

doi:10.3788/gzxb20154407.0716001

Pr³⁺, Yb³⁺ 双掺的 CaWO₄ 荧光粉的近红外量子剪裁

李云青¹, 崔彩娥^{1,2}, 黄平¹, 王磊^{1,2}, 田跃¹, 贾海珍¹

(1 太原理工大学 物理与光电工程学院, 太原 030024)

(2 太原理工大学 新型传感器与智能控制教育部与山西省重点实验室, 太原 030024)

摘要:采用高温固相法制备了近红外量子剪裁 CaWO₄:Pr³⁺, Yb³⁺ 荧光粉, 利用 X 射线衍射及荧光光谱手段研究了不同浓度 Yb³⁺ 掺杂对样品的物相及发光性能的影响. X 射线衍射结果表明所制备的样品均为纯相白钨矿结构的 CaWO₄. 在 453 nm 光激发下, 可以观察到中心波长位于 1 001 nm, 1 030 nm 和 1 048 nm 的三个近红外发射峰, 它们分别对应于 Yb³⁺ 的 ²F_{5/2}→²F_{7/2} 和 Pr³⁺ 的 ¹D₂→³F₄ 的跃迁. 为了进一步研究 Pr³⁺-Yb³⁺ 间能量传递, 测量了不同 Yb³⁺ 浓度下 Pr³⁺ 的 ³P₀ 能级 (652 nm) 的寿命衰减曲线, 观察到随着 Yb³⁺ 浓度的增加, Pr³⁺ 离子的寿命逐渐缩短, 表明 Pr³⁺ 与 Yb³⁺ 的能量传递效率和量子效率逐渐提高. 经过计算, 最高量子效率约为 166.9%. 该材料有助于提高硅太阳能电池的光电转换效率.

关键词:量子剪裁; 近红外; 高温固相法; CaWO₄ 荧光粉; 稀土离子; 能量转移; 量子效率

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2015)07-0716001-5

Near Infrared Quantum Cutting in Pr³⁺, Yb³⁺ Co-doped CaWO₄ Phosphors

LI Yun-qing¹, CUI Cai-e^{1,2}, HUANG Ping¹, WANG Lei^{1,2}, TIAN Yue¹, JIA Hai-zhen¹

(1 Physics and Optoelectronic Engineering College, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2 Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Near-infrared quantum cutting CaWO₄:Pr³⁺, Yb³⁺ phosphors were prepared by the solid state reaction method. The effect of different concentrations of Yb³⁺ ions on the phase and luminescent properties of the samples was investigated by X-ray diffractometer, fluorescence spectrophotometer and luminescence lifetime decay curve. X-ray diffraction shows that all of samples are pure scheelite-typed CaWO₄. Three near-infrared emission peaks located at 1001, 1030 and 1048 nm can be found in the emission spectra upon the excitation of 453-nm light, which correspond to ²F_{5/2}→²F_{7/2} transition of Yb³⁺ and ¹D₂→³F₄ transition of Pr³⁺, respectively. The luminescence lifetime decay curve of Pr³⁺ (652 nm) with different Yb³⁺ concentrations is gradually shortened with the increase of Yb³⁺ ions concentration, which suggests energy transfer efficiency and quantum efficiency can be improved with the increase of Yb³⁺ ions concentration. The highest quantum efficiency can be calculated to be 166.9%. The material may be applied in the silicon solar cells to improve its photoelectric conversion efficiency.

Key words: Quantum cutting; Near infrared; High-temperature solid phase method; CaWO₄ phosphor; Rare earth ions; Energy transfer; Quantum efficiency

OCIS Codes: 160.2540; 160.5690; 260.2160; 260.3060; 260.3800

0 引言

近年来, 太阳能电池被广泛应用, 但其光电转换效率一直是限制其发展的主要瓶颈. 主要原因是太阳能

电池材料的吸收与太阳光谱的不匹配, 如当前应用最广泛的单晶硅太阳能电池. 单晶硅的禁带宽度 E_g 约为 1.1 eV ($\lambda=1100$ nm), 低于此能量的太阳光子不被有效吸收, 而当光子的能量远大于硅材料的禁带宽度时,

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 510722011238) 和山西省自然科学基金 (Nos. 2014011017-03, 2013021004-2) 资助

