

# YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> 下转换发光特性及其太阳能电池应用研究

檀满林<sup>1</sup>, 尚旭冉<sup>1,2</sup>, 马 清<sup>1</sup>, 王晓伟<sup>1</sup>, 符冬菊<sup>1</sup>, 李冬霜<sup>1</sup>, 张维丽<sup>1</sup>, 陈建军<sup>1</sup>, 张化宇<sup>2</sup>

(1. 深圳清华大学研究院, 深圳 518057; 2. 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518055)

**摘 要:** 钇掺杂钒酸钇(YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>)作为常用的下转换发光材料一直受到广泛的关注和研究, 但是 YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>的表面缺陷会严重影响材料的发光效率。为了进一步改善 YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>纳米粉体材料的粒度分布和形貌特点, 在亚微米级别的 SiO<sub>2</sub> 微球表面涂覆一层 YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>, 制成 YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> 核-壳结构, 得到单分散的球形 YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>下转换发光材料, 实现 YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>的发光性能和 SiO<sub>2</sub> 球形特性的有机结合。研究发现, 当壳核比为 0.6 时, YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> 核-壳结构材料的发光强度可达到纯纳米粉体材料发光强度的 90%以上。将改性后的 YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> 核-壳结构材料涂覆在硅基薄膜太阳能电池上, 可使电池的短路电流密度和转化效率分别由 6.694 mA/cm<sup>2</sup> 和 9.40%提升至 8.417 mA/cm<sup>2</sup> 和 10.15%, 增益效果较为明显。实验结果表明, 采用溶液法制备的 YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> 纳米粉体材料由于具有形貌规则、团聚小和尺寸分布均匀等特点, 可用作硅基薄膜太阳能电池下转换发光层材料。

**关 键 词:** 钒酸钇; 核-壳结构; 太阳能电池; 下转换

中图分类号: TB303 文献标识码: A

## Down-conversion Photoluminescence Properties of YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> Core-shell Structures for Solar Cell Applications

TAN Man-Lin<sup>1</sup>, SHANG Xu-Ran<sup>1,2</sup>, MA Qing<sup>1</sup>, WANG Xiao-Wei<sup>1</sup>, FU Dong-Ju<sup>1</sup>, LI Dong-Shuang<sup>1</sup>,  
ZHANG Wei-Li<sup>1</sup>, CHEN Jian-Jun<sup>1</sup>, ZHANG Hua-Yu<sup>2</sup>

(1. Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China; 2. Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** Europium ions doped yttrium vanadate (YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>) has excellent emission properties for down-conversion applications. However, the serious surface defects of YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> hinder the improvement of luminescent efficiency. In order to improve the particle size distribution and morphology of YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> nano-powders, mono-dispersed spherical YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> core-shell structure materials were prepared by coating a layer of YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> onto the surface of SiO<sub>2</sub> microspheres. With the shell-core ratio setting as 0.6, the luminescence intensity of YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> core-shell structure composite could reach up to more than 90% of pure YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> nano-powder. Furthermore, the prepared YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> core-shell structure films were used as down-conversion materials for amorphous silicon thin film solar cells. The cell parameters such as short current density and photoelectric conversion efficiency increased from original 6.694 mA/cm<sup>2</sup> and 9.40% to 8.417 mA/cm<sup>2</sup> and 10.15%, respectively. Thus YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> core-shell configuration can be fabricated from YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> and SiO<sub>2</sub> microsphere to avoid agglomeration.

收稿日期: 2016-01-25; 收到修改稿日期: 2016-03-25

基金项目: 深圳市科技计划项目(CXZZ20150323160924557, JCYJ20140419122040620, JCYJ20160301100700645); 广东省科技计划(2014A010106004); 国家自然科学基金(51302150)  
Shenzhen Science & Technology Research Plan (CXZZ20150323160924557, JCYJ20140419122040620, JCYJ20160301100700645); Guangdong Science & Technology Research Plan (2014A010106004); National Natural Science Foundation of China (51302150)

作者简介: 檀满林(1980—), 男, 博士, 副研究员. E-mail: tanml@tsinghua-sz.org

The prepared  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  core-shell structures have regular morphology and uniform particle sizes, which are suitable to be used as down-conversion light emitting layer in amorphous silicon solar cells.

