

封面：

分类号_____

密级_____ 保密_____

U D C_____

编号_____

厦 门 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

基于光能存储与转换的微纳米发光材料的合成、性质及应用研究

李 焯

工作完成日期 _____ 2016 年 9 月

报告提交日期 _____ 2016 年 10 月

厦门大学

2016 年 10 月

题名页

基于光能存储与转换的微纳米发光材料的合成、性质及应用研究

Synthesis, Properties and Application of
Micron/NanoLuminescent Materials Based On Light Storage and
Light Conversion

博 士 后 姓 名 李 焯

流动站（一级学科）名称 材料科学与工程

专 业（二级学科）名称 材料科学与工程

研究工作起始时间 2014 年 11 月

研究工作期满时间 2016 年 09 月

厦 门 大 学

2016 年 10 月

厦门大学博士后研究工作报告 著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（）， 2、不保密（）

纸本在 5 年解密后适用本授权书；

电子版在 5 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目 录

目 次

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 蓄光型稀土长余辉材料研究进展	1
1.3 稀土光转换材料与太阳能电池研究进展	2
1.3.1 太阳光谱与太阳电池之间的光谱失配与解决途径	2
1.3.2 稀土光转换材料研究进展	4
1.3.2.1 离子类型	4
1.3.2.2 基质类型	5
1.3.2.3 光转换机理	6
1.3.2.4 材料形态	8
1.3.2.5 基于光转换的光伏器件进展	10
1.4 本论文研究内容的选择	12
1.5 参考文献	15
第二章 实验	18
2.1 化学试剂	18
2.2 合成仪器与设备	19
2.3 测试与表征	19
第三章 稀土离子掺杂的 CaSc_2O_4 长余辉材料的余辉性能调控及机理研究	23
3.1 引言	23
3.2 实验部分	23
3.3 结果与讨论	24
3.3.1 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_2\text{O}_4:0.01\text{Ce}^{3+}$ ($x=0-1$) 的合成、荧光及余辉性质	24
3.3.2 $\text{Ca}_x\text{Sc}_2\text{O}_4:0.01\text{Ce}^{3+}$ 的长余辉性能调控	27
3.3.3 $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{M}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Cr}$) 长余辉发光强度的调控	30
3.4 本章小结	32
3.5 参考文献	32
第四章 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿量子点的发光、稳定性及其在太阳能电池上的应用研究	34
4.1 引言	34
4.2 实验部分	35
4.3 结果与讨论	35
4.3.1 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系列样品的合成及发光性质研究	35

4.3.2 CsPbI ₃ 量子点的红色-近红外发光调节	37
4.3.3 CsPbI ₃ 量子点的稳定性调节	38
4.3.4 CsPbI ₃ 量子点在提高太阳能电池器件效率上的应用	39
4.4 本章小结	41
4.5 参考文献	41
致谢	43
博士后期间的成果	44
博士生期间的成果	45
个人简历	46

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

内容摘要

在能源背景下，基于光能存储与转换的发光材料已经成为研究的热点之一。本论文以清洁、可持续的光能为背景，在稀土掺杂的无机材料以及量子点发光材料两个体系中开展光能存储和波长转换发光材料两个方面的研究。具体而言，光能存储材料中主要研究长余辉发光材料，光转换材料主要以提高硅基太阳能电池效率为目标，开展稀土光转换材料和量子点长波长转换材料的合成、设计和机理研究。主要研究内容如下：

