文章编号: 0253-2239(2010)12-3547-05

Tb³⁺,Yb³⁺共掺Y₂O₃透明陶瓷的制备及 其下转换近红外发光研究

林 辉1,2 周圣明1 侯肖瑞1,2 李宇焜1,2 李文杰1,2 滕 浩1,2 贾婷婷1,2

(¹中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室,上海 201800)

²中国科学院研究生院,北京 100049

摘要 采用真空烧结制备了透明度良好的 Tb³⁺,Yb³⁺ 共掺的(Tb_{0.01}Y_{0.99-x}Yb_x)₂O₃(摩尔分数 x=0,0.02,0.05,0.1)透明陶瓷。在 484 nm 的蓝光激发下,通过 Tb³⁺离子的敏化作用,实现了 Yb³⁺离子的下转换近红外发光。由 Tb³⁺到 Yb³⁺ 主要的能量传递机理为:Tb³⁺吸收 484 nm 的光子后将所吸收该光子的能量通过合作下转换的方式 传递至两个 Yb³⁺离子的激发态²F_{5/2}能级,进而实现两个 Yb³⁺离子的近红外发光。真空烧结对 Tb⁴⁺的抑制、Y₂O₃ 晶格本身对 Yb²⁺的抑制、Tb⁴⁺ - Yb²⁺ 电荷转移态与 Tb³⁺离子⁵D₄ 能级之间较大的能隙以及 Y₂O₃ 较低的声子能量等因素使得在 484 nm 激发下,由 Tb³⁺ 经 Tb⁴⁺ - Yb²⁺ 电荷转移态后部分无辐射跃迁至 Yb³⁺离子²F_{5/2}能级的影响变得较小。另外,Y₂O₃ 较低的声子能量加之 Tb³⁺离子⁵D₄ 能级与 Yb³⁺离子²F_{5/2}能级之间较大的能隙(约 1×10^5 cm⁻¹)使得由 Tb³⁺离子⁵D₄ 能级无辐射跃迁至 Yb³⁺激发态²F_{5/2},进而实现一个 Yb³⁺离子的近红外发光在下转换近红外发光中的贡献也较小。

关键词 材料;透明陶瓷;近红外;能量传递;合作下转换发光

中图分类号 O433.4; O434.3 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103012.3547

Preparation and Investigation on Down-Conversion Near Infrared Emission of Tb³⁺, Yb³⁺ Co-doped Y₂O₃ Transparent Ceramics

Lin Hui^{1,2} Zhou Shengming¹ Hou Xiaorui^{1,2} Li Yukun^{1,2}

Li Wenjie^{1,2} Teng Hao^{1,2} Jia Tingting^{1,2}

⁽¹⁾ Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Tb^{3+} , Yb^{3+} codoped Y_2O_3 (mole fraction x=0.02, 0.05, 0.1) transparent ceramics of high transparency have been prepared by vacuum sintering and the down-conversion near infrared (NIR) emission has been demonstrated upon a 484 nm excitation. The dominant energy transfer mechanism is the cooperative down-conversion from 5D_4 level of one Tb^{3+} ion to the ${}^2F_{5/2}$ level of two Yb^{3+} ions. The suppression of Tb^{4+} during vacuum sintering and the suppression of Yb^{2+} due to the nature of Y_2O_3 lattice, together with the large energy gap between $Tb^{3+}:{}^5D_4$ level and $Tb^{4+} - Yb^{2+}$ charge transfer state (CTS) and the low phonon energy of Y_2O_3 make the non-radiative influence from the CTS negligible. In addition, the contribution of $Tb^{3+}:{}^5D_4 \rightarrow$ one $Yb^{3+}:{}^2F_{5/2}$ (non-radiative) \rightarrow $Yb^{3+}:{}^2F_{7/2}$ (radiative) process to NIR emission should be little due to the large energy gap between $Tb^{3+}:{}^5D_4$ level and low phonon energy of Y_2O_3 .

