

# 掺钬镱离子的氟氧化物玻璃陶瓷的一级和二级红外量子剪裁的研究\*

陈晓波<sup>1)†</sup> 杨国建<sup>1)</sup> 李崧<sup>1)</sup> Sawanobori N.<sup>2)</sup> 徐怡庄<sup>3)</sup> 陈晓端<sup>1)</sup> 周固<sup>1)</sup>

1) (应用光学北京重点实验室和分析测试中心, 北京师范大学, 北京 100875)

2) (Sumita Optical Glass, Inc., 4-7-25 Harigaya, Urawa, Saitama, 338, Japan)

3) (北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

(2012年3月17日收到; 2012年5月30日收到修改稿)

本文报道了掺钬镱离子的氟氧化物玻璃陶瓷的一级和二级红外量子剪裁的比较研究。研究发现当 $^5G_5$ 能级到 $^5S_2$ 能级及之间的能级被激发的时候, 大多数的粒子数容易无辐射弛豫到 $(^5F_4\ ^5S_2)$ 能级。在 $(^5F_4\ ^5S_2)$ 能级, 由很强的 $ET^{r7}—ET^{aYb}$   $\{^5F_4\ (Ho) \rightarrow ^5I_6\ (Ho), ^2F_{7/2}\ (Yb) \rightarrow ^2F_{5/2}\ (Yb)\}$ 交叉能量传递渠道, 导致 $Ho^{3+}$ 离子的粒子数被无损耗的交叉能量传递到 $^5I_6$ 能级, 同时 $Yb^{3+}$ 离子从基态 $^2F_{7/2}$ 能级被激发到 $^2F_{5/2}$ 能级, 它导致了两个能被晶体硅有效吸收的红外光子, 即一个(1153 nm, 1188 nm)的红外光子和另一个(973.0 nm, 1002.0 nm)的红外光子, 因此出现了显著的双光子一级红外量子剪裁。最后, 该文计算了 $Ho(0.5)Yb(1):FOV$ 和 $Ho(0.5)Yb(10.5):FOV$ 的交叉能量传递效率为 $\eta_{tr,1\%Yb}(^5F_4\ ^5S_2) = 29.2\%$ ,  $\eta_{tr,10.5\%Yb}(^5F_4\ ^5S_2) = 99.2\%$ 和它们的共合作能量传递效率为 $\eta_{tr,1\%Yb}(^5F_3) = 4.18\%$ ,  $\eta_{tr,10.5\%Yb}(^5F_3) = 75.3\%$ ; 而它们的双光子量子剪裁效率的理论上限值依次为 $\eta_{CR,1\%Yb}(^5F_4\ ^5S_2) = 129.2\%$ ,  $\eta_{CR,10.5\%Yb}(^5F_4\ ^5S_2) = 199.2\%$ 和 $\eta_{CO,1\%Yb}(^5F_3) = 104.18\%$ ,  $\eta_{CO,10.5\%Yb}(^5F_3) = 175.3\%$ 。因此发现了一级红外量子剪裁有比二级红外量子剪裁高较多的概率。该项研究对太阳能电池效率的提高很有意义。

**关键词:** 稀土红外一级和二级量子剪裁, 太阳能电池, 氟氧化物玻璃陶瓷

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

## 1 引言

量子剪裁每吸收一个大能量光子就放出两个小能量光子, 因此获得大于100%的发光效率, 它对于寻找更好能量效率的发光材料来说都是一个激动人心的发展<sup>[1,2]</sup>。自从1999年报道了Wegh和Meijerink对 $Eu^{3+}$ - $Gd^{3+}$ 系统的可见量子剪裁的工作以来<sup>[2]</sup>, 量子剪裁现象所具有的重要性和应用意义已成为众所周知的共识<sup>[1-25]</sup>。2005年Meijerink和Vergeer发表了用于提高太阳能电池效率的把可见光转换为红外光的红外量子剪裁<sup>[5]</sup>, 从2007年起红外量子剪裁在国内外成为一个研究

热点, 连续发表了三十多篇文献<sup>[2-10,12,14,19,20]</sup>。它们大多都是双光子量子剪裁。如果一个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化损耗就可以减至最小, 上述工作更加肯定了量子剪裁太阳能电池应用的可行性<sup>[2-10,12-16,19-23]</sup>。

太阳能电池在近几年已取得飞速的发展, 但现在限制太阳能作为一般电源广泛使用的主要障碍, 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。为了继续提高太阳能电池的效率以超过Shockley-Queisser极限, 两种办法被提了出来。一种是多结级连太阳能电池, 它的理论效率的极限值可以达到40%, 但是它

\* 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

的成本价格很高<sup>[10]</sup>. 另一种渠道就是量子剪裁. 2002 年 Trupke 等从理论上推导出了下转换双光子量子剪裁太阳能电池的最大能量效率的理论极限值为约 40%<sup>[19,20]</sup>. 自从 Meijerink 和 Vergeer 报道 Yb<sup>3+</sup> 与 Tb<sup>3+</sup> 双掺的二级红外量子剪裁以来<sup>[5]</sup>, 该类 Yb<sup>3+</sup> 与其他稀土离子双掺的二级红外量子剪裁得到了较多的研究, 但是, 该类二级红外量子剪裁的红外荧光强度较小不能令人满意. Meijerink 和 Ende 在 2009 年提出应该着重研究一级红外量子剪裁, 因为一级能量传递过程有比二级过程高较多的概率(典型值为 1000 倍)<sup>[5,10]</sup>.

本文报道了 Ho<sup>3+</sup> Yb<sup>3+</sup> 双掺纳米相氟氧化物玻璃陶瓷(FOV)的一级和二级红外量子剪裁现象. 认真测量了它们的可见区发光谱、红外区发光谱、红外区激发谱、可见区激发谱和荧光寿命, 基于上述实验结果, 分析了由交叉能量传递导致的一级量子剪裁过程和由共合作能量传递导致的二级量子剪裁过程, 计算了能量传递效率和量子剪裁效率. 发现一级红外量子剪裁有比二级红外量子剪裁高较多的概率. 因此, 该 Ho<sup>3+</sup> Yb<sup>3+</sup>:FOV 的红外量子剪裁发光研究对太阳能电池的发展是很有价值的.

## 2 实验样品实验装置

氟氧化物玻璃样品是用 SiO<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, LuF<sub>3</sub>, YbF<sub>3</sub> 和 HoF<sub>3</sub> 制成的, 把它放在玻璃相变温度  $T_g = 389$  °C 下热退火处理 7 h 就得到了 FOV 样品<sup>[3,10]</sup>. 我们实验所用样品为: 1) Ho(0.5):FOV, 2) Ho(0.5)Yb(1):FOV 和 3) Ho(0.5)Yb(10.5):FOV. 其中, Ho(0.5)Yb(10.5):FOV 为双掺 Ho<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 各 0.5 mol% 和 10.5 mol% 摩尔浓度的样品.

