自然科学基金项目进展专栏

专题论述 发光材料与器件国家重点实验室科研进展

近红外量子剪裁研究进展

禹德朝, 张勤远*

发光材料与器件国家重点实验室; 华南理工大学光通信材料研究所, 广州 510640

*通讯作者, E-mail: qyzhang@scut.edu.cn

收稿日期: 2013-09-10; 接受日期: 2013-09-22; 网络版发表日期: 2013-10-24

doi: 10.1360/032013-296

摘要 目前, 发光材料在信息、显示、照明、国防等领域得到了极其广泛的应用. 随着人们对发光和发光材料基本科学问题的认识及其广阔而不可替代的应用前景的驱动, 发光和发光材料领域在过去 100 年间迅速发展. 量子效率大于 1 的发光及光功能材料有望在高效发光、等离子体平板显示、高效光纤激光器、高效太阳能光电池等领域得到广泛应用. 深入研究光子材料的激发与发光、能量传递与转换、敏化发光与光放大等物理和光学基本科学问题, 不但有益于揭示光子材料的一些新现象、新规律, 而且将为光子材料与器件的设计与研制奠定理论和方法基础. 本文概述了近红外量子剪裁的发展及其材料和相关机理的最近研究进展, 主要包括稀土离子单掺体系双光子和三光子级联发射近红外量子剪裁、稀土离子对共掺体系近红外量子剪裁下转换. 此外, 本文还讨论了量子剪裁及其材料体系的应用、面临的挑战和未来的发展方向.

关键词发光
量子剪裁
下转换
近红外发光
稀土离子

1 引言

随着人们对发光和发光材料基本科学问题的认识及其广阔而不可替代的应用前景的驱动, 发光和发光材料领域在过去 100 年间迅速发展^[1-4]. 目前, 应用于不同类型的荧光灯管、X 射线成像仪和彩色电视等光电显示器件中的稀土掺杂荧光粉的量子效率接近于最大理论值 100%^[5-8]. 尽管如此, 这类荧光粉在真空紫外光(VUV, $E > 50000 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda < 200 \text{ nm}$)激发下却没有很好的发光性质^[9]. Xe/Ne 放电被用于产生 147~190 nm 的 VUV 光子, 其能量是可见光子(400~700 nm)能量的 2 倍以上, 对于无汞荧光灯和等离子显示器等光电器件, VUV 光子的大部分能量在发光过程中作为热能被耗散掉. 实际应用中, 等离子平板显示发光粉屏幕荧光效率仅为阴极射线管发光粉屏幕荧光效率的一半^[10-12]. 因此, 寻求 VUV 激发

的高效发光材料, 甚至是量子效率大于 1 的发光材料, 从而提高无汞荧光灯和等离子显示器等光电器件的发光特性十分有必要.

VUV 光子具有至少两倍于可见光子的能量, 理论上, 1 个被吸收的 VUV 光子可被转化为两个可见光子发射, 实现量子效率大于 1. 20 世纪 60 年代, Dexter^[13]理论上讨论了获得大于 100%量子效率的可能性过程: (1) 对于具有简单 3 个能级的单个激活剂离子, 如果其相邻两个能级的能量差足够大而对应于可见光发射, 则该激活剂离子吸收 1 个高能 VUV 光子后, 从其最高激发态能级到中间态能级, 以及从中间态能级到基态能级的辐射跃迁可能性就足够大, 最终相继发射两个可见光子, 获得大于 1 的量子效率; (2) 对于离子对共掺体系, 如果一个敏化剂离子吸收 VUV 光子获得足够高的能量, 这些能量可同时传递给与其相邻的两个激活剂离子, 每个激活剂离子得

到敏化剂离子能量的一半而分别产生发射, 也可获得大于 1 的量子效率. 1974 年, Sommerdijk 等^[14]和 Piper 等^[15]发现, VUV 激发 $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ 能够分别产生波长约为 407 和 488 nm 的两个可见光子, 其量子效率约为 140%, 首次在实验中证实了可见量子剪裁. 随后, 这种级联发射可见量子剪裁在其他单个稀土离子如 Tm^{3+} ^[16]、 Er^{3+} ^[17, 18]、 Gd^{3+} ^[19-22]等掺杂体系中得到进一步证实. 1999 年, Meijerink 等^[23, 24]在 VUV 激发的 $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺体系中实现了两个 610 nm 红色光子量子剪裁发射, 其量子效率达 190%. 这些工作引起了极大的关注, 尤其是高效等离子体平板显示和无汞荧光灯等研究领域. 为了获得高效可见量子剪裁发射, 科研人员尝试共掺加入 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Pr^{3+} 和 Nd^{3+} 等离子作为 Gd^{3+} 的吸收带敏化剂, 进一步通过能量传递提高量子剪裁效率^[25-29]; 另一方面, 由于 Pr^{3+} 单掺体系可见量子剪裁的第一步高效可见发射位于紫外或近紫外区, 人眼看不到或对其不敏感, 这部分光子能量在荧光照明和显示等应用领域不能发挥有效的作用^[5, 30, 31], 因此, 诸多实验尝试将 Eu^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Mn^{2+} 以及 Cr^{3+} 等离子与 Pr^{3+} 共掺加入, 通过能量传递和高效吸收, 将 Pr^{3+} 离子的第一步紫外或近紫外光发射转换为有效的可见光发射^[32-39].

随着人类社会的进步和发展, 能源短缺问题以及由于生物矿石能源资源过度开发利用所造成的环境破坏和环境污染问题成为人类亟待解决的全球性难题. 太阳能作为一种清洁无污染的可再生能源备受关注, 尤其是近年来, 光伏太阳能电池作为一种高效光电转换器件极大地吸引着科学家的关注^[40]. 然而, 长期以来, 较低的光电转换效率一直是太阳能电池大规模生产和广泛应用的瓶颈, 即使在市场上占主导地位的单晶硅(c-Si)太阳能电池的转换效率也仅为 15% 左右^[40]. 因此, 如何提高太阳能电池效率成为现代科技攻关的国际前沿性课题. 图 1 给出了单结太阳能电池光电转换过程中的能量损失^[41], 包括: 晶格热振能量损失(过程①)、透射能量损失(过程②)、光激励“电子-空穴”对复合能量损失(过程③)、结点电压降能量损失(过程④)和接触电压能量损失(过程⑤). 其中, 过程①和②通常被称为太阳入射光谱和太阳能电池能带宽度的光谱失配, 是太阳能电池能量损失的主要部分^[41-43]. 根据 Shockley 和 Queisser^[44]发展的细致平衡计算模型, 能带宽为 1.1 eV 的单结太阳能

电池的转换效率理论极限约为 30%, 即 70% 的大部分能量通过图 1 中过程①和②散失掉, 尤其是对较小能带宽度的太阳能电池, 其热振能量主要在过程①中损失^[45].

除了改变太阳能电池电子结构外, 提高太阳能电池转换效率的另一个有效方法是通过下转换和上转换荧光发光过程来调制太阳入射光谱^[41-48]. 下转换发光是上转换发光的逆过程, 通常情况下, 指量子剪裁发射过程. 通过量子剪裁, 1 个高能入射太阳光子被下转换为两个或多个可以被太阳能电池所吸收利用的低能光子, 进一步激发产生“电子-空穴”对, 从而大大减小高能入射光子所产生的热振损失而提高太阳能电池转换效率. 图 2 所示为地球表面太阳能光谱分布(AM1.5)和单晶硅(c-Si)太阳能电池($E_g \sim 1.12$ eV)所吸收利用的光谱区域($\lambda \leq 1100$ nm)^[41]. 通过计算, 如果能量大于 2 倍 c-Si 能带宽的高能太阳光子($\lambda \leq 550$ nm)可以通过量子剪裁被下转换为两个波长恰好位于 c-Si 能带之上的近红外光子(称为近红外量子剪裁), 则约 32% 的太阳光强度(149 W/m²)可通过近红外量子剪裁被 c-Si 太阳能电池所吸收利用. 2002 年, Trupke 等^[49]提出下转换层应用于太阳能电池的模型, 根据计算, 当能带宽约为 1.1 eV 的太阳能电池与理想近红外量子剪裁下转换层完美结合时(每个能量大于 2.2 eV 的高能太阳光子均被下转换为两个近红外光子, 进而被太阳能电池吸收产生两个“电子-空穴”对)^[45], 其转换效率将被提高至 40% 左右, 远远大于 30% 的理论转换效率极限. Meijerink 等^[50]和 Zhang 等^[51-53]随后分别证实了蓝光激发离子对 $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Pr}$) 的近红外量子剪裁发射, 其基本过程是: RE^{3+} 施主离子有效吸收蓝色光子激发

图 1 单结太阳能电池能量损失过程^[41]. ①为晶格热振能量损失; ②为透射能量损失; ③为光激励“电子-空穴”对复合能量损失; ④为结点电压降能量损失; ⑤为接触电压能量损失

图2 地球太阳光谱(AM1.5). 其中绿色区域指目前可被硅太阳能电池利用的部分, 其余的紫外-可见和红外部分可望通过下转换和上转换分别被硅太阳能电池利用^[41]

位于约 20000 cm^{-1} 的能级, 随后受激发的 RE^{3+} 离子通过合作能量传递激发与其相邻的 Yb^{3+} 受主离子至 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级 ($\sim 10000\text{ cm}^{-1}$), 从而高效发射波长约为 1000 nm 的近红外光子, 量子效率远大于 1. 由于 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺近红外量子剪裁 1000 nm 近红外发射光能量恰好位于 $c\text{-Si}$ 太阳能电池能带之上, 这种高效近红外量子剪裁材料有望作为理想下转换层和 $c\text{-Si}$ 太阳能电池相结合, 从而大大提高其能量转换效率^[31, 45]. 这种高效近红外量子剪裁发射引起了广泛关注, 离子对 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Pr}$) 的近红外量子剪裁在不同基质的荧光粉、透明薄膜和微晶玻璃等材料中被广泛研究和报道^[31]. 此外, 进一步探索和研究了基于 $4f \rightarrow 5d$ 宽带跃迁吸收的 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 等有效敏化 RE^{3+} 施主离子的宽带近红外量子剪裁, 推进了宽谱近红外量子剪裁的研究进展^[54-56]. 与此同时, 其他稀土离子对 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Er}, \text{Ho}$) 的双光子近红外量子剪裁也被进一步研究和报道^[57-59]. 最近, 本课题组^[60-62] 在实验上发现和证实了单个稀土离子 RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$) 掺杂的双光子或三光子级联发射近红外量子剪裁发射, 相关能量传递机理也被进一步明确证实, 并在量子效率计算方法上有所改进, 同时也对实测近红外量子剪裁发光体系的外量子效率进行了实验探索和尝试, 极大丰富了近红外量子剪裁体系, 推进了高效近红外量子剪裁材料的研究进展. 这些双光子和三光子近红外量子剪裁材料在提高太阳能电池转换效率和其他新型光电器件的响应等方面具有重要的应用前景.

2 VUV 激发可见量子剪裁发光研究进展

2.1 Pr^{3+} 为代表的可见量子剪裁

Pr^{3+} 离子广泛应用于光纤通信^[63, 64]、场发射显示器件^[30]、激光^[65, 66]、闪烁体^[67]等领域. 通常, $\text{Pr}^{3+} \cdot ^1\text{S}_0$ 能态位于约 47000 cm^{-1} ^[68], 但在 Pr^{3+} 掺杂的不同基质材料中, 由于受到晶体场、声子能量、能带宽度、阴离子-阳离子间距和配位数的影响, Pr^{3+} 离子的 $4f5d$ 最低能态可分别位于 $^1\text{S}_0$ 能态之上(图 3(a))和之下(图 3(b))^[69]. 当 Pr^{3+} 的 $4f5d$ 最低能态位于 $^1\text{S}_0$ 能态之下时, 只能观察到来自于 $4f5d \rightarrow 4f^2$ 不同组态间的宽带跃迁发射, 如图 3(b)所示; 当 Pr^{3+} 的 $4f5d$ 最低能态位于 $^1\text{S}_0$ 能态之上时, 能量可通过无辐射跃迁从 $4f5d$ 有效占据 $^1\text{S}_0$ 能态, 受激发的 $^1\text{S}_0$ 能态可通过 $^1\text{I}_6, ^3\text{P}_1$ 中间能级产生两步级联发射可见量子剪裁(图 3(a)): (1) 第一步 $^1\text{S}_0 \rightarrow (^1\text{I}_6, ^3\text{P}_1)$ 跃迁产生 1 个 400 nm 左右的近紫外光子; (2) 被占据的 $^3\text{P}_{0,1}$ 能态可继续跃迁至 $^3\text{F}_4, ^3\text{H}_4$ 能态而发射第二个波长位于 $480\sim 700\text{ nm}$ 的可见光子. 早在 1974 年, Sommerdjik 等^[14]和 Piper 等^[15]在 YF_3 和 $\alpha\text{-NaYF}_4$ 中实现了 Pr^{3+} 离子的可见量子剪裁, 量子效率达 140%. 随后, 这种 VUV 激发下的可见量子剪裁发射在氟化物(BaF_2 、 BaMgF_4 、 KMgF_3 、 SrAlF_5 、 LiSrAlF_6)^[35, 36, 69-71]、铝酸盐($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{CaMgAl}_{14}\text{O}_{23}$ 、 $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Al}_{11.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{19}$)^[38, 39, 72]、硼酸盐($\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ 、 LaB_3O_6 、 SrB_4O_7 、 $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$)^[37, 72-74]

图3 Pr^{3+} 离子激发态的能级图^[69]. 垂直箭号显示 Pr^{3+} 离子 $4f5d$ 最低能态分别位于 $4f^2[^1\text{S}_0]$ 能态之上(a)和之下(b)时最可能的辐射跃迁

和硫酸盐(BaSO_4 、 SrSO_4)^[69, 75]等一些基质中被广泛研究和报道。

值得注意的是, 基质晶格声子能量大小以及 Pr^{3+} 离子掺杂浓度高低对 Pr^{3+} 量子剪裁的第二步可见跃迁发射有决定性影响。一般, Pr^{3+} 离子的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 能量差约为 3400 cm^{-1} , 根据 van Dijk 和 Schuurmans 改进的能带定律^[76, 77]:

$$W_{\text{NR}} = \beta_{\text{cl}} \exp(-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega_{\text{max}})) \quad (1)$$

式中, W_{NR} 为无辐射跃迁速率, β_{cl} 和 α 分别为掺杂离子所在基质晶格常数, ΔE 为能级间的能量差, $\hbar\omega_{\text{max}}$ 为基质晶格最大声子能量。对具有较低声子能量的氟化物基质($\hbar\omega_{\text{max}} \sim 500 \text{ cm}^{-1}$), 计算可得 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 无辐射跃迁速率约为 53 s^{-1} , 远远小于 $^3\text{P}_0$ 能级辐射跃迁速率($\sim 2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$), 因此, 实验中可以得到有效的 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ ($\sim 400 \text{ nm}$) 和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ($\sim 480 \text{ nm}$) 双光子量子剪裁发射; 然而, 对具有较高声子能量的基质, 如硼酸盐($\hbar\omega_{\text{max}} \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$), $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 无辐射跃迁速率高达 $1.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ^[74], 占据于 $^3\text{P}_0$ 能态的能量将有效无辐射衰减至 $^1\text{D}_2$ 能态, 由于 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 具有较大能量差($\sim 6400 \text{ cm}^{-1}$), 其受声子辅助的无辐射跃迁影响较小, Pr^{3+} 量子剪裁的第二步发射主要为 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ($\sim 600 \text{ nm}$)。事实上, 在实验中, 除了声子能量较低的铝酸盐($\hbar\omega_{\text{max}} \sim 650 \text{ cm}^{-1}$)外^[78], 其他 Pr^{3+} 掺杂声子能量较高的氧化物均不能产生来自于 $^3\text{P}_0$ 能态的可见光发射。另一方面, 随着 Pr^{3+} 掺杂浓度的增加, 如 Pr^{3+} 在 YF_3 基质中高达 10%, 交叉弛豫 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2 + ^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 可有效发生, 从而大大减弱或消除来自于 $^3\text{P}_0$ 能态的可见光发射, 甚至高浓度掺杂的 Pr^{3+} 往往以 Pr^{3+} 离子对的形式进入基质, 从而使交叉弛豫 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 更加有效, 进而淬灭 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ($\sim 600 \text{ nm}$) 的可见光发射。

