

# Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> 共掺 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 发光材料的合成及其近红外量子剪裁特性研究

袁光辉<sup>1</sup>, 台玉萍<sup>2</sup>, 张永光<sup>3</sup>

(1.安康学院 化学化工学院;新型材料-锌基纳米材料研究中心,陕西 安康 725000;2.河南科技大学 化工与制药学院,河南 洛阳 471023;3.河北工业大学 能源装备材料技术研究院,天津 300130)

**摘要:**以高温固相法合成一系列 Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> 共掺 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) 发光材料.通过荧光光谱测试证明,在 YAG 基质中 Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> 之间发生宽谱高效近红外量子剪裁,能量传递机理为合作能量下转换.在 460 nm 波长激发下,Ce<sup>3+</sup> 离子吸收一个可见光子跃迁至 5d<sub>1</sub> 能级,然后将自身能量传递给两个邻近的 Nd<sup>3+</sup>,进而发射出两个近红外光子.对样品的荧光衰减曲线分析可知,Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> 之间的量子效率高达 177.8%.通过 Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> 之间的量子剪裁,可将太阳光谱中能量较高的紫外-可见波段转换为近红外波段,有利于太阳光谱更好地被晶硅太阳能电池吸收和利用.

**关键词:**量子剪裁;Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> 共掺;合作能量下转换;晶硅太阳能电池

**中图分类号:** O69

**文献标志码:** A

近年来,煤炭、石油、天然气等传统化石能源面临枯竭且带来严重的环境污染问题,人们逐渐将注意力转向风能、太阳能、潮汐能等新一代清洁能源.太阳能因清洁无污染、储量巨大、不受地域限制等优势而备受关注.晶硅太阳能电池是当前使用最广泛的利用太阳能的装置,然而实际生产中电池的光电转换效率仅达 19%,远远低于理论上的最大值 31%.导致晶硅太阳能电池效率低下的一个重要原因是光谱错配.晶硅太阳能电池的带隙宽度为~1.12 eV,对太阳光谱中 900~1 100 nm 的近红外波段有较强的响应,而对于能量较高、波长较短的可见-紫外波段,大部分的能量以晶格热振动的形式损耗,未能被电池充分利用从而导致光电转换效率低下<sup>[1]</sup>.根据 T. Trupke 所提出的下转换模型<sup>[2]</sup>,若在电池表面覆盖一下转换层,通过量子剪裁将太阳光谱中的一个紫外-可见光子转换为两个 900~1 100 nm 的近红外光子,则可以被晶硅太阳能电池充分吸收利用,从而提高其转换效率.

常见的量子剪裁发光材料是通过稀土离子共掺来实现的.在稀土离子中,由于 Yb<sup>3+</sup> 能级结构简单,且发射光位于 900~1 100 nm 的近红外区域,响应晶硅太阳能电池的最强吸收波段,因此近年来的研究主要集中于 RE-Yb<sup>3+</sup> 共掺体系.已见诸报道的有 Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup><sup>[3-5]</sup>, Eu<sup>2+</sup>-Yb<sup>3+</sup><sup>[6-7]</sup>, Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup><sup>[8-10]</sup>, Pr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup><sup>[11-13]</sup>, Nd<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup><sup>[14-15]</sup> 等共掺对,掺杂基质有粉末、薄膜、玻璃、陶瓷等.在诸多共掺中,Ce<sup>3+</sup> 属于典型的 4f→5d 宇称允许跃迁,具有较宽的吸收截面,且发光峰的位置随周围晶体场的改变而发生变化,因此能对太阳光谱中能量较高的波段进行宽谱吸收.然而 Yb<sup>3+</sup> 在近红区的发光强度较弱,且具有 Yb-O 之间的电荷跃迁,从而未能对电池中的载流子进行有效激发,还会限制 Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> 之间的能量转换效率<sup>[4]</sup>.此外,Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> 的掺杂基

**收稿日期:**2018-11-06;**修回日期:**2018-12-13.

**基金项目:**国家自然科学基金(21406052);陕西省科技厅面上项目(2019JM-229);河南省高等学校科研项目(18B150005);安康市科技局工业攻关项目(2018AK01-12);安康学院学科交叉融合项目(2017AYJC01);安康学院高层次人才启动项目(2016AYQDZR05).

