

面向太阳光全光谱应用铒掺杂硫卤玻璃上转换发光特性研究

张继红^{1,2}, 陶海征¹, 顾少轩¹, 张高科², 刘超¹, 赵修建¹

(1. 硅酸盐建筑材料国家重点实验室(武汉理工大学), 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 武汉 430070)

摘要: 使用熔融淬冷法制备了 Er^{3+} 掺杂 Ge-Ga-S-CsBr 硫卤玻璃, 研究了其在 1550 nm 激光激发下的上转换发光特性, 观察到强的波长中心位于 525 和 545 nm 绿色发光及弱的中心波长位于 660 nm 红色发光, 也观察到了中心波长分别位于 810 和 980 nm 的红外上转换发光。基于泵光功率关系和能级寿命测试研究了发光机理, 发现中间态能级寿命的延长是上转换发光效率增强的根本原因。使用全光谱光源测试了 Si 太阳能效率, 当使用上转换发光层时, 太阳能电池平均效率从 7.28% 上升至 7.32%。结果显示所探索的稀土掺杂硫卤玻璃有望应用于硅太阳能电池效率增强领域。

关键词: 稀土离子; 硫卤玻璃; 上转换发光

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Upconversion Luminescence of Er^{3+} Doped Chalcogenide Glasses and Its Potential Application for Si Solar Cell Efficiency Enhancement

ZHANG Ji-Hong^{1,2}, TAO Hai-Zheng¹, GU Shao-Xuan¹, ZHANG Gao-Ke², LIU Chao¹, ZHAO Xiu-Jian¹

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Er^{3+} doped Ge-Ga-S-CsBr chalcogenide glasses were fabricated by melt-quenching method. The properties of upconversion luminescence under the excitation of 1550 nm laser were investigated. Strong green emissions centered at 525 nm and 545 nm, and weak red emission centered at 660 nm, were observed, along with near infrared emission bands centered at 810 nm and 980 nm. The up-conversion fluorescence was contributed to multi-photon involved process. The Si solar cell efficiency slightly increased from 7.28% (without upconversion layer) to 7.32% (using Er^{3+} doped 0.9($\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$)-0.1CsBr glass as upconversion layer). The results show that the investigated Er^{3+} -doped chalcogenide glasses has a potential application for the enhancement of Si solar cell efficiency.

Key words: rare earth ions; chalcogenide glass; upconversion luminescence

上转换发光由于其在可见激光、三维存储、传感器及增强光伏电池太阳光全光谱应用效率等方面的潜在应用而得到广泛关注^[1-3]。在太阳能电池效率增强领域, 上转换发光能够将太阳光谱中硅太阳能电池原本不能吸收的波长大于 1.1 μm 的低能量红

外光转换为可以被吸收的可见光或较高能量红外光, 在不改变太阳能电池本身的条件下, 通过太阳能光谱转换的方式提高效率, 成为提高光伏效率的新途径^[4-5]。为了能够实现上转换发光增强太阳能电池效率, 提高上转换发光本身效率成为当务之急。稀土离

收稿日期: 2014-07-23; 收到修改稿日期: 2014-09-09

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0687); 国家自然科学基金(51172169, 51372180); 湖北省自然科学基金(2013CFA008)

Program of New Century Excellent Talents in University (NCET-11-0687); National Natural Science Foundation of China (51172169, 51372180); Natural Science Foundation of Hubei Province, China (2013CFA008)

