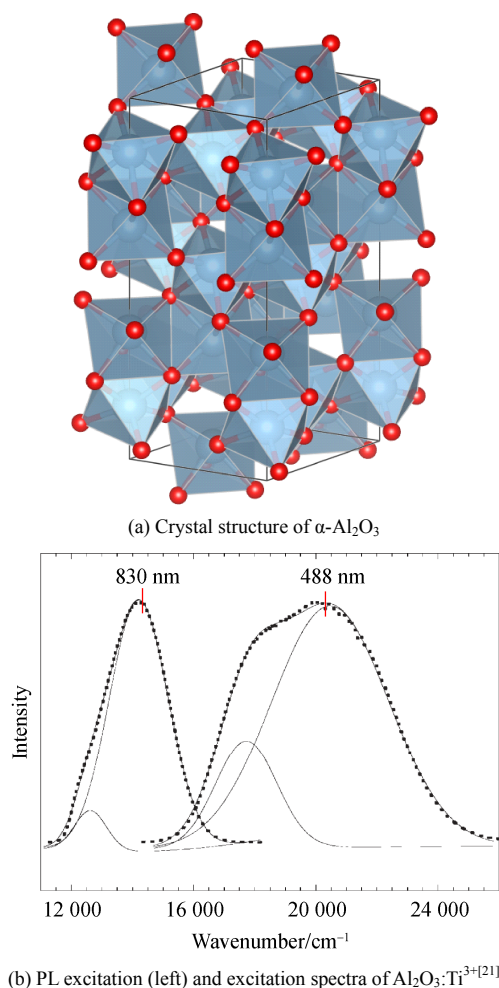
*Energy levels for Mn²⁺ and Fe³⁺ with $3d^5$ electronic configuration can be described with same T–S diagram (TSD), but with different crystal field splitting energy. Blue and green colors ions denote octahedron and tetrahedron (italic) coordination, respectively, while d^5 ions of Mn²⁺ and Fe³⁺ ions occupy either octahedron and tetrahedron centers.

2.1 $3d^1$ 离子: Ti³⁺、V⁴⁺、Cr⁵⁺、Mn⁶⁺

$3d^1$ 构型的离子包括 Ti³⁺、V⁴⁺、Cr⁵⁺、Mn⁶⁺, 其中 Ti³⁺、V⁴⁺ 在无机材料中在无机氧化物材料中主要以六配位形式存在, 而 Cr⁵⁺、Mn⁶⁺ 则倾向于形成四配位。如图 2 所示, $3d^1$ 体系只有 $^2T_2$ 和 $^2E_2$ 2 个能级, 当处于六配位中心时, $^2T_2$ 为基态(四配位时相反), 所对应的跃迁是自旋选律允许的, 通常有较大的带宽。

$3d^1$ 构型最具代表性的离子为 Ti³⁺, 目前, 各类 Ti³⁺ 掺杂的晶体材料的光谱性质已有非常深入的研究。在晶体材料中, Ti³⁺ 常替代正三价阳离子的格位, 其中, 最具代表性的晶体为 Al₂O₃:Ti³⁺, 其荧光波段

可覆盖 670~1 100 nm, 并且可以 450~550 nm 波段的蓝绿光高效激发(见图 3), 是目前超快飞秒激光器以及可调谐激光器中应用最广泛的激光晶体^[20–21]。此外, Ti³⁺ 也可以进入其他含六配位 Al³⁺ 的晶体中, 包括 YAlO₃、Y₃Al₅O₁₂ (YAG)、BeAl₂O₄ 等。在这些晶体中, 由于晶体场强度的变化, 其发光峰位可在 620~810 nm 之间。除各类无机晶体外, 有些 Ti³⁺ 掺杂的玻璃也具有类似的近红外荧光。如 Andrade 等发现真空下熔制的低硅钙铝酸盐(组成为 Al₂O₃–CaO–SiO₂–MgO–TiO₂)玻璃中, Ti 也可以+3 价稳定存在, 并且和 Al₂O₃:Ti³⁺ 相比发光波段蓝移, 荧光寿命可达 170 μs^[22]。

图 3 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ 的晶体结构和光学性质Fig. 3 Crystal structure and optical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ crystal

上述含 AlO_6 八面体的晶体也可以用来掺杂 V^{4+} , 根据 Meyn 等^[23]的报道, V^{4+} 掺杂 Al_2O_3 、 YAlO_3 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 可被 420~490 nm 波段的蓝光激发, 荧光发射峰在 610~659 nm 的红光波段, 在晶体场更弱的体系中有可能会使荧光调控到近红外波段。

Cr^{5+} 、 Mn^{6+} 以及 V^{4+} 通常能在四配位的晶体场中稳定存在, 由于相对较低的晶体场分裂能 ($D_{\text{tet}} = 4/9 D_{\text{oct}}$), 这些离子的发光(如果存在)通常在近红外波段。目前, 可以为 V^{4+} 提供四配位格位的晶体包括 Mg_2SiO_4 、 Ca_2GeO_4 等^[24], 其中 V^{4+} 替代 Si 或 Ge, 形成 VO_4 四面体。但是目前没有 V^{4+} 激活材料近红外荧光的相关报道, 可能原因是高的非辐射跃迁速率。 Cr^{5+} 通常可以替代 PO_4 或者 VO_4 中的 P^{5+} 或者 V^{5+} , 形成 CrO_4 配位四面体, 代表性的晶体材料包括 Li_3PO_4 、 Li_3VO_4 、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Sr}_2\text{VO}_4\text{Cl}$ 、 YVO_4 等^[25-26]。其吸收带在 500~1 000 nm 之间, 荧光峰位于 1 100 nm, 但是仅在低温(15 K)下观察到,

并且量子效率较低(<5%), 目前仍未有高效的 V^{4+} 激活的荧光材料的相关报道。

Mn^{6+} 荧光已有较多文献报道, Mn^{6+} 可以替代 SO_4 中的 S^{6+} , 形成配位四面体(图 4), 代表性的基质晶体包括 A_2BO_4 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{B}=\text{S}, \text{Cr}, \text{Se}$) 以及 ABO_4 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{B}=\text{S}, \text{Cr}, \text{Se}$)^[27-29]。其中 BaSO_4 被认为是 Mn^{6+} 最合适的基质。如图 4e 所示, $\text{BaSO}_4:\text{Mn}^{6+}$ 在 480~620 nm 有 1 个强的由于配体-金属电荷迁移的吸收峰, 而相对较弱的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_2$ 跃迁的吸收峰在 650~950 nm 波段, 其荧光峰位于 1 100 nm, 并且半高宽超过 250 nm, 是宽带近红外发光材料的有力竞争者^[30]。

2.2 $3d^2$ 离子: Ti^{2+} 、 V^{3+} 、 Cr^{4+} 、 Mn^{5+} 、 Fe^{6+}

在无机材料中, $3d^2$ 离子大都无法形成稳定的六配位, V^{3+} 、 Cr^{4+} 、 Mn^{5+} 、 Fe^{6+} 常以四配位的形式存在于晶体中。根据图 2 的 T-S 图, 第一激发态的跃迁为 ${}^1\text{E}({}^1\text{D}) \rightarrow {}^3\text{A}_2({}^3\text{F})$, 属于自旋禁戒跃迁, 带宽较小。

