

$\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 近红外下转换荧光粉水热合成及发光性质

廖金生* 苏振裕 周 单 柳少华 温和瑞
(江西理工大学冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

摘要: 一种在近红外光谱(NIR)区域高效的量子剪裁现象已在 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ ($x=0\sim0.2$) 荧光粉中得到证实, 该量子剪裁通过吸收紫外线光子发射近红外光子, 能量传递包括两个协同过程, 分别是 WO_4^{2-} 基团到 Yb^{3+} 离子和 WO_4^{2-} 基团到 Tb^{3+} 离子再到 Yb^{3+} 离子, Yb^{3+} 离子的掺杂浓度对荧光粉在可见光和近红外光谱的发光, 荧光寿命和量子效率的影响已进行了详细的研究。经计算, 量子效率最大达到 135.7%。铽与镱共掺钨酸钙的近红外量子剪裁, 通过吸收太阳光谱的 1 个紫外光子到 2 个 1 000 nm 光子(2 倍光子数增加)的下转化机制实现高效率硅太阳能电池的途径。

关键词: 水热法; 下转换; 近红外; 发光

中图分类号: O614.24

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)11-2351-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.349

Hydrothermal Method and Luminescent Properties of $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ Near-Infrared Downconversion Phosphor

LIAO Jin-Sheng* SU Zhen-Yu ZHOU Dan LIU Shao-Hua WEN He-Rui

(School of metallurgy and Chemistry Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract: An efficient near-infrared (NIR) quantum cutting in $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ ($x=0\sim20\%$) phosphors has been demonstrated, which involves the emission of two low-energy NIR photons (around 980 nm) from an absorbed ultra-violet photon via the two cooperative energy transfer processes both from (direct) the WO_4^{2-} group to Yb^{3+} ions and (indirect) the WO_4^{2-} group to Tb^{3+} to Yb^{3+} ions. The dependence of Yb^{3+} doping concentration on the visible and NIR emissions, decay lifetime, and quantum efficiencies have been investigated in detail. Yb^{3+} concentration dependent quantum efficiency has been calculated and the maximum quantum efficiency approaches up to 135.7%. The development of the near-infrared quantum cutting tungstates could open a route in achieving high efficiency silicon-based solar cells by means of downconversion in ultra-violet part of the solar spectrum to about 1 000 nm photons with a two fold increase in the photon number.

Key words: hydrothermal method; downconversion; near infrared; luminescence

0 引 言

由于化石能源的不断减少, 以及社会对能源的需求不断增加, 近年来人们将目光投向清洁可持续发展的新能源。通过太阳能电池装置将太阳光转变为电能, 使得利用绿色可再生能源成为可能^[1-4]。然

而, 当前商用硅太阳能的能量转换效率仅有 15%^[1], 小于 Shockley-Queisser 效率 30% 的限制^[5], 导致低的能量转换效率其中一个主要原因是吸收高能量的光子而产生载流子热化效应^[6-7], 为了减少这部分损失, 一个被认为有前景的方法是通过高能量光子通过下转化来修饰太阳能光谱^[6-9]。因此, 量子效率超过 1 的

收稿日期: 2013-03-26。收修改稿日期: 2013-05-10。

国家自然科学基金(No.51162012, 21161008); 江西省教育厅基金(GJJ12327)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jsliao1209@126.com

