

掺铒的纳米相氟氧化物玻璃陶瓷的 多光子红外量子剪裁*

陈晓波^{1)†} 廖红波¹⁾ 张春林²⁾ 于春雷³⁾⁴⁾ 潘伟⁵⁾ 胡丽丽³⁾ 吴正龙¹⁾

1) (北京师范大学应用光学北京市重点实验室, 北京 100875)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

3) (中国科学院上海高功率激光玻璃研究中心, 上海 201800)

4) (中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

5) (北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

(2009 年 10 月 12 日收到; 2009 年 10 月 30 日收到修改稿)

研究了掺铒的纳米相氟氧化物玻璃陶瓷 (Er(3):FOV) 的红外量子剪裁现象, 测量了红外和可见的 Er(3):FOV 的荧光光谱. 结果发现光激发 $^2H_{11/2}$ 能级的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光跃迁的近似量子剪裁效率已达约 186.28%. 计算了有关的无辐射弛豫速率、自发辐射速率和能量传递速率, 分析了有关的能量传递动力学过程, 发现速率为 371000 s^{-1} 的 $\{^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$ 交叉能量传递是导致光激发 $^2H_{11/2}$ 能级有量子剪裁效率的主要原因. 首次报道了 Er(3):FOV 的可见激发的三光子和浅紫外激发的四光子红外量子剪裁现象.

关键词: 红外量子剪裁现象, 太阳能电池, 掺铒的纳米相氟氧化物玻璃陶瓷

PACC: 7830G, 7820, 7855

1. 引 言

能源问题已成为目前人类普遍关注的问题之一. 太阳能作为一种新型的绿色能源, 是一种国家亟需的、高效、有用、无污染、廉价、健康、取之不尽用之不竭的新能源^[1-8]. 太阳能的有效利用主要是太阳能的光电利用. 太阳能电池就是一种实现光电转换的器件, 它利用光电效应把太阳的光能转化为电能^[7-16]. 近年来全球能源面临矿物燃料资源减少和环境污染问题, 因此能够帮助人类解决能源供应的太阳能电池的应用得到了各国政府和学术产业界的充分关注.

到目前为止, 相对发展最完善的为硅太阳能电池, 其已经在很多国家投入应用. 有关太阳能电池的新理论、新材料、新工艺、新设计和新产品都在不断发展之中. 锗太阳能电池就是发展较快的一种新太阳能电池^[1-5], 已被用于锗、硅锗和叠层太阳能电池, 例如 GaInP₂/GaAs/Ge 的三结级连电池上, 由

于锗的带隙宽度比较小, 为 0.67 eV, 用于太阳能电池有其特有的优点^[1-5]. 总之, 现在限制太阳能作为普通电源使用的主要障碍仍然是成本高和效率低, 它是研究者继续努力解决的主要方向. 近来发现的量子剪裁对于寻找更好能量效率的发光材料是一个激动人心的发展^[1,6-12]. 自从《科学》杂志在 1999 年报道了 Wegh 等^[2]对 Eu^{3+} - Gd^{3+} 系统的可见量子剪裁的工作以来, 量子剪裁现象的重要性及其应用意义得到了广泛的认可. 用于发展惰性气体放电管的真空紫外到可见的可见量子剪裁^[2,6,11,12] 和用于发展太阳能电池的可见到红外的红外量子剪裁都有了相关报道^[7-10,14], 其中很多研究都与上转换研究密切相关^[17-25], 它们都是双光子量子剪裁. 如果一个紫外—可见光子转换成两个红外光子得以实现, 在荧光量子效率大大提高的同时热损耗就可以减至最小, 上述工作更加证实了量子剪裁太阳能电池应用的可行性^[9,16], 对于充分利用太阳能光谱中的高能量部分, 有效实现高效的太阳能电池有极大意义^[7-9].

* 国家自然科学基金 (批准号: 10674019) 资助的课题.

† E-mail: chen78xb@sina.com

理论上,两个光子的发射过程是可能的.但对于已知的镧系稀土离子能级系统,到目前为止,还未看到单个稀土离子通过步进的发射能实现两个光子的有效可见量子剪裁效应^[1,2,6].然而用第二个稀土离子,部分能量可以传递给它且随后发射出光子,这样就可以阻止能量损失.有三种通过能量传递的可能量子剪裁,其理论量子剪裁效率都可达到200%.

利用量子剪裁效应把太阳能电池的效率极大地提高具有极大的经济效益.量子剪裁器件的成本只占整个太阳能电池成本的很小一部分,对于整个太阳能电池造价的增加只有很小的比例,因此量子剪裁太阳能电池在经济上更具有竞争力和可行性^[1-5].

本文报道了掺铒的纳米相氟氧化物玻璃陶瓷(Er(3):FOV)的多光子红外量子剪裁,对红外量子剪裁的多光子过程和效率都进行了分析和计算.

2. 实验方法及实验测量结果

2.1. 样品及实验装置

实验所用的样品是 Er(3):FOV^[18,20]. Er(3):FOV 由氧化硅(SiO₂)、氟化锌(ZnF₂)、氟化铅(PbF₂)、氟化镧(LuF₃)和氟化铒(ErF₃)制成. Er(3):FOV 样品的组分是 SiO₂(45%), PbF₂(30%), ZnF₂(17.1%), LuF₃(4.9%)和 ErF₃(3%).

红外荧光的实验测量仪器设备为 Edinburgh 公司的 F900 型荧光光谱仪,可见荧光的实验测量仪器设备为 JY-ISA 公司的 Fluorolog-Tau-3 型荧光光谱仪,仪器自备的 Xe 灯作为抽运光源.实验所用单色仪为高精度单色仪,分辨率可达 0.05 nm,探测器为 Ge 光电管,在 800—1700 nm 范围内有很好的灵敏度.激发光的方向与接收荧光的方向垂直,实验的所有实验信号曲线为校准后的实验信号曲线,该实验的信号有很好的信噪比.