**作者简介:**袁光辉(1982-),男,河南睢县人,安康学院副教授,博士,主要研究方向为锂电复合材料制备及电化学性能研究,E-mail:chem\_yuan@163.com.

**通信作者:**张永光(1986-),男,辽宁沈阳人,河北工业大学教授,博士,博士生导师,主要从事功能材料制备及性能研究,E-mail:yongguangzhang@hebut.edu.cn.

质也存在声子能量高、透明度低、热稳定性差等缺点而限制了其在晶硅太阳能中的应用。 $\text{Nd}^{3+}$  是另一种具有近红外发光的稀土离子,与  $\text{Yb}^{3+}$  相比, $\text{Nd}^{3+}$  的发光强度大且覆盖范围宽(850~1 100 nm),发光峰值位于 1 064 nm处,能有效激发晶硅太阳能电池中的载流子,且  $\text{Nd}^{3+}$  不会发生 Nd-O 之间的电荷跃迁,能有效弥补  $\text{Yb}^{3+}$  的不足.因此,开发  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Nd}^{3+}$  量子剪裁发光材料是提高晶硅太阳能电池转换效率的一条重要途径.

本实验主要探讨  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Nd}^{3+}$  共掺  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) 近红外发光材料的合成及其荧光量子剪裁特性.在 YAG 基质中, $\text{Ce}^{3+}$  的激发峰位于 300~500 nm 范围内,处于太阳光谱中强度较大的紫外-可见波段.通过  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Nd}^{3+}$  共掺可对太阳光谱中 300~500 nm 部分进行宽谱吸收,进而量子剪裁为 850~1 100 nm 的近红外光子以被晶硅太阳电池充分吸收利用.因此,YAG: $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$  近红外量子剪裁发光材料有望用于晶硅太阳能电池的下转换层,降低电池对太阳光谱的热损耗而提高光电转换效率.

## 1 实验

### 1.1 样品制备

以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (纯度 99.9%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (分析纯)、 $\text{CeO}_2$  (纯度 99.9%)、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (纯度 99.9%)、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  (分析纯) 为原材料,通过高温固相反应方法制备 YAG: $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$  量子剪裁发光材料.按精确的化学计量比,准确称量相应的原材料置于玛瑙研钵中研磨 1~2 h,加入 5% (质量分数) 的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  作为助熔剂.然后将充分混匀的原材料转移到刚玉坩埚中,置于管式马弗炉中在氩气气氛下缓慢升温至 1 500 °C,保温 2~3 h.随炉冷却研磨后即可得到一系列 YAG:1.0% $\text{Ce}^{3+}$  (摩尔分数,下同), $x\%$   $\text{Nd}^{3+}$  ( $x=0,1.0,2.0,5.0,10.0$ ) 样品,分别命名为 S0,S1,S2,S3 和 S4.此外,还采用相同方法合成了 YAG:1.0%  $\text{Nd}^{3+}$  单掺样品.

### 1.2 样品性能表征

采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE 型)对所得样品的晶型及结构进行分析,扫描范围为 10~70°.采用英国 Edinburgh 公司的 FLSP920 型荧光光谱仪对样品的荧光性能进行测试,所有测试均在室温下进行.

## 2 结果与分析

### 2.1 样品的晶型及结构分析

图 1 是所得样品的 XRD 图谱,与 YAG 对应的 XRD 卡片(JCPDS No. 34-0379)已经插入图中.从图 1(a)中可观察到,所有样品都与 XRD 卡片吻合良好,为立方晶系的 YAG 晶体,且未见其他杂峰出现.图 1(b) 为最强衍射峰的局部放大图,从放大图中可清晰地观察到,随着  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂浓度的增加,样品的衍射峰逐渐向较小的衍射角  $\theta$  偏移.根据布拉格和密勒指数可得<sup>[5]</sup>:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}, \quad (1)$$

其中  $\lambda$  为 X 射线衍射仪中铜靶辐射源的波长( $\lambda=0.154\ 06$  nm), $(h,k,l)$  为晶体的密勒指数, $\theta$  为衍射角, $a$  为晶格常数.对某一固定的衍射峰而言,其  $\lambda$  及  $(h,k,l)$  的值均为常数.图 1 中随  $\text{Nd}^{3+}$  离子掺杂浓度的增加,样品的衍射角  $\theta$  逐渐减小,这是因为在 YAG: $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$  样品中, $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  取代了 YAG 晶体中部分  $\text{Y}^{3+}$  的位置, $\text{Ce}^{3+}$  (102.0 pm)和  $\text{Nd}^{3+}$  (98.3 pm)的半径大于  $\text{Y}^{3+}$  的离子半径(90.0 pm),导致晶格常数  $a$  增大,进而引起衍射角  $\theta$  减小,这说明  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  已均匀地掺杂到 YAG 基质中,为二者之间的能量传递提供了可行性.

