

# Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体红外量子剪裁效应 及其在太阳能电池应用上的研究\*

陈晓波<sup>1)†</sup> 杨国建<sup>1)</sup> 张春林<sup>2)</sup> 李永良<sup>1)</sup> 廖红波<sup>1)</sup> 张蕴芝<sup>2)</sup> 陈 鸾<sup>1)</sup> 王亚非<sup>1)</sup>

1) (北京师范大学, 应用光学北京重点实验室, 北京 100875)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2009 年 12 月 18 日收到; 2010 年 3 月 2 日收到修改稿)

研究了高浓度的 Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料的红外量子剪裁现象, 结果发现光激发<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>能级和<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub>能级的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>荧光跃迁的近似的量子剪裁效率 η' 已达约 178.55% 和 177.61%. 发现了 Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料的可见激发的三光子的有效的红外量子剪裁现象和浅紫外激发的四光子的有效的红外量子剪裁现象. 发现了一种新颖有趣的激发谱峰“峰-谷”转换的现象. 报道了 Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料的基于单种稀土离子 Er 离子的一级的红外量子剪裁现象.

**关键词:** 红外的量子剪裁, 太阳能电池, Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料

**PACC:** 7830G, 7820, 7855.

## 1. 引 言

国际热点量子剪裁现象对于寻找更好的能量效率的发光材料是一个激动人心的发展<sup>[1-12]</sup>. 掺镧系的稀土发光材料已被大量用于激光、太阳能光电转换、荧光灯和发光、彩色电视等显示、上转换、闪烁体和光电子及光纤放大等领域<sup>[5-28]</sup>, 自从 Wegh 和 Andries 完成的 Eu<sup>3+</sup>-Gd<sup>3+</sup> 材料的量子剪裁工作以来<sup>[2,6]</sup>, 量子剪裁现象的实用价值已得到国内外的认可<sup>[2,3,7-10]</sup>, 把太阳能光谱中的可见和紫外光转换为红外光的新的荧光体是目前发光材料研究的主要任务<sup>[1-12]</sup>, 它既可以提高太阳能电池的效率又可以提高稳定性, 特别是在近年来全球能源面临的矿物燃料资源的减少与环境污染的问题, 能够帮助解决上述问题太阳能电池的应用引起各国的充分重视<sup>[1,2,22]</sup>.

预期能量传递速率的理论已经被 Forster 和 Dexter 所发展<sup>[5,12,22]</sup>, 此理论是基于给子与受子中心相互作用的不同模型<sup>[18-20]</sup>, 从偶极偶极相互作用到波函数重合的交换作用, 即它们都需要的共通共

有之处在于要求给子和受子的跃迁必须共振, 即它们的光谱必须重合, 给子的发射谱和受子总的激发谱必须重合, 前述的量子剪裁是基于此种理论的. 它们也与上转换研究的基础为一致的, 且是在依托上转换研究的基础所建立发展起来的<sup>[17,18,20-28]</sup>. 如果缺乏给子的发射与受子的吸收之间的重合, 就缺乏了一级的量子剪裁. 但是, 如果两个受子的吸收能量之和等于一个给子的发射能量, 二级共振条件就能完全得到满足, 在此过程中, 一个给子同时激发两个受子, 二级的量子剪裁(下转换)就能够出现. Meijerink 在 2005 年发表了用于发展太阳能电池的可见到红外的 Yb-Tb 二级红外量子剪裁<sup>[2,10]</sup>, 从 2007 年起红外量子剪裁成为一个时兴研究热点, 已连续在 Optics Letters, Applied Physics Letters, Optics Express 等影响因子大于 3.0 的刊物上发表了二十几篇与 Yb 双掺的稀土离子的二级量子剪裁稿件<sup>[7,8,10,14,19,26]</sup>. 它们都是双光子量子剪裁. 此研究更加证实了量子剪裁太阳能电池应用的可行性<sup>[1-3,7-10,22,24,26]</sup>.

本文报道了高浓度的 Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料的可见激发的三光子和浅紫外激发的四光子的有

\* 国家自然科学基金(批准号: 10674019)资助的课题.

† E-mail: chen78xb@hotmail.com

效的红外量子剪裁现象. 光激发了 ${}^2H_{11/2}$ 能级和 ${}^4G_{11/2}$ 能级的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 荧光跃迁的近似的量子剪裁效率 $\eta'$ 已达约 178.55% 和 177.61%.

## 2. 实验样品实验装置

1992 年 Zaguniennyi 引入发现了掺稀土离子的  $GdVO_4$  晶体材料<sup>[15]</sup>. 实验发现  $GdVO_4$  材料有比众所周知的优秀激光材料  $YVO_4$  更高的热导、更大的吸收截面、和更大的发射截面、很好的材料稳定性等一系列优良品质<sup>[15]</sup>. 因此它引起了很多学者和企业界的浓厚兴趣.  $GdVO_4$  材料是四方晶系, 属于空间群  $I41/amd$ . 在  $Er^{3+}:GdVO_4$  中部分  $Gd^{3+}$  离子被  $Er^{3+}$  离子取代.  $Er^{3+}$  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. 我们用的  $GdVO_4$  材料具有很好的光学质量,  $Er_{0.3}Gd_{0.7}VO_4$  材料中  $Er^{3+}$  离子的浓度为 30%. 其大小为  $5\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ ,  $a$  轴为  $5\text{ mm}$  方向  $c$  轴为  $7\text{ mm}$  方向. 该样品的密度为  $5.41\text{ g/cm}^3$ .