2.2. 吸收谱的测量结果

首先,我们准确测量了 Er(3):FOV 的吸收光谱,准确测量了 30000 波数之内所有吸收能级和精细结构和能级重心,测量结果发现⁴I_{13/2},⁴I_{11/2},⁴I_{9/2},⁴F_{9/2},⁴S_{3/2},²H_{11/2},⁴F_{7/2},⁴F_{5/2},⁴F_{3/2},(²G⁴F²H)_{9/2},⁴G_{11/2},⁴G_{9/2}和²K_{15/2},²G_{7/2}能级重心分别位于 1519.8, 976.7,

801.2, 653.6, 544.9, 521.0, 487.0, 449.9, 441.5, 405.5, 377.2, 363.5 和 355.1 nm,我们还拟合得到了它的三参量强度参量为 $\Omega_2 = 2.1527 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.0978 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 1.733 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$,准确的吸收测量为量子剪裁研究奠定了基础.

2.3. 激发谱的测量结果

我们测量了 Er(3):FOV 的激发谱,结果如图 1 所示.图 1 中的谱线 a 给出了抽运光波长为 1543.0 nm 时⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}荧光跃迁在 230—870 nm 波长范围内的激发谱,图 1 中的谱线 b 给出了抽运光波长为 978.0 nm 时⁴I_{11/2}→⁴I_{15/2}荧光跃迁在 230—870 nm 波长范围内的激发谱.从⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}荧光跃迁的激发谱有 364.5, 378.5, 406.5, 450.0, 486.5, 521.5, 541.0, 652.5, (801.0 和 802.5) nm 的几个激发谱峰,依次对应着⁴G_{9/2},⁴G_{11/2},(²G⁴F²H)_{9/2},⁴F_{5/2},⁴F_{7/2},²H_{11/2},⁴S_{3/2},⁴F_{9/2}和⁴I_{9/2}能级的吸收.

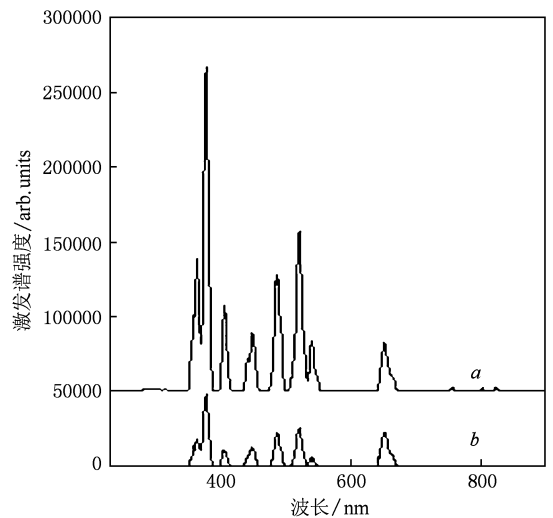


图 1 Er(3):FOV 的荧光激发谱 谱线 a 对应抽运光波长为 1543.0 nm,⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2};谱线 b 对应抽运光波长为 978.0 nm,⁴I_{11/2}→⁴I_{15/2}

2.4. 量子剪裁发光谱的测量结果

我们测量了 Er(3):FOV 可见区的荧光发射光谱.选取 Er(3):FOV 的激发谱峰位 521.5, 378.5, 802.5, 406.5, 541.0, 450.0, 365.0, 486.5 和 652.5 nm 作为激发波长,测量发现了 Er(3):FOV 在可见区有 (521.8 和 528.2 nm), (543.2 和 550.0 nm), (652.5 和 666.3 nm), 802.5 和 850.0 nm 数个可见荧光峰,容易看出上述荧光为⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2},²H_{11/2}→

$^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 的荧光跃迁. 通过测量得到的可见荧光光谱计算得到了上

述荧光的积分强度, 所有测量得到的可见荧光跃迁及其荧光积分强度都列于表 1.

表 1 荧光线的校准的积分强度和近似量子剪裁效率 η'

激发波长/ nm	可见区荧光波长/nm				红外区荧光波长/nm			余和值	比值	$\eta'/\%$
	521.8	555.0	652.5	802.0	850.0	978.0	1543.0			
521.5		567.2	22.8	33.1	105.3	3300	2383958	4028	591.8	186.28
378.5	387.1	2045.6	370.6		1436	47767	6721838	52006	129.2	137.56
802.5						265	21252	265	80.2	
406.5	56.1	538.9	184.7			3267	1554203	4046	384.1	178.88
541.0				8.98		1853	700219	1862	376.2	178.45
450.0	9.7	94.3	410.0			2809	992755	3323	298.7	172.87
365.0	102.8	722.3	179.7			5458	2735805	6462	423.3	180.82
486.5	40.3	427.5	32.8			5492	2445638	5992	408.2	180.12
652.5						3612	394450	3612	109.2	126.22

注: 荧光积分强度的单位为 arb. units

我们测量了 Er(3):FOV 红外区的荧光光谱. 同样选取 Er(3):FOV 的激发谱峰位 521.5, 378.5, 802.5, 406.5, 541.0, 450.0, 365.0, 486.5 和 652.5 nm 作为激发波长, 测量发现 Er(3):FOV 在红外区有 978.0 和 1543.0 nm 的红外荧光峰, 容易指认出上述荧光为 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光跃迁. 通过测量得到的红外荧光光谱我们也计算得到了上述荧光的积分强度, 所有测量得到的红外荧光跃迁及其积分强度也都列于表 1 中. 图 2 给出了测量

得到的红外荧光光谱. 图 2 中谱线 a—h 分别给出了 521.5 nm 激发光激发 $^2H_{11/2}$ 能级、378.5 nm 激发光激发 $^4G_{11/2}$ 能级、802.5 nm 激发光激发 $^4I_{9/2}$ 能级时放大 50 倍、406.5 nm 激发光激发 $(^2G^4F^2H)_{9/2}$ 能级、541.0 nm 激发光激发 $^4S_{3/2}$ 能级、450.0 nm 激发光激发 $^4F_{5/2}$ 能级、365.0 nm 激发光激发 $^4G_{9/2}$ 能级和 486.5 nm 激发光激发 $^4F_{7/2}$ 能级时 800—1700 nm 波长范围的红外荧光光谱, 其中所有测量条件都已归一化. 且图 2 和表 1 所给的所有测量曲线或数据都为校准之后的实验曲线或数据, 它们之间的相对强度直接可以比较.