作者简介: 张继红(1976-), 男, 博士. E-mail: wilhelm_zhang@hotmail.com

通讯作者: 陶海征, 教授. E-mail: thz@whut.edu.cn

子的无辐射跃迁过程是造成上转换发光降低的主要原因^[6]。根据 Miyakawa-Dexter 理论^[7], 引起无辐射跃迁的多声子弛豫过程受能级之间能量间隔与基体材料的最大声子能量影响, 并呈 e 指数关系。由于稀土离子的 4f 电子层受外层电子屏蔽, 其能级结构与稀土离子环境几乎无关, 因此影响稀土离子发光效率的主要因素是基体材料的最大声子能量^[8]。降低基体材料最大声子能量, 可以有效地提高上转换发光效率, 也为增强太阳能电池效率提供了可能。相对其它玻璃材料, 如硅酸盐玻璃、铬酸盐玻璃、碲酸盐玻璃、氟氧化物玻璃等, 硫卤玻璃具有低最大声子能量的特点^[9]; 在 Ge-Ga-S 玻璃中添加碱金属卤化物, 可以使硫卤玻璃在可见光区域具有良好的透过性^[10]。Song^[11]和 Heo^[12]等发现在 Ge-Ga-S 玻璃中加入 CsBr, 可以将稀土离子周围的配位环境由 [Ga-S] 改变为 [Ga-Br], 最大有效声子能量由 375 cm^{-1} 降低至 245 cm^{-1} , 从而改善稀土离子的红外发光和上转换发光^[13], 这为获得高效上转换发光提供了基础。

本工作以 Er^{3+} 掺杂 $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}\text{-CsBr}$ 玻璃为研究对象, 研究其在 1550 nm 激光激发条件下的可见及近红外上转换发光现象, 并探讨其增强硅太阳能电池效率的可能性, 为上转换发光增强太阳能电池效率提供新材料, 同时开拓稀土掺杂硫卤玻璃的新应用领域。

1 实验方法

1.1 样品制备

实验所用的硫卤玻璃组分为 $(1-x)(\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65})\text{-}x\text{CsBr}$ ($x=0.08, 0.10$), Er^{3+} 掺杂浓度为 $0.3\text{ mol}\%$ 。采用熔融-淬冷法制备, 制备过程如下: 在高纯氩气保护的手套箱内根据化学计量比称量高纯 Ge(99.99%)、

Ga(99.99%)、S(99.999%)、CsBr(99.9%)及稀土金属 Er(99.999%), 并装入石英管中。在连抽真空条件下, 石英管内气压低于 $1.33 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 后, 使用乙炔焰密封石英管。将石英管置于摇摆炉中缓慢升温(升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)至 970°C , 保温 15 h ; 取出石英管在水中淬冷, 并迅速转移至温度为 370°C 的退火炉中保温 2 h ; 然后冷却退火炉, 取出样品, 切割并抛光。

1.2 光谱测试

采用 1550 nm 半导体激光器和在 532 nm 半导体激光器泵浦条件下的钛宝石激光器产生的 800 nm 激光为激发光源, 样品方向与激发光源平行, 在垂直方向通过滤镜、单色仪、前置放大器、不同的探测器及锁模放大器收集样品的发光信号。使用光电倍增管(PMT)检测器检测可见上转换发光, 红外发光使用液氮冷却的 InSb 检测器。最后输入计算机, 得到所需要的光谱信号。能级寿命测试使用机械斩光器切断激发光, 在示波器上收集相应能级上产生的荧光衰减信号。荧光强度衰减信号归一化后, 选择 e^{-1} 处对应的时间为该能级的荧光寿命, 误差范围约为 5% 。使用全光谱太阳光模拟器测试上转换发光对太阳能电池效率的影响, 将 1 mm 厚的 Er^{3+} 掺杂 $0.9(\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65})\text{-}0.1\text{CsBr}$ 玻璃放置于太阳能电池背面, 测试在有无上转换发光层条件下太阳能电池效率的变化, 测试 20 次, 取转换效率平均值作为最终太阳能电池效率。上述测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

当 Er^{3+} 掺杂样品用 1550 nm 激光激发(对应于 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级)时, 产生的上转换发光如图 1 所示。与用 800 nm 激发条件下产生的上转换发光类似^[14], 在可见光范围内可以观察到强的、中心波长分别位于

