

文章编号 2095-1531(2015)04-0603-05

## YAG 粉末材料中 $\text{Cr}^{3+}$ 敏化的 $\text{Yb}^{3+}$ 近红外发光性质

段佩华, 张继森\*, 张立国, 任建岳, 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:** 采用高温固相反应法合成了  $\text{YAG}:0.02\text{Cr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$  系列粉末材料, 研究了该系列材料在近红外区域的发光特性, 主要包括  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  的发光性质、 $\text{Cr}^{3+}:^4\text{T}_2$  和  $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2}$  能级辐射跃迁寿命以及其布居时间的比较, 给出了  $\text{Yb}^{3+}$  最佳掺杂量为 10%。实验表明: 通过  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  能量传递, 实现了  $\text{Yb}^{3+}$  在 1 000 nm 附近近红外发光的增强, 这对进一步提高 c-Si 太阳能电池转换效率打下了坚实基础。

**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/CO.20150804.0603

## Near-infrared emission properties of $\text{Yb}^{3+}$ ions sensitized by $\text{Cr}^{3+}$ ions in YAG powder materials

DUAN Pei-hua, ZHANG Ji-sen\*, ZHANG Li-guo, REN Jian-yue, LUO Yong-shi, LÜ 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:**  $\text{YAG}:0.02\text{Cr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$  powder samples are prepared by high temperature solid-phase reaction method in this paper. Near-infrared emission properties of these powder materials are investigated including emission properties of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ , luminescence lifetimes of  $\text{Cr}^{3+}:^4\text{T}_2$  and  $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2}$  and comparison of their population time. Optimal doping concentration of  $\text{Yb}^{3+}$  (10%) is given. Experiments indicate that the broadband spectral conversion makes the  $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  radiation transition obtain a favorable increase around 1 000 nm by the efficient energy transfer from  $\text{Cr}^{3+}$  to  $\text{Yb}^{3+}$ , which lays a solid foundation to enhance solar photovoltaic conversion efficiency.

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

收稿日期: 2015-03-13; 修订日期: 2015-04-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 11174276, No. 11174278)

## 1 引言

$\text{Re}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{Re}^{3+}$ : 三价稀土离子) 掺杂材料的近红外发射是通过激发  $\text{Re}^{3+}$  后, 借助于能量传递使其与其相邻的  $\text{Yb}^{3+}$  被激发至  $^2\text{F}_{5/2}$  能级 ( $\sim 10\,000\text{ cm}^{-1}$ ), 从而有效发射波长约为  $1\,000\text{ nm}$  的近红外光。因为  $\text{Re}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺近红外量子剪裁  $1\,000\text{ nm}$  近红外发射光能量恰好位于 c-Si 太阳能电池能带之上, 这种近红外材料有望作为理想的太阳光谱转换层和 c-Si 太阳能电池相结合, 可大大提高其能量转换效率, 所以这种类型的近红外发射材料引起了人们的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。然而, 由于作为能量施主的  $\text{Re}^{3+}$  具有较小的吸收强度和较窄的吸收截面 ( $\sim 10^{-21}\text{ cm}^2$ ), 不能有效地将较大光谱范围的高能太阳光子转换为近红外光子, 直接降低了  $\text{Re}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  发光材料的应用价值。因此, 寻求一种高效敏化剂离子或离子基团, 制备宽带吸收和高效能量传递的近红外发光材料成为该领域研究和发展的课题。

近年来,  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂的 YAG 材料由于其发光强度对温度变化的敏感特性和对太阳光高效的吸收特性 ( $\sim 10^{-18}\text{ cm}^2$ ), 已经被应用于制备温度传感器<sup>[3]</sup> 和阳光泵浦的近红外激光器<sup>[4]</sup> 等先进器件。特别是人们已经注意到,  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  共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) 太阳能电池可高效利用的  $1\,000\text{ nm}$  左右近红外光, 并且从  $\text{Cr}^{3+}$  到  $\text{Yb}^{3+}$  的能量传递过程能够有效发生, 因此应用该类材料作为太阳光谱的转换介质来提高 c-Si 太阳能电池转换效率已经受到了极大的关注<sup>[5-12]</sup>。可见, 更进一步地研究  $\text{Cr}^{3+}$  光谱特性以及  $\text{Yb}^{3+}$  的掺杂量对能量传递以及近红外 (NIR) 发光性质的影响, 能够为发展过渡金属离子敏化的稀土离子能量传递理论, 以及寻找高效率太阳光谱转换介质材料应用于 c-Si 太阳能电池打下坚实的实验基础。