实验所用仪器为稳态瞬态荧光光谱仪 F900 (Edinburgh Instruments Ltd Company) 和 Horiba-JY 公司的 FL3-2iHR 型稳态瞬态可见红外荧光光谱仪. 抽运光源为氙灯, F900 的红外探测器为 Ge 光电管, 在 800 nm 到 1700 nm 有很好的灵敏度. FL3-2iHR 的可见和红外探测器依次为 R2658p 光电倍增管和 H10330-75 光电倍增管, 在 250—1700 nm 波长范围有很好的灵敏度, 可以实现可见红外稳态光谱和毫秒微妙纳秒瞬态光谱的测量. 单色仪的分辨率为 0.05 nm, 激发光的激发方向垂直于荧光接收方向. 所有实验信号曲线都为校准之后的曲线, 都具有很好的信噪比.

## 3 激发谱和发光谱的实验结果

我们测量了 Ho(0.5):FOV, Ho(0.5)Yb(1):FOV 和 Ho(0.5)Yb(10.5):FOV 材料的 Yb<sup>3+</sup> 离子的 973.0 nm  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  红外荧光的激发谱和 Ho<sup>3+</sup> 离子 1188.0 nm  $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$  红外荧光的激发谱, 结果如图 1 所示. 从图 1 可以看出存在着 358.7 nm, 383.7 nm, 415.0 nm, 448.0 nm, 466.5 nm, 471.5 nm, 483.8 nm, 537.0 nm 和 644.0 nm 的显著的激发谱峰. 容易指认出上述激发谱峰依次对应着  $(^3H_5, ^3H_6)$ ,  $(^5G_4, ^3K_7)$ ,  $^5G_5$ ,  $(^5G_6, ^5F_1)$ ,  $^3K_8$ ,  $^5F_2$ ,  $^5F_3$ ,  $(^5F_4, ^5S_2)$ , 和  $^5F_5$  能级的吸收<sup>[15,21]</sup>.

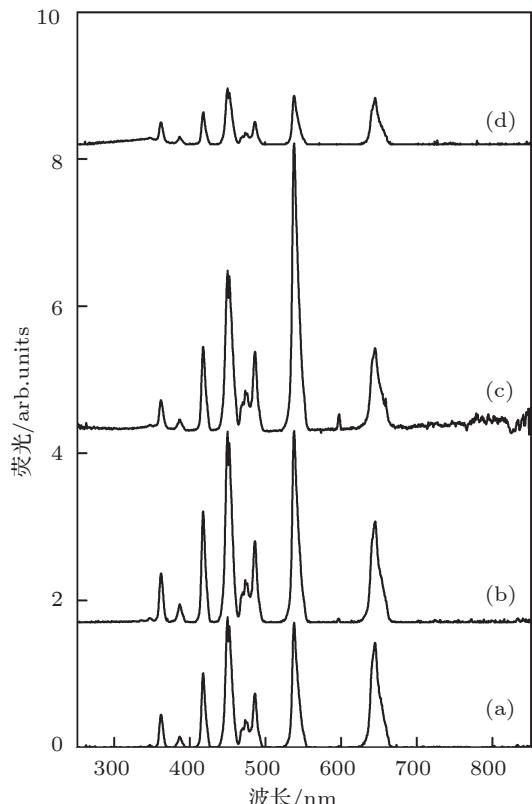


图 1 (a) Ho(0.5):FOV 的 1188.0 nm, (b) Ho(0.5)Yb(1):FOV 的 1188.0 nm 和 (c) Ho(0.5)Yb(10.5):FOV 的 1188.0 nm, 以及 (d) Ho(0.5)Yb(1):FOV 的 973.0 nm 的荧光波长接收的 220—850 nm 的激发谱

接着, 我们测量了 Ho(0.5):FOV, Ho(0.5)Yb(1):FOV 和 Ho(0.5)Yb(10.5):FOV 材料的红外荧光光谱. 结果如图 2 所示. 它们的 358.7 nm, 383.7 nm, 415.0 nm, 448.0 nm, 483.8 nm 和 537.0 nm 的吸收峰被选来作为激发波长. 我们发现对于 Ho(0.5)Yb(1):FOV 和 Ho(0.5)Yb(10.5):FOV 有几个相同的红外荧光线位于 (973.0 nm, 1002.0 nm) 和 (1153 nm, 1188 nm). 容易指认出它们是 Yb<sup>3+</sup>

离子的  $2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$  和  $\text{Ho}^{3+}$  离子的  $5I_6 \rightarrow 5I_8$  红外荧光跃迁。我们还发现对于  $\text{Ho}(0.5):FOV$  的红外荧光是位于 970.0 nm, 1012.0 nm 和 (1153 nm, 1188 nm), 容易指出出它们是  $\text{Ho}^{3+}$  离子的  $5F_5 \rightarrow 5I_7$ ,  $(5F_4, 5S_2) \rightarrow 5I_6$  和  $5I_6 \rightarrow 5I_8$  红外荧光跃迁<sup>[15,21]</sup>。测量得到的红外荧光跃迁和它们的荧光积分强度列于表 1。

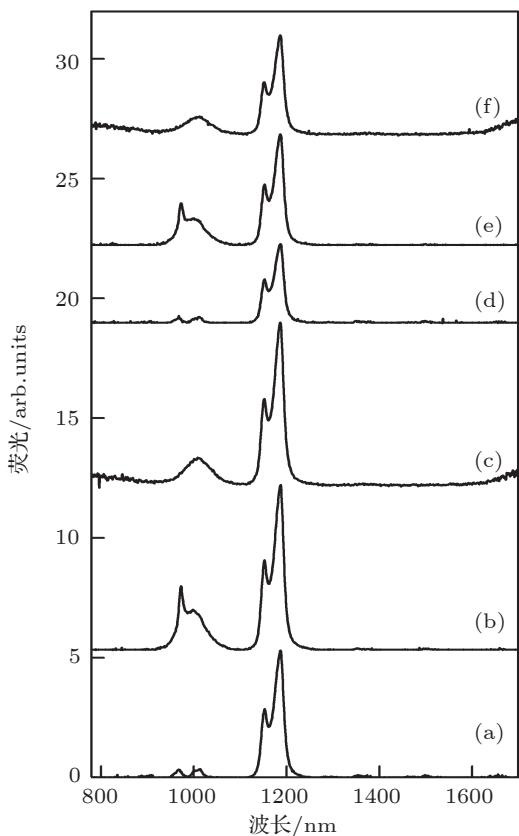


图 2 450 nm 光激发 (a)  $\text{Ho}(0.5)$ FOV, (b)  $\text{Ho}(0.5)\text{Yb}(1)$ FOV, 和 (c)  $\text{Ho}(0.5)\text{Yb}(10.5)$ FOV 的红外区荧光的发光光谱和 417 nm 光激发 (d)  $\text{Ho}(0.5)$ FOV, (e)  $\text{Ho}(0.5)\text{Yb}(1)$ FOV, 和 (f)  $\text{Ho}(0.5)\text{Yb}(10.5)$ FOV 的红外区荧光的发光光谱