第一作者: 李云青 (1987-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为无机稀土发光材料. Email: liyunqing140227@163.com

通讯作者: 黄平 (1972-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为无机稀土发光材料与发光物理. Email: huangpinghuangkai@163.com

导师: 崔彩娥 (1965-), 女, 教授, 博士, 主要研究方向为无机稀土发光材料与发光物理. Email: tytgcejy@sina.com

收稿日期: 2015-01-12; **录用日期:** 2015-03-18

<http://www.photon.ac.cn>

大部分能量在转换中以热能的形式损耗了^[1-3]. 因此, 如何通过光谱调制使硅太阳能电池更充分、合理地吸收太阳光, 从而提高太阳能电池的光电转换效率成为当前广泛关注的焦点之一. 针对这一情况, 稀土掺杂下转换发光材料被用来提高太阳能电池的转换效率. 量子剪裁 (Quantum cutting) 是指每吸收一个高能量光子放出两个低能量光子, 从而使得量子效率高于 100%. Wegh 等人 1999 年在 Science 上发表了一篇掺杂 Gd^{3+} - Eu^{3+} 可见光量子剪裁的报道后, 量子剪裁现象的重要性和它的潜在应用受到人们的广泛关注. 2005 年, Meijerink 和 Vergeer 在磷酸盐粉体中共掺 Tb^{3+} - Yb^{3+} 离子对, 在可见光激发下观察到了近红外量子剪裁过程, 其量子效率的理论值接近 200%^[4]. 目前, 量子剪裁的主要研究工作集中于 Yb^{3+} 与其他稀土离子 (Tb^{3+} , Ce^{3+} 或 Tm^{3+}) 共掺的体系上. 例如, 在 Tb^{3+} - Yb^{3+} 共掺体系中, $Yb^{3+} : ^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 的发射在 1 000 nm 左右, 其能量正好与单晶硅禁带宽度相匹配, 可以有效被单晶硅吸收. 而且 $Tb^{3+} : ^5D_1 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁能量约为 $Yb^{3+} : ^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 跃迁能量的两倍, 因此 Tb^{3+} 与 Yb^{3+} 之间可以通过协同能量传递实现量子剪裁过程^[5-8]. 近年来, 近红外量子剪裁现象已经在各种不同的基质材料上实现, 这些基质材料有粉体^[9-11]、玻璃^[12-16]、玻璃陶瓷^[17-18]、薄膜^[19]等, 掺杂的稀土离子对主要有 Tb^{3+} - Yb^{3+} ^[20]、 Tm^{3+} - Yb^{3+} ^[21]、 Eu^{3+} - Yb^{3+} ^[22-23].

由于钨酸盐材料在紫外光波段具有较强的吸收, 同时化学物理稳定性较好, 被广泛用作发光材料, 如: $CaWO_4 : Nd^{3+}$, Yb^{3+} ^[24]; $CaWO_4 : Tb^{3+}$, Yb^{3+} ^[25]; $MgWO_4 : Nd^{3+}$ ^[26]等. 在 $CaWO_4$ 中, 钨酸根共价键成份明显, 多面体中氧离子受到邻近高价态钨的极化作用而使激活离子的浓度猝灭效应减弱, 从而有利于提高稀土离子的掺杂浓度^[27], 获得较高的发光效率. 而且 $CaWO_4$ 具有较高的折射率和较低的声子能量, 较低的声子能量有利于减小发光中心的无辐射跃迁速率; 较高的折射率有利于增强稀土离子的自发辐射跃迁速率, 因此 $CaWO_4$ 是良好的下转换发光基质材料. 另外, 在 Pr^{3+} - Yb^{3+} 共掺体系中, $Pr^{3+} : ^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 跃迁的能量约为 $Yb^{3+} : ^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 跃迁能量的两倍, 所以选取 Pr^{3+} , Yb^{3+} 离子. 本文采用高温固相法制备 $CaWO_4 : Pr^{3+}$, Yb^{3+} 材料, 并对其发光性质以及 Pr^{3+} - Yb^{3+} 之间能量传递过程进行了研究.