荧光粉在固态照明/显示/光伏电池将发挥重要作用^[10-13]。

自从在掺杂 Pr^{3+} 离子的氟化物中存在深蓝色光的量子剪裁报道来, 真空紫外激发荧光粉在等离子显示/无汞荧光灯领域的应用研究已受到广泛的关注^[10-12,14-16]。近年来发现在 Ln^{3+} - Yb^{3+} ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Pr}$) 离子对存在通过下转换实现的量子剪裁, 这将大大提高光伏电池的效率^[17-26]。近红外量子剪裁(NIR-QC)是指一个高能的紫外或可见光子分裂成二个或者更多长波长光子, 其发射波长在 1 000 nm 左右近红外光子能很好的与硅太阳能电池的能隙匹配。然而, 这些 Ln^{3+} 离子从宇称禁止的 $4f-4f$ 跃迁产生低的吸收截面抑制它们吸收太阳辐射的很大一部分能量, 这也限制 NIR-QC 材料的实际应用。尽管这些问题研究很重要, 荧光粉中的 NIR-QC 效应还是很少有文献报道^[27]。因此, NIR-QC 的主要机制还不是很清楚。为了尽可能地利用太阳光谱中紫外的高能量区域, 我们把 $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉作为提高光伏电池光响应的候选材料。

在本文中, 采用水热法合成了 Yb^{3+} 不同掺杂浓度的类球形 $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉, 同时也研究了 $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉中两个协同的能量传递过程, 即 WO_4^{2-} 基团到 Yb^{3+} 离子和 WO_4^{2-} 基团到 Tb^{3+} 离子再到 Yb^{3+} 离子。

1 实验部分

1.1 样品制备

主要的化学试剂包括柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 99.5%), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.5%), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.5%), HNO_3 (65%), NaOH (98%)。首先在持续不断的加热和搅拌下将 0.098 5 g Yb_2O_3 (0.25 mmol) 和 0.093 5 g (0.125 mmol) Tb_4O_7 溶解在稀硝酸中, 待 Yb_2O_3 和 Tb_4O_7 完全溶解后, 缓慢蒸发除去多余的硝酸, 然后将去离子水加入获得的混合物。同时 0.708 5 g (3.0 mmol) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.420 3 g (2.0 mmol) 柠檬酸加入到上述溶液中。之后将 1.649 3 g (5 mmol) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 慢慢地加入到上述得到的混合溶液中直到白色沉淀形成。用 NaOH 将溶液的 pH 调为 9, 将溶液装入水热罐中在 180 °C 条件下水热 12 h。反应后水热罐自然冷却至室温, 得到的沉淀物离心分离, 用去离子水和乙醇的混合溶液洗涤 3~4 次后, 在 80 °C 干燥 4 h。其它 Yb^{3+} 掺杂浓度的荧光粉按照上述的方法合成。

1.2 仪器与测试条件

样品的物相分析采用荷兰帕纳科公司 X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪测定。样品形貌特征采用荷兰 XL30 型扫描电子显微镜 (SEM FEI Quanta 250 FEG) 来分析。可见光区的荧光激发和发射光谱以及荧光衰减曲线采用爱丁堡仪器 FLS920 荧光光谱仪检测。近红外的荧光信号检测采用 NIR PMT (R5509, Hamamatsu), 所有的检测都是在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

所制备样品的晶体结构采用 XRD 分析。图 1 为 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ ($x=0\sim0.35$) 样品的 XRD 图与标准卡。由图 1 可见, 当 Yb^{3+} 的掺杂浓度小于 20at%, 样品所有的衍射峰和白钨矿结构 CaWO_4 的标准数据 (四方相 JCPDS No 77-2234 卡) 相符合, 没有观察到其它物相的峰。然而, 当 Yb^{3+} 的掺杂浓度达到 25at%, 能观察到 Yb_2WO_6 杂相的衍射峰 $2\theta=21.2^\circ, 23.5^\circ, 26.9^\circ, 30.4^\circ$ 。因此, Yb^{3+} 在 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 中合适的掺杂浓度范围是 0~20at%。