我们用的实验仪器设备为 Edinburgh Instruments Ltd. 公司的 Fluorescence Spectrometer F900 荧光光谱仪, 仪器自备的 Xe 灯为荧光光谱仪的抽运光源, 实验所用探测器为 Ge 光电管在  $8300\text{ nm}$  到  $1700\text{ nm}$  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, 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, 准确测量了低浓度的  $Er_{0.01}Gd_{0.99}VO_4$  晶体材料的吸收光谱, 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 ${}^4I_{13/2}$ 能级重心位于  $1524.1\text{ nm}$ ,  ${}^4I_{11/2}$ 能级重心位于  $984.7\text{ nm}$ ,  ${}^4I_{9/2}$ 能级重心位于  $806.5\text{ nm}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ 能级重心位于  $658.5\text{ nm}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ 能级重心位于  $548.0\text{ nm}$ ,  ${}^2H_{11/2}$ 能级重心位于  $523.7\text{ nm}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ 能级重心位于  $490.7\text{ nm}$ ,  ${}^4F_{5/2}$ 能级重心位于  $452.5\text{ nm}$ ,  ${}^4F_{3/2}$ 能级重心位于  $443.9\text{ nm}$ ,  $({}^2G, {}^4F, {}^2H)_{9/2}$ 能级重心位于  $407.1\text{ nm}$ ,  ${}^4G_{11/2}$ 能级重心位于  $378.9\text{ nm}$ ,  ${}^4G_{9/2}$ 能级重心位于  $366.3\text{ nm}$ , 和 ${}^2K_{15/2}$ ,  ${}^2G_{7/2}$ 能级重心位于  $359.1\text{ nm}$ , 还拟合得到了它的三参量强度参量<sup>[5,18-20,22]</sup>为  $\Omega_2 = 11.782 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 2.612 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 1.924 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$ , 准确的吸收测

量为量子剪裁研究奠定了基础.

接着测量了高浓度的  $Er_{0.3}Gd_{0.7}VO_4$  晶体材料的可见区的荧光发射光谱, 选取  $Er_{0.3}Gd_{0.7}VO_4$  晶体材料的吸收峰位  $523.5, 823.5, 381.0, 546.5, 658.7, 491.5, 453.0, 409.0$  和  $367.5\text{ nm}$  作为激发波长, 测量发现了  $Er_{0.3}Gd_{0.7}VO_4$  晶体材料在可见区有  $411.5, 524.5, (553.0, 557.0), 668.5, 700.0, 810.5, 850.0\text{ nm}$  数个可见荧光峰, 容易指认出这些荧光为  $({}^2G^4F^2H)_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  的荧光跃迁. 通过测量得到的可见荧光光谱计算得到了荧光的积分荧光强度, 所有测量得到的可见荧光跃迁和它们的积分荧光强度都列于表 1. 表 1 中的  $557.0\text{ nm}$  一栏为  $524.5\text{ nm}$  的 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 荧光和  $(553.0, 557.0\text{ nm})$  的 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 荧光的积分荧光强度的和.

又测量了高浓度的  $Er_{0.3}Gd_{0.7}VO_4$  晶体材料的红外区的荧光光谱, 同样选取  $Er_{0.3}Gd_{0.7}VO_4$  晶体材料的吸收峰位  $523.5, 823.5, 381.0, 546.5, 658.7, 491.5, 453.0, 409.0$  和  $367.5\text{ nm}$  作为激发波长, 测量发现了  $Er_{0.3}Gd_{0.7}VO_4$  晶体材料在红外区有  $999.5$  和  $532.5\text{ nm}$  的红外荧光峰, 容易指认出这些荧光为 ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 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和它们的积分荧光强度也都列于表 1. 图 1 给出了测量得到的红外荧光光谱. 图 1 中自下而上的第一条线给出了在  $823.5\text{ nm}$  激发光激发 ${}^4I_{9/2}$ 能级的时候的  $800-1700\text{ nm}$  的红外荧光光谱 ( $1648.0\text{ nm}$  的窄线为激发光的谐波), 图 1 中自下而上的第二条线给出了在  $546.5\text{ nm}$  激发光激发 ${}^4S_{3/2}$ 能级的  $800-1700\text{ nm}$  的红外荧光光谱, 图 1 中的自下而上的第三条到第八条线给出了在  $523.5\text{ nm}$  激发光激发 ${}^2H_{11/2}$ 能级、在  $491.5\text{ nm}$  激发光激发 ${}^4F_{7/2}$ 能级、在  $453.0\text{ nm}$  激发光激发 ${}^4F_{5/2}$ 能级、在  $409.0\text{ nm}$  激发光激发 $({}^2G^4F^2H)_{9/2}$ 能级、在  $381.0\text{ nm}$  激发光激发 ${}^4G_{11/2}$ 能级、在  $367.5\text{ nm}$  激发光激发 ${}^4G_{9/2}$ 能级的时候的  $800-1700\text{ nm}$  的红外荧光光谱, 所有测量条件都已归一化. 且图 1 和表 1 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.