1.蓄能长余辉材料的研究方面，针对目前经典绿色长余辉材料发光强但不稳定的问题，以开发新的长余辉材料体系为目标，在 CaSc_2O_4 基质中用三步设计方法，成功实现了 $\text{CaSc}_2\text{O}_4:0.01\text{Ce}^{3+}$ 材料体系增强的余辉性能。首先，选择富含 Ca 空位缺陷的 CaSc_2O_4 基质，并通过原料中 Ca 的组成增加材料的本征缺陷，达到余辉性能大幅提高的目的。第二步，通过不等价取代的方法引入外来缺陷，在 Bi 和 Er 共掺杂的样品中，实现余辉增强的效果，同时讨论了基质中空穴缺陷到电子缺陷的专利。第三步，以 CeEr 共掺杂样品为例，通过调节共掺杂 Er 的含量来调节材料中电子陷阱的数目，增强余辉发光并系统讨论了该体系中空位缺陷和电子缺陷两种模型共存的余辉发光机理。

2.在量子点波长转换材料方面，以提高太阳能电池效率所急需的红光至红外光为目标，通过组分和温度调节，实现 CsPbI_3 量子点发光主峰在 670-720 nm 的红光至红外光的调节；针对 CsPbI_3 组分量子点不稳定，极易发生物相转变的问题，从寻找更稳定的量子点表面配体出发，依据 Pb 与 S 之间的强配位性，在油酸、油胺配体的基础上，加入与 Pb 结合能力更强的叔十二硫醇，实现 CsPbI_3 量子点胶体溶液稳定性从文献报道的 2 天提高至 50 天；在应用方面，将合成的 CsPbI_3 量子点溶解在 EVA 中并在硅太阳能电池片镀膜以达光转换效果，镀膜后的电池 I-V 测试结果表明， CsPbI_3 的 EVA 光转换薄膜可将硅太阳能电池的光电转换效率净值提高 1.1256%。

关键词：蓄能长余辉，光转换，太阳能电池，量子点

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

以核能、风能、生物质能和太阳能为代表的新能源的利用是人类社会发展面临的热点问题，其中太阳能因具有无污染、可再生、总量大、分布广等优点受到人们的广泛重视，太阳能电池是当前利用太阳能的一种有效形式^[1,2]，光伏能源产业已成为世界上发展速度最快的产业之一，在过去十年内年平均增长率接近40%。但当前太阳能电池仍然面临着成本与传统能源相比偏高，以及光电转换效率低的主要问题，这严重制约了太阳能电池的广泛应用。。

本论文从面向太阳光利用的蓄光长余辉材料和光谱转换材料和两个方面展开研究。

1.2 蓄光型稀土长余辉材料研究进展

蓄光型长余辉材料是稀土发光材料的一个主要研究领域。长余辉材料是指在激发光源（射线，紫外或者可见光）停止照射之后，可以持续数秒至数小时不间断发光的一类荧光粉材料^[3,4]。长余辉材料具有超长的余辉寿命，昼间吸收足够的太阳光之后，在夜间不额外使用激发光源的情况下可以持续发光，因此具有节约能源的显著特点。长余辉材料一直以来备受关注，经过数十年的开发研究，目前为止多种发光辉度高，余辉时间长的荧光粉（例如蓝粉 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ ，绿粉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ）已经得到商用化，这些材料已经广泛使用于夜间指示照明（例如安全出口标示，夜光表盘等），信息安全防护等领域^[5,6]。未来长余辉材料的应用领域可能会扩展到生物荧光标记^[7-9]。

目前已知的高效稀土长余辉材料主要以 Eu^{2+} 或者 Eu^{3+} 作为发光中心^[10,11]。上述蓝粉 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 和绿粉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的余辉寿命（衰减至 0.32 mcd/m^2 ）达到2000分钟以上。市面上的红粉以 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$ 为代表，相对于上述蓝粉和绿粉，余辉时间只有几十分钟，并且存在化学性质不稳定的特点

[12-15]。

在本论文中，我们在富含缺陷的 CaSc_2O_4 基质中通过原料配比来实现，从而实现 Eu^{2+} 离子在该基质中发光颜色的调节，以获得红色长余辉发光。同时，通过不同共掺杂稀土离子的不等价取代引入外来缺陷，来调节长余辉的发光强度及余辉时间。