### 2.2 发射光谱和激发光谱分析

图 2 为  $\text{Ce}^{3+}$  单掺 YAG 基质的激发及发射光谱.由图 2(a)可看出,在 531 nm 波长激发下, $\text{Ce}^{3+}$  离子在 YAG 基质中的激发光谱为 300~500 nm 的宽峰,峰值分别位于 339 nm 和 460 nm 处,是由  $\text{Ce}^{3+}$  离子的  $4f \rightarrow 5d$  能级跃迁而引起的.由于  $\text{Ce}^{3+}$  离子的激发峰范围较宽,可对太阳光谱进行充分地吸收利用. $\text{Ce}^{3+}$  单掺 YAG 基质的发射光谱如图 2(b)所示,在 460 nm 激发波长的作用下, $\text{Ce}^{3+}$  的发射光谱为一位于可见光区域的宽峰(450~650 nm),峰值位于 531 nm,是由处于激发态的  $\text{Ce}^{3+}$  跃迁至基态( $5d \rightarrow 4f$ )而产生. $\text{Nd}^{3+}$  单掺 YAG 基质的激发光谱则示于图 2(c),在 YAG 基质中  $\text{Nd}^{3+}$  的激发光谱覆盖范围为 500~700 nm,最强激

发峰分别位于 518 nm 和 576 nm,与 Ce<sup>3+</sup> 的发射光谱(450~650 nm,峰值 531 nm)有较好的重叠.根据 Forster-Dexter 理论<sup>[16-17]</sup>,在光谱重叠的条件下,Ce<sup>3+</sup> 离子能对 Nd<sup>3+</sup> 离子起到良好的敏化作用,即二者之间发生有效能量传递.

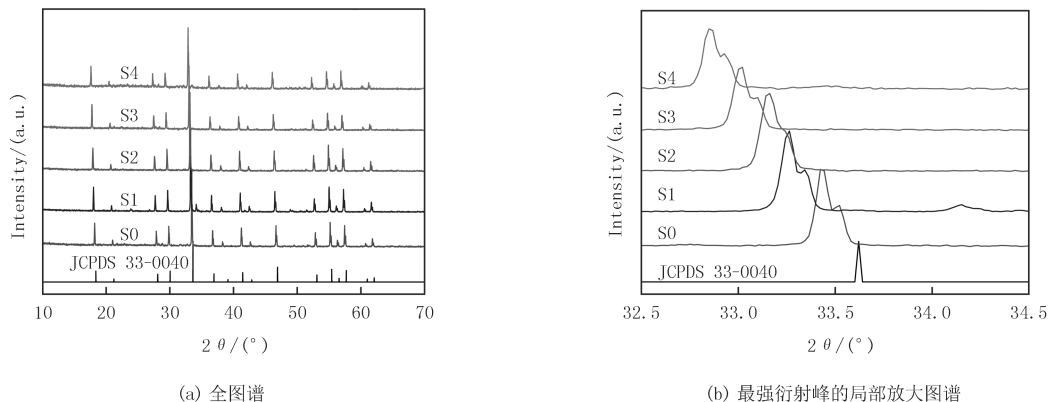


图1 1 500 °C 烧结温度下,Ce<sup>3+</sup> 单掺(S0)及 Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> 共掺(S1-S4)YAG 样品的 XRD 图谱

