

氟氧化物纳米相玻璃陶瓷 Tb(0.7)Yb(5):FOV 的合作下转换发光

陈晓波¹, 杨国建¹, 丁卉芬², 于春雷³, 胡丽丽³, 王水峰¹, 李 崧¹

1. 北京师范大学, 应用光学北京重点实验室, 北京 100875

2. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

3. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

摘 要 报道了氟氧化物纳米相玻璃陶瓷 Tb(0.7)Yb(5):FOV 的红外量子剪裁研究, 测量了从可见到红外的荧光发光光谱、激发谱、和荧光寿命, 分析了 $\{1(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)(Tb^{3+}), 2(^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2})(Yb^{3+})\}$ 的红外量子剪裁现象, 发现了 487.0 nm 光激发 5D_4 能级和 378.0 nm 光激发 ($^5D_3, ^5G_6$) 能级的理论量子剪裁效率 $\eta_{\text{ex}\%Yb}$ 依次分别为 121.35% 和 136.27%。首次发现了一种新颖的合作(共协)下转换发光现象 $\{2(^5D_3, ^5G_6) \rightarrow ^5D_4\}(Tb^{3+}), 1(^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2})(Yb^{3+})\}$, 即首次发现施主 Tb^{3+} 离子释放两个小能量光子 [$(^5D_3, ^5G_6) \rightarrow ^5D_4$] 的能量, 导致出现一个受主 Yb^{3+} 的 $[^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}]$ 的中等能量的光子。

关键词 红外量子剪裁; 太阳能电池; 氟氧化物纳米相玻璃陶瓷 Tb(0.7)Yb(5):FOV

中图分类号: O482.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-2914-05

引 言

太阳能新能源是当前的国际热点研究领域, 它是一种高效、国家亟需的、用途广、无污染、廉价、健康、取之不尽用之不竭的新能源^[1-7]。把太阳能直接转换为电能的太阳能电池被寄予厚望, 由于全球能源面临矿物燃料资源减少和环境污染问题, 有可能解决该问题的太阳能电池应用得到了各国政府和学术产业界的充分关注^[2-12]。当前应用最广的为晶体硅太阳能电池, 然而已激发电荷的热化是传统太阳能电池的能量和效率损失的主要原因。量子剪裁能够由一个高能吸收光子导致两个低能发光光子, 它导致了理想量子效率接近 200% 和外量子效率显著大于 1^[2-5, 7-10, 12-15], 同时, 仪器设备的过热问题也得到解决。因此, 量子剪裁太阳能电池很有应用价值^[2-12]。

自从 Science 报道了 Wegh 和 Meijerink 等的 $Eu^{3+}-Gd^{3+}$ 材料的可见量子剪裁以来^[2], 量子剪裁研究的价值和意义得到了广泛认可^[2-5, 7-19]。其应用之一是用于发展惰性气体放电管灯源的真空紫外-可见的可见量子剪裁^[2], 另一个应用就是 Vergeer 和 Meijerink 在 2005 年首次报道的^[3] 用于发展太阳能电池的可见-红外的红外量子剪裁^[2-8, 12-15]。自 2007 年至今红外量子剪裁成为一个时髦国际研究热点, 在一系列顶级刊物上发表了三十几篇高质量的研究论文^[3-10, 12-15], 例如文

献^[5, 10, 14]等。本文研究了氟氧化物纳米相玻璃陶瓷 Tb(0.7)Yb(5):FOV 的红外量子剪裁, 发现 487.0 nm 光激发 5D_4 能级和 378.0 nm 光激发 ($^5D_3, ^5G_6$) 能级的理论量子剪裁效率 $\eta_{\text{ex}\%Yb}$ ^[3] 依次分别为 121.35% 和 136.27%。尤其首次发现了一种新颖的合作(共协)下转换发光现象。