1.3 稀土光转换材料与太阳能电池研究进展

1.3.1 太阳光谱与太阳电池之间的光谱失配与解决途径

尽管光-电转换材料是一类重要的太阳能利用方式，但目前光伏产业存在光电转换效率低，成本高等问题而限制了其应用，每年在全球总能耗中占的比例不到1%。限制光伏材料光电转换效率低的原因主要是太阳能电池材料的吸收区间与标准太阳能辐射光谱（Globe AM1.5）不匹配的问题^[16]。目前，太阳能电池按照所用材料的不同可以分为硅、锗等半导体太阳能电池，以无机盐如硫化镉、砷化镓、铜铟硒等多元化合物为材料的半导体电池，染料敏化太阳能电池，功能有机小分子及高分子材料制成的太阳能电池等。其中，单晶硅太阳能电池占据主导地位^[17]。下面着重以单晶硅（c-Si）太阳能电池为例介绍导致光转换效率低的硅半导体禁带宽度（~1000nm）与标准太阳能辐射光谱（Globe AM1.5）不匹配问题。

如图1-1所示，太阳光到达地球表面的标准太阳能辐射光谱（Globe AM1.5）中，主要是波长位于300~2500nm的可见光和红外光；然而，理论上，只要波长等于1000nm的光辐照硅半导体，电子即可从半导体材料的价带跃迁至导带底部附近，产生光电流；但是，当波长位于300-1000nm之间的高能可见光辐照硅时，电子将从半导体材料的价带跃迁至导带底部以上，即导带内部，这样在产生光电流的同时，大部分可见光的能量将以晶格热损失的形式损耗^[18]；相反，波长位于1000nm-2500nm之间的低能红外光辐照硅半导体时，则不会产生任何光电流，也就是说这部分长波红外光直接透过硅电池，并未得到充分利用；因此，如何提

高太阳光的可见光和红外光的利用效率,并最终提高光电转化效率成为晶体硅太阳能电池技术未来广泛应用所面临的关键。

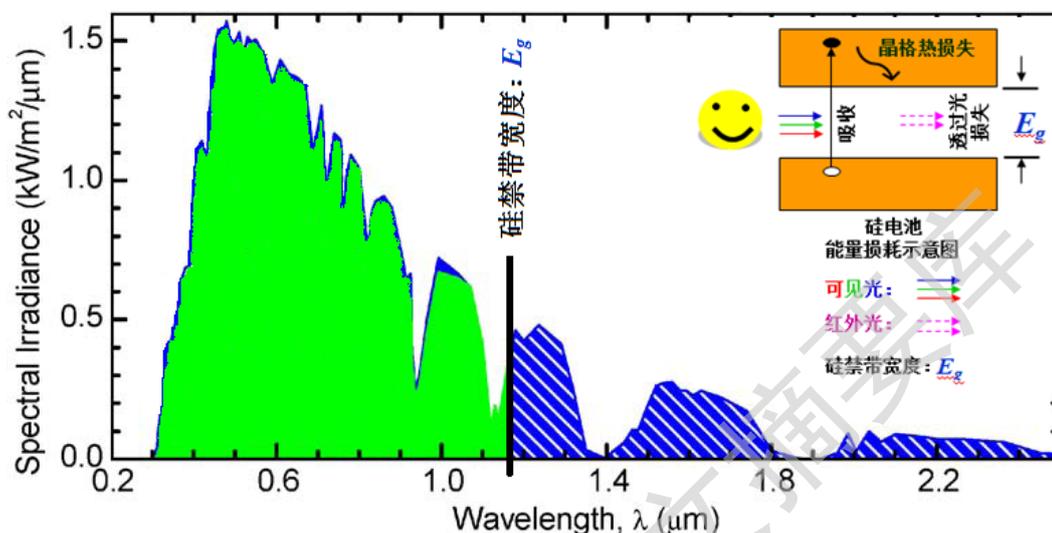


图1-1 太阳光到达地球表面的标准太阳能辐射光谱 (Globe AM1.5)、硅电池的禁带宽度及其能量损耗示意图 (右上角内插图)

