

ErP₅O₁₄ 非晶玻璃的红外量子剪裁*陈晓波[†] 杨国建 李崧 杨小冬 刘大禾 陈英 丁凤莲 吴正龙

(北京师范大学应用光学北京重点实验室和分析测试中心, 北京 100875)

(2011年5月8日收到; 2011年6月17日收到修改稿)

研究了五磷酸铒 Er_{1.0}P₅O₁₄ 非晶玻璃的红外量子剪裁现象. 从吸收谱和激发光谱的计算比较中肯定了 Er_{1.0}P₅O₁₄ 非晶玻璃的 1537.0 nm 红外荧光为多光子量子剪裁荧光. 从 Er_{1.0}P₅O₁₄ 非晶玻璃的可见和红外荧光发射光谱中发现, 激发 ²H_{11/2}, ⁴G_{11/2} 和 ⁴G_{9/2} 能级所导致的 ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 量子剪裁红外荧光很强; 基于自发辐射速率、无辐射弛豫速率和能量传递速率等参数的计算, 对其量子剪裁机理进行了分析. 发现起源于基态的强下转换能量传递 {²H_{11/2} → ⁴I_{9/2}, ⁴I_{15/2} → ⁴I_{13/2}}, {⁴G_{11/2} → ⁴I_{13/2}, ⁴I_{15/2} → ²H_{11/2}}, {⁴G_{9/2} → ⁴F_{7/2}, ⁴I_{15/2} → ⁴I_{13/2}} 和 {⁴G_{9/2} → ⁴I_{13/2}, ⁴I_{15/2} → ²H_{11/2}} 是导致 Er_{1.0}P₅O₁₄ 非晶玻璃具有强的三光子和四光子量子剪裁红外荧光的原因. 研究结果对改善太阳能电池效率有一定意义.

关键词: 稀土红外量子剪裁现象, 太阳能电池, Er_{1.0}P₅O₁₄ 非晶玻璃

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

1 引言

全球能源消费逐年增长, 预计到 2050 年全球能源消费量要比 2001 年增长一倍. 作为一种安全的新能源太阳能的利用被寄予了很大期望^[1-7]. 太阳能的利用需要有效的渠道来收集、转换和存储太阳辐射的能量, 而能够把太阳光直接转换为电能的太阳能电池就成为在大范围内有效收集和转换太阳能的最好候选者^[2-17]. 但是, 目前因其每度电的成本过高, 太阳能电池的利用受到很大限制; 降低成本的途径一是降低其产品的成本, 二是提高其能量转换效率^[5].

太阳能电池的损耗主要来自两个方面: 一是吸收高能光子后热电荷载空穴对的弛豫, 二是低能光子能量未被吸收. 对于窄带隙的半导体材料如 Si 和 Ge 等, 热化损耗就成为主要的能量损失. 减少热化损耗的渠道一是采用多结级连太阳能电池, 但是它的造价很高^[5]; 第二就是量子剪裁^[2-17]. 量子剪裁每吸收一个大能量光子就放出两个小能量光子, 激发能量分给了两个光子导致吸收能无损耗的红移获得大于 100% 的发光效率. 自从《Science》

在 1999 年报道了 Wegh 等对 Eu³⁺-Gd³⁺ 系统的可见量子剪裁的工作以来^[2], 量子剪裁现象所具有的重要性和应用意义已被广泛了解^[1-25]. 2005 年, Vergeer 等首先发表了用于发展太阳能电池的可见光到红外光的红外量子剪裁^[2,3]; 2007 年起红外量子剪裁在国内外成为一个新兴的研究热点, 至今已在国际重要刊物上发表了许多研究成果^[2,3,5-10,14,15,17], 其中多为是双光子量子剪裁方面的研究. 如果一个可见光子转换成两个红外光子, 在荧光量子效率大大提高的同时热化损耗可以减至最小. 上述工作进一步肯定了量子剪裁太阳能电池应用的可行性. 量子剪裁太阳能电池在展现了其诱人的前景的同时, 也存在着所获得的红外量子剪裁发光强度比理论预期要小得多的问题, 迫切需要对红外量子剪裁发光的深入探索, 以获得能够满足实用要求的强的红外量子剪裁发光^[5,7]. 本文在实验测量和理论计算的基础上, 对 Er_{1.0}P₅O₁₄ 非晶玻璃的红外量子剪裁现象进行了研究和分析, 发现 Er_{1.0}P₅O₁₄ 非晶玻璃有较强的三光子和四光子红外量子剪裁发光. 本文的理论计算对单种 Er³⁺ 离子的红外量子剪裁具有重要的参考意义: 从物理

* 国家自然科学基金 (批准号: 10674019) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 212-105560GK) 资助的课题.