1 实验样品、装置和实验结果

实验样品为 Tb(0.7)Yb(5.0):FOV^[8, 12]。氟氧化物纳米相玻璃陶瓷由氧化硅 SiO_2 、氟化铈 ZnF_2 、氟化铅 PbF_2 、氟化镧 LuF_3 、氟化铽 TbF_3 和氟化镱 YbF_3 制成。Tb(0.7)Yb(5.0):FOV 样品的组分是 SiO_2 (45%), PbF_2 (30%), ZnF_2 (17.1%), LuF_3 (2.2%), TbF_3 (0.7%) 和 YbF_3 (5%)。

红外的荧光的实验测量仪器设备为 Edinburgh 公司的 F900 型荧光光谱仪, 可见荧光的实验测量仪器设备为 JY-ISA 公司的 Fluorolog-Tau-3 型荧光光谱仪, 仪器自备 Xe 灯作为泵浦光源。实验所用单色仪为高精度单色仪分辨率可达 0.05 nm, 红外探测器为 Ge 光电管, 在 800~1700 nm 范围内有很好的灵敏度。激发光的方向与接收荧光的方向垂直, 实验中所有实验信号曲线为校准后的曲线, 该实验的信号有很好的信噪比。

我们测量了氟氧化物纳米相玻璃陶瓷 Tb(0.7)Yb(5):FOV 和 Tb(0.7):FOV 的可见荧光发光光谱, 测量结果如

收稿日期: 2011-01-26, 修订日期: 2011-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(10674019)和中央高校基本科研业务费专项项目资助

作者简介: 陈晓波, 1963 年生, 北京师范大学应用光学北京重点实验室教授 e-mail: chen78xb@sina.com; xbchen@bnu.edu.cn

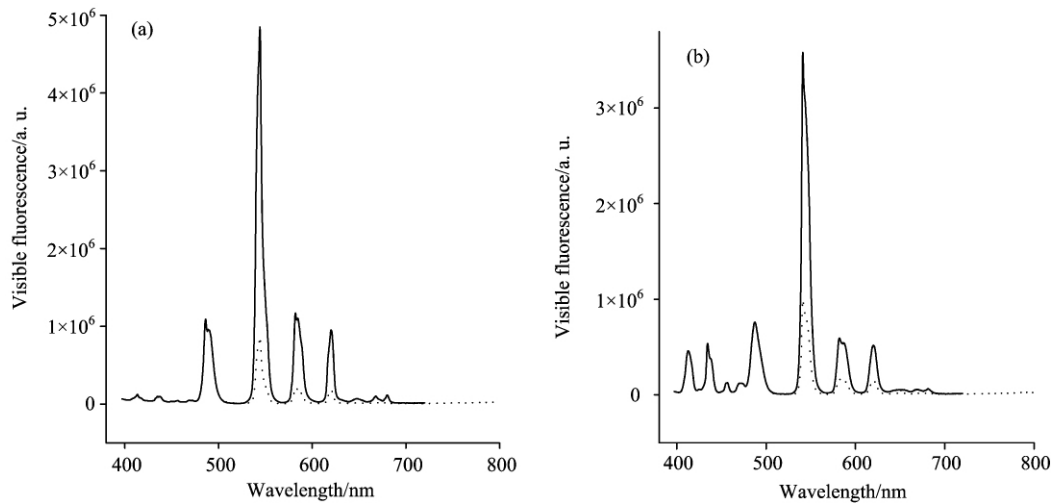


Fig 1 Visible fluorescence emission spectra of Tb(0.7)Yb(5.0) : FOV (a) and Tb(0.7) : FOV (b), when (5D_3 , 5G_6) and 5D_4 levels are excited by 378.0 nm (solid line) and 487.0 nm (dot line) respectively

Table 1 The integral calibrated fluorescence intensities of main fluorescence lines of Tb(0.7)Yb(5) : FOV

	488.2 nm	543.8 nm	585.0 nm	620.7 nm	975.0 nm
378.0 nm	448 830=32.642×I	1 206 737=34.859×I	285 102=31.901×I	161 250=33.735×I	935 870=31.997×I
487.0 nm		267 108=10.875×i	62 059=9.033×i	42 720=11.602×i	141 173=11.142×i
378.0 nm+AB50	138 226=10.053×I	371 041=10.718×I	88 465=9.899×I	50 231=10.508×I	300 025=10.257×I
487.0 nm+AB50		127 008=5.171×i	32 487=4.729×i	19 310=5.244×i	63 588=5.018×i
378.0 nm+AB10	13 750=I(488.2)	34 617=I(543.8)	8 937=I(585.0)	4 780=I(620.7)	29 250=I(975.0)
487.0 nm+AB10		24 562=i(543.8)	6 870=i(585.0)	3 682=i(620.7)	12 670=i(975.0)

