

# 基质敏化的 $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$ 晶体的红外量子剪裁\*

陈晓波<sup>1)†</sup> 徐怡庄<sup>2)</sup> 张春林<sup>3)</sup> 张会敏<sup>1)</sup> 张蕴芝<sup>3)</sup> 周 固<sup>1)</sup> 李 崧<sup>1)</sup>

1)(应用光学北京重点实验室,北京师范大学,北京 100875)

2)(北京大学化学与分子工程学院,北京 100871)

3)(中国科学院物理研究所,北京 100080)

(2010年12月28日收到;2011年1月28日收到修改稿)

研究了  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  晶体材料的红外量子剪裁现象,发现了较为有趣的基质敏化的红外量子剪裁现象.即对于 1537.5 nm 的  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  红外荧光的激发谱存在一个宽而强的 337.0 nm 波长的激发谱峰,仔细分析可以认定 337.0 nm 的激发峰对应着基质  $\text{GdVO}_4$  材料的吸收.同时,发光谱的测量显示 337.0 nm 光激发  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  材料的基质吸收带时导致的 1537.5 nm  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  红外荧光的积分强度比其他所有荧光的积分强度的总和大了接近 10 倍,它的红外量子剪裁效率仅次于最强的  $^2H_{11/2}$  能级受激的红外量子剪裁效率且比其他能级都强.

**关键词:** 红外的量子剪裁, 太阳能电池,  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  晶体材料

**PACS:** 78.55.-m, 78.56.-a, 78.30.-j

## 1. 引言

太阳能是取之不尽用之不竭的,太阳能电池作为一种新能源是当前的国际热点研究课题<sup>[1-17]</sup>,然而,吸收高能光子之后的已激发电荷的热化是传统太阳能电池的能量和效率的主要损失.而量子剪裁每吸收一个高能光子就能放出两个低能光子,它导致了理想量子效率接近 200% 和外量子效率显著大于 1<sup>[1-3,7-10,14-17]</sup>.因此,量子剪裁太阳能电池是很有竞争力的<sup>[2-10]</sup>,同时它又能有效的减少碳排放.

自从报道了  $\text{Eu}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$  材料的可见量子剪裁以来<sup>[2]</sup>,量子剪裁的价值得到了广泛的认可.从 2007 年起,红外量子剪裁成为热点前沿课题,发表了三十几篇红外量子剪裁的文章<sup>[2,3,5-10,14,15]</sup>.本文报道了基质敏化的  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  晶体的红外量子剪裁,发现 337.0 nm 处有一个宽的基质激发峰能实现 1537.5 nm 的强的红外量子剪裁下转换发光<sup>[12-23]</sup>,并对其机理进行了较为详细的分析.

## 2. 实验样品实验装置

$\text{GdVO}_4$  晶体材料是 Zaguniennyi 等在 92 年发现的<sup>[11]</sup>.实验发现  $\text{GdVO}_4$  材料有着众所周知的优秀材料性能,如很高的热导、很大的吸收和发射截面、和很好的材料稳定性<sup>[11]</sup>. $\text{GdVO}_4$  材料是四方晶系,属于空间群  $I41/amd$ .在  $\text{Er}^{3+}:\text{GdVO}_4$  中部分  $\text{Gd}^{3+}$  离子被  $\text{Er}^{3+}$  离子取代. $\text{Er}^{3+}$  离子的对称性属于  $D2d$  群.晶格参数为  $a = b = 0.7212$  nm, 和  $c = 0.63483$  nm.本文所用的  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  材料中  $\text{Er}^{3+}$  离子的浓度为 10%.该样品的密度为 5.41  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

我们所用的实验仪器设备为 Edinburgh Instruments Ltd. 公司的 Fluorescence Spectrometer F900 荧光光谱仪和 HORIBA-JY-ISA 公司的 Fluorolog-Tau-3 型荧光光谱仪,实验所用的红外探测器为 Ge 光电管,在 800 到 1700 nm 范围内有较好的灵敏度;实验所用的可见探测器为 R928 光电

\* 国家自然科学基金(批准号:10674019)资助的课题.