我们也测量了  $\text{Ho}(0.5):FOV$ ,  $\text{Ho}(0.5)\text{Yb}(1):FOV$  和  $\text{Ho}(0.5)\text{Yb}(10.5):FOV$  材料的可见荧光发光光谱。结果如图 3 和图 4 所示。上述材料的 358.7 nm, 383.7 nm, 415.0 nm, 448.0 nm, 483.8 nm 和 537.0 nm 的吸收峰被选来作为激发波长, 从测量的结果发现有一系列可见荧光, 它们依次位于 484.5 nm, (536.2 nm, 540.1 nm), (643.5 nm, 652.8 nm) 和 750.2 nm。容易指出出上述荧光线属于  $5F_3 \rightarrow 5I_8$ ,  $(5F_4, 5S_2) \rightarrow 5I_8$ ,  $5F_5 \rightarrow 5I_8$  和  $(5F_4, 5S_2) \rightarrow 5I_7$  荧光跃迁<sup>[15,21]</sup>。从测量的荧光光谱认真计算了它们的荧光积分强度, 所有测量得到的可见荧光跃迁和它们的荧光积分强度都列于表 1。

表 1 的所有数据都为校准和归一了的, 它们的荧光相对强度已直接可以比较。每一个图的曲线也为校准和归一了的, 它们的荧光相对强度在同一个图内也是直接可以比较的。

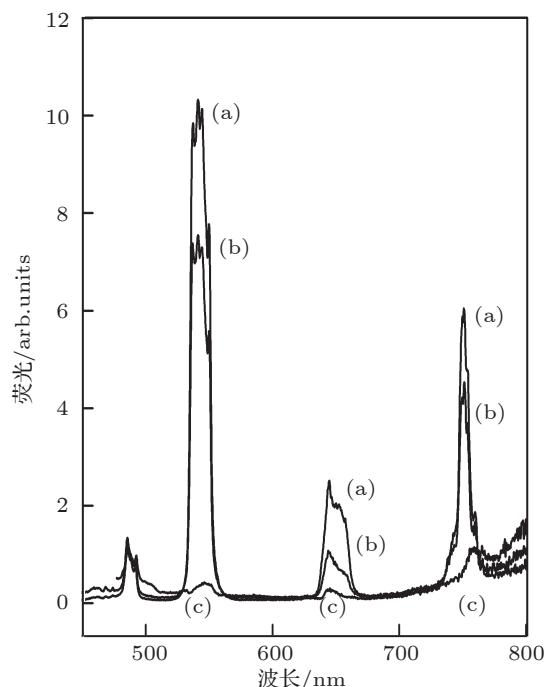


图 3 417 nm 光激发 (a)  $\text{Ho}(0.5)$ FOV, (b)  $\text{Ho}(0.5)\text{Yb}(1)$ FOV, 和 (c)  $\text{Ho}(0.5)\text{Yb}(10.5)$ FOV 的可见区荧光的发光光谱

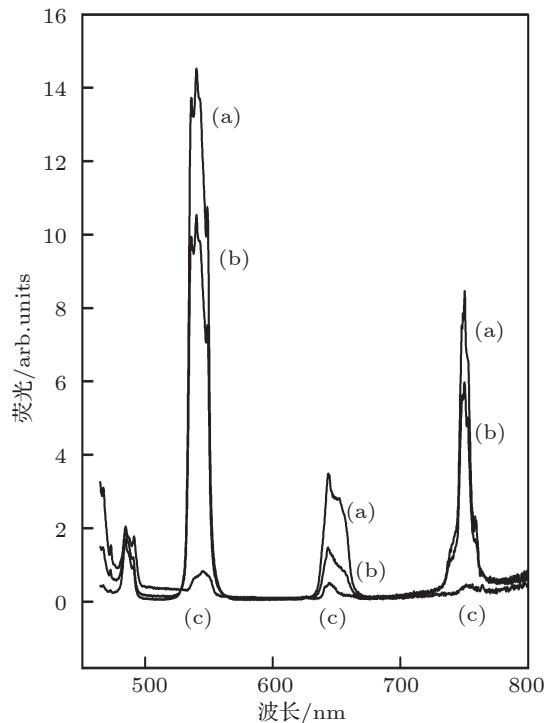


图 4 450 nm 光激发 (a)  $\text{Ho}(0.5)$ FOV, (b)  $\text{Ho}(0.5)\text{Yb}(1)$ FOV, 和 (c)  $\text{Ho}(0.5)\text{Yb}(10.5)$ FOV 的可见区荧光的发光光谱

表 1 Ho(0.5)Yb(x):FOV 材料的校准和归一的积分荧光强度 (A = Ho(0.5) : FOV, B = Ho(0.5)Yb(1) : FOV, C = Ho(0.5)Yb(10.5) : FOV)

| 激发          | 358.5 nm            | 383.8 nm            | 417.0 nm            | 450.0 nm            | 483.8 nm            | 535.5 nm            | 643.0 nm            |
|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 484.3 nm-A  | $8.574 \times 10^3$ | $2.063 \times 10^3$ | $7.605 \times 10^3$ | $1.063 \times 10^4$ |                     |                     |                     |
| 484.3 nm-B  | $7.662 \times 10^3$ | $1.671 \times 10^3$ | $8.208 \times 10^3$ | $1.167 \times 10^4$ |                     |                     |                     |
| 484.3 nm-C  |                     |                     | $5.601 \times 10^3$ | $1.161 \times 10^4$ |                     |                     |                     |
| 536.2 nm-A  | $1.093 \times 10^5$ | $2.829 \times 10^4$ | $1.524 \times 10^5$ | $2.114 \times 10^5$ | $9.218 \times 10^4$ |                     |                     |
| 536.2 nm-B  | $7.741 \times 10^4$ | $1.675 \times 10^4$ | $1.096 \times 10^5$ | $1.489 \times 10^5$ | $5.861 \times 10^4$ |                     |                     |
| 536.2 nm-C  |                     |                     | $3.557 \times 10^3$ | $7.652 \times 10^3$ |                     |                     |                     |
| 643.5 nm-A  | $2.718 \times 10^4$ | $6.888 \times 10^3$ | $3.873 \times 10^4$ | $5.596 \times 10^4$ | $2.422 \times 10^4$ |                     |                     |
| 643.5 nm-B  | $1.493 \times 10^4$ | $3.208 \times 10^3$ | $1.375 \times 10^4$ | $1.981 \times 10^4$ | $7.548 \times 10^3$ | $8.315 \times 10^3$ |                     |
| 643.5 nm-C  |                     |                     | $2.338 \times 10^3$ | $4.833 \times 10^3$ |                     |                     |                     |
| 750.2 nm-A  |                     |                     | $5.640 \times 10^4$ | $8.001 \times 10^4$ | $3.584 \times 10^4$ |                     |                     |
| 750.2 nm-B  |                     |                     | $3.864 \times 10^4$ | $5.595 \times 10^4$ | $2.380 \times 10^4$ | $6.270 \times 10^4$ |                     |
| 750.2 nm-C  |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |
| 972.0 nm-A  | $4.486 \times 10^4$ | $1.036 \times 10^4$ | $9.266 \times 10^4$ | $1.578 \times 10^5$ | $7.807 \times 10^4$ | $1.025 \times 10^5$ | $7.676 \times 10^4$ |
| 1012 nm-A   |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |
| 973.0 nm-B, |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |
| 1002 nm-B   | $7.033 \times 10^5$ | $2.141 \times 10^5$ | $8.568 \times 10^5$ | $1.310 \times 10^6$ | $7.548 \times 10^5$ | $9.306 \times 10^5$ | $4.903 \times 10^5$ |
| 973.0 nm-C, |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |
| 1002 nm-C   | $3.116 \times 10^5$ |                     | $4.272 \times 10^5$ | $7.065 \times 10^5$ | $3.856 \times 10^5$ | $4.683 \times 10^5$ | $1.920 \times 10^5$ |
| 1188 nm-A   | $6.390 \times 10^5$ | $2.021 \times 10^5$ | $1.223 \times 10^6$ | $1.962 \times 10^6$ | $1.094 \times 10^6$ | $1.525 \times 10^6$ | $8.071 \times 10^5$ |
| 1188 nm-B   | $9.518 \times 10^5$ | $3.160 \times 10^5$ | $1.702 \times 10^6$ | $2.550 \times 10^6$ | $1.475 \times 10^6$ | $1.966 \times 10^6$ | $5.733 \times 10^5$ |
| 1188 nm-C   | $5.791 \times 10^5$ |                     | $1.539 \times 10^6$ | $2.528 \times 10^6$ | $1.663 \times 10^6$ | $3.636 \times 10^6$ | $5.802 \times 10^5$ |