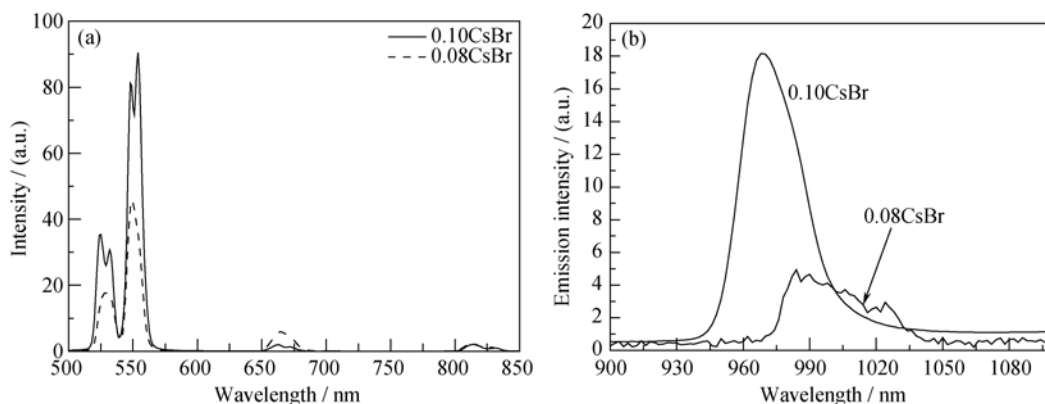


图 1 1550 nm 激发条件下, 不同 CsBr 含量的 Er^{3+} 掺杂 Ge-Ga-S-CsBr 硫卤玻璃的可见上转换发光(a)及 980 nm 附近近红外上转换发光(b)

Fig. 1 Upconversion luminescence of visible region (a) and near IR region at about 980 nm (b) of Er^{3+} -doped Ge-Ga-S-CsBr chalcogenide glasses with different CsBr concentrations under 1550 nm laser excitation

525、550 nm 绿光, 及弱的中心波长位于 662 nm 的红光; 在红外区域也观察到弱的中心波长位于 815 nm 发光和较强的中心波长位于 980 nm 发光(图 1(b)所示), 分别可以归属于 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。肉眼观察到的是很强的颜色接近于纯绿色的发光, 且亮度远大于样品在 800 nm 激发的发光亮度, 此现象可以用此激发条件下的超长亚稳中间能级寿命及激发态寿命(3.5 ms)来解释。上转换发光强度变化与在 800 nm 激发条件的发光强度变化一致, 当 CsBr 从 0.08 上升至 0.10 时, 相应的上转换发光强度急剧增大, 强度增大约为 2 倍。这是由于 CsBr 含量增加引起 Er^{3+} 的环境从 S^{2-} 环境变化为 Br^- 环境, 有效声子能量从 375 cm^{-1} 降低至 245 cm^{-1} , 从而引起上转换发光的增强, 精细能级裂分也发生变化。

Er^{3+} 掺杂 0.90($\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$)-0.10CsBr 硫卤玻璃在 1550 nm 激光激发下的上转换发光强度与激发光功率之间的关系如图 2 所示, 在对上转换发光强度和激发光功率分别取对数后, 显示出良好的线性关系, 直线的斜率为参与到上转换发光过程的光子数, 分别为 2.6392、2.6284、2.7755、1.4448 及 1.4492。因此对于可见上转换发光, 属于 3 光子过程; 对于得到的红外上转换发光, 则属于双光子过程。

根据上述上转换发光强度与激发光功率之间的关系及能量匹配原则, 在 1550 nm 激光激发下, 上转换发光机理如图 3 所示。当离子被 1550 nm 激光激发时, 位于基态的离子将会跃迁到 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级, 此能级具有较长的寿命, 可以吸收另外一个光子, 进一步跃迁至 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 能级。在此激发条件和本研究的基体玻璃中, 此能级的寿命也很长, 可以再吸收激发光子能量, 跃迁至 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级, 部分离子衰减至基态产生 525 nm 发光, 另外部分离子无辐射跃迁至 ${}^4\text{S}_{3/2}$

