

文章编号:1674-2869(2018)06-0632-06

Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂:Pr³⁺, Yb³⁺发光性能及其在染料敏化太阳能电池中的应用

周佳,戴武斌*,黄珂,徐慢,王树林

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘要:通过将量子剪裁发光和长余辉发光材料的优点结合起来,本文提出了一种量子剪裁长余辉发光机理,以解决实际应用中量子剪裁需要实时激发源及长余辉发光过程效率较低的缺点。为了验证这一机理,采用固相反应法制备了Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂:Pr³⁺, Yb³⁺(CGGPY)荧光粉,并将其应用在染料敏化太阳能电池中以提升光电转化效率。利用X射线分析仪、能量色散X射线分析仪、荧光分光光度计和电化学工作站分别对CGGPY荧光粉的晶体结构、元素成分含量、光学性质及染料敏化太阳能电池(DSSCs)的平带电势、饱和电流密度和光伏参数进行表征。实验结果表明在DSSCs中掺杂CGGPY荧光粉能够将紫外光转换成近红外光,进而增加DSSCs的吸收效率及其光电流。当CGGPY掺杂的质量分数为6%时,DSSCs的光电转换效率达到8.658%,比未掺杂CGGPY的DSSCs提高了约46.7%。这种方法为提高DSSCs的光电转换效率提供了一条有效途径。

关键词:量子剪裁;长余辉;发光性能;染料敏化太阳能电池;Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂:Pr³⁺, Yb³⁺;固相反应

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2018.06.009

Luminescent Properties of Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂:Pr³⁺, Yb³⁺ and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells

ZHOU Jia, DAI Wubin*, HUANG Ke, XU Man, WANG Shulin

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Combining the advantages of quantum-cutting luminescence (QCL) and long-persistent luminescence (LPL) phosphor, we proposed a mechanism of quantum-cutting and long-persistent luminescence (QCLPL) to solve the problems that QCL process needs the real-time excitation source and the LPL process displays low efficiency in practical applications. To verify the mechanism, Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂:Pr³⁺, Yb³⁺(CGGPY) phosphors were prepared by solid state reaction and applied to dye-sensitized solar cells (DSSCs) with the improved light-to-electric conversion efficiency. The crystal structure, elemental content and optical properties of CGGPY phosphors, as well as the flat-band potential, saturated current density and the photovoltaic parameters of DSSCs were characterized by X-ray diffraction, energy-dispersion X-ray analysis, fluorescence spectroscopy and electrochemical workstation respectively. The experimental results show that doping CGGPY phosphors in DSSCs can convert ultraviolet light into near-infrared light, thereby increasing the absorption efficiency and photocurrent of DSSCs. When the doping mass fraction of CGGPY is 6% in DSSC, the light-to-electric energy conversion efficiency of the DSSC reaches 8.658%, increasing by 46.7% compared to the undoped DSSC. This method provides an effective way to improve the light-to-electric conversion efficiency of DSSCs.

Keywords: quantum-cutting; long-persistent; optical properties; dye-sensitized solar cells; Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂:Pr³⁺, Yb³⁺; solid state reaction

收稿日期:2018-03-30

基金项目:湖北省技术创新专项(2016ACA160);武汉工程大学博士启动基金(16QD28);武汉工程大学第九届研究生教育创新基金(CX2017013)

作者简介:周佳,硕士研究生。E-mail:18086432218@163.com

*通讯作者:戴武斌,博士,讲师。E-mail:wubin.dai@wit.edu.cn

引文格式:周佳,戴武斌,黄珂,等. Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂:Pr³⁺, Yb³⁺发光性能及其在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(6): 632-636, 640.

荧光和磷光是两种常见的光致发光,二者光学现象的区别在于停止激发光照射后,荧光立即消失,而磷光会持续一段时间^[1-3]。长余辉发光(long-persistent luminescence, LPL)材料的特点是能够储存外界光辐射的能量,然后以光子的形式缓慢释放,这个过程在去除激发光后能够持续几分钟甚至几小时。自1995年对LPL材料的研究以来,便发现了许多发光颜色不同的新型长余辉荧光粉,如:1)铝酸盐荧光粉CaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺(蓝色)^[4],SrAl₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺,B³⁺(蓝色)^[5];2)硅酸盐荧光粉CaMgSi₂O₆:Eu²⁺,Dy³⁺(蓝色)^[6];3)铝硅酸盐荧光粉Ca₂Al₂SiO₇:Eu²⁺,Dy³⁺(蓝色)^[7];4)氧硫化物荧光粉Y₂O₂S:Eu³⁺,Mg²⁺,Ti⁴⁺(橙红色)^[8];5)氧化物荧光粉MO:Eu³⁺(橙色到红色,M=Ca,Sr,Ba)^[9]。目前太阳能电池面临的最紧要问题是提高光电转换效率,量子剪裁发光(quantum-cutting luminescence, QCL)效应能够将一个高能光子转换成两个或多个低能光子^[10-12],这样可以使低能光子得到充分应用,避免了可见光子在向更低能量光子转化过程中的能量损失,因而得到学界的广泛关注。图1为LPL和QCL光学过程原理图。