#### 4 稀土红外量子剪裁荧光寿命实验结果

我们用 F900 稳态瞬态荧光光谱仪测量了 Ho(0.5):FOV 和 Ho(0.5)Yb(1):FOV 的 539.5 nm 和 643.0 nm 荧光寿命。 $\text{Ho}^{3+}$  离子的 416.0 nm 的激发峰被选来激发 Ho(0.5):FOV 和 Ho(0.5)Yb(1):FOV, 测量获得了 539.5 nm 和 643.0 nm 荧光的寿命曲线, 结果如图 5 和图 6 所示。Ho(0.5)Yb(10.5):FOV 的很快的 539.5 nm 和 643.0 nm 荧光寿命由 Horiba-JY 公司的 FL3-2iHR 型稳态瞬态可见红外荧光光谱仪测量得到, 其中抽运源为 450 nm NanoLED 半导体准激光器, 测量结果也如图 5 和图 6 所示。Ho(0.5):FOV, Ho(0.5)Yb(1):FOV 和 Ho(0.5)Yb(10.5):FOV 的很快的 483.5 nm 荧光

寿命也由 FL3-2iHR 测量得到, 其中抽运源也为 450 nm NanoLED 半导体准激光器, 测量结果如图 7 所示。所有 539.5 nm, 643.0 nm 和 483.5 nm 的荧光寿命值都由测量得到的荧光寿命曲线做拟合计算得到<sup>[5-12]</sup>, 拟合计算办法为尾部拟合, 起始点在仪器响应之后, 它们的结果列于表 2。

表 2 (a) Ho(0.5):FOV, (b) Ho(0.5)Yb(1):FOV 和 (c) Ho(0.5)Yb(10.5):FOV 的 483.5 nm, 539.5 nm 和 643.0 nm 荧光寿命

| 荧光波长/nm                                | 483.5   | 539.5 | 643.0 |
|--|---------|-------|-------|
| (a) 寿命 / $\mu\text{s}$                 | 1.91    | 62.02 | 43.77 |
| (b) 寿命 / $\mu\text{s}$                 | 1.83 ns | 46.70 | 29.43 |
| $\eta_{\text{tr},1\% \text{Yb}}/\%$    | 4.18    | 29.2  | 66.8  |
| (c) 寿命 / $\mu\text{s}$                 | 0.489   | 0.380 | 0.509 |
| $\eta_{\text{tr},10.5\% \text{Yb}}/\%$ | 75.3    | 99.2  | 98.1  |

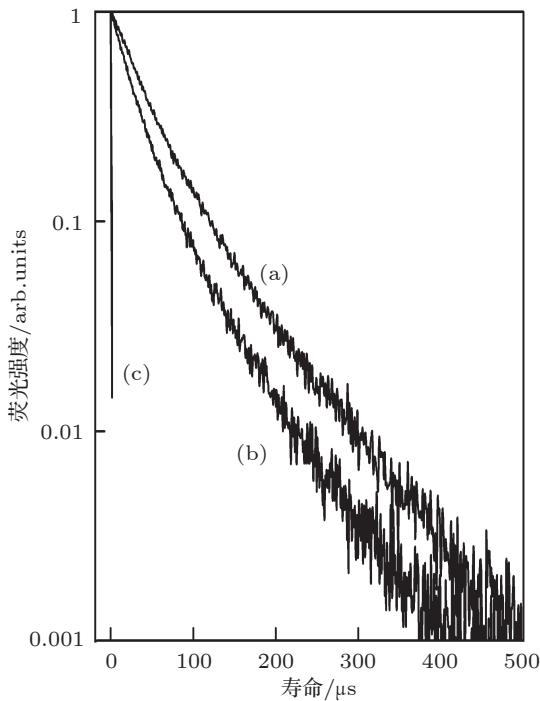


图 5 (a) Ho(0.5):FOV, (b) Ho(0.5)Yb(1):FOV 和 (c) Ho(0.5)Yb(10.5):FOV 的 539.5 nm 荧光的寿命

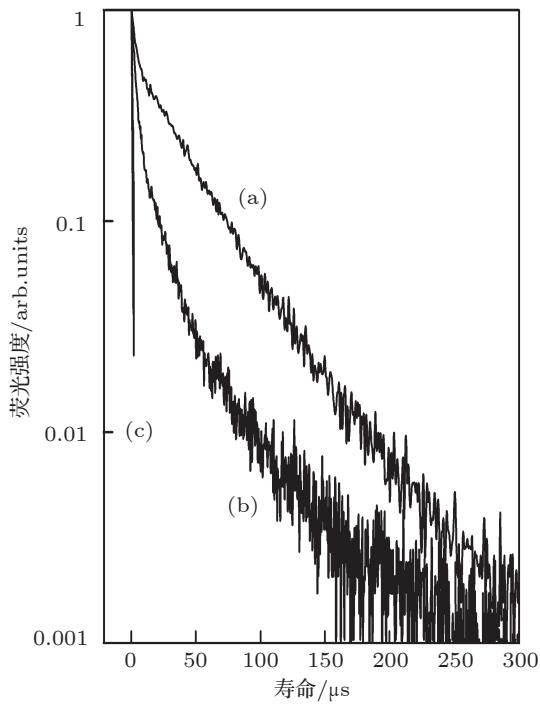


图 6 (a) Ho(0.5):FOV, (b) Ho(0.5)Yb(1):FOV 和 (c) Ho(0.5)Yb(10.5):FOV 的 643.0 nm 荧光的寿命