首先, 对于 V^{3+} , 氧化物晶体如 LiGaO_2 、 LiAlO_2 , and SrAl_2O_4 可为其提供四配位的格位, 有文献报道在这些晶体中 V^{3+} 具有中心位于 1 700 nm 左右的宽带近红外发光, 但是室温下量子效率很低(<3%)^[31-32]。

Cr^{4+} 激活的晶体材料的近红外发光在 20 世纪 80 年代就有报道, Cr^{4+} 可以替代 SiO_4 (或 GeO_4) 中的 Si (或 Ge) 或者 AlO_4 中的 Al, 形成四配位, 代表性的晶体有 Zn_2SiO_4 和 YAG 等(见图 5)^[33-34]。此外, 近年有文献报道, Cr^{4+} 也可以在微晶玻璃中进入所析出的微晶中。通过选择合适的基体玻璃组成, Zhuang 等实现了 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4:\text{Cr}^{4+}$ 等纳米尺度的晶体在氧化物玻璃中的析出^[33, 35-36], 实现了具有宽带近红外发光的微晶玻璃的制备。对于高功率 pc-LED 应用来说, 这种块状的玻璃复合材料和树脂/荧光粉复合体系相比, 具有极高的稳定性和较长的使用寿命。因此, 这种玻璃基复合荧光材料在实际应用方面更具优势。图 5d 为 Cr^{4+} 在不同晶体中的发射光谱, 可以看到因晶体场强度的不同, 其荧光峰可在 950~1 600 nm 之间可调, 并且荧光带宽超过 200 nm, 量子效率较高(>30%)。

Mn^{5+} 通常可以替代 VO_4 (或 PO_4) 中的 V (或 P), 形成四配位, 代表性的晶体有 $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ (图 4)、 $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ 。如图 4e 所示, 由于 Mn^{5+} 所导致的强晶体场, 其源于 ${}^1\text{E}({}^1\text{D}) \rightarrow {}^3\text{A}_2({}^3\text{F})$ 跃迁的荧光峰位于 1 170 nm 附近, 由于该跃迁受自旋禁戒, 峰宽很小,

并不适合用作宽带近红外发光材料^[30]。同为四配位的 Fe^{6+} 可以掺杂到 K_2MO_4 ($\text{M}=\text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{and Mo}$) 形成 FeO_4 配位四面体^[37–38]。如在 $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Fe}^{6+}$ 的晶体

中, 低温下观察到位于 1 600 nm 附近的荧光, 并且室温下的量子效率也可达 38%, 但是其荧光带宽较小, 难以调到短波红外光区^[38]。

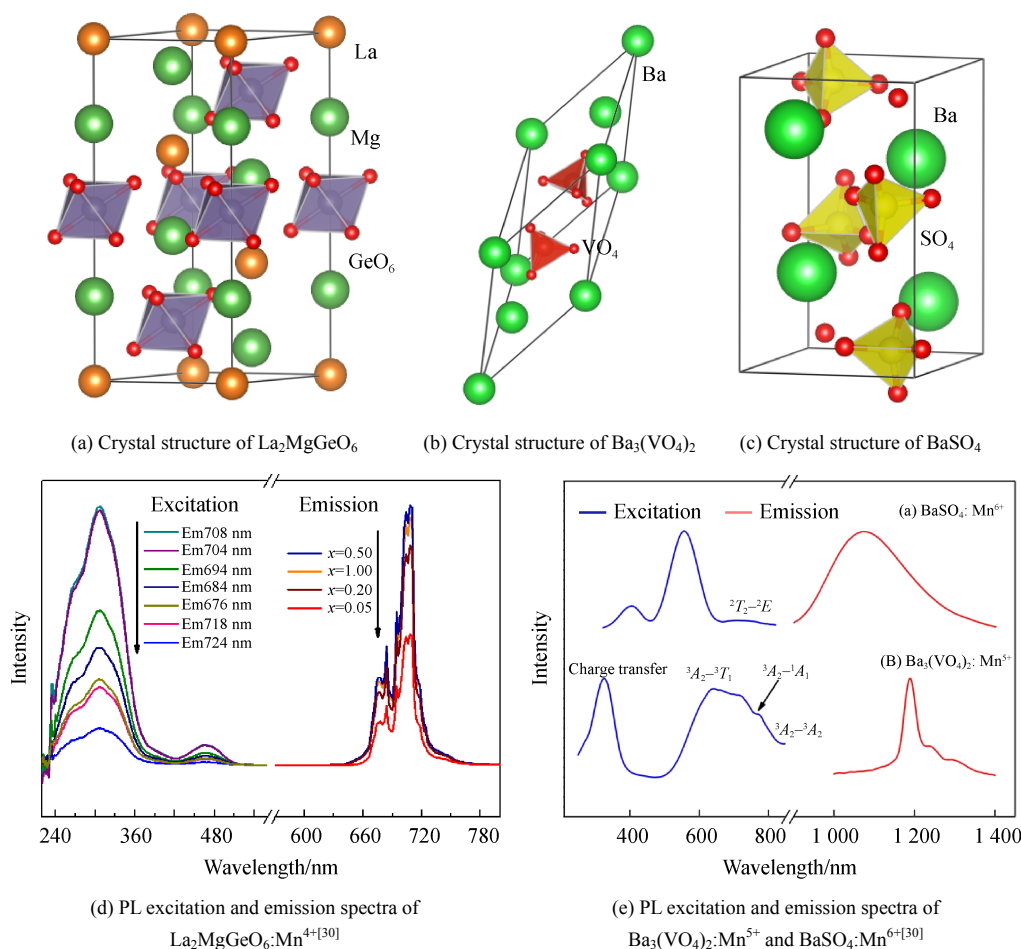


图4 不同价态 Mn 离子掺杂材料的晶体结构和光学性质

Fig. 4 Crystal structures and optical properties for crystalline materials activated by Mn ions with different oxidation states

2.3 $3d^3$ 离子: V^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{4+}

V^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{4+} 都可以六配位的形式在无机晶体中稳定存在。根据这些离子对应的 T-S 图(见图 2), 可以看到当晶体场强度较弱时, 第一激发态为 $^4\text{T}_2$ (常见于 V^{2+} 、 Cr^{3+}), $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ 跃迁表现为宽带近红外发光, 当晶体场较强时, 第一激发态为 ^2E (常见于 Cr^{3+} 、 Mn^{4+}), $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 表现为线状的发光峰。如在 $\text{La}_2\text{MgGeO}_6:\text{Mn}^{4+}$ 中, Mn^{4+} 替代 GeO_6 中的 Ge^{4+} , 可在紫外激发下出现高效的窄带红光发射(见图 4d)。因此, 处于弱晶体场中的六配位的 $3d^3$ 离子可以用于实现宽带近红外发光, 并且可以通过晶体场的强度来调控这些离子的近红外发光特性。