First column is the pumping light wavelength. +AB50 and +AB10 means that the pumping light intensity is attenuated down to the 50% and 10% light intensity by a 50% and 10% transmission filter respectively. First line is fluorescence wavelength. Left data in the Table are the integral calibrated fluorescence intensities. Right data are the proportion relation

图 1(a) 和 (b) 所示。Tb(0.7)Yb(5) : FOV 和 Tb(0.7) : FOV 的 378.0 和 487.0 nm 的吸收峰被选来用做激发波长, 测量发现了一系列可见荧光, 它们位于 413.3, 434.8, 488.0, 543.8, 585.0, 620.7, 647.8, 667.5 和 679.8 nm, 容易指出上述荧光为 Tb³⁺ 的 (5D_3 , 5G_6) → 7F_5 , (5D_3 , 5G_6) → 7F_4 , 5D_4 → 7F_6 , 5D_4 → 7F_5 , 5D_4 → 7F_4 , 5D_4 → 7F_3 , 5D_4 → 7F_2 , 5D_4 → 7F_1 和 5D_4 → 7F_0 的荧光跃迁。所有测量的荧光光谱都已校准, 从实验曲线计算得到的积分荧光强度值见表 1。

随后测量了 Tb(0.7)Yb(5) : FOV 材料在 750~1 700 nm 波长范围的红外荧光光谱。同样, Tb(0.7)Yb(5) : FOV 的 378.0 和 487.0 nm 的吸收峰被选来用做激发波长, 发现在红外区唯一的红外荧光位于 975.0 nm, 容易指出它是 Yb³⁺ 的 $^2F_{5/2}$ → $^2F_{7/2}$ 红外荧光跃迁。表 1 也给出了该 Yb³⁺ 的 975.0 nm 的 $^2F_{5/2}$ → $^2F_{7/2}$ 红外荧光的积分荧光强度。同时, 图 2 给出了测量得到的红外荧光光谱, 图 2a 为 487.0 nm 光激发 5D_4 能级时的 750~1 700 nm 波长范围的红外荧光光谱, 图 2a 为 378.0 nm 光激发 (5D_3 , 5G_6) 能级时的红外荧光光谱。图 2 和表 1 所有测量曲线和数据都已经校准, 它们的相对强度直接可以比较。

实验测量了 Tb³⁺ 的 543.8 nm 5D_4 → 7F_5 可见荧光的激发光谱和 Yb³⁺ 的 975.0 nm $^2F_{5/2}$ → $^2F_{7/2}$ 红外荧光的激发光

谱, 结果如图 3 所示。可以看出它们有相接近的位于 487.0, 378.0, 369.0, 358.5, 352.5 和 341.8 nm 的几个激发谱峰,

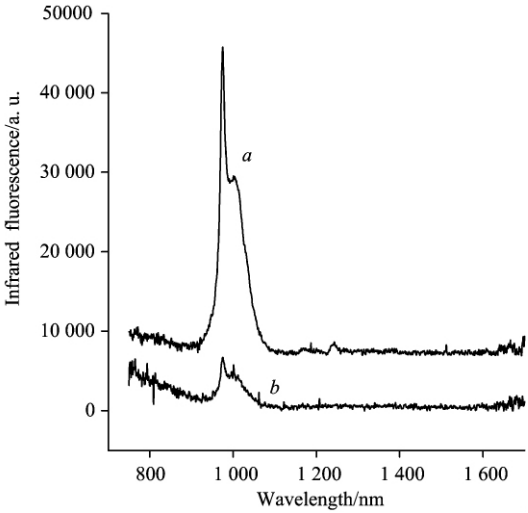


Fig 2 a Infrared fluorescence emission spectra of Tb(0.7)Yb(5.0) : FOV when (5D_3 , 5G_6) levels are excited by 378.0 nm; b Infrared fluorescence emission spectra of Tb(0.7)Yb(5.0) : FOV when 5D_4 level is excited by 487.0 nm

