

## 一般セッション(口頭講演) | 13 半導体：13.8 光物性・発光デバイス

■ 2023年9月23日(土) 13:30 ~ 17:00 | 会場 A305 (熊本城ホール)

## ■ [23p-A305-1~13] 13.8 光物性・発光デバイス

加藤 有行(長岡技科大)、中西 貴之(物材機構)

13:30 ~ 13:45

[23p-A305-1] 窒化炭素とテルビウムを用いる新規蛍光錯体の作製

○(M1)竹村 春輝<sup>1</sup>、新美 尚広<sup>1</sup>、大谷 直毅<sup>1</sup> (1.同志社大学院理工学研究科)

13:45 ~ 14:00

[23p-A305-2] テルビウム配位高分子の作製とスピンコート法による発光薄膜の作製

○陶山 航希<sup>1</sup>、金川 晟也<sup>1</sup>、上田 英明<sup>1</sup>、大谷 直毅<sup>1</sup> (1.同志社大理工)

14:00 ~ 14:15

[23p-A305-3]  $\beta$ -ジケトン主配位子としたユーロピウム錯形成による赤色蛍光材料の作製○(M1)金川 晟也<sup>1</sup>、陶山 航希<sup>1</sup>、上田 英明<sup>1</sup>、大谷 直毅<sup>1</sup> (1.同志社大理工)

## ◆ 奨励賞エントリー

14:15 ~ 14:30

[23p-A305-4]  $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$ 組成傾斜薄膜の時間分解PL評価○鈴木 静華<sup>1</sup>、太宰 卓朗<sup>1</sup>、高橋 竜太<sup>1</sup> (1.日本大学)

14:30 ~ 14:45

[23p-A305-5] 結晶成長後熱処理によるEr添加 $\text{CeO}_2$ の発光特性改善○稲葉 智宏<sup>1</sup>、徐 学俊<sup>1</sup>、若林 勇希<sup>1</sup>、大塚 琢馬<sup>2</sup>、俵 毅彦<sup>3</sup>、尾身 博雄<sup>4</sup>、山本 秀樹<sup>1</sup>、小栗 克弥<sup>1</sup>、眞田 治樹<sup>1</sup>  
(1.NTT物性研、2.NTTCS研、3.日大、4.大和大)

14:45 ~ 15:00

[23p-A305-6]  $\text{Tm, Yb}$ 共賦活ストロンチウムアルミネート系蛍光体のダウンコンバージョン発光○(M1)丸山 慶人<sup>1</sup>、中村 俊博<sup>1</sup> (1.法政大院理工)

15:15 ~ 15:30

[23p-A305-7]  $\text{CaS:Yb}^{2+}$ における熱蛍光および近赤外光励起赤色発光○(M2)西川 優大<sup>1</sup>、奥野 剛史<sup>1</sup> (1.電通大基盤理工)

## ◆ 奨励賞エントリー

15:30 ~ 15:45

[23p-A305-8] 電子線励起による熱ルミネッセンス測定法を用いたトラップ準位の解析

○辻 耀佑<sup>1</sup>、南野 良太<sup>1</sup>、杉戸 駿斗<sup>1</sup>、古澤 条風<sup>1</sup>、深田 晴己<sup>1</sup>、山口 敦史<sup>1</sup> (1.金沢工大)

15:45 ~ 16:00

[23p-A305-9]  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr, Al}$ の赤色残光特性に対する圧力効果及び励起位置依存性○紅 駿介<sup>1</sup>、三嶽 晶弘<sup>1</sup>、五十嵐 綾香<sup>1</sup>、上岡 隼人<sup>1</sup> (1.日大文理)

## ◆ 注目講演

16:00 ~ 16:15

[23p-A305-10]  $\text{Ce}^{3+}$ 添加フッ化硫化物が示す特異的な近赤外発光の圧力依存性評価○北川 裕貴<sup>1</sup>、上田 純平<sup>2</sup> (1.産総研、2.北陸先端大)

16:15 ~ 16:30

[23p-A305-11] ソルボサーマル法により作製した $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$ の添加剤の効果

○石原 諒也<sup>1</sup>、定盛 智紀<sup>1</sup>、ドロヒナ アナスタシア<sup>1</sup>、小南 裕子<sup>1</sup>、原 和彦<sup>1</sup> (1.静岡大工)

---

16:30 ~ 16:45

[23p-A305-12] 近接測定による単粒子蛍光体の光学特性評価

○高橋 向星<sup>1</sup>、武田 隆史<sup>1</sup>、広崎 尚登<sup>1</sup> (1.物材機構)

---

16:45 ~ 17:00

[23p-A305-13] LSS法で探索された狭帯域リン酸塩蛍光体の粉末合成

○武田 隆史<sup>1</sup>、小山 幸典<sup>1</sup>、許 健<sup>1</sup>、中西 貴之<sup>1</sup>、原田 昌道<sup>1</sup>、広崎 尚登<sup>1</sup> (1.物材機構)

## 窒化炭素とテルビウムを用いる新規蛍光錯体の作製

## Preparation of novel fluorescent complexes using carbon nitride and terbium

同志社大理工, (M1) ○竹村 春輝, 新美 尚広, 大谷 直毅

Doshisha Univ., ○Haruki Takemura, Takahiro Niimi, and Naoki Ohtani

E-mail:ctwj0353@mail4.doshisha.ac.jp

## 1. はじめに

近年、電子機器の進化により、残像が少ない動画再生性能や正確な色再現など、ディスプレイの更なる性能向上が求められている。有機 EL ディスプレイは、製造コストが高いという課題があり、現時点ではまだ液晶ディスプレイの方が多くの機器に用いられている。本研究では、製造コスト高の原因の一つである発光材料を窒化炭素に変更し、新規発光材料の開発を目指す。

## 2. 実験方法

テルビウムとベンゾグアナミン二量体を合成し、新規発光材料を作製する。二量体合成方法を以下に説明する。ベンゾグアナミンを焼成し、酢酸エチル(100ml)に入れ、超音波攪拌して濾過する。次にメタノール(100ml)に入れ、超音波攪拌し、一晩寝かし濾過(メタノール単離二回繰り返す)する。この一連の行程で二量体の単離ができる[1]。次に、二量体と塩化テルビウム六水和物を混合し、焼成することで錯体合成する。精製作業は現在検討中。また、PL, XRD, NMR, FTIR, 量子収率で構造・物性の調査をした。

## 3. 実験結果・考察

二量体作製の焼成時間・温度の最適条件を検討した。焼成時間は、2時間と3時間の試料を作製し、PLの波形に変化がないことから、2時間の焼成で十分だと分かった。次に焼成温度の検証をする。Fig.1に窒化炭素のX線回折装置(XRD)の調査結果を示す。300℃から330℃ではピークの概形が一致したため、結晶構造が同じだと考えられる。また、350℃以降では結晶構造に変化が生じたため、二量体を上手く単離できていなかったのではないかと考える。核磁気共鳴装置(NMR)で構造の調査をした。300℃と320℃では、二量体となり、340℃は二量体のピークの積分比とは一致しなかった。XRD、NMRの結果を踏まえ、300℃から330℃では二量体であり、340℃以上では二量体ではないと言える。

次に、二量体の作製が確認できた温度300℃で、二量体とテルビウムの配合比率を2:1で合成し、焼成時間を検討する。Fig.2にPLスペクトルの測定結果を示す。焼成時間0.5時間ではPL強度が低く1時間としたときPL強度は急激に増加している。この原因は焼成時間が0.5時間では短すぎるために、二量体とテルビウムが十分に結合しておらず、錯体になっていない割合が多く、未反応物が多いと考えられる。1時間をピークにその後1.5時間、2時間と発光強度が減少している。また、PLQYの結果もPLの結果と同様に焼成時間1時間が最大値(15.5%)を示した。このことから、焼成1時間において多くの割合が二量体にテルビウムが結合し、錯体を形成していたが、焼成時間を長くし過ぎると、二量体とテルビウムが上手く結合しなかった割合が増えると考えられる。FTIRの測定結果では、どの焼成時間でもピークに変化が現れず、同じ錯体が出来ていると考えられるが、上手く結合できた物質の割合が違うことが推定され発光強度やPLQYに変化が現れた。精製を行い、発光物質のみ取り出す精製を行い、より精度の高い値を測定する必要がある。以上の結果より、焼成時間が1時間の時点で最も効果的な結合が形成され、それ以降の時間では結合割合が減り、発光強度・PLQYが低下していったと考えられる。

## 4. まとめ

ベンゾグアナミンから二量体単離の最適条件、テルビウムとの錯体合成する最適焼成時間が導けた。今後は精製後に結晶構造の解析などを行い、最適配合比率を求める。本研究は、科学研究費助成事業 23K03945の支援を受けた。記して感謝する。

[1] P. Meng, ACS Publications, **13**, 40441 (2021).