[†] E-mail: chen78xb@sina.com

机制上来说, 利用 Er^{3+} 离子很大的交叉能量传递通道速率可以提供较高的量子剪裁效率.

2 实验装置和样品

测量红外荧光的实验仪器设备为 Edinburgh 公司的 F900 型荧光光谱仪, 测量可见荧光的实验仪器设备为 JY-ISA 公司的 Fluorolog-Tau-3 型荧光光谱仪, 仪器自备 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; 红外探测器为 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, 所有实验信号曲线为校准后的实验信号曲线, 实验信号具有很好的信噪比.

所用实验样品为北京人工晶体研究所提供的 $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃和 $\text{Er}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃样品 [11]. 在该类样品中激活离子不是作为杂质被掺入基质材料中, 而是作为一个组成成分构成一定化学计量比的化合物. 在该结构中稀土离子被很好地屏蔽, 任何两个稀土离子都不共用同一个 O 原子, 稀土 Er 离子间的最短连接是 $\text{Er}^{3+}\text{-O-P-O-Er}^{3+}$, 最小间距不小于 0.5 nm. Er 离子间较大的离子间距削弱了离子间的相互作用, 从此减小了离子相互作用造成的荧光淬灭 [11].

3 实验结果

首先, 我们测量了 $\text{Er}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的吸收谱, 实验结果如图 1 所示. 由图 1 可见,

$\text{Er}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的谱峰峰位值依次为: (1532.0, 1498.0), 975.7, 799.2, 651.5, 543.2, 519.7, 487.5, 450.3, 442.7, 406.5, 377.0, 364.3 和 356.5 nm. 容易指出它们依次对应着: $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4G_{11/2}$, $^4G_{9/2}$ 和 $^2K_{15/2}$ 能级的吸收, 其能级结构如图 2 所示 [12]. 计算得到了上述能级的重心值为: 1521.8, 978.2, 802.5, 654.5, 543.5, 521.8, 488.0, 451.2, 441.9, 407.1, 378.2, 364.8 和 360.0 nm. 计算得到的 J-O 理论的三参量光谱参量为: $\Omega_2 = 5.12 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.36 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.88 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