**Key words:** yttrium vanadate; core-shell structure; solar cell; down-conversion

下转换发光是将一个具有较高能量光子转变成两个或多个低能光子的发光现象<sup>[1]</sup>。下转换发光材料可以通过这种现象来提升能量的利用率, 减小在跃迁过程中发生的能量损失, 这一优异性能可以用来提高太阳电池的光电转换效率<sup>[2-4]</sup>。2002 年, Trupke 等<sup>[5-6]</sup>就提出上转换和下转换模型在太阳电池中的应用设想, 并尝试将其用于单结非晶硅太阳电池的上表层。随后, 澳大利亚学者通过计算发现, 通过下转换发光材料对太阳光谱进行转换, 可以使太阳电池的理论光电转换效率由 Shockley-Queisser 提出的 30% 提升到 40%~50%<sup>[7-10]</sup>。

钒掺杂钒酸铈( $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ )作为常用的下转换发光材料一直受到广泛的关注和研究。 $\text{YVO}_4$  具有四方晶系锆石结构, 由于  $\text{Y}^{3+}$  具有  $4f^0$ 、 $4f^7$ 、 $4f^{12}$  等全空、半充满和全充满的结构, 所以在钒酸铈基质中不会产生 f-f 跃迁, 也不会产生无辐射跃迁过程而消耗能量, 是一种非常好的发光基质材料<sup>[4]</sup>。以  $\text{YVO}_4$  为基质的下转换发光材料具有较高的发光效率和发光强度, 主要是由于基质能够把能量非常有效地传递给激活离子。 $\text{YVO}_4$  基质中存在 Y-O-V 键, 键角为  $170^\circ$ , 掺入稀土离子之后,  $\text{YVO}_4$  基质的能量传递和敏化作用都会发生在 Y-O-V 键的内部<sup>[11]</sup>。这种直线形状的链结构有助于原子波函数的重叠, 通过发生交换作用之后, 能量就会有较高的传递效率, 所以  $\text{YVO}_4$  基质中掺入激活离子  $\text{Eu}^{3+}$  能够实现强的红光发射。

但是  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  的表面缺陷会严重影响材料的发光效率。为了优化, 研究者们利用磷元素部分取代钒合成了一种  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{YPO}_4$  壳-核结构材料<sup>[12]</sup>, 获得了好的发光效率。荧光光谱测试结果表明,  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{YPO}_4$  荧光粉比单纯的  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  荧光粉发光效率提高 66.75%, 并且有非常好的色纯度。此外,  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  作为下转换发光材料, 要求形貌规则、粒度均匀且不团聚。而单分散  $\text{SiO}_2$  微球具有分散性好、比表面积大、光学性能和化学稳定性良好等特点, 已成为研究热点<sup>[13]</sup>。本工作接合  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  的发光性能和  $\text{SiO}_2$  球形特性, 尝试在纳米尺度上对材料结构的设计和性能的进行优化, 使其更加有效地应用于太阳电池下转换发光层材料。

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂

实验所用的氧化钇( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、氧化铈( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )和聚乙二醇(PEG)等均来自于阿拉丁试剂厂; 去离子水购自深圳美尔美环保科技有限公司; 其他试剂如正硅酸乙酯( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、偏钒酸铵( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )和柠檬酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )、丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )、硝酸( $\text{HNO}_3$ )和无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )等均购自国药集团化学试剂厂。

### 1.2 材料制备

#### 1.2.1 $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 纳米粉体的制备

按照一定的摩尔比准确称取三氧化二钇( $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 99.99%)、三氧化二铈( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 99.99%)试剂, 混合均匀后加入到 40 mL 稀硝酸溶液(1: 1), 再将其放入  $60^\circ\text{C}$  恒温水浴锅中进行磁力搅拌 60 min, 直至溶液由乳白色变为透明澄清色。随后加入一定质量的偏钒酸铵( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 99.99%), 保证偏钒酸根离子浓度和金属离子的摩尔比为 1: 1, 溶液由褐色变为蓝色。再加入一定量不同浓度的柠檬酸溶液(保证柠檬酸与金属离子的摩尔比为 2: 1), 继续加热搅拌, 分别量取不同量的氨水, 使用蠕动泵缓慢加入到溶液中, 调节溶液的 pH。称取一定质量的聚乙二醇作为分散剂, 缓慢加入到上述无机盐溶液中, 之后持续保温搅拌 3 h, 溶液由蓝色逐渐变为绿色, 最终制得绿色透明的  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  前驱溶液, 陈化 2 d, 得到溶胶。先将溶胶置于  $80^\circ\text{C}$  干燥箱中干燥 15 h, 然后在  $800^\circ\text{C}$  高温下保温 5 h, 通过研磨即可得到所需要的纳米粉体。