容易指出上述激发谱峰对应于 Tb^{3+} 的 5D_4 , (5D_3 , 5G_6), $^5L_{10}$, 5G_5 , (5G_4 , 5L_9) 和 (5L_8 , 5L_7) 能级的吸收。可见荧光和红外荧光的相接近的激发谱和激发谱峰证实了 Yb^{3+} 的荧光能量来源于 Tb^{3+} 的激发。因此, 实验所观察到的 975.0 nm 红外荧光是一个典型的 $\text{Tb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 系统的量子剪裁下转换发光。

最后, 测量了 $\text{Tb}(\text{0.7})\text{Yb}(\text{5}) : \text{FOV}$ 和 $\text{Tb}(\text{0.7}) : \text{FOV}$ 的可见 543.8 nm 荧光的荧光寿命。同样选取 Tb^{3+} 离子 378.0 和 487.0 nm 的吸收峰用来做为激发波长, 测量所得到的可见 543.8 nm 荧光的荧光寿命实验曲线见图 4(a) 和图 4

(b), 表 2 给出了从实验寿命曲线拟合计算得出的 543.8 nm 荧光寿命值, 图 5 给出了 Tb^{3+} 和 Yb^{3+} 的能级结构和量子剪裁过程示意图^[1-7, 12-14]。

2 理论与分析

根据众所周知的 $\text{Tb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 系统的红外量子剪裁文献, 由交叉弛豫能量传递引起的 $^2F_{5/2}$ 能级的理论的能量传递发光效率可以由荧光寿命曲线计算得出^[3-5, 7, 8, 14, 15]

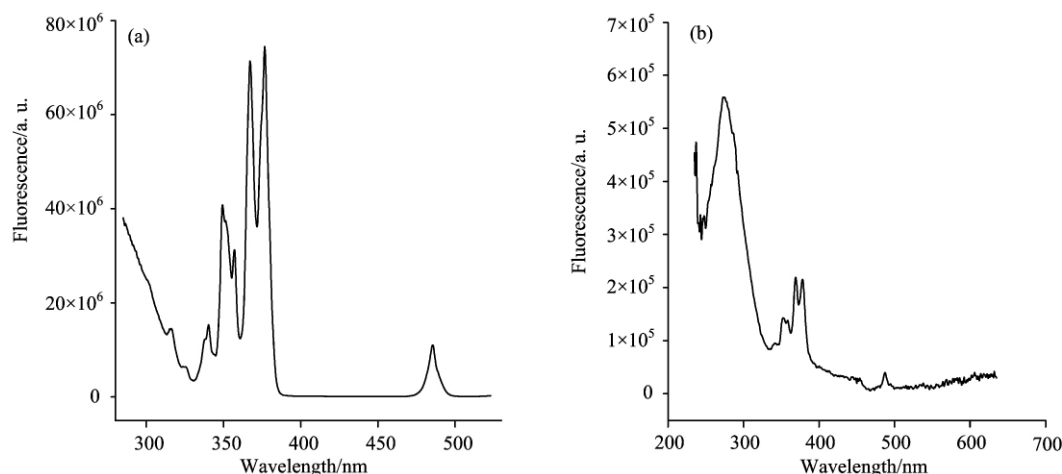


Fig 3 The excitation spectrum of the 543.8 nm $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ fluorescence of Tb^{3+} ion (a) and the 975.0 nm $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ fluorescence of Yb^{3+} ion (b) of $\text{Tb}(\text{0.7})\text{Yb}(\text{5}) : \text{FOV}$