2.2 离子对 $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 为代表的可见量子剪裁

不同于之前报道的稀土离子单掺可见量子剪裁, Meijerink 等^[23]于 1999 年报道了离子对 $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂 LiGdF_4 的可见量子剪裁, 通过 VUV 激发的 Gd^{3+} 离子向 Eu^{3+} 离子的两步能量传递, Eu^{3+} 相继发射两个红色可见光子, 其能量传递机理如图 4 所示。 Gd^{3+} 的 $^6\text{G}_J$ 能态可被 200 nm 左右的 VUV 光子有效激发, 通过交叉弛豫 $\text{Gd}^{3+}: ^6\text{G}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2} + \text{Eu}^{3+}: ^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ ($\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$), 受激发的 $\text{Eu}^{3+}: ^5\text{D}_0$ 可有效衰减

至 $\text{Eu}^{3+}: ^7\text{F}_J$ 而发射第一个可见光子, 其发射光谱如图 5(a)所示。随后, 处于 $\text{Gd}^{3+}: ^6\text{P}_J$ 的能量可通过共振能量传递高效激发与其相邻的 Eu^{3+} 离子, 经过一系列无辐射跃迁, 受激发的 $\text{Eu}^{3+}: ^5\text{D}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$) 能态可进一步衰减至 $\text{Eu}^{3+}: ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) 能态而有效发射第二个可见光子, 其发射光谱如图 5(b)所示。根据 $^5\text{D}_0$ 和 $^5\text{D}_{1,2,3}$ 能态发射光积分强度比, 其通过交叉弛豫能量传递所导致的 $\text{Eu}^{3+}: ^5\text{D}_0$ 发光效率可由以下公式获得^[23, 24]:

$$\frac{P_{\text{CR}}}{P_{\text{CR}} + P_{\text{DT}}} = \frac{R(^5\text{D}_0 / ^5\text{D}_{1,2,3})_{^6\text{G}_J} - R(^5\text{D}_0 / ^5\text{D}_{1,2,3})_{^6\text{I}_J}}{R(^5\text{D}_0 / ^5\text{D}_{1,2,3})_{^6\text{I}_J} + 1} \quad (2)$$

式中, P_{CR} 是交叉弛豫能量传递几率, P_{DT} 是 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 直接能量传递几率, $R(^5\text{D}_0 / ^5\text{D}_{1,2,3})$ 是 $^5\text{D}_0$ 和 $^5\text{D}_{1,2,3}$ 的积分发射强度比, $^6\text{G}_J$ 和 $^6\text{I}_J$ 是获得此强度比的激发能级。假设不存在任何杂质和缺陷所造成的无辐射能量损失, 可以计算得 P_{CR} 约为 90%, 即在离子对 $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂 LiGdF_4 中, 吸收 1 个 VUV 光子而发射两个红色可见光子的量子效率高达 190%。这类 $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂高效可见量子剪裁发光材料有望应用于高效无汞荧光灯及等离子显示屏等新型光电器件, 极大地激发了相关科研工作者的研究兴趣, 掀起了对可见量子剪裁发光材料的研究热潮^[23, 31, 79-89]。

最近, Feldmann 等^[89]用两种相互独立的方法测试了 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的外量子效率: (1) 通过 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱定量比较来确定 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的外量子效率; (2) 基于反射光谱来确定 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的外量子效率。在 VUV 光($\sim 202 \text{ nm}$)激发 $\text{Gd}^{3+}: ^6\text{G}_J$ 能态时, 这两种方法

图 4 VUV 激发下, 离子对 $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 两步能量传递量子剪裁过程能级示意图^[23]

图 5 (a) 紫外光 273 nm 激发 $\text{Gd}^{3+}:\text{I}_J$ 能级(紫线)以及 202 nm 激发 $\text{Gd}^{3+}:\text{G}_J$ 能级(红线)时 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0.5 mol%) 的发射光谱; (b) 分别监测 $\text{Eu}^{3+}:\text{D}_1 \rightarrow \text{F}_2$ (554 nm, 紫线)和 $\text{Eu}^{3+}:\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_2$ (614 nm, 红线)发射光所得 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0.5 mol%) 的激发光谱^[23]

均确定 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的外量子效率约为 32%, 远小于高达 195% 的内量子效率计算值. 实际上, Gd^{3+} 离子 $4f^n$ 组态内的宇称和自旋禁阻跃迁只能吸收一小部分 VUV 激发能, 而大部分 VUV 激发能由基质晶格吸收后, 被基质中可能存在的晶格缺陷或杂质等作为无辐射跃迁弛豫掉, 以至于其外量子效率远远小于理论计算的内量子效率. 因此, 通过优化材料的合成, 如减少基质晶格缺陷和杂质的存在等, 成为提高量子效率的一个必要途径. 另一方面, $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂体系的量子效率大小表现出很明显的基质材料相关性和 Eu^{3+} 掺杂浓度相关性, 例如, $\text{BaF}_2:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 高达 194% 的量子效率远大于 $\text{KLiGdF}_5:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ (140%)^[81, 85], 而 Kodama 和 Oishi^[85] 以及 Takeuchi 等^[88] 也发现, 可以通过优化 Eu^{3+} 的掺杂浓度来调整 $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 离子间距大小, 进而使 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 交叉弛豫能量传递速率最大而获得更高的量子效率.

2.3 离子对 $\text{Pr}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 为代表的可见量子剪裁

如图 6(a)所示, Pr^{3+} 单掺体系量子剪裁的第一步跃迁发光 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_J$ (~405 nm) 或 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ (~340 nm) 位于人眼看不到或不敏感的近紫外区域^[5, 30, 31], 故这部分光子能量在荧光照明和显示等应用领域不能起到有效作用^[31, 90]. 为了使 Pr^{3+} 掺杂量子剪裁发光材料具有实际应用价值, 必须将其在近紫外区的高效发光转化为可见光发射. Mn^{2+} 在 $3d^5$ 组态内有多个吸收跃迁, 这些吸收跃迁带和 Pr^{3+} 量子剪裁的第一步跃迁发射基本一致, 同时, Mn^{2+} 往往具有高效的绿光和红光发射性能. 因此, 长期以来, Mn^{2+} 被尝试作为与 Pr^{3+} 有效共掺的发光离子. 离子对 $\text{Pr}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的可见量

图 6 (a) Pr^{3+} 离子级联发射量子剪裁能级示意图; (b) 理想的 $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 能量传递过程示意图^[90]

子剪裁能量传递机理如图 6(b)所示^[90]: 通过有效的交叉弛豫, $\text{Mn}^{2+}:\text{A}_{1g} \rightarrow \text{E}_g, \text{A}_{1g}$ (~410 nm) 和 $\text{A}_{1g} \rightarrow \text{T}_{2g}$ (~350 nm) 跃迁可分别共振吸收 $\text{Pr}^{3+}:\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_J$ (~405 nm) 和 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ (~340 nm) 发射的能量, 促使 Mn^{2+} 经过 $\text{T}_{2g} \rightarrow \text{A}_{1g}$ 跃迁发射第一个红绿色光子; 随后, Pr^{3+} 离子 $^3\text{P}_0$ 或 $^1\text{D}_2$ 能态可有效辐射第二个可见光子. 因此, 在激发 $\text{Pr}^{3+}:\text{4f5d}$ 能带下, 如果可以实现 $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 第一步共振交叉弛豫能量传递, $\text{Pr}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 体系吸收 1 个 VUV 光子而发射两个可见光子的量子剪裁必将有效实现, 其量子效率大于 1. 但由于 Mn^{2+} 离子的各级跃迁受晶体场的影响较大, 所以只有改变晶体场找到一定的、合适的材料才能实现 $\text{Pr}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 量子剪裁现象.

van der Kolk 等^[35] 和 Kück^[36] 等分别在 SrAlF_5 、 CaAlF_5 、 NaMgF_3 、 KMgF_3 、 SrY_2F_8 、 YF_3 、 CaF_2 和 LiBaF_3 等基质材料中尝试研究了 $\text{Pr}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 可见量子剪裁发射, 虽然 $\text{Pr}^{3+}:\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ 和 $\text{Mn}^{2+}:\text{T}_{1g} \rightarrow \text{A}_{2g}$ 之间的能级比较吻合, 但可能由于选择定律、系统总自旋改变等的影响, 最终并未观察到 $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 能量传递现象. 然而, 最近实验观察并认定 $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 交叉弛豫能量传递于 SrB_4O_7 和 $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ 基质中^[37, 91, 92]. 对 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 体系^[37, 92], 其发射和激发光谱如图 7 所示. 在 VUV 光 (~206 nm) 激发下, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 可有效发生第一步 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_J$ 或 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 和第二步 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_J$ ($J = 4, 5$) 的可见量子剪裁(图 7(a)), 但此时 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ 不可被激发而产生发射(图 7(d)); 当 410 nm 激发 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ 时, 可以观察到 Mn^{2+} 离子位于 615 nm 的宽带特征发射光谱, 而监测 615 nm 发射光

图7 紫外光 206 nm 激发下, 样品 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (a), $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ (b) 和 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ (d) 的发射光谱. (c) 中曲线 1 为监测 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ 样品 640 nm 发射光所得的激发光谱, 曲线 2 为 410 nm 激发下所得 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ 的发射光谱^[37]

时, 又可以得到与 Pr^{3+} 可见量子剪裁第一步发射叠加很好的激发光谱(图 7(c)), 这意味着在 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 中必将存在 $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 能量传递; 如图 7(b) 所示, 当用 VUV 光 (~206 nm) 激发 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 时, 可成功观察到 Mn^{2+} 特征发射与 $\text{Pr}^{3+}:^1\text{D}_2$ 能态发射重叠后的可见发射峰, 以及强度明显降低的 $\text{Pr}^{3+}:^1\text{S}_0$ 能态发射峰, 确切证实了离子对 $\text{Pr}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 量子剪裁的存在性和有效性. 通过比较图 7(a) 和 (b) 中 $\text{Pr}^{3+}:^1\text{S}_0$ 能态发射峰强度, 可以计算 $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 能量传递效率约为 43%, 相应地, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 的量子效率为 143%^[37, 92]. 尽管如此, 在 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 作为 VUV 激发可见量子剪裁荧光粉被实际应用之前, 其相当大的非辐射能量损失应通过对基质材料和 $\text{Pr}^{3+}(\text{Mn}^{2+})$ 掺杂浓度的进一步优化而被最小化^[37, 92].

3 近红外量子剪裁发光

3.1 稀土离子共掺杂体系合作下转换近红外量子剪裁及其物理机制

近红外波段量子效率大于 1 是否可能和存在? 理论上, 1 个高能光子(如紫外-可见波段光子)的能量是 1 个低能光子(如近红外光子)能量的 2 倍以上, 如果能够利用某些特征稀土离子的激发与发光、能量传递与转换, 从而实现吸收 1 个高能光子而发射两个或多个低能光子, 则其量子效率将大于 1.

本课题组^[31, 51-54]对稀土离子共掺体系近红外量子剪裁进行了深入而细致的探索与尝试. 研究结果对掺稀土荧光材料的发光和能量传递与转换、近红外量子剪裁等若干物理问题的研究具有很好的参考价值, 为深入开展相关研究打下了基础, 并为设计和构建新型高效光纤激光器、高效硅基太阳能电池等光电器件提供了参考.

通过理论分析和系统实验, 本课题组^[51-53, 93]在稀土离子对 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Pr}$) 共掺硼酸盐以及硼铝酸盐中成功实现了近红外量子剪裁发光, 即 1 个被吸收的高能蓝色光子通过合作能量传递被下转换为两个低能近红外光子 (~1000 nm) 发射, 其总量子效率大于 1, 相关的激发和发射光谱如图 8 所示. 分别用波长约为 489、485 和 475 nm 的蓝色光子激发 Tb^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Pr^{3+} 离子, 除观察到一系列来自于 Tb^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Pr^{3+} 离子的可见发射峰外, 还可得到较强的 Yb^{3+} 离子位于约 1000 nm 的特征近红外发射峰, 分别如图 8(a, b, c) 所示; 随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加, 可以看到 Pr^{3+} 离子的可见光发射强度快速降低, 而 Yb^{3+} 特征近红外光发射强度先明显增大后减小(图 8(a)); 进一步监测 Yb^{3+} 特征近红外发射峰, 可以得到一系列 Tb^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Pr^{3+} 的特征激发峰, 分别如图 8(a, b, c) 所示. 这些现象充分说明, 受激发的 Tb^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Pr^{3+} 可以将能量有效地传递给与其共掺的 Yb^{3+} , 而且 Yb^{3+} 共掺杂浓度越高, 这种能量传递越有效. 根据稀土离子 RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Pr}$) 和 Yb^{3+} 的电子能级结构分析可得^[53, 68], Tb^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Pr^{3+} 作为施主离子(敏化剂), 分别具有蓝光激发的 $^5\text{D}_4$ 、 $^1\text{G}_4$ 和 $^3\text{P}_{0,1}$ 能态 (~20000 cm^{-1}), 其能量相当于 $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2}$ 激发能态 (~10000 cm^{-1}) 的 2 倍. 通过合作能量传递, 受激发的施主离子(Tb^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Pr^{3+}) 可将能量同时传递给与其

图 8 稀土离子对 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Pr}$) 共掺杂体系合作下转换近红外量子剪裁的激发和发射光谱^[53]

相邻的两个 Yb^{3+} 离子而发射两个 1000 nm 左右的近红外光子, 实现 2 倍于吸收光子数的高效近红外量子剪裁发射。

本课题组进一步在脉冲激发光源下测得施主离子 RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Pr}$) 蓝光激发能级的荧光寿命衰减曲线, 根据 Yokota-Tanimoto 模型^[94, 95]模拟 RE^{3+} 荧光寿命衰减曲线可以得到 $\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递参数:

$$I(t) = I(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau} - \frac{4\pi}{3} C_A \Gamma \left(1 - \frac{3}{S} \right) \times \left(C_{\text{DA}}^{(S)} t \right)^{3/S} \left(\frac{1 + a_1 X + a_2 X^2}{1 + b_1 X} \right)^{S-3/S-2} \right] \quad (3)$$

式中, $X = D[C_{\text{DA}}^{(S)}]^{-2/S} t^{1-2/S}$; τ 是发光离子的本征寿命; $S = 6, 8, 10, \dots$, 其取决于施主和受主之间的离子交互作用类型(分别对应于电偶极-电偶极、电偶极-电四极和电四极-电四极相互作用); C_A 是受主离子浓度; $\Gamma(y)$ 是 y 函数; $C_{\text{DA}}^{(S)}$ 是施主和受主离子之间的能量传递参数; D 是施主离子之间的能量传递参数^[93]。根据 RE^{3+}

蓝光激发能级的荧光寿命曲线, 由以下公式计算基质材料中 $\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递效率^[23, 50]:

$$\eta_{x\% \text{Yb}} = 1 - \frac{\int I_{x\% \text{Yb}} dt}{\int I_{0\% \text{Yb}} dt} \quad (4)$$

式中, $\eta_{x\% \text{Yb}}$ 是将能量传递给 Yb^{3+} 激发态的 RE^{3+} 占全部处于激发态 RE^{3+} 的比例; I 表示强度; $x\% \text{Yb}$ 是 Yb^{3+} 离子共掺杂浓度。进一步, 根据量子剪裁的能量传递过程分析, 离子对 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Pr}$) 近红外量子剪裁体系的量子效率可由以下公式计算^[93]:

$$\eta = \eta_{\text{RE}} (1 - \eta_{x\% \text{Yb}}) + 2\eta_{x\% \text{Yb}} \quad (5)$$

式中, η 是体系的总量子效率。在忽略由于缺陷和杂质引起的非辐射能量损失的情况下, η_{RE} 的值设置为 1。经计算, 随着 Yb^{3+} 浓度的增加, $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递效率达到 96%, 同时其量子效率达到 196%, 非常接近于 200% 的理论值。但值得一提的是, Yb^{3+} 离子在较高浓度下, 其发光出现明显的浓度淬灭现象, 会使实际获得的量子效率大大降低。

值得指出的是, 上述离子对 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Pr}$) 之间下转换能量传递和上转换能量传递互为正反向能量传递可逆过程, 在离子对 $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 近红外量子剪裁体系, 直接激发 Yb^{3+} , 也可得到来自于 $\text{Tb}^{3+}: ^5\text{D}_4$ 能态的蓝光发射。经计算分析, 其能量传递机制为双光子吸收合作上转换, 也进一步为离子对 $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 合作下转换近红外量子剪裁提供了有力的论证^[96-98]。

Vergeer 等^[50]报道了 YPO_4 在蓝光激发下离子对 $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的近红外发光现象, 并基于合作能量传递 (cooperative, $\gamma_{\text{tr}} = c_a \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{\gamma_{\text{TB}}^2 \gamma_{\text{Yb}}^2}$)^[99]、增生能量传递

(accretive, $\gamma_{\text{tr}} = c_b \sum_i \sum_{j>i} \left(\frac{1}{\gamma_{\text{TB}}^2 \gamma_{\text{Yb}}^2} + \frac{1}{\gamma_{\text{TB}}^2 \gamma_{\text{Yb}}^2} \right)$)^[100] 和声子辅助

能量传递 (phonon-assisted, $\gamma_{\text{tr}} = c_c \sum_i \frac{1}{\gamma_{\text{TB}}^2}$)^[101] 理论模

型, 采用 Monte Carlo 模拟方法对 Tb^{3+} 蓝光激发能级 ($^5\text{D}_4$) 的荧光寿命曲线进行了比较性分析 ($\langle I(t) \rangle = \langle \exp[-t(\gamma_{\text{tr}} + \gamma_r)] \rangle$)^[102]。结果表明, 随着 Yb^{3+} 共掺杂浓度的增加和 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递速率的增大, 只有基于合作能量传递模型所获得的 Monte Carlo 模拟结果才与 $\text{Tb}^{3+}: ^5\text{D}_4$ 的荧光寿命曲线匹配一致(图 9(a, b))^[50, 99], 这直接说明, 由于 Tb^{3+} 不存在任何可以与 $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2}$ 激发态产生共振的中间能态 (~10000

cm^{-1}), 而 $\text{Tb}^{3+}:^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ($\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$) 又不能在声子辅助下与 $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ ($\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$) 产生有效的能量传递, 相应地, $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递机理只能为合作能量传递. 进而从实验和理论上确切证实了离子对 $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 合作下转换量子剪裁能量传递机理.