#### 1.2.2 $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ 核-壳结构的制备

采用经典的 Stober 法制备  $\text{SiO}_2$  微球<sup>[14]</sup>, 即在氨水的催化下, 使正硅酸乙酯在水与醇的混合溶液中水解合成  $\text{SiO}_2$ 。具体实验过程如下: 首先将一定量的正硅酸乙酯和氨水分别加入到乙醇中, 搅拌均匀, 随后在搅拌过程中将加有氨水的乙醇溶液缓慢加入到含有正硅酸乙酯的乙醇溶液中, 连续强磁力搅拌 2 h, 再将上述胶体溶液陈化 2 d 之后, 通过离心分离, 并用无水乙醇洗涤四次以后放入  $100^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干, 研磨之后即得所需的单分散  $\text{SiO}_2$  微球。

$\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  核-壳结构则是将所制备的  $\text{SiO}_2$  微球加入到  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  前驱体溶液中进行反应而获得。具体实验过程如下: 首先称取一定摩尔比的氧化钇和氧化铈溶解到稀硝酸中, 得到相应的硝酸盐溶液; 然后加入化学计量比的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  以及确定数量的柠檬酸(保证总的金属离子和柠檬酸的摩尔比确定为 2: 1), 加热、搅拌溶解之后加入氨水调节 pH, 得到透明均一的前驱体。此时将一定量的  $\text{SiO}_2$  微球放入上述制备的前驱体溶液中, 在  $60^\circ\text{C}$  恒温条件下持续搅拌, 直到溶液变为粘稠的溶胶。干燥、煅烧溶胶, 即得到  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  核-壳粉末, 壳层厚度通过改变壳-核质量比进行控制。

### 1.2.3 太阳能电池下转换发光层的制备

首先, 在  $40^\circ\text{C}$  加热条件下, 将 2 g 的聚甲基丙烯酸甲酯充分地溶于 10 mL 的丙酮溶剂; 然后分别加入适量的  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  和  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  纳米粉体并快速搅拌 0.5 h, 形成涂膜浆; 最后, 采用  $50\ \mu\text{m}$  的线棒将浆料均匀地涂覆到  $2.5\ \text{cm} \times 6\ \text{cm}$  的市售非晶硅太阳能电池板表面, 再在  $60^\circ\text{C}$  将水分烘干。

### 1.3 测试表征

采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪对样品结构进行测试表征, 扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ 。采用捷克泰思肯 MIRA3 型场发射型扫描电子显微镜对材料形貌进行观察, 并用电子能谱仪测定元素含量。采用分光光度计测量样品的发光性能, 测试前取少量的粉末样品, 置于两个干净载玻片之间压平, 取走上面载玻片, 将下面的载玻片放置在样品台, 激光垂直打在样品的中心处, 测试时使用的激光波长为 325 nm, 激光强度为 0.05%, 波长范围为 200~800 nm。

采用 Kethley 4200-SCS 半导体参数分析系统检测太阳能电池  $J-V$  曲线。模拟光源选用北京卓立汉光有限公司 LSP-X75 型号氙灯, 校正后为标准的 AM1.5 光谱, 辐射照度为  $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌

图 1 为  $\text{SiO}_2$  微球及包覆  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  之后的微观形貌。实验制备的  $\text{SiO}_2$  微球呈单分散分布状态, 颗粒表面光滑, 粒径尺寸分布较为均匀, 约为 390 nm, 如图 1(a)所示。包覆之后的  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  核-壳结构, 仍然保持着  $\text{SiO}_2$  核的球形形貌, 但表面变得粗大。当  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  壳与  $\text{SiO}_2$  核的质量比为 0.2 时, 样品平均颗粒尺寸为 520 nm(如图 1(b)), 与  $\text{SiO}_2$  球核相比, 其尺寸增大了 130 nm, 由此推断

