

Poster presentation | 13 Semiconductors : 13.8 Optical properties and light-emitting devices

📅 Tue. Sep 17, 2024 4:00 PM - 6:00 PM JST | Tue. Sep 17, 2024 7:00 AM - 9:00 AM UTC 🏛️ P07
(Exhibition Hall A)

[17p-P07-1~23] 13.8 Optical properties and light-emitting devices

[17p-P07-1]

Image Analysis for Evaluating the Luminescent Characteristics of Inorganic EL Devices

○Taketo Sato¹, Tatsuya Kaku¹, Shuichi Sato¹ (1.Tokyo Denki Univ.)

[17p-P07-2]

Ultrafast UV luminescence of ZnO films fabricated by pulsed reactive magnetron sputtering operating in the medium-frequency range

○Kota Hibino¹, Marilou Cadatal-Raduban^{2,4}, Jiri Olejnicek³, Yuki Maruyama¹, Aneta Pisarikova³, Keito Shinohara², Toru Asaka¹, Lenka Volfova³, Michal Kohout³, Zhang Jiaqi³, Yugo Akabe², Makoto Nakajima², John Harrison³, Rainer Hippler³, Nobuhiko Sarukura², Shingo Ono¹, Zdenek Hubicka³, Kohei Yamanoi² (1.Nagoya Institute of Technology, 2.Institute of Laser Engineering, Osaka Univ., 3.Czech Academy of Sciences, 4.Massey Univ.)

[17p-P07-3]

Evaluation of growth phase and film quality of deep-ultraviolet emitting ZnAl₂O₄ thin film

○Daichi Takeya¹, Masaki Yasuda¹, Hiroko Kominami¹, Kazuhiko Hara¹, Yuji Ohashi², Akihiro Yamaji², Shunsuke Kurosawa² (1.Shizuoka Univ., 2.Tohoku Univ.)

[17p-P07-4]

Influence of Structural Changes Induced by Annealing Atmospheres on Luminescent properties of Eu²⁺, Eu³⁺- doped AlN Thin Films

○(M2)Kazuto Miyano¹, Yingda Qian¹, Mariko Murayama^{1,2}, Shinichiro Kaku¹, Xinwei Zhao¹ (1.Tokyo Univ. of Sci., 2.Toyo Univ. Research Institute of Industrial Technology)

[17p-P07-5]

Optical and Electrical Properties of TiO₂:Sm Thin Films Fabricated in H₂ and O₂ Atmospheres

○Shinichiro Kaku¹, Mariko Murayama^{1,2}, Kazuto Miyano¹, Xinwei Zhao¹ (1.Tokyo Univ. of Science, 2.Toyo Univ. Research Institute of Industrial Technology)

[17p-P07-6]

The effects of ion doping on afterglow characteristics of Sr_{1.6}Ca_{0.4}Zn₂Ga₂O₇: Bi³⁺

○Ryo Hanato¹, Yuki Misawa¹, Hiroaki Samata¹ (1.Kobe Univ.)

[17p-P07-7]

Study on oxygen defect energy level of Sr₂MgSi₂O₇:Eu,Dy afterglow phosphors using the first principles calculations

○Jumpei Kamikawa¹, Nobuhisa Fujima¹, Hiroko Kominami¹, Kazuhiko Hara¹ (1.Shizuoka Univ.)

[17p-P07-8]

Investigation of photoexcited carrier paths in Eu²⁺ phosphors

○Takayuki Nakanishi¹, Kohsei Takahashi¹, Takashi Takeda¹ (1.NIMS)

[17p-P07-9]

Influence of host crystals on the photophysical properties of Cr⁴⁺ phosphors

○Takayuki Nakanishi¹, Naoto Hirosaki¹, Takashi Takeda¹, Koji Morita¹ (1.NIMS)

[17p-P07-10]

Build a NIR Phosphor Screening System -2-

○YOSHIHIRO OSAWA¹, Takayuki Nakanishi¹, Yukinori Koyama¹, Tohru Suzuki¹, Koji Morita¹, Takashi Takeda¹, Naoto Hirosaki¹ (1.NIMS)

[17p-P07-11]

Doping Effects of Ta₂O₅ on Cr₂O₃-CaO-GeO₂ NIR Glass Ceramics Phosphors

○Yasushi Nanai¹, Taiyou Kokubo¹, Yutaro Satake¹, Nobuaki Kitazawa¹ (1.National Defense Academy)

[17p-P07-12]

Trivalent Eu-activated oxynitride phosphor excited by blue light via charge transfer state

○Takashi Kunimoto¹, Hiroki Shinoda², Junpei Hayashi², Koutoku Ohmi² (1.Tokushima Bunri Univ., 2.Tottori Univ.)