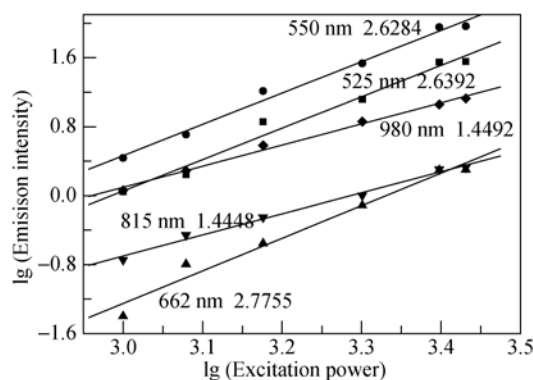


图2 0.90($\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$)-0.10CsBr 玻璃中 Er^{3+} 上转换发光强度与激发光功率的关系

Fig. 2 Logarithm power dependence on the emission intensity of Er^{3+} -doped 0.90($\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$)-0.10CsBr chalcogenide glasses

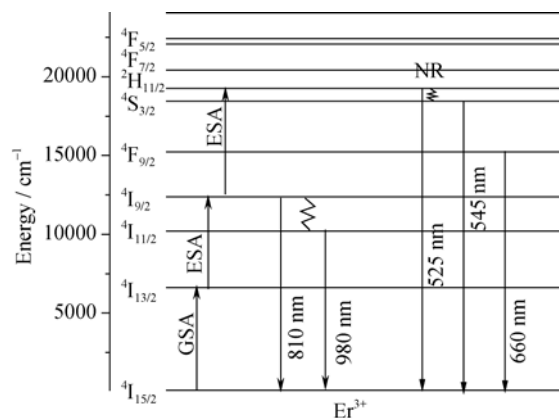


图3 1550 nm 激光激发条件下, Er^{3+} 的上转换发光机理示意图
Fig. 3 Simplified upconversion luminescence mechanisms for Er^{3+} in chalcogenide glasses excited with 1550 nm laser

后衰减至基态, 产生 545 nm 的绿色发光; 大部分 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级电子直接衰减至基态, 产生 545 nm 的绿色发光。处于 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级的离子, 也分为两部分; 由于 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级与下能级 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能量间隔比较大, 因此少量离子在声子辅助下无辐射衰减至 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 然后衰减至基态, 产生 662 nm 的红色发光; 大部分 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级电子直接衰减至基态, 产生 545 nm 的绿色发光。同时, 位于 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 能级的离子也分为几个部分, 除了继续吸收激发光子跃迁至更高能级之外, 一部分离子直接衰减至基态, 产生波长为 810 nm 的红外发光, 另一部分离子无辐射跃迁至 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 进而衰减至基态, 产生 980 nm 红外发光。在相同功率激光激发条件下, 1550 nm 激光产生的上转换发光亮度明显高于 800 nm 激光激发产生的上转换发光, 即在 1550 nm 激光激发条件下具有更高的上转换发光效率。而上转换发光效率与亚稳中间态能级寿命和激发态寿命相关, 寿命越长, 更多的电子就可以聚集在此能级。为了验证这一现象, 本实验测试了 Er^{3+} 不同能级的荧光寿命。由于 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级对应于激发光能量, 因此无法测试其寿命。在测试 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 能级寿命过程中, 以 0.9($\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$)-0.10CsBr 为基体玻璃时, 即使将机械斩光器的频率降低至最低的 8 Hz, 仍然无法得到稳定饱和的激发光, 因此也无法得到其实际寿命, 但是可以说明的是, 此能级寿命特别长, 超过 10 ms, 远大于 Er^{3+} 在其它基体材料中的寿命。基于此, 本研究重点测试了作为激发态的 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级寿命。在氧化物玻璃、碲酸盐玻璃等高声子能量基体材料中, ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级寿命一般很短, 为微秒甚至纳秒数量级^[15], 难以测试。 Er^{3+} 在 0.9($\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$)-0.10CsBr 基体玻璃中, ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级在不同激发波长下的衰减曲线如图 4 所示, 其中(a)图为 800 nm 激发下的衰减曲线, (b)图为 1550 nm 激发下的衰减曲线。取纵坐标 e^{-1} 处为此能级的寿命值,