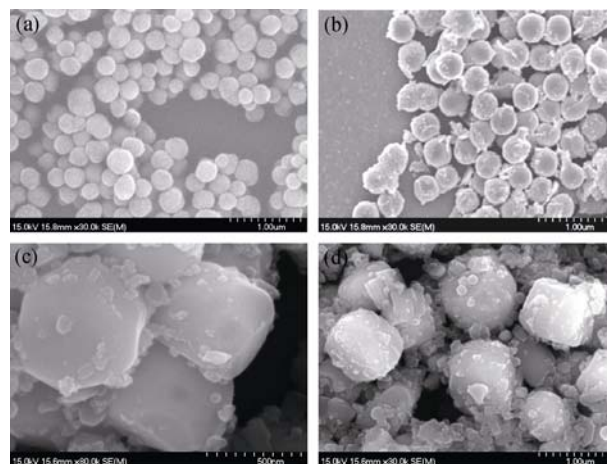


图 1  $\text{SiO}_2$  微球及  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  核-壳结构的微观形貌  
Fig. 1 SEM images of  $\text{SiO}_2$  microspheres and  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  core-shell structure powders

(a)  $\text{SiO}_2$  microsphere; (b, c) Shell-core ratio setting as 0.2; (d) Shell-core ratio setting as 0.6

出  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  包覆层的厚度约为 65.4 nm。由图 1(b) 放大图像可以清晰看到  $\text{SiO}_2$  核表面的  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  涂覆层(图 1(c))。而当  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  壳与  $\text{SiO}_2$  核的质量比增大到 0.6 时, 颗粒尺寸明显增大, 达到 900 nm 左右, 如图 1(d)所示。作为核的  $\text{SiO}_2$  微球呈无定形态结构, 而  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  纳米壳为结晶态, 有明显的结晶学显露面。当壳质量较少时, 将以  $\text{SiO}_2$  微球为晶核生长出  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  纳米晶体; 而当壳质量继续增多时, 一部分  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  由于不能以  $\text{SiO}_2$  微球作为晶核进行生长, 将会自发成核, 但是由于结晶颗粒较小, 因而散落在核-壳颗粒周围, 形成不规则的形貌结构。

### 2.2 X 射线衍射分析

图 2 分别给出了实验制备的  $\text{SiO}_2$  微球、 $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  核-壳粒子和纯的  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  纳米粉体的 XRD 图谱, 从图中可以看出,  $\text{SiO}_2$  微球在  $2\theta=22.00^\circ$  附近存在一个较宽的衍射峰, 来自无定形态  $\text{SiO}_2$ , 无任何其它谱峰(如图 1(a))。而在  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  核-壳结构样品中, 除了  $\text{SiO}_2$  衍射峰之外, 还存在大量  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  晶体的特征衍射峰(如图 1(b))。与纯的  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  发光纳米粉体相比(如图 1(c)),  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  核-壳结构样品各个特征衍射峰峰位基本保持一致, 而且都没有出现杂质衍射峰。这一结果表明, 涂覆在  $\text{SiO}_2$  核表面的  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  发光壳体有着较好的结晶度, 仍然保持纯的  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  纳米粉体的微观结构特性。

### 2.3 傅立叶红外光谱

图 3 分别给出了实验制备的  $\text{SiO}_2$  微球、 $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  核-壳粒子( $700^\circ\text{C}$  烧结之后)和纯的  $\text{YVO}_4:$

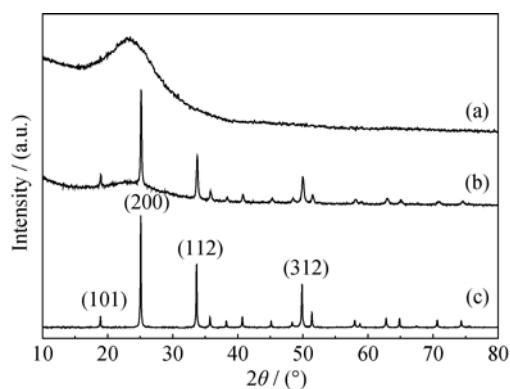


图 2 (a) $\text{SiO}_2$  微球, (b) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  核壳结构和(c)纯  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of (a)  $\text{SiO}_2$  microsphere, (b)  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  core-shell structure and (c)  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$