可以为 V^{2+} 提供六配位的基质主要有一系列氟化物, 如 MgF_2 、 KMgF_3 、 CsMgF_3 等, 其中, V^{2+}

替代 Mg^{2+} [39–42]。由于基态 $^4\text{A}_2$ 到 $^4\text{T}_2(^4\text{F})$ 、 $^4\text{T}_1(^4\text{F})$ 、 $^4\text{T}_1(^4\text{P})$ 等激发态的跃迁, V^{2+} 在可见到近红外波段有多个较宽的吸收带。因晶体场强度的不同, V^{2+} 激活的上述氟化物晶体的近红外发光在 1 050~1 350 nm 范围内可调。到目前为止, V^{2+} 激活的氧化物的近红外发光还未有报道, 氧化物提供相对较强的晶体场可能使其近红外发光向更短波长移动。

Cr^{3+} 激活的各类晶体及玻璃材料已有大量的研究报道。当 Cr^{3+} 处于强八面体晶体场(如 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), 当 Cr^{3+} 处于强八面体晶体场中时, 自旋禁戒的 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 跃迁占主导, 表现为典型的线状窄带发射光谱。而当所处的八面体晶体场较弱时, 自旋允许的 $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ 跃迁占据主导地位, 表现为宽带的近红外发光。近年来, Cr^{3+} 被认为是最有希望作为宽带近红外发光的激活剂离子^[5], Cr^{3+} 激活的宽带近红外发

光材料已有上百种。 Cr^{3+} 通常可以替代 Mg^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} , 进入对应的 8 面体中心形成六配位。代表性的基质晶体材料包括各类倍半氧化物, 如 Ga_2O_3 及其固溶体^[43-44], 以及石榴石体系及其衍生物(图 5)^[45-46]。在这些体系中, 常可通过部分替代八面体中阳离子来改变晶体场强度, 从而实现对 Cr^{3+} 的发射波长及宽带进行调控。图 5c 为石榴石型荧光粉 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 的激发和荧光发射光谱, 由于

较弱的晶体场, 其荧光波段覆盖到 900 nm 附近^[6]。文献[5]综述了近年来 Cr^{3+} 激活的近红外荧光材料, 代表性的基质晶体包括一系列具有石榴石(及其衍生物)结构的多组元氧化物。在这些材料中, Cr^{3+} 的荧光峰可以覆盖 700~1 200 nm 范围, 并且量子效率超过 90%。受益于荧光粉性能的提高, 近年来, Cr^{3+} 激活荧光粉的 pc-LED 的光电转换效率和输出光功率已得到大幅提升。

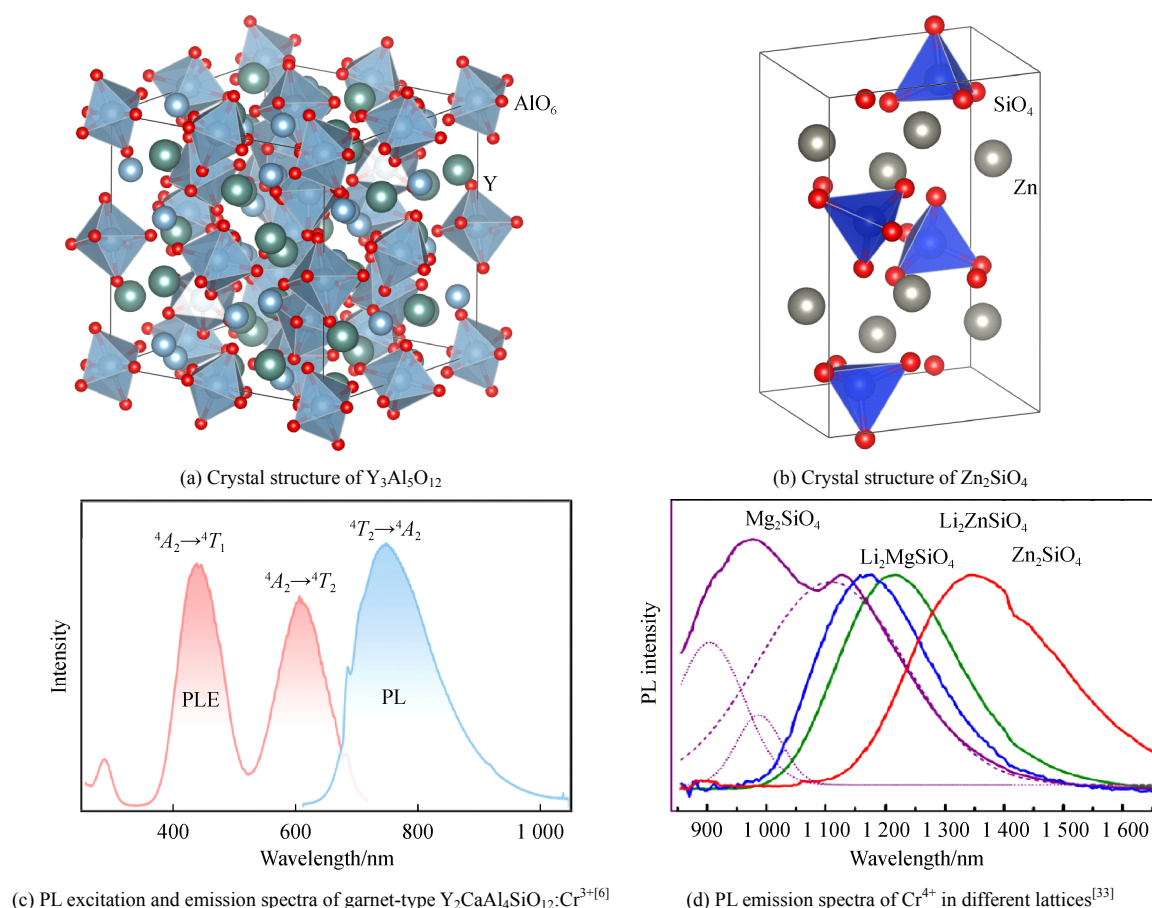


图 5 不同价态 Cr 离子掺杂材料的晶体结构和光学性质

Fig. 5 Crystal structures and optical properties for crystalline materials activated by Cr ions with different oxidation states

2.4 $3d^4$ 离子: Cr^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{4+}

当 Cr^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{4+} 处于八面体场中心时, 基态 ^5D 能级会被分裂为基态 ^5E 和第一激发态 $^5\text{T}_2$ 2 个能级(见图 2), $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ 的跃迁是自旋允许的, 表现近红外宽带的或发光。而当这些离子处于四面体中心时, $^5\text{T}_2$ 为基态, 由于四面体较弱的晶体场, $^5\text{E} \rightarrow ^5\text{T}_2$ 跃迁能量大都在 2 μm 之后的中红外波段。

可以为 Cr^{2+} 提供六配位中心的代表性晶体为 AgCl 、 AgBr , 目前还没有 Cr^{2+} 近红外发光的相关报道。相对来说, 可以为 Mn^{3+} 提供六配位中心的基质晶体有很多, 代表性的基质晶体包括一系列