针对上述问题,提高硅基太阳能电池转换效率的途径有两种:将紫外-可见光转换为1000 nm左右的红外光,以及将更长波的中红外和远红外光上转换 (up conversion, UC) 为约1000 nm的光。其中,将紫外-可见光转换为红外光的方式有量子剪裁 (quantum cutting, QC) 和频率转换 (down shifting, DS) 两种方式 [1.19]。如图1-2所示,对硅太阳电池而言,量子剪裁 (QC) 是将1个高能光子 (300-500nm)转换成2个的低能光子 (~1000nm),故理论上可获得最高200%的高能可见光利用率;同时,通过下转换修饰后的光波长与硅半导体禁带宽度完美匹配,将大幅度减少硅电池的晶格热损失,有助于提高光电转换效率;而能量低于500 nm的可见光则可以通过吸收一个可见光的高能光子,转换成1000 nm的低能红外光子的频率转换 (DS) 方式来实现光谱修饰,因为这部分的光子能量不足够达到2个红外光子 (~1000nm)能量的2倍。此外,太阳光谱中300-500nm波段光能量约为149 W/m²,而硅太阳电池目前实际利用的整个太阳光能量约为468 W/m²,前者能量是后者的32%,故太阳能量利用率有很大提高空间;综上所述,下转换方式是实现太阳光高效利用和提高硅电池光电转换效率的重要的太阳光谱修饰途径。

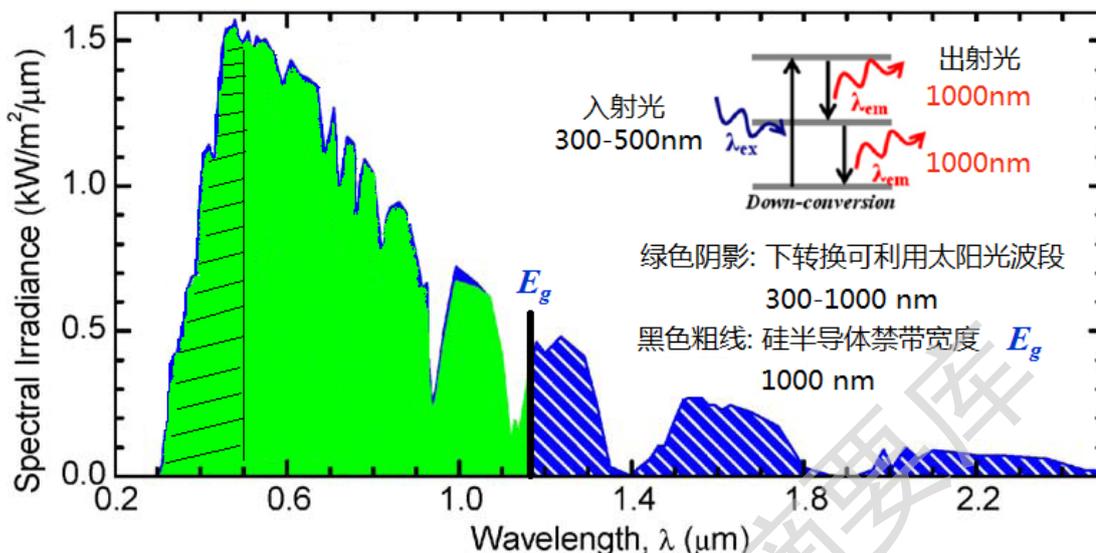


图1-2 标准太阳能辐射光谱 (Globe AM1.5) 和下转换太阳光谱修饰方式示意图
(右上角内插图)

1.3.2 稀土光转换材料研究进展

从已有的科学文献上看，国际国内有关面向硅太阳能电池光转换材料的报道，主要通过给体离子与受体离子对实现，利用给体离子吸收可见光，再通过能量传递，由受体离子发射近红外光子。