Key words materials; transparent ceramics; near infrared; energy transfer mechanisms; cooperative down-conversion emission

收稿日期: 2010-02-05; 收到修改稿日期: 2010-05-12

基金项目:国家 863 计划(2006AA03A101)及上海市科委项目(10JC1415700)资助课题。

作者简介: 林 辉(1981—), 男, 博士研究生, 主要从事氧化物透明陶瓷方面的研究。E-mail: linh8112@163. com

导师简介:周圣明(1964—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事透明陶瓷、宽禁带半导体薄膜及其衬底材料等方面的研究。E-mail: zhousm@siom.ac, cn

1

引 言

太阳能是一种清洁可再生能源^[1]。目前太阳能 电池产品以晶态硅太阳能电池为主,由于晶态硅太 阳能电池的最强光谱响应范围位于1000 nm 左右, 而大气层内太阳光谱的最强辐射区域在蓝-绿可见 光范围,这导致晶态硅太阳能电池的光电转化效率 较低,一般约为19%。另外,硅在吸收了能量较高 的紫外-可见光子后会产生载流子热化效应,该效应 会降低光电转化效率。因此,研究人员一直努力通 过各种方法来提高硅太阳能电池的转化效率^[2]。

近年来,近红外量子裁剪在减弱硅太阳能电池 载流子热化效应并提高其转化效率方面的潜在应用 引起了人们的极大关注^[3~7]。其主要实现方式是先 由三价镧系金属离子(Ln³⁺)吸收一个可见光子,然 后 Ln³⁺将所吸收的该可见光子的能量通过合作下 转换的方式传递至两个 Yb³⁺ 离子的激发态能 级 $^{2}F_{5/2}$ 上,进而实现两个 Yb³⁺离子的近红外发光。 目前,在粉末^[8~11]、玻璃^[12~14]、玻璃陶瓷^[15~17]和薄 膜^[18]中的近红外量子剪裁均已得到证实,其中由 Ln³⁺到 Yb³⁺的合作下转换发光的理论量子效率接 近 200%,显示出了很好的应用前景。然而,有关透 明陶瓷基质中的近红外量子裁剪很少有见报道。与 粉末、玻璃和玻璃陶瓷相比,透明陶瓷同样可以实现 低成本制备。同时,透明陶瓷可以在紫外-可见-红 外波段有较高的透射比。另外,透明陶瓷基质在实 际应用方面更显重要的是其具有良好的物化稳定 性、机械强度及抗紫外线辐照特性等优点。在诸多 (目前主要为立方晶系)透明陶瓷基质中,氧化钇 (Y_2O_3) 由于其良好的热导率、较低的声子能量等优 点而很受关注。本文采用湿法球磨陶瓷粉料,干压 成型,真空烧结制备了透明度较好的 Tb³⁺,Yb³⁺共 掺的 Y₂O₃ 透明陶瓷,并对其在 484 nm 激发下产生 Yb³⁺离子近红外发光的 Tb³⁺ 与 Yb³⁺离子间的能 量传递机理进行了讨论。

2 实 验

首先,按(Tb_{0.01} Y_{0.99-x} Yb_x)₂O₃(摩尔分数 x = 0,0.02,0.05,0.1;相应命名为样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4)组成分别称取相应质量的 Tb₄O₇ (99.999%),Yb₂O₃(99.999%),Y2₀3(99.999%),加入质量分数为 1%聚乙烯醇(PEG-400)做为分散剂,以无水乙醇为介质湿法球磨 12 h,所得浆料在 80 ℃下烘干,过 200 目(0.74 cm)筛,后经单轴压机

在 10 MPa下压制成型,再经冷等静压在 200 MPa 下进一步压实,所得坯体用马弗炉在 800 ℃下预烧 4 h 以去除坯体中的有机成分和水分,然后利用真 空烧结炉进行透明陶瓷烧结,保温温度为 1850 ℃, 保温时间20 h,保温阶段烧结炉内真空度优于1.0× 10⁻³ Pa。所得透明陶瓷样品经双面磨抛至 1.2 mm,如图1中的插图所示。采用扫描电子显微 镜(SEM)观察了样品抛光表面的显微结构。样品 的透射比、吸收曲线由 JASCO 公司 V-570 型 UV-VIS-NIR 光谱仪测得。用 Edinburgh FLS920 型光 谱仪对陶瓷样品进行了激发、发射光谱及荧光寿命 的测试。所有测试均在室温下进行。