[17p-P07-13]

Optical properties of LaF₃-LaOF:Yb³⁺/Tm³⁺ synthesized by solid phase reaction method

○Toshihiro Nonaka¹, Yutaro Inoue¹, Mutsuto Yamamoto¹, Shin-Ichi Yamamoto² (1.NIT Toyota College, 2.Ryukoku Univ.)

[17p-P07-14]

Fluorescent properties of Na₅Y_{4-x}Gd_x(SiO₄)₄F: Yb³⁺, Re (Re = Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺)

○Wataru Nishii¹, Hiroaki Samata¹ (1.Kobe Univ.)

[17p-P07-15]

Effects of structural phase transition on upconversion properties of Y₂(SiO₄)O: Yb³⁺, Er³⁺

○Yoshihisa Tanaka¹, Hiroaki Samata¹ (1.Kobe Univ.)

◆ English Presentation

[17p-P07-16]

Dy³⁺/Er³⁺ co-doped SrMoO₄ phosphors for wLED application

○(D)Satyam Chaturvedi¹, Praveen Chandra Pandey¹ (1.IIT (BHU), Varanasi)

[17p-P07-17]

High-pressure in situ observation of inorganic phosphors using a diamond anvil cell

○Tadashi Ishigaki¹, Mizuki Watanabe², Daisuke Hamane³, Hirotada Gotou³, Kenji Toda², Noboru Miura⁴, Kotoku Ohmi⁵ (1.The Univ. Tokyo, 2.Niigata Univ., 3.ISSP, 4.Meiji Univ., 5.Tottori Univ.)

[17p-P07-18]

Red Shift of Malic Acid Derived Carbon Nanocomposite Phosphors by Addition of Diethylenetriamine

○Tadamichi Nakagawa¹, Hiroki Takizawa¹, Ariyuki Kato¹ (1.Nagaoka Univ. of Tech.)

[17p-P07-19]

Control of luminescence properties of Cs₂ZrCl₆ phosphor by halogen substitution

○Chihaya Fujiwara¹, Hiromasa Namiki¹, Shunsuke Kurosawa^{2,3,4} (1.TIRI, 2.NICHe Tohoku Univ., 3.IMR Tohoku Univ., 4.ILE Osaka Univ.)

[17p-P07-20]

Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crystals using planetary ball mill

○Akiko Satoh¹, Shunji Ozaki¹ (1.Gunma Univ.)

[17p-P07-21]

Crystal growth and optical properties of $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InTe}_2$ semiconductor

○(M2)Kousei Nakagawa¹, Shunji Ozaki¹ (1.Gunma Univ.)

[17p-P07-22]

Excitation-intensity dependence of semiconductor optical cooling in $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$

○Takeru Oki¹, Takeshi Morita¹, Mitsuki Fukuda², Shuhei Ichikawa², Kazunobu Kojima², Takumi Yamada³, Yoshihiko Kanemitsu³, Yasuhiro Yamada¹ (1.Chiba Univ., 2.Osaka Univ., 3.Kyoto Univ.)

◆ English Presentation

[17p-P07-23]

Research on optical measurement aided by deep learning-based classification and recognition of nanomaterial images

○Yicheng Zhao¹, Satoshi Hiura¹, Junichi Takayama¹, Akihiro Murayama¹ (1.IST, Hokkaido Univ.)