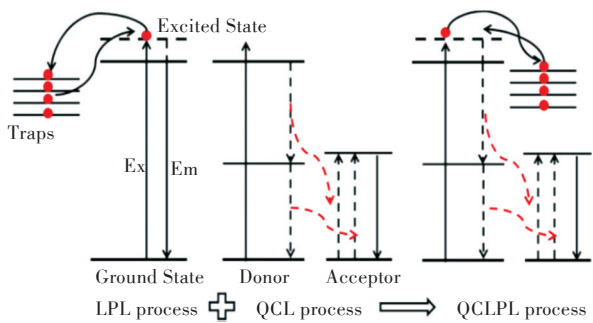


图1 LPL(左),QCL(中)和QCLPL(右)原理图

Fig. 1 Schematic diagram of LPL(left), QCL(middle) and QCLPL (right) processes

虽然LPL材料和QCL效应应用十分广泛,但是它们都存在各自的缺点,例如QCL效应需要实时激发源,而LPL材料将其吸收的能量转化为光能效率太低以致难以满足实际应用的需求。通过将QCL效应和LPL材料的优点结合起来,即图1所示的量子剪裁长余辉发光(quantum-cutting and long-persistent luminescence, QCLPL)过程,以克服它们存在的缺点。因此,与LPL过程相比,QCLPL过程的理论量子效率原则上可以增加两倍甚至两倍以上。为了验证这一机理,本文选择钙镓锗石榴石(Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂, CGG)作为荧光粉基质,Pr³⁺和

Yb³⁺分别作为供体离子和受体离子制备了Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂:Pr³⁺,Yb³⁺荧光粉,用以研究QCLPL过程的光学性质,然后将所制备的荧光粉作为下转换发光介质用在染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)中以研究其机理。

1 实验部分

1.1 实验原料

Ga₂O₃、CaCO₃、GeO₂、Yb₂O₃和Pr₆O₁₁,均为分析纯。

1.2 实验过程

按照摩尔计量比(3:4:6)准确称取基质原料Ga₂O₃、CaCO₃、GeO₂,然后分别称取少量Yb₂O₃,将称取的原料混合后放入玛瑙研钵中进行研磨,使其充分混合并达到符合要求的细度后转移到石英坩埚中,采用固相反应法,在1150℃的高温条件下焙烧7h,自然冷却至室温后即可得到结晶荧光粉粉末样品Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂:Yb³⁺(CGGY)。重复上述操作,依次制备荧光粉粉末样品Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂:Pr³⁺(CGGP)和Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂:Pr³⁺,Yb³⁺(CGGPY)。最后经过选粉、筛分、洗涤和干燥得到最终产物。

Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂:Pr³⁺,Yb³⁺掺杂到DSSCs中的详细准备过程和原则见参考文献^[13]。