硅酸锌(Zn_2SiO_4)是一种很好的发光基体, 并得到广泛应用. 例如, Mn^{2+} 掺杂 Zn_2SiO_4 是一种高效绿色荧光体, 在等离子体显示器、阴极射线管、荧光灯、电致发光器件中得到广泛使用^[103, 104]. Zn_2SiO_4 具有很好的化学稳定性、高温稳定性和高效发光特性, 而且掺杂的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4/\text{Si}$ 可直接在硅基片上形成, 并与硅集成电路工艺兼容, 因此可用于硅基发光器件的制作^[103]. 已有文献报道了过渡金属或者稀土离子掺杂 Zn_2SiO_4 薄膜的制备和发光性质^[105]. 最近, 本课题组^[106]通过溶胶-凝胶旋转涂膜技术, 在 SiO_2/Si 和石英表面制备了 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:1\% \text{ Tb}^{3+}, x\% \text{ Yb}^{3+}$ ($x = 0, 1, 5, 10, 15$) 薄膜, 系统研究了离子对 $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 Zn_2SiO_4 薄膜的结构、形貌和近红外量子剪裁发光特性.

图 9 (a) 点线为实验测得 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 样品 $\text{Tb}^{3+}:^5\text{D}_4$ 能级荧光寿命衰减曲线, 实线为基于双偶极合作能量传递模型对 $\text{Tb}^{3+}:^5\text{D}_4$ 能级荧光衰减的模拟结果, 虚线为基于双偶极增生能量传递模型对 $\text{Tb}^{3+}:^5\text{D}_4$ 能级荧光衰减的模拟结果; (b) 基于双偶极声子辅助能量传递模型对 $\text{Tb}^{3+}:^5\text{D}_4$ 能级荧光衰减模拟结果^[50]

图 10(a, b) 分别显示了 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 薄膜的激发和发射光谱^[106]. 在 485 nm 蓝光激发下, 可明显观察到一系列峰值位于 541、583、620、658、665 和 681 nm 的 $\text{Tb}^{3+}:^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 5, 4, 3, 2, 1, 0$) 特征可见发光, 以及峰值位于 980 nm 的 $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 特征近红外发光. Yb^{3+} 离子的电子能级结构非常简单, 仅有激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ 和基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 两个简单能级, 能量差约为 10000 cm^{-1} , 光谱范围覆盖 900~1100 nm. 因此, Yb^{3+} 离子不能吸收可见光, 而在 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 薄膜中观测到的 Yb^{3+} 离子的 980 nm 近红外发光是 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递的结果. 相应地, 当监测 541 nm ($\text{Tb}^{3+}:^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) 或 980 nm ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) 发射光作 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 薄膜的激发光谱时, 在 390~500 nm 区域均可得到 1 个位于 485 nm 的激发峰 ($\text{Tb}^{3+}:^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$), 这表明, 在 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 薄膜中确实发生了 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 的有效能量传递^[103]. 另一方面, $\text{Tb}^{3+}:^5\text{D}_4$ 能态位于约 20000 cm^{-1} , 其能量大小为 $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2}$ 能态的 2 倍, 从 Tb^{3+} 的电子能级结构看, Tb^{3+} 离子缺少能量位于 10000 cm^{-1} 的中间能级. 因此, 由以上分析可以得出, 二阶合作能量传递过程是一种有效的双光子量子剪裁机制, 它可有效使蓝光激发的 1 个 Tb^{3+} 离子同时激发两个邻近的 Yb^{3+} 离子, 从而使 Yb^{3+} 发射两个 980 nm 近红外光子, 相关能量传递机理如图 10(b) 中插图所示. 根据 $\text{Tb}^{3+}:^5\text{D}_4$ 能级荧光寿

图 10 (a) $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 薄膜的激发光谱, 分别监测 541 和 980 nm 发射光; (b) 薄膜样品在 485 nm 激发下的发射光谱. (b) 插图中 $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 能级图为 1 个 Tb^{3+} 同时激发两个相邻 Yb^{3+} 的合作量子剪裁过程^[106]

命大小随 Yb^{3+} 共掺杂浓度的变化可以计算出, 当 15 mol% Yb^{3+} 时, $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递效率达到 62.2%, 其对应的量子效率为 162.2%, 接近于 200% 的理论值^[103]. 即使在 10 mol% Yb^{3+} 最佳共掺浓度下(未发生有效的浓度淬灭), 仍可计算得到 54.1% 的 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递效率及 154.1% 的总量子效率. 原则上, 透明 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 近红外量子剪裁薄膜材料的成功制备为设计和得到高效可应用的太阳能电池下转换层提供了新的研究思路^[106].

氟氧微晶玻璃是通过对氟氧母体玻璃进行适当热处理, 利用成核剂诱发玻璃相中的氟化物形成纳米级的晶相. 理想情况下, 稀土离子将优先富集到氟化物微晶中, 不与包在外面的氧化物玻璃发生作用^[107, 108]. 氟氧微晶玻璃结合了氧化物玻璃和氟化物玻璃的优点, 不仅具有较好的机械性能和稳定性, 红外截止波长较远, 而且稀土离子溶解度较大, 具有较小声子能量环境, 可大大提高稀土离子的发光效率. Auzel 等^[109]报道了 Er^{3+} 离子掺杂上转换氟氧微晶玻璃, 其发光效率几乎为当时报道的 $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 晶体的 2 倍. 另一方面, 微晶玻璃中析出晶相的晶粒尺度为纳米级, 透光率很高, 所以, 晶化后材料仍保持相当高的透明度^[107]. 因此, 长期以来, 微晶玻璃作为一种有效的发光材料而被广泛研究. 最近, Wang 等^[110]和 Qiu 等^[111, 112]分别在含 CaF_2 、 LaF_3 、 $\beta\text{-YF}_3$ 纳米晶体的微晶玻璃中率先报道了 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Pr}$) 共掺体系近红外量子剪裁现象, 并指出, 这种发光性能良好的透明微晶玻璃更有可能作为一种高效下转换层被应用于提高 $c\text{-Si}$ 太阳能电池转换效率. 本课题组^[98]也成功制备出了含 CaF_2 纳米晶透明氟铝硅酸盐微晶玻璃, 并对其析晶动力学过程、显微结构和掺杂其中的 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子对近红外量子剪裁现象进行了系统的研究和分析.

图 11(a) 是 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺样品的 DSC 曲线, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 分析得出, 玻璃的转变温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 析晶峰温度为 $666\text{ }^\circ\text{C}$, 热处理温度介于 $550\sim 666\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 在 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后得到透明含 CaF_2 纳米晶相氟氧微晶玻璃(GC); 图 11(b) 显示了母体玻璃(PG)经过 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h 晶化处理后, 样品 XRD 谱图在漫散的曲线上出现了一系列尖锐的衍射峰, 这些衍射峰与标准 JCPDS 卡片 #01-1274 号相一致, 证明析出的晶相为立方结构 CaF_2 晶相; 图 11(c) 为热处

理后玻璃样品的 TEM 电镜明场像, 可以看出, CaF_2 晶粒均匀地分布在氧化物玻璃基体中; 图 11(d) 为透射电镜明场像中晶粒尺寸的统计分布, 颗粒尺寸大小为 $8\sim 15\text{ nm}$; 图 11(e) 为对随机纳米颗粒的电子微区衍射测试, 衍射花样为多晶衍射环; 图 11(f) 为高分辨 TEM 电镜照片, 晶格条纹结构进一步证明透射电镜中的颗粒的晶体结构^[98, 107]. 另外, 通过进一步的吸收光谱测试可以确定, 本课题组成功制备出了离子对 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 CaF_2 纳米晶透明氟铝硅酸盐微晶玻璃^[98].

图 12 所示为 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺微晶玻璃的激发光谱和荧光发射光谱^[98]. 分别监测 606 nm ($\text{Pr}^{3+}: {}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) 和 976 nm ($\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) 的荧光发射, 可以得到叠加很好的 442 、 470 、 481 nm 激发峰, 分别对应于 $\text{Pr}^{3+}: {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_j$ ($j = 2, 1, 0$) 跃迁; 用 470 nm 激发 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺样品, 除得到一系列 Pr^{3+} 特征发射峰外, 还可观察到明显的 Yb^{3+} 近红外发射峰, 而且随着 Yb^{3+} 掺杂浓度增加到 $0.5\text{ mol\%}$, Yb^{3+} 近红外发光强度达到最大值; 然后随着 Yb^{3+} 浓度进一步增加, Yb^{3+} 近红外发光强度由于浓度淬灭而降低, 这些现象充分说明, 微晶玻璃中发生了有效的 $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递. 在 CaF_2 微晶中, 其较低的声子能量(325 cm^{-1})可以有

图 11 (a) 离子对 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氟氧玻璃的 DSC 曲线, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; (b) $570\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 的 Pr^{3+} 单掺 GC 与 PG 样品 XRD 谱图; (c) 透射电子显微晶明场像; (d) 基于图(c)中 TEM 图像所统计的 CaF_2 纳米晶粒尺寸分布图; (e) 微区电子衍射; (f) GC 样品中 CaF_2 纳米晶的高分辨电子显微像^[98]

图 12 (a) $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺微晶玻璃监测 606 (实线) 和 976 nm 荧光(虚线)所得激发光谱; (b) 470 nm 激发下, $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺微晶玻璃的可见-近红外荧光发射光谱^[98]

效抑制 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) 的无辐射跃迁, 从而使 $\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0$ 的辐射跃迁变得更加有效^[107]. 在一系列实验中, Pr^{3+} 掺杂浓度被进一步优化, $\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0$ 荧光发射位于最佳值范围, 因此, Pr^{3+} 离子之间不存在有效的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2 + ^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 交叉弛豫, 即不会有大量的能量激发 $\text{Pr}^{3+}:^1\text{D}_2$ 能态进而通过 $\text{Pr}^{3+}:^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4 + \text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 交叉弛豫有效激发 Yb^{3+} 而产生 976 nm 近红外发射. 经理论和实验证明, 在 CaF_2 微晶中, 较强的 Yb^{3+} 近红外发光来自 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 合作量子剪裁过程, 即 $\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0 \rightarrow 2\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2}$. 另一方面, 通过直接激发 Yb^{3+} 离子, 可以有效得到非线性双光子吸收的 Pr^{3+} 离子上转换发光, 其为离子对 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 量子剪裁的逆过程, 进一步为 CaF_2 微晶中离子对 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 量子剪裁提供了有力证据^[98]. 通过测试不同 Yb^{3+} 掺杂浓度下 $\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0$ 能级的荧光寿命, 分别借助于公式(4, 5)可以得到离子对 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 近红外量子剪裁体系的量子效率^[13, 23, 31]. 经计算, 离子对 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺含 CaF_2 纳米晶氟氧微晶玻璃的最佳量子效率为 153% (Yb^{3+} 近红外发射没有出现明显的浓度淬灭), 接近于 200% 的理论值, 这种高效稀土掺杂透明微晶玻璃材料为制备高效可应用的太阳能电池下转换层提供了新路径^[113~118].

尽管稀土离子对 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Pr}$) 的近红外量子剪裁发射现象在大量的基质材料中被广泛证明和报道, 但作为施主离子的 RE^{3+} , 其跃迁吸收和发射属于 4f-4f 禁阻跃迁, 具有较小的吸收强度和较窄的吸收截面, 不能有效地将较大光谱范围的

高能光子下转换为近红外光子, 而且其 4f 壳层电子受 5s 和 5p 满壳层的屏蔽^[3~8], 受基质晶格环境变化影响较小而不能进行有效的调控, 这些直接限制了 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Pr}$) 近红外量子剪裁发光材料的实际应用^[103]. 因此, 寻求一种高效敏化剂离子或离子基团^[56], 制备宽带吸收和高效能量传递的近红外量子剪裁材料成为研究和发展的方向. Ce^{3+} 离子是 Tb^{3+} 离子的最佳敏化剂, 高效 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 能量传递已被广泛研究和证明^[3~8, 119]. Ce^{3+} (4f¹) 结构最简单, 只有 1 个电子, 其吸收跃迁是 4f-5d 电偶极允许跃迁, 在紫外光和蓝光波段均有很强吸收^[103]. 一般而言, Ce^{3+} 的吸收截面为 10^{-18} cm^2 , 是 Tb^{3+} 的 4f-4f 跃迁吸收截面的 1000 倍^[120]. 用紫外光或蓝光高效激发 Ce^{3+} 离子, 如果可以有效实现 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 的逐步能量传递, 必将大大增强近红外量子剪裁材料的吸收和拓宽其光转换范围, 进而增强 Yb^{3+} 的近红外发光, 极大推进近红外量子剪裁光谱下转换的有效性和实用性^[56]. Zhang 等^[54] 和 Wang 等^[55] 分别于 GdBO_3 和 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$ 基质材料中报道了 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 宽带敏化近红外量子剪裁, 极大推进了稀土离子掺杂近红外量子剪裁的研究进展.