† E-mail: chen78xb@sina.com

倍增管. 激发光的方向与接收荧光的方向垂直, 所探测荧光为被激发的前表面所发出的荧光. 该实验的所有实验信号曲线和数据为校准后的实验信号曲线和数据.

### 3. 量子剪裁实验结果

首先, 我们测量了  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  材料的激发光谱, 结果如图 1 所示. 图 1 中的谱线 *a* 给出了接收光波长在 1 537.5 nm 时的  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光跃迁在 200—887 nm 波长范围的激发谱, 图 1 中的谱线 *b* 给出了接收光波长在 980.0 nm 时的  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光跃迁在 200—887 nm 波长范围的激发谱,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光跃迁的激发谱有 368.0, 382.0, 408.7, 453.8, 490.7, 525.0, (546.7, 552.8), 655.8 和 805.0 nm 的几个激发谱峰, 依次对应着  $^4G_{9/2}$ ,  $^4G_{11/2}$ , ( $^2G, ^4F, ^2H$ ) $_{9/2}$ ,  $^4F_{5/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  和  $^4I_{9/2}$  能级的吸收. 我们还测量了接收光波长在 551.5 nm 时的  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光跃迁在 285—530 nm 波长范围的激发谱、接收光波长在 667.8 nm 时的  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光跃迁在 350—650 nm 波长范围的激

发谱、和接收光波长在 801.0 nm 时的  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光跃迁在 425—750 nm 波长范围的激发谱. 测量发现  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光跃迁的激发谱峰波长位置与  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光跃迁的激发谱很接近. 有趣的是我们还发现了在 337.0 nm 波长位置它们都有一个宽而强的激发谱峰, 仔细分析可以认定 337.0 nm 的激发峰对应着基质  $\text{GdVO}_4$  材料的吸收.

我们测量了  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  材料可见区的荧光发射光谱, 选取  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  的激发谱峰位 522.0, 802.0, 382.0, 368.0, 337.0, 408.0, 451.0, 490.0 和 552.0 nm 作为激发波长, 测量发现  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  在可见区有 (407.5 和 410.8 nm), 527.5 nm, (545.0 和 551.5 nm), (658.5 和 667.5 nm), 700.0, 801.0 nm 和 (845.5 和 857.0 nm) 数个可见荧光峰, 容易看出上述荧光为 ( $^2G, ^4F, ^2H$ ) $_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  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荧光强度, 所有测量得到的可见荧光跃迁及其积分荧光强度都列于表 1.

表 1 荧光线的校准的积分荧光强度和近似量子剪裁效率  $\eta'$ .

激发波长/nm	可见区荧光积分强度 /arb. uints				红外区荧光积分强度/arb. uints				$\eta'/\%$
	410.8 nm	552.0 nm <sup>a)</sup>	667.5 nm	700.0 nm	801.0 nm	857.0 nm	978.5 nm	1537.5 nm	
522.0		$4.193 \times 10^4$	$1.457 \times 10^3$		$5.667 \times 10^2$	$1.253 \times 10^4$	$8.463 \times 10^4$	$1.435 \times 10^6$	129.1
802.0							$2.748 \times 10^3$	$2.102 \times 10^4$	
382.0	$2.502 \times 10^3$	$6.681 \times 10^4$	$1.252 \times 10^3$	$1.060 \times 10^3$		$2.179 \times 10^4$	$1.241 \times 10^5$	$1.833 \times 10^6$	109.2
368.0	$1.502 \times 10^3$	$3.040 \times 10^4$	$7.781 \times 10^2$			$1.259 \times 10^4$	$6.665 \times 10^4$	$9.092 \times 10^5$	105.5
337.0		$3.587 \times 10^4$				$1.652 \times 10^4$	$8.800 \times 10^4$	$1.297 \times 10^6$	118.2
408.0		$1.883 \times 10^4$	$1.163 \times 10^3$	$5.463 \times 10^2$		$1.110 \times 10^4$	$4.669 \times 10^4$	$6.025 \times 10^5$	100.5
451.0		$1.875 \times 10^4$	$3.318 \times 10^2$			$1.422 \times 10^4$	$4.171 \times 10^4$	$5.496 \times 10^5$	<100
490.0		$3.557 \times 10^4$	$6.865 \times 10^2$		$3.370 \times 10^2$	$1.830 \times 10^4$	$6.838 \times 10^4$	$9.676 \times 10^5$	102.3
552.0			$2.420 \times 10^2$			$9.923 \times 10^3$	$2.302 \times 10^4$	$2.595 \times 10^5$	102.0