1.3 表征方法

采用日本理学D/max-2500型X射线衍射分析仪(X-ray diffraction analysis, XRD)对样品进行物象分析,测试管电压40kV,管电流100mA,Cu Kα射线发射波长为0.154nm;采用EDX1800ROHS型能量色散X射线分析(energy-dispersion X-ray analysis, EDX)仪对元素成分含量进行分析,交流(220±5)V;采用HORIBA Jobin Yvon Fluorolog-3型荧光分光光度计在室温下测量样品的LPL光谱;在充满电解质溶液的电化学电池上进行电化学实验,其中包含一个Pt对电极,一个饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE)和一个工作电极。采用电化学工作站(CHI660C, Shanghai, China)测量电容-电压(capacitance-voltage, C-V)曲线和动电位参数;用配备型号为AM1.5G滤光片的150W氙灯模拟太阳光的白光光源,并使用硅光电二极管(PL-RC,北京敏光科技有限公司)将模拟光的光强校准到100mW/cm²以测量电流密度-电压特性(Current density-voltage, J-V)曲线来表征DSSCs的光伏参数。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图 2(a)为 CGGY,CGGP,CGGPY 荧光粉样品的 XRD 图谱及 $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 标准卡片(JCPDS 编号:11-0023)。由图 2(a)可以看出,样品 CGGY、CGGP、CGGPY 的 XRD 图出现的衍射角和衍射峰与标准卡片对应一致,说明掺杂离子 Pr^{3+} (0.1%~1%)和 Yb^{3+} (0.5%~3%)在掺杂摩尔分数范围内没有生成其它杂相,并且已经成功进入到 $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 晶格中。同时,以 CGG 主晶格掺杂 1% Pr^{3+} 和 2.5% Pb^{3+} 为例给出了 EDX 结果(见表

1),进一步证明 Pr^{3+} 和 Pb^{3+} 已经进入 CGG 晶格中。图 2(b)为 $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 、 Ca^{2+} 、 Ga^{3+} 和 Ge^{4+} 的晶胞结构。 $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 属于体心立方对称结构,晶格参数是 $a=1.225\text{ nm}$,单位晶胞分子数 $Z=8$ 。其中 Ca^{2+} 、 Ga^{3+} 和 Ge^{4+} 分别与 8 个、6 个和 4 个氧离子结合形成十二面体结构,八面体结构和四面体结构。当配位数为 8 时,由于 Pr^{3+} ($r=0.112\text{ 6 nm}$)、 Yb^{3+} ($r=0.098\text{ 5 nm}$)和 Ca^{2+} ($r=0.112\text{ nm}$)离子半径十分接近^[14],因此 2 种掺杂离子更倾向于在 Ca^{2+} 格位进行取代。而其它位置(当配位数为 6 时, Ga^{3+} 半径等于 0.062 nm ;配位数为 4 时, Ge^{4+} 半径等于 0.039 nm)不能满足掺杂条件,因此不能容纳 Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 。

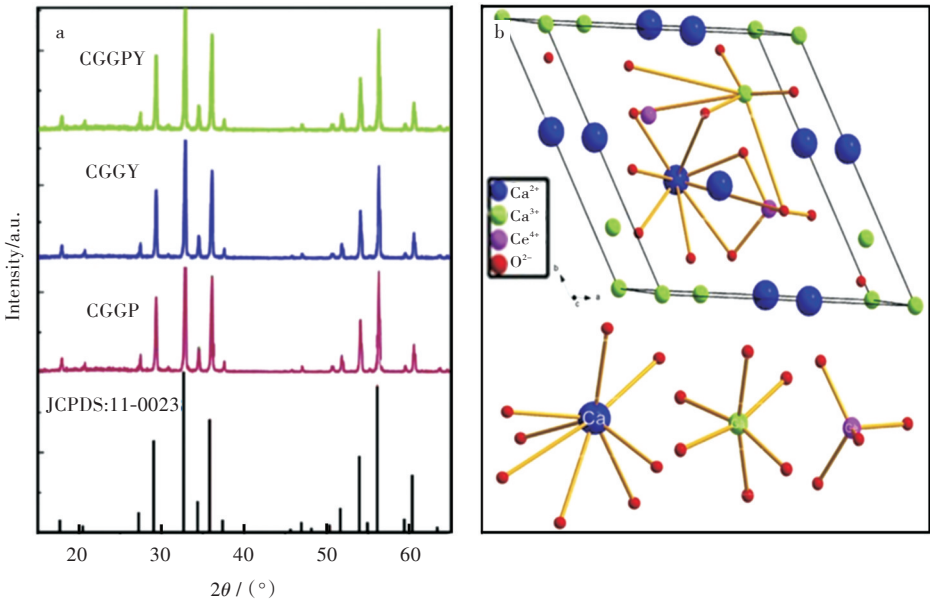


图 2 (a)CGGY,CGGP,CGGPY 荧光粉的 XRD 图和 $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 标准卡片,
(b) $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 、 Ca^{2+} 、 Ga^{3+} 和 Ge^{4+} 的晶胞结构

Fig. 2 (a)XRD patterns of CGGY,CGGP,CGGPY phosphors and the standard $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystal data,
(b)unit cell structures of $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 、 Ca^{2+} 、 Ga^{3+} and Ge^{4+}

