

Tb³⁺/Yb³⁺共添加 ZrO₂-SiO₂ ナノ結晶化ガラスの ダウンコンバージョン発光メカニズム

Down Conversion luminescence Mechanism of Tb³⁺,Yb³⁺ codoped ZrO₂-SiO₂ Nano-crystallized Glasses

名古屋工業大学大学院¹, リモージュ大学²

○早川 知克¹, 磯谷雅斗¹, ジョンロネデクレア², フィリップトーマス²

Nagoya Inst. Technol.¹, Limoges Univ. SPCTS lab.²,

○Tomokatsu Hayakawa¹, Masato Isogai¹, Jean René Duclère², Philippe Thomas²

E-mail: hayatomo@nitech.ac.jp

【緒言】近年、波長変換材料として位置付けられる、希土類イオンの量子切断機構を用いた蛍光体（ダウンコンバージョン(DC)蛍光体）は、結晶 Si 太陽電池などへの応用が期待されている^[1]. DC 蛍光体を利用して、従来発電に寄与しなかった紫外・可視光を Si のバンドギャップ近傍の近赤外光に波長変換することで、変換効率の向上を狙うことができると考えられるからである. そこで本研究では、Tb³⁺, Yb³⁺を共添加した ZrO₂-SiO₂ ナノ結晶化ガラスをゾルゲル法により作製し、この透明ナノコンポジットにおける Tb³⁺から Yb³⁺への波長変換特性及び DC 発光機構を評価した.

【実験方法】Si(OC₂H₅)₄ (TEOS), Zr(OC₃H₇)₄, TbCl₃·6H₂O, YbCl₃·6H₂O を原料とし、ゾルゲル法によってゾルを調製した. 得られたゾルを 60 °C で 12 時間乾燥し、80 °C で 24 時間水蒸気処理することによってゲルを形成させ、最後に(900~1100°C)でそれぞれ大気中 5 時間熱処理を行うことで熱処理温度の異なるナノ結晶化ガラスを作製した^[2]. 作製した試料は ZrO₂ と SiO₂ の比を 30:70, Tb³⁺, Yb³⁺の濃度は Tb₂O₃, Yb₂O₃ として ZrO₂ に対してそれぞれ 1, 10 mol% になるように調整した.

【結果と考察】Tb³⁺直接励起の条件下で、熱処理温度の異なる全ての試料において Yb³⁺の ²F_{5/2}→²F_{7/2} 発光が確認でき、Tb³⁺から Yb³⁺へのエネルギー移動が発生していることがわかった. Tb³⁺発光寿命の測定結果からは熱処理温度の上昇に伴いエネルギー移動効率が向上することが明らかになり、得られたエネルギー移動効率の最大値は熱処理温度 1100 °C の試料で 79.1%であることが分かった. 次に、DC 発光機構について調査を行った結果を Fig.1 に示す. Q. Duan らによると^[3], DC 積分発光強度を励起レーザーパワーに対して両対数グラフにプロットし傾きを算出することによって DC 発光メカニズムが評価でき、Tb³⁺/Yb³⁺系の場合、傾きが 1.0 の場合 DC は協同エネルギー移動 (Fig.1 挿入図(1)) に従い、傾きが 0.5 の場合 DC は Tb³⁺の中間仮想準位を利用したエネルギー移動 (Fig.1 挿入図(2)) に従うとされる. 得られた両対数グラフから傾き *n* を算出したところ、全ての熱処理温度の試料において傾きは約 1.0 の値をとり、DC 発光メカニズムは協同エネルギー移動が支配的であることが明らかとなった.

【参考文献】[1] S. Ye, et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 14112. [2] T. Hayakawa, et al. *Phosphor Safari*, Niigata, Japan, (2011). [3] Q. Duan, et al. *Opt. Lett.* **37** (2012) 521-523.

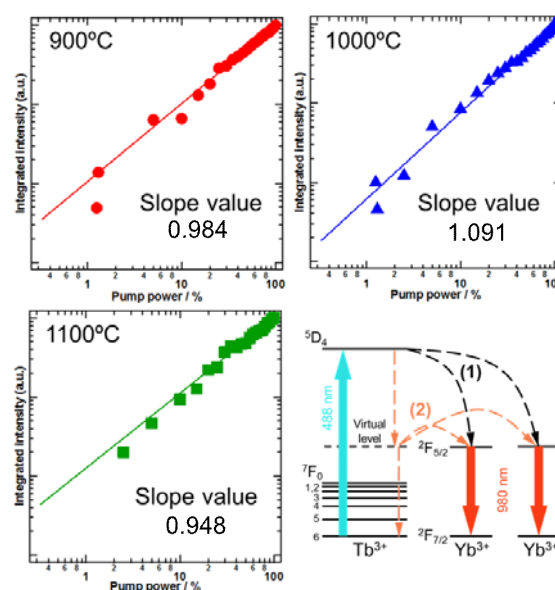


Fig.1 Double logarithmic plot of Yb³⁺ emission intensities versus the pump power at 488 nm for Tb³⁺/Yb³⁺ co-doped 30ZrO₂-70SiO₂ glasses and DC mechanism model in Tb³⁺/Yb³⁺ system.