图 13(a) 为 $\text{GdBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 样品的激发光谱^[54], 当监测 Yb^{3+} 的 970 nm ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) 近红外光和 Tb^{3+} 的 542 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) 绿光时, 可以得到在紫外 300~400 nm 激发谱重合的宽带 $\text{Ce}^{3+}:4\text{f} \rightarrow 5\text{d}$ 跃迁吸收^[103]. 这说明基质中存在有效的 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 能量传递, 以及进一步的 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 或 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递过程. 当用 360 nm 紫外光直接激发 Ce^{3+} 时, 不但观察到 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的特征可见发光, 还可得到较强的 Yb^{3+} 近红外发光; 随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 特征可见发光强度急剧降低, 而 Yb^{3+} 近红外发光在 5 mol% 掺杂浓度时达到最大, 随后由于浓度淬灭而降低(图 13(b))^[103]. 一方面, $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 合作近红外量子剪裁作用机理已被广泛证明和报道, 原则上, 只要 Tb^{3+} 离子被 Ce^{3+} 有效共振能量传递激发, 与其相邻的 Yb^{3+} 离子即可通过合作能量传递吸收 Tb^{3+} 离子的能量而完成近红外量子剪裁发射^[54]; 另一方面, 尽管相关实验报道了 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递近红外发光现象^[120], 但作用机理上, $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 为一阶共振能量传递, 其发生的可能性是 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 二阶合作能量传递的 1000 倍^[56, 121]. 因此, 在紫外光激发下, $\text{GdBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 中能量传递主要为 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow$

图 13 (a) $\text{GdBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的激发谱; (b) $\text{GdBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{GdBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的发射谱; (c) $\text{GdBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉中 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 的能量传递机理^[54]

$\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. 如果 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 为主要能量传递方式, 则在 Yb^{3+} 浓度掺杂很低时, 由于高效合作能量传递需要很高的 Yb^{3+} 掺杂浓度^[50, 56], 发射光谱中应包括很强的 Ce^{3+} 可见发光和很弱的 Yb^{3+} 近红外发光, 但 $\text{GdBO}_3:1\% \text{Ce}^{3+}, 5\% \text{Tb}^{3+}, 1\% \text{Yb}^{3+}$ 样品中 Ce^{3+} 离子的发光却很微弱^[103]. 图 13(c) 中 $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 离子能级图显示了 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递过程^[103]: 当 Ce^{3+} 离子通过 $4f \rightarrow 5d$ 允许跃迁吸收 1 个波长位于 300~400 nm 的紫外光子, 经过迅速的无辐射跃迁, Ce^{3+} 离子的最低 5d 激发能态上的能量高效传递到 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_3$ 和 $^5\text{D}_4$ 能级, 进一步, 受激发的 $\text{Tb}^{3+}: ^5\text{D}_4$ 能级将能量同时传给两个相邻的 Yb^{3+} 离子, 最终实现高效 Ce^{3+} 敏化的宽带近红外量子剪裁发光. 与 $\text{GdBO}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 相比, $\text{GdBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉在较低的 Yb^{3+} 掺杂浓度(1 mol%)下即能将高能光子高效转换为近红外光子^[54]. 虽然 $\text{GdBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

荧光粉的绝对量子效率没有测定, 无辐射损失也不清楚, 但从 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 离子的微弱发光强度可知, $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递非常高效^[103]. 在 360 nm 激发 $\text{GdBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 下, 其近红外发光强度相对于 486 nm 激发下 $\text{GdBO}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的近红外发光强度提高了约 30 倍, 这充分说明, 宽带敏化近红外量子剪裁材料更适合作为下转换层来提高硅基太阳能电池转换效率, 为研究和制备高效近红外量子剪裁材料提供了新思路. 随后, Ce^{3+} 敏化 $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 高效近红外量子剪裁在其他基质中被大量报道^[122~124], 相似体系的 Ce^{3+} 敏化 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 、 Eu^{2+} 敏化 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 以及离子基团敏化 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 等高效宽带近红外量子剪裁也被进一步拓展研究和报道^[125~130]. 原则上, 这种基于 $4f \rightarrow 5d$ 宽带吸收的 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 或离子基团敏化 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的近红外量子剪裁体系可以有效拓宽紫外-可见区的吸收而实现宽谱下转换近红外发光, 但这些都三掺体系中, 均存在高效的 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 和离子基团 $\rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 等直接能量传递而或许并不能发生有效的近红外量子剪裁^[120, 131~135], 因此, 这类体系中的能量传递机理需要进一步分析和证明, 也需要进一步探求更为高效的宽带敏化近红外量子剪裁体系.

自红外量子剪裁报道以来, 很长一段时间内, 离子对 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂近红外量子剪裁的报道均基于 $\text{RE}^{3+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+}$ 合作能量传递. 尽管如此, 二阶合作能量传递速率相当低, 仅为二阶共振能量传递速率的千分之一^[56, 121]; 离子对 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 合作能量传递的高效发生需要相当高的 Yb^{3+} 浓度, 但此时 Yb^{3+} 近红外发光会由于浓度淬灭而大大降低, 这直接影响和限制了近红外量子剪裁材料的实际应用^[54]. 一般而

图 14 (a) Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 离子能级图, 显示了 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子对一阶共振量子剪裁发射机理; (b) $\text{SrF}_2:0.1\text{Pr}^{3+}, x\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0, 0.05, 0.17$) 样品在 441 nm 激发下可见和近红外发射光谱^[56]

言, 高效 $\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 一阶共振能量传递的发生需要 RE^{3+} 施主离子除具有 20000 cm^{-1} 的稳定激发能级之外, 还需约 10000 cm^{-1} 的有效中间能级, 进而通过两步共振能量传递相继激发与其相邻的两个 Yb^{3+} 受主离子, 实现近红外量子剪裁发射。不同于其他基质中 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子对合作能量传递的报道, Meijerink 等^[56, 136, 137]分别在 SrF_2 和 LiYF_4 等低声子能量基质中报道了 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子对的共振近红外量子剪裁, 并通过相关理论及模型进行了严格而系统的分析和证明。

Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 电子能级结构表明(图 14(a))^[56], Pr^{3+} 具有稳定的 $^3\text{P}_0$ 能级($\sim 20900 \text{ cm}^{-1}$), 并且 $^1\text{G}_4$ 能级位于约 9900 cm^{-1} , 其可作为 $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递过程的中间能级, 分别通过第一步 $\text{Pr}^{3+}: ^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4 + \text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 和第二步 $\text{Pr}^{3+}: ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4 + \text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 共振激发两个 Yb^{3+} 离子, 从而得到蓝光激发的高效近红外量子剪裁发光。图 14(b)所示为离子对 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的可见和近红外发射光谱^[56], 当 Pr^{3+} 离子的较高能级如 $^3\text{P}_2$ 受到激发时, 除观察到来自于 $^3\text{P}_0$ 能级的高效可见发光外, 还可观察到 $\text{Pr}^{3+}: ^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$ ($\sim 900 \text{ nm}$) 近红外发光; 当 Yb^{3+} 共掺杂时, $^3\text{P}_0$ 能级发光强度急剧降低, 同时可得到很强的 $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ ($\sim 980 \text{ nm}$) 特征近红外发光, 这些现象揭示了 $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 共振能量传递的有效性。根据 $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递机理分析, 激发 $\text{Pr}^{3+}: ^3\text{P}_J$ ($J = 0, 1, 2$) 能态可以得到两个 Yb^{3+} 发射的 980 nm 近红外光子, 而激发 $\text{Pr}^{3+}: ^1\text{D}_2$ 能态只可得到 1 个 Yb^{3+} 发射的 980 nm 近红外光子, 因此对实验测得 $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的激发光谱($\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$)和漫反射光谱中 $\text{Pr}^{3+}: ^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 跃迁吸收带进行积分强度归一化, 进而比较 $\text{Pr}^{3+}: ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_J$ ($J = 0, 1, 2$) 跃迁吸收带积分强度值, 可以得到 $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的量子效率约为 200%, 也进一步证明这种一阶共振能量传递近红外量子剪裁发射的极为有效性^[56]。另一方面, 在 $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 基质中, 分别测得了不同 Yb^{3+} 共掺杂下 $\text{Pr}^{3+}: ^3\text{P}_0$ 能态的荧光寿命衰减曲线(点线), 如图 15 所示。实验中分别基于声子辅助的一阶共振能量传递衰减 $\gamma_{\text{tr}} = c_{\text{e}} \sum_i \frac{1}{\gamma_{\text{tr}}^i}$ ^[101] (实线)和二阶合作能量传递衰减 $\gamma_{\text{tr}} = c_{\text{a}} \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{\gamma_{\text{tr}}^i \gamma_{\text{tr}}^j}$ ^[99] (虚线)理论对 $\text{Pr}^{3+}: ^3\text{P}_0$ 能态的荧光寿命衰减进行 Monte Carlo 模拟 $\langle I(t) \rangle = \langle \exp[-t(\gamma_{\text{tr}} + \gamma_r)] \rangle$ ^[136]。可以观察到, 随着 Yb^{3+} 共掺杂浓度的增加, 基于声子辅助的一阶共振能量传递衰减模拟结果可与实验测试曲线很好地匹配, 而基于

二阶合作能量传递衰减的模拟结果却明显不能与实验测试曲线匹配, 这从理论上直接证明, 在 $^1\text{G}_4$ 有效中间能级存在的情况下, 离子对 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 发生了高效共振近红外量子剪裁。值得注意的是, 基质晶格较小的声子能量对 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共振近红外量子剪裁的发生起着极为重要的作用, 其可有效抑制 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_0$ 和 $^1\text{G}_4$ 能态的无辐射跃迁; 另一方面, $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共振近红外量子剪裁的报道大多数基于 Pr^{3+} 单掺体系中可以观察到 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 近红外发光^[56, 136, 137], 一旦 Yb^{3+} 离子共掺加入, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 跃迁可成为有效的共振能量传递通道。如果在较大声子能量的基质中或观察不到 $\text{Pr}^{3+}: ^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 近红外发光的基质结构中^[53, 117, 138, 139], $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 近红外量子剪裁主要为合作能量传递过程。Meijerink 等报道和证实的 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共振近红外量子剪裁极大推进了人们对 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子作用机理的研究和认知, 同时也为研究 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂高效近红外量子剪裁材料提供了新理念和新思路。Meijerink 等^[56]还进一步指出, 其他稀土离子对($\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 等)也有很大可能发生这种高效的共振能量传递, 引领了近红外量子剪裁发光的研究方向。相应地, 稀土离子对($\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$)掺杂的高效共振近红外量子剪裁发射在一些声子能量较低的基质中被成功实现和广泛报道^[57-59, 140]。

3.2 级联发射近红外量子剪裁

近年来, 诸多近红外量子剪裁的研究报道均集

图 15 点线所示为实验测得 $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (0%、2%、5%、10%、20%、40%) 样品 $\text{Pr}^{3+}: ^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (660 nm) 荧光寿命衰减曲线, 虚线为基于合作能量传递模型对 $\text{Pr}^{3+}: ^3\text{P}_0$ 能级荧光衰减模拟结果, 实线为基于声子辅助的共振能量传递模型对 $\text{Pr}^{3+}: ^3\text{P}_0$ 能级荧光衰减模拟结果^[136]

中于稀土离子对 $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Ho}$) 共掺杂体系^[31, 45-48], 通过相应的合作或共振能量传递, 1 个施主离子 RE^{3+} 激发与其相邻的两个 Yb^{3+} 离子而得到有效的近红外发射. 尽管如此, 很多情况下 Yb^{3+} 近红外发射仅来自一步共振能量传递^[141-144], 而非真正的 Yb^{3+} 双光子发射近红外量子剪裁, 因此, 除去 Yb^{3+} 离子, 仅对 RE^{3+} 单掺杂体系的近红外发光机理进行探索, 显得十分必要. 另一方面, 稀土离子单掺杂体系多光子近红外量子剪裁少有报道^[145-147], 尤其三光子近红外量子剪裁, 目前未见任何报道, 其相关发射机理也未被证实. 通过理论分析和实验尝试, 本课题组^[60-62, 148-151]在低声子能量的氟化物和氟氧化物透明微晶玻璃等材料中实现了 $\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$ 等稀土离子单掺杂体系双光子和三光子级联发射近红外量子剪裁. 通过改进和发展根据荧光寿命曲线和 Judd-Ofelt 理论获得稀土离子级联发射近红外能量转换效率及量子效率的方法, 提出了稀土离子单掺杂体系双光子和三光子近红外量子剪裁发光及其物理机制, 为解决稀土近红外高效发光和高效发光机制等基础问题提供了思路^[60-62, 148-151].

如图 16 所示^[60], 当 Dy^{3+} 离子吸收 473 nm 光子被激发到 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能态时, 通过 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (573 nm)、 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ (660 nm)、 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ (751 nm) 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$ (834 nm) 向低能级跃迁, 而 991 nm 光子的发射有两种可能途径: (1) 伴随着 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{F}_{9/2}$ 的第二步发射跃迁, 在此过程中, 受激 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能态首先发射 1 个 834 nm 光子占据 ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{F}_{9/2}$, 然后 ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{F}_{9/2}$ 能态又发射 1 个 991 nm 光子衰减至 ${}^6\text{H}_{15/2}$ 基态, 此时 ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{F}_{9/2}$ 充当双光子近红外级联发射的有效中间能级; (2) 以 ${}^6\text{H}_{5/2}$ ($\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$) 为中间能级的两步近红外级联发射, 在这个过程中, 受激 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 的能量部分辐射衰减至 ${}^6\text{H}_{5/2}$ 而发射 991 nm 近红外光子, 随后, ${}^6\text{H}_{5/2}$ 激发态发射另一部分 991 nm 左右的近红外光子衰减至 ${}^6\text{H}_{15/2}$ 基态. 理论上, 在 473 nm 的激发下, GdVO_4 : Dy^{3+} 的量子效率大于 1. 值得注意的是, Dy^{3+} : ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级和其下面能级有较大的能量差, 多声子辅助的无辐射跃迁将不能有效发生, 因此, Dy^{3+} 两步级联发射的第一步发射是高效的; 但 ${}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$ 与其相邻能级间的能量差太小, 而 GdVO_4 基质的最大声子能量约为 890 cm^{-1} ^[152], 因此其第二步近红外发射将主要被多声子辅助的无辐射跃迁所淬灭^[60]. 尽管如此, 在

图 16 钒酸根 VO_4^{3-} 和 Dy^{3+} 离子简化能级图. 其显示了 332、473 和 808 nm 激发下, 体系中可能存在的能量传递机理和可见-近红外区域的光谱发射过程^[60]

808 nm 的激光器激发下, 较为明显的 ${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 发射峰证明, ${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$ 有足够长的寿命使 Dy^{3+} 级联发射的第二步发射成为可能(图 16)^[60]. 另一方面, 基质中 VO_4^{3-} 基团可以高效吸收 250~360 nm 区域内的高能紫外光子, 并且通过共振能量传递和多声子辅助的无辐射跃迁最终有效敏化 $\text{Dy}^{3+}:\text{F}_{9/2}$ 能态^[1-4], 进而产生以上所讨论的可见和近红外光子, 其发光强度相比较于 473 nm 激发时提高了近 10 倍, 可有效实现宽带光谱吸收和能量转换^[60]. 结合 Judd-Ofelt 理论计算, $\text{Dy}^{3+}:\text{F}_{9/2}$ 能态受到激发时, $\text{GdVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的量子效率约为 111%. 另外, 从能级结构上看, $\text{Dy}^{3+}:\text{F}_{9/2}$ 能态位于约 21000 cm^{-1} , 其中间能态 ${}^6\text{H}_{5/2}$ 位于约 10100 cm^{-1} , 理论上可以预见. 当 $\text{Yb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺杂时, Dy^{3+} 的近红外级联发射跃迁将会成为高效共振能量传递通道, 激发与其相邻的 Yb^{3+} 离子而有效产生 ~1000 nm 近红外发光^[56].

最近,日本神户大学 Fujii 等^[153]于沸石中对 Dy^{3+} 单掺和 $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺近红外量子剪裁进行了研究报道,在实现图 16 所示的 Dy^{3+} 离子近红外级联发射外^[60],Fujii 等还在 $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺体系中得到了较为理想的共振近红外量子剪裁发光.如图 17(a)所示^[153],在 430 nm 激发下,除得到一系列来自 $\text{Dy}^{3+}:^4\text{F}_{9/2}$ 能级的可见发光外,还得到 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{F}_{9/2}, ^6\text{H}_{7/2}$ (848 nm)、 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ (940 nm)、 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{F}_{7/2}$ (1018 nm) 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{F}_{5/2}$ (1180 nm) 的近红外发光;当 Yb^{3+} 共掺加入时,

图 17 在 430 (a) 和 805 nm (b) 激发下, 沸石 Z-Bi-Dy 和 Z-Bi-Dy-Yb 样品的可见-近红外区域发射光谱^[153]

可观察到 $\text{Dy}^{3+}:4\text{F}_{9/2}$ 能级发射光的强度明显减小, 而出现较强的 $\text{Yb}^{3+}:2\text{F}_{5/2} \rightarrow 2\text{F}_{7/2}$ 特征近红外发射, 说明 $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺体系中确实有效发生了第一步 $\text{Dy}^{3+}:4\text{F}_{9/2} \rightarrow 6\text{H}_{5/2} + \text{Yb}^{3+}:2\text{F}_{7/2} \rightarrow 2\text{F}_{5/2}$ 交叉弛豫能量传递, 以及可能的第二步 $\text{Dy}^{3+}:6\text{H}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_{15/2} + \text{Yb}^{3+}:2\text{F}_{7/2} \rightarrow 2\text{F}_{5/2}$ 共振能量传递. 在 805 nm 激发 Dy^{3+} 单掺体系时, 一系列峰值分别位于 865 nm ($6\text{F}_{7/2} \rightarrow 6\text{H}_{15/2}$)、962 nm ($6\text{H}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_{15/2}$) 和 1060 nm ($6\text{H}_{5/2}, 6\text{F}_{9/2} \rightarrow 6\text{H}_{15/2}$) 的近红外跃迁发射可被有效探测到(图 17(b))^[153], 直接证明 Dy^{3+} 第二步近红外发射有效存在; 当 Yb^{3+} 共掺加入时, 得到很强的 $\text{Yb}^{3+}:2\text{F}_{5/2} \rightarrow 2\text{F}_{7/2}$ 特征近红外发射, 由于 Yb^{3+} 离子本身在 805 nm 不存在吸收, 所以其高效近红外发射是 $\text{Dy}^{3+}:6\text{H}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_{15/2} + \text{Yb}^{3+}:2\text{F}_{7/2} \rightarrow 2\text{F}_{5/2}$ 第二步共振能量传递的结果. 根据不同 Yb^{3+} 掺杂浓度下 $\text{Dy}^{3+}:4\text{F}_{9/2}$ 能级荧光寿命值, 计算得到 $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 的能量传递效率达 42%. Fujii 等^[153]既证实了 Dy^{3+} 单掺体系双光子近红外级联发射量子剪裁的有效存在, 又在此基础上实现了 $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 增强的共振近红外量子剪裁发射, 明确了稀土离子单掺 Dy^{3+} 及 $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

共掺体系的近红外发光和能量传递机理.