## 5 分析

首先, 我们来分析掺钬镱离子的氟氧化物玻璃陶瓷的红外发光, 从图 2 和表 1 可以看

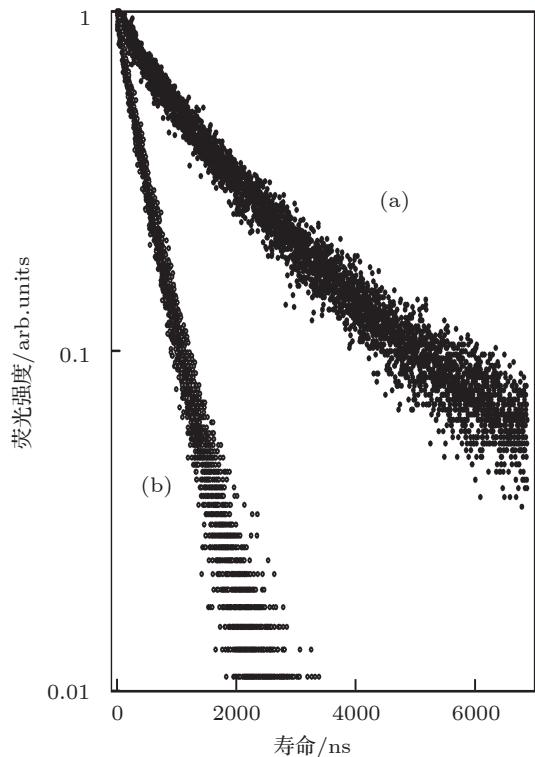


图 7 (a) Ho(0.5):FOV 和 (b) Ho(0.5)Yb(10.5):FOV 的 483.5 nm 荧光的寿命

出, 在 450 nm 激发下, Ho(0.5):FOV 的 (970.0 nm, 1012.0 nm) 和 (1153 nm, 1188 nm) 红外荧光的强度是  $1.578 \times 10^5$  和  $1.962 \times 10^6$ , 而 Ho(0.5)Yb(1):FOV 的 (973.0 nm, 1002.0 nm) 和 (1153 nm, 1188 nm) 的红外荧光的强度是  $1.310 \times 10^6$  和  $2.550 \times 10^6$ , 分别增大了 8.30 倍和 1.29 倍. 由于 Ho(0.5)Yb(1):FOV 的 (973.0 nm, 1002.0 nm) 和 (1153 nm, 1188 nm) 的红外荧光的能量是 ( $10277 \text{ cm}^{-1}$ ,  $9980 \text{ cm}^{-1}$ ) 和 ( $8673 \text{ cm}^{-1}$ ,  $8418 \text{ cm}^{-1}$ ), 它们是与晶体硅的 1.1 eV 的带隙的能量  $8872 \text{ cm}^{-1}$  是共振的, 它们是能够被晶体硅有效吸收和导致高效光电流的. 因此, 它们对提高太阳能电池效率是很有益的 [2-21].

对  $\text{Yb}^{3+}$  离子的 973.0 nm 荧光的激发谱. 从图 1 的激发谱可以看出:  $\text{Yb}^{3+}$  离子的 973.0 nm 荧光的激发谱与  $\text{Ho}^{3+}$  离子的激发谱在峰位和结构上都很相似, 它证实了  $\text{Yb}^{3+}$  离子的 973.0 nm 荧光的能量是来源于  $\text{Ho}^{3+}$  离子的吸收, 是  $\text{Ho}^{3+}$  离子的能量经能量传递传给了  $\text{Yb}^{3+}$  离子. 因此, 它是一种有趣的  $\text{Ho}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  双掺体系的红外量子剪裁发光现象.

接着, 我们来分析导致该种红外量子剪裁发光现象的  $\text{Ho}^{3+}$  离子到  $\text{Yb}^{3+}$  离子的交叉能量传递过

程和共合作能量传递过程。图 8 给出了  $\text{Ho}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子的能级结构示意图。对于  $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收能量的 ( $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ) 能量传递过程有着很强的约化矩阵元  $U^2\{0.1225, 0.4082, 0.8571\}$ , 它的跃迁能量为  $10337 \text{ cm}^{-1}$ 。因此只要  $\text{Ho}^{3+}$  离子有与之相配的较强的释放能量的能量传递过程,  $\text{Ho}^{3+}$  离子到  $\text{Yb}^{3+}$  离子的交叉能量传递过程就会很强。

从测量得到的各能级的峰位和重心入手, 我们容易得到  $^5G_4$  能级以下的所有重要的交叉能量传递过程和共合作能量传递过程<sup>[15,21]</sup>。它们为:

1)  $\text{ET}^{r1} - \text{ET}^{\text{aYb}} \{^5I_5(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_8(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$ , 能量失配为  $\Delta = +763.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Ho}$  离子的约化矩阵元  $U^2$  为  $\{0, 0.0102, 0.0930\}$ 。

2)  $\text{ET}^{r2} - \text{ET}^{\text{aYb}} \{^5F_5(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_7(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$ , 能量失配为  $\Delta = +144.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Ho}$  离子的约化矩阵元  $U^2$  为  $\{0.0194, 0.3309, 0.4298\}$ 。

3)  $\text{ET}^{r3} - \text{ET}^{\text{aYb}} \{^5S_2(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_6(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$ , 能量失配为  $\Delta = -489.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Ho}$  离子的约化矩阵元  $U^2$  为  $\{0, 0.0240, 0.1458\}$ 。

4)  $\text{ET}^{r4} - \text{ET}^{\text{aYb}} \{^5F_3(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_6(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$ , 能量失配为  $\Delta = +1749.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Ho}$  离子的约化矩阵元  $U^2$  为  $\{0, 0.0897, 0.2172\}$ 。

5)  $\text{ET}^{r5} - \text{ET}^{\text{aYb}} \{^5F_3(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_5(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$ , 能量失配为  $\Delta = -789.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Ho}$  离子的约化矩阵元  $U^2$  为  $\{0, 0.2173, 0.0175\}$ 。

6)  $\text{ET}^{r6} - \text{ET}^{\text{aYb}} \{^3H_6(\text{Ho}) \rightarrow ^5S_2(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$ , 能量失配为  $\Delta = -1046.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Ho}$  离子的约化矩阵元  $U^2$  为  $\{0, 0.0437, 0.0065\}$ 。

7)  $\text{ET}^{r7} - \text{ET}^{\text{aYb}} \{^5F_4(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_6(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$ , 能量失配为  $\Delta = -234.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Ho}$  离子的约化矩阵元  $U^2$  为  $\{0.0011, 0.2574, 0.1704\}$ 。

8)  $\text{ET}^{r8} - \text{ET}^{\text{aYb}} \{^5G_5(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_4(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$ , 能量失配为  $\Delta = +430.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Ho}$  离子的约化矩阵元  $U^2$  为  $\{0, 0.0091, 0.0418\}$ 。

9)  $\text{ET}^{r9} - \text{ET}^{\text{aYb}} \{^5G_5(\text{Ho}) \rightarrow ^5F_5(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$ , 能量失配为  $\Delta = -1822.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Ho}$  离子的约化矩阵元  $U^2$  为  $\{0.3425, 0.0353, 0.1145\}$ 。