1.3.2.1 离子类型

从发光中心离子来看，由于单晶硅的最佳吸收位置在约1000 nm，所以通常选择具有1000 nm左右红外发光的离子作为发光中心。在三价稀土离子 (RE^{3+}) 中， Yb^{3+} 离子 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 两个能级之间能量差值对应约980 nm的发光^[20]，恰和单晶硅的最佳相应区间匹配。而且， Yb^{3+} 仅有的两个能级导致其约980 nm的发光非常高效，不存在其它的辐射衰减途径，即980 nm红外发光的荧光分支比为100 %。因此， Yb^{3+} 离子是目前最为广泛研究的硅基太阳能电池用红外发光中心。

除了 Yb^{3+} 离子外， Pr^{3+} 离子在低能红外光区到高能紫外光区均有丰富的能级。从这些能级分布可以看出：(1) Pr^{3+} 离子可以发出约1000 nm的红外光，与硅太阳

能电池的吸收带相匹配，可以作为红外发光中心；(2) Pr^{3+} 离子在紫外-可见光区的多重能级，使得 Pr^{3+} 离子与 Yb^{3+} 离子相比，与敏化离子能级匹配的可能性更大，更容易发生敏化离子到 Pr^{3+} 的能量传递。并且据报道， Pr^{3+} 离子自身可以进行从 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 逐级发射的量子剪裁过程^[21]。这个过程和多数 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 到 Yb^{3+} 离子的量子剪裁过程相比， Yb^{3+} 离子的量子剪裁是一个二级过程，而 Pr^{3+} 离子有相匹配的实际激发态能级，该剪裁过程是一个一级动力学的过程，相比之下一级动力学过程发光的 Pr^{3+} 更有优势。

从敏化离子的类型来看，可以分为窄带敏化和宽谱带敏化。窄带敏化离子主要是4f-4f跃迁的三价稀土离子，以目前主要研究的 Yb^{3+} 为发光中心为例， $\text{RE}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 离子对中，窄带敏化的稀土离子主要有 Tb^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Dy^{3+} 等，详见表1-1光转换材料的研究进展。这些4f-4f跃迁的敏化离子对太阳光的吸收是宇称禁阻的，对应着低振子强度的弱且窄的光谱吸收尖峰，在太阳光谱的吸收上仍然存在对太阳光效率不够高的问题。

相比而言，宽带敏化离子在对太阳光的吸收上则明显更有优势。宽带敏化离子从跃迁类型上，可以分为s-p跃迁吸收(Bi^{3+} , Pb^{2+})离子、f-d跃迁吸收(Ce^{3+} , Eu^{2+})离子、p-p跃迁吸收(Cr^{3+})离子^[22]。其中，具有强的宽带f-d跃迁吸收的 Ce^{3+} , Eu^{2+} 离子成为研究的热点。由于 Ce^{3+} 离子在很多体系中的激发带位置都高于500 nm，比较容易发生 Ce^{3+} 到 Yb^{3+} 离子的量子剪裁而实现光转换，是目前研究最多的宽带敏化离子。除此之外，还可以用电荷前移带以及基质敏化^[23]。

1.3.2.2 基质类型

如图1-1所示，近年来对 Yb^{3+} 发光中心的光转换材料的研究包含了氧化物(硼酸盐、磷酸盐、硅酸盐、铝酸盐)、氟化物，溴化物等体系^[1]。从化学稳定性上来看，氧化物具有良好的物理和化学稳定性，满足太阳能电池长期暴露于阳光下仍保持光学性质稳定的要求。从基质声子能量的角度来看，各无机材料中声子能量顺序如下：碘化物(160 cm^{-1}) < 溴化物 ($175-190 \text{ cm}^{-1}$) < 硫化物 ($200-300 \text{ cm}^{-1}$) < 氟化物 ($500-600 \text{ cm}^{-1}$) < 碲酸盐 ($600-850 \text{ cm}^{-1}$) < 锗酸盐 ($800-975$

cm^{-1}) < 硅酸盐 ($1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$) < 磷酸盐 (1100 cm^{-1}) < 硼酸盐 (1400 cm^{-1})。因此，在氧化物体系中，声子能量更大，更容易发生声子辅助的敏化离子到发光离子的能量传递。

