

Er³⁺, Ni²⁺共添加 Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂ ガーネットの広帯域応答アップコンバージョン発光 Broadband-sensitive upconversion emission of Er³⁺, Ni²⁺-co-doped Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂ garnet

豊田中研[○]竹田 康彦, 水野 真太郎, ルイテル ホム ナト, 谷 俊彦

Toyota Central R&D Labs., Inc. [○]Yasuhiko Takeda, Shintaro Mizuno, Hom Nath Luitel, Toshihiko Tani

E-mail: takeda@mosk.tytlabs.co.jp

アップコンバージョン(UC)は太陽光エネルギーの利用効率を格段に向上させる方法の一つである。Er³⁺添加材料は波長 1.55 μm 帯の光を 0.98 μm に変換するので結晶シリコン太陽電池に応用されるが、Er³⁺の吸収帯域が狭いため、太陽光スペクトルのごく一部しか利用できないことが欠点である[1]。我々は、ペロブスカイト構造をもつ La(Ga_{0.5}Sc_{0.5})O₃ [2], CaTiO₃ [3]などに Er³⁺と Ni²⁺を共添加することにより UC 応答の広帯域化を実現した。この場合、Ni²⁺は、結晶シリコンにも Er³⁺にも吸収されない 1.1–1.45 μm 光を吸収し、そのエネルギーを Er³⁺に移動させる増感材として機能する。この広帯域応答アップコンバーターの応用範囲を広げるため、透明セラミックスの形成を目指して、立方晶である Gd₃Ga₅O₁₂ (GGG) ガーネットを母材に用いて同様の広帯域 UC を実現したが、発効効率は大幅に低下した[4]。そこで、効率低下の要因となるエネルギー散逸機構を解明し、これを抑制するために新たな母材である Ca₃Ga₂G₃O₁₂ (CGGG) ガーネットを用いた[5]。

図 1 は Ni²⁺添加 GGG, CGGG の拡散反射 (R_d) スペクトルである。6 配位 Ni²⁺の吸収に加えて、GGG の場合には 4 配位 Ni²⁺の吸収が現れた。4 配位 Ni²⁺の第 1 励起準位 (³T₂(³F)) は Er³⁺の第 1 励起準位 (⁴T_{13/2}) よりも低エネルギーに位置するので、励起された Er³⁺から 4 配位 Ni²⁺へのエネルギー散逸が生じる。4 配位 Ni²⁺のイオン半径 (0.55 Å) は 4 配位 Ga³⁺のイオン半径 (0.47 Å) に近いので、添加された Ni²⁺の一部が GGG 中の 4 配位 Ga サイトを占めるのを避けられない。そこで、ガーネット構造中の 4 配位サイトをイオン半径が Ni²⁺よりもはるかに小さい Ge⁴⁺ (0.39 Å) に置き換えた CGGG を母材に用いると、4 配位 Ni²⁺に起因する吸収が消滅した。

4 配位 Ni²⁺を除いた効果を確認するために、Er³⁺をパルス光励起した後の Stokes 発光強度の減衰曲線から Er³⁺から Ni²⁺へのエネルギー散逸速度を求めた結果が図 2 である。GGG に替えて CGGG を母材に用いることにより、エネルギー散逸が抑制されたことがわかる。

Er³⁺の発光効率を向上させるためには、結晶場の歪を増強することが有効である。電気的中性を保ちながら母材に含まれるイオンよりも大きさの異なるイオンを共添加した。加えて、Er³⁺, Ni²⁺の添加量の影響を調べた。その結果、(Ca_{0.6}Er_{0.1}Y_{0.1}Li_{0.2})(Ga_{0.98}Ni_{0.01}Nb_{0.01})Ge₃O₁₂ の組成により、最も高効率の Ni²⁺励起 Er³⁺ UC 発光が得られた。UC 発光の内部量子効率 (IQE) スペクトルを図 3 に示す。Ni²⁺増感励起 (励起波長 1.1–1.4 μm) の場合と Er³⁺直接励起の場合の IQE がおおよそ一致することは、Ni²⁺から Er³⁺へのエネルギー移動効率が 1 に近いことを示唆する。これは Ni²⁺発光の時間分解分光により確認された。

本研究の一部は、JST 戦略的創造研究推進事業—先端的低炭素化技術開発 (ALCA) の助成を受けた。

[1] J. A. Briggs, et al., JAP **113**, 124509 (2013); C. M. Johnson, et al., IEEE J. Photovolt., **4**, 799 (2014);

[2] Y. Takeda, et al., Appl. Phys. Lett. **108**, 043901 (2016); Y. Takeda, et al., J. Lumin. **194**, 778 (2018).

[3] H. N. Luitel, et al., RSC Adv. **6**, 55499 (2016); H. N. Luitel, et al., RSC Adv. **7**, 41311 (2017).

[4] Y. Takeda, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 08RF02 (2018).

[5] Y. Takeda, et al., J. Am. Ceram. Soc., <https://doi.org/10.1111/jace.16193>.

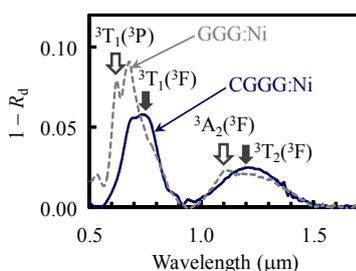


Fig. 1 Diffuse reflectance (R_d) spectra. Absorption bands of the six- and four-coordinated Ni²⁺ are indicated by filled and open arrows, respectively.

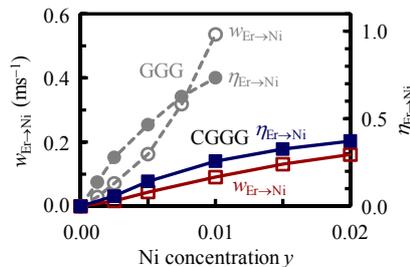


Fig. 2 Energy dissipation rate, $w_{\text{Er} \rightarrow \text{Ni}}$, and efficiency, $\eta_{\text{Er} \rightarrow \text{Ni}}$, from the Er³⁺ to the Ni²⁺.

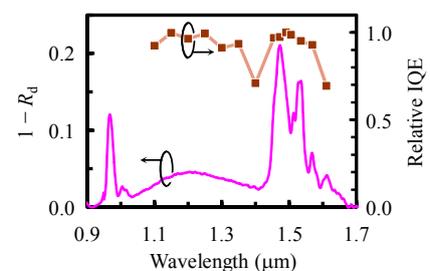


Fig. 3 Relative IQE of the UC emission of CGGG:Er,Ni,Li,Y,Nb compared with the absorption spectrum.