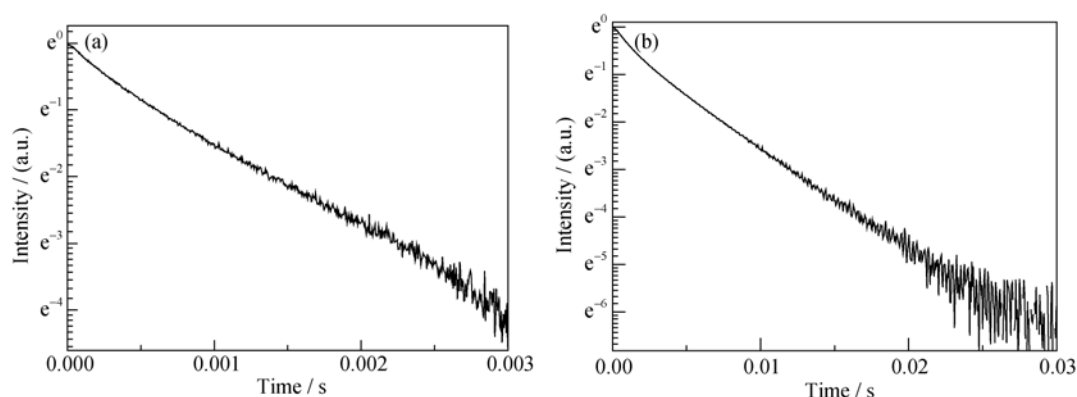


图 4 以 $0.9(\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65})-0.1\text{CsBr}$ 为基质玻璃, Er^{3+} 离子 $^2\text{H}_{11/2}$ 激发态在不同激发波长下的衰减曲线

Fig. 4 The Er^{3+} $^2\text{H}_{11/2}$ level decay time changes with different excitation wavelengths

(a) 800nm, $\sim 550 \mu\text{s}$, (b) 1550 nm, $\sim 3.5 \text{ ms}$

可以得到其荧光寿命分别为 $550 \mu\text{s}$ 和 3.5 ms , 远大于 Er^{3+} 在其它基体材料中相应能级寿命, 如在 YLiF_4 晶体中, Er^{3+} 的掺杂浓度为 2% 时, $^2\text{H}_{11/2}$ 能级寿命仅为 $205 \mu\text{s}$ ^[16]。产生此现象可以归结为稀土离子所处的 Br^- 环境声子能量很低, 延长了相应能级的寿命。人们在低声子能量的溴化物晶体中观察到在 1550 nm 激光激发下通过多光子过程产生的蓝色和紫色上转换发光, 也与此能级的长寿命有关。

$1.5 \mu\text{m}$ 波段能量约占太阳光谱中能量的 5% 左右, 这部分能量不能被硅太阳能电池吸收而被浪费掉。稀土离子掺杂硫卤玻璃产生的上转换发光, 如 525 、 545 和 980 nm 波段均可以被硅太阳能电池有效吸收并转换为电能。为了验证上转换发光层对太阳能电池效率的影响, 测试了在有上转换发光层条件下的太阳能电池效率, 使用 1 mm 厚度 Er^{3+} 掺杂 $0.9(\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65})-0.1\text{CsBr}$ 掺杂玻璃作为上转换发光层, 太阳能电池转换效率从 7.28% 上升至 7.32% 。结果表明, Er^{3+} 掺杂 Ge-Ga-S-CsBr 玻璃体系为实现效率增强提供了可能。