1 实验方法

采用高温固相法制备了 $CaWO_4 : 1\%Pr^{3+}$, $x\%Yb^{3+}$ ($x = 0, 0.5, 1, 2, 6, 10$) 粉末样品. 具体实验方法为: 将实验所需药品 $CaCO_3$ (AR), WO_3 (AR), Pr_6O_{11} (99.99%), Yb_2O_3 (99.99%) 在 60℃ 下干燥 2 h, 称取 $CaCO_3$ 为 0.01 mol, 其余实验药品 $CaCO_3$, WO_3 ,

Pr_6O_{11} , Yb_2O_3 按摩尔比 1 : 1 : 0.01/6 : $x/2$ ($x = 0, 0.5\%, 1\%, 2\%, 6\%, 10\%$) 来称取. 然后在玛瑙研钵中充分研磨 1 h, 使其混合均匀, 在 CO 环境下, 煅烧 3 h, 煅烧温度为 550℃, 升温速率为 6℃/min, 降温后再次研磨混合均匀, 同样在 CO 气氛中将其加热到 1 000℃, 恒温 3 h, 冷却至室温后取出, 即得到粉末样品.

用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, Cu 靶 K_α 射线波长 $\lambda = 0.154\ 06\ nm$, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 测量步长为 0.01°, 扫描范围为 10°~75°. 用 F-280 型荧光分光光度计测试样品的可见光区域的激发光谱和发射光谱, 样品的近红外激发、发射光谱及荧光衰减寿命由 FLUOROLOG-3-TAU 荧光光谱仪测试. 测试均在室温下进行.

2 结果与讨论

图 1 为 $CaWO_4 : 1\%Pr^{3+}$, $x\%Yb^{3+}$ ($x = 0, 2, 6, 10$) 样品的 XRD 图谱. 由图 1 可以观察到, 制备的样品的衍射峰位置与标准卡片 (JCPDS No. 77-2233) 基本一致. 这表明所得产物具有良好的结晶度, 是纯的四方白钨矿结构. 而当 Yb^{3+} 离子浓度为 10% 时, 样品的 XRD 出现了杂峰. 通过 $CaWO_4$ 与 Yb_2WO_6 标准卡片对比发现, 杂峰为 Yb_2WO_6 . 这可能是因为掺杂 Yb^{3+} 浓度较大, Yb_2O_3 与 WO_3 发生反应, 生成少量 Yb_2WO_6 . 当 Yb^{3+} 浓度掺杂比较低时, Yb^{3+} 按 2 : 3 的比例取代 Ca^{2+} , 取代后在晶格中形成钙离子空位, 即 $3Ca^{2+} \rightarrow 2Yb^{3+} + V_{Ca}^{2+}$, 电荷保持平衡, 是有效电荷补偿掺杂. 当

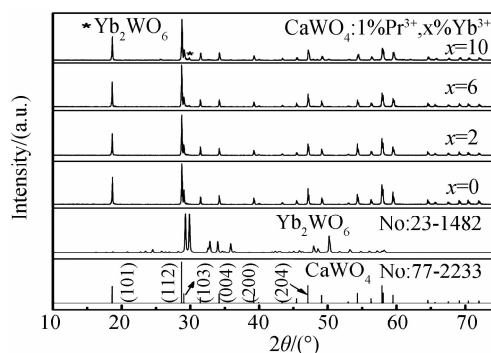


图 1 $CaWO_4 : Pr^{3+}$, Yb^{3+} 荧光粉的 X 射线衍射
Fig. 1 XRD patterns of $CaWO_4 : Pr^{3+}$, Yb^{3+} powder

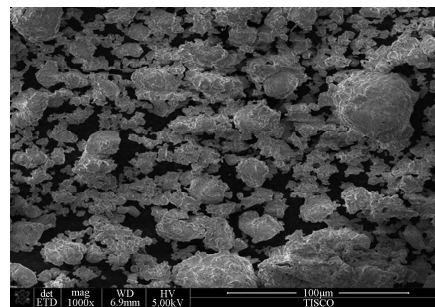


图 2 $CaWO_4 : 1\%Pr^{3+}$, $2\%Yb^{3+}$ 样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM photograph of $CaWO_4 : 1\%Pr^{3+}$, $2\%Yb^{3+}$

Yb³⁺浓度掺杂比较大时,Yb³⁺不能完全取代Ca²⁺,通过XRD分析,当Yb³⁺浓度为10%时,有少量Yb₂WO₆生成.图2为CaWO₄:1%Pr³⁺,2%Yb³⁺的扫描电镜图,从图2可以看出样品颗粒分布不均匀,形状不规则,粒径在10~80μm之间.