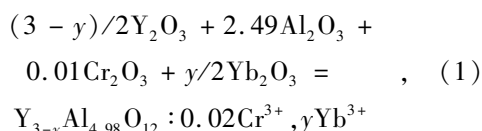
本文采用高温固相法合成了  $\text{YAG}:0.02\text{Cr}^{3+}$ ,  $y\text{Yb}^{3+}$  系列粉末材料。在室温下观察了  $\text{YAG}:0.02\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{YAG}:0.02\text{Cr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$  材料在可见以

及 NIR 区域的发光特性, 获得了  $\text{Cr}^{3+}$  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; 研究了  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂量对其发光强度的影响, 并给出了  $\text{Yb}^{3+}$  最佳掺杂量为 10%。

## 2 实验

### 2.1 材料合成

根据下列化学反应方程式:



分别按摩尔计量比称取适量的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  作为溶质 ( $y = 0.05, 0.10, 0.20$ ), 质量百分数为 90%, 同时称取质量百分数为 10% 的助溶剂  $\text{H}_3\text{BO}_3$  一并放入研钵中混合均匀, 然后置于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中并移入高温炉。将高温炉升温至  $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$  并保持恒温 2 h。最终经分散处理后, 获得实验所需的  $\text{YAG}:0.02\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{YAG}:0.02\text{Cr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$  ( $y = 0.05, 0.10, 0.20$ ) 系列粉末样品。实验中所用原料均为分析纯化学试剂。

### 2.2 性能测试

利用 Model Rigaku-200b X 射线衍射谱仪分析材料的物相及组成 (镍单色器滤波,  $\text{CuK}\alpha$  辐射源 ( $\lambda = 0.154\,06\text{ nm}$ ))。  $\text{Cr}^{3+}$  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 的 Compact Fluorescence Lifetime Spectrometer 获得。利用 590 nm 激光二极管作为激发光源, 在 JY 公司的 Triax550 光谱仪上获得  $\text{Yb}^{3+}$  的近红外发光光谱。所有实验过程均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构表征

图 1 是样品  $\text{YAG}:0.02\text{Cr}^{3+}, 0.10\text{Yb}^{3+}$  的 XRD 图谱。该样品的 XRD 数据和 YAG 标准样品文献数据 (JCPDS# 72-1315) 相比, 衍射峰位置完全一致。这说明样品具有 YAG 体心立方结构

的构型,空间群为 Ia $\bar{3}d$ (230)。在 YAG 结构中, Yb<sup>3+</sup> 和 8 个 O<sup>2-</sup> 配位形成(YO<sub>8</sub>)<sup>13-</sup> 十二面体构型, Al<sup>3+</sup> 分别和 6 个 O<sup>2-</sup> 以及 4 个 O<sup>2-</sup> 配位,形成 (AlO<sub>6</sub>)<sup>3-</sup> 八面体构型和 (AlO<sub>4</sub>)<sup>5-</sup> 四面体构型。对于 YAG: 0.02Cr<sup>3+</sup>,  $\gamma$ Yb<sup>3+</sup> 材料,由于 Y<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 的离子半径相当且都是三价离子,因此掺杂的 Yb<sup>3+</sup> 应首先取代 Y<sup>3+</sup> 形成(YbO<sub>8</sub>)<sup>13-</sup> 十二面体格位; Al<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 离子半径相近,因此 Cr<sup>3+</sup> 能够取代 Al<sup>3+</sup> 处于(CrO<sub>6</sub>)<sup>3-</sup> 八面体格位,而半径较小的 Cr<sup>4+</sup> 更容易进入(CrO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> 四面体格位<sup>[1-2]</sup>。