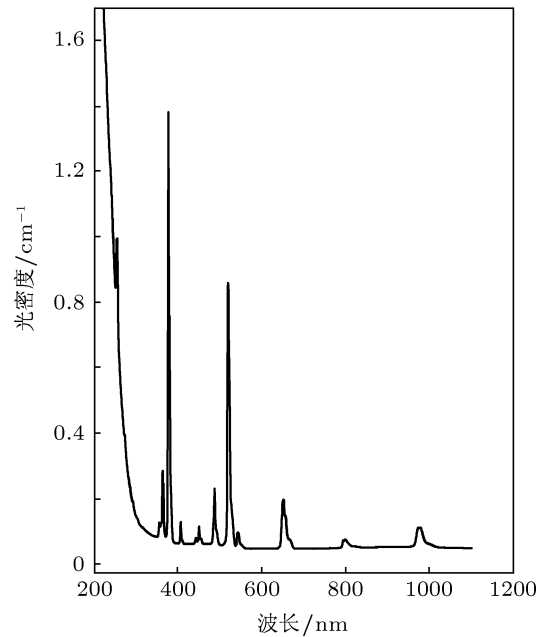


图 1 $\text{Er}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的吸收谱

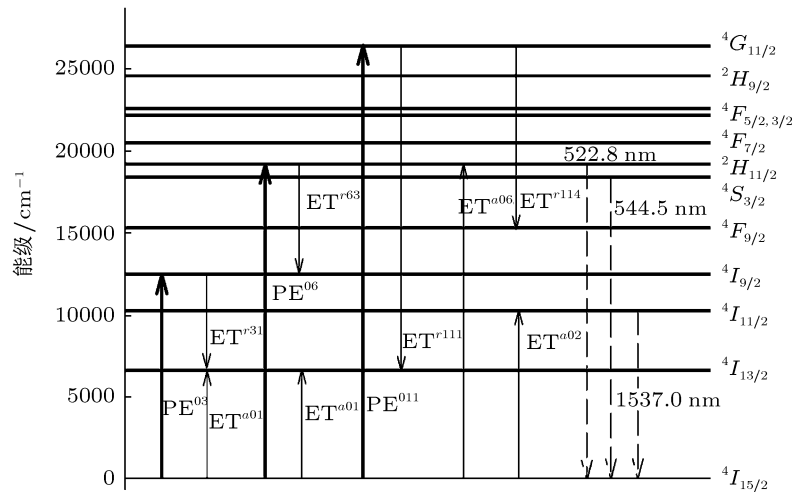


图 2 $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的能级结构和量子剪裁过程原理图

测量了 $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的 Er^{3+} 离子的 1537.0 nm 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 红外荧光的 200 nm—887 nm 范围的激发光谱, 实验结果如图 3 所示. 也测量了 Er^{3+} 的 544.5 nm 的 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 可见荧光的 285 nm—530 nm 范围的激发光谱, 实验结果如图 4 所示. $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的激发谱峰依次为: 800.0, 651.0, 543.5, 520.0, 487.5, 450.0, 405.5, 378.5 和 364.5 nm; 容易发现它们依次对应着从基态到 $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4G_{11/2}$ 和 $^4G_{9/2}$ 能级的吸收跃迁 [12].

随后, 我们测量了 $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的可见荧光发光光谱, 测量结果如图 5 所示. $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的激发谱峰 800.0, 651.0, 543.5, 520.0, 487.5, 450.0, 405.5, 378.5 和 364.5 nm 被选来用作激发波长, 测量发现了两条可见荧光, 它们位于 522.8 nm 和 544.5 nm 处, 容易指出上述荧光为 Er^{3+} 离子的 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光跃迁 [12]. 所有测量的荧光光谱都已校准, 从实验曲线计算得到的积分荧光强度值列于表 1.

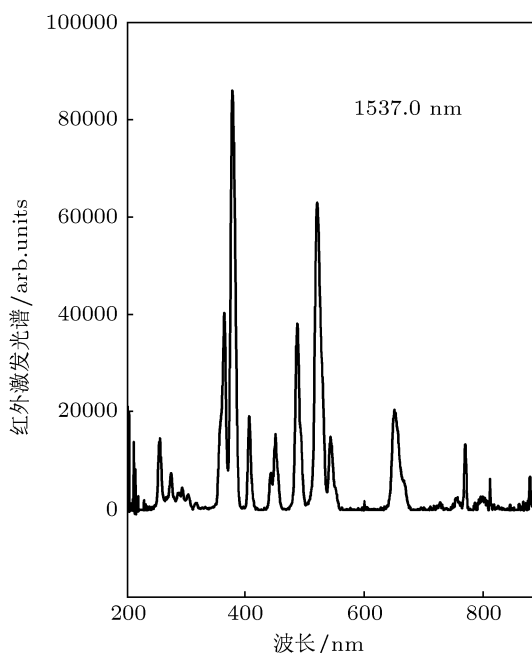


图 3 $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的 Er^{3+} 离子 1537.0 nm 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 红外荧光的 200 nm—887 nm 范围的激发光谱

最后, 我们测量了 $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃在 750 nm—1700 nm 波长范围的红外荧光光谱. 同样, $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 的激发谱峰 800.0, 651.0, 543.5,

520.0, 487.5, 450.0, 405.5, 378.5 和 364.5 nm 被选来用作激发波长, 实验结果发现在红外区有一个显著的红外荧光位于 1537.0 nm 处, 容易指出它是 Er^{3+} 离子的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 红外荧光跃迁 [12]. 表 1 也给出了该 Er^{3+} 离子的 1537.0 nm 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 红外荧光的积分荧光强度. 同时, 图 5 给出了测量得到的红外荧光光谱. 图 5 和表 1 的所有测量曲线和数据都已经校准, 它们的相对强度可以直接比较.

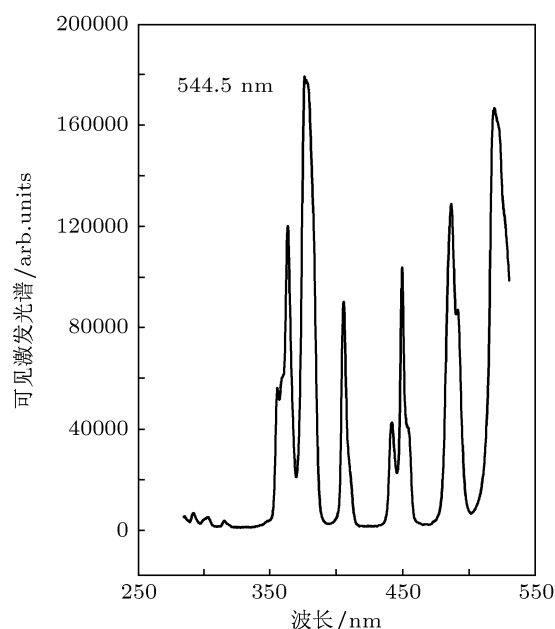


图 4 $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的 Er^{3+} 离子 544.5 nm 的 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 可见荧光 285 nm—530 nm 范围的激发光谱