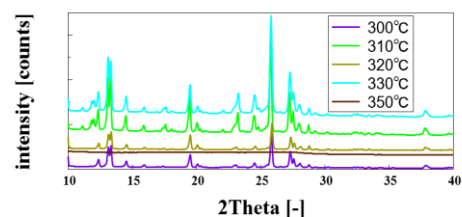


Fig. 1 XRD patterns of benzoguanamine dimers

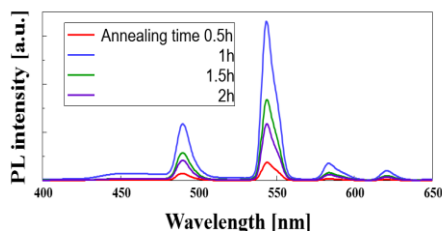


Fig. 2 PL spectra of powder samples.

# テルビウム配位高分子の作製とスピンコート法による発光薄膜の作製

## Fabrication of Terbium Coordination Polymer and Preparation of Luminescent Thin Films by Spin-coating Method

同志社大理工<sup>1</sup> ○(M1)陶山 航希<sup>1</sup>, (M1)金川 晟也<sup>1</sup>, 上田 英明<sup>1</sup>, 大谷 直毅<sup>1</sup>

Doshisha Univ.<sup>1</sup>, °Koki Suyama<sup>1</sup>, Seiya Kanagawa<sup>1</sup>, Hideaki Ueda<sup>1</sup>, and Naoki Ohtani<sup>1</sup>

E-mail: ctwj0349@mail4.doshisha.ac.jp

### 1. はじめに

本研究では、高い色純度、発光波長が安定であるという特徴がある希土類錯体を使用する。希土類錯体を希土類配位高分子にすることにより、希土類イオンから配位子への逆エネルギー移動を低下させることで輝度の改善を試みる。また、成膜にスピンコート法を用いることで、緑色発光を示す薄膜の作製を試みる。

### 2. 実験方法

まず、テルビウム単核錯体の合成方法について示す。エタノールに溶解させたジピバロイルメタンに、エタノールに溶解させた水酸化ナトリウムを加えて攪拌する。次に、エタノールに溶解させた硝酸テルビウム六水和物をゆっくりと滴下し、2時間攪拌する。その後、ろ過すると単核錯体  $\text{Tb}(\text{tmh})_3$  が得られた[1]。次に、テルビウム多核錯体の合成方法について示す。エタノールに溶解させた  $\text{Tb}(\text{tmh})_3$  と 4,4'-ビピリジル(4,4'-bpy)を加える。24時間攪拌後、ろ過すると2核錯体  $\text{Tb}_2(\text{tmh})_6(4,4'\text{-bpy})$  が得られた[2]。エタノールに溶解させた  $\text{Tb}(\text{tmh})_3$  に 4,4'-bpy を過剰に加える。4時間攪拌後、ろ過すると配位高分子  $[\text{Tb}(\text{tmh})_3(4,4'\text{-bpy})]_n$  が得られる。得られたテルビウム錯体の粉末の物性評価を行う。また、配位高分子  $[\text{Tb}(\text{tmh})_3(4,4'\text{-bpy})]_n$  をスピンコートで成膜した。作製した薄膜の表面状態を測定する。

### 3. 実験結果・考察

Fig. 1 に得られたテルビウム錯体の粉末の励起波長 380nm における PL スペクトル結果を示す。テルビウム特有の緑色発光が確認でき、その発光強度は原料である硝酸テルビウム六水和物と比較して非常に強くなっている。また、単核錯体、2核錯体、配位高分子の PL 量子収率は 51.2%, 54.8%, 97.7% となった。これは、希土類の発光増感に適した  $\beta$ -ジケトン配位子に用いたことと、希土類配位高分子にすることにより、希土類イオンから配位子への逆エネルギー移動を低下したためだと考えられる。Fig. 2 にエタノールに溶解させ、スピンコート(3000rpm, 20sec)で製膜した薄膜の AFM 画像を示す。二乗平均平方根粗さは 8.483nm であり、均一に成膜できたことがわかる。これは、 $[\text{Tb}(\text{tmh})_3(4,4'\text{-bpy})]_n$  が高分子構造をとっているため、スピンコートによる成膜ができたと考えられる。

### 4. まとめ

今回作製したテルビウム配位高分子は、希土類イオンから配位子への逆エネルギー移動を低下させることができたため、量子収率の高いシャープで強い PL 発光が確認できた。また、均一な発光薄膜が作製できた。

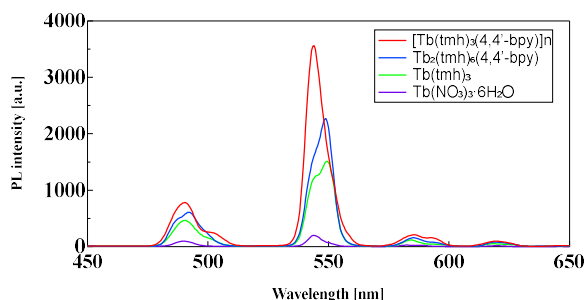


Fig. 1 PL spectra of Tb complex powders.

[1] P. A. Stabnikov, G. I. Zharkova, A. I. Smolentsev, et al., J. Struct. Chem., **52**, 560 (2011).

[2] P. P. Ferreira da Rosa, Y. Kitagawa, S. Shoji, et al., Nat. Commun., **13**, 3660 (2022).

本研究は、科学研究費助成事業 23K03945 の支援を受けた。記して感謝する。

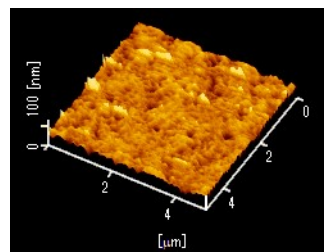


Fig. 2 AFM image of  $[\text{Tb}(\text{tmh})_3(4,4'\text{-bpy})]_n$  thin film.

β-ジケトンの主配位子とした  
ユーロピウム錯形成による赤色蛍光材料の作製

Preparation of Red Fluorescent Materials by Europium Complexation  
with β-Diketone as Main Ligand

同志社大学理工, <sup>○</sup>(M1)金川 晟也, 陶山 航希, 上田 英明、大谷 直毅

Doshisha Univ., <sup>○</sup>Seiya Kanagawa, Koki Suyama, Hideaki Ueda, and Naoki Ohtani

1. はじめに

過去 30 年で希土類錯体の研究は発展を遂げ、β-ジケトンと呼ばれる高い吸光度を持つ配位子と希土類を錯形成させることで強い発光を示すことが分かっている[1]。その中でもジケトンの結合が左右非対称である事と、一部の結合がフッ素化されている事が希土類の発光を更に高める可能性がある。また、希土類と配位子を錯形成させると、水分子による配位の影響で発光が減少する。そこで、高い吸収を持つ主配位子と、水分子を置換させる目的で 4 種類の補助配位子を導入し、錯体の比較を行った。本研究は高色純度と高発光効率を示す希土類錯体の作製を目的としている。

2. 実験方法

希土類(Eu)・β-ジケトン(Hfodo)・有機配位子は幅広い溶解性を持つ為、水溶液中で錯体合成させた。3:3:1:1 (主配位子:触媒:希土類:補助配位子)のモル比で原料をエタノールに溶解させ、Hfodo を触媒でエステル化させた後、溶液を混合した。その後、温度を 50°C一定としマグネットスターで一晩攪拌させた。その後、濾過を行い不純物を取り除き、濾液を室温下でゆっくりと乾燥させた。本研究では 4 つの補助配位子(2,2'-bpy・4,4'-bpy・Py-Im・phen)における錯体の比較を行い、それぞれの錯体評価を行った。