a) 包括 551.5 nm  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和 527.5 nm  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  两组荧光.

我们最后测量了  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  材料的红外区的荧光光谱, 同样选取  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  材料的激发谱峰位 522.0, 802.0, 382.0, 368.0, 337.0, 408.0, 451.0, 490.0 和 552.0 nm 作为激发波长, 测量发现  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  材料在红外区有 1537.5, 978.5 和 857.0 nm 的红外荧光峰, 容易指出上述荧光为

$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  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荧光强度, 所有测量得到的红外荧光跃迁及其积分荧光强度也都列于表 1 中. 图 2 给出了测量得到的可见到红外的荧光光谱. 图 2 中的谱线 *a*, *b* 和 *c* 分别给出了代表性的 337.0 nm 激发

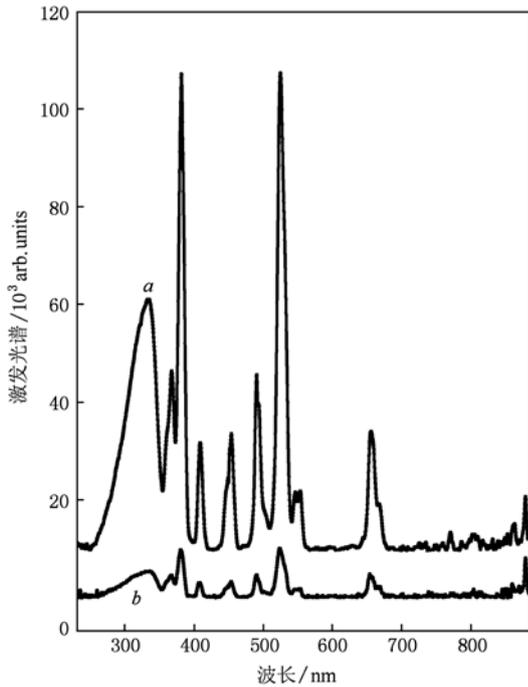


图1 *a* 为接收光波长在 1 537.5 nm 时的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光跃迁 (上方); *b* 为接收光波长在 980.0 nm 时的 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光跃迁 (下方) 在 200—887 nm 波长范围的激发谱

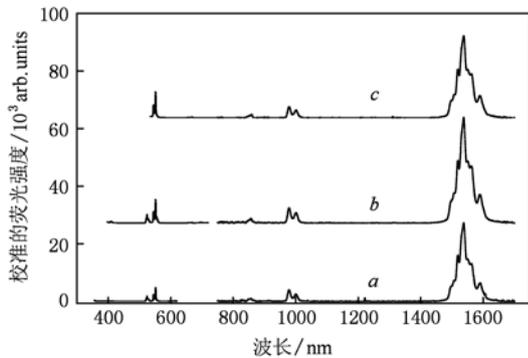


图2 *a* 为 337.0 nm 激发光激发 GdVO<sub>4</sub> 材料的基质吸收带; *b* 为 382.0 nm 激发光激发 Er<sup>3+</sup> 离子的 $^4G_{11/2}$  能级; *c* 为 522.0 nm 激发光激发 $^2H_{11/2}$  能级时的 350—1700 nm 的可见到红外的荧光发光光谱

光激发 GdVO<sub>4</sub> 材料的基质吸收带、382.0 nm 激发光激发 Er<sup>3+</sup> 离子的 $^4G_{11/2}$  能级、522.0 nm 激发光激发 $^2H_{11/2}$  能级时的 350—1700 nm 的可见到红外荧光光谱, 所有能级的荧光光谱数据列于表 1. 其中的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已直接可以比较.