本课题组^[61, 139]采用水热反应制备出微米级稀土离子掺杂密排六方 NaYF_4 多晶体样品, 其颗粒尺寸分布均匀, 表面光滑, 具有良好的分散性. 根据相关文献报道, 稀土掺杂密排六方 NaYF_4 发光强度是稀土掺杂立方相 NaYF_4 发光强度的数十倍. 对 $\text{NaYF}_4:1\% \text{Ho}^{3+}$ 样品, 其发射光谱如图 18 所示^[61]. 当用 287 nm 紫外光激发 $\text{NaYF}_4:1\% \text{Ho}^{3+}$ 时, 除观察到一系列图 18(a)插图所示的紫外-可见发射峰外, 还可得到峰值分别位于 850、965、1015 和 1180 nm 的近红外发射(图 18(a)); 当用 535 nm 激发 $\text{NaYF}_4:1\% \text{Ho}^{3+}$ 时, 除可以观察图 18(b)插图所示可见发射光外, 仍可得到除 850 nm 外的其他近红外发射峰; 最后, 用 880 nm 激发 $\text{NaYF}_4:1\% \text{Ho}^{3+}$ 时, 只可观察到 1180 nm 的近红外发射峰. 进一步地分别测试了 360、540、850、1015 和 1180 nm 的荧光发射寿命, 结果发现, 360 和 850 nm 的发射光具有完全一致的荧光寿命值, 540 和 1015 nm 也分别具有一致的荧光寿命值, 而 1180 nm 的荧光寿命值完全不同于其他发射光的寿命值. 这些结果说明, 360 和 850 nm 发射光来源于同一 $^3\text{D}_3$ 发射能级, 540 和 1015 nm 发射光来源于另一相同的 $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2$ 发射能级, 而 1180 nm 发射光来源于另外不同的 $^5\text{I}_6$ 发射能级.

Ho^{3+} 离子能级结构示意图显示了紫外光子激发下的三光子近红外量子剪裁能量传递机理及证明过

图 18 $\text{NaYF}_4:1\% \text{Ho}^{3+}$ 样品在 (a) 287、(b) 535 和 (c) 880 nm 激发下分别所得的近红外发射光谱. (a, b) 插图是 $\text{NaYF}_4:1\% \text{Ho}^{3+}$ 的相应可见发射光谱^[61]

程(图 19)^[61]. 当 NaYF₄:Ho³⁺吸收 1 个 287 nm 的高能紫外光子, 受激发的 ³G₃, ³L₈ 能态迅速非辐射衰减至与其相邻的 ³D₃ 能态, 其除了产生一系列的近紫外-可见光发射外, 还可分别以 ⁵S₂, ⁵F₄ 和 ⁵I₆ 作为中间激发能级, 相继发射波长位于 850、1015 和 1180 nm 3 个近红外光子(分别对应于 ³D₃→³K₈, ⁵F₂、⁵S₂, ⁵F₄→⁵I₆ 和 ⁵I₆→⁵I₈ 三步电子跃迁); 当 535 nm 高能光子激发 Ho³⁺离子至 ⁵S₂, ⁵F₄ 能态时, 可以验证得到波长位于 1015 和 1180 nm 的第二步(⁵S₂, ⁵F₄→⁵I₆)与第三步(⁵I₆→⁵I₈)近红外发射跃迁, 此时 ⁵I₆ 作为中间激发能级; 最后, 用 880 nm 激发 NaYF₄:Ho³⁺, 仅可以探测到第三步 1180 nm 近红外光子发射(⁵I₆→⁵I₈), 而未见 850 和 1015 nm 近红外发射光出现. 相应地, 采用可见和近红外发射时间分辨光谱, 可以动态显示和比较这种由于能量从高能级向低能级逐步传递所引起的发射光先后出现顺序以及发光强度相对于衰减时间的明显变化, 为断定 Ho³⁺三光子近红外级联发射的存在性和有效性提供了强有力的证据^[61]. 由相关文献查证, NaYF₄ 晶体的折射率为 1.486, 借助于 LiYF₄:Ho³⁺单晶 Judd-Ofelt 参数($\Omega_2 = 1.03 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 、 $\Omega_4 = 2.32 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 、 $\Omega_6 = 1.93 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)^[154], 可以计算出 Ho³⁺掺杂 NaYF₄ 的各个能级的荧光分支比 $\beta = A_j / \sum_i A_{ji}$ (A 为辐射跃迁速率). 根据 Ho³⁺三光子近红外级联发射机理, 忽略 Ho³⁺的无辐射跃迁损失, NaYF₄:Ho³⁺的总量子效率可由以下公式计算得到^[61]:

$$\eta_{\text{QY}} = \eta_{\text{VIS}} + \eta_{\text{NIR}} \\ = \beta_{^3\text{D}_3 \rightarrow ^3\text{I}_7} + 2 \sum_{J=4,5,6} \beta_{^3\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{I}_J} + \beta_{^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8} \quad (6) \\ + \eta_{\text{QY}}^* \left(\sum_{J=7,8} \beta_{^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_J} + \beta_{^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8} \right)$$

式中, $\eta_{\text{QY}}^* = \eta_{^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2} + (\beta_{^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{F}_3}^* + \sum_{J=4,5,6} \beta_{^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_J}^*)$, $\eta_{^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2}$ 、 $\eta_{^5\text{I}_6}$ 为 ⁵F₄, ⁵S₂ 受激发时的两步近红外级联发射的总量子效率. 经计算可知, NaYF₄:Ho³⁺三光子近红外级联发射的总量子效率约为 124%^[61]. 类似地, Ho³⁺离子单掺双光子和三光子近红外量子剪裁在氟氧化物微晶玻璃、YVO₄ 等基质中被成功实现^[148~151], 经计算, 其量子效率大于 100%.

由于 Ho³⁺离子 4f 壳层内部电子跃迁吸收和发射不易受到基质晶格环境的影响, 实验中不可能通过改变 Ho³⁺离子掺杂基质来大大调控和增强其三光子

近红外量子剪裁发射. 尽管如此, 可以预见, 当 Yb³⁺离子共掺加入 NaYF₄:Ho³⁺时, Ho³⁺离子波长分别位于 850、1015 和 1180 nm 的三步近红外级联发射跃迁完全可以共振激发与其相邻的 Yb³⁺离子, 从而极有效地转换 Ho³⁺所吸收的紫外光能和增强近红外发射强度^[153, 155]. 如图 20(a)所示, 当 287 nm 激发 NaYF₄:Ho³⁺, Yb³⁺时, 可以观察到 Ho³⁺离子 ³D₃ 和 ⁵S₂, ⁵F₄ 能级的可见和近红外发光强度随着 Yb³⁺离子的共掺杂及浓度增加而迅速减小, 并同时得到 Yb³⁺离子 1000 nm 左右的近红外发射峰, 其在 10 mol% Yb³⁺掺杂浓度时达到最大值, 说明 NaYF₄:Ho³⁺, Yb³⁺中发生了有效的 Ho³⁺:³D₃→Yb³⁺:²F_{5/2} 能量传递及可能的 Ho³⁺:⁵S₂, ⁵F₄→Yb³⁺:²F_{5/2} 能量传递; 另外, 值得注意的是, 随着 Yb³⁺共掺杂浓度的提高, Ho³⁺第三步 ⁵I₆→⁵I₈ (1180 nm) 红外发射强度明显增大. 当 535 nm 激发 NaYF₄:Ho³⁺, Yb³⁺时, 可以观察到随着 Yb³⁺共掺杂及浓度增加, Ho³⁺:⁵S₂, ⁵F₄ 能级的可见发光强度迅速减小, Yb³⁺离子的近红外发射峰出现并在 10 mol% Yb³⁺共掺杂浓度时达到最大值(图 20(b)), 这些现象说明, NaYF₄:Ho³⁺, Yb³⁺中发生了有效的 Ho³⁺:⁵S₂, ⁵F₄→Yb³⁺:²F_{5/2} 能量传递; 另外, 随着 Yb³⁺共掺杂浓度的提高, Ho³⁺第三步 ⁵I₆→⁵I₈ (1180 nm) 近红外发射一直明显增强. 图 20(c)显示了 880 nm 激发下 NaYF₄:Ho³⁺的有效近红外发射, 结果证明, 能量一旦衰减至 ⁵I₆ 能态, Ho³⁺第三步 ⁵I₆→⁵I₈ (1180 nm) 近红外发射必将有效发生, 但从图 20(a, b)中 1180 nm 发射随着 Yb³⁺浓度增加而大大提高可以看出, 受激发的 Ho³⁺:⁵I₆

图 19 Ho³⁺离子三光子级联发射近红外量子剪裁能级示意图^[61]. 实线表示荧光激发和发射, 虚线代表非辐射跃迁

图 20 NaYF₄:Ho³⁺,Yb³⁺样品分别在(a) 287、(b) 535 和(c) 880 nm 激发下的可见-近红外发射光谱^[155]

不能在声子能量辅助下将能量高效传递给与其相邻的 Yb³⁺ 离子^[155]。

Ho³⁺ 和 Yb³⁺ 能级结构示意图显示了离子对 Ho³⁺/Yb³⁺ 三光子发射近红外量子剪裁能量传递机理(图 21)^[155]: 当 Ho³⁺ 离子吸收 1 个 287 nm 高能紫外光子, 受激 ³G₃, ³L₈ 能态迅速非辐射衰减至 ³D₃ 能态, 通过 Ho³⁺: ³D₃ → ³K₈, ⁵F₂ + Yb³⁺: ²F_{7/2} → ²F_{5/2} (①) 第一步交叉弛豫激发与其相邻的 Yb³⁺ 而发射第一个 985 nm 近红外光子; 伴随着能量衰减至 ⁵S₂, ⁵F₄ 能态, 再通过 Ho³⁺: ⁵S₂, ⁵F₄ → ⁵I₆ + Yb³⁺: ²F_{7/2} → ²F_{5/2} (②) 第二步交叉弛豫激发与其相邻的 Yb³⁺ 而发射第二个 985 nm 近红外光子; 最后, 受激发的 Ho³⁺: ⁵I₆ 能态有效发射第三个 1180 nm 近红外光子跃迁回 ⁵I₈ 基态, 从而将 Ho³⁺ 吸收的紫外光子能高效下转换为 3 个近红外光子发射。相应地, 随着 Yb³⁺ 掺杂浓度增加, Ho³⁺ 和 Yb³⁺ 离子间距变小, Ho³⁺ → Yb³⁺ 第一步和第二步交叉弛豫能量传递变得更加有效, 从而大大减弱了 Ho³⁺: ³D₃ 和 ⁵S₂, ⁵F₄ 能级的紫外-可见区和近红外 850 nm 的发光强度, 使 Yb³⁺ 近红外 985 nm 发光强度逐渐增大, 也进一步促使更多能量占据 Ho³⁺: ⁵I₆ 能态而大大增强 1180 nm 近红外发射强度(图 20(a, b))。当 535 nm 直接激发 Ho³⁺ 至 ⁵S₂, ⁵F₄ 能级, 交叉弛豫能量传递过程②可高效发生而大大减弱 Ho³⁺ 的可见发射光, 并且随着 Yb³⁺ 浓度增大, 过程②变得更加有效而促使能量更多地衰减至 Ho³⁺: ⁵I₆ 能态, 从而明显增强了 Ho³⁺: ⁵I₆ → ⁵I₈

(1180 nm) 近红外光子发射, 也进一步证明了第二步共振能量传递的高效存在性和第三步相继发射的有效性。实验中, 同样测试条件下得到了 Ho³⁺ 单掺和 Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺 NaYF₄ 的可见和近红外发射时间分辨光谱^[155]。通过比较同一衰减时刻 Ho³⁺ 单掺和 Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺体系的可见和近红外跃迁发射峰出现的先后顺序及相对强度的变化可以判定, 在 287 nm 紫外光激发下, Yb³⁺ 离子的共掺杂确实通过第一步和第二步共振交叉弛豫高效吸收了 Ho³⁺: ³D₃ 和 ⁵S₂, ⁵F₄ 能级的能量, 促使能量有效衰减至 Ho³⁺: ⁵I₆ 能态, 最终实现了 Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺 NaYF₄ 的高效三光子近红外量子剪裁。

本课题组^[155]测试得到了 NaYF₄:1% Ho³⁺, Yb³⁺ (0%、3%、6%、10%、20%) 样品中 Ho³⁺ 离子 ³D₃ 和 ⁵S₂, ⁵F₄ 能级发光(410 nm: ³D₃ → ⁵I₆; 540 nm: ⁵S₂, ⁵F₄ → ⁵I₈) 的寿命衰减曲线, 进一步得到了 Ho³⁺ 离子 ³D₃ 和 ⁵S₂, ⁵F₄ 能级的平均寿命值(τ_{3D_3} 和 $\tau_{5S_2, 5F_4}$) 及其向 Yb³⁺ 离子的能量传递效率(η_{ET_1} 和 η_{ET_2}), 计算公式如下:

图 21 Yb³⁺ 离子共掺 NaYF₄:Ho³⁺ 三光子发射近红外量子剪裁机理示意图^[155]

表 1 随着 Yb³⁺ 浓度增加, Ho³⁺: ³D₃ 和 ⁵S₂, ⁵F₄ 能级荧光寿命 (τ_{3D_3} 和 $\tau_{5S_2, 5F_4}$), 及其相对应的能量传递效率 (η_{ET_1} 和 η_{ET_2}), 和 NaYF₄:Ho³⁺, Yb³⁺ 的量子效率 (η_{QY})^[155]

Yb ³⁺ (mol%)	τ_{3D_3} (μs)	η_{ET_1} (%)	$\tau_{5S_2, 5F_4}$ (μs)	η_{ET_2} (%)	η_{QY} (%)
0	92	—	161	—	124
3	61	34	94	42	148
6	45	51	50	69	186
10	29	68	29	82	224
20	19	79	25	85	246

$$\tau_m = \int_{t_0}^{\infty} [I(t) / I_0] dt \quad (7)$$

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{m-xYb}}{\tau_{m-0Yb}} \quad (8)$$

式中, $I(t)$ 为衰减时间 $0 \sim t$ 的荧光发光强度; τ_{m-0Yb} 和 τ_{m-xYb} 分别为没有 Yb^{3+} 离子共掺杂以及不同 Yb^{3+} 共掺杂浓度下 Ho^{3+} 离子的平均荧光寿命值; 在忽略 $NaYF_4:Ho^{3+}, Yb^{3+}$ 中无辐射能量损失的情况下, 根据 $Ho^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ 三光子近红外发射能量传递机制, $NaYF_4:Ho^{3+}, Yb^{3+}$ 样品的总量子效率(η_{QY})可由以下公式计算^[155]:

$$\eta_{QY} = (1 - \eta_{ET1})\eta_{D3} + \eta_{ET1}\eta_{Yb} + \eta_{ET1}[(1 - \eta_{ET2})\eta_{S_{F4}, S_{S2}} + \eta_{ET2}\eta_{Yb} + \eta_{ET2}\eta_{S_{I6}}] \quad (9)$$

相关计算结果总结见表 1. 可以看到, 20 mol% Yb^{3+} 共掺杂时, $NaYF_4:Ho^{3+}, Yb^{3+}$ 的量子效率高达 246%, 即使在 10 mol% Yb^{3+} 最佳掺杂浓度下(Yb^{3+} 发光未出现明显的浓度淬灭), 其量子效率也高达 224%. 这种 Ho^{3+}/Yb^{3+} 共掺高效三光子近红外量子剪裁是在研究 Ho^{3+} 单掺三光子近红外量子剪裁基础上成功设计得到的, 说明稀土离子单掺体系近红外量子剪裁的研究不但开拓了新的量子剪裁体系, 也推进了对多光子近红外发射机理和能量分步传递等物理过程的认识和理解, 为寻求和设计更为高效多光子发射近红外量子剪裁材料提供了研究思路, 引起了科研工作者的广泛关注和研究^[156, 157].