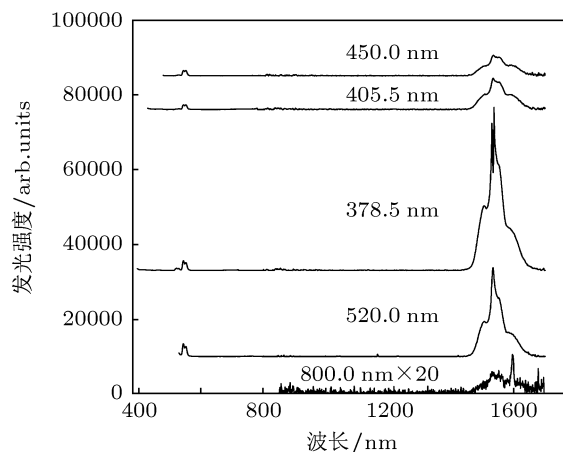


图 5 $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃在 750 nm—1700 nm 波长范围的红外荧光光谱和 395—750 nm 波长范围的可见荧光光谱. 图中的数字为激发波长; *20 代表强度放大了 20 倍

表 1 Er_{1.0}P₅O₁₄ 非晶玻璃各荧光线的校准的积分荧光强度

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
	522.8 nm	544.5 nm	1537.0 nm
800.0			2.223 × 10 ⁴
520.0		4.663 × 10 ⁴	1.457 × 10 ⁶
378.5	7.528 × 10 ³	3.523 × 10 ⁴	2.566 × 10 ⁶
405.5	2.066 × 10 ³	1.944 × 10 ⁴	7.162 × 10 ⁵
450.0	2.285 × 10 ³	2.144 × 10 ⁴	4.816 × 10 ⁵
364.5	3.028 × 10 ³	2.237 × 10 ⁴	1.433 × 10 ⁶
487.5	4.718 × 10 ³	3.335 × 10 ⁴	1.312 × 10 ⁶
543.5			3.964 × 10 ⁵
651.0			2.843 × 10 ⁵

4 非辐射弛豫速率的计算

我们从测量得到的寿命值拟合计算得到了所有的多声子弛豫速率^[12]:

$$W^P = W_0 \cdot e^{-\alpha \cdot \Delta E}. \quad (1)$$

测量和计算发现 ${}^4I_{13/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{11/2} \Rightarrow {}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{9/2} \Rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{9/2} \Rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4S_{3/2} \Rightarrow {}^4F_{9/2}$, ${}^2H_{11/2} \Rightarrow {}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{7/2} \Rightarrow {}^2H_{11/2}$, ${}^4F_{5/2} \Rightarrow {}^4F_{7/2}$, ${}^4F_{3/2} \Rightarrow {}^4F_{5/2}$, ${}^2H_{9/2} \Rightarrow {}^4F_{3/2}$, ${}^4G_{11/2} \Rightarrow {}^2H_{9/2}$ 和 ${}^4G_{9/2} \Rightarrow {}^4G_{11/2}$ 的无辐射多声子弛豫速率依次为: 83.2, 3095.8, 13422.2, 8761.1, 6105.8, 99797.0, 46749.7, 30417.2, 100469.7, 23325.1, 30183.5 和 53797.2 s⁻¹.

从无辐射多声子弛豫速率的拟合中我们得到 W_0 和 α 参数, 它主要为能量传递速率计算所必须的参数.