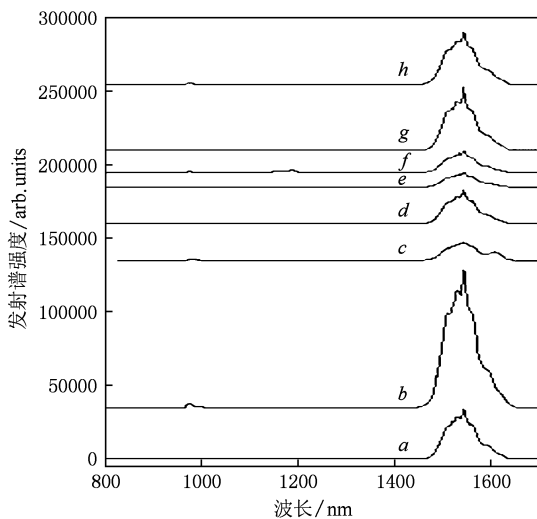


图 2 Er(3):FOV 的 800—1700 nm 的红外荧光光谱 其中 802.5 nm 的曲线信号已放大 50 倍; 谱线 a—h 分别对应 $^2H_{11/2}$, $^4G_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $(^2G^4F^2H)_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4G_{9/2}$ 和 $^4F_{7/2}$ 能级被 521.5, 378.5, 802.5, 406.5, 541.0, 450.0, 365.0 和 486.5 nm 光激发时的红外荧光光谱

3. 量子剪裁的计算和分析

3.1. 计算

根据《科学》杂志在 1999 年报道的 Wegh 和 Meijerink 等^[2]对 Eu^{3+} - Gd^{3+} 系统的可见量子剪裁的工作, 我们可以计算得到量子剪裁的效率.

根据上述有关荧光强度的比值, 交叉弛豫能量传递所导致的 Eu^{3+} 的 5D_0 能级的发光效率可由下式决定^[2,6]:

$$\frac{P_{\text{CR}}}{P_{\text{CR}} + P_{\text{DT}}} = \frac{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6G_J} - R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6I_J}}{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6I_J} + 1}, \quad (1)$$

其中 P_{CR} 是交叉弛豫能量传递的概率, P_{DT} 是从 Gd^{3+} 到 Eu^{3+} 的直接能量传递的概率, $R(^5D_0/^5D_{1,2,3})$ 是

5D_0 和 ${}^5D_{1,2,3}$ 的积分发射强度比. 角标 6G_J 和 6I_J 代表获得此强度比的激发能级. 文献[2,6]的实验测量得到 $R({}^5D_0/{}^5D_{1,2,3})_{6I_J} = 3.4$, $R({}^5D_0/{}^5D_{1,2,3})_{6G_J} = 7.4$, 可以推算出比例 $\frac{P_{CR}}{P_{CR} + P_{DT}} = 0.9$, 这就证实了 6G_J 激发态上 90% 的 Gd^{3+} 是通过两步能量传递把能量传给 Eu^{3+} 的, 即它的量子剪裁效率等于 190%, 它表示吸收一个真空紫外光子可发射两个可见光子.

Lee 等^[11] 和 Tzeng 等^[12] 利用 Tb^{3+} - Gd^{3+} 系统的 $4f^n-5d^1$ 高激发组态的激发把可见量子剪裁荧光的强度提高到常规激发的约 6 倍和 30 倍, 把可见量子剪裁的研究又向前推进了一步. 用来计算量子剪裁效率的公式由交叉弛豫能量传递所导致的 Tb^{3+}

$$\eta({}^2H_{11/2}) = 1 + \frac{P_{CR}}{P_{CR} + P_{DT}} = 1 + \frac{R[({}^4I_{13/2}) / \sum ({}^4I_{11/2} + {}^4I_{9/2} + {}^4F_{9/2} + {}^4S_{3/2} + {}^2H_{11/2})]_{2H_{11/2}} - R[({}^4I_{13/2}) / \sum ({}^4I_{11/2})]_{4I_{11/2}}}{R[({}^4I_{13/2}) / \sum ({}^4I_{11/2} + {}^4I_{9/2} + {}^4F_{9/2} + {}^4S_{3/2} + {}^2H_{11/2})]_{2H_{11/2}} + 1}, \quad (3)$$

式中, P_{CR} 也是交叉弛豫能量传递的概率, P_{DT} 是从 Er^{3+} 通过自发辐射或无辐射多声子弛豫逐级往低能级直接能量传递的概率, $R[({}^4I_{13/2}) / \sum ({}^4I_{11/2} + {}^4I_{9/2} + {}^4F_{9/2} + {}^4S_{3/2} + {}^2H_{11/2})]_{2H_{11/2}}$ 为 ${}^2H_{11/2}$ 能级受激时 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光积分发射强度与

的 5D_4 能级的发光效率公式进一步改进为

$$\frac{P_{CR}}{P_{CR} + P_{DT}} = \frac{R({}^5D_4/\text{rest})_{Tb^{3+}} - R({}^5D_4/\text{rest})_{Gd^{3+}}}{R({}^5D_4/\text{rest})_{Tb^{3+}} + 1}, \quad (2)$$

其中 $R({}^5D_4/\text{rest})$ 代表 Tb^{3+} 的 5D_4 能级的荧光积分强度与包括了 Tb^{3+} 的 5D_3 能级和 Gd^{3+} 的 ${}^6P_{7/2}$ 能级的其他所有荧光的积分强度之比. 角标代表受激能级或离子. 由荧光积分强度比值决定的计算量子剪裁效率的公式是最直观的, 因此它是一种很好的计算量子剪裁效率的方法.

