

Er 系希土類アップコンバージョンナノ粒子の発光色制御と薄膜化

(帝京科学大院理工¹・早稲田大先進理工²)

○溝口 隆介¹・Truptimayee Behera²・松村 脩平²・石井 あゆみ²

Development of Lanthanide Based Up-conversion Materials with Multicolor Luminescence and Fabricated of Thin film (¹Graduate School of Science and Engineering, Teikyo University of Science, ²School of Advanced Science and Engineering, Waseda University)

○Ryusuke Mizoguchi,¹ Truptimayee Behera,² Shuhei Matsumura,² Ayumi Ishii²

We have developed lanthanide-based hybrid materials with up-conversion (UC) luminescence properties, and successfully improved the green UC emission efficiency to over 5% in Er(III)-based materials by controlling the crystal and interface structure. To shift the UC emission color from green to red, the energy relaxation process in the Er-based UCNP was controlled by incorporating Mn²⁺ and Tm²⁺. Furthermore, the UC emission intensity of transparent thin films containing Er-based UC materials could be enhanced by lens effects utilizing silica microbeads.

Keywords : Up-conversion; Lanthanide ion; Energy transfer; Thin film; Microbeads

希土類イオンによるアップコンバージョン (UC) 発光は、発光効率が低く (1%程度)、励起光源に強いレーザー光が必要であることなど、応用には多くの課題がある。これまでに本研究では、ナノ粒子の結晶構造や粒子サイズを制御することで、Er 系緑色 UC ナノ粒子において 5%以上の発光効率を達成した¹⁾。今回、Er 系 UC 粒子の発光波長制御と薄膜機能化を目的とし、エネルギー緩和過程に対する金属イオン (Mn²⁺および Tm³⁺) の効果および透明フィルムの作製と SiO₂ マイクロビーズによる発光増強について報告する。

Er 系フッ化物ナノ粒子は、希土類酸化物 (Tm³⁺) を用いた熱分解法により合成した。Er³⁺および Yb³⁺を含むβ構造の粒子 (NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺) は Er³⁺の ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 遷移に由来する強い発光色を示す。これに対し、Tm³⁺を添加することで (NaErF₄:Yb³⁺, Tm³⁺@NaYF₄)、赤色発光が強く観測された。Er³⁺-Tm³⁺間での交差緩和により、⁴F_{9/2} 準位の形成が優先された結果である。

得られた Er 系フッ化物ナノ粒子をポリメタクリル酸メチル (PMMA) に分散させることで、80%以上の可視光透過率の薄膜の形成に成功した。さらに、低照度下でより効率よく UC 発光を促すため、SiO₂ マイクロビーズを用いたレンズ効果を利用し、励起光密度の増強を試みた。UC 透明フィルムと SiO₂ マイクロビーズを積層したハイブリッドフィルムにおいて、発光強度の増大が確認された (Fig. 1)。

1) R. Mizoguchi, A. Ishii, et al., The 104th CSJ Annual Meeting (2024), P1-2pm-12

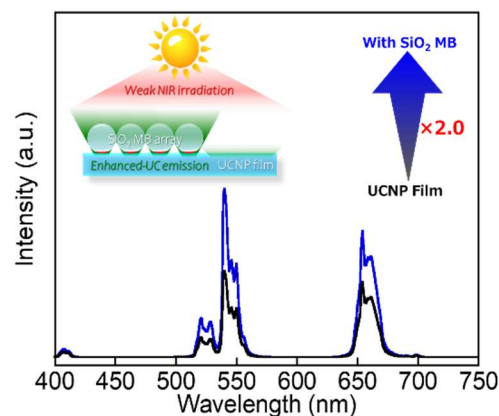


Fig. 1 UC emission spectra of UCNP film (black) with SiO₂ microbeads array (blue) (λ_{ex} = 980 nm).