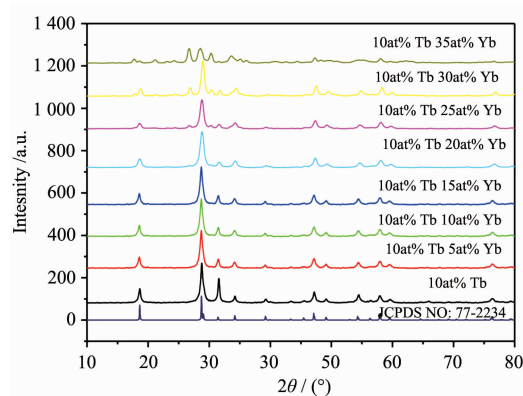


图 1 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ samples

由低倍率的 SEM 图像 (图 2a) 可见样品的形貌为单分散类球形, 具有相对窄的粒度分布, 平均粒度直径为 1 μm , 高倍率的 SEM 图像 (图 2b) 显示这些类球形的颗粒是由大量平均直径为 20 nm 的纳米颗粒聚合而成。用 EDS 能谱进一步测定所得到的晶体的化学成分, $\text{Ca}_{0.6}(\text{Yb}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.2})_{0.4}\text{WO}_4$ 样品的 EDS 能谱 (图 2c) 显示了 Yb, Tb, Ca, W, Na 和 O 元素的存在。EDS 能谱分析的数据如表 1 所示。从表 1 中 Yb^{3+}

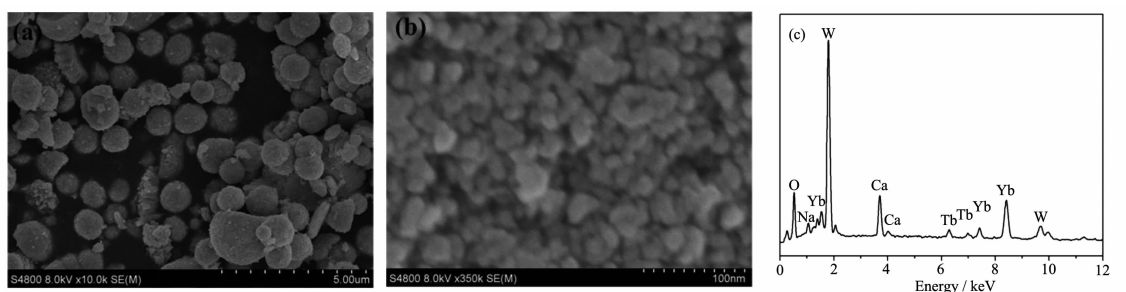


图 2 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 样品的低倍率(a)高倍率(b)SEM 图; (c) 水热法合成的样品的 EDS 图谱

Fig.2 Low- (a) and high-(b) magnification SEM image of the $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ sample;
(c) EDS of sample prepared by hydrothermal method

表 1 采用 EDS 能谱 $\text{Ca}_{0.6}(\text{Yb}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.2})_{0.4}\text{WO}_4$ 的元素分析
Table 1 Element analysis of $\text{Ca}_{0.6}(\text{Yb}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.2})_{0.4}\text{WO}_4$ via EDS

Elements	Weight percent / wt%	Atomic percent / at%
O	20.02	64.61
Na	1.56	3.74
Ca	9.06	11.75
Tb	5.72	1.89
Yb	6.16	1.87
W	57.48	16.13

与 Tb^{3+} 的原子百分比浓度和与 Na^+ 的原子百分比浓度几乎相等,因此, $\text{Ca}_{0.6}(\text{Yb}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.2})_{0.4}\text{WO}_4$ 荧光粉的电荷补偿机制可能是 2 个 Ca^{2+} 离子被 1 个 Yb^{3+} (或者 Tb^{3+}) 离子和 1 个 Na^+ 离子代替, $2\text{Ca}^{2+}=\text{Yb}^{3+}(\text{Tb}^{3+})+\text{Na}^+$ 。该电荷补偿机制已经在 Eu^{3+} 和 Na^+ 双掺杂的 CaWO_4 荧光粉中有详细讨论^[28]。