具有石榴石(及其衍生物)结构的多组元氧化物, 其中 Mn^{3+} 可以占据 Al^{3+} 或 Ga^{3+} 的格位。 Mn^{3+} 激活的 YAG 在室温下可以测到宽带近红外发光, 峰值位于 1 160 nm 附近, 但是量子效率极低(约为 2%)^[47-48]。

四配位 Cr^{2+} 激活的晶体是重要的可调谐中红外激光材料, 代表性的基质晶体主要是金属硫化化合物, 如 ZnSe 、 ZnS 。

2.5 $3d^5$ 离子: Mn^{2+} 、 Fe^{3+}

Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 都可以进入八面体和四面体中心, 他们所对应的 T-S 图是相同的。由图 2 可知, 低自旋态对应的基态和第一激发态分别为 $^6\text{A}_1$ 和 $^4\text{T}_1$ (晶

体场较弱的情况下), 相关跃迁是自旋禁戒的, 在高自旋态下的相关跃迁也是自旋禁戒的。

Mn^{2+} 激活的各类荧光材料已有大量研究, 因基质的晶体结构的不同, Mn^{2+} 在荧光材料中可以是四配位, 也可以是六配位, 可以替代的金属离子有 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等。在大多数无机材料中, Mn^{2+} 所处的晶体场较弱 ($D_q/B \sim 1$), 其荧光对应的跃迁为 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$, 大多数情况下, 四配位的 Mn^{2+} 发射蓝绿光, 而六配位时发射橙红光。通过改变晶体场可以

一定幅度的调控荧光波长, 但是目前还没有 Mn^{2+} 激活材料近红外荧光的报道。

Fe^{3+} 由于电荷数较 Mn^{2+} 大, 其所处的晶体场强度也相对较大, 因此, 和 Mn^{2+} 相比, Fe^{3+} 源于 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁的发光通常在深红及近红外波段。在荧光材料中, Fe^{3+} 可以替代 Al^{3+} 、 Ga^{3+} , 代表性的基质材料有 LiAlO_2 、 LiAl_5O_8 、 LiGa_5O_8 、 MgGa_2O_4 等^[49–50]。图 6 为 Fe^{3+} 激活的 MgGa_2O_4 的荧光光谱, 其荧光可以覆盖 650~850 nm^[51]。

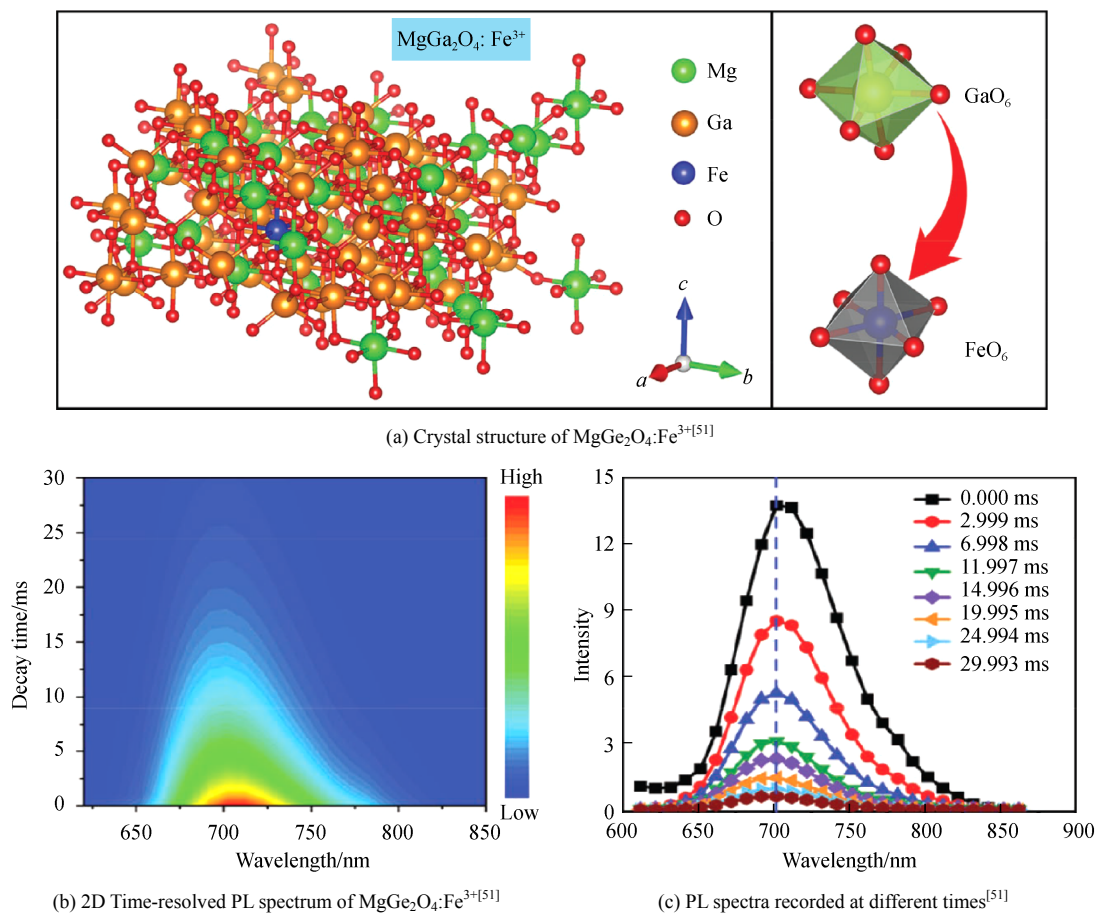


图 6 $\text{MgGe}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 的晶体结构和光谱性质

Fig. 6 Crystal structure and optical properties of $\text{MgGe}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$

2.6 $3d^6$ 离子: Fe^{2+} 、 Co^{3+}

在无机材料中, Fe^{2+} 、 Co^{3+} 可以是四配位, 也可以是六配位, 从其对应的 T-S 图可推测, 这 2 种离子难以在近红外波段有高效跃迁而导致荧光发射, 因此至今未有报道这 2 种离子的近红外发光, 其中 Fe^{2+} 的光学性质和 $\text{Cr}^{2+}(3d^4)$ 类似, 其 ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ 跃迁能量也在中红外波段。

2.7 $3d^7$ 离子: Co^{2+} 、 Ni^{3+}

$3d^7$ 构型的离子中 Co^{2+} 很常见, 而 Ni^{3+} 非常罕见, 没有相关光谱研究的报道。在无机材料中, Co^{2+}

可以形成六配位和四配位。图 2 为其对应的 T-S 图。 Co^{2+} 通常可以替代二价金属离子如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} , 代表性的材料有 MgF_2 、 KMgF_3 等。在 MgF_2 中, Co^{2+} 源于 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_1$ 的荧光可覆盖 1 600~2 500 nm, 可以在室温下实现可调谐激光输出^[52–53]。和氟化物相比, 氧化物基质可提供更强的晶体场, 但是 Co^{2+} 在短波红外的荧光至今未有报道。