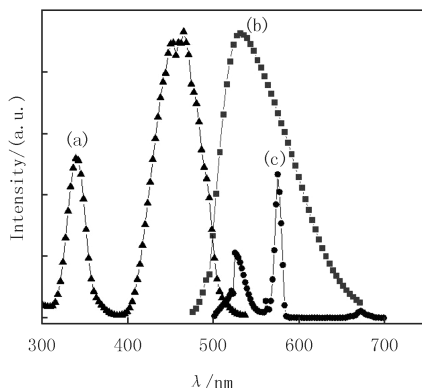
Fig.1 The XRD patterns of Ce<sup>3+</sup> single doped (S0) and Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> co-doped (S1-S4) samples under 1 500 °C sintering temperature

为进一步证明 Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> 之间的能量传递过程,分别测试了 Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> 共掺样品的激发及发射光谱,结果见图 3.图 3(a)为样品 S1 的激发光谱,分别对 S1 样品中 531 nm 和 1 064 nm 处的发光峰进行监测,可得到形状及峰值吻合良好的两条激发光谱,最强峰分别位于 339 nm 和 460 nm 处,如上所述,这两条激发峰均是由 Ce<sup>3+</sup> 的 4f→5d 跃迁引起的.对 Nd<sup>3+</sup> 的发射峰进行监测而观察到由 Ce<sup>3+</sup> 引起的激发光谱,进一步证明了 Ce<sup>3+</sup> 与 Nd<sup>3+</sup> 存在有效的能量传递过程<sup>[4,18]</sup>.此外,与太阳光谱相比较,这两条激发光谱与太阳光谱最强辐射相对应,因此可对太阳光谱中强度最大的波段进行宽谱吸收,再通过 Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> 之间的能量传递而加以充分利用,减少载流子复合引起的能量损失.图 3(b)为 Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> 共掺(S0-S4)在可见区及近红外区的发射光谱,在激发波长为 460 nm 的测试条件下,可

明显的观察到,随 Nd<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加,Ce<sup>3+</sup> 在可见光区域的发射光谱强度显著降低,与此相反,Nd<sup>3+</sup> 在近红外区的发光强度则明显提高.当 Nd<sup>3+</sup> 摩尔分数增至 5% 时,其在近红外区的发光强度达到最强,继续增加 Nd<sup>3+</sup> 浓度,则发射光谱强度由于浓度猝灭而降低.由于在不同样品中 Ce<sup>3+</sup> 的摩尔分数 1% 固定不变,所以共掺样品的发射光谱强度变化是由 Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> 之间的能量传递引起的,即 Ce<sup>3+</sup> 处于 5d 激发态后将自身能量部分传递给 Nd<sup>3+</sup>,使自身发光强度降低,同时增加了 Nd<sup>3+</sup> 的激发态布居而引起发光强度增大.

### 2.3 能量传递机理分析

图 4 所示是 Ce<sup>3+</sup> 和 Nd<sup>3+</sup> 的能级结构及二者的能量传递机理示意图.在 YAG 基质所在的晶体场中,Ce<sup>3+</sup> 离子属于典型的 4f→5d 允许跃迁,因此其谱带为宽谱且位置随所处晶体场的改变而变化,同时,在 YAG 基质中 Ce<sup>3+</sup> 的 5d 激发态发生能级分裂(5d<sub>1</sub> 和 5d<sub>2</sub>).在入射光的照射下,Ce<sup>3+</sup> 离子吸收一个紫外光子而从基态跃迁至 5d<sub>2</sub> 激发态,再经无辐射跃迁弛豫至 5d<sub>1</sub> 能级(高).同时,处于基态的 Ce<sup>3+</sup> 还可吸收一可见光子而直接跃迁至 5d<sub>1</sub> 能级(高).这两种跃迁均增强了 Ce<sup>3+</sup>;5d<sub>1</sub> 能级(高)的布居.Ce<sup>3+</sup>;5d<sub>1</sub> 能级(高)对应



(a) Ce<sup>3+</sup> 单掺样品(YAG:1.0% Ce<sup>3+</sup>)中 Ce<sup>3+</sup> 的激发光谱(λ<sub>em</sub>=531 nm);(b) Ce<sup>3+</sup> 的发射光谱(λ<sub>ex</sub>=460 nm);(c) Nd<sup>3+</sup> 单掺样品(YAG:1.0% Nd<sup>3+</sup>)中 Nd<sup>3+</sup> 的激发光谱(λ<sub>em</sub>=1 064 nm).