画像解析による無機 EL デバイスの発光特性の評価

Image Analysis for Evaluating the Luminescent Characteristics of Inorganic EL Devices

東京電機大 ◯佐藤 健人, 加来 龍也, 佐藤 修一

Tokyo Denki Univ., ◯Taketo Sato, Tatsuya Kaku, Shuichi Sato

E-mail: s.sato@mail.dendai.ac.jp

はじめに

Electroluminescence (EL) は、電気エネルギーを直接光エネルギーに変換する技術であり、その効率と環境に優しい特性から、ディスプレイ技術や照明装置など多岐にわたる応用が可能である。この研究では、無機 EL デバイスの蛍光体層の厚さや電極の配置が光電的性質に与える影響について研究を行い、基本特性および発光特性を様々な測定方法で評価した。特に、新たに導入した画像処理技術により、一般的なカメラを使用して輝度分布と色彩分布を定量的に分析し、従来の輝度計と比較してデバイスの輝度や色品質の微細な変化も捉えることが可能となった。

実験

本研究では、層の厚さやデバイスの構造の異なる 4 種類の無機 EL デバイスを製作した。Fig.1 に示すように EL デバイスは、透明電極 (ITO ガラスおよび楕形電極)、蛍光体層 (ZnS : Cu,Cl)、誘電体層 (チタン酸バリウム)、背面電極 (カーボンインク) から構成され、蛍光体層と誘電体層はハンドコーターを用いて特定の厚さに塗布し、乾燥させ、各種測定に用いた。

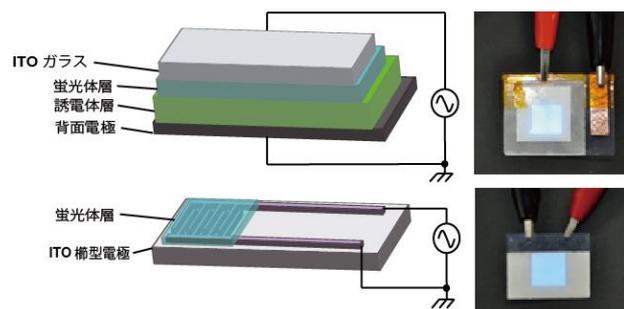


Fig. 1. The structure of the dispersed inorganic EL device and EL using Comb electrodes.

結果

実験結果の一例として、Fig.1 に発光時の様子を示す。本研究では、無機 EL デバイスの発光画像から OpenCV を使用して輝度解析を行った。一般的に使用される AF 機能で撮影したものに関しては、異なる輝度を有するデバイスにおいて全て最大輝度を示しており、差を検知することができなかった。この問題を解決するために、Fig.2 に示す

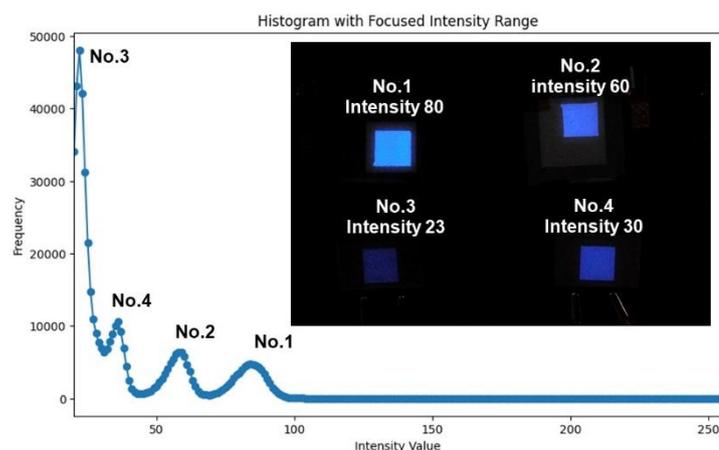


Fig. 2. Luminance distribution obtained through image analysis using a DSLR camera at fast shutter speeds.

ようにシャッタースピードを早くし、撮影した画像で輝度値を再評価した結果、EL デバイスの異なる構造が輝度に及ぼす影響をその分布も含めて観察することが可能となった。

中周波パルススパッタリングで作製した ZnO 薄膜の超高速 UV 発光 Ultrafast UV Luminescence of ZnO Films fabricated by pulsed reactive magnetron sputtering operating in the medium-frequency range