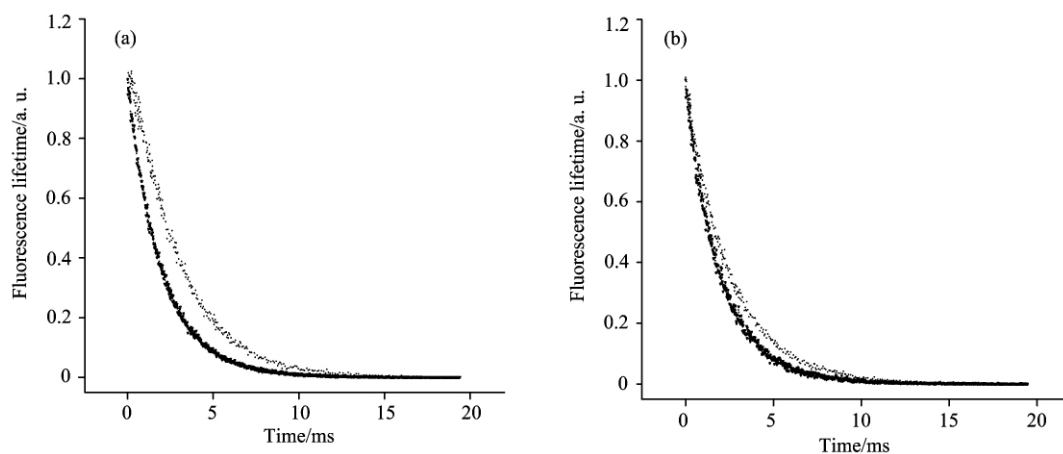


Fig 4 The 543.8 nm fluorescence lifetime curves of $\text{Tb}(\text{0.7}) : \text{FOV}$ (upper) and $\text{Tb}(\text{0.7})\text{Yb}(\text{5.0}) : \text{FOV}$ (lower) when they are excited by 378.0 nm (a) and 487.0 nm (b) light respectively

Table 2 The 543.8 nm fluorescence lifetime of (a) $\text{Tb}(\text{0.7}) : \text{FOV}$ and (b) $\text{Tb}(\text{0.7})\text{Yb}(\text{5.0}) : \text{FOV}$ when excited by 487.0 and 378.0 nm light respectively, and the total theoretical quantum cutting efficiency upper limit of $\text{Tb}(\text{0.7})\text{Yb}(\text{5}) : \text{FOV}$ when the 5D_4 , and (5D_3 , 5G_6) levels are excited by 487.0 and 378.0 nm light respectively

Excitation wavelength/nm	Lifetime of $\text{Tb}(\text{0.7}) : \text{FOV}/\text{ms}$	Lifetime of $\text{Tb}(\text{0.7})\text{Yb}(\text{3.0}) : \text{FOV}/\text{ms}$	$\eta_{\text{tr}, x\% \text{Yb}} / \%$	$\eta_{x\% \text{Yb}} / \%$
487.0	2.541	2.002	21.35	121.35
378.0	2.748	2.043	36.27	136.27

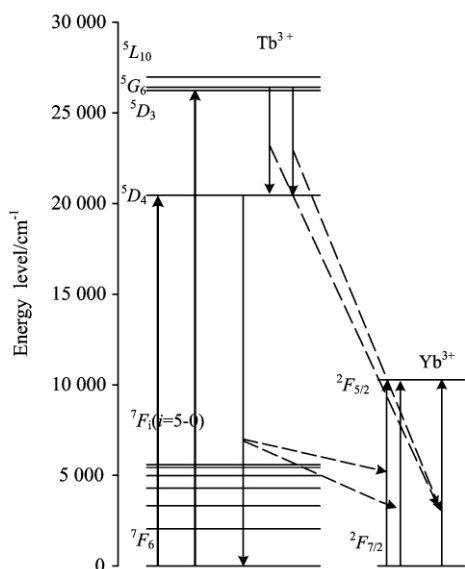


Fig 5 The schematic diagram of energy levels of Tb^{3+} ion and Yb^{3+} ion

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

式中, I 代表荧光光强, $x\% \text{Yb}$ 代表 Yb^{3+} 浓度。总的理论量子剪裁效率 $\eta_{x\% \text{Yb}}$ 可以表达为

$$\eta_{x\% \text{Yb}} = \eta_{\text{Tb}} (1 - \eta_{\text{tr}, x\% \text{Yb}}) + 2\eta_{\text{tr}, x\% \text{Yb}} = 1 + \eta_{\text{tr}, x\% \text{Yb}} \quad (2)$$

