

Tm³⁺/Yb³⁺共添加 TeO₂系ガラスの青色アップコンバージョン発光特性

Blue Up-Conversion Photoluminescence Properties of Tm³⁺/Yb³⁺ Co-Doped TeO₂ Glasses

名古屋工大¹, 仏リモージュ大² ○早川 知克¹, 内田 雅幸¹, J. R. Duclère², P. Thomas²

Nagoya Inst. Tech.¹, Limoges Univ.², Tomokatsu Hayakawa¹, Masayuki Uchida¹,

Jean René Duclère², Philippe Thomas²

E-mail: hayatomo@nitech.ac.jp

【緒言】 Tm³⁺イオンは増感剤となる希土類イオンから 3 段階のエネルギー移動により、青色のアップコンバージョン発光(UCPL)を示す。しかしながら、エネルギー損失なくすべてのエネルギーを受け取る確率は低く、その確率を高めることが課題となっている。本研究では UCPL 蛍光体の母体材料として、低フォノンエネルギーや高化学耐久性などの特徴を有する TeO₂系ガラスに着目している。本研究では、Tm³⁺イオンと増感剤として有効な Yb³⁺イオンを共添加した TeO₂系ガラスを作製し、UCPL 特性の測定および Judd-Ofelt 解析を行った。そして青色アップコンバージョン発光に関わるエネルギー移動確率 γ_{45} を算出した。また、得られたエネルギー移動確率 γ_{45} から青色 UCPL の希土類濃度依存性を評価した。

【実験方法】 熔融急冷法により、60TeO₂-30TiO_{0.5}-(9-x)ZnO-xTm₂O₃-1Yb₂O₃ (x=0.1~0.5)ガラスを作製した。熔融温度は 800°Cで、熔融時間は各組成につき、30 分と 8 時間の 2 種類を作製した。UCPL 測定には、975 nm レーザーダイオードを用いた。実験では、レーザーパワー密度を 12 段階に変化させ測定を行い、Tm³⁺イオンの青色発光に関わる Yb³⁺→Tm³⁺間エネルギー移動について評価した。そして、測定した UCPL 特性と吸収特性から、Judd-Ofelt 解析を用いて希土類元素間のエネルギー移動の効率を表すエネルギー移動確率 γ_{45} を求めた。

【結果と考察】 UCPL 測定では、すべてのガラスにおいて Tm³⁺イオンの ¹G₄→³H₆(480nm, 青色), ³F_{2,3}→³H₆(650nm, 赤色), ³H₄→³H₆(800nm, 近赤外)の遷移による発光ピークが観測された。そこで、800nm の近赤外発光に対する 480nm の青色発光の積分強度比($r = I_{480}/I_{800}$)とレート方程式に基づく式(1)を用いて飽和強度比 a を算出した (W. F. Silva, et al., *J. Lumin*, **128** (2008) 744)。

$$r = I_{480}/I_{800} = aI_{exc}/I_S / (1+I_{exc}/I_S) \cdots \cdots (1) \quad a = N_d \tau_5 \gamma_{45} (\nu_{50} A_{50} / \nu_{30} A_{30}) \cdots \cdots (2)$$

式(1)において、 I_{exc} は励起光強度、 I_S は $r=a/2$ のときの I_{exc} 値である。また、式(2)の N_d はYb³⁺ドナー濃度、 τ_5 は¹G₄,|5>の発光寿命、 ν_{50} は¹G₄,|5>から³H₆,|0>までの遷移エネルギー、 ν_{30} は³H₄,|3>から³H₆,|0>までの遷移エネルギー、 A_{50} は¹G₄,|5>から³H₆,|0>への発光確率、 A_{30} は³H₄,|3>から³H₆,|0>への発光確率であり、飽和強度比と Judd-Ofelt 解析から得られた発光確率(A_{30} , A_{50})を用いて、式(2)からエネルギー移動効率 γ_{45} を算出した。飽和強度比 a の Tm₂O₃ 濃度依存性を図 1 に示す。また、算出したエネルギー移動確率の Tm₂O₃ 濃度依存性を表 1 に示す。表 1 から 8 時間熔融したガラスでは Tm₂O₃ が 0.2mol%の時に最大値を示し、より高濃度側では減少していくのに対して、30 分熔融したガラスでは Tm₂O₃ の増加とともにエネルギー移動効率は単調に減少した。これは、熔融時間が長く、均一に希土類元素が分散していると考えられる 8 時間熔融したガラスについては Tm₂O₃ が 0.2mol%の時に最もエネルギー移動を起ししやすい位置に希土類元素(Yb/Tm比=5)が存在しており、一方、希土類元素が偏析していると考えられる 30 分熔融したガラスでは Tm₂O₃ が増加することによって偏析による濃度消光の影響が大きくなることが原因と考えられる。

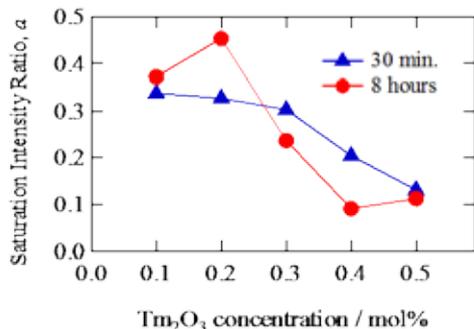


Fig.1 Experimental data of saturated intensity ratio, a for Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped TeO₂-TiO_{0.5}-ZnO glasses as a function of Tm₂O₃ concentration x . (Yb₂O₃:1mol%)

Table 1. Tm₂O₃ concentration dependence of energy transfer rate (ETR) γ_{45} for Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped TeO₂-TiO_{0.5}-ZnO glasses. (Yb₂O₃:1mol%)

Tm ₂ O ₃ concentration x	ETR, γ_{45} ($\times 10^{-17}$ cm ³ /s)	
	30 min.	8 hours
0.1	2.32	3.72
0.2	2.28	4.13
0.3	2.31	1.81
0.4	1.48	0.71
0.5	0.84	0.76