母体玻璃(PG)经过 570 °C 2 h 的晶化处理, 样品的 XRD 谱图在漫散的曲线上出现了一系列尖锐的衍射峰(图 22(a))^[151], 这些衍射峰与标准 JCPDS 卡片 # 01-1274 号相一致, 证明析出的晶相为立方结构 CaF_2 晶相, 根据 Scherrer 公式可以进一步计算出 CaF_2 晶粒的平均尺寸约为 11 nm, 另外, 从图 22(a)插图显示的微晶玻璃(GC)光学照片可以看出, 其具有良好的光学透明性; 图 22(b)为热处理后 GC 样品的 TEM 电镜明场像, 可以看出, CaF_2 晶粒均匀地分布在氧化物玻璃基体中, 插图为对随机纳米颗粒的电子微区衍射测试, 衍射花样为多晶衍射环, 其中可以明显确定 CaF_2 晶体的(111)和(220)晶面; 图 22(c)为透射电镜明场像中晶粒尺寸的统计分布, 颗粒尺寸大小为 8~15 nm, 和依据 XRD 数据的 Scherrer 公式所计算出的平均尺寸大概一致; 图 22(d)为高分辨 TEM 电镜照

片, 晶格条纹结构进一步证明透射电镜中的颗粒的晶体结构, 根据测量计算, 其晶面间距约为 0.315 nm, 和 CaF_2 晶体的(111)晶面间距完全一致. 另外, 通过进一步的吸收光谱测试^[151]可以确定, 成功制备出了 Tm^{3+} 单掺以及 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺 CaF_2 纳米晶透明氟铝硅酸盐微晶玻璃(分别表示为 GC- Tm^{3+} 和 GC- Tm^{3+}, Yb^{3+}).

图 23 为不同波长激发下 GC- Tm^{3+} 和 GC- Tm^{3+}, Yb^{3+} 的近红外发射光谱^[151]. 当 468 nm 激发 GC- Tm^{3+} 时(图 23(a)), 可以得到峰值位于 1190、1460 和 1612 nm 的近红外发射, 其分别归属于 Tm^{3+} 离子 $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ 、 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 和 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 电子跃迁, 此外, 还可得到图 23(a)插图所示的 646 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$)和 800 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$)可见发射; 当 798 nm 激发 GC- Tm^{3+} 时(图 23(b)), 可以探测到 1460 和 1612 nm 近红外发射光, 而未观察到 1190 nm 近红外发射光; 进一步用 976 nm 激光器的最小功率激发 GC- Tm^{3+}, Yb^{3+} 时(图 23(c)), 受激发的 Yb^{3+} 离子通过 Stokes 能量传递有效激发 Tm^{3+} 离子, 仅可得到 1800 nm 近红外发射光, 而

图 22 (a) Tm^{3+} 离子掺杂 GC 和 PG 样品的 XRD 谱图; (b) 透射电子显微镜明场像, 插图是微区电子衍射; (c) 基于 (b) 中 TEM 图像所统计的 CaF_2 纳米晶粒尺寸分布图; (d) GC 样品中 CaF_2 纳米晶的高分辨电子显微像^[151]

图 23 不同波长激发下, GC-Tm³⁺和 GC-Tm³⁺:Yb³⁺样品的近红外发射光谱; 实线光谱表示用 R5509-72 光电倍增管测试得到, 虚线是用 PbSe 探测器测试得到. 图 23(a)插图是 460 nm 激发下 GC-Tm³⁺的可见发射光谱^[151]

未观察到 1185 和 1470 nm 近红外发射光. 值得一提的是, 实验中用近红外 R5509-72 光电倍增管测试得到的峰值位于 612 nm 近红外发射带和用 PbSe 中红外探测器所得的峰值位于 1800 nm 近红外发射带属于同一发射跃迁(Tm³⁺:³F₄→³H₆), 这是因为 R5509-72 光电倍增管在探测波长大于 1600 nm 时光电响应度骤然降低而变得很弱, 而 PbSe 中红外探测器在波长 1600~4500 nm 的光电响应很有效而且一直增强. 在进一步 GC-Tm³⁺样品的近红外发光机理探索中, 结合不同发射峰监测下的激发光谱, 荧光寿命衰减曲线以及近红外发射时间分辨光谱, 可以断定, 1190、1460 和 1800 nm 近红外发射光本质来源于 ¹G₄→³H₄、³H₄→³F₄ 和 ³F₄→³H₆ 的三步近红外级联发射跃迁过程^[151].

图 24 中 Tm³⁺离子能级图显示了三光子发射近红外量子剪裁过程^[151]. Tm³⁺有效吸收 468 nm 高能蓝光光子, 除了产生 650 nm (¹G₄→³F_{2,3})和 800 nm (³H₄→³H₆)可见光发射外, 受激发的 ¹G₄能态还可分别以 ³H₄ 和 ³F₄ 作为有效中间能级, 相继发射波长位于 1190 nm (¹G₄→³H₄)、1460 nm (³H₄→³F₄)和 1800 nm (³F₄→³H₆) 3 个近红外光子; 相应地, 当 790 nm 直接激发 Tm³⁺至 ³H₄ 能态时, 可以分别有效得到第二步 1460 nm (³H₄→³F₄)和第三步 1800 nm (³F₄→³H₆)近红外光发射, 而没有 1190 nm 近红外发射光, 此时 ³F₄ 作为中间激发能级; 最后, 用 976 nm 激发 GC-Tm³⁺:Yb³⁺

图 24 Tm³⁺离子掺杂氟化物透明微晶玻璃三光子级联发射近红外量子剪裁机理示意图^[151]

样品, 通过受激发的 Yb³⁺:²F_{5/2} 能态进一步有效传递给 Tm³⁺:³H₅ 能态, 成功探测到第三步 1800 nm (³F₄→³H₆)近红外光发射, 而未见 1190 和 1460 nm 近红外发射光出现. 值得一提的是, 在 976 nm 激发 GC-Tm³⁺:Yb³⁺样品时, 使用较低的 Yb³⁺掺杂浓度以及足够小的激发功率, 以尽可能避免和减小 Tm³⁺/Yb³⁺上转换作用对第三步近红外发光的贡献^[151]. 事实上, 通过严格测试, 在得到相对较强的第三步 1800 nm (³F₄→³H₆)近红外光发射时, 仍没有观察到有效的上转换可见发光以及由于上转换存在所必然引起的第二步 1460 nm (³H₄→³F₄)发射, 这直接揭示了 Tm³⁺离子第三步近红外发射的存在性及有效性. 根据实验测得的 GC-Tm³⁺吸收光谱, 由 Judd-Ofelt 理论可以计算出各个能级的荧光分支比 $\beta = A_i / \sum_i A_i$ (A_i 为辐射跃迁速率). 根据 Tm³⁺离子三光子近红外量子剪裁发射机理, GC-Tm³⁺的量子效率可由以下公式计算^[151]:

$$\eta_{\text{QY}} = \eta_{\text{VIS}} + \eta_{\text{NIR}} \\ = \eta_{1G_4} + (\beta_{1G_4 \rightarrow 3F_{2,3}} + \beta_{1G_4 \rightarrow 3H_4})\eta_{3H_4}^* \\ + (\beta_{1G_4 \rightarrow 3H_5} + \beta_{1G_4 \rightarrow 3F_4})\eta_{3F_4}^* \quad (10)$$

式中, $\eta_{3H_4}^* = \eta_{3H_4} + (\beta_{3H_4 \rightarrow 3H_5} + \beta_{3H_4 \rightarrow 3F_4})\eta_{3F_4}^*$ 为 Tm³⁺:³H₅ 能态受到激发时, 分别发生第二步 ³H₄→³F₄ 和第三步 ³F₄→³H₆ 近红外光发射的总量子效率. 在忽略无辐射跃迁能量损失的情况下, $\eta_{3H_4}^*$ 可计算为 108%, 该体系的量子效率 η_{QY} 约为 163%^[151].

另一方面, 本课题组^[62]在 Tm³⁺掺杂 NaYF₄ 粉末样品中也实现了高效三光子近红外量子剪裁. 其近

红外发射分别为 1165 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_4$)、1466 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3F_4$) 和 1800 nm ($^3F_4 \rightarrow ^3H_6$), 由公式(10)计算, 其量子效率约为 158%. 由于稀土掺杂六方晶相的 NaYF₄ 往往具有良好的发光性能, 因此尝试在 Edinburgh FLS920 荧光光谱测试系统中使用积分球对 NaYF₄:1% Tm³⁺ 的外量子效率进行测试, 计算原理及过程如以下公式所示^[62, 144, 158]:

$$\eta = \frac{\varepsilon}{\alpha} = \frac{\int L_{\text{NaYF}_4:1\% \text{Tm}^{3+}} - \int L_{\text{NaYF}_4}}{\int E_{\text{NaYF}_4} - \int E_{\text{NaYF}_4:1\% \text{Tm}^{3+}}} \quad (11)$$

式中, ε 和 α 分别为荧光激发过程中 NaYF₄:1% Tm³⁺ 发射和吸收的光子数; $\int L_{\text{NaYF}_4:1\% \text{Tm}^{3+}}$ 为 NaYF₄:1% Tm³⁺ 样品的发射光谱积分强度; $\int L_{\text{NaYF}_4}$ 为未掺杂 Tm³⁺ 离子的 NaYF₄ 样品的发射光谱激发强度; $\int E_{\text{NaYF}_4}$ 为激发 NaYF₄ 样品的的光的光谱积分强度; $\int E_{\text{NaYF}_4:1\% \text{Tm}^{3+}}$ 为激发 NaYF₄:1% Tm³⁺ 样品的的光谱积分强度. 测试过程中所得光谱均经过矫正, 其中 470 nm 激发下 NaYF₄:1% Tm³⁺ 样品在 650~850 nm 范围的外量子效率可直接由积分球测试和计算出, 约为 11%. 由于可见探测器 R928、近红外探测器 R5509-72 和中红外探测器 PbSe 光电响应范围的局限性, 对于近红外发光区域的量子效率, 分别将 804 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$, 分别用 R928 和 R5509-72 同时测得) 和 1460 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3F_4$, 分别用 R5509-72 和 PbSe 同时测得) 发射峰积分强度进行归一化处理后和可见区发光比较得到, 最终计算得到 NaYF₄:1% Tm³⁺ 的外量子效率约为 32%^[62]. 虽然这种得到外量子效率的方法不准确而且存在较大误差, 测试和计算过程也需要进一步修正和精细化, 但很明显, NaYF₄:1% Tm³⁺ 的外量子效率远远小于其理论计算值. 这是因为在所有报道的近红外量子剪裁体系的量子效率计算过程中均忽略了无辐射能量损失. 实际上, 就 NaYF₄:1% Tm³⁺ 而言, 以下 3 个方面可引起较大的无辐射能量损失^[62]: (1) Tm³⁺ 离子本身存在丰富的电子能级结构, 在 1 mol% Tm³⁺ 掺杂样品中可能存在很多交叉弛豫过程, 从而淬灭红近外光发射强度; (2) 水热法制备的 NaYF₄:1% Tm³⁺ 样品不可避免含有 -OH 和 H₂O, 其中 H-O-H 弯曲振动能 (~1650 cm⁻¹) 和 -OH 拉伸振动能 (~3400 cm⁻¹) 可通过声子发射有效淬灭 Tm³⁺ 的近红外辐射跃迁; (3) 氟化物基质

存在一些缺陷和杂质, 如氧杂质, 其可有效淬灭激活离子 Tm³⁺ 的发光. 尽管如此, 这种 Tm³⁺ 掺杂三光子近红外量子剪裁发射的证明和报道丰富了量子剪裁体系, 推进了近红外量子剪裁的研究进展^[62, 151], 其有望作为 Ge 太阳能电池的下转换层, 从而使 1 个波长小于 470 nm 的高能入射光子下转换为 3 个近红外光子, 激发 Ge 太阳能电池产生 3 个“电子-空穴”对, 极大减小高能光子的热能化损失.

4 总结和展望

从量子剪裁理论的提出, 到 VUV 激发的可见量子剪裁的证实, 再到近红外量子剪裁的进一步实验, 量子剪裁发光理论与实验、下转换与离子间能量传递机理等得到了充分的发展和认知. 尤其是最近近红外量子剪裁在离子对 RE³⁺/Yb³⁺ (RE = Tb、Tm、Pr、Er、Nd、Ho) 共掺体系和离子 RE³⁺ (RE = Dy、Ho、Tm、Er) 单掺体系中得到了广泛的研究和证实, 与能量传递相关的物理过程得到深入研究, 量子效率的计算方法也得到进一步发展和改进, 其高效的近红外发射效率有望使近红外量子剪裁材料被应用于太阳能电池、红外激光器、红外光子计数器和其他新型光电子器件.

但是, 现有近红外量子剪裁体系存在着一些关键问题需要进一步研究解决: (1) 对 RE³⁺/Yb³⁺ 共掺体系, 施主离子 RE³⁺ 基于 4f-4f 壳层内的宇称禁阻电子跃迁具有较小的吸收强度和较窄的吸收截面, 这使得仅有很小一部分紫外-可见光被吸收下转换为近红外光, 限制了这种近红外量子剪裁材料的实际应用; (2) 基于 4f→5d 宽带吸收的 Ce³⁺、Eu²⁺ 或离子基团敏化 RE³⁺/Yb³⁺ 的宽带近红外量子剪裁体系, 原则上可以拓宽紫外-可见区域的高效吸收范围, 但这些体系中均存在高效 Ce³⁺→Yb³⁺、Eu²⁺→Yb³⁺ 或离子基团→Yb³⁺ 等直接能量传递而可能并不能有效发生近红外量子剪裁, 因此, 这类体系中的能量传递机理需要进一步分析和证明, 也需要进一步探求更为高效的宽带近红外量子剪裁体系; (3) 基于合作能量传递的 RE³⁺/Yb³⁺ 共掺体系, 只有在相当高的 Yb³⁺ 掺杂浓度下才可获得较高的 RE³⁺→Yb³⁺ 能量传递效率, 但此时 Yb³⁺ 近红外发光强度由于浓度淬灭而大大降低, 极大限制了合作量子剪裁体系作为高效下转换层的实际应用; (4) 稀土离子 RE³⁺ 单掺体系近红外量子剪

裁有利于理解稀土离子本身以及稀土离子之间的能量传递机理和近红外发光现象,但其缺点是不能通过调控基质晶格环境来极大调控其吸收和发射过程,因此,基于 RE^{3+} 单掺级联发射近红外量子剪裁机理,寻求合适的敏化剂离子或基团,以及有效的共振能量传递受主离子是实现高效多光子近红外量子剪裁的必要路径; (5) 迄今为止,所有报道的近红外量子剪裁材

料的量子效率均是通过不同的理论计算获得,由于探测器响应范围的限制,实际测试近红外量子剪裁的量子效率几乎不可能很好实现,从而限制了对这些材料的实际评估和应用; (6) 针对近红外量子剪裁材料作为有效下转换层提高太阳能电池效率的潜在应用,一些薄膜材料或微晶玻璃等发光性能良好而又具有高透射率的材料应该被进一步制备和优化。