2.8 $3d^8$ 离子: Ni^{2+} 、 Cu^{2+}

$3d^7$ 构型的离子中 Ni^{2+} 很常见, 而 Cu^{3+} 的稳定性较差, 仅在少数晶体中能稳定存在, 光谱性质未

有报道。在无机材料中, Ni^{2+} 可以四配位或者六配位形式存在, 四配位的 Ni^{2+} 的荧光鲜有报道, 而六配位的 Ni^{2+} 的近红外荧光在大量的无机晶体材料中观察到。如图 2 所示, 六配位的 Ni^{2+} 基态为 $^3A_1$, 第一激发态为 $^3T_2$ (当晶体场强度较低时), 对应的跃迁为 $^3T_2 \rightarrow ^3A_1$, 该跃迁满足自旋选律, 通常有较大的荧光带宽。

Ni^{2+} 激活的晶体材料的光谱性质已有大量的研究报道。可以为 Ni^{2+} 提供六配位格位的晶体有很多, Ni^{2+} 可以替代 Mg^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Al^{3+} 等阳离子, 代表性的基质有 MgF_2 、 Ga_2O_3 、 YAlO_3 、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 等 (图 7a~图 7c) [54-55]。在这些晶体中, 由于基态到不同激发态的跃迁, Ni^{2+} 在可见光到红外波段都有很强并且很宽的吸收带, 并且 Ni^{2+} 周围不同的阴离子以及不同的晶体结构对晶体场强度有很大的影响, 其中氟化物的晶体场较弱, 如 Ni^{2+} 激活的 MgF_2 和 KMgF_3 的荧光在较长波段 (1 500~2 200 nm)。但是在氧化物中, 较强的晶体场可以使得 Ni^{2+} 荧光移到短波红外光区。如在 $\text{YAlO}_3:\text{Ni}^{2+}$ 中, 其荧光峰位于 1 100 nm (见图 7)。丰富的基质晶体为 Ni^{2+} 的光谱调控提供很大的便利, 有望进一步通过配体阴离子组合实现超宽带的近红外发光。

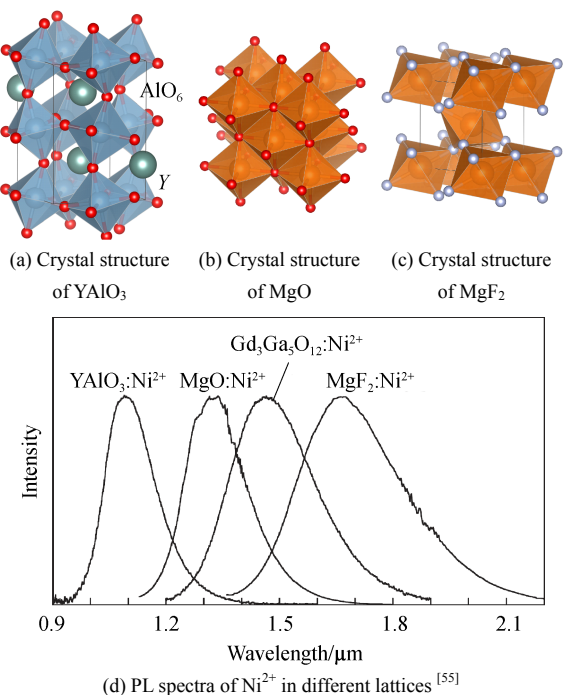


图 7 不同 Ni^{2+} 掺杂材料的晶体结构和光学性质 [55]

Fig. 7 Crystal structures and optical properties for crystalline materials activated by Ni^{2+} ions [55]

Ni^{2+} 在氧化物玻璃中常以四配位的性质存在, 目前鲜有相关荧光性能的报道。但是, Ni^{2+} 也可以

进入到一系列特殊的微晶玻璃所析出的纳米及微米尺度的晶体中, 包括尖晶石 MgAl_2O_4 、 Ga_2O_3 等, 从而占据六配位中心 [56-59]。并且, 在微晶玻璃中, 也可以通过阴、阳离子的置换, 来调控 Ni^{2+} 所处的八面体晶体场强度以及其近红外光谱性能。目前, 这类微晶玻璃主要面向宽带近红外光放大, 因此所测试的荧光光谱大都采用 800 nm 或 980 nm 半导体激光器做激发源, 对于 pc-LED 应用, 在 450 nm 激发下的光谱性质还有待进一步研究。

2.9 $3d^9$ 离子: Cu^{2+}

$3d^9$ 构型的 Cu^{2+} 的能级和 $3d^1$ 构型的 Ti^{3+} 类似, 在四配位和六配位时通常都只有 $^2T_2$ 和 ^2E 2 个能级, 所对应的跃迁是自旋选律允许的, 通常有较大的带宽。但是在无机材料中, Cu^{2+} 所处的配位多面体常常由于 John-Teller 效应等出现畸变, 因此能级会进一步发生分裂。可以掺杂 Cu^{2+} 的晶体有很多, 但是荧光很少有报道。20 世纪 90 年代, Kimpel 等研究了 Cu^{2+} 激活 ZnO 的低温下 (10 K) 的阴极射线荧光, 发现 $^2E \rightarrow ^2T$ 跃迁导致了 1 800 nm 和 2 200 nm 的多个荧光峰, 后续未见有跟进的研究 [60]。

在光谱学领域研究比较离奇的是, Cu^{2+} 的近红外荧光的发现需要归功于考古学家。21 世纪初, 意大利科学家发现一些文物表面的蓝色颜料具有 900 nm 附近的宽带近红外荧光, 如图 8a 所示, 这些颜料被分别命名为埃及蓝, 中国蓝和中国紫, 在 500~650 nm 有宽带吸收 [61-64]。后来经分析发现埃及蓝的组成为 $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, 而中国蓝和中国紫的组成分别为 $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ 和 $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ 。这些古老的无机染料都具有类似的层状硅酸盐结构, 其中, Cu^{2+} 位于 CuO_4 平面四边形中心, 是平面四配位。自由 Cu^{2+} 的基态 2D 在八面体场 (O_h) 中会分裂为 T_{2g} 和 E_g 2 个能级, 在四面体场中会进一步分裂成多个能级 (图 8), 其中基态为 B_{1g} 。在这些染料中 Cu^{2+} 的荧光来源于 $^2B_{2g} \rightarrow ^2B_{1g}$ 跃迁。研究表明, 这类材料的荧光的量子效率可到 70%, 荧光寿命在 100 μs 量级。考虑到这些晶体中较高的 Cu^{2+} 浓度, 离子间的强耦合会导致浓度淬灭, 因此通过设计合适的基质晶体有望进一步优化 Cu^{2+} 的光谱性质和荧光量子效率。

3 荧光宽带与近红外荧光材料的设计

图 9 为不同离子因晶体场强度的不同在近红外的荧光波段。由图 9 可见, 在设计宽带近红外荧光材料时, 为了获得更大的带宽往往需要全面考虑各种本征和非本征因素。首先, 带宽很大程度上由跃