3. 実験結果

ユーロピウム錯体の発光特性による比較を Fig.1 を示す。図から高色純度で錯体が発光している事が読み取れ、発光強度は原料<配位子 1 種類の Eu 錯体<配位子 2 種類の Eu 錯体の順で大きくなっている。Table 1 に各補助配位子に対する発光内部量子収率を示す。表より 2,2'-bpy と phen がより高い発光効率を示した。他の 2 つの補助配位子の低効率の理由は 4,4'-bpy では配位しにくい立体構造が原因であり、Py-Im はエネルギー準位が合わなかった為であると考えられる。

4. まとめ

本研究では 4 種類の補助配位子の比較を行い、高い色純度と発光効率のユーロピウム錯体の作製を達成した。これらの錯体は幾つかの有機溶媒に可溶であったことから、塗布法による発光素子作製に用いられる可能性がある。

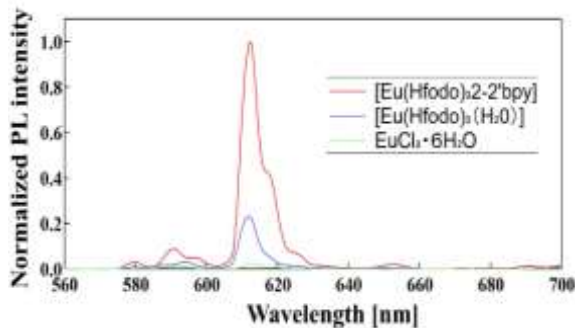


Fig. 1 PL spectra of 10-mg Eu complex.

Table 1 PLQY values.

|         | Supplementary Ligand   |          |          |       |      |
|---------|------------------------|----------|----------|-------|------|
|         | Eu(Hfodo) <sub>3</sub> | 2,2'-bpy | 4,4'-bpy | Py-Im | phen |
| PLQY(%) |                        | 79       | 28       | 21    | 75   |

5. 参考文献

[1] A. Dalal, K. Nehra, Inorganics Chimica Acta., **550**, 121406 (2023).

「本研究は、科学研究費助成事業 23K03945 の支援を受けた。記して感謝する。」

Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成傾斜薄膜の時間分解 PL 評価Time resolved photoluminescence properties of Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition-gradient films日大工<sup>1</sup>, °鈴木静華<sup>1</sup>, 太宰卓朗<sup>1</sup>, 高橋竜太<sup>1</sup>NihonUniv.<sup>1</sup>, °S. Suzuki<sup>1</sup>, T. Dazai<sup>1</sup>, R. Takahashi<sup>1</sup>

E-mail: cesi22001@g.nihon-u.ac.jp

## 1. はじめに

希土類蛍光体材料は光変換材料としてレーザー材料や蛍光体、シンチレーターとして広く使われている。その蛍光特性は、ドーピングする希土類元素の量や母体材料、その結晶性に強く依存する。本研究では、コンビナトリアルパルスレーザー堆積 (PLD) 法により、希土類元素 Eu の組成が連続的に変化した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を作製し、希土類元素のドーピング量の最適化を図った。特に、時間分解 PL 測定 of 組成依存性から、発光強度と発光寿命の評価を同時に行い、結晶性とドーピング量によって変化する発光特性の観察に成功したので報告する。

## 2. 方法

コンビナトリアル PLD 法により、Eu のドーピング量が 0% から 25% まで連続的に変化した組成傾斜薄膜を SrTiO<sub>3</sub>(001) 基板上に作製した[1][2]。Nd:YAG のパルスレーザー (4 倍波:266 nm) を Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Eu25%:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の焼結体に照射し、シャドーマスクを動かしながら薄膜を堆積し、Eu 組成が傾斜した薄膜を 200nm 堆積した。作製した薄膜は、結晶構造、組成分析、時間分解 PL 特性の評価を行い、結晶性、組成、発光特性の相関について詳しく調べた。特に、発光特性の評価には励起光として 266 nm のピコ秒レーザーを使用し、x-y ステージ上に設置した組成傾斜薄膜の発光特性を系統的に調べた。

## 3. 結果

組成分析の結果、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜に Eu が 0-25% の濃度でドーピングされていることが確認された。さらに X 線構造解析の結果、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜が SrTiO<sub>3</sub> 基板に対し、c 軸配向していることを確認した。266 nm のレーザーを励起光とする発光分析から、Eu 特有の <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 遷移に由来する 611 nm の発光が最も強く観察された。この 611 nm の発光に対し、図 1(左)の 4 つの組成の発光寿命を測定した。図 1(右)に示すように発光強度は指数関数的に減衰する傾向が確認され、その時定数は Eu のドーピングに伴い、0.79 ms から 0.11 ms まで減少することが明らかになった。当日の発表では、この発光現象と薄膜の結晶性依存性、組成依存性についても併せて報告する。

[参考文献] [1] S. Suzuki et al. *J. Phys. Chem. C*, 127, 19, 9380 (2023) [2] S. Suzuki et al. *ACS Appl. Electron. Mater.* 4, 4419 (2022).

[謝辞] 本研究の一部は、JSPS 科研費 (20H02622)、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度 (JPJ004596) の支援を受けた

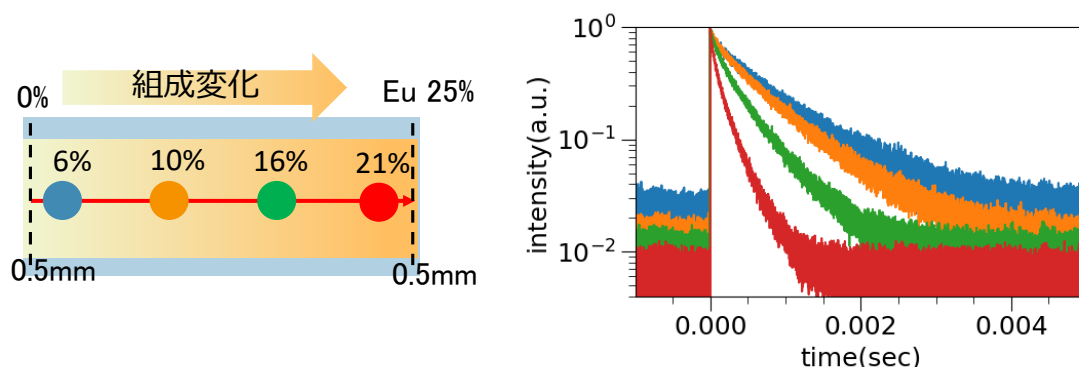


図 1 (左) サンプルの構造 (右) 266nm 励起光を用いた蛍光寿命測定の結果

結晶成長後熱処理による Er 添加 CeO<sub>2</sub> の発光特性改善Improved optical properties of Er-doped CeO<sub>2</sub> by post-growth annealing

1. NTT 物性科学基礎研究所, 2. NTT コミュニケーション科学基礎研究所, 3. 日本大学, 4. 大和大学

○稲葉智宏<sup>1</sup>, 徐学俊<sup>1</sup>, 若林勇希<sup>1</sup>, 大塚琢馬<sup>2</sup>, 俵毅彦<sup>3</sup>, 尾身博雄<sup>4</sup>, 山本秀樹<sup>1</sup>, 小栗克弥<sup>1</sup>, 眞田治樹<sup>1</sup>

1. NTT Basic Research Labs., 2. NTT Communication Science Labs., 3. Nihon Univ., 4. Yamato Univ.

T. Inaba<sup>1</sup>, X. Xu<sup>1</sup>, Y. K. Wakabayashi<sup>1</sup>, T. Otsuka<sup>2</sup>, T. Tawara<sup>3</sup>, H. Omi<sup>4</sup>, H. Yamamoto<sup>1</sup>, K. Oguri<sup>1</sup> and H. Sanada<sup>1</sup>

E-mail: tomohiro.inaba@ntt.com

我々は Si 基板上光量子メモリ用材料として Er 添加 CeO<sub>2</sub>(Er:CeO<sub>2</sub>)に注目し、その発光特性改善を行っている[1, 2]。一方で、CeO<sub>2</sub> と同じ蛍石型構造である CaF<sub>2</sub> 中の Nd<sup>3+</sup>イオン[3]や、同じ酸化物である ZnO 中の Eu<sup>3+</sup>イオン[4]は、結晶成長後の熱処理による発光特性改善が報告されている。本研究では、限られた試行回数からの予測に基づき実験条件を決定するベイズ最適化(BO)[5, 6]により Er:CeO<sub>2</sub> の熱処理条件を効率的に探索し、その発光特性、結晶性を改善した。