致谢 本工作得到国家自然科学基金重点项目(U0934001)和国家杰出青年科学基金(51125005)资助,特此一并致谢。

参考文献

- Blasse G, Grabmaier BC. *Luminescent Materials*. Berlin: Springer, 1994
- Feldmann C, Justel T, Ronda CR, Schmidt PJ. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and applications. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 511–516
- 徐叙溶, 苏勉曾. 发光学与发光材料. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 孙家跃, 杜海燕, 胡文详. 固体发光材料. 北京: 化学工业出版社, 2003
- Ronda CR. Phosphors for lamps and displays: An applicational view. *J Alloys Compd*, 1995, 225: 534–538
- Henderson B, Imbusch GF. *Optical Spectroscopy in Inorganic Solids*. Oxford: Clarendon, 1998
- 张希艳, 卢利平. 稀土发光材料. 北京: 国防工业出版社, 2005
- 张中太, 张俊英. 无机光致发光材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2005
- Moine B, Bizarri G. Why the quest of new rare earth doped phosphors deserves to go on? *Opt Mater*, 2006, 28: 58–63
- Ronda CR, Justel T, Nikol H. Rare earth phosphors: Fundamentals and applications. *J Alloys Compd*, 1998, 275–277: 669–676
- Sommerer TJ. Model of a weakly ionized, low-pressure xenon dc positive column discharge plasma. *J Phys D: Appl Phys*, 1996, 29: 769–778
- Justel T, Nikol H. Optimization of luminescent materials for plasma display panels. *Adv Mater*, 2000, 12: 527–530
- Dexter DL. Possibility of luminescent quantum yields greater than unity. *Phys Rev*, 1957, 108: 630–633
- Sommerdijk JL, Bril A, de Jager AW. Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium. *J Lumin*, 1974, 8: 341–343
- Piper WW, de Luca JA, Ham FD. Cascade fluorescent decay in Pr^{3+} -doped fluorides: achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light. *J Lumin*, 1974, 8: 344–348
- Pappalardo R. Calculated quantum yield for photon cascade emission [PCE] for Pr^{3+} and Tm^{3+} in fluoride hosts. *J Lumin*, 1976, 14: 159–193
- Wegh RT, van Loef EVD, Burdick GW, Meijerink A. Luminescence spectroscopy of high-energy $4f^{11}$ levels of Er^{3+} in fluorides. *Mol Phys*, 2003, 101: 1047–1056
- Peijzel PS, Meijerink A. Visible photon cascade emission from the high energy levels of Er^{3+} . *Chem Phys Lett*, 2005, 401: 241–245
- Wegh RT, Donker H, Meijerink A, Lamminmaki RJ, Holsa J. Vacuum-ultraviolet spectroscopy and quantum cutting for Gd^{3+} in LiYF_4 . *Phys Rev B*, 1997, 56: 13841–13848
- Yang Z, Lin JH, Su MZ, Tao Y, Wang W. Photon cascade luminescence of Gd^{3+} in $\text{GdBaB}_9\text{O}_{16}$. *J Alloys Compd*, 2000, 308: 94–97
- Feofilov SP, Zhou Y, Seo HJ, Jeong JY, Keszler DA, Meltzer RS. Host sensitization of Gd^{3+} ions in yttrium and scandium borates and phosphates: Application to quantum cutting. *Phys Rev B*, 2006, 74: 085101
- Zhou Y, Feofilov SP, Seo HJ, Jeong JY, Keszler DA, Meltzer RS. Energy transfer to Gd^{3+} from the self-trapped exciton in $\text{ScPO}_4:\text{Gd}^{3+}$: Dynamics and application to quantum cutting. *Phys Rev B*, 2008, 77: 075129
- Wegh RT, Donker H, Oskam KD, Meijerink A. Visible quantum cutting in $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ through downconversion. *Science*, 1999, 283: 663–666
- Wegh RT, Donker H, Oskam KD, Meijerink A. Visible quantum cutting in Eu^{3+} -doped gadolinium fluorides via downconversion. *J Lumin*, 1999, 82: 93–104
- Wegh RT, van Loef EVD, Meijerink A. Visible quantum cutting via downconversion in $\text{LiGdF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ upon $\text{Er}^{3+} 4f^{11} \rightarrow 4f^{10}5d$ excitation. *J Lumin*, 2000, 90: 111–122

- 26 Peijzel PS, Schrama WJM, Meijerink A. Thulium as a sensitizer for the $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ quantum cutting couple. *Mol Phys*, 2004, 102: 1285–1290
- 27 Lee TJ, Luo LY, Diau EWG, Chen TM, Cheng BM, Tung CY. Visible quantum cutting through $\text{K}_2\text{GdF}_5:\text{Tb}^{3+}$ phosphors. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 131121
- 28 Jia W, Zhou Y, Feofilov SP, Meltzer RS, Jeong JY, Keszler D. Quantum splitting, its dynamics in $\text{GdLiF}_4:\text{Nd}$. *Phys Rev B*, 2005, 72: 075114
- 29 Babin V, Oskam KD, Vergeer P, Meijerink A. The role of Pb^{2+} as a sensitizer for $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ downconversion couple in fluorides. *Radiat Meas*, 2004, 38: 767–770
- 30 Justel T, Nikol H, Ronda C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 3084–3103
- 31 Zhang QY, Huang XY. Recent progress in quantum cutting phosphors. *Prog Mater Sci*, 2010, 55: 353–427
- 32 Zachau M, Zwaschka F, Kummer F. Vacuum-ultraviolet characterization of $\text{YF}_3:\text{Eu}$, $\text{YF}_3:\text{Pr},\text{Eu}$, and $\text{YF}_3:\text{Pr},\text{Re}$. In: Ronda CR, Welker T, ed. *Proceedings of the Sixth International Conference on Luminescent Materials*. Pennington: The Electrochemical Society Inc., 1998. 314
- 33 Vergeer P, Babin V, Meijerink A. Quenching of $\text{Pr}^{3+} {}^1\text{S}_0$ emission by Eu^{3+} and Yb^{3+} . *J Lumin*, 2005, 114: 267–274
- 34 Wang XJ, Huang S, Lu L, Yen WM, Srivastava AM, Setlur AA. Energy transfer in Pr^{3+} and Er^{3+} codoped $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ crystal. *Opt Commun*, 2001, 195: 405–410
- 35 van der Kolk E, Dorenbos P, van Eijk CWE, Vink AP, Weil M, Chaminade JP. Luminescence excitation study of the higher energy states of Pr^{3+} and Mn^{2+} in SrAlF_5 , CaAlF_5 , and NaMgF_3 . *J Appl Phys*, 2004, 95: 7867–7872
- 36 Kück S, Sokolska I. Spectroscopic investigation of Mn^{2+} , Pr^{3+} codoped KMgF_3 under vacuum-ultraviolet excitation. *J Phys: Condens Matter*, 2006, 18: 5447–5457
- 37 Chen YH, Shi CS, Yan WZ, Qi ZM, Fu YB. Energy transfer between Pr^{3+} and Mn^{2+} in $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr},\text{Mn}$. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 061906
- 38 Nie ZG, Zhang JH, Zhang X, Luo YS, Lu SZ, Wang XJ. Energy transfer in Pr^{3+} - and Cr^{3+} -codoped $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ system. *J Lumin*, 2006, 119–120: 332–336
- 39 Nie ZG, Zhang JH, Zhang X, Ren XG. Evidence for visible quantum cutting via energy transfer in $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr},\text{Cr}$. *Opt Lett*, 2007, 32: 991–993
- 40 van der Zwaan B, Rabl A. Prospects for PV: A learning curve analysis. *Sol Energy*, 2003, 74: 19–31
- 41 Richards BS. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2006, 90: 2329–2337
- 42 Richards BS. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2006 90: 1189–1207
- 43 Strümpel C, McCann M, Beaucarne G, Arkhipov V, Slaoui A, Švrček V, del Cañizo C, Tobias I. Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency—An overview of available materials. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2007, 91: 238–249
- 44 Shockley W, Queisser H. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J Appl Phys*, 1961, 32: 510–519
- 45 van der Ende BM, Aarts L, Meijerink A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 11081–11095
- 46 Chen DQ, Wang YS, Hong MC. Lanthanide nanomaterials with photon management characteristics for photovoltaic application. *Nano Energy*, 2012, 1: 73–90
- 47 Lian HZ, Hou ZY, Shang MM, Geng DL, Zhang Y, Lin J. Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells. *Energy*, 2013, 57: 270–283
- 48 Huang XY, Han SY, Huang W, Liu XG. Enhancing solar cell efficiency: The search for luminescent materials as spectral converters. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 173–201
- 49 Trupke T, Green MA, Würfel P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *J Appl Phys*, 2002, 92: 1668–1674
- 50 Vergeer P, Vlugt TJH, Kox MHF, Den Hertog MI, van der Eerden JPJM, Meijerink A. Quantum cutting by cooperative energy transfer in $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$. *Phys Rev B*, 2005, 71: 014119–014129
- 51 Zhang QY, Yang CH, Pan YX. Cooperative quantum cutting in one-dimensional $(\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ nanorods. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 021107
- 52 Zhang QY, Yang CH, Jiang ZH, Ji XH. Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in $\text{GdBO}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ nanophosphors. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 061914
- 53 Zhang QY, Yang GF, Jiang ZH. Cooperative downconversion in $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{RE}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{and Tm}$). *Appl Phys Lett*, 2007, 91:

- 051903
- 54 Huang XY, Yu DC, Zhang QY. Enhanced near-infrared quantum cutting in $\text{GdBO}_3\text{:Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors by Ce^{3+} doping. *J Appl Phys*, 2009, 106: 113521
- 55 Zhang QH, Wang J, Zhang GG, Su Q. UV photon harvesting and enhanced near-infrared emission in novel quantum cutting $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl:Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphor. *J Mater Chem*, 2009, 19: 7088–7092
- 56 van der Ende BM, Aarts L, Meijerink A. Near-infrared quantum cutting for photovoltaics. *Adv Mater*, 2009, 21: 3073–3077
- 57 Meijer JM, Aarts L, van der Ende BM, Vlugt TJH, Meijerink A. Downconversion for solar cells in $\text{YF}_3\text{:Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. *Phys Rev B*, 2010, 81: 035107
- 58 Eilers JJ, Biner D, van Wijngaarden JT, Krämer K, Güdel H-U, Meijerink A. Efficient visible to infrared quantum cutting through downconversion with the $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ couple in $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{Br}_9$. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 151106
- 59 Lin H, Chen DQ, Yu YL, Yang AP, Wang YS. Near-infrared quantum cutting in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped nanostructured glass ceramic. *Opt Lett*, 2011, 36: 876–878
- 60 Yu DC, Peng MY, Yang ZM, Zhang QY, Qiu JR, Wang J, Wondraczek L. Efficient near-infrared downconversion in $\text{GdVO}_4\text{:Dy}^{3+}$ phosphors for enhancing the photo response of solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 1590–1593
- 61 Yu DC, Huang XY, Ye S, Peng MY, Zhang QY, Wondraczek L. Three-photon near-infrared quantum splitting in $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Ho}^{3+}$. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 161904
- 62 Yu DC, Ye S, Peng MY, Zhang QY, Wondraczek L. Sequential three-step three-photon near-infrared quantum splitting in $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Tm}^{3+}$. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 191911
- 63 Dignonnet MJF, Sadowski RW, Shaw HJ, Pantell RH. Resonantly enhanced nonlinearity in doped fibers for low-power alloptical switching: A review. *Opt Fiber Technol*, 1997, 3: 44–64
- 64 Wang J, Hector JR, Brady D, Hewak D, Brocklesby B, Kluth M, Moore R, Payne DN. Halide-modified Ga-La sulfide glasses with improved fiber-drawing and optical properties for Pr^{3+} -doped fiber amplifiers at 1.3 μm . *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 1753–1755
- 65 Kaminskii AA. *Laser Crystals, Springer Series in Optical Sciences*. Berlin: Springer, 1981
- 66 Balda R, Fernandez J, Ocariz IS, Voda M, Garcia AJ. Laser spectroscopy of Pr^{3+} ions in $\text{LiKY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_3$ single crystals. *Phys Rev B*, 1999, 59: 9972–9980
- 67 Dorenbos P, Marsman M, van Eijk CWE, Korzhik MV, Minkov BI. Scintillation properties of $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Pr}$ crystals. *Radiat Eff Defect S*, 1995, 135: 325–328
- 68 Dieke GH. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. New York: Interscience, 1968
- 69 van der Kolk E, Dorenbos P, Vink AP, Perego RC, van Eijk CWE, Lakshmanan AR. Vacuum ultraviolet excitation and emission properties of Pr^{3+} and Ce^{3+} in MSO_4 ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{and Ca}$) and predicting quantum splitting by Pr^{3+} in oxides and fluorides. *Phys Rev B*, 2001, 64: 195129
- 70 Makhov VN, Khaidukov NM, Lo D, Kirm M, Zimmerer G. Spectroscopic properties of Pr^{3+} luminescence in complex fluoride crystals. *J Lumin*, 2003, 102–103: 638–643
- 71 Kuck S, Sokolska I. High energetic transitions in Pr^{3+} -doped polycrystalline LiCaAlF_6 and LiSrAlF_6 . *J Electrochem Soc*, 2002, 149: J27–J30
- 72 van der Kolk E, Dorenbos P, van Eijk CWE. Vacuum ultraviolet excitation of $^1\text{S}_0$ and $^3\text{P}_0$ emission of Pr^{3+} in $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Al}_{11.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{19}$ and SrB_4O_7 . *J Phys: Condens Matter*, 2001, 13: 5471–5486
- 73 Srivastava AM, Doughty DA, Beers WW. Photon cascade luminescence of Pr^{3+} in $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 4113–4116
- 74 Srivastava AM, Doughty DA, Beers WW. On the vacuum-ultraviolet excited luminescence of Pr^{3+} in LaB_3O_6 . *J Electrochem Soc*, 1997, 144: L190–L192
- 75 Vink AP, Dorenbos P, van Eijk CWE. Thermal population of the $4f^15d^1$ state in $\text{BaSO}_4\text{:Pr}^{3+}$. *Phys Rev B*, 2002, 66: 075118
- 76 van Dijk JMF, Schuurmans MFH. On radiative and non-radiative decay-rates and a modified exponential energy-gap law for $4f\text{-}4f$ transitions in rare-earth ions. *J Chem Phys*, 1983, 78: 5317–5323
- 77 Schuurmans MFH, van Dijk JMF. On radiative and non-radiative decay times in the weak coupling limit. *Physica B & C*, 1984, 23: 131–155
- 78 Srivastava AM, Beers WW. Luminescence of Pr^{3+} in SrAl_2O_9 : Observation of two photon luminescence in oxide lattice. *J Lumin*, 1997, 71: 285–290
- 79 Lepoutre S, Boyer D, Mahiou R. Quantumcutting abilities of sol-gel derived $\text{LiGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$ powders. *J Lumin*, 2008, 128: 635–641
- 80 You FT, Wang Y, Lin J H, Tao Y. Hydrothermal synthesis and luminescence properties of $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}$. *J Alloys Compd*, 2002, 343: 151–155
- 81 Liu B, Chen Y, Shi C, Tang H, Tao Y. Visible quantum cutting in $\text{BaF}_2\text{:Gd, Eu}$ via downconversion. *J Lumin*, 2003, 101: 155–159