表 1 CGG: 1%Pr ³⁺ , 2.5%Yb ³⁺ 的 EDX 测试结果				
Tab. 1 EDX results of CGG: 1%Pr ³⁺ , 2.5%Yb ³⁺				
元素	质量百分比 (归一化) / %	误差度 / %	原子百分比 / %	检测线
Ca	18.59	1.64	10.69	K 线
Ga	17.88	1.53	10.04	K 线
Ge	21.64	1.75	14.87	K 线
Pr	3.93	1.03	0.92	K 线
Yb	6.31	2.47	2.36	K 线
O	31.61	0	61.10	K 线
总计: 100, 拟合优度: 2.10				

2.2 发光性能研究

图 3(a)为 CGGY,CGGP 和 CGGPY 荧光粉样品在波长为 254 nm 的紫外光(Ultraviolet,UV)照射

下所测得的 LPL 光谱。光谱相对强度通过标准样品进行手动校正从而在 420 nm~1 500 nm 波长范围内绘制完整的 LPL 光谱。在相同的检测条件下,可以测得掺杂摩尔分数为 1%的 CGGP 荧光粉样品的 LPL 光谱,而掺杂摩尔分数为 2.5%的 CGGY 荧光粉样品的 LPL 光谱却不能观察到,说明掺杂离子 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_0$ 能级发射是实现 QCLPL 过程的关键。同时将测得的 CGGP 和 CGGPY 荧光粉样品的 LPL 光谱进行对比分析发现,在 CGGP 的基础上掺杂 Yb^{3+} 后观察到 CGGPY 荧光粉样品 LPL 光谱出现了 Yb^{3+} 能级对应的特征峰,说明在 CGGPY 荧光粉中存在着 $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量转移过程。图 3(b)为 CGGP 和 CGGPY 荧光粉样品的 LPL 光谱强度对照示意图,位于波长为 550 nm~680 nm 范围之间的发

射峰归属于Pr³⁺的能级跃迁(³P₀→³H₆和³P₀→³F₂),和CGGP荧光粉样品相比,CGGPY荧光粉样品峰值相对较小,说明掺杂Yb³⁺会使得其峰值强度降

低,这进一步说明该过程产生了能量转移并且主要与³P₀能级有关。

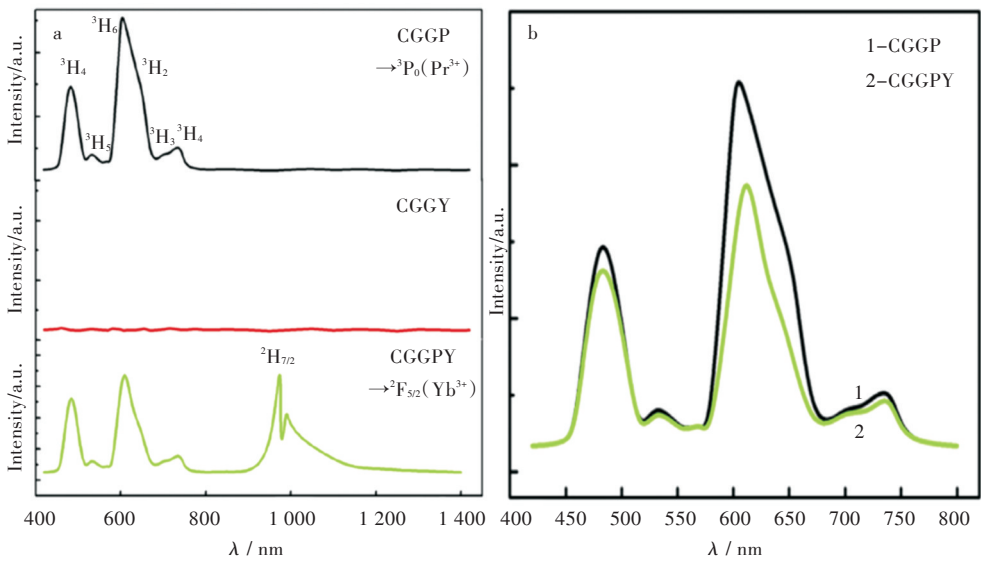


图3 (a)CGGY,CGGP和CGGPY 荧光粉的LPL光谱,(b)CGGP和CGGPY 荧光粉的LPL光谱强度对照

Fig. 3 (a)LPL spectra of CGGP,CGGY and CGGPY phosphors,(b)comparison of the LPL spectral spectral intensities for CGGP and CGGPY phosphors