我们可以根据(1)和(2)式得到新颖的单离子 $Er^{3+}:\text{GdVO}_4$ 系统量子剪裁效率计算公式. ${}^2H_{11/2}$ 能级受激时的量子剪裁效率为

其他所有能级的所有荧光跃迁积分发射强度和的比值. $R[({}^4I_{13/2}) / \sum ({}^4I_{11/2})]_{4I_{11/2}}$ 为 ${}^4I_{11/2}$ 能级受激时 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁荧光积分发射强度与其他所有(仅有 ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) 荧光跃迁的积分发射强度之比.

同样, 对于 ${}^4I_{9/2}$ 能级受激时的量子剪裁效率为

$$\eta({}^4I_{9/2}) = 1 + \frac{P_{CR}}{P_{CR} + P_{DT}} = 1 + \frac{R[({}^4I_{13/2}) / \sum ({}^4I_{11/2} + {}^4I_{9/2})]_{4I_{9/2}} - R[({}^4I_{13/2}) / \sum ({}^4I_{11/2})]_{4I_{11/2}}}{R[({}^4I_{13/2}) / \sum ({}^4I_{11/2} + {}^4I_{9/2})]_{4I_{9/2}} + 1}. \quad (4)$$

(1)–(4)式是严格成立的. 但是因为我们的实验设备光激发的波长范围仅有 200–900 nm, 测量不到 978 nm ${}^4I_{11/2}$ 能级受激的发射谱, 所以严格的量子剪裁效率 η 根据现在的工作还得不到. 但是考虑到 $\{{}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$ 是 Anti-Stokes 能量传递过程, 我们计算得到它的能量传递速率是比较小的, 即 $\{{}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$ 交叉能量传递通道引起

的量子剪裁比较小. 所以可以近似认为 $\{{}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$ 交叉能量传递通道引起的量子剪裁等于零, 即认为所有 ${}^4I_{9/2}$ 能级受激产生的粒子数都为通过无辐射多声子弛豫逐级传给 ${}^4I_{15/2}$ 能级或自发辐射了. 因此, 我们可以得到近似的量子剪裁效率 η' .

${}^2H_{11/2}$ 能级受激时近似的量子剪裁效率为

$$\eta'({}^2H_{11/2}) = 1 + \frac{P_{CR}}{P_{CR} + P_{DT}}$$

$$= 1 + \frac{R[(^4I_{13/2}) / \sum (^4I_{11/2} + ^4I_{9/2} + ^4F_{9/2} + ^4S_{3/2} + ^2H_{11/2})]_{2H_{11/2}} - R[(^4I_{13/2}) / \sum (^4I_{11/2} + ^4I_{9/2})]_{4I_{9/2}}}{R[(^4I_{13/2}) / \sum (^4I_{11/2} + ^4I_{9/2} + ^4F_{9/2} + ^4S_{3/2} + ^2H_{11/2})]_{2H_{11/2}} + 1} \quad (5)$$

因此,根据现在的工作我们可以测量和计算得到近似的量子剪裁效率 η' , 因为真实的量子剪裁效率 η 肯定要比近似量子剪裁效率 η' 稍微大一点, 所以我们也得到了真实量子剪裁效率 η 的底线.

参考 $^2H_{11/2}$ 能级受激时近似的量子剪裁效率公式(5), 容易得到类似的 $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$, $(^2G, ^4F, ^2H)_{9/2}$, $^4G_{11/2}$ 和 $^4G_{9/2}$ 等受激能级近似量子剪裁效率的计算方法和计算值.

我们已从实验上测量了光激发 $^2H_{11/2}$, $^4G_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $(^2G, ^4F, ^2H)_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4G_{9/2}$, $^4F_{7/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 等能级从可见到近红外的荧光光谱, 各条谱线的荧光积分强度值列于表 1, 表 1 中的余和值为除了 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光以外的所有荧光强度之和, 比值为 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光强度与其他所有荧光强度和之比. 从前述公式计算得到的近似的量子剪裁效率 η' 也列于表 1. 从表 1 可以看出, 光激发 $^2H_{11/2}$ 能级的第一激发态 $^4I_{13/2}$ 发光的近似量子剪裁效率 η' 已达约 186.28%. 同时也可以看出光激发 $^4G_{11/2}$, $(^2G, ^4F, ^2H)_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4G_{9/2}$, $^4F_{7/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 等能级 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光近似量子剪裁效率 η' 依次为 137.56%, 178.88%, 178.45%, 172.87%, 180.82%, 180.12% 和 126.22%. 据我们所知, 我们首次报道了 Er(3):FOV 的单种稀土离子 Er 离子可见激发有效红外量子剪裁效应.