式中的 Tb^{3+} 的荧光量子效率 η_{Tb} 被假设等于 1^[3-5, 7, 8, 14, 15]。

通过式(1)和(2)从图 4 的测量所得的寿命曲线计算了 $\text{Tb}(\text{Q}, 7)\text{Yb}(5) : \text{FOV}$ 的总的理论量子剪裁效率 $\eta_{x\% \text{Yb}}$, 计算结果列于表 2, 从表 2 可以看出 487.0 nm 光激发 $^5\text{D}_4$ 能级的总的理论量子剪裁效率 $\eta_{x\% \text{Yb}}$ 等于 121.35%, 378.0 nm 光激发 $(^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6)$ 能级的总的理论量子剪裁效率 $\eta_{x\% \text{Yb}}$ 等于 136.27%。

能量传递理论是 Forster, Dexter 和 Kushida 已较完善建立起来的众所周知的理论^[1-12, 16-19], 它是基于施主和受主间的几种相互作用模型, 就象偶极相互作用和波函数重叠的交换作用, 它们都需要施主和受主间的跃迁有共振, 即: 只有施主的发光谱和受主的激发谱有重叠的时候交叉能量传递才会强。量子剪裁的所有基础都是基于上述理论的^[1-3, 5-12, 16-19]。

如果缺乏施主的发光谱和受主的吸收谱的重叠, 二级下转换过程就可能成为主要的过程。 $\text{Tb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 共掺材料就是如此一种典型的二级下转换量子剪裁系统, 从图 5 的 Tb^{3+} 和 Yb^{3+} 的能级结构示意图可以看出, 一个施主 Tb^{3+} 同时激发出两个受主 Yb^{3+} , 共振条件得到满足因为两个受主 Yb^{3+} 的能量的和等于一个施主 Tb^{3+} 的能量。另外很显然的有: $\text{Tb}(\text{Q}, 7)\text{Yb}(5) : \text{FOV}$ 和 $\text{Tb}(\text{Q}, 7) : \text{FOV}$ 的 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级的寿命 2.002 和 2.541 ms 很长因为 $^5\text{D}_4$ 能级与紧邻的下能级的能隙很大。因此, 施主 Tb^{3+} 能在 $^5\text{D}_4$ 能级上积累起很多的粒子数以实现有效的二级下转换能量传递量子剪裁^{[1}

($[^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6](\text{Tb}^{3+})$, $2[{}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}](\text{Yb}^{3+})$)。它导致了 $\text{Tb}(\text{Q}, 7)\text{Yb}(5) : \text{FOV}$ 在 $^5\text{D}_4$ 能级受激时的理论量子剪裁效率为 121.35%。从图 1 能够看出在 487.0 nm 光激发 $^5\text{D}_4$ 能级的时候, $\text{Tb}(\text{Q}, 7) : \text{FOV}$ 的 543.8 nm $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 荧光峰值强度 9.971×10^5 要比 $\text{Tb}(\text{Q}, 7)\text{Yb}(5) : \text{FOV}$ 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 荧光峰值强度 8.562×10^5 稍微略大一点。它证实了在掺入 Yb^{3+} 后, Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级的能量由二级下转换能量传递给传走了并传给了 Yb^{3+} 的 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级。该二级下转换能量传递渠道就是量子剪裁 ($[^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6](\text{Tb}^{3+})$, $2[{}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}](\text{Yb}^{3+})$)。