迁选律决定, 自旋禁戒的跃迁常常荧光带宽较窄(如 $\text{Cr}^{3+}: {}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁), 而宽带近红外荧光基本都源于自旋守恒的跃迁。其次, 基质晶体中电子-声子耦合也对荧光带宽有很大影响。荧光带宽(I)和温度的关系可由下式来表示^[14]:

$$I(T) \cong I(0) \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)} \quad (3)$$

$$I(0) = 2.36\hbar\omega\sqrt{S} \approx 2\hbar\omega\sqrt{2S} \quad (4)$$

其中: S 为黄昆因子, 可通过式(5)计算:

$$e^{-S} = \frac{I_{\text{ZPL}}}{I} \quad (5)$$

其中: I_{ZPL} 和 I 分别为零声子线和总的荧光强度。由式(3)~式(5)可知, 黄昆因子 S 越大, 电子-声子耦合越强, 光谱展宽也越大。黄昆因子除取决于跃迁本身外, 主要受基质材料的影响, 通常情况下, 刚性晶格的黄昆因子较小。

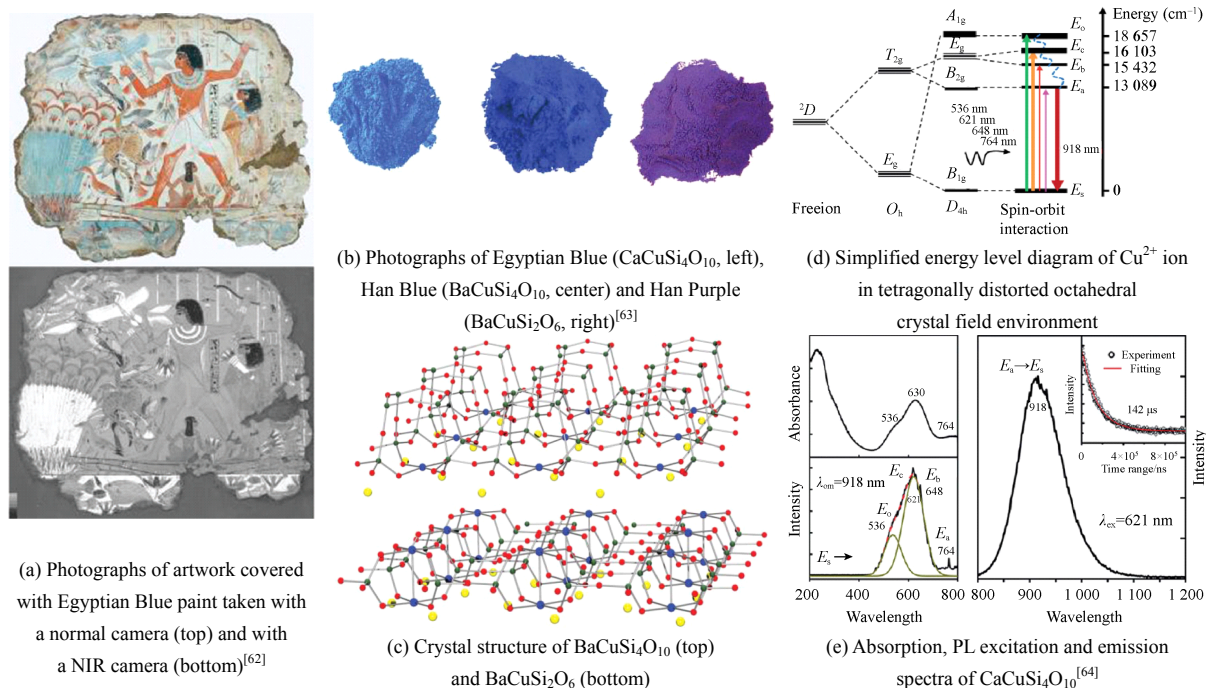


图8 系列含 Cu^{2+} 硅酸盐基无机染料的结构和光学性质

Fig. 8 Crystal structures and optical properties of silicate inorganic dyes containing Cu^{2+} ions

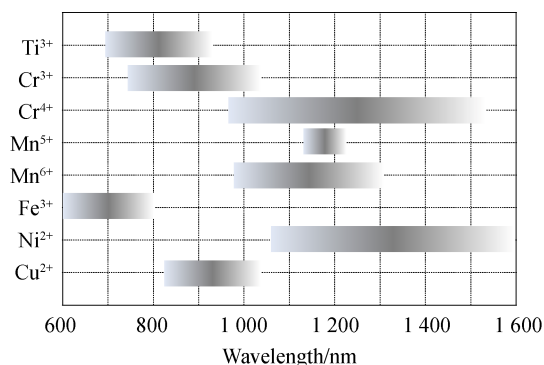


图9 具有宽带近红外发光 3d 离子的荧光光谱调谐波段
Fig. 9 NIR PL spectral range covered by different 3d transition metal ions

在实际荧光材料设计中, 除了考虑上述因素外, 荧光中心所处的不同格位往往会表现为能级上的差别, 因此, 同一材料中不同格位活性中心的贡献会导致更大的荧光带宽。此外, 另一个很自然的想法

是采用 2 种或多种离子组合, 这里尤为重要是共掺往往会导致不同离子间能量传递, 从而为非辐射弛豫提供更多路径, 往往导致的结果是量子效率的降低, 因此很难获得量子效率和荧光带宽兼优的体系。

在设计近红外 pc-LED 用的荧光材料时, 还需要考虑的是激发光波段(450 nm)的吸收效率。在上一部分所介绍的很多具有近红外发光的离子难以被 450 nm 有效激发, 这是实际材料开发中的又一难点。对于过渡金属离子激活的荧光材料, 由于吸收和荧光波段都取决于晶体场强度, 很难在调控吸收波段的同时不影响荧光发射波段, 往往需要全面考虑晶体场对吸收和发光所涉及能级的影响。此外, 还可以通过能量传递来实现高效激发。例如在有些基质晶体中可以通过共掺 Ce^{3+} 或者 Eu^{2+} , 基于这些敏化剂离子向激活剂离子的能量传递来实现 450 nm 激

发下的高效近红外荧光发射^[65]。

最后, 荧光量子效率也是开发荧光材料过程中必须优化的参数之一。量子效率和很多因素有关: 一方面, 电子-声子耦合的增强, 晶体场的减弱等在调控光谱的同时会导致量子效率的降低; 而另一方面, 在制备过程中形成的晶格缺陷, 色心等可能为非辐射跃迁提供额外的通道, 从而降低量子效率。因此, 在荧光材料的制备过程中需要对温度, 气氛等参数精密控制, 避免各类缺陷的生成。

4 总结与展望

近红外 pc-LED 被认为是便携式红外光谱分析仪的理想光源, 可被蓝光 LED 激发的宽带近红外荧光粉是其中的关键材料。稀土离子的 $f-f$ 跃迁带宽很小, 并且难以被 450 nm 的蓝光高效激发, 而 3d 过渡金属离子由于受晶体场的影响, 具有可调的跃迁能量和较大的荧光带宽。