5 能量传递速率的计算

能量传递速率 (Kushida 理论) 的计算公式主要有^[1,6,12]:

$$W_{ET}^{(d-d)} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{g_i g_k} \cdot \frac{\pi^2 e^4}{h^2 c} \cdot \frac{\chi}{R^6} \cdot \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle \Psi_i \| U^{(t)} \| \Psi_j \rangle^2 \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle \Psi_k \| U^{(t)} \| \Psi_e \rangle^2 S, \quad (2a)$$

$$W_{ET}^{(d-q)} = 11.4 \cdot \frac{1}{g_i g_k} \cdot \frac{\pi^2 e^4}{h^2 c} \cdot \frac{\chi}{R^8} \cdot \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle \Psi_i \| U^{(t)} \| \Psi_j \rangle^2$$

$$\times \frac{4}{9} [\langle 4f \| C^{(2)} \| 4f \rangle \langle r^2 \rangle \langle \Psi_k \| U^{(2)} \| \Psi_e \rangle]^2 \cdot S, \quad (2b)$$

$$W_{ET}^{(q-q)} = 48.7 \cdot \frac{1}{g_i g_k} \cdot \frac{\pi^2 e^4}{h^2 c} \cdot \frac{\chi}{R^{10}} \cdot \frac{4}{9} [\langle 4f \| C^{(2)} \| 4f \rangle \langle r^2 \rangle \langle \Psi_i \| U^{(2)} \| \Psi_j \rangle]^2 \times \frac{4}{9} [\langle 4f \| C^{(2)} \| 4f \rangle \langle r^2 \rangle \langle \Psi_k \| U^{(2)} \| \Psi_e \rangle]^2 \cdot S; \quad (2c)$$

$$\chi = \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right)^4, \quad (3)$$

$$\langle f \| c^2 \| f \rangle = - \left(\frac{28}{15} \right)^{-1/2}, \quad (4)$$

$$S = \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \Delta v^2}, \quad (5)$$

$$\langle \Psi_l | r | \Psi_k \rangle^2 = \sum \Omega_\lambda \cdot \langle \Psi_l \| U^{(\lambda)} \| \Psi_k \rangle^2, \quad (6)$$

$$\langle \Psi_l | \sum r_t r_t | \Psi_k \rangle^2 = \frac{4}{9} \cdot [\langle f \| c^2 \| f \rangle \cdot \langle r^2 \rangle \times \langle \Psi_l \| U^{(2)} \| \Psi_k \rangle]^2. \quad (7)$$

这些公式计算的是能量失配为零的共振情况的能量传递速率^[12-18,21-25]. 对于存在一定能量失配的声子辅助的能量传递速率 (Miyakawa-Dexter 理论) 的计算公式为^[12-18,21-25]:

$$W_{PET} = W_{ET} \cdot e^{-\beta \cdot \Delta E}, \quad (8)$$

其中的关键参数 β 可由下述公式计算得到

$$\beta = \alpha - \gamma, \quad (9)$$

$$\gamma = \frac{1}{\hbar \omega} \cdot \ln \left(1 + \frac{g_A}{g_D} \right), \quad (10)$$

α 为由无辐射弛豫速率的拟合中我们得到 α 参数.

表2 Er_{1.0}P₅O₁₄ 非晶玻璃所有较重要的(起源于基态的)下转换能量传递速率

施主能级		受主能级		能量 失配 /cm ⁻¹	重叠积分	改善前能 量传递 /s ⁻¹	改善后能 量传递 /s ⁻¹
3	1	0	1	-766.094	0.000179	17272.71586	438.2027
4	1	0	1	1827.728	3.96 × 10 ⁻⁵	2937.287928	2937.288
5	3	0	1	-911.626	0.000137	18232.38328	230.1603
5	3	0	1	1328.185	7.15 × 10 ⁻⁵	1678.729416	1678.729
5	1	0	2	1328.185	7.15 × 10 ⁻⁵	8024.484166	8024.48
6	4	0	1	-2999.86	1.52 × 10 ⁻⁵	11231.34974	0.00634
6	3	0	1	-177.427	0.000622	1294348.845	552702.7
6	2	0	1	2062.384	3.15 × 10 ⁻⁵	4141.422089	4141.422
6	2	0	2	-1583.04	5.19 × 10 ⁻⁵	12467.92838	6.287807
6	1	0	2	2062.384	3.15 × 10 ⁻⁵	51886.82098	51886.82
6	1	0	3	-177.427	0.000622	9614.216684	4105.386
7	3	0	1	1235.856	8.14 × 10 ⁻⁵	14049.18792	14049.19
7	2	0	2	-169.759	0.00063	145049.7909	64258.21
8	4	0	1	103.8923	0.000685	175965.8344	175965.8
8	3	0	2	-719.098	0.000197	57576.37115	1829.981
8	1	0	4	103.8923	0.000685	24221.99283	24221.99
9	4	0	1	596.6846	0.000255	7105.746513	7105.75
9	3	0	2	-226.305	0.000572	149532.226	50508.79
10	3	0	2	1646.072	4.82 × 10 ⁻⁵	4980.929937	4980.93
11	7	0	1	-1022.56	0.000113	616949.3761	4574.776
11	6	0	1	305.3355	0.000488	21080.86151	21080.86
11	4	0	2	546.2361	0.000285	1418834.279	1418835
11	1	0	6	305.3355	0.000488	18331573.52	18331577
12	7	0	1	131.8549	0.000664	5397725.835	5397726
12	6	0	1	1459.753	6.03 × 10 ⁻⁵	135311.6561	135311.7
12	4	0	2	1700.653	4.54 × 10 ⁻⁵	73897.1468	73897.15
12	1	0	6	1459.753	6.03 × 10 ⁻⁵	14343105.98	14343107
12	1	0	7	131.8549	0.000664	93203.7741	93203.77
12	0	0	11	762.0367	0.000181	438244.3751	438244.4