图3为CaWO₄:1%Pr³⁺和CaWO₄:1%Pr³⁺,2%Yb³⁺样品的激发光谱,监测波长分别为652 nm(Pr³⁺:³P₀→³F₂)和1001 nm(Yb³⁺:²F_{5/2}→²F_{7/2}).通过激发光谱可以观察到,在CaWO₄:1%Pr³⁺样品中(实线),激发峰分别位于453 nm、476 nm及491 nm处,它们分别对应于Pr³⁺的³H₄→³P_J(J=0,1,2)跃迁.在CaWO₄:1%Pr³⁺,2%Yb³⁺样品中(虚线),当监测Yb³⁺:²F_{5/2}→²F_{7/2}(λ_{em}=1001 nm)的发射时,可以发现它的激发光谱与单掺Pr³⁺离子样品的激发光谱相似,同样来自于Pr³⁺:³H₄→³P_J(J=0,1,2)跃迁,因此证明了Pr³⁺和Yb³⁺之间存在能量传递.

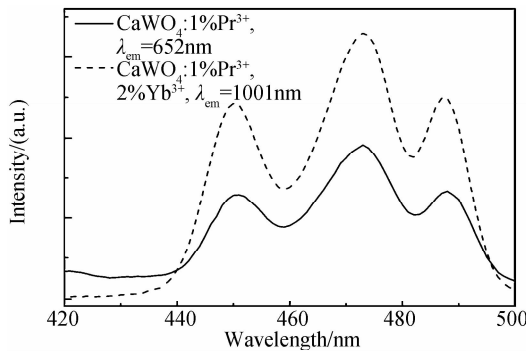


图3 CaWO₄:1%Pr³⁺与CaWO₄:1%Pr³⁺,2%Yb³⁺样品激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra of CaWO₄:1%Pr³⁺ and of CaWO₄:1%Pr³⁺,2%Yb³⁺

图4为CaWO₄:1%Pr³⁺,x%Yb³⁺可见光发射光谱,激发波长为453 nm.可以观察到,所有样品的发射峰均来自于Pr³⁺的电子跃迁.具体为:491 nm(³P₀→³H₄),532 nm(³P₁→³H₅),559 nm(³P₀→³H₅),607 nm(¹D₂→³H₄),622 nm(³P₀→³H₆)和652 nm(³P₀→³F₂);

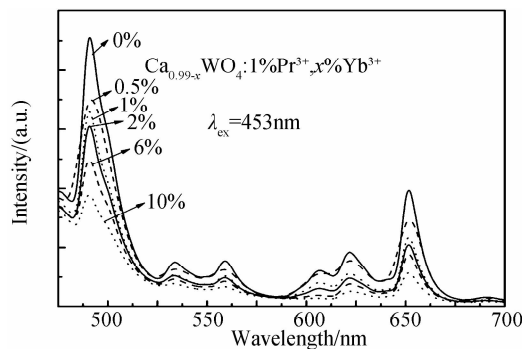


图4 CaWO₄:1%Pr³⁺,x%Yb³⁺(x=0,0.5,1,2,6,10)样品在453 nm光激发下的可见区域发射光谱

Fig. 4 Visible emission spectra upon excitation of 453 nm in CaWO₄:1%Pr³⁺,x%Yb³⁺(x=0,0.5,1,2,6,10) samples

并且随着Yb³⁺离子浓度的增强,Pr³⁺的³P₀跃迁发射强度逐渐减弱.这又表明Pr³⁺到Yb³⁺存在能量传递.