图2 YAG 基质中 Ce<sup>3+</sup> 的发射光谱与 Nd<sup>3+</sup> 的激发光谱重合

Fig.2 The spectral overlap between emission spectrum of Ce<sup>3+</sup> and excitation spectrum of Nd<sup>3+</sup> in YAG matrix

的能量为  $20\ 000\ \text{cm}^{-1}$  左右,约为  $\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  跃迁所需能量(约  $9\ 390\ \text{cm}^{-1}$ )的两倍.因此,在激发波长为  $460\ \text{nm}$  的情况下,一个处于  $5d_1$  能级(高)的  $\text{Ce}^{3+}$  把自身能量传递给两个临近的  $\text{Nd}^{3+}$  离子,并使其吸收能量后布居于  $^4\text{F}_{3/2}$  而发生  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  跃迁,发射出  $1\ 064\ \text{nm}$  的近红外光,即二者之间发生了有效的量子剪裁.由于  $\text{Ce}^{3+}:5d_1(\text{高}) \rightarrow 4f$  跃迁过程中无中间能级,所以它们之间的能量传递机理应为合作能量下转换.该能量传递机理在  $\text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$  等共掺体系中已见诸报道<sup>[18-19]</sup>.该量子剪裁发光材料能将太阳光谱中能量较高的一个紫外光子切割为两个能量较低的近红外光子,从而被晶硅太阳能电池充分吸收利用而降低热损耗,有望提高电池的光电转换效率.

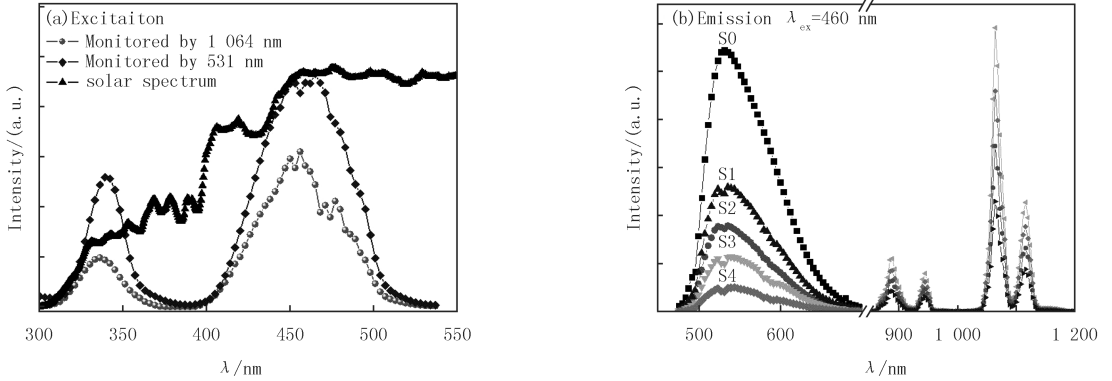


图3 监测 S1 样品中  $\text{Ce}^{3+}:5d_1 \rightarrow 4f$  跃迁 ( $531\ \text{nm}$  发光) 和  $\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  跃迁 ( $1\ 064\ \text{nm}$  发光) 所得激发光谱 (a) 和  $460\ \text{nm}$  波长激发下, S0-S4 样品在可见光和近红外区域发光强度的变化 (b)

Fig. 3 Excitation spectra of S1 monitored by  $\text{Ce}^{3+}:5d_1 \rightarrow 4f$  transition ( $\lambda_{\text{em}}=531\ \text{nm}$ ) and  $\text{Nd}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  transition ( $\lambda_{\text{em}}=1\ 064\ \text{nm}$ ) (a) and emission spectrum of S0-S4 in visible and NIR region under  $460\ \text{nm}$  excitation (b)