SOI(111)基板上に Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層 (5 nm)、CeO<sub>2</sub> 層 (85 nm)を介して Er:CeO<sub>2</sub> (90 nm)を成長温度 730°C で MBE により成長した後、ダイシング装置でチップ化した。チップ化した試料を熱処理し、Er の吸収線幅 ( $\Gamma_{inh}$ )を PLE で評価した。評価関数である  $\Gamma_{inh}$  が最小となるように、N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガス供給比(0~1)、熱処理温度(850~1100°C)、熱処理時間(1~4320 分)を BO に基づき変化させた。

励起波長を掃引しながらピーク PL 強度(波長=1530.1 nm)をプロットした PLE スペクトルを Fig. 1 に示す。最適条件の熱処理によりピーク PL 強度は 2.2 倍に増大し、 $\Gamma_{inh}$  は 9.84 GHz から 5.92 GHz に減少した。これは、過去の報告[7]にある同程度の膜厚の Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(111)の  $\Gamma_{inh} \approx 43.5$  GHz と比較して優れている。Fig. 2 に Er:CeO<sub>2</sub> (222)面付近の XRD  $2\theta$ - $\omega$  scan を示す。熱処理により CeO<sub>2</sub> (222)ピークの半値幅が小さくなり、CeO<sub>2</sub> の格子定数ゆらぎの改善を確認した。また、Er:CeO<sub>2</sub> (444)面の XRD  $\omega$ -scan の半値幅は 868 arcsec (熱処理前)から 511 arcsec (熱処理後)となり、Er:CeO<sub>2</sub> の結晶性も改善した。従って、Er の添加母体である CeO<sub>2</sub> の均一性が向上した結果、Er の  $\Gamma_{inh}$  は減少したと言える。さらに、熱処理により CeO<sub>2</sub> の格子定数が変化したことで Er<sup>3+</sup>イオンの周辺局所構造が変化し、Fig. 1 のピーク波長がレッドシフトしたと考えられる[8]。一連の結果より、Er:CeO<sub>2</sub> の発光特性改善における熱処理の有用性が示された。

参考文献：[1] T. Inaba *et al.*, Opt. Mater. Exp. **8**, 2843 (2018). [2] 稲葉他：第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-C101-3 (2022). [3] C. -C. Cho *et al.*, MRS Proc. **301**, 325 (1993). [4] F. Otieno *et al.*, Sci. Rep. **10**, 8557 (2020). [5] Y. K. Wakabayashi *et al.*, APL Mater. **7**, 101114 (2019). [6] Y. K. Wakabayashi *et al.*, APL Mach. Learn. **1**, 026104 (2023). [7] M. K. Singh *et al.*, APL Mater. **8**, 031111 (2020). [8] T. Ishiyama *et al.*, J. Appl. Phys., **92**, 3615 (2002).

謝辞：本研究の一部は JSPS 科研費 No. 22H01995, No. 23H01887 の助成を受けたものです。

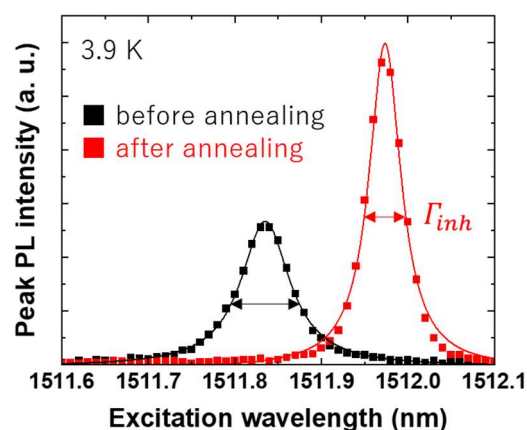


Fig. 1 PLE spectra of Er:CeO<sub>2</sub> before/after annealing excited by tunable laser at 3.9 K.

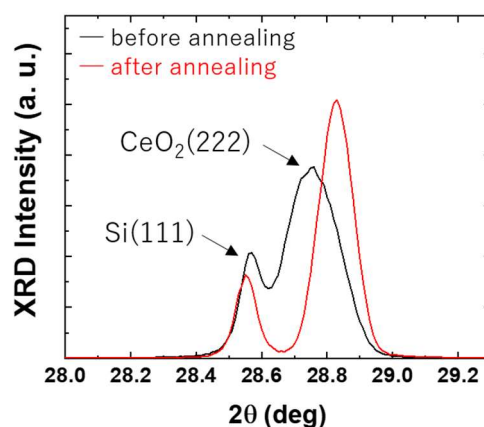


Fig. 2 XRD  $2\theta$ - $\omega$  scan for the CeO<sub>2</sub> (222) of before/after annealing sample.

# Tm, Yb 共賦活ストロンチウムアルミネート系蛍光体の ダウンコンバージョン発光

## Down conversion luminescence of Tm, Yb codoped strontium aluminate phosphors

法政大院理工, °(M1)丸山 慶人, 中村 俊博

Hosei Univ., °Keito Maruyama, Toshihiro Nakamura

E-mail: nakamura@hosei.ac.jp

### 1. はじめに：

近年、Si 太陽電池への応用に向けてダウンコンバージョン (DC) による波長変換蛍光体材料に関する研究が盛んに進められている<sup>1)</sup>。ダウンコンバージョンとは、高い光子エネルギーを持つひとつの光子から 2 つの低エネルギー光子に変換する現象を指す。特に Tb や Tm を 1 光子生成センター、Yb を 2 光子放出センターとして共賦活した蛍光体材料は、Tb や Tm による紫外光吸収から Yb へのエネルギー輸送による赤外発光 (980 nm) を生じ、近赤外域での吸収バンドをもつ Si 太陽電池への応用が期待されている<sup>2),3)</sup>。我々の研究室では今回、組成の違いから異なる母体吸収バンドを示すストロンチウムアルミネート系材料を、Tm, Yb 系の母体として着目し、SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> に Tm, Yb を共賦活した蛍光体を大気雰囲気下で作製し、その発光特性の評価を行った。

### 2. 試料作製と測定方法：

原料粉末である SrCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を溶融剤として H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> を混合し、アルミナボート上で 1400°C で 3 時間熱処理を行い、Tm, Yb 共賦活 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 蛍光体を作製した。元素モル比 Sr:Yb:Tm=(1-x-y):x:y とした。溶融剤である H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> は原料粉末 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対して 14% の重量比で混合した。作製した試料はフォトルミネセンス (PL) 測定等で評価した。

### 3. 実験結果：

Fig. 1 は、Tm:Yb 賦活濃度比 0:10 および 1:10

の試料に対する室温での PLE 測定の結果を示す。図中の 980 nm 付近に Yb<sup>3+</sup> の電子遷移に対応する発光が確認できる。また 800 nm 付近のブロードな発光は母体の発光である。図より Tm をドーピングすることで Yb の発光強度が顕著に増加していることがわかる。これは Tm から Yb へのエネルギー輸送し、DC 挙動の観測を示唆するものであると考えられる。本講演では、この Tm, Yb の DC 挙動の濃度依存性や他のストロンチウムアルミネート系母体での Tm, Yb 賦活蛍光体の発光特性の評価を報告する。

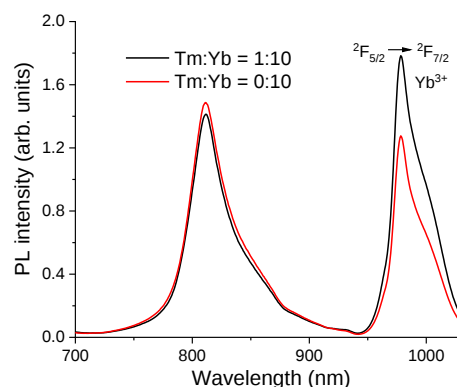


Fig. 1: Photoluminescence spectra for Tm, Yb codoped SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> phosphors with Tm:Yb concentration ratios of 0:10 and 1:10.