图5为样品CaWO₄:1%Pr³⁺,x%Yb³⁺在453 nm激发光下的近红外发射光谱.在只能激发Pr³⁺离子的453 nm激发光下,在近红外光区有三个发射峰,位于1001 nm处的发射峰为Yb³⁺离子的²F_{5/2}→²F_{7/2}跃迁,这表明Pr³⁺与Yb³⁺之间发生了能量传递;在1030 nm和1048 nm处的发射峰是来自Pr³⁺:¹D₂→³F₄跃迁.从图5观察知,随着Yb³⁺浓度的增加,1001 nm处的发射峰强度也在增强,这是因为Pr³⁺中处于激发态³P₀的电子将能量更多地传递给Yb³⁺.当Yb³⁺浓度达到2%时,强度达到最大.继续增加Yb³⁺的浓度,Yb³⁺的发光强度将减弱,这是由于掺杂的Yb³⁺浓度过大而发生浓度猝灭.因此,CaWO₄:1%Pr³⁺,x%Yb³⁺样品中Yb³⁺的最佳掺杂浓度为2%.

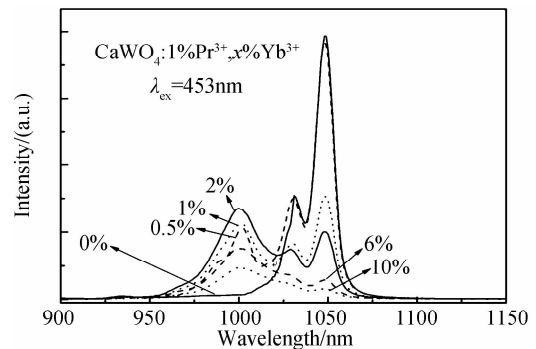


图5 掺杂不同浓度Yb³⁺的CaWO₄:1%Pr³⁺,x%Yb³⁺样品近红外发射光谱

Fig. 5 NIR emission spectra of CaWO₄:1%Pr³⁺,x%Yb³⁺ at different concentration of Yb³⁺

根据上述实验现象,可以推断Pr³⁺,Yb³⁺共掺发生近红外量子剪裁,路径见图6.从光学透过率和荧光光谱以及Judd-Ofelt理论判断Pr³⁺离子³P₀→¹G₄跃迁的几率接近于零,很难发生Pr³⁺:³P₀+Yb³⁺:²F_{5/2}→Pr³⁺:¹G₄+Yb³⁺:²F_{5/2}的交叉弛豫过程,即光子分布发射的能量传递过程发生几率非常小,所以能量传递过程中的主导机制仍为协同能量传递.在453 nm激发下,Pr³⁺基态³H₄的电子吸收能量跃迁到激发态³P₂.因为Pr³⁺离子的多重谱线³P₂和³P₀之间带隙很窄,电子从³P₂无辐射弛豫到³P₀能级,把能量传递给³P₀能级^[28].又Pr³⁺的³P₀→³H₄能级跃迁的能量大约是Yb³⁺的²F_{5/2}→²F_{7/2}能级跃迁能量的两倍,Yb³⁺又没有其他的跃迁途径,所以Pr³⁺通过吸收光子能量只能通过协同下转化的方式传递给两个Yb³⁺.因此,CaWO₄:Pr³⁺,Yb³⁺样品的近红外量子剪裁能量传递过程可以表示为Pr³⁺:³P₀→Yb³⁺:²F_{5/2}+²F_{5/2}.

图7为CaWO₄:Pr³⁺,Yb³⁺样品在453 nm光激发下,监测652 nm的荧光寿命衰减曲线.随着Yb³⁺浓度的增强,Pr³⁺的寿命衰减曲线偏离单指数.这是因为

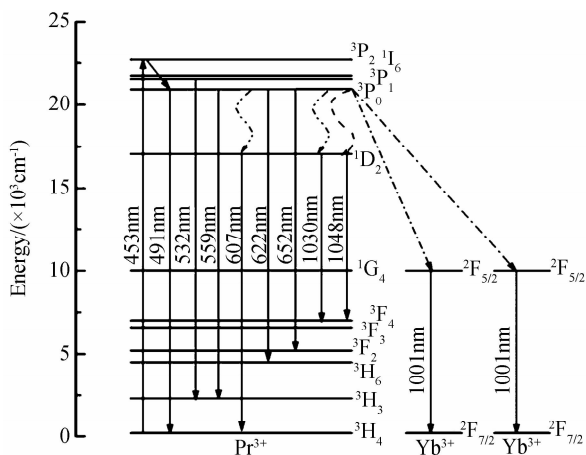


图 6 Pr³⁺-Yb³⁺ 离子对的近红外量子剪裁能级图
Fig. 6 Schematic energy level diagram of Pr³⁺-Yb³⁺ couple show the concept of NIR QC