更有趣的现象出现在 378.0 nm 光激发 $(^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6)$ 能级的时候, 从图 1 可以看出此时 $\text{Tb}(\text{Q}, 7) : \text{FOV}$ 的 413.3 nm ($^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6$) $\rightarrow ^7\text{F}_5$ 荧光峰值强度 4.607×10^5 显然比 $\text{Tb}(\text{Q}, 7)\text{Yb}(5) : \text{FOV}$ 的荧光峰值强度 1.232×10^5 要大很多, 它证实了在掺入 Yb^{3+} 后 Tb^{3+} 的 $(^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6)$ 能级的能量显著的被传走了。然而, 此时 $\text{Tb}(\text{Q}, 7) : \text{FOV}$ 的 543.8 nm $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 荧光峰值强度 3.576×10^6 却要比 $\text{Tb}(\text{Q}, 7)\text{Yb}(5) : \text{FOV}$ 的荧光峰值强度 4.826×10^6 要略小一点, 即: 掺入 Yb^{3+} 后在 378.0 nm 光激发 $(^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6)$ 能级时, $^5\text{D}_4$ 能级的能量也即它的发光不仅没变小反而还变大了; 由于两块样品的 Tb^{3+} 浓度和基质都是一样的, 所以它们的自发辐射和多声子无辐射弛豫应该是一样的; 从前面的研究和众多的文献知道^[3-5, 7-15], 掺入 Yb^{3+} 后存在造成 $^5\text{D}_4$ 能级的能量减少的量子剪裁渠道 $\{1[{}^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6](\text{Tb}^{3+})$, $2[{}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}](\text{Yb}^{3+})\}$; 因此 378.0 nm 光激发 $(^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6)$ 能级时一定存在更强的能造成 $^5\text{D}_4$ 能级的能量增加的渠道, 唯一的可能就是存在合作(共协)下转换过程 ($2[({}^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6) \rightarrow ^5\text{D}_4](\text{Tb}^{3+})$, $1[{}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}](\text{Yb}^{3+})$), 由它导致了 $^5\text{D}_4$ 能级的能量增加和发光的增强。显然在该过程共振条件得到满足因为两个施主 Tb^{3+} 释放的能量的和 $2\{({}^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6) \rightarrow ^5\text{D}_4\}$ 等于一个受主 Yb^{3+} 吸收的能量 $1[{}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}]$, 即: 两个施主 Tb^{3+} 同时激发一个受主 Yb^{3+} 。它很类似众所周知的合作(共协)上转换过程^[12-19]。

本文完成了进一步的实验来检验上述分析。详细测量了 $\text{Tb}(\text{Q}, 7)\text{Yb}(5) : \text{FOV}$ 材料的 Tb^{3+} 的 488.0 nm $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, 543.8 nm $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, 585.0 nm $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, 620.7 nm $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 荧光和 Yb^{3+} 的 975.0 nm $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 荧光的下转换发光强度 F 随 378.0 和 487.0 nm 泵浦光强 P 的改变, 结果如表 1 所示。容易看出 $\text{Tb}(\text{Q}, 7)\text{Yb}(5) : \text{FOV}$ 的下转换发光强度 F 是随 487.0 nm 泵浦光强 P 成线性变化, 但是不随 378.0 nm 泵浦光强 P 成线性变化。我们如果假设 $F = P^x$, 容易计算出在 378.0 nm 泵浦光激发 $\text{Tb}(\text{Q}, 7)\text{Yb}(5) : \text{FOV}$ 时对于每一条荧光都有 $x = 1.44$ 和 $F = P^{1.44}$ 基本成立, 它证实了上述荧光不仅是被无辐射弛豫和自发辐射等线性过程所导致, 而且还被合作(共协)下转换过程 ($2[({}^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6) \rightarrow ^5\text{D}_4](\text{Tb}^{3+})$, $1[{}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}](\text{Yb}^{3+})$) 所导致因为合作(共协)下转换过程是个双光子过程。

本文是首次报道上述有趣的合作(共协)下转换现象 ($2[({}^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6) \rightarrow ^5\text{D}_4](\text{Tb}^{3+})$, $1[{}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}](\text{Yb}^{3+})$)。