1) 归纳了 3d 过渡金属离子 $d-d$ 跃迁的光谱特性, 并讨论了近年来 3d 过渡金属离子激活的红外荧光材料的研究进展。目前, 这一领域大量已有的研究都集中于少数体系(如 Cr^{3+} 激活的氧化物), 很多有潜力的体系(如 Ti^{3+} 、 Mn^{6+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等激活的体系)尚待进一步挖掘, 这些离子的荧光带宽可以覆盖 600~1 700 nm 波段。

2) 进一步概括了在设计过渡金属离子激活的宽带近红外发光材料工程中所要考虑的因素, 以期将来近红外宽带荧光材料的开发提供有益的参考。

由于近红外波段覆盖了重要的生物窗口以及光通讯波段, 这些材料的应用将不限于近红外 pc-LED, 还可以作为高性能的生物荧光标记材料以及宽带近红外光功能材料, 在生物医学以及光通信等领域有巨大的应用前景。

参考文献:

- [1] FERRARI M, MOTTOLA L, QUARESIMA V. Principles, techniques, and limitations of near infrared spectroscopy[J]. Can J Appl Phys, 2004, 29(4): 463–487.
- [2] EGGBRECHT A T, FERRADAL S L, ROBICHAUX-VIEHOEVER A, et al. Mapping distributed brain function and networks with diffuse optical tomography[J]. Nat Photon, 2014, 8(6): 448–454.
- [3] VENTUR A M, DE JAGER A, DE PUTTER H, et al. Non-destructive determination of soluble solids in apple fruit by near infrared spectroscopy (NIRS)[J]. Postharvest Biol Technol, 1998, 14(1): 21–27.
- [4] HAYASHI D, VAN DONGEN A M, BOEREKAMP J, et al. A broadband LED source in visible to short-wave-infrared wavelengths for spectral tumor diagnostics[J]. Appl Phys Lett, 2017, 110(23): 233701.
- [5] 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): 1449–1511.
ZHANG Liangliang, ZHANG Jiahua, HAO Zhendong, et al. Chin J Lumin (in Chinese), 2019, 40(12): 1449–1511.
- [6] ZHENG G J, XIAO W G, WU J H, et al. Glass-crystallized luminescence translucent ceramics toward high-performance broadband NIR LEDs[J]. Adv Sci, 2022, 9: 2105713.
- [7] XIONG P X, LI Y Y, PENG M Y. Recent advances in super broad infrared luminescence bismuth-doped crystals[J]. Iscience, 2020, 23: 101578.
- [8] 周时凤, 徐时清, 邱建荣. 超宽带光放大用新型发光材料[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(9): 1130–1136.
ZHOU Shifeng, XU Shiqing, QIU Jianrong. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(9): 1130–1136.
- [9] SUN H T, ZHOU J J, QIU J R. Recent advances in bismuth activated photonic materials[J]. Prog Mater Sci, 2014, 64: 1–72.
- [10] KUCK S. Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers[J]. Appl Phys B, 2002, 72(5): 515–562.
- [11] QIAO J W, ZHOU G J, ZHOU Y Y, et al. Divalent europium-doped near-infrared-emitting phosphor for light-emitting diodes[J]. Nat Commun, 2019, 10: 5267.
- [12] KITAGAWA Y, UEDA J, XU J, et al. Deep-red to near-infrared luminescence from Eu^{2+} -trapped exciton states in YSiO_2N [J]. Phys Chem Chem Phys, 2022, 24, 4348–4357.
- [13] WANG L, XIE R J, SUEHIRO T, et al. Down-conversion nitride materials for solid state lighting: recent advances and perspectives[J]. Chem Rev, 2018, 118(4): 1951–2009.
- [14] HENDERSON B, IMBUSCH G F. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids[M]. Clarendon, Oxford, 1989.
- [15] SCHLÄFER H L, GLIEMANN G. Einführung in die Ligandenfeldtheorie[M]. Akademische, Frankfurt am Main, 1980.
- [16] SUGANO S, TANABE Y, KAMIMURA H: Multiplets of Transition-Metal ions in Crystals[M]. Academic, New York, 1970.
- [17] TANABE Y, SUGANO S. On the absorption spectra of complex ions. I[J]. J Phys Soc Jpn, 1954, 9(6): 753–766.
- [18] ORGEL L E. Spectra of transition-metal complexes[J]. J Chem Phys, 1955, 23: 1004–1014.
- [19] JØRGENSEN C K. Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes[M]. Pergamon Press, Elmsford, NY, 1962.
- [20] MOULTON P F. Spectroscopic and laser characteristics of $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3$ [J]. J Opt Soc Am B, 1986, 3(1): 125–133.
- [21] GARCIA-REVILLA S, RODRIGUEZ F, VALIENTE R, et al. Optical spectroscopy of Al_2O_3 : Ti^{3+} single crystal under hydrostatic pressure. The influence on the Jahn-Teller coupling[J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 447–459.
- [22] ANDRADE L H C, LIMA S M, NOVATSKI A, et al. Long fluorescence lifetime of Ti^{3+} -doped low silica calcium aluminosilicate glass[J]. Phys Rev Lett, 2008, 100, 027402.
- [23] MEYN J P, DANGER T, PETERMANN K, et al. Spectroscopic characterization of V^{4+} -doped Al_2O_3 and YA1O_3 [J]. J Lumin, 1993, 55(2): 55–62.
- [24] BRUNOLD T C, GÜDEL H U, KAMINSKII A A. Optical spectroscopy of V^{4+} doped crystals of Mg_2SiO_4 and Ca_2GeO_4 [J]. Chem Phys Lett, 1997, 271(4–6): 327–334.
- [25] HAZENKAMP M F, GÜDEL H U. Near-infrared luminescence of chromium(V)-doped Li_3PO_4 [J]. Chem Phys Lett, 1996, 251(5–6): 301–304.