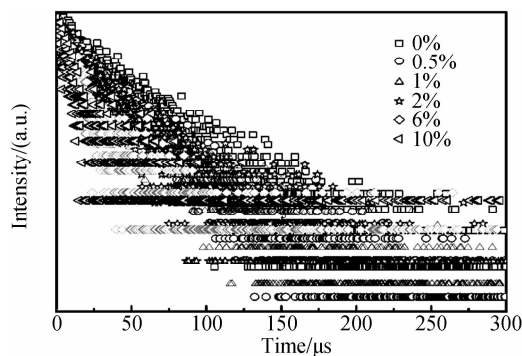


图 7 453nm 激发不同 Yb³⁺ 浓度样品的 Pr³⁺ : ³P₀ → ³F₂ (652 nm) 的寿命曲线
Fig. 7 Decay lifetime of the Pr³⁺ : ³P₀ → ³F₂ emission (652 nm) under excitation of 453 nm with different concentration of Yb³⁺ in the samples

掺杂 Yb³⁺ 离子后,一部分能量从 Pr³⁺ 离子的³P₀ 能级转移到了 Yb³⁺ 的²F_{5/2} 能级,加速了 Pr³⁺ 的衰减速率,因此平均寿命(τ)可以表达为^[18]

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

式中 $I(t)$ 表示在时间 t 时的发光强度. 在没有掺杂 Yb³⁺ 时,CaWO₄ : 1%Pr³⁺ 样品的寿命为 35.15 μ s. 随着 Yb³⁺ 的浓度从 0 到 10% 逐渐增强,样品寿命从 35.15 μ s 到 11.63 μ s 迅速缩短(见表 1). 根据 Pr³⁺ : ³P₀ → ³F₂ (652 nm) 跃迁的荧光寿命曲线(图 7),Pr³⁺ 与 Yb³⁺ 的能量传递效率(Energy Transfer Efficiency, ETE)和量子效率(Quantum Efficiency, QE)分别表示为^[4, 6]:

$$\eta_{ETE} = \eta_{x\%Yb} = 1 - \frac{\int I_{x\%Yb} dt}{\int I_{0\%Yb} dt} \quad (2)$$

$$\eta_{QE} = \eta_{Pr}(1 - \eta_{x\%Yb}) + 2\eta_{x\%Yb} \quad (3)$$

式(2)中 I 表示荧光强度, $x\%$ Yb 表示 Yb³⁺ 浓度. 式(3)中 Pr³⁺ 的量子效率 η_{Pr} 假设为 1. 从图 7 可知,随着 Yb³⁺ 浓度的增加,样品的寿命快速缩短,其能量传递

效率明显增强,通过式(2)计算,随着 Yb³⁺ 浓度的增强,能量传递效率从 14.9% 增加到 66.9% (见表 1). 通过式(3)计算,量子效率逐渐增高,从 114.9% 增大到 166.9%. 当 Yb³⁺ 浓度达到 10% 时,样品的量子效率达到最大为 166.9%.

表 1 掺杂不同浓度 Yb³⁺ 的 Pr³⁺ 寿命及能量传递效率
Table 1 The lifetime of Pr³⁺ and the energy transfer efficiency with different concentration of Yb³⁺

CaWO ₄ : 1%Pr ³⁺ , The life time of		
$x\%$ Yb ³⁺	Pr ³⁺ / μ s	$\eta_{ETE} / \%$
0	35.15	0
0.5	29.90	14.9
1.0	26.41	24.9
2.0	22.43	36.2
6.0	13.75	60.8
10.0	11.63	66.9