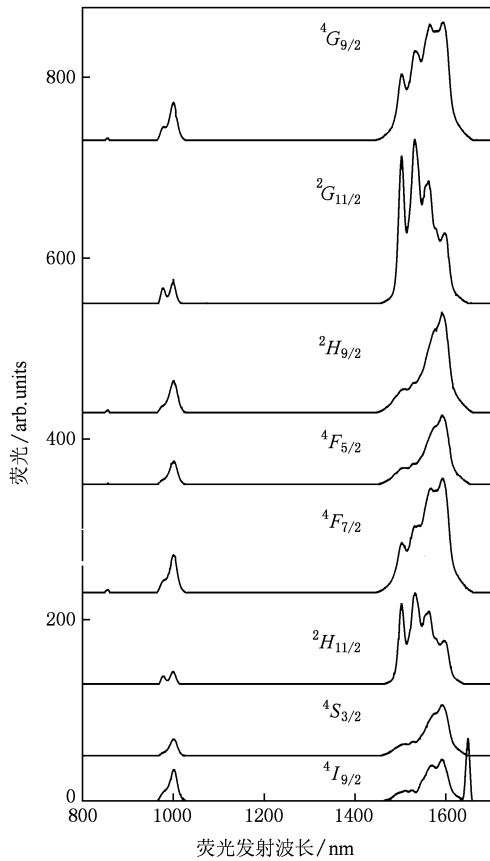


图1  ${}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^4F_{5/2}$ ,  $({}^2G^4F^2H)_{9/2}$ ,  ${}^4G_{11/2}$ , 和  ${}^4G_{9/2}$  能级受激的  $\text{Er}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{VO}_4$  晶体材料的红外荧光发射光谱

#### 4. 激发峰的“峰-谷”转换现象

测量了  $\text{Er}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{VO}_4$  晶体材料的激发谱结果如图2所示. 图2中在上方的第一条线给出了在 1532.5 nm 的  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  荧光跃迁在 230—860 nm 的激发谱, 图2下方的第二条线给出了在 999.5 nm 的  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  荧光跃迁在 230—860 nm 的激发谱. 从  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  荧光跃迁的激发谱可以看出, 它有 367.5, 381.0, 409.5, 453.0, 491.5, 525.0, 546.5 nm, (658.0, 665.5 nm), (802.0, 810.0, 823.5, 828.5 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. 从  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  荧光跃迁的激发谱可以看出,  ${}^4I_{9/2}$  能级的激发谱峰相对强度较强, 它证实了激发  ${}^4I_{9/2}$  能级的多数粒子数都直接传给了  ${}^4I_{11/2}$  能级. 很有趣的是  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  荧光跃迁的

激发谱的  ${}^4G_{9/2}$ ,  ${}^4G_{11/2}$ , 和  ${}^2H_{11/2}$  能级的激发峰的相对强度不但最小而且由峰完全变成了谷, 它证实了激发  ${}^4G_{9/2}$ ,  ${}^4G_{11/2}$ , 和  ${}^2H_{11/2}$  能级的绝大多数粒子数都通过交叉能量传递跨越了  ${}^4I_{11/2}$  能级而直接传给了  ${}^4I_{13/2}$  能级, 此种激发谱峰“峰-谷”转换现象也是很新颖有趣的. 它也间接证实了激发  ${}^4G_{9/2}$ ,  ${}^4G_{11/2}$ , 和  ${}^2H_{11/2}$  能级受激的时候  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  荧光的量子剪裁效率是极高的.

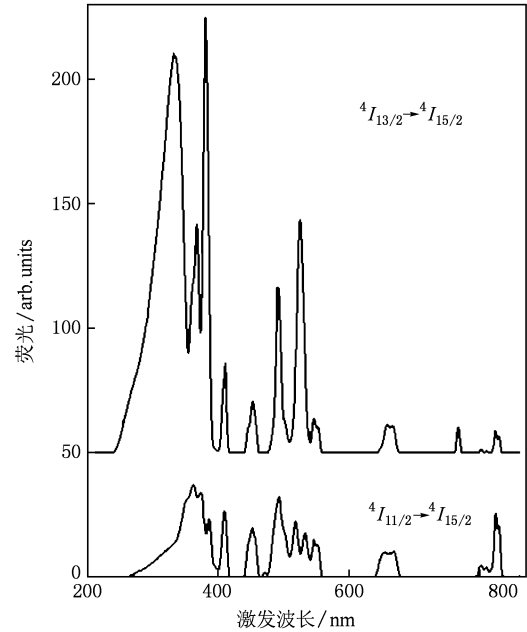


图2  $\text{Er}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{VO}_4$  晶体材料 1532.5 nm  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  荧光和 999.5 nm  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  荧光的激发光谱

#### 5. 量子剪裁效率的计算

Wegh 和 Meijerink 等<sup>[2]</sup> 报道了对  $\text{Eu}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$  材料的真空紫外到可见的量子剪裁的工作提出了众所周知的计算量子剪裁效率公式, 为量子剪裁的研究奠定了很好的基础.

Tzeng 等<sup>[11]</sup> 和 Lee 等<sup>[16]</sup> 利用  $\text{Tb}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$  系统的  $4f^{14}5d^1$  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, 用来计算量子剪裁的效率的由交叉弛豫能量传递所导致的  $\text{Tb}^{3+}$  的  ${}^5D_4$  能级的发光效率公式得到了进一步的改进为

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

$R(^5D_4/\text{rest})$  代表  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5D_4$  能级的积分荧光强度与包括了  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5D_3$  能级和  $\text{Gd}^{3+}$  的  $^6P_{7/2}$  能级的其他所有荧光的积分荧光强度之比. 角标代表受激能级或离子. 由此积分荧光强度的比值决定的计算量子剪裁的效率的公式是最直接最直观的, 因而它是一种很好的计算量子剪裁的效率的方法.

