

氏名(本籍)	ロ シャンジャ (中国)			
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	博甲第6404号			
学位授与年月日	平成25年3月25日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	数理物質科学研究科			
学位論文題目	Synthesis and Upconversion Properties of NaYF₄:Er Nanocrystals			
主査	筑波大学教授	理学博士	秋本克洋	
副査	筑波大学教授	工学博士	山部紀久夫	
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	牧村哲也	
副査	物質・材料研究機構	博士(工学)	角谷正友	
	主幹研究員			

論文の内容の要旨

本論文は、太陽電池の高効率化をめざし、太陽電池では有効に光電変換されない波長の光、すなわち太陽電池材料が有するバンドギャップ以下の光を有効に利用するため、アップコンバージョン材料を開発し、その新規な作成法を確立し、アップコンバージョン特性を調査したものである。

アップコンバージョンとは長波長の光子を2個吸収し、エネルギーの高い短波長の光子1個に変換することをさし、母体材料に希土類が添加された材料がよく使われる。太陽電池材料は半導体で構成されており、そのバンドギャップ以下のエネルギーの光は透過するため発電に寄与しない。そこで、エネルギーの小さい長波長の光を短波長の光に変換すれば、太陽電池の効率向上が期待され、近年研究が盛んである。本研究では希土類イオンを取り込む母体材料として、比較的アップコンバージョン特性が良いことで知られる NaYF₄ を用いるが、この材料は作成時にフッ化物などの有毒ガスを生成する。このため、毒性ガスを放出しない新規な作成法を開発することから研究をスタートした。希土類イオンには太陽光スペクトルで赤外領域の光吸収に適する Er を選択した。

毒性ガス生成を防ぐため、出発物質として炭酸塩、アンモニア化合物等を選択した。これらの選択により、ガス生成物を二酸化炭素とアンモニアにする反応系で NaYF₄ の作成に成功した。NaYF₄ は立方晶と六方晶が存在するが光学特性のよい六方晶を選択的に作成する条件探索を行った。反応温度、時間、溶液の種類など様々な条件を検討し、ほぼ100%六方晶が形成できる条件を確立した。

作成した NaYF₄:Er を用いて Er の共鳴吸収波長領域以外でのアップコンバージョン特性を調べた。これは太陽光スペクトルが幅広く、希土類イオンの吸収がスペクトル上で狭い領域に限られ、幅広い太陽光スペクトルにどのような効果があるかを調べるためである。Er の光吸収は 1470nm から 1570nm 程度の半値幅 500nm 程度の領域である。今回 1620nm の共鳴吸収領域から外れた光を照射し、アップコンバージョン特性を調べた。効率は共鳴吸収時より低くなるが、980 (⁴I_{11/2} → ⁴I_{15/2})、800 (⁴I_{9/2} → ⁴I_{15/2})、660 (⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}) and 540 nm (⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) のアップコンバージョン発光が観測された。1620nm の励起でアップコンバージョンが生じた理由として、ラマン測定より得られたフォノンエネルギーがおおよそ共鳴吸収との差に一致する

ことからフォノン支援励起が生じていると結論した。1620nm の共鳴吸収からズレた励起の場合は励起効率の温度依存性が大きいことがわかり、フォノン関与が裏付けられた。励起強度依存性より 980 (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$)、800 (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$)、は 2 段階励起、660 (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) and 540 nm (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) は 3 段階励起と同定した。

太陽電池への応用を考えた場合、ブロードバンド励起が通常の励起となるため、共鳴吸収と非共鳴吸収の同時励起が生じた場合のアップコンバージョン特性を調査した。実験としては共鳴吸収に対応する波長と、共鳴領域外の波長の 2 波長照射効果を調べた。2 波長照射することにより、それぞれ 1 波長で励起するよりも強いアップコンバージョン発光が得られた。励起のパスがいくつか並行して行われることで励起効率が上がったと解釈した。また、励起パスの考察より、2 段階励起の効率がエネルギー移動励起とほぼ同程度で生じていることが分かった。従来、エネルギー移動励起が 2 段階励起より生じやすいと論じられていたが、2 段階励起の確立はそれほど小さくないことが明らかになった。

以上の知見は、太陽電池の高効率化に向けたアップコンバージョン応用の可能性を示しただけでなく、アップコンバージョンにおける光プロセスの理解が進展したと言える。

審査の結果の要旨

NaYF₄ の新しい作成法の確立、それを用いて希土類の共鳴吸収波長領域から少しズレた波長の励起特性と光プロセスについて論じ新規な知見を得ている。これらの結果はアップコンバージョンの光プロセスを理解するうえで重要な情報を含んでおり、また、吸収波長領域が狭い希土類を用いたアップコンバージョン材料としての太陽電池応用の可能性を示した点で評価できる。

平成 25 年 2 月 21 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。