参考文献：1) D. Yu et al., Adv. Opt. Mater. 10, 2200014 (2022); 2) L. Xie et al., Appl. Phys. Lett 94, 061905 (2009); 3) A. A. El-Maaref et al., Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol. 242, 118774 (2020);

CaS:Yb<sup>2+</sup>における熱蛍光および近赤外光励起赤色発光

## Thermoluminescence and red luminescence under near-infrared photoexcitation in

CaS:Yb<sup>2+</sup>

電通大基盤理工 ○西川優大, 奥野剛史

The Univ. of Electro-Communications ○Yuta Nishigawa, Tsuyoshi Okuno

E-mail: n2233067@edu.cc.uec.ac.jp

CaS:Yb<sup>2+</sup>は、650 nm で発光する CaS:Eu<sup>2+</sup>よりも赤色発光の波長が長く、バイオイメージング等の用途として近年注目されている[1]。Fig.1 の挿入図に、作製した試料の発光スペクトルを示す。 $\lambda_{\text{ex}} = 590 \text{ nm}$  で 710 nm を中心とするブロードな発光を示した。また、 $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$  でも同様の発光を観測した。これは、Yb<sup>2+</sup>イオンの  $4f^{13}5d^1 \rightarrow 4f^{14}$  遷移に由来する。励起スペクトルを測定すると、590 nm および 370 nm に吸収帯がみられた。350 nm から 670 nm の各波長で励起すると、最長で 62 s の蓄光および 980 nm で励起した際には 236 s の近赤外光励起（光刺激）赤色発光を生じることがわかった[2]。本研究では、熱蛍光 (Thermoluminescence, TL)測定を行い、蓄光および光刺激発光が生じるトラップ準位について議論する。

固相反応法により試料を合成した。CaS と Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を出発原料とし、Yb<sup>2+</sup>は 1.0 mol% とした。ヨウ素蒸気下で、1100 °C で 3 時間の熱処理を行うことにより CaS:Yb<sup>2+</sup>を作製した。

Fig.2(a) の TL グローカーブを示す。250 K・390 K・520 K の 3 つのピークを観測した。250 K・390 K のピークは蓄光、520 K のピークは光刺激発光に寄与していると考えられる。また昇温速度を変更し( $\beta = 3, 5, 10, 15 \text{ K/min}$ )、TL 測定を行った結果、TL グローカーブのピーク温度 ( $T_m$ )は  $\beta$  の増大とともに高温側にシフトした。Fig.2(b)は Hoogenstraaten の方法を用いてトラップ準位を算出するものである。傾きから計算されたトラップ準位はそれぞれ 0.11 eV・0.22 eV・0.72 eV となった。Fig.1 には、母体である CaS と発光中心である Yb<sup>2+</sup>、得られたトラップ深さのエネルギー準位図を示している。

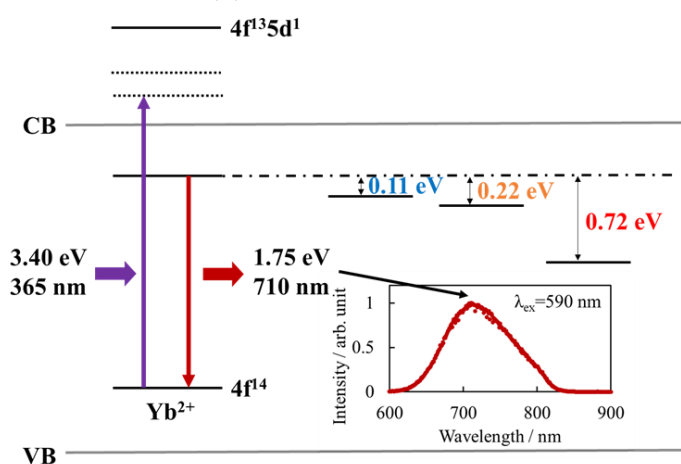
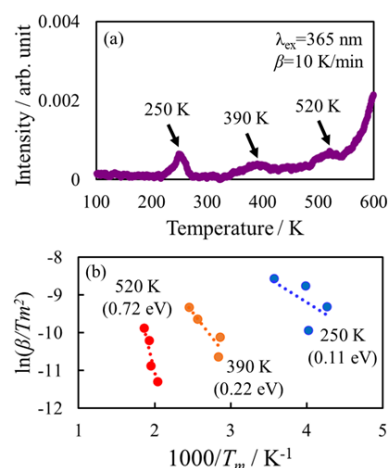
Fig.1 PL spectrum and energy level diagram of CaS:Yb<sup>2+</sup>

Fig.2 Thermoluminescence (TL)

(a) TL glow curve, (b) Hoogenstraaten plots

[1] A.B. Parmentier et al., Journal of Luminescence 154, 445-451 (2014)

[2] 西川優大, 奥野剛史, 井口一秋 2023 年 3 月応用物理学会春季学術講演会 16a-PB06-2

## 電子線励起による熱ルミネッセンス測定法を用いたトラップ準位の解析

Analysis of trap levels using thermoluminescence measurements with electron beam excitation

金沢工大 ○(M2)辻 耀佑, (M2)南野 良太, (B)杉戸 駿斗, (B)古澤 条風, 深田 晴己, 山口 敦史

Kanazawa Institute of Technology, °Yosuke Tsuji, Ryota Minamino, Shuto Sugito, Jofu Furusawa, Haruki Fukada, Atsushi A. Yamaguchi

E-mail: h-fukada@neptune.kanazawa-it.ac.jp

【はじめに】 蛍光体中のトラップ準位の深さや密度を解析する手法として、蛍光体の温度を約 80K 以下に冷却し、紫外線などの光を一定時間照射した後に、一定の速度で蛍光体の温度を上昇させた際の熱ルミネッセンス (TL) を測定する手法がある。しかしながら、この手法では照射した光のエネルギーを吸収できる特定の電子しか励起できないため、得られるトラップの情報は限定的であると考えられる。本研究では、新しいトラップ準位の解析手法として、蛍光体に電子線を照射し、蛍光体内の様々な電子を励起することで結晶内に形成されている様々なトラップ準位に電子を捕獲し、その捕獲された電子からの熱ルミネッセンスを測定する新しい手法を提案する。

【実験方法】 開発した電子線励起方式の TL 測定システムは、高真空排気チャンバー、液体窒素による冷却機構と 50W カートリッジヒーターによる加熱機構を併せ持つクライオスタット、TL 信号を測定するための光学系 (光ファイバー、光電子増倍管など)、および励起源となる電子銃およびその電子銃制御電源で構成されている。なお、本装置には試料にキセノンランプ光を照射する機構も設置されている。加速電圧は最大-10kV まで印加可能であり、試料温度は約 80~600K まで制御可能である。

【結果と考察】 図 1 に  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$  蛍光体の加速電圧約-6kV の電子線を約 10 分間照射した後に、約 6K/min の昇温速度で加熱することで得られた TL グロー曲線を示す。また、比較として、Xe ランプ光を約 10 分間照射した場合および電子線と光を同時に照射した場合のグロー曲線も示す。同図から明らかなように、励起方法を変更することで大きさと形状が全く異なるグロー曲線が得られた。光励起の場合では、約 230K から約 450K の温度領域にブロードな曲線が確認できるのに対し、電子線励起の場合には、このブロードなピークに加え、新たに約 150K から約 200K の温度領域にも TL ピークが観測された。一方、光と電子線を同時に照射した場合、得られたグロー曲線は光励起によるグロー曲線と電子線励起によるグロー曲線を合成した曲線とほぼ同じ (形状、大きさ) であることがわかった。図 2 に (a)電子線励起および (b)光励起により得られたグロー曲線をガウシアン分布に従って波形分離した結果を示す。同図より明らかなように、ピーク 1 と 4 は励起方法によらず確認することができるが、ピーク 2 は光励起のみ、ピーク 3, 5, 6 は電子線励起の場合にのみ観測されている。すなわち、電子線励起による TL グローカーブ解析は、従来の光励起では観測できないトラップ準位の存在を明らかにすることが可能である。特に、電子線と光を同時に照射した TL 測定手法は、結晶内に形成されている多くのトラップや欠陥を解析する手法として極めて有用であることがわかった。