2.2 光致发光的研究

图 3 为 $\text{Ca}_{0.6}(\text{Yb}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.2})_{0.4}\text{WO}_4$ 和 $\text{Ca}_{0.8}(\text{Yb}_{0.1}\text{Na}_{0.1})_{0.2}\text{WO}_4$ 的激发光谱,通过监测 Yb^{3+} 的 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 在 999 nm 的发射,可以清楚地看到 $\text{Ca}_{0.6}(\text{Yb}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.2})_{0.4}\text{WO}_4$ 的激发光谱存在从 230 nm 到 400 nm 宽谱带,并在 305 nm 有最强的吸收峰,这吸收峰可能由于 WO_4^{2-} 中 O^{2-} 的 2p 轨道吸收能量传递给 W^{6+} 的 5d 空轨道^[29-30]。在 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 荧光粉中其宽的激发谱带表明存在从 WO_4^{2-} 到 Yb^{3+} 的能量传递。为了证明在 $\text{Ca}_{0.6}(\text{Yb}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.2})_{0.4}\text{WO}_4$ 荧光粉中存在这种能量传递, $\text{Ca}_{0.8}(\text{Yb}_{0.1}\text{Na}_{0.1})_{0.2}\text{WO}_4$ 荧光粉的激发光谱同样也显示在图 3 中,从图中可以清楚地看到 $\text{Ca}_{0.6}(\text{Yb}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.2})_{0.4}\text{WO}_4$ 的激发峰强度比 $\text{Ca}_{0.8}(\text{Yb}_{0.1}\text{Na}_{0.1})_{0.2}\text{WO}_4$ 的激发峰强度要强得多。这说明不仅存在从 WO_4^{2-} 到 Yb^{3+} 的能量传递,而且还存在另外一个协同的能量传递过程,即 WO_4^{2-} 到 Tb^{3+} 到 Yb^{3+} 。只要 2 种

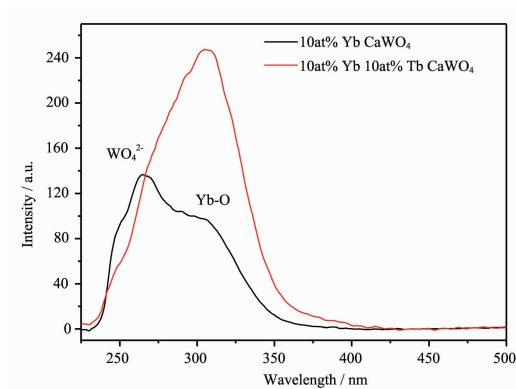


图 3 $\text{Ca}_{0.6}(\text{Yb}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.2})_{0.4}\text{WO}_4$ 和 $\text{Ca}_{0.8}(\text{Yb}_{0.1}\text{Na}_{0.1})_{0.2}\text{WO}_4$ 样品的激发光谱(监测 999 nm 的发射)

Fig.3 Excitation spectra of $\text{Ca}_{0.6}(\text{Yb}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.2})_{0.4}\text{WO}_4$ and $\text{Ca}_{0.8}(\text{Yb}_{0.1}\text{Na}_{0.1})_{0.2}\text{WO}_4$ samples (monitoring the emission at 999 nm)

能量传递才能导致其激发峰增强。这就说明 Tb^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_{0.8}(\text{Yb}_{0.1}\text{Na}_{0.1})_{0.2}\text{WO}_4$ 荧光粉能增强其对近紫外光吸收。图 4 为 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 的能量传递机理图。

为了更好地研究 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 荧光粉中 WO_4^{2-} 到 Tb^{3+} 到 Yb^{3+} 的能量传递过程,图 5 显示了 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 荧光粉 5D_4 能级的荧

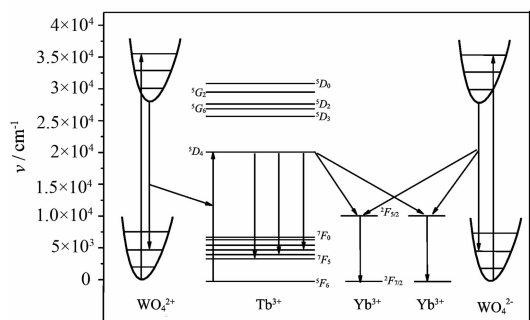


图 4 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 中 WO_4^{2-} , Tb^{3+} 和 Yb^{3+} 能级图(箭头表示光学跃迁和能量传递)