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

式中,  $P_{\text{CR}}$  也是交叉弛豫能量传递的概率,  $P_{\text{DT}}$  是从  $\text{Er}^{3+}$  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  $^2H_{11/2}$  能级受激的时候  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁的荧光积分发射强度与其他所有能级的所有的多个荧光跃迁的积分发射强度的和之比.  $R[(^4I_{13/2})/\Sigma(^4I_{11/2})]_{4I_{11/2}}$  为  $^4I_{11/2}$  能级受激的时候  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁的荧光积分发射强度与其他所有也仅有的  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光跃迁的积分发射强度之比.

上述(1—2)式是严格成立的. 但是因为我们的实验仪器设备光激发的波长范围仅有 200—900 nm, 测量不到 980 nm 激发的  $^4I_{11/2}$  能级受激的发射

参考 Meijerink, Tzeng 和 Lee 等<sup>[2,11,16]</sup> 在 *Science, Journal of Luminescence* 和 *Applied Physics Letters* 上提出的公式(1), 可以对它推广得到新颖的  $\text{Er}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{VO}_4$  晶体材料的单离子  $\text{Er}^{3+}$  的量子剪裁效率计算公式对于  $^2H_{11/2}$  能级受激的时候的量子剪裁效率为

谱, 根据现在的工作暂时得不到严格的量子剪裁效率  $\eta$ . 但是考虑到  $\{^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$  是个 Anti-Stokes 能量传递过程, 我们计算了  $\{^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$  交叉能量传递通道引起的能量传递速率是比较小的, 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是比较小近似等于零的, 即认为所有  $^4I_{9/2}$  能级受激发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, 就可以得到近似的量子剪裁效率  $\eta'$ .

对于  $^2H_{11/2}$  能级受激的时候的近似的量子剪裁效率为

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

因此, 根据现在的工作所测量获得的实验数据就可以计算得到近似的量子剪裁效率  $\eta'$ . 它也就是真实的量子剪裁效率  $\eta$  的底线, 即真实的量子剪裁效率  $\eta$  肯定要比近似的量子剪裁效率  $\eta'$  略微大一点.

对于  $^4F_{9/2}, ^4S_{3/2}, ^4F_{7/2}, ^4F_{5/2}, (^2G, ^4F, ^2H)_{9/2}, ^4G_{11/2}$  和  $^4G_{9/2}$  等受激能级, 参考  $^2H_{11/2}$  能级受激的时候的近似的量子剪裁效率(3)式, 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

$^4G_{9/2}$  等受激能级的近似的量子剪裁效率的计算办法和计算值.

我们已从实验上测量了光激发  $^2H_{11/2}$  能级,  $^4I_{9/2}$  能级,  $^4F_{9/2}$  能级,  $^4S_{3/2}$  能级,  $^4F_{7/2}$  能级,  $^4F_{5/2}$  能级,  $(^2G, ^4F, ^2H)_{9/2}$  能级,  $^4G_{11/2}$  能级和  $^4G_{9/2}$  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, 从前述的公式计算得到的近似的量子剪裁效率  $\eta'$  也列于表 1. 从表 1 可以看出, 光激

发<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级的第一激发态<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 的发光近似的量子剪裁效率  $\eta'$  已达约 178.55%. 同时也可以看出光激发<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>, (<sup>2</sup>G, <sup>4</sup>F, <sup>2</sup>H)<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 和<sup>4</sup>G<sub>9/2</sub> 等能级的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的荧光的近似的量子剪裁效率  $\eta'$  依次各为 132.26%, 147.09%, 149.07%, 138.17%, 133.58%, 177.61%, 和 157.08%. 发现了基于单种稀土离子 Er 离子的高浓度的 Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料的可见激发的有效的红外量子剪裁效应.

## 6. 分 析

首先分析<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 能级, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 能级和<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 能级受激发的时候的可见到红外的量子剪裁现象. 从图 1 和表 1 可以看出, 实验观察到 Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料在 523.5 nm 激发光激发<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级的时候出现的为相对强度为  $4.515 \times 10^2$  的 {525.0 nm 的<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和 557.0 nm 的<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>} ,  $1.422 \times 10^1$  的 668.5 nm 的<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> ,  $4.741 \times 10^1$  的 810.5 nm 的<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> ,  $2.695 \times 10^2$  的 850.0 nm 的<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> ,  $3.083 \times 10^4$  的 999.5 nm 的<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> , 和  $7.737 \times 10^5$  的 1532.5 nm <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的数条荧光, 显然, 荧光的能量已主要集中在 1532.5 nm <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的红外荧光上. 即 1532.5 nm 的 Er<sup>3+</sup> 的第一激发态到基态荧光很强, 而其他的荧光都急剧减小都很小了. 也容易观察到 Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料在 823.5 nm 激发光激发<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 能级的时候<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> , 和<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的数条荧光线的相对强度为  $8.478 \times 10^4$  和  $3.778 \times 10^5$ . 显然前述的 523.5 nm 和 823.5 nm 激发的情况, <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的积分荧光强度和其他所有荧光<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> , <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> , <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> , <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> , <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的积分荧光强度之间的荧光相对强度比为 24.45 和 4.46. 显然<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 荧光和其他所有荧光之间的荧光相对强度比已有很大改变. 而且, 523.5 nm 激发光激发<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级导致的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的积分荧光强度  $7.737 \times 10^5$  比 823.5 nm 激发光激发<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 能级导致的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的积分荧光强度  $3.778 \times 10^5$  大了 2.05 倍, 同时, 523.5 nm 激发光激发<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级导致的<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的积分荧光强度  $3.083 \times 10^4$  比 823.5 nm 激发光激发<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 能级导致的<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的积分荧光强度  $8.478 \times 10^4$