2.3 CGGPY在DSSCs中的应用

由于DSSCs生产成本低,易于生产并且光电转换效率高,因此DSSCs成了国内外研究的热点^[15-16]。DSSCs的能量损失主要是由于DSSCs的吸收光谱与太阳能光谱失配造成的。通过将1个高能量光子“切割”成2个或更多较低能量的光子原则上可以提高效率,因此本文研究了使用CGGPY荧光粉将单个UV光子下转换成波长更长的近红外光(near infrared, NIR)光子以提高DSSCs的光电转换效率。

图4(a)为在TiO₂膜中掺杂不同质量分数的CGGPY荧光粉所测得的莫特-肖特基(Mott-Schottky, M-S)曲线,用以研究不同质量分数的CGGPY荧光粉对TiO₂能级的影响。由于TiO₂薄膜是一种n型半导体,Pr³⁺和Yb³⁺三价金属离子的引入会产生p型掺杂效应。根据M-S方程,可以计算出平带电势(flat-band potential, FB)。计算结果如表1所示,随着CGGPY掺杂质量分数的增加,平带电势V_{FB}从-0.363 V负移到-0.864 V,因此掺杂不同质量分数的CGGPY荧光粉虽然不能改变TiO₂薄膜半导体的类型,但掺杂率会影响费米能级(Fermi level, FL)和V_{FB}。图4(b)为掺杂不同质量分数的CGGPY荧光粉所测得的动电位参数,随着外加电压的增加,可以看出掺杂CGGPY荧光粉和未掺杂相比,

其饱和电流密度J_{SAT}均有一定程度的增加,且当CGGPY荧光粉掺杂的质量分数为6%时,其饱和电流密度达到最大值。图4(c)为在UV光(24 mW/cm²)照射下,在DSSCs中掺杂质量分数分别为0%和6%的CGGPY荧光粉所测得J-V曲线。通过公式(1)和公式(2)计算填充因子(Fill Factor, FF)和光电转换效率η:

$$FF = \frac{V_{\max} \times J_{\max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \tag{1}$$

$$\eta = \frac{V_{\max} \times J_{\max}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \tag{2}$$

其中J_{sc}表示短路电流密度,V_{oc}是开路电压,P_{in}是入射光功率,J_{max}和V_{max}分别是J-V曲线在最大功率输出点处的电流密度和电压。通过计算,测得未掺杂CGGPY荧光粉的DSSCs的光伏参数分别为:J_{sc}=13.311 mA·cm⁻²,V_{oc}=0.716 V,FF=0.573和η=5.902%;掺杂质量分数为6%的DSSCs的光伏参数分别为:J_{sc}=14.588 mA·cm⁻²,V_{oc}=0.790 V,FF=0.702和η=8.658%。可以看出,随着CGGPY荧光粉掺杂质量分数的增加,所测得的光伏参数逐渐增加,且当掺杂质量分数为6%时发生浓度淬灭,因此可以证明通过掺杂CGGPY荧光粉可以将UV光转换成NIR光,进而提高DSSCs的光电转换效率。图4(d)为在模拟太阳光照射下,在DSSCs中掺杂不同质