### 2.4 量子剪裁效率分析

为进一步计算  $\text{Ce}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$  之间的量子剪裁效率,测量了  $\text{Ce}^{3+}$  单掺及  $\text{Ce}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$  共掺样品的荧光衰减曲线,如图 5 所示.样品的荧光寿命可用(2)式来进行计算:

$$\tau = \frac{1}{I_0} \int_0^\infty I(t) dt, \quad (2)$$

其中  $I_0$  是时间  $t=0$  时  $\text{Ce}^{3+}$  在  $531\ \text{nm}$  处的发光强度,  $I(t)$  是时间为  $t$  时  $\text{Ce}^{3+}$  在  $531\ \text{nm}$  处的发光强度,样品的荧光寿命通过计算衰减曲线下的积分面积可得出.对于  $\text{Ce}^{3+}$  单掺样品(S0),其荧光寿命为  $12.2\ \mu\text{s}$ ,且荧光衰减曲线表现为单指数形式.随着  $\text{Nd}^{3+}$  的引入,  $\text{Ce}^{3+}$  离子的能量迅速传递给  $\text{Nd}^{3+}$  离子,从而引起自身荧光寿命的衰减,样品的荧光寿命迅速衰减至  $9.4, 7.6, 4.2$  和  $2.7\ \mu\text{s}$ (S1-S4),曲线也逐渐偏离单指数形式.由于  $\text{Ce}^{3+}$  摩尔分数固定为  $1.0\%$ ,因此其在  $531\ \text{nm}$  处荧光寿命的衰减归因于引入了新的能量传递途径,即  $\text{Ce}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$  的合作能量下转换<sup>[3,18]</sup>.

$\text{Ce}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$  之间的能量传递效率  $\eta_{\text{ETE}}$  可用(3)式进行计算:

$$\eta_{\text{ETE}} = 1 - \frac{\int I_{x\%, \text{Nd}^{3+}} dt}{\int I_{0\%, \text{Nd}^{3+}} dt} = 1 - \frac{\tau_{x\%, \text{Nd}^{3+}}}{\tau_{0\%, \text{Nd}^{3+}}}, \quad (3)$$

式中  $I_{0\%, \text{Nd}^{3+}}$ ,  $I_{x\%, \text{Nd}^{3+}}$  分别代表  $\text{Ce}^{3+}$  单掺及  $\text{Ce}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$  共掺样品在  $531\ \text{nm}$  发光峰处的发光强度,  $\tau_{0\%, \text{Nd}^{3+}}$ ,  $\tau_{x\%, \text{Nd}^{3+}}$  分别代表  $\text{Ce}^{3+}$  单掺及  $\text{Ce}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$  共掺样品在  $531\ \text{nm}$  发光峰处的荧光寿命.

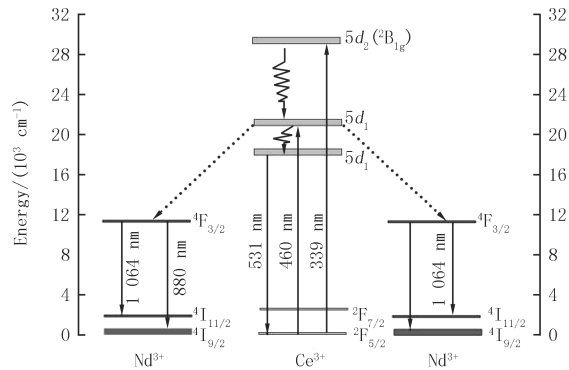


图4  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  在 YAG 基质中的能级示意图及  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  之间的能量传递机理  
Fig. 4 Energy-level diagram of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  in YAG matrix, which illustrates the probable energy transfer mechanism between  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$

而Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup>之间的总量子效率QE可按照(4)式进行计算:

$$QE = \eta_{Ce}(1 - \eta_{ETE}) + 2\eta_{ETE}, \quad (4)$$

式中 $\eta_{ETE}$ 代表Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup>之间的能量传递效率, $\eta_{Ce}$ 为Ce无辐射跃迁下能量传递效率.在理想状态下, $\eta_{Ce}$ 的数值可近似为100%.Ce<sup>3+</sup>在531 nm发光峰处的荧光寿命、Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup>之间的能量传递效率随Nd<sup>3+</sup>掺杂浓度的变化如图6所示.随着Nd<sup>3+</sup>在样品中掺杂浓度的增大,Ce<sup>3+</sup>的荧光寿命明显下降,Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup>之间的能量传递效率则逐渐提高,由22.9%(S1)迅速增至78.8%(S2).对应的,由(4)式可得出各样品中Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup>之间的量子效率,分别为122.9%,137.7%,165.6%,178.8%.最高量子效率高达178.8%,接近200%的理论值,即Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup>发生的是高效量子剪裁.值得注意的是,由于Ce<sup>3+</sup>的无辐射跃迁及Nd<sup>3+</sup>的浓度猝灭等因素,使得实际的量子效率低于178.8%的理论值.