小了 2.75 倍, 即<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 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<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料在 546.5 nm 激发光激发<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 能级的时候<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> , <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> , <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> , 和<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的数条荧光线的相对强度为  $2.178 \times 10^1$  ,  $7.312 \times 10^1$  ,  $4.067 \times 10^4$  , 和  $3.804 \times 10^5$ . Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料在 658.7 nm 激发光激发<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 能级的时候<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> , <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> , 和<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的数条荧光线的相对强度为  $2.281 \times 10^1$  ,  $2.436 \times 10^4$  , 和  $1.545 \times 10^5$ . <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 和<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 能级受激的时候的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的积分荧光强度  $3.804 \times 10^5$  和  $1.545 \times 10^5$  为<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 能级受激的时候的 100.7% 和 40.9% , <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 和<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 能级受激的时候的<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的积分荧光强度  $4.067 \times 10^4$  和  $2.436 \times 10^4$  为<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 能级受激的时候的 48.0% 和 28.7%. 显然, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 和<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 能级受激的时候的红外量子剪裁要比<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级受激的时候小得多.

我们从图 3 的 Er<sup>3+</sup> 离子的能级结构图可以分析出它的动力学过程<sup>[5,18-20,22]</sup> , 对于 823.5 nm 光激发<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 能级的时候, 激发到了<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 能级的粒子数可以通过自发辐射、无辐射多声子弛豫和 {<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> , <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>} 的 ET<sup>5</sup> - ET<sup>6</sup> 交叉能量传递通道把粒子数传递到第一激发态<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级, 对于 YVO<sub>4</sub> 晶体材料由于它的无辐射多声子弛豫速率很快, 自发辐射相比较小可以忽略, {<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> , <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>} 的 ET<sup>5</sup> - ET<sup>6</sup> 交叉能量传递通道因为是个 Anti-stokes 能量传递过程, 跃迁失配量达到  $-1088.1 \text{ cm}^{-1}$  , {<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> , <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>} 的 ET<sup>5</sup> - ET<sup>6</sup> 交叉能量传递通道相对于<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 的无辐射多声子弛豫也较小, 即<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 能级的粒子数主要通过<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 的无辐射多声子弛豫通道弛豫.

从图 3 还可以看出, 对于 523.5 nm 光激发<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级的时候, 激发到了<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级的粒子数也可以通过自发辐射、无辐射多声子弛豫和 {<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> , <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>} 的 ET<sup>1</sup> - ET<sup>1</sup> 交叉能量传递通道把粒子数传递到第一激发态<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级, (从我们的计算分析知道起始于<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级的别的能量传递通道比 ET<sup>1</sup> - ET<sup>1</sup> 要小得多), 因为 {<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> , <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>} 的 ET<sup>1</sup> - ET<sup>1</sup> 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,

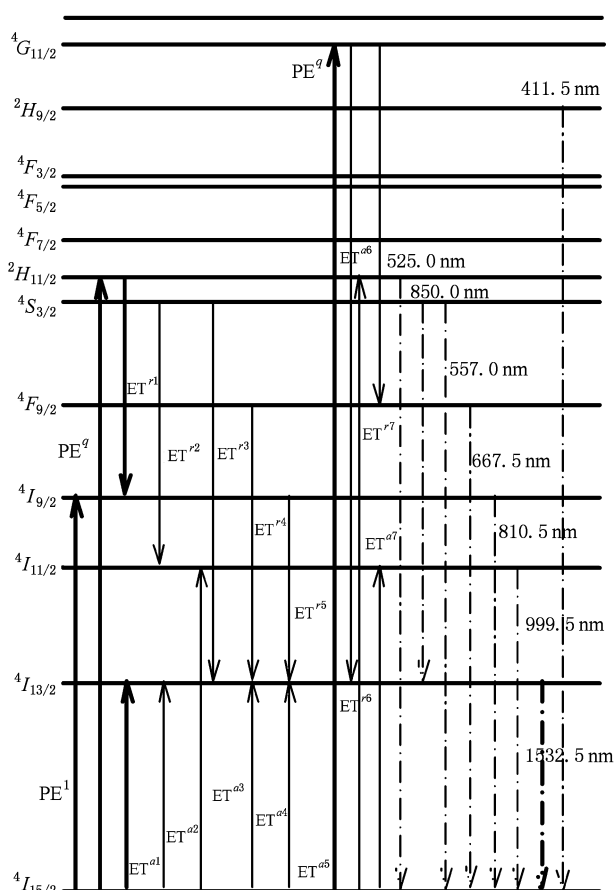


图3  $\text{Er}^{3+}$  离子的能级结构. 实线为吸收或能量传递, 点虚线为荧光

0.2837) 和 (0.0195, 0.1172, 1.4325) 又很大<sup>[5,18-20,22]</sup>, 而我们的  $\text{Er}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{VO}_4$  晶体材料的  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度又很大, 因此  $\{^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow$

$^4I_{13/2}\}$  的  $\text{ET}^{r1} - \text{ET}^{a1}$  交叉能量传递速率会很大. 即  $^2H_{11/2}$  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  $\text{ET}^{r1} - \text{ET}^{a1}$  交叉能量传递通道传递到第一激发态. 它也就是我们的高浓度  $\text{Er}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{VO}_4$  材料优于普通低浓度材料的主要优点.