$\text{Eu}^{3+}$  纳米粉体的傅立叶红外吸收图谱。对于  $\text{SiO}_2$  纳米微球(如图 3(a)), 3436 和  $1637\text{ cm}^{-1}$  处的谱峰主要由 OH 基和  $\text{H}_2\text{O}$  的吸收所致, 1100 和  $803\text{ cm}^{-1}$  处的光谱吸收主要源于 Si-O-Si 键的非对称和对称伸缩振动, 而  $949\text{ cm}^{-1}$  处的光谱吸收则分别对应 Si-OH 键对称伸缩振动以及 Si-O 键的弯曲振动<sup>[15]</sup>。FTIR 分析结果表明, 合成的  $\text{SiO}_2$  微球表面存在大量的 OH 基团和  $\text{H}_2\text{O}$  分子, 而其表面存在的 Si-OH 键可以键合溶胶中的金属离子, 这对通过烧结在  $\text{SiO}_2$  表面形成  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  壳层将起到重要的作用。如图 3(b) 所示,  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  核壳结构的红外吸收光谱在  $816\text{ cm}^{-1}$  处存在一个较强的光致发射峰, 对应属于 V-O 键的特征吸收峰<sup>[16]</sup>。对比图 3(a)与(b)可以看出,  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  核壳结构除了在  $1120\text{ cm}^{-1}$  处保持有  $\text{SiO}_2$  微球 Si-O-Si 键的特征吸收之外<sup>[13]</sup>, OH 吸收峰已经明显消失, 进一步说明生成的  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米粉体成核于  $\text{SiO}_2$  微球表面, 烧结之后实现了键合。

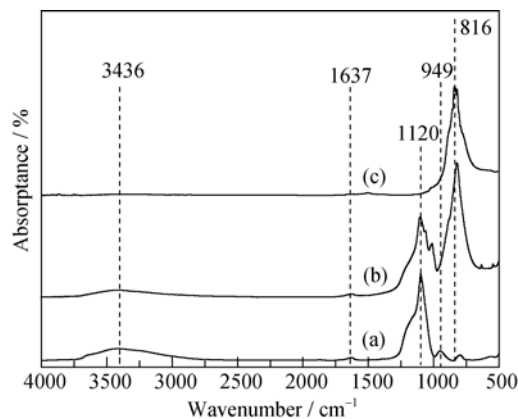


图 3 (a) $\text{SiO}_2$  微球、(b) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  核壳结构和(c)纯  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米粉体的傅立叶红外光谱图

Fig. 3 Fourier transformed infrared spectra of (a)  $\text{SiO}_2$  microsphere, (b)  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  core-shell structure and (c)  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$

## 2.4 光致发光谱

图 4 为  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  核-壳结构样品在 325 nm 激发光源作用下的光致发光谱, 样品在测试过程中发出强烈的红光, 其发射谱曲线在 594、619、652、698 nm 处都存在  $\text{Eu}^{3+}$  特征发射峰, 分别对应于  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  的电子跃迁<sup>[17]</sup>, 主要以 619nm 为主。从图 4 可以看出, 包覆之后具有核-壳结构的  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  样品, 其发射光谱的峰位并没有发生改变,  $\text{Eu}^{3+}$  仍然处于非反演中心的格位,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  为最主要的电子跃迁模式。图 5 给出了  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  发射峰强随  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  壳核比变化曲线, 从图中可以看出, 随着壳核比的不断增大, 纳米粉体的发光强度不断增强。当壳核比为 0.6 时,  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  粉体的光致发光强度达到纯  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米粉体发光强度的 90% 以上, 表明形成的  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  壳层厚度足以消除  $\text{SiO}_2$  微核对其发光性能的影响, 从而在提高  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米粉体分散均匀性的同时减少了  $\text{SiO}_2$  微核对发光性能的影响。

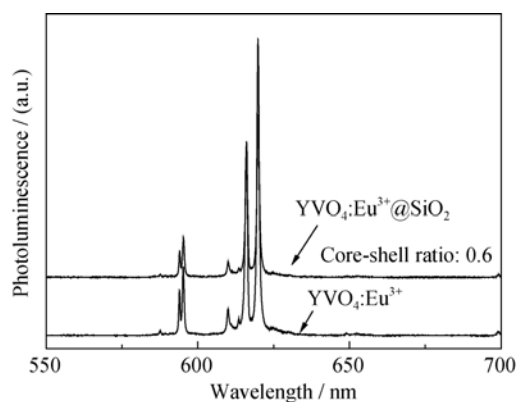


图 4  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  核壳结构的光致发光谱  
Fig. 4 Photoluminescence spectra of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$