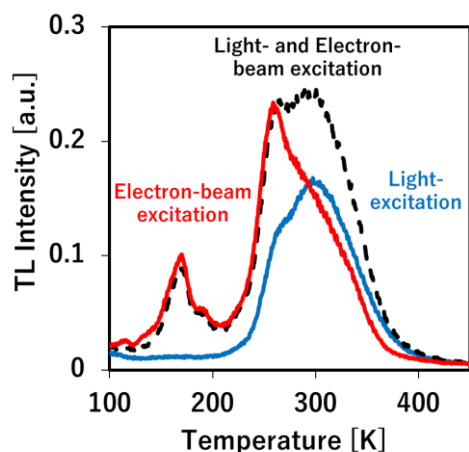


図 1 電子線および光励起による TL グロー曲線

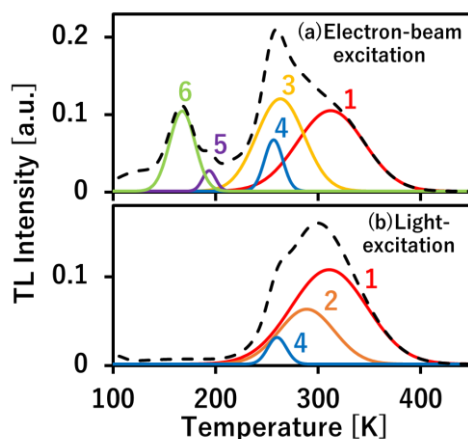


図 2 TL グロー曲線の波形分離

# CaTiO<sub>3</sub>:Pr, Al の赤色残光特性に対する圧力効果及び励起位置依存性

## Pressure & Exc. position dependence on Red Afterglow properties of CaTiO<sub>3</sub>:Pr, Al

日大文理<sup>○</sup>(M2)紅 駿介, 三嶽 晶弘, 五十嵐 綾香, 上岡 隼人

Nihon Univ.<sup>○</sup>Shunsuke Beni, Akihiro Mitake, Ayaka Igarashi, Hayato Kamioka

E-mail: [chsu22006@g.nihon-u.ac.jp](mailto:chsu22006@g.nihon-u.ac.jp)

〔緒言〕長残光蛍光体として青緑色発光を示す SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>がよく知られているが、赤色発光を示すものはまだ開発途上である。我々は特に、比較的残光の長い CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>に注目し研究を行っている。この残光時間は Pr と Al の濃度がともに 0.4 % のときに最長であり、ここで格子変位による電子トラップ準位と金属イオン間遷移(CT)の準位の相対位置が最適になっている<sup>[1]</sup>。前回我々は、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)で単結晶に圧力を印加し、Pr イオンの直接励起において発光寿命を操作することに成功した。今回は、直接励起に加え CT 励起でも残光時間の圧力依存性を調べ、励起スペクトルも併せて測定した。

〔実験方法〕Pr と Al の濃度を 0.1~0.4 % とした単結晶試料をフラックス法で作製した。ここから約 0.1 mm の結晶を選び、DAC で 0.0~5.0 GPa の圧力を印加した。残光測定では半導体レーザー (355 nm [CT 励起], 450 nm [直接励起]) を光源とし、2 台のチョッパーとロックインアンプ、光電子増倍管を用いた高感度な測定を行った。励起スペクトルは、光源をハロゲンランプとし、分光器で単色化して測定した。

〔結果と考察〕Pr と Al の濃度が 0.4 % の試料における CT 励起での残光測定結果を Fig.1(a)に示す。励起光を切った後に、圧力に依らず短寿命成分と長寿命成分をもつ残光が観測され、それぞれの寿命は圧力印加とともに減少した。これらの寿命は、電子トラップ準位に応じて変化する。得られたデータを 2 つの指数関数でフィッティングし、得られた各時定数  $\tau_1$  と  $\tau_2$  の圧力に対する関係を Fig.1(b)に示す。この結果から、圧力とともに  $\tau_1$  と  $\tau_2$  が減少することが分かる。これは直接励起の場合と同じ結果であり、圧力によって CT 準位が高くなることで電子トラップ準位との相対位置が変化することを示唆している。この描像は、励起スペクトルの測定結果からも裏付けられた。講演では、励起スペクトルの測定結果及び、他の濃度の試料の測定結果も併せて、全体を理解するための描像を示す予定である。

[1] Y. Nanai et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **1220**, 012011/1-4 (2019).

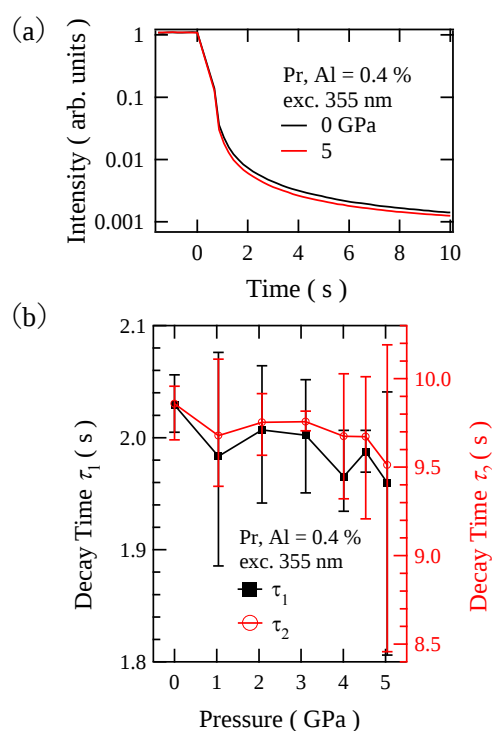


Fig.1 (a) Afterglow decay curve for 0, 5 GPa.

(b) Pressure dependence of decay time  $\tau_1$  and  $\tau_2$  (fitting parameters for fast and slow decay component).

# Ce<sup>3+</sup>添加フッ化硫化物が示す特異的な近赤外発光の圧力依存性評価

## Characterization of Anomalous Near-Infrared Luminescence in Ce<sup>3+</sup>-Doped Fluorosulfide through High-Pressure Spectroscopy

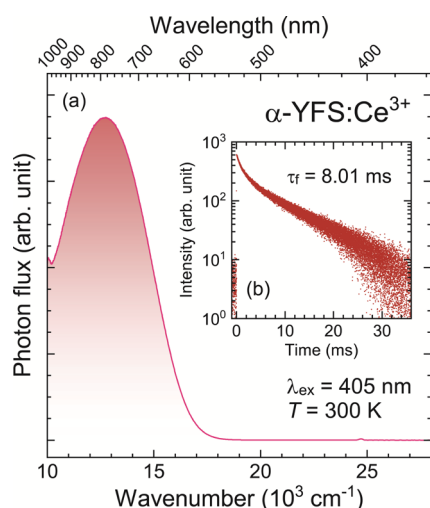
産総研<sup>1</sup>, 北陸先端大<sup>2</sup> ○北川 裕貴<sup>1</sup>, 上田 純平<sup>2</sup>

AIST.<sup>1</sup>, JAIST<sup>2</sup>, ○Yuuki Kitagawa<sup>1</sup>, Jumpei Ueda<sup>2</sup>

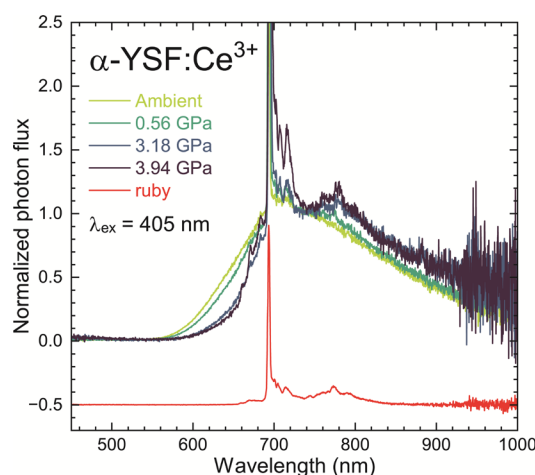
E-mail: kitagawa.yuuki@aist.go.jp

波長 780–1700 nm の近赤外(NIR)光は生体・物質透過性が高く、分子振動の倍音域に位置するという特徴から、イメージング・センシングデバイス用光源としての需要が高く、省エネルギー化に向けた NIR 光源の LED 化が急務である[1]。Cr<sup>3+</sup>や Ni<sup>2+</sup>といった広帯域 NIR 発光中心の *d-d* 禁制遷移の吸収係数は低いので希土類の *5d-4f* 許容遷移を用いることが望ましい[2]が、発光中心 Ce<sup>3+</sup>の発光ピーク最長波長の報告値は Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Ce<sup>3+</sup>の 700 nm であり[3], NIR 域にほとんど到達していない。我々はフッ化硫化物蛍光体 α-YFS:Ce<sup>3+</sup>が、紫~青色励起によってピーク波長が 750 nm を超える広帯域発光を示すことを見出した(**Fig. 1a**)。化合物組成や類縁化合物の探索により発光波長のさらなる長波長シフトを示すポテンシャルを有している。しかし、**Fig. 1b**に示す蛍光減衰曲線から推定される蛍光寿命はミリ秒オーダーと非常に長く、α-YFS:Ce<sup>3+</sup>の発光が単純な Ce<sup>3+</sup>: *5d-4f* 発光や不純物束縛励起子状態[4]には帰属されないことを示唆している。本研究では、この特異的な NIR 発光のメカニズムを蛍光体電子構造の観点から解明することを目的として、高圧環境下における α-YFS:Ce<sup>3+</sup>の光物性を評価し、発光プロセスのモデルを考察する。