名工大¹, 阪大レーザー研², Czech Academy of Sciences³, Massey Univ.⁴

○(M1) 日比野 孝太¹, M. Cadatal-Raduban^{2,4}, J. Olejníček³, 丸山 祐樹¹, A. Písaříková³, 篠原 敬人², 浅香 透¹, L. Lebedová Volfová³, M. Kohout³, Z. Jiaqi³, 赤部 勇午², 中嶋 誠², J. A. Harrison³, R. Hippler³, 猿倉 信彦², 小野 晋吾¹, Z. Hubička³, 山ノ井 航平²

Nagoya Institute of Technology¹, Institute of Laser Engineering, Osaka Univ.²,

Czech Academy of Sciences³, Massey Univ.⁴

○K. Hibino¹, M. Cadatal-Raduban^{2,4}, J. Olejníček³, Y. Maruyama¹, A. Písaříková³,

K. Shinohara², T. Asakata¹, L. Lebedová Volfová³, M. Kohout³, Z. Jiaqi³, Y. Akabe²,

M. Nakajima², J. A. Harrison³, R. Hippler³, N. Sarukura², S. Ono¹, Z. Hubička³, and K. Yamanoi²

E-mail: cmj12087@ict.nitech.ac.jp

TOF センサなどの応用において、100 ps 以下の短い発光減衰時間が必要とされており、実用化には高速な減衰時間と高い発光強度の両立が必要となる。ZnO は約 380 nm の波長でピコ秒の励起子発光を示すため注目されているが、ZnO 結晶の室温での減衰時間は通常 440~900 ps の範囲である。また、インジウムをドーピングすることにより、減衰時間を 15 ps まで短縮することが報告されているが、この短縮には発光量の減少が伴う[1]。

本研究では、発光減衰時間に与える膜質の影響を調査することを目的に中周波パルススパッタリング(MF)および電子サイクロトロン波共鳴を適用した成膜法(MF+ECWR)の二つの成膜法を用いて厚さ 2.2 μm から 5.7 μm の ZnO 薄膜をソーダライムガラス基板上に作製した。これらの薄膜は優れた発光特性を示し、特に MF で作製した厚さ 2.2 μm の薄膜は、報告されている中で最短である 9 ps の減衰時間を示した。

Fig.1 にはストリークイメージから得られたフォトルミネッセンスの時間分解スペクトル

を示した。MF で作製した薄膜の発光減衰時間は MF+ECWR で作製した薄膜よりも 2~3 倍短いことが確認できる。また、MF および MF+ECWR で作製した薄膜のカソードルミネッセンス測定から、MF で作製した薄膜では欠陥量が多いことが確認できた。これまでに、ZnO の UV 発光スペクトルは 2 つの減衰成分を持ち、速い減衰成分が欠陥や不純物の高密度領域に、遅い減衰成分が良好な結晶性を持つ領域に由来することが提唱されている[1]。本研究でも同様に、欠陥濃度が高いほど速い減衰成分が増加し減衰時間が短くなることが示された。

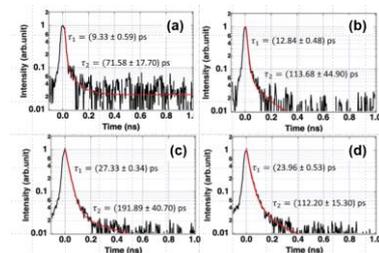


Fig.1 Streak camera image
(a)MF 2.2 μm (b) MF 4.7 μm (c)MF+ECWR3.0 μm
(d)MF+ECWR 5.7 μm

参考文献

- [1] M. Kano, et al., J. Cryst. Growth, 318, 788 (2011).
[2] M. Cadatal-Raduban, et al., Adv. Optical Mater., 2400377 (2024)

深紫外発光 ZnAl₂O₄ 薄膜の成長相および膜質の評価

Evaluation of growth phase and film quality of deep-ultraviolet emitting ZnAl₂O₄ thin film

¹静岡大学 大学院 総合科学技術研究科, ²静岡大学 電子工学研究所,

³東北大学 未来科学技術共同研究センター, ⁴東北大学 金属材料研究所

○(M2) 竹舎 大智¹, (M1) 保田 将希¹, 小南 裕子¹, 原 和彦^{1,2}, 大橋 雄二³, 山路 晃広⁴, 黒澤 俊介^{3,4}

¹Graduate School of Integrated Sci.&Technol., Shizuoka Univ., ²Res. Inst. of Electron., Shizuoka Univ., ³New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku Univ., ⁴Inst. of Materials Res., Tohoku Univ.