#### 4. 量子剪裁效率的计算公式

根据 Wegh 和 Meijerink 等<sup>[2]</sup>对 Eu<sup>3+</sup>-Gd<sup>3+</sup> 系统的可见量子剪裁的工作, 可以计算得到量子剪裁的效率.

根据有关荧光强度的比例值, 交叉弛豫能量传递所导致的 Eu<sup>3+</sup> 的 $^5D_0$  能级的发光效率可由下式决定<sup>[2,5]</sup>:

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

其中,  $P_{CR}$  是交叉弛豫能量传递的概率,  $P_{DT}$  是从 Gd<sup>3+</sup> 到 Eu<sup>3+</sup> 的直接能量传递的概率,  $R(^5D_0/^5D_{1,2,3})$  是 $^5D_0$  和 $^5D_{1,2,3}$  的积分发光强度比. 角标 $^6G_J$  和 $^6I_J$  代表获得此强度比的激发能级. 由积分荧光强度比值决定的计算量子剪裁效率的公式是最直接最直观的, 因此它是一种很好的计算量子剪裁效率实际值的方法.

根据(1)式加以推广得到新颖的单离子 Er<sup>3+</sup>: GdVO<sub>4</sub> 系统的量子剪裁效率计算公式, $^2H_{11/2}$  能级受激时的总量子剪裁效率为

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

式中,  $P_{CR}$  为交叉弛豫能量传递的概率,  $P_{DT}$  为从 Er<sup>3+</sup> 的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,  $R[(^4I_{13/2})/\Sigma(^4I_{11/2} + ^4I_{9/2} + ^4F_{9/2} + ^4S_{3/2} + ^2H_{11/2})]_{^2H_{11/2}}$  为 $^2H_{11/2}$  能级受激

时 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光积分发光强度与其他所有能级的所有荧光跃迁积分发光强度的和的比值.  $R[({}^4I_{13/2})/\Sigma({}^4I_{11/2})]_{4I_{11/2}}$ 为 ${}^4I_{11/2}$ 能级受激时 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁荧光积分发光强度与其他所有也仅有的 ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 荧光跃迁的积分发光强度之比.

(1), (2)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 的 ${}^4I_{11/2}$ 能级受激的发光谱, 所以严格的量子剪裁效率  $\eta$  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比较小, 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是比较小的, 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 ${}^4I_{9/2}$ 能级受激所导致的粒子数都通过无辐射多声子弛豫逐级传给 ${}^4I_{11/2}$ 能级或自发辐射了. 因此, 可以得到近似的量子剪裁效率  $\eta'$ .

${}^2H_{11/2}$ 能级受激时近似的量子剪裁效率为

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

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

根据现在的工作可以测量和计算得到近似的量子剪裁效率  $\eta'$ , 我们知道真实的量子剪裁效率  $\eta$  肯定要比近似量子剪裁效率  $\eta'$  稍微大一点, 所以也得到了真实量子剪裁效率  $\eta$  的底线.

参考 ${}^2H_{11/2}$ 能级受激时的近似量子剪裁效率(3)式, 容易得到类似的其他受激能级的近似量子剪裁效率的计算办法和计算值.