10) 共合作能量传递过程  $\text{ET}^{r10} - \text{ET}^{\text{aYb}} \{^5F_3(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_8(\text{Ho}), 2 \times ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$ , 能量失配为  $\Delta = -26 \text{ cm}^{-1}$ 。

我们知道, 能量失配  $\Delta$  越大或约化矩阵元  $U^2$  越小, 能量传递速率就越小; 大失配的 Anti-

stokes 能量传递会导致能量传递速率小得厉害<sup>[15,21]</sup>。因此, 上述的交叉能量传递过程只有  $\text{ET}^{r2} - \text{ET}^{\text{aYb}} \{^5F_5(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_7(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$  和  $\text{ET}^{r7} - \text{ET}^{\text{aYb}} \{^5F_4(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_6(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$  两条交叉能量传递通道较强,  $\text{ET}^{r1} - \text{ET}^{\text{aYb}} \{^5I_5(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_8(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$  和  $\text{ET}^{r3} - \text{ET}^{\text{aYb}} \{^5S_2(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_6(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$  两条交叉能量传递渠道较小, 其余的尤其失配在  $1000 \text{ cm}^{-1}$  以上的 Anti-stokes 交叉能量传递都很小很小<sup>[15,21]</sup>。

图 8 给出了此两条较强的交叉能量传递渠道和共合作能量传递渠道<sup>[15,21]</sup>。

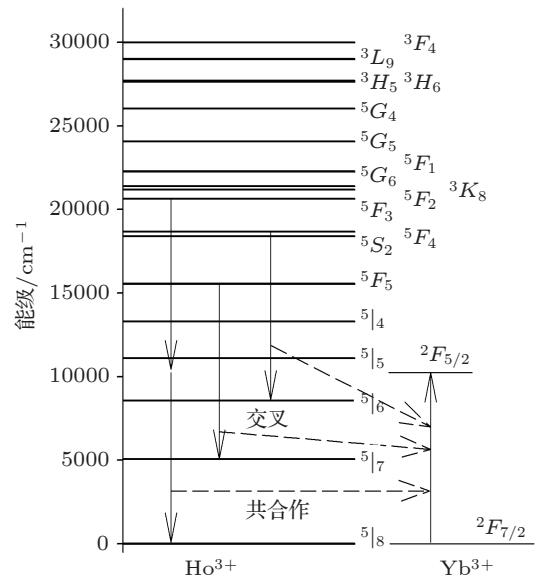


图 8  $\text{Ho}^{3+}$  离子和  $\text{Yb}^{3+}$  离子的能级结构和量子剪裁示意图

从表 1 和图 3, 图 4 可以看出,  $\text{Ho}(0.5)$ :FOV 的(536.2 nm, 540.1 nm) 荧光很强但 484.5 nm 和 (643.5 nm, 652.8 nm) 荧光较弱; 从表 2 和图 5, 图 6, 图 7 可以看出,  $\text{Ho}(0.5)$ :FOV 的 ( $^5F_4$   $^5S_2$ ) 能级和  $^5F_5$  能级寿命很长达几十  $\mu\text{s}$  但  $^5F_3$  能级寿命很短。再结合图 8 的能级结构图可以看出: 当  $^5G_5$  能级到  $^5S_2$  能级及之间的能级被激发的时候, 大多数的粒子数容易无辐射弛豫到 ( $^5F_4$   $^5S_2$ ) 能级, 其中  $^5F_4$  和  $^5S_2$  能级很容易达到玻尔兹曼分布, 由于  $^5S_2$  能级是亚稳态, 因此  $^5F_4$  和  $^5S_2$  能级可以有很大的粒子数; 但  $^5F_3$  能级和  $^5F_5$  能级只有较少的粒子数。

从表 1 和图 3, 图 4 也可以看出,  $\text{Ho}(0.5)\text{Yb}(1)$ :FOV 和  $\text{Ho}(0.5)\text{Yb}(10.5)$ :FOV 的 (536.2 nm, 540.1 nm) 和 (643.5 nm, 652.8 nm)

荧光强度急剧减小但 484.5 nm 荧光强度基本维持不变. 从表 2 和图 5, 图 6, 图 7 可以看出, Ho(0.5)Yb(10.5):FOV 的 (536.2 nm, 540.1 nm) 和 (643.5 nm, 652.8 nm) 荧光寿命急剧减小到约几百 ns 的层次但 484.5 nm 荧光寿命改变较小. 再结合了前述的对能量传递过程的分析, 我们可以得出结论:  $ET^{r2} - ET^{aYb} \{^5F_5(Ho) \rightarrow ^5I_7(Ho), ^2F_{7/2}(Yb) \rightarrow ^2F_{5/2}(Yb)\}$  和  $ET^{r7} - ET^{aYb} \{^5F_4(Ho) \rightarrow ^5I_6(Ho), ^2F_{7/2}(Yb) \rightarrow ^2F_{5/2}(Yb)\}$  两条交叉能量传递渠道很强, 但  $ET^{r10} - ET^{aYb} \{^5F_3(Ho) \rightarrow ^5I_8(Ho), 2 \times ^2F_{7/2}(Yb) \rightarrow ^2F_{5/2}(Yb)\}$  共合作能量传递渠道较小.

## 6 计 算

能量传递效率的计算公式可由国内外学者沿用至今的下式给出<sup>[5-10,12,14]</sup>:

$$\eta_{tr,x\%Yb} = 1 - \frac{\int I_{x\%Yb} dt}{\int I_{0\%Yb} dt}. \quad (1)$$

对于  $ET^{r2} - ET^{aYb} \{^5F_5(Ho) \rightarrow ^5I_7(Ho), ^2F_{7/2}(Yb) \rightarrow ^2F_{5/2}(Yb)\}$  交叉能量传递渠道, 从图 5 到图 7 的实验测量结果我们计算得到  $\eta_{tr,1\%Yb}(^5F_5) = 66.8\%$ ,  $\eta_{tr,10.5\%Yb}(^5F_5) = 98.1\%$ .

对于  $ET^{r7} - ET^{aYb} \{^5F_4(Ho) \rightarrow ^5I_6(Ho), ^2F_{7/2}(Yb) \rightarrow ^2F_{5/2}(Yb)\}$  交叉能量传递渠道, 我们计算得到  $\eta_{tr,1\%Yb}(^5F_4) = 29.2\%$ ,  $\eta_{tr,10.5\%Yb}(^5F_4) = 99.2\%$ .

对于  $ET^{r10} - ET^{aYb} \{^5F_3(Ho) \rightarrow ^5I_8(Ho), 2 \times ^2F_{7/2}(Yb) \rightarrow ^2F_{5/2}(Yb)\}$  共合作能量传递渠道, 我们计算得到  $\eta_{tr,1\%Yb}(^5F_3) = 4.18\%$ ,  $\eta_{tr,10.5\%Yb}(^5F_3) = 75.3\%$ . 由于该个共合作能量传递的失配量很小共振度很高, 因此共合作能量传递是要比交叉能量传递小较多的.