Fig.4 Schematic energy level diagram of WO_4^{2-} group, Tb^{3+} and Yb^{3+} in $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ phosphors (arrows stand for optical transitions and possible energy transfer)

光衰减曲线。通过用 305 nm 光激发, 监测 Tb^{3+} 离子在 545 nm 发射。所有的荧光衰减曲线采用单指数函数拟合, 计算得到 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$ 和 0.2) 的荧光寿命分别为 1.12, 0.94, 0.80, 0.79 和 0.72 ms。随着 Yb^{3+} 浓度的增加, $^5\text{D}_4$ 的荧光寿命减小, 这进一步说明在 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 荧光粉中存在 WO_4^{2-} 到 Tb^{3+} 到 Yb^{3+} 的能量传递机理。

图 6 为在 305 nm 光激发下, $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 荧光粉在 480 到 640 和 900 到 1100 nm 的发射光谱。在 305 nm 的激发下, 荧光粉的发射峰在 489 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), 545 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 588 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$) 和 622 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$) 均来自于 Tb^{3+} 的 $4f^8$ 电子的 $f-f$ 跃迁。显然, 随着 Yb^{3+} 的浓度增加, $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 在可见光区域的发射强度变弱。

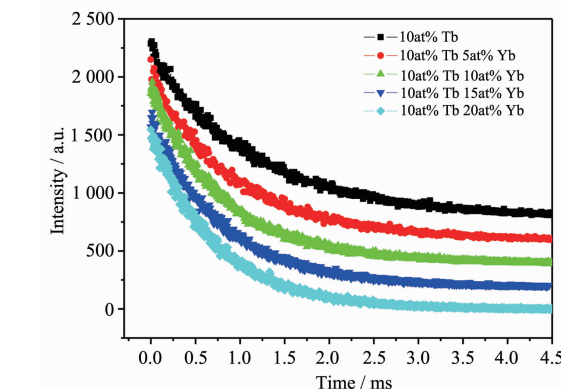
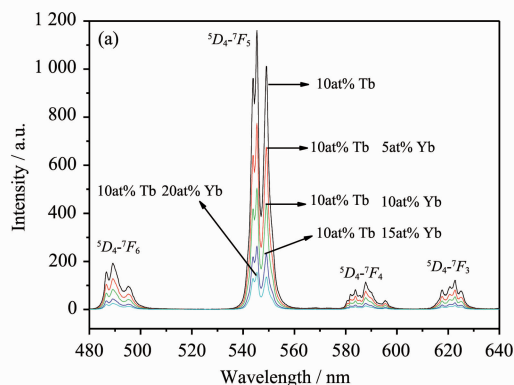


图 5 在室温下 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ ($x=0\sim 20\%$) 荧光衰减曲线(激发波长 305 nm, 监测发射波长 545 nm)

Fig.5 Room temperature fluorescent decay curves of $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ ($x=0\sim 20\%$) (excitation wavelength 305 nm, monitored at 545 nm)

在 900 到 1100 nm 的发射带(发射峰为 976 和 999 nm)源于 Yb^{3+} 的 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 跃迁。图 6a 显示: 随着 Yb^{3+} 浓度增加, Tb^{3+} 的发射强度迅速减弱。同时从图 6b 知道, 随着 Yb^{3+} 浓度增加, 近红外区域的发射得到了加强, 这也证明在 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 荧光粉中存在 WO_4^{2-} 到 Tb^{3+} 到 Yb^{3+} 的能量传递。当 Yb^{3+} 的掺杂浓度大于 10at%, Yb^{3+} 的近红外发光变弱。这主要是由于浓度猝灭导致的。