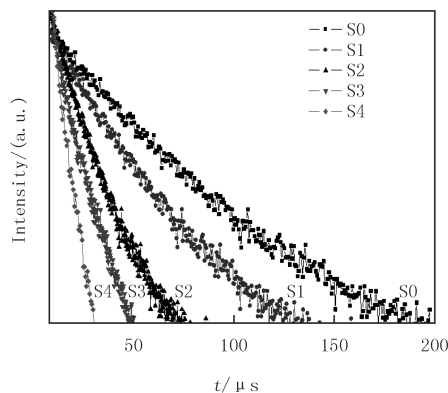


图5 460 nm激发波长下,Ce<sup>3+</sup>:5d<sub>1</sub>→4f跃迁(531 nm发光)对应的荧光衰减曲线

Fig.5 Decay curves for the Ce<sup>3+</sup>:5d<sub>1</sub>→4f transition (531 nm emission) under 460 nm excitation

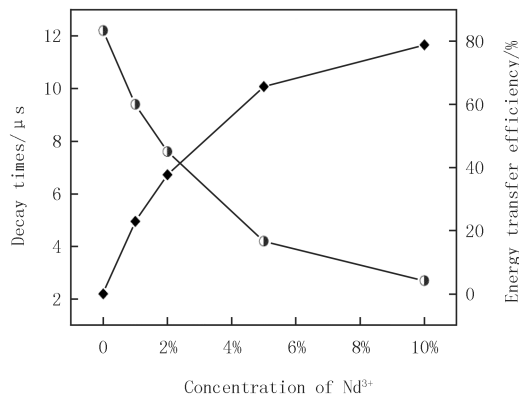


图6 Ce<sup>3+</sup>:5d<sub>1</sub>→4f跃迁(531 nm)的荧光寿命和Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup>间的能量传递效率随Nd<sup>3+</sup>掺杂浓度的变化图

Fig.6 The mean decay lifetimes of the Ce<sup>3+</sup>:5d<sub>1</sub>→4f transition emission (531 nm) and energy transfer efficiency between Ce<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> as a function of Nd<sup>3+</sup> concentrations

### 3 结论

为提高晶硅太阳能的转换效率,合成了Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup>共掺YAG近红外量子剪裁发光材料.荧光测试证明Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup>之间的能量传递属于合作能量下转换.通过该量子剪裁发光材料,可将光谱范围在250~450 nm的一个高能光子裁剪为两个近红外光子,以被晶硅太阳能电池的充分吸收利用.最后,通过荧光寿命计算了Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup>之间的能量传递效率及量子效率,分别高达78.8%和178.8%,接近于200%的理论最高值.本项工作有望为增强晶硅太阳能电池对太阳光谱的利用率,提高其转换效率提供一条有效的途径.

### 参 考 文 献

- [1] 刘凌云,李珊,杨东平,等.金属纳米颗粒增强太阳能电池光吸收效应研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2015,43(5):38-42.
- [2] Trupke T, Green M A, Würfel P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons[J]. J Appl Phys, 2002, 92(3):1668-1674.
- [3] Liu X, Teng Y, Zhuang Y, et al. Broadband conversion of visible light to near-infrared emission by Ce<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>-codoped yttrium aluminum garnet[J]. Opt Lett, 2009, 34(22):3565-3567.
- [4] 李路, 娄朝刚, 谢宇飞. Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>共掺YAG荧光量子剪裁发光的浓度及温度特性[J]. 发光学报, 2016, 37(12):1445-1450.
- [5] Ueda J, Tanabe S. Visible to near infrared conversion in Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped YAG ceramics[J]. J Appl Phys, 2009, 106(4):043101.
- [6] Lin H, Chen D, Yu Y, et al. Broadband UV excitable near-infrared downconversion luminescence in Eu<sup>2+</sup>/Yb<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub> nanocrystals embedded glass ceramics[J]. J Alloy Compd, 2011, 509(7):3363-3366.
- [7] Zhou J, Zhuang Y, Ye S, et al. Broadband downconversion based infrared quantum cutting by cooperative energy transfer from Eu<sup>2+</sup> to Yb<sup>3+</sup> in glasses[J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(14):141101.
- [8] 刘艳花, 拜文霞, 耿中荣, 等. Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>荧光粉的近红外量子剪裁效应[J]. 发光学报, 2017, 38(4):423-429.
- [9] Liu X, Ye S, Qiao Y, et al. Cooperative downconversion and near-infrared luminescence of Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped lanthanum borogermanate

glasses[J].Appl Phys B,2009,96(1):51-55.