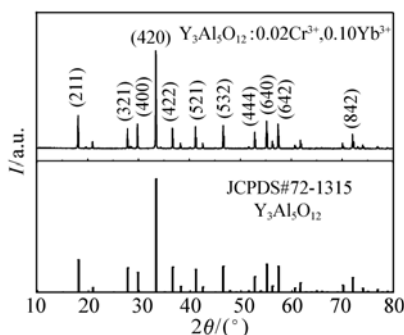


图1 YAG:0.05Cr<sup>3+</sup>, 0.10Yb<sup>3+</sup> 样品和 YAG(JCPDS # 72-1315) 标准 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of YAG:0.05Cr<sup>3+</sup>, 0.10Yb<sup>3+</sup> powder sample and literature data of corresponding bulk materials with crystal structure for cubic YAG(JCPDS # 72-1315)

### 3.2 光谱特性

图 2 展示了 Y<sub>1- $\gamma$</sub> AG:0.02Cr<sup>3+</sup>,  $\gamma$ Yb<sup>3+</sup> ( $\gamma = 0.05, 0.10, 0.20$ ) 样品中 Cr<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 的发光光谱。当利用 590 nm 激发光布居 Cr<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能态后,能够观测到最高峰值位于 1 030 nm 来自于 Yb<sup>3+</sup>:<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 的 NIR 发光,并且随着 Yb<sup>3+</sup> 掺杂量的增加,Cr<sup>3+</sup> 发光强度逐渐减弱。从图 2(a) 中能够看到,在 YAG:0.02Cr<sup>3+</sup>,  $\gamma$ Yb<sup>3+</sup> 中,当 Yb<sup>3+</sup> 掺杂的量为 Y<sup>3+</sup> 量的 20% 时,Cr<sup>3+</sup> 的相对发光强度变成最低;图 2(b) 则展示出,当 Yb<sup>3+</sup> 掺杂能级量为 Y<sup>3+</sup> 的 10% 时,Yb<sup>3+</sup> 的 NIR 发光强度达到最大。可见,在 YAG:0.02Cr<sup>3+</sup>,  $\gamma$ Yb<sup>3+</sup> 系列发光材料中,YAG:0.02Cr<sup>3+</sup>, 0.10Yb<sup>3+</sup> 样品拥有最大的 NIR 发光强度。

针对 YAG:0.02Cr<sup>3+</sup>, 0.10Yb<sup>3+</sup> 样品材料,测

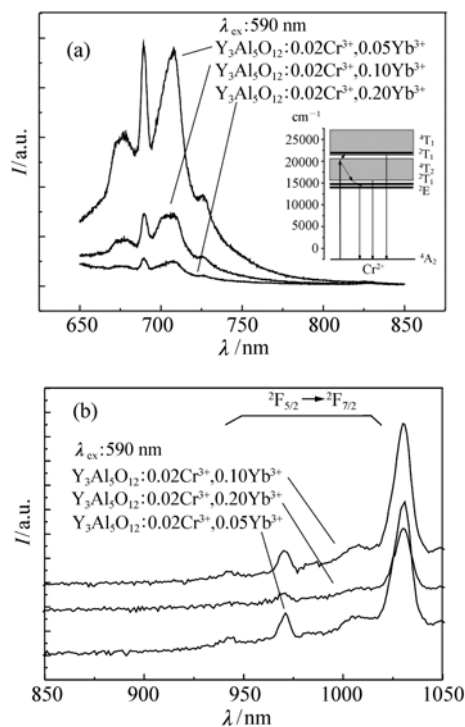


图 2 590 nm 光激发下的 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:0.02Cr<sup>3+</sup>,  $\gamma$ Yb<sup>3+</sup> 样品( $\gamma = 0.05, 0.10, 0.20$ ) 可见(a) 和近红外发光光谱(b)

Fig. 2 Vis(a) and NIR(b) emission spectra in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:0.02Cr<sup>3+</sup>,  $\gamma$ Yb<sup>3+</sup> sample( $\gamma = 0.05, 0.10, 0.20$ ) under 590 nm excitation