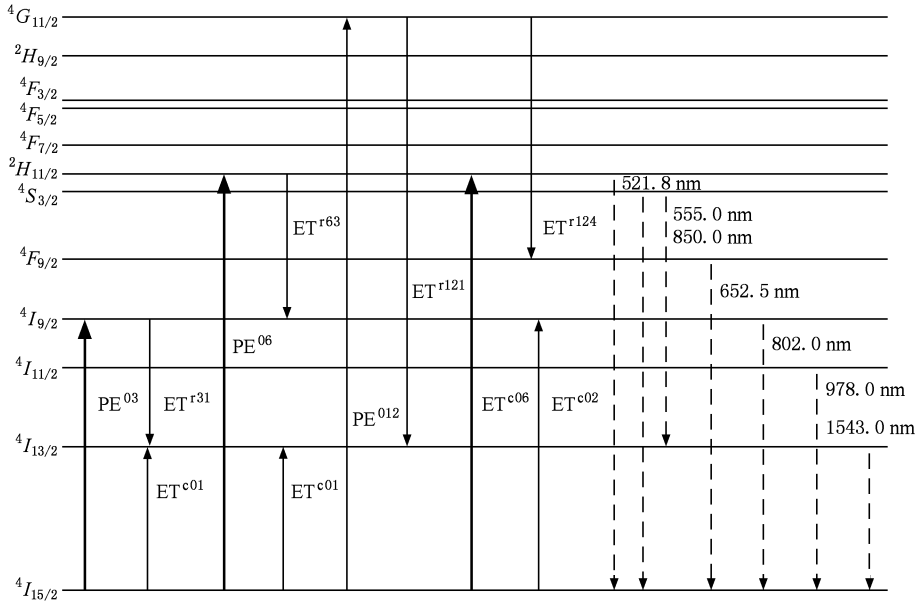
3.2. 分 析

首先, 我们分析 $^2H_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级受激发时的红外量子剪裁现象. 从图 1 和表 1 可以看出, 实验观察到 Er(3):FOV 在 521.5 nm 激发光激发 $^2H_{11/2}$ 能级时出现了相对强度为 5.672×10^2 的 $555.0 \text{ nm } ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, 2.28×10^1 的 $652.5 \text{ nm } ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, 3.31×10^1 的 $802.5 \text{ nm } ^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, 1.053×10^2 的 $850.0 \text{ nm } ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, 3.30×10^3 的 $978.0 \text{ nm } ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 2.38×10^6 的 $1543 \text{ nm } ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的数条荧光. 显然, 99.83% 荧光的能量已都集中在 $1543 \text{ nm } ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的红外荧光上. 即 $1543 \text{ nm } \text{Er}^{3+}$ 的第一激发态到基态荧光很强, 而其他的荧光都急剧减小. 容易观察到 Er(3):FOV 在 802.5 nm 激发光激发 $^4I_{9/2}$ 能级时 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的

数条荧光线的相对强度为 2.65×10^2 和 2.1252×10^4 . 显然 521.5 nm 和 802.5 nm 激发的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光积分强度与其他所有 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光积分强度之比分别为 591.8 和 80.2. 显然 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光与其他所有荧光相对强度比有很大改变. 而且 521.5 nm 激发光激发 $^2H_{11/2}$ 能级导致的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光积分强度 2.38×10^6 比 802.5 nm 激发光激发 $^4I_{9/2}$ 能级导致的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光积分强度 2.1252×10^4 大了 112 倍. 同时, 521.5 nm 激发光激发 $^2H_{11/2}$ 能级导致的 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光积分强度 3.30×10^3 比 802.5 nm 激发光激发 $^4I_{9/2}$ 能级导致的 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光积分强度 2.65×10^2 仅仅大了 12.5 倍, 即 $^2H_{11/2}$ 能级受激有极显著的红外量子剪裁现象.

同时也能观察到 Er(3):FOV 在 541.0 nm 激发光激发 $^4S_{3/2}$ 能级时 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的数条荧光线的相对强度为 8.98×10^0 , 1.853×10^3 和 7.002×10^5 . $^4S_{3/2}$ 能级受激时 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的积分荧光强度 7.002×10^5 和 1.853×10^3 分别是 $^4I_{9/2}$ 能级受激时的 32.88 和 7.00 倍. 显然, 541.0 nm 激发光激发 $^4S_{3/2}$ 能级也有显著的红外量子剪裁现象, 但比 521.5 nm 激发光激发 $^2H_{11/2}$ 能级的红外量子剪裁要小. Er(3):FOV 在 652.5 nm 激发光激发 $^4F_{9/2}$ 能级时 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的数条荧光线的相对强度为 3.612×10^3 和 3.945×10^5 . $^4F_{9/2}$ 能级受激时 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的积分荧光强度 3.945×10^5 和 3.612×10^3 , 分别为 $^4I_{9/2}$ 能级受激时的 18.52 和 13.63 倍. 显然, $^4F_{9/2}$ 能级受激时的红外量子剪裁要小得多.

我们从图 3 中 Er^{3+} 的能级结构图可以分析出它的动力学过程^[16], 对于 802.5 nm 光激发 $^4I_{9/2}$ 能级时 (PE^{03}), $^4I_{9/2}$ 能级的粒子数可以通过自发辐射、无辐射多声子弛豫和 $\{^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$ 的 ET^{31} - ET^{01} 交叉能量传递通道把粒子数传递到第一激发态 $^4I_{13/2}$ 能级. 对于 Er(3):FOV 我们详细地计算各种过程的速率, 根据计算结果知道 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 的无辐射多声子弛豫速率为 25783 s^{-1} , $^4I_{9/2}$ 的总自发辐

图3 Er^{3+} 的能级结构和量子剪裁能量传递过程示意图

射速率为 165 s^{-1} . $\{4I_{9/2} \rightarrow 4I_{13/2}, 4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}\}$ 的 $\text{ET}^{\text{r31}}-\text{ET}^{\text{c01}}$ 交叉能量传递通道因为是 Anti-stokes 能量传递过程, 跃迁失配量达到 -995 cm^{-1} , 根据能量传递理论计算得到 $\{4I_{9/2} \rightarrow 4I_{13/2}, 4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}\}$ 的 $\text{ET}^{\text{r31}}-\text{ET}^{\text{c01}}$ 交叉能量传递速率为 14 s^{-1} . 显然 $4I_{9/2}$ 能级的粒子数主要通过 $4I_{9/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ 的无辐射多声子弛豫通道弛豫. 从此也验证了上述的 $\{4I_{9/2} \rightarrow 4I_{13/2}, 4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}\}$ 交叉能量传递通道引起的量子剪裁是比较小的结论, 所以可以近似认为 $\{4I_{9/2} \rightarrow 4I_{13/2}, 4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}\}$ 交叉能量传递通道引起的量子剪裁等于零.