1.3.2.3 光转换机理

当一个稀土离子自身能级间的能级差与另一个稀土离子的能级差相等或相近的情况下，很容易发生两个稀土离子间匹配能级的能量传递。能量传递方式分为两类：辐射的能量传递和非辐射的能量传递^[24]。非辐射能量传递又分为三种：共振传递、交叉弛豫以及声子辅助的能量传递。图1-3所示为能量传递的四种方式，其中S为敏化离子，A为激活离子。

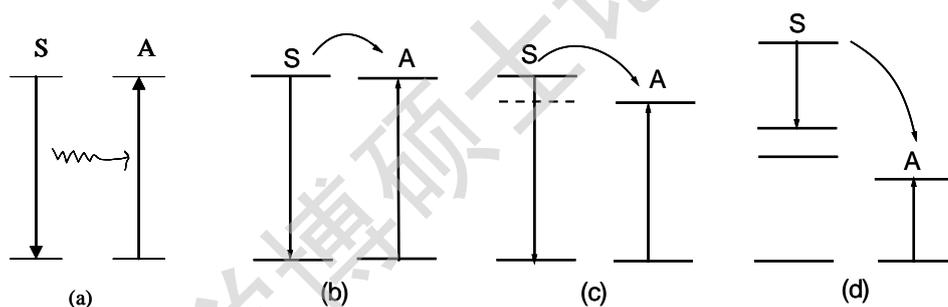


图1-3 能量传递的四种方式

其中，(a)过程为辐射的能量传递过程，在这一过程中，敏化离子(S)的发射光谱与激活离子(A)的吸收光谱能量一致，S的辐射光将被A吸收，发生辐射的能量传递。图(b)、(c)、(d)为无辐射的能量传递过程，过程(b)中S和A具有完全匹配的共振能级对，其共振传递也是可逆的。(c)中S能级对的能量与激活离子A能级对的能量不一致，但差别不大，借助体系中声子的辅助作用发生不可逆的能量传递。交叉弛豫(d)图中只有敏化离子S的部分激发能参与能量传递的过程，如图所示，两个激发态能级能量不同，但存在两组能级对的能量差相同，那么这两组能级对之间也可以产生无辐射的能量传递，中间过程也是不可逆的。这一交叉弛豫过程既可以发生在不同离子之间，也可能发生在同一离子的匹配能级之间。

在大多数材料中，具有f-f跃迁的三价稀土离子到发光中心 Yb^{3+} 的能量传递过程多是通过双光子参与的声子辅助能量传递方式，也被称为量子剪裁。对于这类f-f跃迁，下面将以经常研究的 Tb^{3+} 到 Yb^{3+} 的能量传递过程为例进行阐明^[25]。