ダイヤモンドアンビルセルに試料とルビーの試験片を入れて分光測定を行い、ルビー蛍光法により印加圧力を推定した[5]。**Fig. 2**に蛍光スペクトルの圧力依存性を示す。圧力印加に伴って発光バンドは低エネルギーシフトした。原子間距離が短くなったことによる Ce<sup>3+</sup>まわりの結晶場強度の増大と、異方的な局所構造変化に伴う電子雲膨張効果に起因すると考えられる。発表ではより詳細な光物性評価の結果と併せて、エネルギー準位図を用いて発光プロセスを議論する。



**Fig. 1** (a) PL spectrum of the YFS:Ce<sup>3+</sup> sample at room temperature. (b) PL decay curve of the YFS:Ce<sup>3+</sup> sample.



**Fig. 2** Pressure dependence of PL spectra for the YFS:Ce<sup>3+</sup> sample ( $P = 0$ –3.94 GPa), with PL spectrum of a ruby, used to determine induced pressures, at ambient pressure.

- [1] S. Miao *et al.*, *Adv. Mater. Technol.* **7** (2022) 2200320. [2] J.J. Joos *et al.*, *Nat. Commun.* **11** (2020) 3647. [3] S. Yokono *et al.*, *J. Lumin.* **24/25** (1981) 309–312. [4] Y. Kitagawa *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** (2022) 4348–4357. [5] G.J. Piermarini *et al.*, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 2774–2780.

# ソルボサーマル法により作製した $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$ の添加剤の効果

Effect on the stabilizer during  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$  synthesis by solvothermal method

<sup>1</sup> 静岡大学大学院 総合科学技術研究科, <sup>2</sup> 静岡大学工学部 <sup>3</sup> 静岡大学電子工学研究所

(M2)石原諒也<sup>1</sup>, (M1)定盛智紀<sup>1</sup>, Dorokhina Anastasiia<sup>2</sup>, 小南裕子<sup>12</sup>, 原和彦<sup>123</sup>

<sup>1</sup>Grad.School of Integrated Sci.&Technol., <sup>2</sup>Facul.Eng, <sup>3</sup>Res.Inst.Electron., Shizuoka Univ,

Ryoya Ishihara<sup>1</sup>, Tomoki Sadamori<sup>1</sup>, Anastasiia Dorokhina<sup>2</sup>, Hiroko Kominami<sup>12</sup>, Kazuhiko Hara<sup>123</sup>

E-mail: kominami.hiroko@shizuoka.ac.jp

## 1. 緒言

現在、癌治療に効果的な方法として、Photo Dynamic Therapy(PDT: 光線力学療法)という方法が研究されている。PDTは、癌の治療において、光に反応する薬剤(光感受性物質)を投与し、その薬剤が、癌細胞と正常細胞からの排出に時間差があることから癌細胞に集積させ、その集積した場所にその分子を励起させる波長の光を照射することにより、活性型の酸素(一重項酸素)を生成し、癌細胞を消滅させるというものである。

この蛍光体に求められる条件は、人間の皮膚や組織を透過するX線やγ線を効率よく吸収し、可視光や紫外光で発光する、体に無害、粒径100 nm以下、加水分解安定性等が挙げられる。これらの条件を満たす蛍光体として  $\text{Ce}^{3+}$  添加フッ化物に着目した。

本研究では、ソルボサーマル法で  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$  を作製し、合成の際の添加剤の種類や添加量の違いによる影響について調査した。

## 2. 実験方法

本研究では、ナノ結晶の合成に適している方法として知られるソルボサーマル法を用いて  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$  蛍光体を作製した。 $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{CeCl}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$  エタノールを溶媒にし、 $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{CeCl}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$  を攪拌させ、 $\text{Ce}^{3+}$  の濃度が4%、5%の条件で、合成の際の添加剤として、PEG-200、PEG-2000、ポリエチレンイミン(PEI)、ポリビニルピロリドン(PVP)の4種類を使用した。作製した試料を粉末X線回折(XRD)、ゼータ電位計、光フォトルミネッセンス測定(PL、PLE)、X線ルミネッセンス測定(XL)を用いて測定し、その物性や発光特性を評価した。

## 3. 結果と考察

XRDの結果から、得られた試料はいずれも、結晶子サイズ約50 nmであることが確認された。

Fig.1にCe濃度が5%の添加剤を変化させた試料のPL測定とPLE測定の結果を示す。PL測定の結果より、ともにPVPのスペクトルが最も大きくなった。また、PLE測定で得られた200~300 nmでの励起帯は、 $\text{Ce}^{3+}$  の直接励起によるものであり、約120 nm付近の励起帯は、 $\text{LaF}_3$  のバンド端励起によるものと考えられる。

Fig.2にCe濃度5%、PVPの添加量を変化させた試料の励起源を変えたルミネッセンス測定の結果を示す。

この結果より概ねいずれの励起源についても、PVPを0.75g用いた試料が最も発光強度が大きくなった。その理由として、PVP0.75gを用いた試料の結晶子サイズは約40 nm程度であるものの、表面状態および結晶性が比較的良好なものが得られた可能性が高いと考えられる。

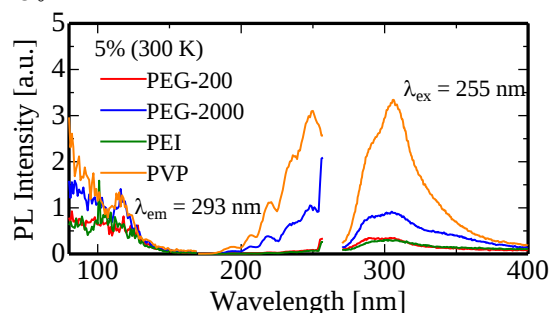


Fig.1 PL and PLE spectra of  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$  5% by varying stabilizer.

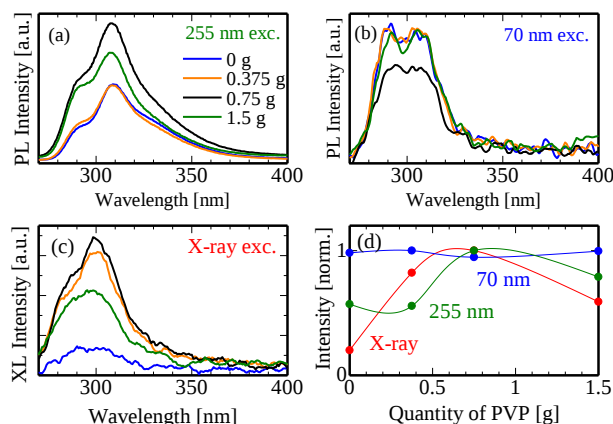


Fig.2 Luminescence spectra  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$  (a) excited by 255 nm, (b) 70 nm, (c) X-ray excitation, (d) Luminescent intensity vs amount of stabilizer PVP.