关于能量转换效率(ETE)(η_{ETE})和量子效率(QE)(η_{QE})可以从荧光衰减曲线计算得到。能量转换效率 η_{ETE} 是指参与 Tb^{3+} - Yb^{3+} 能量转换的 Tb^{3+} 离子占总的受激发 Tb^{3+} 离子的百分比, 量子效率 η_{QE} 是指包括发射可见光和近红外光子的总和与吸收紫外光子的比

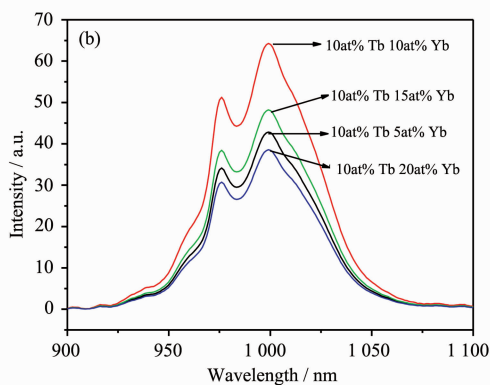


图 6 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ ($x=0\sim 20\%$) 的可见光(a)和近红外(b)发射光谱(激发波长 305 nm)

Fig.6 Vis- (a) and NIR- (b) emission spectra of $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ ($x=0\sim 20\%$) samples under 305 nm excitation

表 2 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 样品的荧光寿命, 能量转换效率 η_{ETE} 和量子效率 η_{QE} Table 2 Decay lifetimes, energy transfer efficiencies (η_{ETE}) and quantum efficiencies (η_{QE}) as a function of the Yb^{3+} doping concentration in $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ samples

Yb^{3+} doping concentration / at%	lifetime / ms	η_{ETE} / %	η_{QE} / %
0	1.12	0	100
5	0.94	16.1	116.1
10	0.80	28.6	128.6
15	0.79	29.5	129.5
20	0.72	35.7	135.7

值。假设所有受激发的 Yb^{3+} 参与辐射衰减, 但由于浓度猝灭, 实际的量子效率低于假设条件下的量子效率。通过用 Tb^{3+} , Yb^{3+} 双掺杂样品的衰减曲线的积分强度除以 Tb^{3+} 单掺杂样品的积分强度, 可以得到能量转换效率 $\eta_{\text{ETE}} = 1 - \frac{\tau_x}{\tau_0}$ (其中 0 表示未掺杂 Yb^{3+} 离子时 Tb^{3+} 离子的荧光寿命, x 表示掺杂 Yb^{3+} 离子后 Tb^{3+} 离子的荧光寿命, x 表示 Yb^{3+} 掺杂浓度)^[10,17]。另外, 转换效率 η_{ETE} 和量子效率 η_{QE} 之间存在线性关系^[10,17]: $\eta_{\text{QE}} = \eta_{\text{Tb}}(1 - \eta_{\text{ETE}}) + 2\eta_{\text{ETE}}$, 忽略缺陷和杂质导致的能量损失, Tb^{3+} 离子的量子效率 η_{Tb} 设为 1^[10], 利用上述的两个公式可以计算得到 η_{QE} 和 η_{ETE} 。表 2 为不同 Yb^{3+} 掺杂浓度荧光粉的荧光寿命和能量转换效率, η_{ETE} 单调增大并且当 Yb^{3+} 的浓度增大到 10at% 时达到最大值 35.7%。同时可以看到量子效率随着 Yb^{3+} 的浓度增加而上升, 直到 Yb^{3+} 的浓度达到 10at% 时量子效率达到最大值 135.7%。