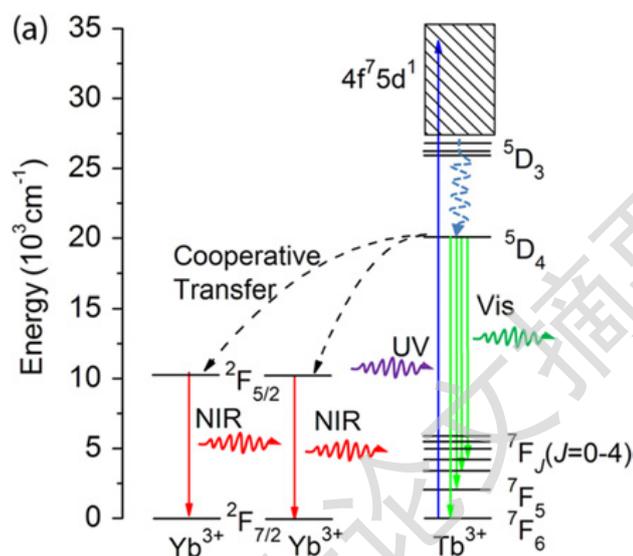


图1-4 Tb^{3+} 到 Yb^{3+} 的光转换机理图

从图1-4可以看出，由于 Tb^{3+} 离子与 Yb^{3+} 离子 $2\text{F}_{5/2}$ 能级的位置上没有相匹配的能级，不能通过直接的能量传递或者声子辅助的能量传递。而 Tb^{3+} 离子的 5D_4 激发态能级到基态能级的能级差恰好是 Yb^{3+} 离子基态与激发态能级差的二倍，从而可以实现一个 Tb^{3+} 离子将能量传给两个 Yb^{3+} 离子的协同能量传递，也可形象地称为量子剪裁过程（一个光子却产生两个光子的发光）。其整个吸收可见光到发射出红外光的过程下： Tb^{3+} 离子吸收一个高能的可可见光光子后，一个处于基态的电子被激发到较高的 $4\text{f}^75\text{d}^1$ 激发态，而后通过声子的作用振动弛豫到 5D_4 能级。处于 5D_4 能级的电子可以回到激发态并伴随着绿光发射，也可以同时将能量传递给两个基态的 Yb^{3+} 离子使其达到 $2\text{F}_{5/2}$ 激发态，自身回到 7F_6 基态能级。两个达到激发态的 Yb^{3+} 离子跃迁回到基态，实现了吸收一个高能光子而产生两个光子的红外发光。

在宽带敏化的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}-\text{Yb}^{3+}$ 的光转换过程中，一般来说，弱 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 的 5d 激发态达到 Yb^{3+} 离子基态与激发态能级差的二倍，就很可能发射类似于 Tb^{3+} 到 Yb^{3+} 的双光子协同能量传递过程^[26]。如图1-5所示， Ce^{3+} 的最低 5d 轨道能量大约