再结合图 2 的红外荧光发光谱我们可以得出结论: 当  $^5G_5$  能级到  $^5S_2$  能级及之间的能级被激发的时候, 大多数的粒子数容易无辐射弛豫到  $(^5F_4^5S_2)$  能级. 在  $(^5F_4^5S_2)$  能级, 由很强的  $ET^{r7} - ET^{aYb} \{^5F_4(Ho) \rightarrow ^5I_6(Ho), ^2F_{7/2}(Yb) \rightarrow ^2F_{5/2}(Yb)\}$  交叉能量传递渠道, 导致  $Ho^{3+}$  离子的粒子数被无损耗的交叉能量传递到  $^5I_6$  能级, 同时  $Yb^{3+}$  离子从基态  $^2F_{7/2}$  能级被激发到  $^2F_{5/2}$  能级, 它导致了两个能被晶体硅有效吸收的红外光子, 即一个  $Ho^{3+}$  离子的  $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$  红外荧光跃迁

的 (1153 nm, 1188 nm) 红外光子和另一个  $Yb^{3+}$  离子的  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  红外荧光跃迁的 (973.0 nm, 1002.0 nm) 红外光子, 因此出现了显著的双光子红外量子剪裁. 图 8 给出了它的红外量子剪裁过程的原理图. 计算此个由交叉能量传递导致的红外量子剪裁效率的公式可以写为<sup>[5-10,12,14]</sup>

$$\begin{aligned} & \eta_{CR,x\%Yb}(^5F_4^5S_2) \\ &= \eta_{Ho}(^5F_4^5S_2) \cdot [1 - \eta_{tr,x\%Yb}(^5F_4^5S_2)] \\ &+ \eta_{Ho}(^5I_6) \eta_{tr,x\%Yb}(^5F_4^5S_2) \\ &+ \eta_{Yb}(^2F_{5/2}) \eta_{tr,x\%Yb}(^5F_4^5S_2), \end{aligned} \quad (2)$$

上式中的  $\eta_{CR,x\%Yb}(^5F_4^5S_2)$  为交叉能量传递的量子剪裁效率,  $\eta_{tr,x\%Yb}(^5F_4^5S_2)$  为能量传递效率,  $\eta_{Ho}(^5F_4^5S_2)$ ,  $\eta_{Ho}(^5I_6)$ ,  $\eta_{Yb}(^2F_{5/2})$  依次分别为  $Ho^{3+}$  离子的  $(^5F_4^5S_2)$  能级和  $^5I_6$  能级以及  $Yb^{3+}$  离子的  $^2F_{5/2}$  能级的荧光的发光效率, 与绝大多数的红外量子剪裁稿件文章一样我们也假设  $\eta_{Ho}(^5F_4^5S_2) = \eta_{Ho}(^5I_6) = \eta_{Yb}(^2F_{5/2}) = 1$ <sup>[5-16]</sup>, 因此就得到了由交叉能量传递  $ET^{r7} - ET^{aYb} \{^5F_4(Ho) \rightarrow ^5I_6(Ho), ^2F_{7/2}(Yb) \rightarrow ^2F_{5/2}(Yb)\}$  导致的红外量子剪裁效率的理论上限值为

$$\eta_{CR,x\%Yb}(^5F_4^5S_2) = 1 + \eta_{tr,x\%Yb}(^5F_4^5S_2), \quad (3)$$

容易计算得到  $\eta_{CR,1\%Yb}(^5F_4^5S_2) = 129.2\%$ ,  $\eta_{CR,10.5\%Yb}(^5F_4^5S_2) = 199.2\%$ .

对于  $ET^{r10} - ET^{aYb} \{^5F_3(Ho) \rightarrow ^5I_8(Ho), 2 \times ^2F_{7/2}(Yb) \rightarrow ^2F_{5/2}(Yb)\}$  的共合作能量传递渠道, 它也有可能导致如图 8 所示的双光子红外量子剪裁, 同样可以得到它的红外量子剪裁效率的计算公式

$$\begin{aligned} & \eta_{CO,x\%Yb}(^5F_3) \\ &= \eta_{Ho}(^5F_3) \cdot [1 - \eta_{tr,x\%Yb}(^5F_3)] \\ &+ 2 \cdot \eta_{Yb}(^2F_{5/2}) \eta_{tr,x\%Yb}(^5F_3), \end{aligned} \quad (4)$$

同样假设  $\eta_{Ho}(^5F_3) = \eta_{Yb}(^2F_{5/2}) = 1$ , 因此就得到了由共合作能量传递  $ET^{r10} - ET^{aYb} \{^5F_3(Ho) \rightarrow ^5I_8(Ho), 2 \times ^2F_{7/2}(Yb) \rightarrow ^2F_{5/2}(Yb)\}$  导致的红外量子剪裁效率的理论上限值为

$$\eta_{CO,x\%Yb}(^5F_3) = 1 + \eta_{tr,x\%Yb}(^5F_3). \quad (5)$$

容易计算得到  $\eta_{CO,1\%Yb}(^5F_3) = 104.18\%$ ,  $\eta_{CO,10.5\%Yb}(^5F_3) = 175.3\%$ .

从上述的定性分析和 (1) 到 (5) 式的定量计算结果, 我们可以确切的得到下述结论: 一级红外量

子剪裁有比二级红外量子剪裁高较多的概率。而且,在浓度低的时候一级红外量子剪裁有比二级红外量子剪裁高很多的概率;在浓度高的时候虽然此时二级红外量子剪裁也有较高的概率,但此时的荧光已出现较强的猝灭。

## 7 结 论

该文研究了掺钕镱离子的氟氧化物玻璃陶瓷的红外量子剪裁现象。认真测量了它们的可见区发光谱、红外区发光谱、红外区荧光的激发谱、可见区荧光的激发谱和荧光寿命。把可见和红外的激发谱相比较,发现了 $\text{Yb}^{3+}$ 离子的973.0 nm 荧光的激发谱与 $\text{Ho}^{3+}$ 离子的激发谱都很相似;它证实了上述 $\text{Yb}^{3+}$ 离子的973 nm 的荧光是 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺系统的红外量子剪裁发光。随后,该文分析了所有重要的能量传递渠道,当 $^5G_5$ 能级到 $^5S_2$ 能级及之间的能级被激发的时候,大多数的粒子数容易无辐射弛豫到 $(^5F_4, ^5S_2)$ 能级。在 $(^5F_4, ^5S_2)$ 能级,由很强的 $\text{ET}^{r7}-\text{ET}^{\text{aYb}}\{^5F_4(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_6(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb})$