○(M2) Daichi Takeya¹, (M1) Masaki Yasuda¹, Hiroko Kominami¹, Kazuhiko Hara^{1,2},

Yuji Ohashi³, Akihiro Yamaji⁴, Shunsuke Kurosawa^{3,4}

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

1. 緒言

殺菌・浄水分野において 260 nm 付近の紫外光が最も強く作用すると云われている。殺菌用紫外光源ランプとして水銀ランプなどが使用されているが環境負荷などの観点から利用が望ましくない。このような状況下で我々は高効率・低コスト・低環境負荷な新たな殺菌用紫外発光デバイスの開発を目指し、その発光層として電子線励起により 250 nm 付近に深紫外発光を示す ZnAl₂O₄ に着目した。デバイス開発において殺菌能力の向上、発光層への印加電圧の制御、紫外光透過電極の作製といった多くの課題がある。今回、発光層の最適な形成条件について検討するため、ZnAl₂O₄ 膜内の成長相の分布および膜質の評価を行った。

2. 実験方法

基板として c 面サファイアを使用し基板上にマグネトロンスパッタリング法により ZnO を約 300 nm 堆積後、その上にキャップ層として Al₂O₃ を約 25 nm 堆積させた。スパッタリング後、マッフル炉を用いて大気雰囲気下でアニール処理 (990 °C、50 時間) を施し ZnAl₂O₄ 薄膜の作製を行った。また、作製後の試料について 5.66 mol・L⁻¹ 塩酸を用いて薄膜表面のエッチング処理を行い、膜内部を露出させ、その特性評価をカソードルミネッセンス (CL)、XRD、分析 FE-SEM などにより行った。

3. 結果と考察

Fig.1 にエッチング処理を施した ZnAl₂O₄ 薄膜の CL ピーク強度、波長の推移を示す。400 nm のエッチング処理によって CL ピーク強度の大幅な減少および短波長側へのピークシフトが確認された。この結果から、作製した ZnAl₂O₄ 薄膜は表面から約 400 nm 付近で内部の成長相が変化していると考えられる。先行研究より、ZnAl₂O₄ 内の Zn 比が大きい場合、発光ピークは長波長側にシフトすることがわかっており、ここではピーク波長がエッチングにより短波長側にシフトしていることから、形成された ZnAl₂O₄ 薄膜は化学量論組成比よりも Zn が少ないと考えられる。また EDS により Zn 拡散領域は約 600 nm であり、形成された層には ZnAl₂O₄ だけでなく Al₂O₃:Zn 領域が存在すると考えられる。

Fig.2 にエッチング処理を施した ZnAl₂O₄ 薄膜

の透過スペクトル、吸収端波長の推移を示す。試料は内部 400 nm より深い領域で短波長側にシフトした。この領域ではアニールにより熱拡散した Zn 量が不十分であり Zn が不足した ZnAl₂O₄ が形成されたと考えられる。これは約 400 nm で CL 強度が著しく低下したことも一致した。

作製した ZnAl₂O₄ 薄膜について 2θχ/φ、φ スキャンを行ったところ、基板の c 面に ZnAl₂O₄(333)、m 面に (220)、a 面に (422)、(533) が配向していた。しかしエッチングにより内部 400 nm では内面配向性が一部失われ、450 nm では殆ど失われた。これより、表面より約 400 nm までは概ね良質な発光層が形成されているが、更に深い領域では ZnAl₂O₄ 形成が不十分であると考えられる。

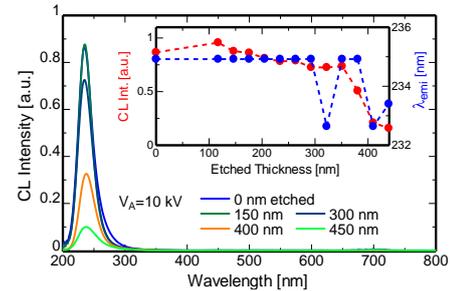


Fig.1 CL spectra and relationships of CL Intensity and peak wavelength of ZnAl₂O₄ against etching thickness.