是 Yb^{3+} 离子能级差的二倍， Ce^{3+} 吸收一个光子将能量传递给了两个 Yb^{3+} 离子，将可见光转换成红外光。

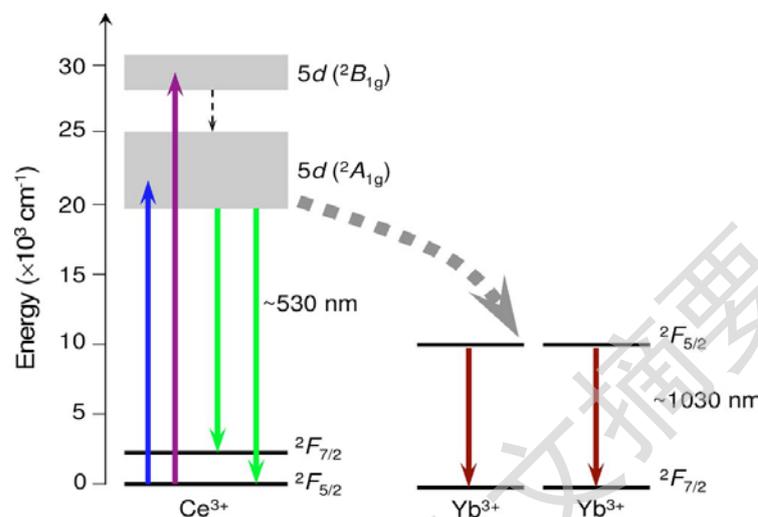


图1-5 Ce^{3+} 到 Yb^{3+} 的光转换机理图

1.3.2.4 材料形态

从材料形态的角度，光转换材料的研究主要集中在块体材料、微纳米粉体与薄膜，以及玻璃与陶瓷材料；就块材而言，相关研究历史很长且十分广泛，无论是过渡金属与稀土离子激活型、窄带与宽带敏化型、一级或二级动力学，还是氧化物、硫化物或氮化物等等，所涉及的合成方法主要采用传统高温固相法，而所得到的颗粒尺寸基本处于几个到几十个微米，颗粒形貌和分散性很差；最重要的是这些块材往往不透光，因此，基本无法实际应用到太阳能电池中。尽管如此，从光谱设计的角度，块材体系中关于光转换性质、规律与机理的研究为未来基于光转换材料的光伏器件研究打下了坚实的基础。针对块材形态的问题，部分科研工作者着力于探索研究微纳米粉体材料，所涉及的合成方法主要采用湿法或溶液合成法，包括水(溶剂)热法、燃烧法、共沉淀法、离子交换法和热分解法等等，与传统高温固相法相比，所得到的颗粒尺寸基本处于亚微米或者纳米级，颗粒形貌和分散性均可调控，其中，研究最多的是一些简单二元或者三元化合物，如

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 等,但是,这些体系基本存在对可见光吸收窄和近红外发光弱等等问题;相对而言,一些光转换性能较好的复杂体系却鲜有研究,可能是因为多元复杂化合物很难通过湿法合成得到。对于薄膜形态而言,已有文献主要集中在 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 以及 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 。所用合成方法主要有化学法包括溶胶凝胶法和液相沉淀法,以及物理方法如脉冲激光沉积法等。然而,所得到的上述材料体系存在吸收窄、发射带与太阳电池的最佳响应不匹配等等问题。具体而言,例如 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 仅仅在太阳光谱的紫外区有响应,且发射位于红光区,与硅或者锗太阳能电池的最佳光电响应(1000 nm或1540 nm)不匹配。此外,近年来关于光转换玻璃的研究也受到了重视,这类材料通常采用传统玻璃熔淬法制备,目前相关研究集中在普通玻璃、微晶玻璃和透明陶瓷三类。其中,普通玻璃如 $\text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ (或 $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}-\text{Yb}^{3+}$)共激活的硼酸盐玻璃、 $\text{Eu}^{2+}-\text{Yb}^{3+}$ 共激活的硅铝酸盐玻璃,该类材料基本都具有宽谱带吸收特性,其近红外发光峰位与硅基太阳能电池匹配^[27]。然而,其近红外发光效率相对低下。为此,有关微晶玻璃和透明陶瓷基光转换材料的研究,开始受到重视。与普通玻璃相比,微晶玻璃由于兼具玻璃透光性和微晶的高发光效率,因而被认为是更有前途的光转换材料,目前,主要研究集中在稀土氟化物体系,如 $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{YF}_3:\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$,这些玻璃微晶体系均具有很低的声子频率,理论上可以保证高的内量子发光效率;然而,如前所述,由于 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 等稀土离子吸收跃迁窄且属于禁戒的,因而实际近红外发光效率很低;与微晶玻璃一样,透明陶瓷基光转换材料也具有普通玻璃的透光性能同时拥有较高的发光效率,已有文献工作不多,典型例子如 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$,该材料具有很宽的吸收谱带,且发射出近红外光,从光谱谱型特征和峰位上看,是一种很理性的光转换材料,然而,由于 $\text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 间的能量传递涉及二级动力学过程或者金属-金属电荷迁移(MMCT)过程,因而,实际近红外发光强度仍需要进一步提高,其次,由于采用真空高温烧结的办法,故存在合成工艺复杂或者苛刻,制备成本高的不足;

综上所述,从材料形态上看,当前光转换材料的研究基本以块体粉体材料为主,侧重从光谱研究角度探索符合太阳能电池应用的材料设计理念与光谱规律。关于微纳米粉体、薄膜和玻璃体系的研究,尽管刚刚起步,但是,符合未来基于

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库