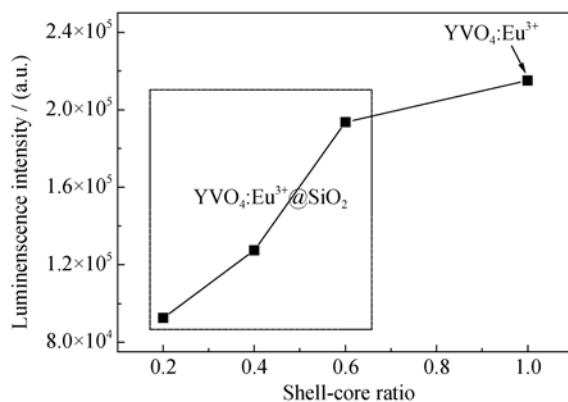


图 5 不同壳核比  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  发射峰光强(619nm)

Fig. 5 Photoluminescence peak intensity (619 nm) of  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  for  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  with different shell-core ratios

## 2.5 太阳能电池下转换发光应用

图 6 为采用下转换发光层的非晶硅薄膜太阳能电池结构示意图(a)和光程线路图(b)。下转换发光层可将电池不能有效利用的紫外光转换为可见光, 然后进入非晶硅吸收层进行光电转换。而太阳光谱中原有的可见光部分可直接透过下转换层进入电池内部进行光电转换, 未被吸收的可见光通过背电极的反射作用回到非晶硅膜层中再次被吸收。

由于  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  为粉体材料, 而太阳能电池下转换发光应用需要制成膜层结构, 因此本研究选择聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为涂抹浆液的基质材料。PMMA 是一种无毒环保型有机聚合物, 可用于生产卫生洁具和餐具等, 具有非常好的耐候性和化学稳定性, 破碎时一般不会产生尖锐碎片<sup>[18]</sup>。PMMA 能够溶于很多有机溶剂, 如苯甲醚、丙酮、苯酚等, 旋涂后可形成均匀的膜层结构, 介电性能优越。PMMA 是目前最为优异的透明高分子材料, 可见光透光率高于普通玻璃, 达到 92%以上。PMMA 不能滤除紫外线, 紫外线一般会直接穿透它。在紫外光照射下, PMMA 比聚碳酸酯具有更高的稳定性。

图 7 给出了由  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  与 PMMA 不同质量比 (4wt%、6wt%、8wt%和 10wt%)制成的下转换发光层的透过率曲线, 薄膜厚度均为 50  $\mu\text{m}$ 。从图 7 可以看出, 在 500~1000 nm 波长区域, 当  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  粉体质量百分比 <8wt%时, 薄膜的光谱透过率都在 85%以上, 整体变化较小。特别是  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  质量百分比为 6wt%和 8wt%时, 二者的透过率曲线非常接近。但当  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  质量百分比达到 10wt%时, 薄膜透过率则降低至 80%以下。由于发光粉体光谱转换的强度在整个太阳光谱中相对较弱, 同时考虑到对被遮挡可见光的部分补偿, 选择  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  质量百分比为 8wt%用于太阳能电池下转换发光层。

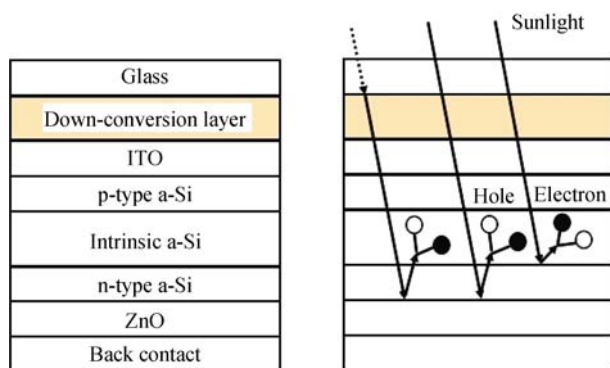


图 6 采用下转换发光层的非晶硅太阳能电池

Fig.6 Amorphous silicon solar cell with down-conversion emission layer

(a) Cell configuration; (b) Optical path

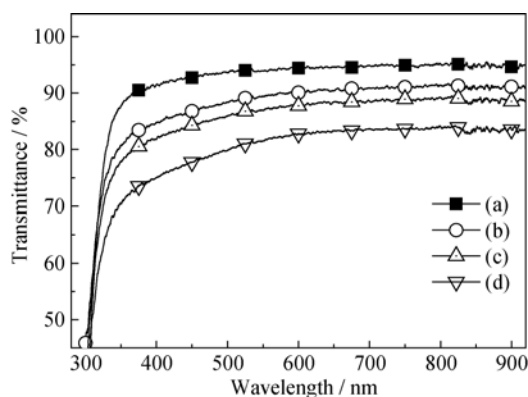


图 7 不同  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  质量百分比的下转换发光层透过率曲线  
Fig. 7 Transmittance curves of down-conversion emission films with different weight percents of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$   
(a) 4wt%; (b) 6wt%; (c) 8wt%; (d) 10wt%

