

Tm,Yb 共添加 ZnO ナノワイヤ構造における ダウンコンバージョン挙動の観測

Observation of down-conversion behavior in ZnO:Tm,Yb/ZnO core-shell nanowires

阪大院工 ○館林 潤, 中島 徳仁, 三品 匡央, Dolf Timmerman, 市川 修平, 藤原 康文

Osaka Univ. ○J. Tatebayashi, T. Nakajima, M. Mishina, D. Timmerman, S. Ichikawa and Y. Fujiwara

E-mail: tatebaya@mat.eng.osaka-u.ac.jp

Tm³⁺と Yb³⁺を共添加した蛍光体は Tm³⁺イオンの 4f 殻内励起を介した、波長 980 nm に遷移を持つ Yb³⁺イオンへのダウンコンバージョン(Down Conversion: DC)機能を有するため、Si 太陽電池のエネルギー変換効率向上のための波長変換材料として注目されている[1]。紫外域に高い光吸収率を広い帯域で有する ZnO を希土類イオンの添加母体として用いることで、希土類イオンの励起が ZnO 母体からのエネルギー輸送により効率良く生じることから[2]、波長変換効率の向上が期待される。我々は、Tm 及び Yb を共添加した ZnO ナノワイヤ構造を作製し、DC に必要とされる Tm³⁺イオンの ¹G₄→³H₆ 遷移に起因する波長 490nm 付近での発光を世界で初めて観測することに成功した[3]。今回、Tm³⁺イオンから Yb³⁺イオンへのエネルギー輸送、つまり DC 挙動を示すため、ZnO:Tm,Yb/ZnO コアシェルナノワイヤ構造の詳細な光学特性を評価したのでこれを報告する。

本研究では、ジエチルジンク (DEZn) と酸素を原料としたスパッタ援用 MOCVD 法によりサファイア(0001)基板上に成長温度 650°C で ZnO ナノワイヤ構造を作製した。その後、ZnO 成長中に基板上部で Tm₂O₃,Yb₂O₃ 混合ターゲットを RF スパッタリングすることにより ZnO:Tm,Yb/ZnO コアシェルナノワイヤ構造を作製した(図(a))。走査型電子顕微鏡によって表面状態を観察した結果、直径 50 nm 程度の高密度 ZnO ナノワイヤ (1.25×10⁸ 本/cm²) 上にマッチ棒状のコアシェル様ナノワイヤ構造の形成が確認された(図(b))。また、本ナノワイヤ構造において低温で He-Cd レーザ(励起波長 325nm)励起によるフォトルミネセンス (Photoluminescence: PL) 測定を行った結果、980 nm 付近に Yb³⁺イオン、800nm 及び 490 nm 付近に Tm³⁺イオンの 4f 殻内遷移に起因した発光が観測された(図(c))。Tm³⁺イオンの 490 nm に対応する準位は Yb³⁺イオンへのエネルギー輸送に関係する準位である。図(d)に 980 nm 近傍における Yb³⁺イオンからの PL スペクトルの励起波長依存性を示したものである。He-Cd レーザにより ZnO 母体を励起した場合、母体からエネルギー輸送が起き Yb³⁺イオンからの発光が観測された。一方 Ar レーザ(励起波長 457, 488 及び 514nm)で励起した場合、488nm で励起したときのみ Yb³⁺イオンからの発光が確認された。これは、Ar レーザにより Tm³⁺イオンが直接励起され Yb³⁺イオンにエネルギー輸送が起きた結果発光しているものであり、Tm³⁺イオンから Yb³⁺イオンへの DC 挙動を示唆するものであると考えられる。

【謝辞】本研究は科研費「特別推進研究 (No.18H05212)」及び「基盤B (No.19H02573)」の支援を受けた。

【参考文献】[1] L. Xie *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, (2009) 061905. [2] T. Tsuji *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 111101. [3] J. Tatebayashi *et al.*, J. Cryst. Growth. **503** (2018) 13.

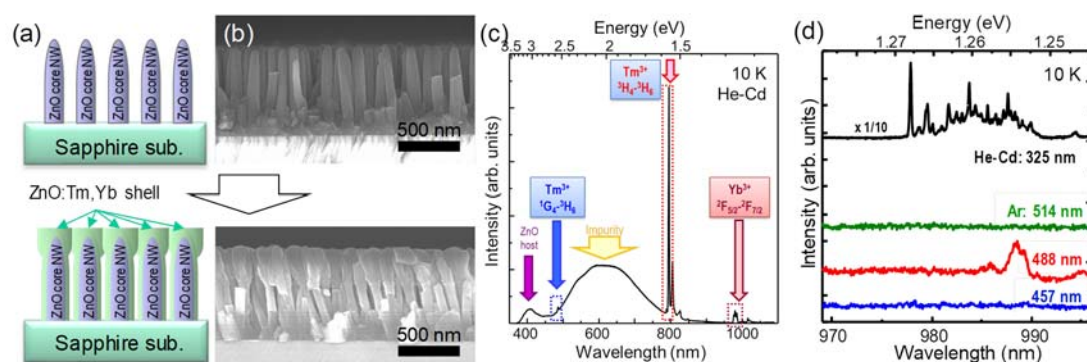


Figure (a) Schematic and (b) SEM images of (top) typical ZnO NWs and (bottom) ZnO:Tm,Yb/ZnO core-shell NWs on sapphire substrates. (c) PL spectra of ZnO:Tm,Yb/ZnO core-shell NWs at 10K with an excitation by He-Cd lasers. (d) enlarged PL spectra at 10K in the vicinity of Yb³⁺ luminescence with an excitation by He-Cd and Ar lasers.