从图1和表1的实验结果可以看出, 对于823.5nm光激发 $^4I_{9/2}$ 能级的时候,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光和其他所有荧光之间的荧光相对强度比为4.46. 对于523.5nm光激发 $^2H_{11/2}$ 能级的时候,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光和其他所有荧光之间的荧光相对强度比为24.45, 积分荧光强度之比相对来说已大大增强. 即我们的实验证实了523.5nm光激发 $^2H_{11/2}$ 能级的时候,  $^2H_{11/2}$ 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  $\text{ET}^{r1} - \text{ET}^{a1}$  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.

理论上的光激发 $^2H_{11/2}$ 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  $\text{ET}^{r1} - \text{ET}^{a1}$  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  $\text{ET}^{r5} - \text{ET}^{a5}$  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. 本文实验已经发现  $\{^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$  近似的量子剪裁效率  $\eta'$  已达约178.55%, 如果能够进一步提高  $\{^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$  的  $\text{ET}^{r5} - \text{ET}^{a5}$  交叉能量传递速率, 显然, 理论上 $^2H_{11/2}$ 能级受激的量子剪裁效率有可能超过200%.

表1 荧光校准的积分荧光强度和近似量子剪裁效率

激发波长/nm	可见区荧光积分强度/arb. units				红外区荧光积分强度/arb. units				$\eta'/\%$
	411.5	557.0	668.5	700.0	810.5	850.0	999.5	1532.5	
523.5		451.5	14.22		47.41	269.5	30830	773700	178.55
823.5							84780	377800	
381.0	68.80	993.0	21.05	50.44			56130	1334000	177.61
546.5			21.78		73.12		40670	380400	147.09
658.7					22.81		24360	154500	132.26
491.5		6529	44.93		204.0	2256	104900	1108000	149.07
453.0		6048	48.85		170.5	1952	60070	534600	138.17
409.0		15120	103.0	2278		1767	87840	779400	133.58
367.5	913.7	6882	28.59			1486	104100	1255000	157.08

从图1和表1的实验结果还可以看出, 对于546.5nm光激发 $^4S_{3/2}$ 能级的时候,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧光

和其他所有荧光之间的荧光相对强度比为9.32, 对于658.7nm光激发 $^4F_{9/2}$ 能级的时候,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  荧

光和其他所有荧光之间的荧光相对强度比为 7.06. 该实验结果意味着光激发到<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 能级和<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 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大致相当的. 事实也是如此, 从图 2 可以看出, 起动于<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 能级和<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 能级的最强的交叉能量传递通道 ET<sup>m2</sup> - ET<sup>m2</sup> {<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>}, ET<sup>m3</sup> - ET<sup>m3</sup> {<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>} 和 ET<sup>m4</sup> - ET<sup>m4</sup> {<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>} 虽然都是 Stokes 能量传递通道, 但是因为它们的跃迁失配量很大, 能量传递速率比 {<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>} 的 ET<sup>m1</sup> - ET<sup>m1</sup> 交叉能量传递通道要小得多, 因此量子剪裁效率比光激发<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级要小得多.

从以上的分析还可以看出, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级受激和<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 能级受激的红外量子剪裁现象和效率是很不一样的, 它就证实了他们的粒子数的传送过程是很不一样的, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级受激所产生的粒子数并没有无辐射弛豫到<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 能级然后再传送到<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级, 实际上, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级受激所产生的粒子数直接就通过 {<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>} 的 ET<sup>m1</sup> - ET<sup>m1</sup> 交叉能量传递通道传递到<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 能级, 从图 2 的激发谱也可以看到, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 荧光跃迁的激发谱的<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级的激发峰的相对强度不但最小而且由峰完全变成了谷, 它证实了激发<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级的绝大多数粒子数都通过交叉能量传递跨越过了<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 和<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级而直接传给了<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级, 它恰恰为我们的 Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 材料所专有的优点, 它也是低浓度材料所不可想象做不到的.

随后, 我们分析<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 能级, <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> 能级, <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub> 能级, (<sup>2</sup>G, <sup>4</sup>F, <sup>2</sup>H)<sub>9/2</sub> 能级和<sup>4</sup>G<sub>9/2</sub> 等能级受激发的时候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<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料在 381.0 nm 激发光激发<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 能级的时候出现的为相对强度为 6.880 × 10<sup>1</sup> 的 411.5 nm 的 (<sup>2</sup>G, <sup>4</sup>F, <sup>2</sup>H)<sub>9/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, 9.930 × 10<sup>2</sup> 的 {525.0 nm 的<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和 557.0 nm 的<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>}, 2.105 × 10<sup>1</sup> 的 668.5 nm 的<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, 5.044 × 10<sup>1</sup> 的 700.0 nm 的<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, 5.613 × 10<sup>4</sup> 的 999.5 nm 的<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, 和 1.334 × 10<sup>6</sup> 的 1532.5 nm <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的数条荧光, 显然, 荧光的能量也主要集中在 1532.5 nm <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的红外荧光上. <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的积分荧光强度和其他所有荧光 (<sup>2</sup>G, <sup>4</sup>F, <sup>2</sup>H)<sub>9/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的积分荧光

强度之间的荧光相对强度比为 23.39. 381.0 nm 激发光激发<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 能级导致的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的积分荧光强度 1.334 × 10<sup>6</sup> 比 823.5 nm 激发光激发<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 能级的时候大了 3.53 倍, 即<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 能级受激有极显著的红外量子剪裁现象.