图 8 为普通非晶硅太阳能电池和涂覆  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  及  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  下转换发光层的非晶硅太阳能电池的电流密度-电压曲线, 相应电池的短路电流密度  $J_{\text{sc}}$ 、开路电压  $V_{\text{OC}}$ 、填充因子  $FF$  和光电转换效率  $\eta$  如表 1 所示。从图 8 可以看出, 涂覆  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  下转换发光层后, 太阳电池的开路电压基本没有发生变化, 但电池的短路电流密度却得到了显著提高, 分别由 6.694  $\text{mA}/\text{cm}^2$  上升至 7.843  $\text{mA}/\text{cm}^2$  和 8.417  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。电流是光生电子在电池内部传输时的宏观表现,  $J_{\text{sc}}$  的增大表明电池内部光生电子和空穴数量在增加, 导带处积聚的电子浓度在上升。这是因为在可见光区域下转换膜层的透过率已经达到 85%以上, 对可见光阻挡较小, 涂敷的  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  或  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  将吸收大部分的紫外光, 通过下转换发光转变为非晶硅太阳能电池可以利用的可见光(619 nm), 而且这种转换能量损失较小, 因而在同样光照条件下, 下转换发光层增大了入射光的强度, 提供了更多的激发能量, 导致

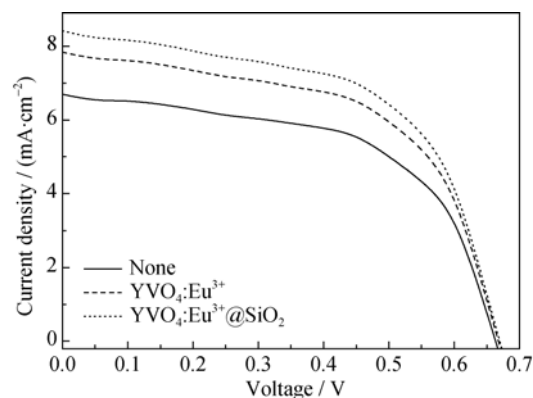


图 8 采用下转换发光层的非晶硅太阳能电池电流-电压曲线  
Fig. 8 Current-voltage characteristics of amorphous silicon solar cells with down-conversion emission layers



表 1 实验研制的非晶硅太阳能电池光电参数  
Table 1 Photoelectric parameters of the fabricated amorphous silicon (a-Si) solar cells

Sample	$V_{oc}/\text{V}$	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$FF$	$\eta/\%$
Common a-Si solar cell	0.650	6.694	0.736	9.40
$\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$	0.652	7.843	0.773	9.89
$\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}\text{@SiO}_2$	0.652	8.417	0.781	10.15

电池的短路电流密度增加, 相应太阳电池的光电转换效率也从 9.40% 分别提高至 9.89% 和 10.15%。

图 9 是普通非晶硅太阳电池在涂覆  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  和  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}\text{@SiO}_2$  前后的太阳电池外量子效率曲线, 从图中可以看出, 普通非晶硅太阳电池的外量子效率最高位于 430 nm 左右, 而在 550~700 nm 波段光谱响应较低。涂覆下转换发光层之后, 由于膜层对可见光的透过率有一定影响, 所以在 400~500 nm 波段, 电池的量子效率反而低于普通非晶硅电池。但在 550~700 nm 波段, 电池光谱响应明显优于普通非晶硅电池, 这是由于下转换发光层能够把非晶硅电池不能充分利用的紫外光转换为 550~700 nm 波段内四种不同波长的可见光, 因此在这一波段内产生了更多的电子-空穴对, 量子效率也相应提高。此外,  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}\text{@SiO}_2$  核-壳结构的纳米粉体由于具有规则的形貌、团聚小、尺寸分布均匀等特点, 制备的膜层致密均匀, 特别是当壳核比为 0.6 时, 其发光强度已经达到纯  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  的 90%, 所以电池光电转换效率也相应进一步提升了 0.26%。

3 结论

1) 在亚微米级别的  $\text{SiO}_2$  微球表面涂覆  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ :

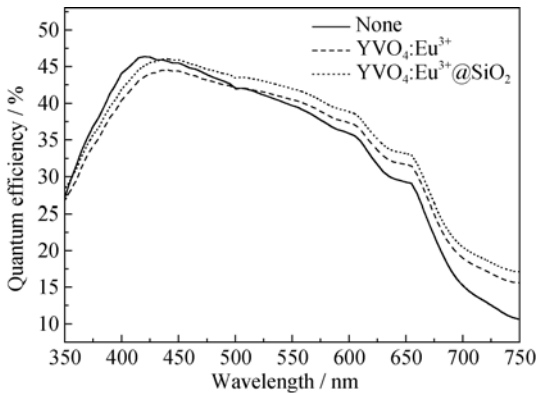


图 9 采用下转换发光层的非晶硅太阳电池外量子效率曲线  
Fig.9 External quantum efficiency curves of amorphous silicon solar cells with down-conversion emission layers

$\text{Eu}^{3+}$ , 可制成  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}\text{@SiO}_2$  核-壳结构, 得到单分散的球形下转换发光材料, 从而实现  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  的发光性能和  $\text{SiO}_2$  球形特性的有机结合。

2) 采用溶液法制备的  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}\text{@SiO}_2$  纳米粉体材料形貌规则、团聚小、尺寸分布均匀, 当其壳核比为 0.6 时, 其发光强度可以达到纯  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  纳米粉体发光强度的 90% 以上。

3) 采用  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}\text{@SiO}_2$  下转换发光层可使硅基薄膜太阳电池的短路电流密度和转化效率分别由 6.694  $\text{mA}/\text{cm}^2$  和 9.40% 提升至 8.417  $\text{mA}/\text{cm}^2$  和 10.15%, 增益效果较为明显。

参考文献:

- [1] DEXTER D L. Possibility of luminescent quantum yields greater than unity. *Phys. Rev.*, 1957, **108**(3): 630–633.
- [2] RICHARDS B S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: down-conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, **90**(9): 1189–1207.
- [3] RICHARDS B S. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, **90**(15): 2329–2337.
- [4] LE DONNE A, DILDA M, CRIPPA M, et al. Rare earth organic complexes as down-shifters to improve Si-based solar cell efficiency. *Opt. Mater.*, 2011, **33**(7): 1012–1014.
- [5] TRUPKE T, GREEN M A, WURFEL P. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(7): 4117–4122.
- [6] TRUPKE T, GREEN M A, WURFEL P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(3): 1668–1674.
- [7] DIMROTH F. High-efficiency solar cells from III-V compound semiconductors. *Phys. Status Solidi (c)*, 2006, **3**(3): 373–379.
- [8] CONIBEER G. Third-generation photovoltaics. *Mater. Today*, 2007, **10**(11): 42–50.
- [9] GREEN M A. Photovoltaic principle. *Physica E*, 2002, **14**(1): 11–17.
- [10] STRÜMPER C, MCCANN M, BEAUCARNE G, et al. Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency-an overview of available materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, **91**(4): 238–249.
- [11] RIWOTZKI K, HAASE M. Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles:  $\text{YVO}_4\text{:Ln}$  (Ln= Eu, Sm, Dy). *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**(50): 10129–10135.
- [12] PALILLA F C, LEVINE A K, Rinkevics M. Rare earth activated phosphors based on yttrium orthovanadate and related compounds.

- J. Electrochem. Soc.*, 1999, **112**(8): 776–779.
- [13] LIU SHI-QUAN, WANG LI-MIN, LIU FU-TIAN, *et al.* Preparation and application of silica microsphere. *Journal of Functional Materials*, 2004, **35**(1): 11–13.
- [14] MYUNG H L, FREDERICK L. BEYERB ERIC M F. Synthesis of monodisperse fluorescent core-shell silica particles using a modified Stöber method for imaging individual particles in dense colloidal suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2005, **288**(1): 114–123.
- [15] LIU L, XIAO H Y, AN X Y, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of core-shell structured  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  nanocomposites. *Chem. Phys. Lett.*, 2015, **619**(5): 169–173.
- [16] WU KE, WANG LE, XU GUO-TANG, *et al.* Hydrothermal Method Synthesis and Characterization of  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}@\text{YPO}_4$  Core-shell Phosphor. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(7): 706–710.
- [17] ZHANG SI-YUAN. Spectroscopy of Rare Earth Ions: Spectral Properties and Spectral Theory. Beijing: Science Press, 2008: 33–42, 138–141.
- [18] Organic Glass Atlas Editorial Board. Fatigue and Fatigue and Fracture Spectrum of Organic Glass. Science Press, Beijing, 1987: 77–78.