- [26] HAZENKAMP M F, GÜDEL H U. Luminescence properties of chromium(V) doped into various host lattices[J]. *J Lumin*, 1996, 69(5–6): 235–244.
- [27] BRUNOLD T C, HAZENKAMP M F, GÜDEL H U. Manganate(VI)–A novel near-infrared broad-band emitter[J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(20): 5598–5599.
- [28] Brunold T C, Güdel H U. Absorption and luminescence spectroscopy of manganese-doped BaSO₄ crystals[J]. *Chem Phys Lett*, 1996, 257(1–2): 123–129.
- [29] BRUNOLD T C, GÜDEL H U, KÜCK S. Excited-state absorption and laser potential of Mn⁶⁺-doped BaSO₄ crystals[J]. *J Opt Soc Am B*, 1997, 14(9): 2 373–2 377.
- [30] 张晓闻. 锰掺杂近红外发光材料的设计合成及光谱性质研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- ZHANG Xiaowen. Design, Synthesis and Spectroscopy of Manganese doped Near-infrared Luminescent Materials (dissertation, in Chinese). South China University of Technology, Guangzhou, 2017.
- [31] KÜCK S, JANDER P. Spectroscopic properties of the tetrahedrally coordinated V³⁺ ion in oxide crystals[J]. *Opt Mater*, 1999, 13(3): 299–310.
- [32] KÜCK S, JANDER P. Luminescence from V³⁺ in tetrahedral oxo-coordination[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 300(1/2): 189–194.
- [33] ZHUANG Y X, TANABE S, QIU J R. Wavelength tailorability of broadband near-infrared luminescence in Cr⁴⁺-activated transparent glass–ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(11): 3519–3523.
- [34] PETRIČEVIĆ V, BYKOV A B, EVANS J M, et al. Room-temperature near-infrared tunable laser operation of Cr⁴⁺: Ca₂GeO₄[J]. *Opt Lett*, 1996, 21(21): 1750–1752.
- [35] ZHUANG Y X, ZHOU J J, XIE J H, et al. Temperature-dependent broadband near-infrared luminescence in silicate glass ceramics containing Li₂MgSiO₄: Cr⁴⁺ nanocrystals[J]. *J Mater Res*, 2010, 25, 1833–1837.
- [36] ZHUANG Y X, TENG Y, LUO J, et al. Broadband optical amplification in silicate glass ceramics containing Li₂ZnSiO₄: Cr⁴⁺ nanocrystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 111913.
- [37] BRUNOLD T C, HAUSER A, GÜDEL H U. Absorption and luminescence spectroscopy of ferrate (VI) doped into crystals of K₂MoO₄ (M=S, SE, CR, MO)[J]. *J Lumin*, 1994, 59(5): 321–332.
- [38] BRUNOLD T C, GÜDEL H U, KÜCK S, et al. Excited state properties of ferrate (VI) doped crystals of K₂SO₄ and K₂CrO₄[J]. *J Lumin*, 1996, 65(6): 293–301.
- [39] JOHNSON L F, GUGGENHEIM H J, THOMAS R A. Phonon-Terminated Optical Masers[J]. *Phys Rev*, 1966, 149(1): 179–185.
- [40] PAYNE S A, CHASE L L, WILKE G D. Excited-state absorption spectra of V²⁺ in KMgF₃ and MgF₂[J]. *Phys Rev*, 1988, 37(2): 998–1006.
- [41] BRAUCH U, DÜRR U. Vibronic laser action of V²⁺: CsCaF₃[J]. *Opt Commun*, 1985, 55(1): 35–39.
- [42] JOHNSON L F, GUGGENHEIM H J. Phonon-terminated coherent emission from V²⁺ ions in MgF₂[J]. *J Appl Phys*, 1967, 38(12): 4837–4839.
- [43] FANG M H, DE GUZMAN G N A, BAO Z, et al. Ultra-high-efficiency near-infrared Ga₂O₃: Cr³⁺ phosphor and controlling of phytochrome[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8, 11013–11017.
- [44] FANG M H, CHEN K C, MAJEWSKA N, et al. Hidden structural evolution and bond valence control in near-infrared phosphors for light-emitting diodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6, 109–114.
- [45] HE S, ZHANG L L, WU H, et al. Efficient super broadband NIR Ca₂LuZr₂Al₃O₁₂: Cr³⁺, Yb³⁺ garnet phosphor for pc-LED light source toward nir spectroscopy applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2020, 8: 1901684.
- [46] ZHANG L L, WANG D D, HAO Z D, et al. Cr³⁺-doped broadband nir garnet phosphor with enhanced luminescence and its application in NIR spectroscopy[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7, 1900185.
- [47] KÜCK S, HARTUNG S, HURLING S, et al. Optical transitions in Mn³⁺-doped garnets[J]. *Phys Rev B*, 1998, 57(4): 2203–2216.
- [48] KÜCK S, HARTUNG S, HURLING S, et al. Emission of octahedrally coordinated Mn³⁺ in garnets[J]. *Spectrochim Acta A*, 1998, 54(11): 1741–1749.
- [49] MARIA NETO A, ABRITTA A, DE S. BARROS F, et al. A comparative study of the optical properties of Fe³⁺ in ordered LiGa₅O₈ and LiAl₅O₈[J]. *J Lumin*, 1981, 22(2): 109–120.
- [50] MELAMED N T, VICCARO P J, ARTMAN J O, et al. The fluorescence of Fe³⁺ in ordered and disordered phases of LiAl₅O₈[J]. *J Lumin*, 1970(1/2): 348–367.
- [51] ZHOU Z H, ZHANG S, Le Y K, et al. Defect enrichment in near inverse spinel configuration to enhance the persistent luminescence of Fe³⁺[J]. *Adv Opt Mater*, 2022, 10: 2101669.
- [52] RINES D M. High energy operation of a Co: MgF₂ laser[J]. *Opt Lett*, 1994, 19(9): 628–630.
- [53] WELFORD D, MOULTON P F. Room-temperature operation of a Co: MgF₂ laser[J]. *Opt Lett*, 1988, 13(11): 975–979.
- [54] KOETKE J, PETERMANN K, HUBER G. Infrared excited-state absorption of Ni²⁺ doped crystals[J]. *J Lumin*, 1993, 60–61: 197–200.
- [55] KOETKE J. Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers[D]. Germany: Hamburg University, 1994.
- [56] ZHOU S F, JIANG N, WU B T. Ligand-driven wavelength-tunable and ultra-broadband infrared luminescence in single-ion-doped transparent hybrid materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2081–2088.
- [57] ZHOU S F, HAO J H, QIU J R. Ultra-broadband near-infrared luminescence of Ni²⁺: ZnO–Al₂O₃–SiO₂ nanocomposite glasses prepared by sol–gel method[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94: 2902–2905.
- [58] ZHOU S F, LI C Y, YANG G, et al. Self-limited nanocrystallization-mediated activation of semiconductor nanocrystal in an amorphous solid[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23, 5436–5443.
- [59] WU B T, JIANG N, ZHOU S F, et al. Transparent Ni²⁺-doped silicate glass ceramics for broadband near-infrared emission[J]. *Opt Mater*, 2008, 30: 1900–1904.
- [60] KIMPEL B M, SCHULZ H J. Infrared luminescence of ZnO: Cu²⁺(d9)[J]. *Phys Rev B*, 1991, 43(12): 9938–9940.
- [61] POZZA G, AJÒ D, CHIARI G, et al. Photoluminescence of the inorganic pigments Egyptian blue, Han blue and Han purple[J]. *J Cult Heri*, 2000(1): 393–398.
- [62] ACCORSI G, VERRI G, BOLOGNESI M, et al. The exceptional near-infrared luminescence properties of cuprorivaite (Egyptian blue)[J]. *Chem Commun*, 2009, 45(23): 3392–3394.
- [63] BERKE H. The invention of blue and purple pigments in ancient times[J]. *Chem Soc Rev*, 2007, 36(1): 15–30.
- [64] LI Y J, YE S, WANG C H, et al. Temperature-dependent near-infrared emission of highly concentrated Cu²⁺ in CaCuSi₄O₁₀ phosphor[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2(48): 10395–10402.
- [65] LIU X F, QIU J R. Recent advances in energy transfer in bulk and nanoscale luminescent materials: from spectroscopy to applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(23): 8714–8746.