图 1 样品 3 的透射比曲线;插图为本实验透明 陶瓷样品的照片

Fig. 1 Optical transmittance of sample 3; inset: a picture of transparent ceramic samples

3 结果与讨论

为了能够清晰地观察到样品的晶粒尺寸、晶界等显微结构,将双面抛光的样品3浸入80℃磷酸中腐蚀20 min,再利用 SEM 观察其形貌,如图2 所示。样品的组织结构均匀,没有观察到气孔存在,晶界干净无杂质,晶粒平均尺寸约为15 μm。

图 1 为实验所制备透明陶瓷样品 3 的透射比曲 线(样品厚度为 1.2 mm)。从图 1 可以看出所有样 品在 400~1500 nm 波段的透射比均大于 65%。其 中, 位于 484 nm 处的吸收峰对应于 Tb³⁺的 ⁷F₆→⁵D₄ 跃迁^[18,19];位于 904,946,974 和 1025 nm 处的吸收峰对应于 Yb³⁺离子基态²F_{7/2}不同斯塔克 能级到激发态²F_{5/2}不同斯塔克能级的跃迁。在紫 外-可见-红外区域均未观察到 Tb⁴⁺和 Yb²⁺的吸 收,其原因可以解释为:1)样品是真空烧结制备的, 缺氧的环境有效地抑制了 Tb⁴⁺的产生;2)在 Y₂O₃ 晶格中,相邻 Yb³⁺与 O²⁻离子之间的距离相对较 小,难以容下半径较大的 Yb²⁺离子存在。样品的光 学透射比可以通过优化透明陶瓷的制备工艺进一步 提高。另外需要说明的是,基于具有较好的显微结构,样品在可见光范围大于 65%的光学透射比不致 影响施主受主离子间能量传递机制。



图 2 样品 3 的抛光表面经 80 ℃磷酸腐蚀 20 min 后的 SEM 形貌照片

Fig. 2 SEM morphological photo of polished surface of sample 3 corroded with 80 °C phosphoric acid for 20 min

从图 3 的荧光光谱可以证明 Tb³⁺与 Yb³⁺离子 之间的能量传递:对于样品 1,在 484 nm 光激发下, 只观察到了跃迁的发光,在 900~1000 nm 没有发 光峰。而对于样品2、样品3和样品4,除观察到 Tb³⁺的发光外,在 900~1000 nm 处还观察到较强 的 Yb³⁺离子的发光。其中样品 3,4 的 Yb³⁺发光强 度最强,样品 2 次之。样品 3 与样品 4 的 Yb^{3+} 发光 强度相当说明样品 4 中 Yb³⁺产生了浓度猝灭。由 于其简单的能级结构,Yb³⁺离子理论上不会产生浓 度猝灭,产生猝灭的原因可以归结为:在重掺杂的情 况下,会产生共振能量传递,导致部分能量传递到猝 灭中心,如杂质、缺陷、Yb³⁺离子对等^[19]。提高猝灭 浓度比较有效的两个途径是:1)相邻两 Yb³⁺离子间 的距离足够大以减弱共振能量传递;2)尽量保证原 料纯度,降低杂质含量^[19]。 Yb^{3+} 离子取代的是 Y^{3+} 的位置, 而 Y_2O_3 晶格中相邻两 Y^{3+} 离子的间距相 对较小,容易发生共振能量传递,故在 Yb³⁺离子在



图 3 484 nm 激发下 4 个样品的发射光谱 Fig. 3 Emission spectra of four samples under 484 nm

Y₂O₃ 基质中的猝灭浓度较低。

图 4 为样品 1 和样品 3 的激发谱,监测波长分 别为 542 nm 和 1030 nm。可以看出,监测 1030 nm 处的发光,样品 3 的激发带与样品 1 中 Tb³⁺离 子⁷F₆→⁵D₄ 跃迁的激发带吻合得很好,这有力地证 明了由 Tb³⁺到 Yb³⁺离子能量传递的存在(监测波 长为 1030 nm,对于 Yb³⁺离子单掺的 Yb:Y₂O₃ 在 400~500 nm 范围内无激发带)。