3 结论

在 1550 nm 激光激发条件下, Er^{3+} 掺杂 Ge-Ga-S-CsBr 硫卤玻璃在可见波段产生 525 、 545 nm 强发光和 660 nm 弱发光, 在近红外区产生 810 nm 和 980 nm 发光, 其过程为多光子参与过程。由于中间能级的超长寿命, 上转换发光效率得到增强。这些发光均能有效地被硅太阳能电池吸收, 太阳能电池效率测试证明上转换玻璃能增加硅太阳能电池的转换效率。

参考文献:

[1] AZUEL FRANCOIS. Upconversion and Anti-Stokes processes with f and d ions in solids. *Chemical Reviews*, 2004, **104**(1): 139–173.

[2] ADAM JEAN-LUC. Lanthanides in non-oxide glasses. *Chemical Reviews*, 2002, **102**(6): 2461–2476.

[3] WANG WEI-ZHONG, QU WAN-CHUN, YANG KUI-SHENG, *et al.* Upconversion properties of oxy-fluoride glasses co-doped with Ho^{3+} and Yb^{3+} . *Journal of Rare Earth*, 2006, **24**(1): 187–190.

[4] STRÜMPPEL C, MCCANN M, BEAUCARNE G, *et al.* Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency—an overview of available materials. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, **91**(4): 238–249.

[5] FISCHER S, GOLDSCHMIDT J C, LÖPER P, *et al.* Enhancement of silicon solar cell efficiency by upconversion: optical and electrical characterization. *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**(4): 044912.

[6] BALDA R, SANZ M, MENDIOROZ A, *et al.* Infrared-to-visible upconversion in Nd^{3+} -doped chalcogenide glasses. *Physical Review B*, 2001, **64**: 144101.

[7] MIYAKAWA TORU, DEXTER D L. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and Phonon-assisted energy transfer between ions in solids. *Physical Review B*, 1970, **1**(7): 2961–2969.

[8] LIU CHAO, HONG JONG WAN, HEO JONG. Crystallization and local environment of rare-earth ions in oxy-fluoride nanostructured glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, **351**(27/28/29): 2317–2323.

[9] TAO HAIZHENG, ZHAO XIUJIAN, JING CHENGBIN. Raman spectroscopic study on the microstructure of $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-KCl}$ glasses. *Journal of Molecular Structure*, 2004, **697**(1/2/3): 23–27.

[10] LEDEMI Y, CALVEZ L, ROZÉ M, *et al.* Totally visible transparent chloro-sulphide glasses based on $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2007, **9**(12): 3751–3755.

[11] SONG JAY HYOK, CHOI YONG GYU, KADONO KOHEI, *et al.* EXAFS investigation on the structural environment of Tm^{3+} in Ge-Ga-S-CsBr glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, **353** (11/12/13): 1251–1254.

[12] HEO JONG, SONG JAY HYOK, CHOI YONG GYU. EXAFS investigation on the local environment of rare earth ions in Ge-Ga-S-CsBr glasses. *Physics and Chemistry of glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 2006, **47**(2): 101–104.

[13] ZHANG JIHONG, HEO JONG, ZHAO XIUJIAN, *et al.* Compositional dependences on the mechanism of upconversion in $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -co-doped chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, **357**(11/12/13): 2421–2423.

[14] HUANG LIHUI, LIU XINGREN, CHEN BAOJIU, *et al.* Near infrared emission for erbium-doped calcium aluminum silicate glass. *Chemical Physics Letters*, 2001, **3-4**(14): 235–238.

[15] LIU BAO-RONG, ZHAO LI-JUAN, SUN JIAN, *et al.* Broadband and high efficient 1530 nm emission from oxyfluoride glass ceramics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} ions. *Chinese Physics Letters*, 2007, **24**(2): 527–529.

[16] MAHDI M A, ADIKAN F R, POOPALAN P, *et al.* Long-wavelength EDFA gain enhancement through 1550 nm band signal injection. *Optics Communications*, 2000, **176**(1/2/3): 125–129.