### 5. $Er_{0.1}Gd_{0.9}VO_4$ 材料的量子剪裁效率

我们已从实验上测量了光激发 ${}^2H_{11/2}, {}^4I_{9/2}, {}^4G_{11/2}, {}^4G_{9/2}, ({}^2G, {}^4F, {}^2H)_{9/2}, {}^4F_{5/2}, {}^4F_{7/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 等能级从可见到近红外的荧光光谱, 各条谱线的积分荧光强度值列于表 1. 从前述公式计算得到的近似的量子剪裁效率  $\eta'$  也列于表 1<sup>[2,5]</sup>. 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  $\eta'$  为 129.1%. 同时也可以看出光激发 ${}^4G_{11/2}, {}^4G_{9/2}, ({}^2G, {}^4F, {}^2H)_{9/2}, {}^4F_{5/2}, {}^4F_{7/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 等能级的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 荧光的近似量子剪裁效率  $\eta'$  依次为 109.2%, 105.5%, 100.5%, < 100%, 102.3% 和 102.0%. 有趣的是我们发现激发  $Er_{0.1}Gd_{0.9}VO_4$  晶体材料的 337.0 nm 的基质吸收带, 不仅有较强的  $Er^{3+}$  的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 荧光, 而且它的量子剪裁效率 118.2% 还比较高, 与最高的 ${}^2H_{11/2}$ 能级受激的近似量子剪裁效率 129.1% 相

接近.

### 6. 分 析

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<sup>[12]</sup>, 可以看出 521.5 nm 光激发 ${}^2H_{11/2}$ 能级时 ( $PE^{06}$ ), 受激发的 ${}^2H_{11/2}$ 能级的粒子数可以通过自发辐射、无辐射多声子弛豫和 $\{{}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$ 的  $ET^{63}-ET^{01}$ 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, (从我们的计算分析知道起始于 ${}^2H_{11/2}$ 能级的别的能量传递通道比  $ET^{63}-ET^{01}$  要小得多), 因为 $\{{}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$ 的  $ET^{63}-ET^{01}$ 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  $-107.5 \text{ cm}^{-1}$ , 约化矩阵元 (0.1953, 0.0648, 0.2837) 和 (0.0195, 0.1172, 1.4325) 又很大<sup>[12]</sup>, 因此 $\{{}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$ 的  $ET^{63}-ET^{01}$ 交叉能量传递速率会很大. 由于 ${}^4S_{3/2}$ 能级的无辐射多声子弛豫速率比较小, 在 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 之间达到热平衡分布的粒子数无法由 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ 的无辐射多声子弛豫迅速弛豫掉. 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  $ET^{63}-ET^{01}$ 交叉能量传递通道直接传递到第一激发态. 显然它是  $Er_{0.1}Gd_{0.9}VO_4$  中  $Er^{3+}$  之间的相互作用较强所导致的. 从理论上说光激发 ${}^2H_{11/2}$ 能级第一激发态发光的量子剪裁过程为



强度为  $1.297 \times 10^6$ ,  $978.5 \text{ nm } ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  红外荧光的积分强度为  $8.800 \times 10^4$ ,  $857.0 \text{ nm } ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  荧光的积分强度为  $1.651 \times 10^4$ ,  $551.5 \text{ nm } ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $527.5 \text{ nm } ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  两组荧光的总积分强度为  $3.587 \times 10^4$ , 容易计算得到  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $1537.5 \text{ nm } ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  红外荧光的积分强度与其他所有荧光的积分强度的总和的比值为 9.238, 即  $337.0 \text{ nm}$  光激发  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  材料的基质吸收带时导致的  $1537.5 \text{ nm } ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  红外荧光的积分强度比其他所有荧光的积分强度的总和大了接近 10 倍, 荧光能量已比较有效的集中到  $1537.5 \text{ nm } ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  红外荧光上了. 从表 1 可以看出,  $337.0 \text{ nm}$  光激发  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  材料的基质吸收带时导致的  $1537.5 \text{ nm } ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  红外荧光的量子剪裁效率为 118.2%. 显然, 它是一个比较有效的基质敏化的红外量子剪裁现象.