图 4 实线:样品 1 的激发谱,监测波长 542 nm; 点虚线:样品 3 的激发谱,监测波长 1030 nm

Fig. 4 Solid line: excitation spectra of sample 1, $\lambda_{em} = 542$ nm; dotted line: excitation spectra of sample 3, $\lambda_{em} = 1030$ nm

图 5 是实验 4 个透明陶瓷样品在 484 nm 激发下,Tb³⁺离子 542 nm 发光的寿命曲线。从图中可以看出,随着 Yb³⁺浓度的增加,Tb³⁺的寿命逐渐减小。由于所有样品中 Tb³⁺离子 542 nm 发光的寿命曲线呈现出非单指数型衰减的特征,可以由下式^[16]获得其平均寿命

$$\tau_{\rm m} = \int_{t_0}^{\infty} [I(t)/I_0] dt.$$
 (1)

计算得 4 个样品 Tb³⁺离子 542 nm 处发光的荧光寿



图 6 为 Tb³⁺ 和 Yb³⁺ 离子以及 Tb⁴⁺ - Yb²⁺ 电 荷转移态的能级结构示意图。对于 484 nm 激发下 Yb³⁺离子的近红外发光,从 Tb³⁺ 到 Yb³ 可能的能 量传递机理主要有以下 3 种:



- 图 6 Tb³⁺,Yb³⁺离子以及 Tb⁴⁺ Yb²⁺ 电荷转移态能级 结构示意图及 484 nm 激发下 Tb³⁺,Yb³⁺离子间可 能的能量传递机理
- Fig. 6 Schematic diagrams energy of level of Tb^{3+} , Yb^{3+} and $Tb^{4+} - Yb^{2+}$ charge transfer state illustrating possible energy transfer mechanisms from Tb^{3+} to Yb^{3+} under the 484 nm excitation

1)由一个 Tb^{3+} 离子⁵D₄ 能级到两个 Yb^{3+} 离 子²F_{5/2}能级的合作下转换,进而实现两个 Yb^{3+} 离子 的近红外发光。

 Tb^{3+} 离子基态⁷F₆与激发态⁵D₄能级之间的能量间隔约为 21×10^3 cm⁻¹,约为 Yb^{3+} 基态²F_{7/2}与激发态²F_{5/2}之间能隙的两倍,这为合作下转换发光的实现提供了可能^[1]。

2)由 Tb³⁺离子⁵D₄ 能级经 Tb⁴⁺ - Yb²⁺ 电荷转 移态后部分无辐射跃迁至 Yb³⁺激发态²F_{5/2},进而实 现一个 Yb³⁺离子的近红外发光。

一些三价镧系金属离子容易被氧化变为四价, 如 $Tb^{3+} \rightarrow Tb^{4+}$, $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$, $Pr^{3+} \rightarrow Pr^{4+}$ 等;另一 方面, Yb^{3} 则容易产生由三价到二价的转变,即 $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$,这样在 $Tb^{3+} - Yb^{3+}$, $Ce^{3+} - Yb^{3+}$, $Tb^{3+} - Yb^{3+}$,这样在 $Tb^{3+} - Yb^{3+}$, $Ce^{4+} - Yb^{2+}$, $Tb^{4+} - Yb^{2+}$ 电荷转移态。以 $Tb^{3+} - Yb^{3+}$ 为例,电荷转移态的产生过程可以描述 为: Tb^{3+} 离子首先失掉一个电子变为 Tb^{4+} , Tb^{3+} 失 掉的电子被邻近的 O^{2-} 离子捕获继而传递给邻近的 Yb^{3+} 离子产生 Yb^{2+} 。需要说明的是,电荷转移的 产生需要一定外部能量作用:首先, Tb^{3+} 失掉一个 电子需要足够的激发能量以脱离 Tb 原子核的束 缚;其次 Tb³⁺ → Tb⁴⁺, Yb³⁺ → Yb²⁺的转变会引起 较大的晶格畸变($R_{Tb^{3+}}/R_{Tb^{4+}} = 92.3 \text{ pm}/76 \text{ pm},$ $R_{Yb^{3+}}/R_{Yb^{2+}} = 86.8 \text{ pm}/102 \text{ pm}, R$ 为离子半径),因 此,电荷转移的产生需要跃过较高的能量势垒($20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)^[18]。所以,在 484 nm 激发下,由 Tb³⁺离 子⁵D₄ 能级跃迁至 Tb⁴⁺ - Yb²⁺ 电荷转移态的几率 是比较小的。