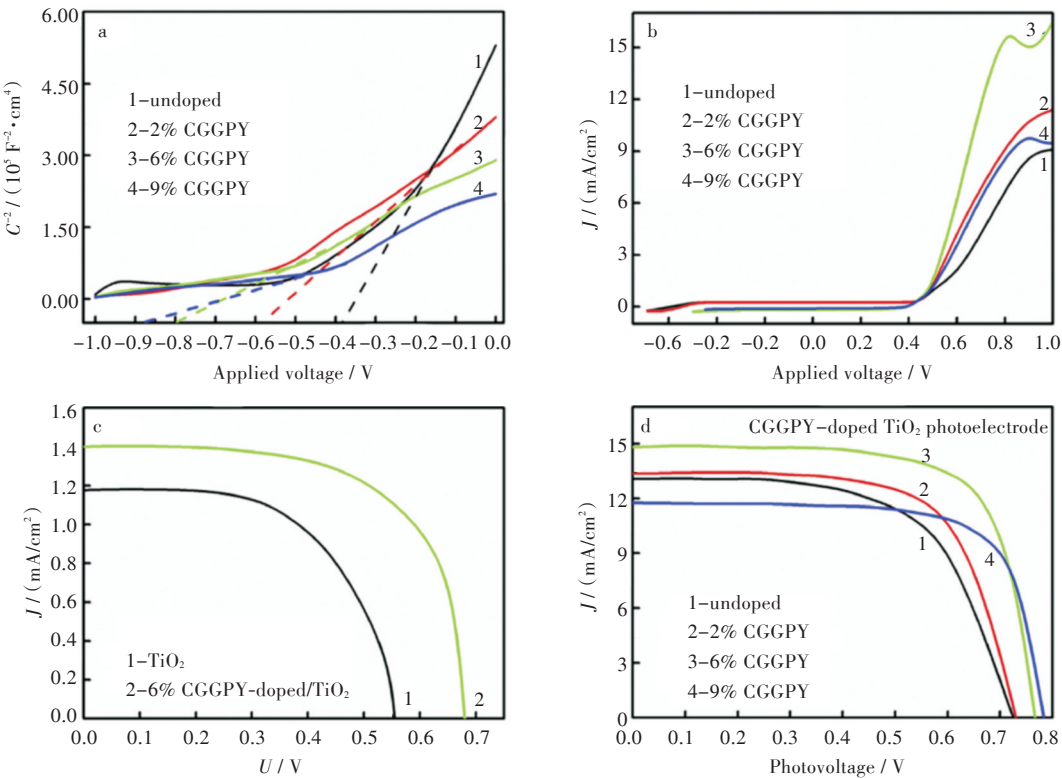


图 4 (a)TiO₂膜中掺杂不同质量分数的CGGPY荧光粉的M-S曲线;(b)掺杂不同质量分数的CGGPY荧光粉的动电位参数曲线;(c)UV光照射下,DSSCs中掺杂质量分数为0%和6%的CGGPY荧光粉的J-V曲线;(d)模拟太阳光照射下,DSSCs中掺杂不同质量分数的CGGPY荧光粉的J-V曲线

Fig. 4 (a)M-S plots of doping CGGPY phosphors with different mass fractions in TiO₂ film;
(b)The potentiodynamic parameters of doping CGGPY phosphors with different mass fractions;
(c)J-V curves of doping CGGPY phosphors with mass fractions of 0% and 6% in DSSCs under UV light irradiation;
(d)J-V curves of doping different mass fractions of CGGPY phosphors in DSSCs under simulated solar light irradiation

量分数的CGGPY荧光粉所测得的J-V曲线,将所测得的光伏参数列于表2中。从表2可以看出,当CGGPY荧光粉掺杂的质量分数为6%时,DSSCs的光电转换效率达到8.658%,比未掺杂CGGPY的DSSCs提高了约46.7%。以上结果表明在DSSCs中掺杂CGGPY荧光粉可以实现下转换发光,这为提高DSSCs的光电转换效率提供了一条有效途径。

表 2 DSSCs 中掺杂不同质量分数的CGGPY 荧光粉的平带电势,饱和电流密度以及光伏参数

CGGPY 掺杂 质量分数 / %	V_{FB} / V	$J_{SAT} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc} / V	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	$\eta / \%$
0	-0.363	8.886	0.716	13.311	0.573	5.902
2	-0.567	10.897	0.741	13.356	0.626	6.957
6	-0.801	15.759	0.790	14.588	0.702	8.658
9	-0.864	10.583	0.793	12.354	0.714	7.073

3 结 语

本文结合量子剪裁效应和长余辉发光材料的

优点,成功制备了Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂:Pr³⁺,Yb³⁺荧光粉,研究了其发光性能,并将其应用到染料敏化太阳能电池中,结果发现在DSSCs中掺杂CGGPY荧光粉,能有效增加该电池对太阳能的吸收效率以及光电流。当DSSCs中CGGPY掺杂的质量分数为6%时,DSSCs的光电转换效率达到8.658%,比未掺杂CGGPY的DSSCs提高了约46.7%,为提高DSSCs的光电转换效率提供了一条有效途径。

参考文献:

[1] VALEUR B, BERBERAN-SANTOS M N. A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory [J]. Journal of Chemical Education, 2011, 88(6): 731-738.

[2] LIN H, WANG B, XU J, et al. Phosphor-in-glass for high-powered remote-type white AC-LED [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2014, 6(23): 21264-21269.

[3] JONSCHER A K, DE POLIGNAC A. The time dependence of luminescence in solids [J]. Journal of

(下转第 640 页)