3 结论

采用高温固相法制备了 CaWO₄ : Pr³⁺, Yb³⁺ 近红外发光材料. 在 453 nm 光激发下,于近红外区域观察到 1 001 nm, 1 030 nm 和 1 048 nm 处的发光,这对应于 Yb³⁺ 的²F_{5/2} → ²F_{7/2} 跃迁和 Pr³⁺ 的¹D₂ → ³F₄ 跃迁. 随着 Yb³⁺ 浓度的增加,Pr³⁺ 在可见光区域的发射峰强度逐渐降低,并观察到在近红外光区域也有发射峰. 通过光谱及 Pr³⁺-Yb³⁺ 能级图的分析,证明了 Pr³⁺ 和 Yb³⁺ 之间存在能量传递,其主要的能量传递过程为 Pr³⁺ : ³P₀ → Yb³⁺ : ²F_{5/2} + ²F_{7/2}. 通过计算,最高量子效率为 166.9%. 结果表明,CaWO₄ : Pr³⁺, Yb³⁺ 有可能用于硅太阳能电池来提高其光电转换效率.

参考文献

- [1] WEGH R T, DONKER H, OSKAM K D, *et al.* Visible quantum cutting in LiGdF₄ : Eu³⁺ through downconversion [J]. *Science*, 1999, **283**(5402): 663-666.
- [2] RICHARDS B S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: down-conversion [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, **90**(9): 1189-1207.
- [3] VAN der ende B M, AARTS L, MEIJERINK A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, **11**(47): 081-095.
- [4] VERGEER P, VLUGT T J H, KOX M H F, *et al.* Quantum cutting by cooperative energy transfer in Yb_xY_{1-x}PO₄ : Tb³⁺ [J]. *Physical Review B*, 2005, **71**(1): 014119.
- [5] TERRA I A A, BORRERO-GONZALEZ L J, CARVALHO J M, *et al.* Spectroscopic properties and quantum cutting in Tb³⁺-Yb³⁺ co-doped ZrO₂ nanocrystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(7): 073105.
- [6] YE Song, ZHU Bin, CHEN Jing-xin, *et al.* Infrared quantum cutting in Tb³⁺, Yb³⁺ codoped transparent glass ceramics containing CaF₂ nanocrystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(14): 141112.
- [7] DAS S, MANDAL K C. Optical downconversion in rare earth (Tb³⁺ and Yb³⁺) doped CdS nanocrystals [J]. *Materials Letters*, 2012, **66**(1): 46-49.
- [8] LIN Lin, LIN Hui, WANG Zhe-zhe, *et al.* Quantum-cutting