3)由 Tb^{3+} 离子 $^{5}D_{4}$ 能级无辐射跃迁至 Yb^{3+} 激 发态 $^{2}F_{5/2}$,进而实现一个 Yb^{3+} 离子的近红外发光。

 Y_2O_3 的较低的声子能量加之 Tb³⁺离子⁵D₄能 级与 Yb³⁺离子²F_{5/2}能级之间较大的能隙(约 1×10^5 cm⁻¹)使得由 Tb³⁺离子⁵D₄能级无辐射跃 迁至 Yb³⁺激发态²F_{5/2},进而实现一个 Yb³⁺离子的 近红外发光在下转换近红外发光中的贡献也较小。

基于前面的讨论,在 484 nm 激发光激发下,合 作下转换发光应在能量传递过程中占主导地位。由 Tb³⁺ 到 Yb³⁺ 的能量转移效率(η_{ETE})可以通过下 式^[16]得到

$$\eta_{\text{ETE}} = 1 - (\tau_{\text{m}-x \text{ Yb}} / \tau_{\text{m}-0 \text{ Yb}}).$$
 (2)

式中 τ_{m-xYb} 为 Yb³⁺离子掺杂浓度为 x 时,Tb³⁺离 子 542 nm 发光的平均寿命, τ_{m-0Yb} 为 Tb³⁺离子单 掺样品中,Tb³⁺ 542 nm 发光的平均寿命。计算得 样品 2,样品 3,样品 4 的转移效率分别为3.1%, 13.5%和 33.2%。

在 484 nm 激发下,Yb³⁺离子近红外发光的量 子产额(QY_{NIR})可以通过下式^[20]计算得到:

$$QY_{\rm NIR} = 2\eta_{\rm ETE}\eta_{\rm Yb}$$
, (3)

式中 η_{Yb} 为离子的荧光量子效率。这里,认为样品 2、样品3中 Yb^{3+} 离子未产生浓度猝灭,则设 η_{Yb} = 1,其近红外的荧光量子产额分别为 6.1%和 27%。

4 结 论

采用湿法球磨陶瓷粉料,真空烧结制备了 Tb³⁺,Yb³⁺ 共掺的 Y_2O_3 透明陶瓷,并实现了在 484 nm激发下的下转换近红外发光。其主要的能量 传递机理为:Tb³⁺吸收 484 nm 的光子,后将所吸收 该光子的能量通过合作下转换的方式传递至两个 Yb³⁺离子的激发态²F_{5/2}能级,进而实现两个 Yb³⁺ 离子的近红外发光。这种高效率的合作下转换近红 外发光有望在提高晶体硅太阳能电池转化效率方面 获得应用。

参考文献

1 R. J. Yu. Optics and solar energy [J]. Acta Optica Sinica, 2009, **29**(7): 1751~1755

2 H. H. Li, Q. K. Wang. Design of the back reflectors of thinfilm silicon solar cells[J]. Acta Sinica Quantum Optica, 2009, 15(4): 380~386