量了 Cr<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>T<sub>1</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 和 Yb<sup>3+</sup>:<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 跃迁辐射的寿命。从图 3(a) 中能够看到, Yb<sup>3+</sup> 的掺杂使得 Cr<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能态辐射跃迁寿命明显下降,显然, Yb<sup>3+</sup>:<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 的 NIR 辐射跃迁归因于 Cr<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 间发生了有效的能量传递。另外,从图 3(a) 中还能够进一步看到, Yb<sup>3+</sup> 的掺杂使得 Cr<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能态辐射跃迁产生 0.08 和 0.48 ms 的双指数衰减时间成分。结合图 2(a) 中能级插图,认为 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>、<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 和<sup>2</sup>E 能级有效布居。因此,正如图 2(a) 所示,来自于 Cr<sup>3+</sup>:<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> 的辐射跃迁发射都能够被观察到;而 Yb<sup>3+</sup> 的掺杂使得 Cr<sup>3+</sup> 的局域环境分为 Yb<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> 和 Y<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup>-Y<sup>3+</sup> 两个不同的发光中心。如图 3(a) 中所示,Cr<sup>3+</sup> 辐射跃迁衰减的两个时间成分应分别来源于 Cr<sup>3+</sup><sub>Yb<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup></sub>

${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  和  $Cr^{3+}_{Yb^{3+}-Cr^{3+}-Yb^{3+}} : {}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  辐射跃迁发射中心。

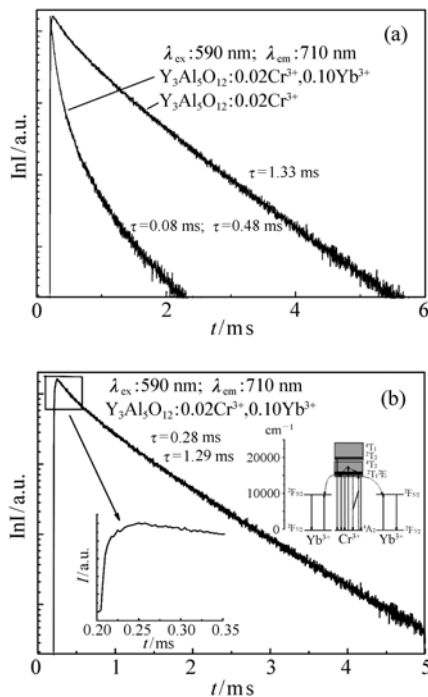


图3  $Y_3Al_5O_{12}:0.02Cr^{3+}$  和  $Y_3Al_5O_{12}:0.02Cr^{3+}, 0.10Yb^{3+}$  样品中 590 nm 光激发的  $Cr^{3+}: {}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  (a) 和  $Yb^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  (b) 辐射跃迁的衰减曲线

Fig.3 Decay curves of  $Cr^{3+}: {}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  (a) and  $Yb^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  radiation transition (b) in  $Y_3Al_5O_{12}:0.02Cr^{3+}$  and  $Y_3Al_5O_{12}:0.02Cr^{3+}, 0.10Yb^{3+}$  samples under 590 nm excitation

进一步地,如图 3 (b) 中左下插图所示,从  $Cr^{3+}$  到  $Yb^{3+}$  的能量传递布居  $Yb^{3+}: {}^2F_{5/2}$  能级展示了两个时间成分,因此,如图 3 (b) 中右上插图,处于激发状态的  $Cr^{3+}$  先后把能量从  ${}^4T_2$  和  ${}^2E$  能级传递给最近邻的 2 个  $Yb^{3+}$  离子,较快的布居时间成分来源于  $Cr^{3+}_{Yb^{3+}-Cr^{3+}-Yb^{3+}} : {}^4T_2$  能态,相对较慢的布居时间来源于  $Cr^{3+}_{Yb^{3+}-Cr^{3+}-Yb^{3+}} : {}^2E$  能态<sup>[10]</sup>,这归因于  $Cr^{3+}_{Yb^{3+}-Cr^{3+}-Yb^{3+}} : {}^4T_2$  和  $Cr^{3+}_{Yb^{3+}-Cr^{3+}-Yb^{3+}} : {}^2E$  能级辐射衰减寿命不同[如图 3 (a)],从而致使通过能量传递过程布居  $Yb^{3+}$  的  ${}^2F_{5/2}$  能级展示出双指数时间成分。另外, $Yb^{3+}$  的  ${}^2F_{5/2}$  能级辐射跃迁衰减曲线也展示出 0.28 和 1.29 ms 的双指数衰减时间成分。