表中能级序号 0, 1, 2—12 依次分别代表 ⁴I_{15/2}, 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}, ²H_{9/2}, ⁴G_{11/2} 和 ⁴G_{9/2} 能级.

我们已在有关工作 [18,21] 中发现: 对于 Stokes 能量传递过程 (8) 式是较好成立的, 但是对于 Anti Stokes 能量传递过程 (8) 式需要加上改善因子 exp{ΔE/kT} 才能正确描述 Anti-Stokes 能量传递速率 [17,18,21]:

$$W_{PET}^{Anti-Stokes} = W_{ET} \cdot e^{-\beta \cdot \Delta E} \cdot e^{-\Delta E/kT}, \quad (11)$$

$$\Delta E = |\text{施主释放的能量} - \text{受主吸收的能量}|. \quad (12)$$

我们在计算得到的自发辐射速率和无辐射弛豫速率的基础上得到了所有能量传递过程的能量传递速率 [17,18,21], 表 2 给出了所有较重要的(起

源于基态的) 下转换能量传递速率. 所有的对于量子剪裁现象的计算分析都是以上述理论为基础的 [17,18,21].

6 实验结果分析

直接比较吸收谱和红外荧光谱线的激发谱是检验是否存在量子剪裁现象的最直接的判据 [2,3,5-10,12,14,15]. 根据测量得到的图 1 的吸收谱和图 3 的 1537.0 nm 的 ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 红外荧光的 200 nm—887 nm 的激发光谱, 我们计算了 800.0,

520.0 和 378.5 nm 三个谱线的吸收光谱和激发光谱的积分强度、峰值强度和比例, 结果如表 3 所示. 从表 3 可以看出: 如果把 800.0 nm 谱线的强度归一为 1^[5,7], 那么 520.0 nm 和 378.5 nm 两个谱线的激发光谱与吸收光谱的归一积分强度比例和归一峰值强度比例都约等于 2^[5,7]. 该结果显然证实了 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4G_{11/2}$ 能级每吸收一个光子就能比 ${}^4I_{9/2}$ 能级多释放出两个近红外光子^[5,7], 如果 ${}^4I_{9/2}$ 能级的下转换量子剪裁效率能超过 100%, 那么 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4G_{11/2}$ 能级的下转换量子剪裁效率

就能超过 200%.

从图 5 和表 1 可以看出: 激发 ${}^2H_{11/2}$, ${}^4G_{11/2}$, 和 ${}^4G_{9/2}$ 能级所导致的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 量子剪裁红外荧光很强, 但激发 ${}^4I_{9/2}$ 能级所导致的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 量子剪裁红外荧光很弱, 前者要比后者大了接近 100 倍. 激发其他能级所导致的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 量子剪裁红外荧光强度处在中等状态. 导致该种现象的物理原因可以从表 3 的所有较重要的 (起源于基态的) 下转换能量传递速率数据中分析得出^[17,18,21].