进一步的详细分析发现该基质敏化的红外量子剪裁现象的能量传递通道. 从图 2 和表 1 可以看出,  $382.0$  和  $368.0 \text{ nm}$  光激发  $^4G_{11/2}$  和  $^4G_{9/2}$  能级时都有较强的 ( $407.5$  和  $410.8 \text{ nm}$ ) ( $^2G, ^4F, ^2H$ ) $_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光, 但  $337.0 \text{ nm}$  光激发基质吸收带时就基本上没有 ( $407.5$  和  $410.8 \text{ nm}$ ) 的 ( $^2G, ^4F, ^2H$ ) $_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光, 它证实了  $337.0 \text{ nm}$  光激发基质吸收带时所导致的激发能量传给了比 ( $^2G, ^4F, ^2H$ ) $_{9/2}$  能级更低的能级. 由于  $337.0 \text{ nm}$  光激发基质吸收带所导致的量子剪裁效率 118.2% 要比  $^2H_{11/2}$  能级受激时的量子剪裁效率低, 但它比其他  $^4G_{11/2}$ ,  $^4G_{9/2}$ , ( $^2G, ^4F, ^2H$ ) $_{9/2}$ ,  $^4F_{5/2}$ ,  $^4F_{7/2}$  和  $^4S_{3/2}$  等能级受激时的量子剪裁效率都要高, 因此,  $337.0 \text{ nm}$  光激发基质吸收带时所导致的激发能量应该是传给了  $^2H_{11/2}$  和它

周围的  $^4F_{7/2}$  或  $^4S_{3/2}$  等能级, 它应该是一个基质敏化的三光子红外量子剪裁过程. 即  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  材料的基质的发射带相对于吸收带有较大的红移且恰好与  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $^2H_{11/2}$  能级有重合, 它导致了  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  材料的基质敏化的红外量子剪裁现象有较高的量子剪裁效率.

## 7. 结 论

本文研究了  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  晶体材料的红外量子剪裁现象, 测量发现激发谱有  $368.0, 382.0, 408.7, 453.8, 490.7, 525.0, (546.7, 552.8), 655.8$  和  $805.0 \text{ nm}$  的几个激发谱峰, 依次对应着  $^4G_{9/2}$ ,  $^4G_{11/2}$ , ( $^2G, ^4F, ^2H$ ) $_{9/2}$ ,  $^4F_{5/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  和  $^4I_{9/2}$  能级的吸收. 有趣的是测量还发现对于  $1537.5 \text{ nm}$  的  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  红外荧光的激发谱存在一个宽而强的  $337.0 \text{ nm}$  波长的激发谱峰, 仔细的分析可以认定  $337.0 \text{ nm}$  的激发峰对应着基质  $\text{GdVO}_4$  材料的吸收. 同时, 发光谱的测量发现  $^2H_{11/2}$  和  $^4G_{11/2}$  能级受激的红外量子剪裁分别是三光子和四光子红外量子剪裁过程, 有趣的是  $337.0 \text{ nm}$  光激发  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  材料的基质吸收带时导致的  $1537.5 \text{ nm } ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  红外荧光的积分强度比其它所有荧光的积分强度的总和大了接近 10 倍, 它的红外量子剪裁效率仅次于最强的  $^2H_{11/2}$  能级受激的红外量子剪裁效率且比其他能级都强, 它是一个有效的基质敏化的三光子红外量子剪裁现象.

作者向北京大学丁卉芬、吴瑾光、孙玲、张莉、章斐、关研、潘伟等老师致以衷心的感谢.

- [1] Yang G Z 1995 *Optical Physics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [杨国桢 1995 光物理科学(北京:科学出版社)]
- [2] Wegh R T, Donker H, Oskam K D, and Meijerink A 1999 *Science* **283** 663
- [3] Vergeer P, Meijerink A 2005 *Physical Review B* **71** 014119
- [4] Matsui T, Ogata K, Isomura M, Kondo M 2006 *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** 1255
- [5] Van der Ende B M, Aarts L, Meijerink A 2009 *Advanced Materials* **21** 3073
- [6] Reisfeld R 1977 *Lasers and excited states of rare-earth* (New York: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg)
- [7] Zhou J J, Teng Y, Ye S, Xu X Q, Qiu J R 2010 *Optics Express* **18** 21663
- [8] Chen D Q, Wang Y S, Yu Y L, Huang P, Weng F Y 2008 *Optics Letters* **33** 1884
- [9] Richards B S 2006 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** 1189
- [10] Eliseeva S V, Bunzli J C G 2010 *Chemical Society Reviews* **39** 189
- [11] Zagumiennyi A I, Ostoumov V G, Shcherbakov I A, Jensen T, Meyn J P, and Huber G 1992 *Sov. J. Quant. Electron.* **22** 1071
- [12] Xu X R, Shu M Z 2003 *Science of Luminescence and Luminescent Material* (Beijing: The Publish Center of Material Science and