$\rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$ 交叉能量传递渠道,导致 $\text{Ho}^{3+}$ 离子的粒子数被无损耗的交叉能量传递到 $^5I_6$ 能级,同时 $\text{Yb}^{3+}$ 离子从基态 $^2F_{7/2}$ 能级被激发到 $^2F_{5/2}$ 能级,它导致了两个能被晶体硅有效吸收的红外光子,即一个(1153 nm, 1188 nm)的红外光子和另一个(973.0 nm, 1002.0 nm)的红外光子,因此出现了显著的双光子红外量子剪裁。最后,该文又对一级交叉能量传递和二级共合作能量传递给予了详细的分析,发现 $\text{ET}^{r2}-\text{ET}^{\text{aYb}}\{^5F_5(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_7(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$ 和 $\text{ET}^{r7}-\text{ET}^{\text{aYb}}\{^5F_4(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_6(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$ 两条交叉能量传递过程很强但 $\text{ET}^{r10}-\text{ET}^{\text{aYb}}\{^5F_3(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_8(\text{Ho}), 2 \times ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$ 共合作能量传递过程较小;一级红外量子剪裁有比二级红外量子剪裁高较多的概率。

作者在此感激北京大学或北京师范大学的吴瑾光教授、吴老师、孙玲老师、叶堉博士、陈老师、丁卉芬老师、章斐老师、高尚玉老师、王准老师和关老师。

- [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, Meijerink A 1999 *Science* **283** 663
- [3] Eliseeva S V, Bunzli J C G 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 189
- [4] Rodriguez V D, Tikhomirov V K, Mendez-Ramos J, Yanes A C, Moshchalkov V V 2010 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94** 1612
- [5] 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
- [6] Lin H, Chen D Q, Yu Y L, Yang A P, and Wang Y S 2010 *Opt. Lett.* **36** 876
- [7] Deng K M, Gong T, Hu L X, Wei X T, Chen Y H, Yin M 2011 *Opt. Express* **19** 1749
- [8] Chen X B, Wu J G, Xu X L, Zhang Y Z, Sawanobori N, Zhang C L, Pan Q H, Salamo G J 2009 *Opt. Lett.* **34** 887
- [9] Zhou J J, Teng Y, Liu X F, Ye S, Ma Z J, Qiu J R 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 13759
- [10] van der Ende B M, Aarts L, Meijerink A 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 11081
- [11] Chen J D, Guo H, Li Z Q, Zhang H, Zhuang Y X 2010 *Opt. Materials* **32** 998
- [12] Zhou J J, Teng Y, Liu X F, Ye S, Xu X Q, Ma Z J, Qiu J R 2010 *Opt. Express* **18** 21663
- [13] Richards B S 2006 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** 1189
- [14] Yu D C, Huang X Y, Ye S, Zhang Q Y 2011 *J. Alloys and Compounds* **509** 9919
- [15] Reisfeld R 1977 *Lasers and excited states of rare-earth* (New York: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, )
- [16] Wei X T, Zhao J B, Chen Y H, Yin M, and Li Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 077804
- [17] Chen X Y, Luo Z D 1998 *Chin. Phys.* **7** 773
- [18] 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]
- [19] Trupke T, Green M, Wurfel P 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 1668
- [20] Trupke T, Green M, Wurfel P 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4117
- [21] Xu X R, Shu M Z 2003 *Science of Luminescence and Luminescent Material* (Beijing: The Publish Center of Material Science and Engineering) (in Chinese) [徐叙瑢, 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)]
- [22] Zhang X G, Yang B J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2745 [张晓光, 杨伯君 2002 物理学报 **51** 2745]
- [23] Hao H Y, Kong G L, Zeng X B, Diao H W, Liao X B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3327 [郝会颖, 孔光临, 曾湘波, 刁宏伟, 廖显伯 2005 物理学报 **54** 3327]
- [24] Zhao H, Wang Y S, Hou Y B, Xu Z, Xu X R 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 954 [赵辉, 王永生, 侯延冰, 徐征, 徐叙瑢 2000 物理学报 **49** 954]
- [25] Zhao Z X 1979 *Acta Phys. Sin.* **28** 222 [赵忠贤 1979 物理学报 **28** 222]

# First-order and second-order infrared quantum cutting of $\text{Ho}^{3+}$ $\text{Yb}^{3+}$ doped oxyfluoride vitroceramics\*

Chen Xiao-Bo<sup>1)†</sup> Yang Guo-Jian<sup>1)</sup> Li Song<sup>1)</sup> Sawanobori N.<sup>2)</sup>  
Xu Yi-Zhuang<sup>3)</sup> Chen Xiao-Duan<sup>1)</sup> Zhou Gu<sup>1)</sup>

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

2) (*Sumita Optical Glass, Inc., 4-7-25 Harigaya, Urawa, Saitama, 338, Japan*)

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

(Received 17 March 2012; revised manuscript received 30 May 2012)

## Abstract

Infrared quantum cutting is an international hot research field nowadays. Comparative research between first-order and second-order quantum cutting of  $\text{Ho}^{3+}$   $\text{Yb}^{3+}$  doped oxyfluoride vitroceramics is reported in present paper. It is found that most population can easily non-radiatively relax to  $(^5F_4\ ^5S_2)$  energy level when the energy levels between  $^5G_5$  and  $^5S_2$  are excited. For  $(^5F_4\ ^5S_2)$  level, the population of  $\text{Ho}^{3+}$  ion can be cross-transferred to  $^5I_6$  level by strong  $\text{ET}^{r7}$ — $\text{ET}^{a\text{Yb}}$   $\{^5F_4(\text{Ho}) \rightarrow ^5I_6(\text{Ho}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})\}$  cross energy transfer passage; meanwhile,  $\text{Yb}^{3+}$  ion is excited to  $^2F_{5/2}$  level from  $^2F_{7/2}$  ground state. It results in the two infrared photons which can be absorbed by crystal Si, that is, one is (1153 nm, 1188 nm) infrared photon and the other is (973.0 nm, 1002.0 nm) infrared photon. Therefore, it results in two-photon first-order infrared quantum cutting. Finally, the cross energy transfer efficiency  $\eta_{\text{tr},1\%\text{Yb}}(^5F_4\ ^5S_2) = 29.2\%$ ,  $\eta_{\text{tr},10.5\%\text{Yb}}(^5F_4\ ^5S_2) = 99.2\%$  and cooperative energy transfer efficiency  $\eta_{\text{tr},1\%\text{Yb}}(^5F_3) = 4.18\%$ ,  $\eta_{\text{tr},10.5\%\text{Yb}}(^5F_3) = 75.3\%$  of  $\text{Ho}(0.5)\text{Yb}(1)$ :FOV and  $\text{Ho}(0.5)\text{Yb}(10.5)$ :FOV are calculated. Their quantum efficiency up-limits of two-photon quantum cutting are  $\eta_{\text{CR},1\%\text{Yb}}(^5F_4\ ^5S_2) = 129.2\%$ ,  $\eta_{\text{CR},10.5\%\text{Yb}}(^5F_4\ ^5S_2) = 199.2$  and  $\eta_{\text{CO},1\%\text{Yb}}(^5F_3) = 104.18\%$ ,  $\eta_{\text{CO},10.5\%\text{Yb}}(^5F_3) = 175.3\%$  respectively. That is to say, the probability of first-order infrared quantum cutting is larger than that of second-order infrared quantum cutting. The present research is of significance for enhancing solar cell efficiency.

**Keywords:** infrared first-order and-second order quantum cutting, solar cell, oxyfluoride vitroceramics

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

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

† E-mail: chen78xb@sina.com