表 3 吸收光谱和激发光谱的积分强度、峰值强度和比例

		800.0 nm	520.0 nm	378.5 nm
吸收光谱	积分强度	0.4755	6.0395	6.6310
	归一积分强度	1	12.701	13.945
	峰值强度	0.073	0.841	1.378
	归一峰值强度	1	11.520	18.877
激发光谱	积分强度	3.908×10^4	9.304×10^5	1.173×10^6
	归一积分强度	1	23.808	30.030
	峰值强度	2.500×10^3	6.260×10^4	8.520×10^4
	归一峰值强度	1	25.000	34.080
激发光谱	归一积分比例	1	1.87	2.15
吸收光谱	归一峰值比例	1	2.17	1.81

对于 ${}^2H_{11/2}$ 能级, 它的起源于基态的下转换能量传递 $\{{}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$ ET^{r63}-ET^{a01} 交叉能量传递通道的速率 $5.527 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 很大, 比它的总自发辐射速率 $7.275 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 和 ${}^2H_{11/2} \Rightarrow {}^4S_{3/2}$ 的无辐射弛豫速率 $9.980 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 都要大, 因此, 激发 ${}^2H_{11/2}$ 能级所导致的粒子数主要通过 $\{{}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$ 的 ET^{r63}-ET^{a01} 交叉能量传递通道传递到第一激发态, 加上 ${}^2H_{11/2}$ 能级吸收的振子强度 7.69×10^{-6} 很大, 所以, 激发 ${}^2H_{11/2}$ 能级所导致的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 三光子量子剪裁红外荧光强度很大.

对于 ${}^4G_{11/2}$ 能级, 它的起源于基态的下转换能量传递 $\{{}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}\}$ 的 ET^{r111}-ET^{a06} 交叉能量传递通道的速率 $1.833 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 很大, 比它的总自发辐射速率 $2.212 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 和 ${}^4G_{11/2} \Rightarrow {}^2H_{9/2}$ 的无辐射弛豫速率 $3.018 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 要大很多. 因此, 激发 ${}^4G_{11/2}$ 能级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^{r111}-ET^{a06} 交叉能量传递通道传递到第一激发态, 加上 ${}^4G_{11/2}$ 能级吸收的振子

强度 14.07×10^{-6} 很大, 所以, 激发 ${}^4G_{11/2}$ 能级所导致的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 四光子量子剪裁红外荧光强度很大很大.

对于 ${}^4G_{9/2}$ 能级, 它的起源于基态的下转换能量传递 $\{{}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$ 的 ET^{r127}-ET^{a01} 交叉能量传递通道的速率 $5.398 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 和 $\{{}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}\}$ 的 ET^{r121}-ET^{a06} 交叉能量传递通道的速率 $1.434 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 很大, 比它的总自发辐射速率 $1.861 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 和 ${}^4G_{9/2} \Rightarrow {}^4G_{11/2}$ 的无辐射弛豫速率 $5.380 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 都要大很多, 因此, 激发 ${}^4G_{9/2}$ 能级所导致的粒子数主要通过 $\{{}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$ 的 ET^{r127}-ET^{a01} 和 $\{{}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}\}$ 的 ET^{r121}-ET^{a06} 交叉能量传递通道传递到第一激发态, 加上 ${}^4G_{9/2}$ 能级吸收的振子强度 1.65×10^{-6} 较大, 所以, 激发 ${}^4G_{9/2}$ 能级所导致的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 四光子量子剪裁红外荧光强度很大.

该结果意味着从物理机制上来说, 利用 Er³⁺ 离子的交叉能量传递通道可以提供很高的量子剪裁效率. 虽然 ${}^4G_{11/2}$ 和 ${}^4G_{9/2}$ 能级由于无辐射

弛豫速率很大,基本没有荧光,但是,它们更大的交叉能量传递通道速率却帮助其把大多数粒子交叉能量传递到第一激发态而发出很强的红外量子剪裁荧光.

7 结论

本文研究了 $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的红外量子剪裁现象. 测量了 $\text{Er}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的吸收谱和 $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的 1537.0 nm 红外荧光的激发光谱,从其谱线的计算比较中肯定了激发 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4G_{11/2}$ 等能级所导致的 $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的 1537.0 nm 红外荧光为多光子量子剪裁荧光. 对 $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的可见光和红外光的荧光发射光谱和积分荧光强度的测量发现,激发 ${}^2H_{11/2}$, ${}^4G_{11/2}$, 和 ${}^4G_{9/2}$ 能

级所导致的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 量子剪裁红外荧光很强. 我们也对 $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃的自发辐射速率、无辐射弛豫速率和能量传递速率进行了计算,对其量子剪裁机理进行了分析,发现起源于基态的强下转换能量传递 $\{{}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$, $\{{}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}\}$, $\{{}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$ 和 $\{{}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}\}$ 是导致 $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶玻璃具有强的量子剪裁红外荧光的原因.