从图3还可以看出, 521.5 nm 光激发 $2H_{11/2}$ 能级时 (PE⁰⁶), 受激发的 $2H_{11/2}$ 能级的粒子数也可以通过自发辐射、无辐射多声子弛豫和 $\{2H_{11/2} \rightarrow 4I_{9/2}, 4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}\}$ 的 $\text{ET}^{\text{r63}}-\text{ET}^{\text{c01}}$ 交叉能量传递通道把粒子数传递到第一激发态 $4I_{13/2}$ 能级 (从我们的计算分析知道, 起始于 $2H_{11/2}$ 能级的其他能量传递通道比 $\text{ET}^{\text{r63}}-\text{ET}^{\text{c01}}$ 要小得多). 因为 $\{2H_{11/2} \rightarrow 4I_{9/2}, 4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}\}$ 的 $\text{ET}^{\text{r63}}-\text{ET}^{\text{c01}}$ 交叉能量传递通道为近共振能量传递过程, 跃迁失配量仅仅为 -135.6 cm^{-1} , 约化矩阵元 (0.1953, 0.0648, 0.2837) 和 (0.0195, 0.1172, 1.4325) 又很大^[12], 因此 $\{2H_{11/2} \rightarrow 4I_{9/2}, 4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}\}$ 的 $\text{ET}^{\text{r63}}-\text{ET}^{\text{c01}}$ 交叉能量传递速率会很大. 对于 $\text{Er}(3):\text{FOV}$, 根据计算结果知道 $2H_{11/2} \rightarrow 4S_{3/2}$ 和 $4S_{3/2} \rightarrow 4F_{9/2}$ 的无辐射多声子弛豫速率分别为 987000 和 1951 s^{-1} , $2H_{11/2}$ 和 $4S_{3/2}$ 总的自发辐射速率为 5110 和

2528 s^{-1} . 根据能量传递理论^[26,27] 计算得到 $\{2H_{11/2} \rightarrow 4I_{9/2}, 4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}\}$ 的 $\text{ET}^{\text{r63}}-\text{ET}^{\text{c01}}$ 交叉能量传递速率为 371000 s^{-1} . 因为 $4S_{3/2}$ 能级的无辐射多声子弛豫速率比较小, 所以 $2H_{11/2}$ 能级的粒子数主要通过 $\{2H_{11/2} \rightarrow 4I_{9/2}, 4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}\}$ 的 $\text{ET}^{\text{r63}}-\text{ET}^{\text{c01}}$ 交叉能量传递通道传递到第一激发态. 显然这是纳米相氟氧化物玻璃陶瓷 $\text{Er}(3):\text{FOV}$ 中 Er^{3+} 之间的相互作用较强所导致的.

从图1和表1的实验结果可以看出, 对于 802.5 nm 光激发 $4I_{9/2}$ 能级时, $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ 荧光和其他所有荧光之间的荧光相对强度比为 80.2. 在 521.5 nm 光激发 $2H_{11/2}$ 能级时, $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ 荧光和其他所有荧光之间的荧光相对强度比为 591.8, 荧光积分强度之比相对来说已大大增强. 我们的实验证实了 521.5 nm 光激发 $2H_{11/2}$ 能级时, $2H_{11/2}$ 能级的粒子数主要通过 $\{2H_{11/2} \rightarrow 4I_{9/2}, 4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}\}$ 的 $\text{ET}^{\text{r63}}-\text{ET}^{\text{c01}}$ 交叉能量传递通道传递到第一激发态, 因而它可以有很高的量子剪裁效率.

更可喜的是从理论上讲光激发 $2H_{11/2}$ 能级第一激发态发光的量子剪裁过程为三光子量子剪裁过程. 通过 $\{2H_{11/2} \rightarrow 4I_{9/2}, 4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}\}$ 的 $\text{ET}^{\text{r63}}-\text{ET}^{\text{c01}}$ 交叉能量传递通道传递到 $4I_{9/2}$ 能级的部分粒子数还可以通过 $\{4I_{9/2} \rightarrow 4I_{13/2}, 4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}\}$ 的 $\text{ET}^{\text{r31}}-\text{ET}^{\text{c01}}$ 交叉能量传递通道继续传递给第一激发态, 即激发 $2H_{11/2}$ 能级所产生的一个绿光光子的吸收可以导致三个

红外光子的发射. 我们的实验已经发现 $\{^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$ 近似的量子剪裁效率 η' 已达约 186.28%. 如果能够进一步提高 $\{^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$ 的 $ET^{r31}-ET^{c01}$ 交叉能量传递速率, 显然从理论上 $^2H_{11/2}$ 能级受激的量子剪裁效率有可能超过 200%. 据我们所知, 本稿件为首次报道 Er(3):FOV 可见激发的三光子的有效红外量子剪裁效应.

从图 1 和表 1 的实验结果还可以看出, 652.5 nm 光激发 $^4F_{9/2}$ 能级时的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光的近似量子剪裁效率 η' 为 126.22%. 该实验结果阐述了光激发到 $^4F_{9/2}$ 能级的粒子数通过交叉能量传递通道和无辐射多声子弛豫通道传递到第一激发态的概率是基本相当的. 事实也是如此, 从图 2 可以看出, 起源于 $^4F_{9/2}$ 能级的最强交叉能量传递通道 $\{^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$ 虽然是 Stokes 能量传递通道, 但是因为它的跃迁失配量很大, 其能量传递速率为 203.39 s^{-1} , 比 $\{^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$ 的 $ET^{r63}-ET^{c01}$ 交叉能量传递通道要小得多, 因此它的量子剪裁效率比光激发 $^2H_{11/2}$ 能级小得多.