从图 3 还可以看出, 对于 381.0 nm 激发光激发<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 能级的时候, 激发到了<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 能级的粒子数主要通过 {<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>} 的 ET<sup>m6</sup> - ET<sup>m6</sup> 交叉能量传递通道把粒子数传递到第一激发态<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级, 因为 {<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>} 的 ET<sup>m6</sup> - ET<sup>m6</sup> 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 + 388.93 cm<sup>-1</sup>, 约化矩征元 (0.1005, 0.2648, 0.2570) 和 (0.7158, 0.4138, 0.0927) 又很大<sup>[5,18-20,22]</sup>, 而我们的 Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料的 Er<sup>3+</sup> 离子浓度又很大, 因此 {<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>} 的 ET<sup>m6</sup> - ET<sup>m6</sup> 交叉能量传递速率会很大.

从理论上光激发<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 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 {<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>} 的 ET<sup>m6</sup> - ET<sup>m6</sup> 交叉能量传递通道传递到<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级的部分粒子数还可以通过 {<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>} 的 ET<sup>m1</sup> - ET<sup>m1</sup> 交叉能量传递通道继续传递给第一激发态, 即激发<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 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<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 能级受激的量子剪裁效率有可能远超过 200%. 据我们所知本文为首次报道的浅紫外激发的四光子的有效的红外量子剪裁效应.

从图 3 也可以看出, 381.0 nm 激发光激发<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 能级的时候还存在一条较小的 {<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>} 的 ET<sup>m7</sup> - ET<sup>m7</sup> 交叉能量传递通道(从我们的计算分析知道起始于<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 能级的别的能量传递通道比 ET<sup>m6</sup> - ET<sup>m6</sup> 和 ET<sup>m7</sup> - ET<sup>m7</sup> 要小得多), 因为 {<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>} 的 ET<sup>m7</sup> - ET<sup>m7</sup> 交叉能量传递通道的跃迁失配量为 937.7 cm<sup>-1</sup>, 约化矩征元 (0.4283, 0.0372, 0.0112) 和 (0.0276, 0.0002, 0.3942) 也比较大<sup>[5,18-20,22]</sup>, 而我们的 Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料的 Er<sup>3+</sup> 离子浓度又很大. 因此, 虽然 {<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>} 的 ET<sup>m7</sup> - ET<sup>m7</sup> 交叉能量传递通道比 {<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>} 的 ET<sup>m6</sup> - ET<sup>m6</sup> 交叉能量传递通道要小, 其结果为<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 能级受激所导致的粒子数主要通过 {<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> →<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> →<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>} 的

ET<sup>6</sup> - ET<sup>6</sup> 交叉能量传递通道把粒子数传递到第一激发态<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级,它导致了<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 荧光跃迁的四光子的有效的红外量子剪裁效应. 同时,因为 {<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>} 的 ET<sup>7</sup> - ET<sup>7</sup> 交叉能量传递通道把一小部分粒子数传递到了<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级,它导致了<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 荧光跃迁的红外量子剪裁效率的降低,即如表 1 所示的<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 能级受激的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 荧光跃迁近似的红外量子剪裁效率 η' 约为 177.61%. 但,实际上, {<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>} 的 ET<sup>7</sup> - ET<sup>7</sup> 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<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级,但它对于太阳能电池来说也为有效的能量传递,所以,<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 能级受激所导致的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 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来说为极有效极有用极有意义的.

到目前为止,发展最完善的应为硅太阳能电池<sup>[4,22,24]</sup>,并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,新产品都在不断的发展之中,锗太阳能电池就为发展较快的一种新太阳能电池<sup>[4,22,24]</sup>,已用在了锗、硅锗和叠层太阳能电池例如 GaInP<sub>2</sub>/GaAs/Ge 的三结级连电池上,由于锗的带隙宽度为 0.67 eV 比较小用于太阳能电池有专有的优点<sup>[4,22,24]</sup>. 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,它是继续成为研究工作有待解决的主要问题. 而量子剪裁器件的成本相对于整个太阳能电池来说是只占很小的一部分,因此它对于整个太阳能电池的造价的增加来说只有很小的比例,因此可以说量子剪裁太阳能电

池在经济上就更具有竞争力和可行性<sup>[1-14,22,24-26]</sup>.

由于锗的带隙宽度 0.67 eV (5405 cm<sup>-1</sup>) 比 Er<sup>3+</sup> 离子的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 荧光能量 6500 cm<sup>-1</sup> 要小一点,即 Er<sup>3+</sup> 离子的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁到锗的能量传递是很有有效的<sup>[5,18-20,22]</sup>. 因此,我们发现 Er 离子的多光子的有效的红外量子剪裁效应对提高太阳能电池的效率是很有意义的.

## 7. 结 论

研究了高浓度的 Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料的红外量子剪裁现象<sup>[1,2]</sup>,测量 Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料的可见和红外的荧光发射光谱和积分荧光强度,计算了近似量子剪裁效率 η', 计算结果发现,光激发<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 荧光跃迁的近似的量子剪裁效率 η' 已达约 178.55%. 光激发<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 能级的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 荧光跃迁近似的红外量子剪裁效率 η' 约为 177.61%. 发现了基于单种稀土 Er 离子的高浓度的 Er<sub>0.3</sub>Gd<sub>0.7</sub>VO<sub>4</sub> 晶体材料的可见激发的三光子的有效的红外量子剪裁现象和浅紫外激发的四光子的有效的红外量子剪裁现象. 还发现了一种新颖有趣的激发谱峰“峰-谷”转换的现象. 这些发现对提高太阳能电池的效率是很有价值的.