## 4. まとめ

PDT用ナノ蛍光体  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$  を、合成の際の添加剤を変化させて作製し、結晶性及び発光特性について評価した。XRDの結果から結晶子約50 nm以下の試料であると確認できた。また、PVPを0.75g用いることで、発光強度が大きい試料を作製できることが確認でき、適切な添加剤を用いることで発光特性が大幅に変化することが示された。

## 近接測定による単粒子蛍光体の光学特性評価

### Luminescence of Single-Particle Phosphor by Proximity Measurement

物材機構<sup>1</sup> ○高橋向星<sup>1</sup>、武田隆史<sup>1</sup>、広崎尚登<sup>1</sup>

NIMS<sup>1</sup>, °Kohsei Takahashi<sup>1</sup>, Takashi Takeda<sup>1</sup>, Naoto Hirosaki<sup>1</sup>

E-mail: takahashi.kohsei@nims.go.jp

【概要】近年、合成した蛍光体を単相化前に評価する単粒子診断法<sup>[1]</sup>により、新蛍光体探索の飛躍的な効率化が可能となっている。今回、市販の粉末評価用測定装置（QE2100、大塚電子）を用いて蛍光体単粒子の光学特性を簡便で精度よく評価できる近接測定法を確立した。<sup>[2]</sup>

【結果】分光 Xe 光源（150W）と瞬間測光装置に接続した単線光ファイバを単粒子試料（ $\beta$ -sialon）に 1mm 以下まで近接させることにより（Fig.1）、高い S/N 比で蛍光スペクトルが測定できた。（Fig.2）測定強度は距離の 2 乗に反比例した。<sup>[2]</sup> この方法は①単結晶 XRD 測定用にガラスキャピラリに接着した蛍光体粒子をそのまま測定でき、②余分な光学部品を用いないため正確なスペクトル校正が可能である。また、粉末試料と同様に励起スペクトル測定もできた。<sup>[2]</sup> さらに先端を球形に加工した光ファイバを用いて励起光を集光することにより、大幅に測定効率が向上してきた。（Fig 3）測定強度は粒子径の 3 乗に比例し、実用蛍光体では  $1.2\mu\text{m}$  の小さな粒子でも測定評価できた。（Fig.4）S/N 比が良好であるため量子効率の低い蛍光体でも評価可能と考えられる。

[1] T. Takeda, et al, *J. Mater. Chem. C*, 9, 5497 (2021)

[2] K. Takahashi, et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **62**, 016510 (2023)

本研究は JST, CREST (JPMJCR19J2) の支援を受けた。

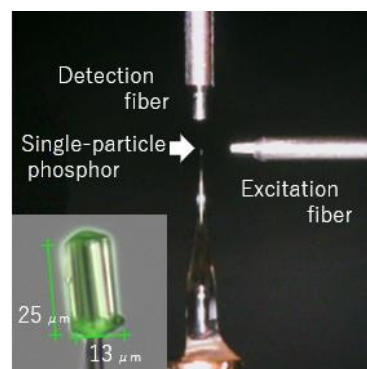


Fig.1 Fiber layout around the sample

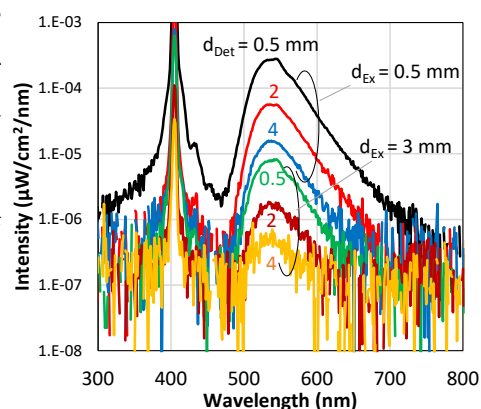


Fig.2 Photoluminescence (PL) spectra

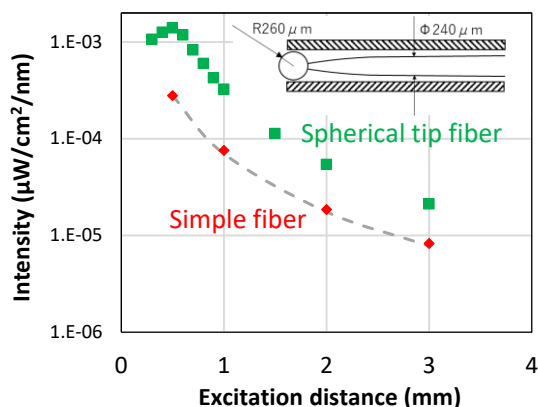


Fig.3 Excitation distance dependence of PL intensity

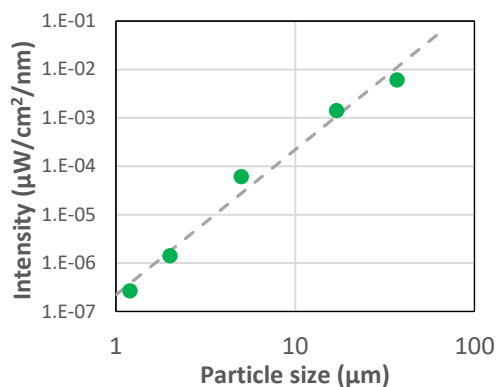


Fig.4 Particle size dependence of PL intensity

# LSS 法で探索された狭帯域リン酸塩蛍光体の粉末合成

## Powder Synthesis of Narrow-Band Emitting Phosphate Phosphor Discovered by LSS

### Method

物材機構<sup>1</sup>, <sup>○</sup>武田 隆史<sup>1</sup>, 小山 幸典<sup>1</sup>, 許 健<sup>1</sup>, 中西 貴之<sup>1</sup>, 原田 昌道<sup>1</sup>, 広崎 尚登<sup>1</sup>

NIMS<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Takashi Takeda<sup>1</sup>, Yukinori Koyama<sup>1</sup>, Jian Xu<sup>1</sup>, Takayuki Nakanishi<sup>1</sup>, Masamichi Harada<sup>1</sup>,

Naoto Hirosaki<sup>1</sup>

E-mail: TAKEDA.Takashi@nims.go.jp

発光半値幅など  $\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の発光特性は発光中心の局所構造に大きな影響を受けることから、我々は既知狭帯域蛍光体の発光中心の局所構造と類似の局所構造を持つ物質を蛍光体母体として用いる手法 (Local Structure Similarity Method (LSS 法)) による探索を進めている[1]。これまでに立方体に近い 8 配位局所構造の既知狭帯域蛍光体  $\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  を参照構造として新狭帯域蛍光体  $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  などを見出した[2]。ただし単粒子診断法を用いた  $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  粒子での結晶構造解析と発光特性評価であり、 $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  粉末としての特性は明らかでない。本研究では、 $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  の粉末合成と発光特性評価、および置換体合成による発光波長移動を試みた。

Fig. 1 に示すようにわずかな合成温度の違いで生成物の XRD パターンは大きく変化し、狭い温度範囲でのみほぼ単一相の試料合成が可能であった。発光スペクトルは単粒子測定の時と同様に発光波長 430nm、半値幅 30nm の狭帯域発光であったが、内部量子効率率は 10%以下の低い値であった。発光スペクトルの温度変化を調べたところ、Fig. 2 に示すように 50K ですでに消光が始まっており、温度消光のため低い量子効率であると考えられた。XANES 測定では大半の Eu は  $\text{Eu}^{3+}$  として存在しており、プロセス改善による発光強度増大が期待できる。発光波長を変化させるために Na 置換を試みたところ、30nm 程度長波長化できた。

本研究は JST CREST (JPMJCR19J2) の支援を受けたものである。

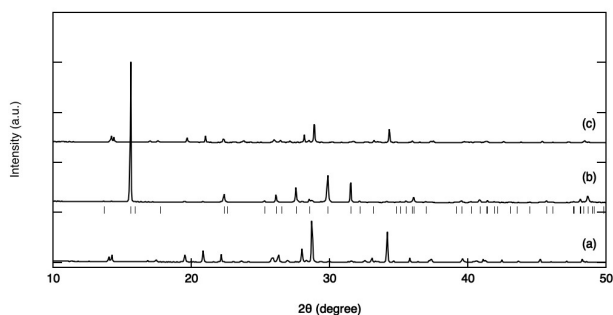


Fig.1 XRD patterns of products synthesized at different temperatures ((a)625°C, (b)650°C, (c)675°C).

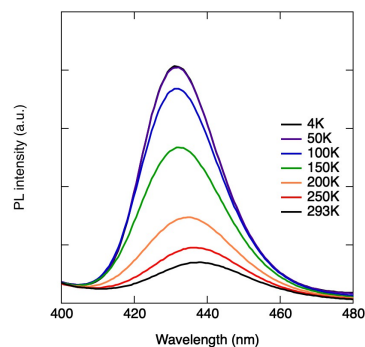


Fig.2 Temperature dependence of emission spectra of  $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ).

[1] Sci. Technol. Adv. Mater. 22 (2021) 185-193. [2] Scripta Mater. 215 (2022) 114686.