随后, 我们分析 $^4G_{11/2}, ^4F_{7/2}, ^4F_{5/2}, (^2G, ^4F, ^2H)_{9/2}$ 和 $^4G_{9/2}$ 等能级受激发时的红外量子剪裁现象. 从图 1 和表 1 可以看出, 实验观察到 Er(3):FOV 在 378.5 nm 激发光激发 $^4G_{11/2}$ 能级时 (PE^{012}) 出现了相对强度为 3.87×10^2 的 521.8 nm $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, 2.045×10^3 的 555.0 nm $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, 3.706×10^2 的 652.5 nm $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, 1.436×10^3 的 850.0 nm $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, 4.777×10^4 的 978.0 nm $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 6.722×10^6 的 1543.0 nm $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的数条荧光. 显然, 荧光的能量也主要集中在 1543.0 nm $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的红外荧光上. $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光积分强度和其他所有荧光 ($^2G, ^4F, ^2H)_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}, ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}, ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 和 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光积分强度的相对强度比为 129.25. 378.5 nm 激发光激发 $^4G_{11/2}$ 能级导致的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光积分强度 6.722×10^6 比 802.5 nm 激发光激发 $^4I_{9/2}$ 能级时大了 315.65 倍, 同时, 378.5 nm 激发光激发 $^4G_{11/2}$ 能级导致的 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光积分强度 4.777×10^4 也比 802.5 nm 激发光激发 $^4I_{9/2}$ 能级时大了 180.25 倍. 因此可以看出, 378.5 nm 激发光激发 $^4G_{11/2}$ 能级在导致 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光大大增强的同时也大大增强了 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光.

从图 3 还可以看出, 378.5 nm 激发光激发 $^4G_{11/2}$

能级时, 受激发的 $^4G_{11/2}$ 能级的粒子数主要可以通过 $\{^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}\}$ 的 $ET^{r21}-ET^{c06}$ 交叉能量传递通道把粒子数传递到第一激发态 $^4I_{13/2}$ 能级. 因为 $\{^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}\}$ 的 $ET^{r21}-ET^{c06}$ 交叉能量传递通道为近共振能量传递过程, 跃迁失配量仅为 $+383.5 \text{ cm}^{-1}$, 约化矩阵元 (0.1005, 0.2648, 0.2570) 和 (0.7158, 0.4138, 0.0927) 又很大^[16], 根据能量传递理论计算得到 $\{^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}\}$ 的 $ET^{r21}-ET^{c06}$ 交叉能量传递速率为 $7.77 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, 确实很大. 可喜的是从理论上说光激发 $^4G_{11/2}$ 能级导致的第一激发态发光的量子剪裁过程为四光子量子剪裁过程, 通过 $\{^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}\}$ 的 $ET^{r21}-ET^{c06}$ 交叉能量传递通道传递到 $^2H_{11/2}$ 能级的部分粒子数还可以通过 $\{^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$ 的 $ET^{r63}-ET^{c06}$ 交叉能量传递通道继续传递给第一激发态, 即激发 $^4G_{11/2}$ 能级所产生的一个浅紫外光子的吸收可以导致四个红外光子的发射. 显然, 从理论上说 $^4G_{11/2}$ 能级受激的量子剪裁效率有可能远远超过 200%. 据我们所知, 本工作为首次报道纳米相氟氧化物玻璃陶瓷 Er(3):FOV 的浅紫外激发的四光子的有效红外量子剪裁效应.

从图 3 还可以看出, 378.5 nm 激发光激发 $^4G_{11/2}$ 能级时还存在一条较小的 $\{^4G_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}\}$ 的 $ET^{r24}-ET^{c02}$ 交叉能量传递通道 (从我们的计算分析知道, 起始于 $^4G_{11/2}$ 能级的其他能量传递通道比 $ET^{r21}-ET^{c06}$ 和 $ET^{r24}-ET^{c02}$ 小得多). 因为 $\{^4G_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}\}$ 的 $ET^{r24}-ET^{c02}$ 交叉能量传递通道的跃迁失配量为 620.0 cm^{-1} , 约化矩阵元 (0.4283, 0.0372, 0.0112) 和 (0.0276, 0.0002, 0.3942) 也比较大^[16], 根据能量传递理论^[26,27] 计算得到 $\{^4G_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}\}$ 的 $ET^{r24}-ET^{c02}$ 交叉能量传递速率为 $4.46 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. 因此, 虽然 $\{^4G_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}\}$ 的 $ET^{r24}-ET^{c02}$ 比 $\{^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}\}$ 的 $ET^{r21}-ET^{c06}$ 交叉能量传递通道要小, 其结果为 $^4G_{11/2}$ 能级受激所导致的粒子数主要通过 $\{^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}\}$ 的 $ET^{r21}-ET^{c06}$ 交叉能量传递通道把粒子数传递到第一激发态 $^4I_{13/2}$ 能级, 它导致了很强的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光跃迁和较有效的四光子红外量子剪裁效应. 同时, 因为 $\{^4G_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}\}$ 的 $ET^{r24}-ET^{c02}$ 交叉能量传递通道把一小部分粒子数传递到了 $^4I_{11/2}$ 能级, 它导致了 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光跃迁的红外量子剪裁效率的降低. 而且很

重要的是 PE⁰³ 和 PE⁰⁶ 通道导致的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 与 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光强度的比值都在 80 到 100 多倍, 但 PE⁰¹² 的 $\{^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}\}$ 与 $\{^4G_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}\}$ 交叉能量传递速率的比值才 17 倍, 因此 378.5 nm 激发光激发 $^4G_{11/2}$ 能级导致的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光跃迁虽然很强, 但相对来说 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光强度增加得更快, 即 (如表 1 所示) $^4G_{11/2}$ 能级受激的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光跃迁近似的红外量子剪裁效率 η' 仅仅约为 137.56%. 但实际上, $\{^4G_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}\}$ 的 ETⁿ²⁴-ET^{e02} 交叉能量传递通道为三光子能量传递通道, 虽然它把一小部分粒子数传给了 $^4I_{11/2}$ 能级, 但它对于太阳能电池来说也为有效的能量传递. 所以, $^4G_{11/2}$ 能级受激所导致的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光跃迁的四光子和三光子红外量子剪裁现象对于太阳能电池应用非常很用.