衷心感谢北京大学孙玲、章斐、周雅琴、刘彭芝老师,北京师范大学何琛娟老师,北京应用物理与计算数学研究所康栋国老师的友好帮助和关心.

- [1] Yang G Z National natural science foundation of China 1995 *Optical Physics* (Beijing : Science Press) (in Chinese) [杨国桢,等,国家自然科学基金委员会 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] Zhou Y, Feofilov S P, Jeong J Y, D A Keszler, Meltzer R S 2006 *Journal of Luminescence* **120** 265
- [4] Presting H, Konle J, Kibbel H, Thonke K, Sauer R 2001 *Silicon - Based and Hybrid Optoelectronics III* **4293** 63
- [5] Song Z F, Lian S R, Wang S K 1982 *Acta Phys. Sinic.* **31** 772 (in Chinese) [宋增福、连绍仁、王淑坤 1982 物理学报 **31** 772]
- [6] Wegh R T, Donker H, Oskam K D, and Meijerink A 1999 *Journal of Luminescence* **82** 93
- [7] Ye S, Luo J, Chen J X, Zhu B, Lakshminarayana G, Qiu J R 2008 *Optics Express* **16** 8989
- [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 and Solar Cells* **90** 1189
- [10] Vergeer P, Vlugt T J H, Kox M H F, Hertog M I den, van der Eerden J P J M, Meijerink A 2005 *Physical Review B* **71** 014119
- [11] Lee T J, Luo L Y, Diau E W G, Chen T M, Cheng B M, Tung C Y 2006 *Applied Physics Letters* **89** 131121
- [12] Wang G W, Tang Y, Long C W 1964 *Acta Phys. Sin.* **20** 1178 (in Chinese) [王国文、汤沂、龙纯玮 1964 物理学报 **20** 1178]
- [13] Carnall W T, Field R, Rajnank K T 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 4424

- [14] Zhang Q Y, Liang X F 2007 *Journal of the Society for Information Display* **16** 755
- [15] Zagunienyi A I, Ostoumov V G, Shcherbakov I A, Jensen T, Meyn J P, Huber G 1992 *Sov. J. Quant. Electron.* **22** 1071
- [16] Tzenga H Y, Cheng B M, Chen T M 2007 *Journal of Luminescence* **122-123** 917
- [17] Ni P G, Zhang S Z, Ji P W 2008 *Bulletin of National Natural Science Foundation of China* **5** 301 (in Chinese) [倪培根、张守著、汲培文 2008 中国科学基金 **5** 301]
- [18] 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]
- [19] Reisfeld R 1977 *Lasers and excited states of rare-earth* (New York: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg,)
- [20] Chen X Y, Luo Z D 1998 *Chin. Phys.* **7** 773
- [21] Xiao S G, Yang X L, and 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]
- [22] Xu X R, Shu M Z 2003 *Science of Luminescence and Luminescent Material* (Beijing: The Publish Center of Material Science and Engineering) (in Chinese) [徐叙瑛、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)]
- [23] Zhou J, Ren Z, Zhai T R 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3208 (in Chinese) [周静、任芝、翟天瑞 2009 物理学报 **58** 3208]
- [24] Ogata K, Matsui T, Isomura M, Kondo M 2006 *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** 1255
- [25] 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]
- [26] Zhang Q Y, Yang C H, Pan Y X 2007 *Applied Physics Letters* **90** 021107
- [27] Dai Z W, Yang H G, Zu N N 2007 *Chin. Phys.* **16** 1650
- [28] Wang E G, Guo Y, Zhang Y F, Oe T Z, Bao X Y, Tang Z, Zhang L X, Zhu W G, Niu Q, Qiu Z Q, Jia J F, Zhao Z X 2004 *Science* **306** 5703

## Infrared quantum-cutting analysis of $\text{Er}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{VO}_4$ crystal for solar cell application\*

Chen Xiao-Bo<sup>1)†</sup> Yang Guo-Jian<sup>1)</sup> Zhang Chun-Lin<sup>2)</sup> Li Yong-Liang<sup>1)</sup> Liao Hong-Bo<sup>1)</sup>  
Zhang Yun-Zhi<sup>2)</sup> Chen Luan<sup>1)</sup> Wang Ya-Fei<sup>1)</sup>

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

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

(Received 18 December 2009; revised manuscript received 2 March 2010)

### Abstract

Recently the infrared quantum cutting has achieved an exciting development in enhancing the efficiency of solar cell. The infrared quantum cutting of  $\text{Er}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{VO}_4$  crystalline is studied in the present paper. It is found that the approximate quantum cutting efficiencies of  $1532.5\text{ nm } ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  fluorescence, when the  $^2H_{11/2}$  and  $^4G_{11/2}$  levels are excited, are about 178.55% and 177.61% respectively. Especially, effective three-photon and four-photon infrared quantum cuttings of  $\text{Er}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{VO}_4$  crystalline excited by visible and near-violet light are found for the first time in the present paper. An interesting "peak - valley" conversion phenomenon in the excitation spectrum is also observed. It is also the first time for us to find the first-order infrared quantum cutting based single species  $\text{Er}^{3+}$  ion for  $\text{Er}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{VO}_4$  crystalline.

**Keywords:** infrared quantum cutting, solar cell,  $\text{Er}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{VO}_4$  crystal

**PACC:** 7830G, 7820, 7855

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

† E-mail: chen78xb@hotmail.com