- 82 Kodama N, Watanabe Y. Visible quantum cutting through downconversion in Eu^{3+} -doped $\text{KGd}_3\text{F}_{10}$ and KGd_2F_7 crystals. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 4141–4143
- 83 You FT, Huang SH, Liu SM, Tao Y. Synthesis, structure and VUV luminescent properties of rubidium rare-earth fluorides. *J Solid State Chem*, 2004, 177: 2777–2782
- 84 You FT, Huang SH, Liu SM, Tao Y. VUV excited luminescence of $\text{MGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$). *J Lumin*, 2004, 110: 95–99
- 85 Kodama N, Oishi S. Visible quantum cutting through downconversion in $\text{KLiGdF}_5:\text{Eu}^{3+}$ crystals. *J Appl Phys*, 2005, 98: 103515
- 86 Karbowiaka M, Mecha A, Romanowski WR. Optical properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{CsGd}_2\text{F}_7$ downconversion phosphor. *J Lumin*, 2005, 114: 65–70
- 87 Hua RN, Niu JH, Chen BJ, Li MT, Yu TZ, Li WL. Visible quantum cutting in $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals via downconversion. *Nanotechnology*, 2006, 17: 1642–1645
- 88 Takeuchi N, Ishida S, Matsumura A, Ishikawa Y. Time-resolved study of luminescence in $\text{LiGd}_{1-x}\text{F}_4:\text{Eu}_x$. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 12397–12403
- 89 Feldmann C, Justel T, Ronda CR, Wiechert DU. Quantum efficiency of down-conversion phosphor $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$. *J Lumin*, 2001, 92: 245–254
- 90 Meijerink A, Wegh RT, Vergeer P, Vlugt T. Photon management with lanthanides. *Opt Mater*, 2006, 28: 575–581
- 91 Fu YB, Zhang GB, Qi ZM, Wu WQ, Shi CS. Energy transfer in $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ under VUV excitation. *J Lumin*, 2007, 124: 370–374
- 92 Chen YH, Yan WZ, Shi CS. Energy transfer in Pr^{3+} and Mn^{2+} co-doped $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ and SrB_4O_7 . *J Lumin*, 2007, 122–123: 21–24
- 93 杨成浩. 稀土掺杂氧化物的能量传递与发光. 硕士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2008
- 94 Matrn IR, Yanes AC, Ramos JM, Torres ME, Rodriguez VD. Cooperative energy transfer in $\text{Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ codoped silica sol-gel glasses. *J Appl Phys*, 2001, 89: 2520
- 95 Matrn IR, Rodriguez VD, Rodriguez-Mendoza UR, Lavín V, Montoya E, Jaque D. Energy transfer with migration. Generalization of the Yokota-Taninoto model for any kind of multipole interaction. *J Chem Phys*, 1999, 111: 1191–1194
- 96 Strek W, Bednarkiewicz A, Deren PJ. Power dependence of luminescence of Tb^{3+} -doped $\text{KYb}[\text{WO}_4]_2$ crystal. *J Lumin*, 2001, 92: 229–235
- 97 Strek W, Deren P, Bednarkiewicz A. Cooperative processes in $\text{KYb}[\text{WO}_4]_2$ crystal doped with Eu^{3+} and Tb^{3+} ions. *J Lumin*, 2000, 87–89: 999–1001
- 98 Chen QJ, Zhang WJ, Huang XY, Dong GP, Peng MY, Zhang QY. Efficient down- and up-conversion of $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped transparent oxyfluoride glass ceramics. *J Alloys Compd*, 2012, 513: 139–144
- 99 Auzel F. Upconversion processes in coupled ion systems. *J Lumin*, 1990, 45: 341–345
- 100 Brown RS, Brocklesby WS, Barnes WL, Townsend JE. Cooperative energy transfer in silica fibers doped with ytterbium and terbium. *J Lumin*, 1995, 63: 1–7
- 101 Noginov MA, Venkateswarlu P, Mahdi M. Two-step upconversion luminescence in $\text{Yb}:\text{Tb}:\text{YSGG}$ crystal. *J Opt Soc Am B*, 1996, 13: 735–741
- 102 Barbosa-Garcia O, Struck CW. Monte Carlo treatment of the nonradiative energy transfer process for nonrandom placements of dopants in solids. *J Chem Phys*, 1994, 100: 4554–4567
- 103 黄小勇. 稀土掺杂发光材料下转换发光特性研究. 博士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2011
- 104 Zhang QY, Pita K, Kam CH. Sol-gel derived zinc silicate phosphor films for full-color display applications. *J Phys Chem Solids*, 2003, 64: 333–338
- 105 Selomulya R, Ski S, Pita K, Kam CH, Zhang QY, Buddhudu S. Luminescence properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ thin-films by a sol-gel process. *Mater Sci Eng B*, 2003, 100: 136–141
- 106 Huang XY, Zhang QY. Efficient near-infrared downconversion in $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ thin-films. *J Appl Phys*, 2009, 105: 053521
- 107 陈钦俊. 稀土掺杂氟氧微晶玻璃的制备及近红外光谱特性研究. 硕士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2011
- 108 张军杰, 段忠超, 何冬兵, 戴世勋, 胡丽丽. 频率上转换掺稀土氧氟纳米微晶玻璃的研究进展. *激光与光电子学进展*, 2005, 42: 2–7
- 109 Auzel F, Pecile D, Morin D. Rare earth doped vitroceramics: new, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion. *J Electrochem Soc*, 1975, 122: 101–107
- 110 Chen DQ, Wang YS, Yu YL, Huang P, Weng FY. Near-infrared quantum cutting in transparent nanostructured glass ceramics. *Opt Lett*, 2008, 33: 1884–1886
- 111 Ye S, Zhu B, Chen JX, Luo J, Qiu JR. Infrared quantum cutting in $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ codoped transparent glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 141112
- 112 Ye S, Zhu B, Luo J, Chen JX, Lakshminarayana G, Qiu JR. Enhanced cooperative quantum cutting in $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals. *Opt Express*, 2008, 16: 8989–8994
- 113 Rodríguez VD, Tikhomirov VK, Méndez-Ramos J, Yanes AC, Moshchalkov VV. Towards broad range and highly efficient down-conversion of

- solar spectrum by Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped nano-structured glass-ceramics. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, 94: 1612–1617
- 114 Zhang Q, Zhu B, Zhuang YX, Chen GR, Liu XF, Zhang G, Qiu JR, Chen DP. Quantum cutting in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped lanthanum aluminum germanate glasses. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93: 654–657
- 115 Duan QQ, Qin F, Wang D, Xu W, Cheng JM, Zhang ZG, Cao WW. Quantum cutting mechanism in Tb^{3+} - Yb^{3+} co-doped oxyfluoride glass. *J Appl Phys*, 2011, 110: 113503
- 116 Song P, Jiang C. Modeling of downconverter based on Pr^{3+} - Yb^{3+} codoped fluoride glasses to improve sc-Si solar cells efficiency. *AIP Adv*, 2012, 2: 042130
- 117 Gao GJ, Wondraczek L. Near-infrared sownconversion in $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped boro-aluminosilicate glasses and LaBO_3 glass ceramics. *Opt Mater Express*, 2013, 3: 633–644
- 118 Chen XB, Li S, Salamo GJ, Yang XD, Hu LL, Yu CL, Zhou J, Huang JH. Multiphoton near-infrared quantum cutting luminescence of Yb^{3+} ion cooperative energy transferred from the oxyfluoride vitroc ceramics phosphor matrix. *Opt Lett*, 2013, 38: 1530–1532
- 119 Jia D, Meltzer RS, Yen WM, Jia W, Wang X. Green phosphorescence of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ through persistence energy transfer. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 1535–1537
- 120 Chen DQ, Wang YS, Yu YL, Huang P, Weng FY. Quantum cutting downconversion by cooperative energy transfer from Ce^{3+} to Yb^{3+} in borate glasses. *J Appl Phys*, 2008, 104: 116105
- 121 Auzel F. Upconversion and anti-Stokes processes with F and D ions in solids. *Chem Rev*, 2004, 104: 139–173
- 122 Zhou JJ, Teng Y, Ye S, Zhuang YX, Qiu JR. Enhanced downconversion luminescence by co-doping Ce^{3+} in Tb^{3+} - Yb^{3+} doped borate glasses. *Chem Phys Lett*, 2010, 486: 116–118
- 123 Song P, Jiang C. Broadband solar spectral conversion in near-infrared quantum cutting Ce^{3+} - $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ system for improving Si solar cells performance. *IEEE Photonics J*, 2013, 5: 8400110
- 124 Shao LM, Jing XP. Near-infrared luminescence of Tb^{3+} - Yb^{3+} and Ce^{3+} - Yb^{3+} co-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2012, 1: R22–R26
- 125 Zhang GG, Liu CM, Wang J, Kuang XJ, Su Q. A dual-mode solar spectral converter $\text{CaLaGa}_3\text{S}_6\text{O}:\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$: UV-Vis-NIR luminescence properties and solar spectral converting mechanism. *J Mater Chem*, 2012, 22: 2226–2232
- 126 Guille A, Pereira A, Breton G, Bensalah-Ledoux A, Moine B. Energy transfer in $\text{CaYAlO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ for sensitization of quantum-cutting with the Pr^{3+} - Yb^{3+} couple. *J Appl Phys*, 2012, 111: 043104
- 127 Rakov N, Maciel GS. Near-infrared quantum cutting in Ce^{3+} , Er^{3+} , and Yb^{3+} doped yttrium silicate powders prepared by combustion synthesis. *J Appl Phys*, 2011, 110: 083519
- 128 Sun JY, Sun YN, Zhu JC, Zeng JH, Du HY. Near-infrared downconversion in Eu^{2+} and Pr^{3+} co-doped KSrPO_4 phosphor. *Chin Phys B*, 2013, 22: 057803
- 129 Li SW, Hou ZY, Cheng ZY, Lian HZ, Ma PA, Li CX, Lin J. Enhanced near-infrared quantum cutting in 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid/ $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ hybrid nanoparticles. *RSC Adv*, 2013, 3: 5491–5497
- 130 Jiang GC, Wei XT, Chen YH, Duan CK, Yin M. Broadband downconversion in $\text{YVO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors. *J Rare Earth*, 2013, 31: 27–31
- 131 Zhou JJ, Zhuang YX, Ye S, Teng Y, Lin G, Zhu B, Xie JH, Qiu JR. Broadband downconversion based on infrared quantum cutting by cooperative energy transfer from Eu^{2+} to Yb^{3+} in glasses. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 141101
- 132 Ueda J, Tanabe S. Visible to near infrared conversion in Ce^{3+} - Yb^{3+} co-doped YAG ceramics. *J Appl Phys*, 2009, 106: 043101
- 133 Lin H, Zhou SM, Teng H, Li YK, Li WJ, Hou XR, Jia TT. Near infrared quantum cutting in heavy Yb doped $\text{Ce}_{0.03}\text{Yb}_{3x}\text{Y}_{(2.97-3x)}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics for crystalline silicon solar cells. Conversion in Ce^{3+} - Yb^{3+} co-doped YAG ceramics. *J Appl Phys*, 2010, 107: 043107
- 134 Wei XT, Huang S, Chen YH, Guo CX, Yin M, Xu W. Energy transfer mechanisms in Yb^{3+} doped YVO_4 near-infrared downconversion phosphor. *J Appl Phys*, 2010, 107: 103107
- 135 Peng YJ, Liu J, Zhang K, Luo H, Li JH, Xu B, Han LX, Li XJ, Yu XB. Near-infrared luminescent and antireflective in $\text{SiO}_2/\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$ bilayer films for c-Si solar cells. *Appl Phys Lett*, 2011, 9: 121110
- 136 van Wijngaarden JT, Scheidelaar S, Vlucht TJH, Reid MF, Meijerink A. Energy transfer mechanism for downconversion in the (Pr^{3+} , Yb^{3+}) couple. *Phys Rev B*, 2010, 81: 155112
- 137 Aarts L, van der Ende B, Reid MF, Meijerink A. Downconversion for solar cells in $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. *Spectrosc Lett*, 2010, 43: 373–381
- 138 Chen DQ, Wang YS, Yu YL, Huang P, Weng FY. Near-infrared quantum cutting in transparent nanostructured glass ceramics. *Opt Lett*, 2008, 33: 1884–1886
- 139 Chen XP, Huang XY, Zhang QY. Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphor. *J Appl Phys*, 2009, 106: 063518

- 140 Chen DQ, Yu YL, Lin H, Huang P, Shan ZF, Wang YS. Ultraviolet-blue to near-infrared downconversion of Nd^{3+} - Yb^{3+} couple. *Opt Lett*, 2010, 35: 220–222
- 141 Yu DC, Huang XY, Ye S, Zhang QY. Efficient first-order resonant near-infrared quantum cutting in $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Ho}^{3+},\text{Yb}^{3+}$. *J Alloys Compd*, 2011, 509: 9919–9923
- 142 Zheng W, Zhu HM, Li RF, Tu DT, Liu YS, Luo WQ, Chen XY. Visible-to-infrared quantum cutting by phonon-assisted energy transfer in $\text{YPO}_4\text{:Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ phosphors. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 6974–6980
- 143 Fan B, Point C, Adam JL, Zhang XH, Fan XP, Ma HL. Near-infrared downconversion in rare-earth-doped chloro-sulfide glass $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl:Er,Yb}$. *J Appl Phys*, 2011, 110: 113107
- 144 Fan B, Chlique C, Merdrignac-Conanec O, Zhang XH, Fan XP. Near-infrared quantum cutting material $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ with an external quantum yield higher than 100%. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 11652–11657
- 145 Chen XB, Wu JG, Xu XL, Zhang YZ, Sawanobori N, Zhang CL, Pan QH, Salamo GJ. Three-photon infrared quantum cutting from single species of rare-earth Er^{3+} ions in $\text{Er}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{VO}_4$ crystalline. *Opt Lett*, 2009, 34: 887–889
- 146 Zhou JJ, Teng Y, Liu XF, Ye S, Ma ZJ, Qiu JR. Broadband spectral modification from visible light to near-infrared radiation using $\text{Ce}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ codoped yttrium aluminium garnet. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 13759–13762
- 147 Chen Y, Chen XB, Zhang HM, Xu XL, Wang C. Influence of improved anti-stokes energy transfer between rare earth ions in $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ nanocrystal on dynamic study. *Acta Phys Sin*, 2011, 60: 077802
- 148 Yu DC, Huang XY, Ye S, Zhang QY, Wang J. A sequential two-step near-infrared quantum splitting in Ho^{3+} singly doped NaYF_4 . *AIP Adv*, 2011, 1: 042161
- 149 Zhang WJ, Yu DC, Zhang JP, Qian Q, Xu SH, Yang ZM, Zhang QY. Near-infrared quantum splitting in $\text{Ho}^{3+}\text{:LaF}_3$ nanocrystals embedded germinate glass ceramics. *Opt Mater Express*, 2012, 2: 636–643
- 150 Yu DC, Huang XY, Ye S, Peng MY, Zhang QY. Efficient near-infrared quantum splitting in $\text{YVO}_4\text{:Ho}^{3+}$ for photovoltaics. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2012, 101: 303–307
- 151 Yu DC, Zhang JP, Chen QJ, Zhang WJ, Yang ZM, Zhang QY. Three-photon near-infrared quantum cutting in Tm^{3+} -doped oxyfluoride glass ceramics. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 171108
- 152 Miller SA, Caspers HH, Rast HE. Lattice vibrations of yttrium vanadate, *Phys Rev*, 1968, 168: 964–969
- 153 Bai ZH, Fujii M, Hasegawa T, Imakita K, Mizuhata M, Hayashi S. Efficient ultraviolet-blue to near-infrared downconversion in Bi-Dy-Yb-doped zeolites. *J Phys D: Appl Phys*, 2011, 44: 455301
- 154 Walsh BM, Barnes NP, Bartolo BD. Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: Application to Tm^{3+} and Ho^{3+} ions in LiYF_4 . *J Appl Phys*, 1998, 83: 2772–2787
- 155 Yu DC, Ye S, Huang XY, Zhang QY. Enhanced three-photon near-infrared quantum splitting in $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Ho}^{3+}$ by codoping Yb^{3+} . *AIP Adv*, 2012, 2: 022124
- 156 Guo LN, Wang YH, Zhang J, Wang YZ, Dong PY. Near-infrared quantum cutting in $\text{Ho}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ -codoped BaGdF_5 nanoparticles via first- and second-order energy transfers. *Nanoscale Res Lett*, 2012, 7: 636
- 157 Song P, Jiang C. Theoretical study on novel and efficient near-infrared multiphoton quantum splitting in Ho^{3+} ion-doped NaYF_4 phosphor for solar energy conversion. *IEEE Photonics J*, 2013, 5: 8400209
- 158 Xu YS, Zhang XH, Dai SX, Fan B, Ma HL, Adam JL, Ren J, Chen GR. Efficient near-infrared down-conversion in $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped glasses and glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 13056–13062

Recent advances in near-infrared quantum cutting

YU DeChao, ZHANG QinYuan*

State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices; Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

*Corresponding author (email: qyzhang@scut.edu.cn)

Abstract: Efficient luminescent materials are key requisites for modern lighting and display devices. Typically, they rely on optical down-conversion of incident high-energy radiation to photons of lower energy. Since the energy of a vacuum ultraviolet (VUV) photon is more than twice that of a visible photon, it is theoretically possible to split such a VUV photon into two visible photons, yielding a hypothetic quantum yield (QY) of up to 200%. Such two- (or more) photon luminescence phenomena have been referred to as quantum cutting (QC), quantum splitting (QS), or photon cascade emission (PCE). Near-infrared (NIR) QC via down-conversion phenomena have hence been studied in numerous materials recently, particularly for $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Pr}, \text{Er}, \text{Nd}$ and Ho)-codoping. However, in most of those cases where NIR luminescence originates from Yb^{3+} through a first-order energy transfer from RE^{3+} , QC does actually not occur. Despite the importance of the issue, it appears that there is presently no report on NIR-QS (especially three-photon NIR-QS) in a single-ion activated material. As a consequence, the main mechanisms responsible for NIR-QS are not well understood. The present paper reviews on the recent progress made on materials and developments in the fields of NIR-QC phosphors and the mechanism involved, including the observation of sequential two-photon and three-photon NIR-QS in single RE ion activated phosphors, and NIR-QC in dual/ternary RE ions activated phosphors via downconversion. In addition, applications, challenge and future advances of the QC phosphors have also been dealt with.

Keywords: luminescence, quantum splitting, downconversion, near-infrared, rare-earth ions