## 4 结 论

本文在  $YAG:0.02Cr^{3+}, Yb^{3+}$  样品材料中借助于  $Cr^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  之间的能量传递过程,在可见光激发下分析了  $Yb^{3+}$  的掺杂量对其 NIR 发光性质的影响。给出了  $Yb^{3+}$  在 NIR 发光最强的掺杂量为 10%。实验表明:通过过渡金属敏化的  $Re^{3+}$  能够更有效地把可见光转换成 NIR 光。在  $YAG:0.02Cr^{3+}, 0.10Yb^{3+}$  样品材料中,借助于  $Cr^{3+}-Yb^{3+}$  之间复杂的能量传递过程,能够把 590 nm 光有效地转换成波长在 1 000 nm 附近的 NIR 光。因此,该类材料将能够作为高效太阳光谱转换材料,在低阈值 NIR 激光器,商品防伪以及提高 c-Si 太阳能电池转换等方面具有较大的应用潜力。

## 参考文献:

- [1] ZHANG Q Y, HUANG X Y. Recent progress in quantum cutting phosphors[J]. *Prog Mater Sci*, 2010, 55: 353-427.
- [2] VAN DER ENDE B M, AARTS L, MEIJERINK A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11: 11081-11095.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 张继森, 张立国, 任建岳, 等.  $Ce^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  共掺杂的  $Y_3Al_5O_{12}$  可见及量子剪裁近红外发光性质[J]. *发光学报*, 2014, 35(8): 891-896.
- ZHANG J S, ZHANG L G, REN J Y, et al.. Properties of visible and NIR emissions with quantum cutting in  $Ce^{3+}-Yb^{3+}$

- codoped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> powder materials[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(8):891-896. (in Chinese)
- [6] ABDUKAYUM A, CHEN J T, ZHAO Q, *et al.*. Functional near infrared-emitting Cr<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> 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.
- [7] PAN ZH W, LU Y Y, LIU F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr<sup>3+</sup>-doped zinc gallogermanates[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1):58-63.
- [8] LIU F, LIANG Y J, PAN ZH W. Detection of up-converted persistent luminescence in the near infrared emitted by the Zn<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>GeO<sub>8</sub>:Cr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> phosphor[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 113(17):177401(1-5).
- [9] FORSTER L S. excited state relaxation of Cr(III) in oxygen environments[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248(3):261-272.
- [10] HEHIR J P, HENRY M O, LARKIN J P, *et al.*. Nature of the luminescence from YAG:Cr<sup>3+</sup>[J]. *J. Phys. C:Solid State Phys.*, 1974, 7(12):2241-2248.
- [11] YE S, ZHOU J J, WANG SH T, *et al.*. Broadband downshifting luminescence in Cr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped garnet for efficient photovoltaic generation[J]. *Optics Express*, 2013, 21(4):4167-4173.
- [12] 张继森, 张立国, 任建岳, 等. YAG中Cr<sup>3+</sup>和Yb<sup>3+</sup>的红外发光特征以及Cr<sup>3+</sup>和Yb<sup>3+</sup>之间的能量传递过程[J]. *发光学报*, 2015, 36(3):262-266.
- ZHANG J S, ZHANG L G, REN J Y, *et al.* Properties of NIR emissions with energy-transfer processes in Cr<sup>3+</sup>- and Yb<sup>3+</sup>-codoped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> powder materials[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(3):262-266. (in Chinese)

## 作者简介:



段佩华(1963—),女,吉林长春人,助理研究员,主要从事光学材料及器件制备方面的研究。E-mail: phduan@ciomp.ac.cn.



骆永石(1975—),男,吉林长春人,博士,副研究员,主要从事稀土发光材料的发光特性与物理过程方面的研究。E-mail: ysluo@ciomp.ac.cn



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@aliyun.com



任建岳(1952—),男,吉林长春人,研究员,主要从事光学材料及器件方面的研究。E-mail: renjianyue@ciomp.ac.cn



张立国(1961—),男,吉林长春人,研究员,主要从事光学材料及器件方面的研究。E-mail: zhangliguo@ciomp.ac.cn



吕少哲(1953—),女,河北深县人,研究员,主要从事发光材料方面的研究。E-mail: luszfyq@aliyun.com