- [10] Ye S,Zhu B,Chen J,et al.Infrared quantum cutting in  $Tb^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  codoped transparent glass ceramics containing  $CaF_2$  nanocrystals[J].Appl Phys Lett,2008,92(14):141112.
- [11] Jaffres A,Viana B,Vander K E.Photon management in  $La_2BaZnO_5: Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  and  $La_2BaZnO_5: Pr^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  by two step cross-relaxation and energy transfer[J].Chem Phys Lett,2012,527:42-46.
- [12] Ming C,Song F,An L,et al.Highly efficient quantum cutting in Yb/Pr-codoped  $NaY(WO_4)_2$  crystal[J].Curr Appl Phys,2014,14(8):1028-1030.
- [13] 周佳,戴武斌,黄珂,等. $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}: Pr^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  发光性能及其在染料敏化太阳能电池中的应用[J].武汉工程大学学报,2018,40(6):46-50.
- [14] Chen D,Yu Y,Lin H,et al.Ultraviolet-blue to near-infrared downconversion of  $Nd^{3+}$ - $Yb^{3+}$  couple[J].Opt Lett,2010,35(2):220-222.
- [15] Tai Y,Li X,Pan B.Efficient near-infrared down conversion in  $Nd^{3+}$ - $Yb^{3+}$  co-doped transparent nanostructured glass ceramics for photovoltaic application[J].J Lumin,2018,195:102-108.
- [16] Dexter D L.A theory of sensitized luminescence in solids[J].J Chem Phys,1953,21(5):836-850.
- [17] Nie Z G,Zhang J H,Zhang X,et al.Photon cascade luminescence in  $CaAl_{12}O_{19}: Pr, Cr$ [J].J Solid State Chem,2007,180(10):2933-2941.
- [18] Tai Y,Li X,Du X,et al.Broadband near-infrared quantum cutting by Ce-Yb codoped YAG transparent glass ceramics for silicon solar cells[J].RSC Adv,2018,8(41):23268-23273.
- [19] Zhang H,Wang Y,Han L.Photoluminescence properties and energy transfer between  $Eu^{3+}$  and  $Nd^{3+}$  in polyborate  $BaGdB_9O_{16}: Eu^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ [J].J Appl Phys,2011,109(5):053109.

## Synthesis of $Ce^{3+}$ - $Nd^{3+}$ codoped $Y_3Al_5O_{12}$ phosphors and the near infrared quantum cutting performance investigation

Yuan Guanghui<sup>1</sup>, Tai Yuping<sup>2</sup>, Zhang Yongguang<sup>3</sup>

(1.Department of Chemistry and Chemical Engineering,Research Center of New Advanced Materials, Ankang University, Ankang 725000, China; 2.School of Chemical Engineering & Pharmacy, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China; 3.Research Institute for Energy Equipment Materials; Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:**  $Ce^{3+}$ - $Nd^{3+}$  codoped  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) phosphors were synthesized by a high temperature solid state method. Broadband near infrared quantum cutting was achieved and proved to be a cooperative down-conversion process. Under 460 nm excitation,  $Ce^{3+}$  absorbed visible photons to occur electronic transitions to  $5d_1$  and then transferred their energy to two neighboring  $Nd^{3+}$ . Subsequently, two NIR photons were emitted by  $Nd^{3+}$ . The down-conversion quantum efficiency were estimated to be as high as 177.8%. This work will open a new route towards increased efficiency in silicon solar cells. According to the quantum cutting between  $Ce^{3+}$ - $Nd^{3+}$ , the UV-Vis broadband wavelength in the solar spectrum can be converted into NIR waveband, and then absorbed efficiently by the crystalline solar cells.

**Keywords:** quantum cutting;  $Ce^{3+}$ - $Nd^{3+}$  codoped; cooperative energy transfer; crystalline solar cell

[责任编辑 赵晓华 陈留院]