黎慧华,王庆康. 硅薄膜太阳能电池背部反射结构设计[J]. 量 子光学学报,2009,15(4):380~386

- 3 T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons [J]. J. Appl. Phys., 2002, 92(3): 1668~1674
- 4 P. Vergeer, T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox *et al.*. Quantum cutting by cooperative energy transfer in Yb_xY_{1-x}PO₄: Tb³⁺[J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**(1): 014119
- 5 B. S. Richards. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion[J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2006, 90(9): 1189~1207
- 6 B. S. Richards. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers[J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2006, 90(15): 2329~2337
- 7 D. Q. Chen, Y. S. Wang. Near infrared quantum cutting in nano-structured glass ceramics [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2009, 46(2): 35

陈大钦,王元生.近红外量子剪裁透明纳米结构玻璃陶瓷[J]. 激光与光电子学进展,2009,**46**(2):35

- 8 Q. Y. Zhang, C. H. Yang, Y. X. Pan *et al.*. Cooperative quantum cutting in one-dimensional (Yb_xGd_{1-x}) Al₃ (BO₃)₄: Tb³⁺ nanorods[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(2): 021107
- 9 Q. Y. Zhang, C. H. Yang, Z. H. Jiang *et al.*. Concentrationdependent near-infrared quantum cutting in GdBO₃: Tb³⁺, Yb³⁺ nanophosphors[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(6): 061914
- 10 Q. Y. Zhang, G. F. Yang, Z. H. Jiang. Cooperative downconversion in GdAl₃ (BO₃)₄ : RE³⁺, Yb³⁺ (RE = Pr, Tb, and Tm)[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(5): 051903

- 11 L. Xie, Y. Wang, H. Zhang. Near-infrared quantum cutting in YPO₄: Yb³⁺, Tm³⁺ via cooperative energy transfer[J]. Appl. Phys. Lett., 2009, 94(6): 061905
- 12 D. Chen, Y. Wang, Y. Yu *et al.*. Quantum cutting downconversion by cooperative energy transfer from Ce³⁺ to Yb³⁺ in borate glasses[J]. J. Appl. Phys., 2008, **104**(11): 116105
- 13 X. Liu, Y. Qiao, G. Dong *et al.*. Cooperative downconversion in Yb³⁺-RE³⁺ (RE = Tm or Pr) codoped lanthanum borogermanate glasses [J]. Opt. Lett., 2008, 33 (23): 2858~2860
- 14 Q. Zhang, X. Liu, S. Ye et al.. Cooperative quantum cutting in Yb³⁺-Tb³⁺ codoped borosilicate glasses [J]. IEEE Photonics Technol. Lett., 2009, 21(17): 1169~1171
- 15 S. Ye, B. Zhu, J. Luo *et al.*. Enhanced cooperative quantum cutting in Tm³⁺-Yb³⁺ codoped glass ceramics containing LaF₃ nanocrystals[J]. Opt. Express, 2008, 16(12): 8989~8994
- 16 S. Ye, B. Zhu, J. Chen *et al.*. Infrared quantum cutting in Tb³⁺, Yb³⁺ codoped transparent glass ceramics containing CaF₂ nanocrystals[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(14): 141112
- 17 D. Chen, Y. Wang, Y. Yu *et al.* Near-infrared quantum cutting in transparent nanostructured glass ceramics [J]. *Opt. Lett.*, 2008, 33(16): 1884~1886
- 18 X. Y. Huang, Q. Y. Zhang. Efficient near-infrared down conversion in Zn2SiO4: Tb³⁺, Yb³⁺ thin-films [J]. J. Appl. Phys., 2009, **105**(5), 053521
- 19 J. L. Yuan, X. Y. Zeng, J. T. Zhao *et al.*. Energy transfer mechanisms in Tb³⁺, Yb³⁺ codoped Y₂O₃ downconversion phosphor[J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, 41(10): 105406
- 20 K. Petermann, D. Fagundes-Peters, J. Johannsen et al.. Highly Yb-doped oxides for thin | | disc lasers [J]. J. Cryst. Growth, 2005, 275(1~2): 135~140
- 21 J. Ueda, S. Tanabe. Visible to near infrared conversion in Ce³⁺-Yb³⁺ co-doped YAG ceramics [J]. J. Appl. Phys., 2009, 106(4): 043101

于荣金.光学与太阳能[J].光学学报,2009,29(7): 1751~1755