- of KYF₄: Tb³⁺, Yb³⁺ under multiple excitations with high Tb³⁺ concentration [J]. *Optical Materials*, 2014, **36**(6): 1065-1069.
- [9] YADAV R, Singh S K, VERMA R K, *et al.* Observation of multi-mode: Upconversion, downshifting and quantum-cutting emission in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped Y₂O₃ phosphor [J]. *Chemical Physics Letters*, 2014, **599**(18): 122-126.
- [10] LI Jing, ZHANG Jia-hua, ZHANG Xia, *et al.* Cooperative downconversion and near infrared luminescence of Tm³⁺/Yb³⁺ codoped calcium scandate phosphor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **583**(15): 96-99.
- [11] ZHAO Lei, HAN Li-li, WANG Yu-hua. Efficient near-infrared down-conversion in KCaGd(PO₄)₂: Ce³⁺, Yb³⁺ [J]. *Optical Materials Express*, 2014, **4**(7): 1456-1464.
- [12] XU Yin-sheng, HUANG Fei, FAN Bo, *et al.* Quantum cutting in Pr³⁺-Yb³⁺ codoped chalcogenide glasses for high-efficiency c-Si solar cells [J]. *Optics Letters*, 2015, **39**(8): 2225-2228.
- [13] YAN Qi-qi, REN Jing, TONG Yu, *et al.* Near-infrared quantum cutting of Eu²⁺/Yb³⁺ co-doped chalcogenide glasses [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **94**(5): 1349-1351.
- [14] ZHOU Xian-ju, WANG Guang-chuan, ZHOU Kai-ning, *et al.* Near-infrared quantum cutting in Pr³⁺/Yb³⁺ co-doped transparent tellurate glass via two step energy transfer [J]. *Optical Materials*, 2013, **35**(3): 600-603.
- [15] HE Xi-jia, ZHOU Da-cheng, LI Chen, *et al.* Bi-dope and Bi/Er co-dope calcium aluminum germanate glasses with ultra-broadband infrared luminescence [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(3): 0316001.
何禧佳, 周大成, 李臣, 等. Bi 和 Bi/Er 共掺钙铝锗酸盐玻璃的超宽带红外发光 [J]. *光子学报*, 2014, **43**(3): 0316001.
- [16] XU Bo, YANG Bin, ZHANG Yue-pin, *et al.* Cooperative energy transfer in Eu²⁺-Yb³⁺ codoped phosphate glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(3): 127-137.
徐波, 杨斌, 张约品, 等. Eu²⁺-Yb³⁺ 共掺磷酸盐玻璃中的合作能量传递 [J]. *光子学报*, 2013, **42**(3): 127-137.
- [17] CHEN Da-qin, WANG Yuan-sheng, YU Yun-long, *et al.* Near-infrared quantum cutting in transparent nanostructured glass ceramics [J]. *Optics Letters*, 2008, **33**(16): 1884-1886.
- [18] WANG Hui-yun, YE Song, LIU Tian-hua, *et al.* Influence of local phonon energy on quantum efficiency of Tb³⁺-Yb³⁺ co-doped glass ceramics containing fluoride nanocrystals [J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, **33**(5): 524-528.
- [19] NIE Ming-qi, HU Zhi-qiang, ZHANG Lin-an, *et al.* The preparation of TiO₂/Eu³⁺, Y³⁺ down-conversion film and its application in dye-sensitized solar cells [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(12): 1216003.
聂铭歧, 胡志强, 张临安, 等. TiO₂/Eu³⁺, Y³⁺ 下转换薄膜的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用 [J]. *光子学报*, 2014, **43**(12): 1216003.
- [20] SONG Pei, CHUN Jiang. Broadband solar spectral conversion in near-Infrared quantum cutting Ce³⁺-Tb³⁺/Yb³⁺ system for improving Si solar-cell performance [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2013, **5**(2): 8400110.
- [21] YE Song, ZHU Bin, LUO Jin, *et al.* Enhanced cooperative quantum cutting in Tm³⁺-Yb³⁺ codoped glass ceramics containing LaF₃ nanocrystals [J]. *Optics Express*, 2008, **16**(12): 8989-8994.
- [22] SUN Jia-yue, SUN Yi-ning, ZENG Jun-hui, *et al.* Near-infrared quantum cutting in Eu²⁺, Yb³⁺ co-doped Sr₃Gd(PO₄)₃ phosphor [J]. *Optical Materials*, 2013, **35**(6): 1276 - 1278.
- [23] WANG Xiang-fu, LIU Chun-sheng, YU Tong-hui, *et al.* Controlled synthesis, photoluminescence, and the quantum cutting mechanism of Eu³⁺ doped NaYbF₄ nanotubes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**(26): 13440-13446.
- [24] SUN Jia-yue, SUN Yi-ning, CAO Chun, *et al.* Near-infrared luminescence and quantum cutting mechanism in CaWO₄: Nd³⁺, Yb³⁺ [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2013, **111**(3): 367-371.
- [25] WANG Zhao-feng, WANG Yu-hua, LI Ye-zhou, *et al.* Near-infrared quantum cutting in Tb³⁺, Yb³⁺ co-doped calcium tungstate via second-order downconversion [J]. *Journal of Materials Research*, 2011, **26**(5): 693-696.
- [26] LI Jin-qing, YANG Chuang-tao, MENG Jian-xin. Hydrothermal Synthesis of MgWO₄ and Its Luminescence [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2009, **30**(3): 327-330.
李锦清, 杨创涛, 孟建新. 水热法制备 MgWO₄ 及其发光性质 [J]. *发光学报*, 2009, **30**(3): 327-330.
- [27] WEI Yan-ping, YOU Zhen-yu, ZHU Zhao-jie, *et al.* Study on growth and spectral properties of rare-earth doped sodium lanthanum tungstates crystals [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2008, **37**(3): 544-549.
魏艳萍, 游振宇, 朱昭捷, 等. 稀土掺杂钨酸钠激光晶体的生长及其性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2008, **37**(3): 544-549.
- [28] CHEN X P, HUANG X Y, ZHANG Q Y. Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in NaYF₄: Pr³⁺, Yb³⁺ phosphor [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, **106**(6): 063518-1-063518-4.