而且由于锆的带隙宽度为 0.67 eV, 用于太阳能电池有专有的优点. 锆的带隙宽度 (5405 cm^{-1}) 比 Er³⁺ 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光能量 6500 cm^{-1} 小一点,

即 Er³⁺ 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁到锆的能量传递是很有效的. 因此, 我们发现的 Er 离子多光子的有效红外量子剪裁效应对提高太阳能电池的效率很有意义.

4. 结 论

研究了 Er(3):FOV 的红外量子剪裁现象. 通过测量 Er(3):FOV 的可见和红外的荧光发射光谱和荧光积分强度, 计算了近似量子剪裁效率 η' . 计算结果发现, 光激发 $^2H_{11/2}$ 能级的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光跃迁的近似量子剪裁效率 η' 已达约 186.28%. 据我们所知, 这是首次报道 Er(3):FOV 的可见激发的三光子和浅紫外激发的四光子的有效红外量子剪裁现象. 该研究对提高太阳能电池的效率很有意义.

在此感谢北京大学周雅琴教授、吴瑛楠教授、孙玲老师、丁卉芬老师、章斐老师和于飞老师, 北京师范大学胡锦涛教授和何琛娟老师提供的帮助.

- [1] Yang G Z et al 1995 *Optical Physics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [杨国桢等 1995 光物理科学 (北京: 科学出版社)]
- [2] Wegh R T, Donker H, Oskam K D, Meijerink A 1999 *Science* **283** 663
- [3] Yang M D, Liu Y K, Wu C H, Shen J L, Lin C A, Chang W H, Wang H H, Yeh H I, Chan W H, Parak W J 2008 *Opt. Express* **16** 15754
- [4] Presting H, Konle J, Kibbel H, Thonke K, Sauer R 2001 *Proc. SPIE* **4293** 63
- [5] Bitnar B 2003 *Semicond. Sci. Technol.* **18** S221
- [6] Wegh R T, Donker H, Oskam K D, Meijerink A 1999 *J. Lumin.* **82** 93
- [7] Chen D Q, Wang Y S, Yu Y L, Huang P, Weng F Y 2008 *Opt. Lett.* **33** 1884
- [8] Ye S, Luo J, Chen J X, Zhu B, Lakshminarayana G, Qiu J R 2008 *Opt. Express* **16** 8989
- [9] Richards B S 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 1189
- [10] Vergeer P, Vlucht T J H, Kox M H F, den Hertog M I, van der Eerden J P J M, Meijerink A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014119
- [11] Lee T J, Luo L Y, Diau E W G, Chen T M, Cheng B M, Tung C Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 131121
- [12] Tzeng H Y, Cheng B M, Chen T M 2007 *J. Lumin.* **122-123** 917
- [13] Carnall W T, Field R, Rajnank K T 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 4424
- [14] Zhang Q Y, Yang C H, Pan Y X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 021107
- [15] Vergeer P, van den P E, Meijerink A 2006 *J. Lumin.* **121** 456
- [16] Reisfeld R 1977 *Lasers and Excited States of Rare-Earth* (New York: Springer-Verlag)
- [17] Chen X Y, Luo Z D 1998 *Chin. Phys.* **7** 773
- [18] Chen X B, Song Z F 2001 *Chin. Phys.* **10** 1163
- [19] Xiao S G, Yang X L, Ding J W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3812 (in Chinese) [肖思国、阳效良、丁建文 2009 物理学报 **58** 3812]
- [20] Auzel F 2004 *Chem. Rev.* **104** 139
- [21] Nie Y X, Chen Y, Li Y J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 578 (in Chinese) [聂玉昕、陈煜、李云静 2002 物理学报 **51** 578]
- [22] Wang N Y, Zhang L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 693 (in Chinese) [王乃彦、张路 2001 物理学报 **50** 693]
- [23] Yang H G, Dai Z W, Zu N N 2007 *Chin. Phys.* **16** 1650
- [24] Su F N, Deng Z D 2006 *Chin. Phys.* **15** 1096
- [25] Biswas A, Maciel G S, Friend C S, Prasad P N 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **316** 393
- [26] Kushida T 1973 *J. Phys. Soc. Jpn.* **34** 1318
- [27] Chen X B, Wang C, Salamo G J, Sawanobori N, Kang D G, Ohtsuka M, Yang G J, Peng F L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5523

Infrared multi-photon quantum cutting of Er-doped nanophase oxyfluoride vitroceraamics*

Chen Xiao-Bo^{1)†} Liao Hong-Bo¹⁾ Zhang Chun-Lin²⁾ Yu Chun-Lei³⁾⁴⁾
Pan Wei⁵⁾ Hu Li-Li³⁾ Wu Zheng-Long¹⁾

1) (Key Laboratory of Applied Optics of Beijing, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

2) (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (Shanghai Research Center of High Power Laser Glass, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

4) (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

5) (College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 12 October 2009; revised manuscript received 30 October 2009)

Abstract

The article reports the infrared quantum cutting phenomenon of the Er-doped nanophase oxyfluoride vitroceraamics (Er(3):FOV). The infrared and visible fluorescence spectra of Er(3):FOV are measured carefully. It is found that the approximate quantum cutting efficiency of the 1543.0 nm $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ fluorescence, when the $^2H_{11/2}$ levels are excited, is about 186.28%. The relative nonradiative relaxation rate and spontaneous emission rate and energy transfer rate are calculated. The relative energy transfer dynamics is analyzed. It is found that the $\{^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$ energy transfer channel, with the rate of 371000 s^{-1} , is the main reason for $^2H_{11/2}$ energy level to have high quantum cutting efficiency. To our best knowledge, the present article for the first time reports Er(3):FOV to have an effective three-photon infrared quantum cutting excited by visible light and a four-photon infrared quantum cutting excited by near-violet light.

Keywords: infrared quantum cutting, solar cell, Er-doped nanophase oxyfluoride vitroceraamics

PACC: 7830G, 7820, 7855

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674019).

† E-mail: chen78xb@sina.com