- Engineering) (in Chinese) [徐叙瑑、苏勉曾 2003 发光学与发光材料 (北京: 材料科学与工程出版中心)]
- [13] Carnall W T, Field R, Rajnank K T 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 4424
- [14] Rodriguez V D, Tikhomirov V K, Mendez-Ramos J 2010 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94** 1612
- [15] Chen J D, Guo H, Li Z Q, Zhang H, Zhuang Y X 2010 *Opt. Materials* **32** 998
- [16] Song Z F, Lian S R, Wang S K 1982 *Acta Phys. Sin.* **31** 772 (in Chinese) [宋增福、连绍仁、王淑坤 1982 物理学报 **31** 772]
- [17] Wei X T, Zhao J B, Chen Y H, Yin M, Li Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 077804
- [18] Wang N Y, Zhang L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 693 [王乃彦、张路 2001 物理学报 **50** 693]
- [19] Chen X Y, Luo Z D 1998 *Chin. Phys.* **7** 773
- [20] Zhang X G, Yang B J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2745 (in Chinese) [张晓光、杨伯君 2002 物理学报 **51** 2745]
- [21] Yang G J, Huang Z Q, Hu G 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 1575 (in Chinese) [杨国建、黄祖洽、胡岗 1991 物理学报 **40** 1575]
- [22] Chen Z J, Chen H Y, Gong Q H 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 477 (in Chinese) [陈志坚、陈慧英、龚旗煌 1999 物理学报 **48** 477]
- [23] Zhao Z X 1979 *Acta Phys. Sin.* **28** 222 (in Chinese) [赵忠贤 1979 物理学报 **28** 222]

## Host sensitized infrared quantum cutting of $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$ crystal\*

Chen Xiao-Bo<sup>1)†</sup> Xu Yi-Zhuang<sup>2)</sup> Zhang Chun-Lin<sup>3)</sup> Zhang Hui-Min<sup>1)</sup>  
Zhang Yun-Zhi<sup>3)</sup> Zhou Gu<sup>1)</sup> Li Song<sup>1)</sup>

1) (*Applied Optics Beijing Area Major Laboratory, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

2) (*The Chemistry and the Molecular Engineer College, Peking University, Beijing 100871, China*)

3) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

(Received 28 December 2010; revised manuscript received 28 January 2011)

### Abstract

The infrared quantum cutting phenomena of  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  crystal are studied in the present article. An interesting host sensitized infrared quantum cutting phenomenon is found, that is, there is a strong and broad excitation peak at 337.0 nm wavelength for its excitation spectrum of  $1537.5 \text{ nm } ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  infrared fluorescence. It can be recognized that the 337.0 nm excitation peak corresponds to the absorption of host  $\text{GdVO}_4$  crystal. Meanwhile, it is found that the integral fluorescence intensity of  $1537.5 \text{ nm } ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  infrared fluorescence, when the host absorption band is excited by 337.0 nm light, is about ten times larger than that of the sum of all other fluorescence intensities. Its infrared quantum cutting efficiency is similar to that of the excited  $^2H_{11/2}$  energy level and larger than that of others.

**Keywords:** infrared quantum cutting, solar cell,  $\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{VO}_4$  crystal

**PACS:** 78.55.-m, 78.56.-a, 78.30.-j

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

† E-mail: chen78xb@sina.com