3 结 论

总之, 采用水热法合成单分散类球形 $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 荧光粉, 所制备的 $\text{Ca}_{0.6}(\text{Yb}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1})_2\text{WO}_4$ 样品在紫外光的照射下在近红外 (999 nm) 有强烈的发射, 是源于 WO_4^{2-} 到 Tb^{3+} 到 Yb^{3+} 和 WO_4^{2-} 到 Yb^{3+} 的有效能量传递。通过荧光衰减曲线, 计算 $\text{Ca}_{0.6}(\text{Yb}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1})_2\text{WO}_4$ 荧光粉最大量子效率能达到 135.7%。因此, $\text{Ca}_{0.8-2x}(\text{Yb}_x\text{Tb}_{0.1}\text{Na}_{0.1+x})_2\text{WO}_4$ 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] Van der Zwaan B, Rabl A. *Sol. Energy*, **2003**, **74**:19-31
- [2] Zhang Q Y, Huang X Y. *Prog. Mater. Sci.*, **2010**, **55**:353-427

- [3] LI Shu-Quan(李树全), LIN Jian-Ming(林建明), WU Ji-Huai (吴季怀), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(1):60-64
- [4] LI Sheng-Jun(李胜军), LIN Yuan(林原), YANG Shi-Wei (杨世伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(11):1965-1969
- [5] Shockley W, Queisser H J. *J. Appl. Phys.*, **1961**, **32**:510-519
- [6] Trupke T, Green M A, Würfel P. *J. Appl. Phys.*, **2002**, **92**:1668-1674
- [7] Richards B S. *Solar Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, **90**:2329-2337
- [8] Van der Ende B M, Aarts L, Meijerink A. *Adv. Mater.*, **2009**, **21**:3073-3077
- [9] Zhou J J, Teng Y, Ye S, et al. *Opt. Mater.*, **2012**, **34**:901-905
- [10] Wegh R T, Donker H, Oskam K D, et al. *Science*, **1999**, **283**:663-666
- [11] Sommerdijk J L, Bril A, de Jager A W. *J. Lumin.*, **1974**, **8**:341-343
- [12] Pappalardo R. *J. Lumin.*, **1976**, **14**:159-193
- [13] Chen Q J, Zhang W J, Huang X Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2012**, **513**:139-144
- [14] Kodama N, Watanabe Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**:4141
- [15] Loureiro S M, Setlur A, Heward W, et al. *Chem. Mater.* **2005**, **17**:3108-3113
- [16] Lee T J, Luo L Y, Diau W G, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **89**:131121
- [17] Vergeer P, Vlugt T J H, Kox M H F, et al. *Phys. Rev. B*, **2005**, **71**:014119-014130
- [18] Zhang Q Y, Yang G F, Jiang Z H. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**:051903(5 pages)
- [19] Ye S, Zhu B, Chen J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, **92**:141112(4 pages)
- [20] Chen D Q, Yu Y L, Wang Y S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:6406-6410
- [21] Yuan J L, Zeng X Y, Zhao J T, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, **41**:105406(6 pages)
- [22] Wang Z F, Wang Y H, Li Y Z, et al. *J. Mater. Res.*,

- 2011,26:**393-396
- [23]Lau M K, Hao J H. *Energy Procedia*, **2012,15:**129-134
- [24]Xie L C, Wang Y H, Zhang H J. *Appl. Phys. Lett.*, **2009,94:** 061905(7 pages)
- [25]LIN Hui(林辉), ZHOU Sheng-Ming(周胜明), HOU Xiao-Rui (候肖瑞), et al. *Acta Opt. Sin. (Guangxue Xuebao)*, **2010,30** (12):3547-3551
- [26]LI Kai-Yu(李开宇), WANG Ru-Zhi(王如志), QU Ming-Hao (曲铭浩), et al. *Chinese J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2009, 25(1):**60-64
- [27]Chen X R, Su L, Wang Y Q, et al. *Opt. Mater.*, **2012,34:** 1102-1106
- [28]Su Y G, Li L P, Li G S. *Chem. Mater.*, **2008,20:**6060-6067
- [29]Liao J S, Qiu B, Wen H R, et al. *Opt. Mater.*, **2009,31:** 1513-1516
- [30]YANG Shui-Jin(杨水金), SUN Jun-Tang(孙聚堂), QIN Zi-Bin (秦子斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1994,10(4):**358-362