致谢: 在此向北京大学孙玲、吴瑾光、章斐、叶培、潘伟、关研、徐怡庄、付星星老师, 北京师范大学刘金英老师和中国光学学会庞立老师致以衷心的感谢。

References

- [1] SONG Zeng-fu(宋增福). Theory and Application of Atomic and Crystal Spectroscopy(原子光谱及晶体光谱理论与应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1987.
- [2] Wegh R T, Donker H, Meijerink A, et al. Science, 1999, 283: 663.
- [3] Vergeer P, Meijerink A, et al. Physical Review B, 2005, 71: 014119.
- [4] Matsui T, Ogata K, Isomura M, et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352: 1255.
- [5] Van der Ende B M, Aarts L, Meijerink A. Advanced Materials, 2009, 21: 3073.
- [6] Reisfeld R. Lasers and Excited States of Rare-Earth. New York: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1977.
- [7] Zhou J J, Teng Y, Ye S, et al. Optics Express, 2010, 18: 21663.
- [8] Chen D Q, Wang Y S, Yu Y L, et al. Optics Letters, 2008, 33: 1884.
- [9] Richards B S. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90: 1189.
- [10] Eliseeva S V, Bunzli J C G. Chemical Society Reviews, 2010, 39: 189.
- [11] Dexter D L. Phys. Rev., 1957, 108: 630.
- [12] XU Xu-rong, SU Mian-zeng(徐叙瑒, 苏勉曾). Science of Luminescence and Luminescent Material(发光学与发光材料). Beijing: The Publish Center of Material Science and Engineering(北京: 材料科学与工程出版中心), 2003.
- [13] Carnall W T, Field R, Rajnank K T. J. Chem. Phys., 1968, 49: 4424.
- [14] Zhang Q Y, Huang X Y. Progress in Materials Science, 2010, 55: 353.
- [15] Chen J D, Guo H, Li Z Q, et al. Opt. Materials, 2010, 32: 998.
- [16] Kushida T. J. Phys. Soc. Japan, 1973, 34: 1318.
- [17] HUANG Kun, CHEN Jing, XU Yi-zhuang, et al(黄昆, 陈静, 徐怡庄, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2010, 30(5): 1185.
- [18] Forster T. Ann. Phys., 1948, 2: 55.
- [19] ZHOU Bing-kun, et al(周炳琨, 等). Optical Electronics(光学与光电子学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1991.

Cooperative Downconversion in Tb(0.7)Yb(5):FOV Oxyfluoride Nanophase Vitroceramics

CHEN Xiao-bo¹, YANG Guo-jian¹, DING Hui-fen², YU Chun-lei³, HU Li-li³, WANG Shui-feng¹, LI Song¹

1. Applied Optics Beijing Area Major Laboratory, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

3. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract The present article reports the infrared quantum cutting study of the nanophase oxyfluoride vitroceramics Tb(0.7)Yb(5.0):FOV. The visible to infrared fluorescence emission spectra, excitation spectra and fluorescence lifetime were measured carefully. The infrared quantum cutting phenomenon $\{1([\text{}^5D_4 \rightarrow \text{}^7F_6](\text{Tb}^{3+}), 2([\text{}^2F_{7/2} \rightarrow \text{}^2F_{5/2}](\text{Yb}^{3+}))\}$ was analyzed based on the above experiments. It was found that the theoretical quantum cutting efficiency is about 121.35% when $\text{}^5D_4$ level is excited by 487.0 nm light, and about 136.27% when $(\text{}^5D_3, \text{}^5G_6)$ levels are excited by 378.0 nm light respectively. Meanwhile, it is first time for the present paper to find a cooperative downconversion phenomenon $\{2([\text{}^5D_3, \text{}^5G_6] \rightarrow \text{}^5D_4](\text{Tb}^{3+}), 1([\text{}^2F_{7/2} \rightarrow \text{}^2F_{5/2}](\text{Yb}^{3+}))\}$. That is, the authors found for the first time that the donor Tb^{3+} ion releases two pieces of energy $[\text{}^5D_3, \text{}^5G_6] \rightarrow \text{}^5D_4]$ of small energy photon to produce a middle energy photon $[\text{}^2F_{5/2} \rightarrow \text{}^2F_{7/2}]$ of acceptor Yb^{3+} ion.

Keywords Infrared quantum cutting; Solar cell; Tb(0.7)Yb(5):FOV

(Received Jan. 26, 2011; accepted May 16, 2011)