作者在此向北京大学丁卉芬老师、吴瑾光老师、孙玲老师、叶培硕士、陈老师、关研老师,北京师范大学科技处高尚玉老师和吴老师、刘彭芝老师,北京大学章斐老师,北京师范大学物李永良老师和中科专利有限公司贺卫国老师,国家建材局人工晶体研究所刘言滨、赵素节老师致以衷心的感谢.

- [1] Yang G Z, National Natural Science Foundation of China 1995 *Optical Physics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [杨国桢, 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] Vergeer P, Vlugt 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
- [4] Bitnar B 2003 *Semiconduct. Sci. Technol.* **18** S221
- [5] Van der Ende B M, Aarts L, Meijerink A 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 11081
- [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 *Opt. Lett.* **33** 1884
- [9] Richards B S 2006 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** 1189
- [10] Eliseeva S V, Bunzli J C G 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 189
- [11] Danielmeyer H G, Weber H P 1972 *IEEE J. Quant. Elect.* **8** 805
- [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) [徐叙瑒, 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] Zhang Q Y, Huang X Y 2010 *Prog. Mater. Sci.* **55** 353
- [15] Chen J D, Guo H, Li Z Q, Zhang H, Zhuang Y X 2010 *Opt. Mater.* **32** 998
- [16] Song Z F, Lian S R, Hua D H, Wang S K 1982 *Acta Phys. Sin.* **31** 772 (in Chinese) [宋增福, 连绍仁, 华道宏, 王淑坤 1982 物理学报 **31** 772]
- [17] Chen Y, Chen X B, Zhang H M, Xu X L, Wang C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077802 [陈英, 陈晓波, 张会敏, 徐晓灵, 王策 2011 物理学报 **60** 077802]
- [18] Chen X B, Wang C, Gregory J S, Naruhito S, Kang D G, Masaaki O, Yang G J, Peng F L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5523
- [19] Duan X J, Tan Z X, Lan X F, Huang Y S, Guo S L, Yang D W, Tang X Z, Wang N Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3150 [段晓礁, 谭志新, 兰小飞, 黄永盛, 郭士伦, 杨大为, 汤秀章, 王乃彦 2010 物理学报 **59** 3150]
- [20] Wei X T, Zhao J B, Chen Y H, Yin M, Li Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 077804
- [21] Chen X B, Lu J, Zhang Y Z, Xu X L, Feng B H, Wang C, Gregory J S, Yang G J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 097804
- [22] Chen Z J, Wang S F, Wang F, Huang Z W, Gong Q H, Zhang Z J, Chen Y W, Chen H Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 477 [陈志坚, 王树峰, 王峰, 黄植文, 龚旗煌, 张志杰, 陈义旺, 陈慧英 1999 物理学报 **48** 477]
- [23] Forster T 1948 *Ann. Phys.* **2** 55
- [24] Kushida T 1973 *J. Phys. Soc. Japan* **34** 1318
- [25] Zhao Z X, Liu F S, Han R S 1979 *Acta Phys. Sin.* **28** 222 [赵忠贤, 刘福绥, 韩汝珊 1979 物理学报 **28** 222]

Infrared quantum cutting of $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ noncrystalline glass*

Chen Xiao-Bo[†] Yang Guo-Jian Li Song Yang Xiao-Dong Liu Da-He Chen Ying
Ding Feng-Lian Wu Zheng-Long

(Applied Optics Beijing Area Major Laboratory and Analytical Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(Received 8 May 2011; revised manuscript received 17 June 2011)

Abstract

The infrared quantum cutting phenomena on $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ noncrystalline glass is studied in the present paper. The 1537.0 nm infrared fluorescence of $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ noncrystalline glass is confirmed to be the multi-photon quantum cutting fluorescence by computation and comparison between absorption and excitation spectra. It is found that the ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ quantum cutting fluorescence is very strong, induced by the excited ${}^2H_{11/2}$, ${}^4G_{11/2}$, and ${}^4G_{9/2}$ energy levels. Its mechanism is thoroughly analyzed based on the calculation of spontaneous emission rates, nonradiative multiphonon relaxation rates and energy transfer rates. It is found the strong downconversion energy transfers $\{{}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$, $\{{}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}\}$, $\{{}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$ and $\{{}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}\}$ are responsible for the strong infrared three-photon and four-photon quantum cutting fluorescence of $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$ noncrystalline glass. The present research is significant for enhancing solar cell efficiency.

Keywords: infrared quantum cutting, solar cell, $\text{Er}_{1.0}\text{P}_5\text{O}_{14}$

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

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674019) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 212-105560GK).

[†] E-mail: chen78xb@sina.com