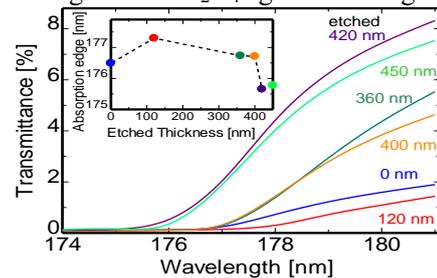


Fig.2 Transmittance spectra and absorption edge of ZnAl₂O₄ against etching thickness.

4. まとめ

エッチング処理を行った ZnAl₂O₄ 薄膜の CL、透過率測定結果より、薄膜表面から約 400 nm までは紫外発光特性を強く示す良質な発光層が形成されていることが分かった。一方、より深い領域では Zn の不足により CL 強度が低下し、発光層形成が不十分であり、今後のデバイス応用に向け改善が必要であると考えられる。

アニール雰囲気による Eu 添加 AlN 薄膜中の Eu イオンの局所構造変化と発光への影響

Influence of Structural Changes Induced by Annealing Atmospheres on Luminescent properties of Eu^{2+} , Eu^{3+} -doped AlN Thin Films

東理大理¹, 東洋大工技研² (M2)宮野 和人¹, (D)千 英達¹, 村山 真理子^{1,2}, (M2)加來 慎一郎¹, 趙 新為¹
Tokyo Univ. of Sci.¹, Toyo Univ. Research Institute of Industrial Technology²

E-mail: xwzhao@rs.tus.ac.jp

窒化アルミニウム (AlN) は、様々な欠陥準位 (V_{Al} , V_{N} , i_{Al} , i_{N}) に起因する紫外～青色光領域での発光を示すことから、LED として利用されている。一方、ユーロピウム (Eu) は、蛍光体材料として広く用いられ、 Eu^{3+} では 4f-4f 遷移によるシャープな赤色発光を、 Eu^{2+} では 4f-5d 遷移によるブロードな緑色発光を示す。そのため、AlN を母材として Eu^{2+} , Eu^{3+} を添加することで、赤、緑、青色の光の三原色が揃うため、白色発光デバイスとしての応用が見込まれる。Eu イオンの価数状態は、隣接原子の数や種類といった、Eu 原子周辺の局所構造に影響される。特に、窒化物中においては、Eu イオンの配位子における酸素の有無が、AlN:Eu 薄膜中の Eu の価数や発光色に影響を与えることが報告されている[1]。本研究では、AlN:Eu 薄膜の Eu イオン周りの局所構造の変化と発光波長に及ぼす、異なる雰囲気下 (N_2 , O_2) でのアニールの影響について議論する。

AlN:Eu 薄膜は、PLD 法により Si (111) 基板上に作成した。ターゲットには AlN : Eu_2O_3 (95 : 5 wt%)を使用し、YAG-Laser の第 3 高調波 (355 nm) を用いて、 1.8×10^{-5} Torr の圧力下で成膜した。その後、成膜した AlN:Eu 薄膜を O_2 または N_2 雰囲気中で、700 °C、900 °C、1100 °C でアニールした。発光特性は、He-Cd レーザー (325 nm) 励起下のフォトルミネッセンス (PL) によって評価し、 Eu^{2+} と Eu^{3+} 周辺の局所構造の変化は X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定によって解析した。 N_2 雰囲気中でアニールした試料は、図 1 に示すように、AlN の欠陥準位に由来する 400 nm 付近と Eu^{2+} に起因する 500 nm 付近にピークを持つ PL スペクトルを示した。一方、 O_2 雰囲気中でアニールした試料では、 Eu^{3+} に起因する 617 nm のピークが AlN 欠陥や Eu^{2+} に起因するピークよりも比較的強く観測された。AlN:Eu の Eu L_{III} 吸収端 XANES を図 2 に示す。 N_2 雰囲気中でアニールした試料は Eu^{2+} と Eu^{3+} の両方を示したが、1100 °C では Eu^{2+} が優勢であった。一方、 O_2 雰囲気中でアニールした試料は、アニール温度の上昇と共に Eu^{3+} が優勢となった。これらの結果は、AlN:Eu 中の Eu イオンの価数状態は、アニール雰囲気の選択によって制御できることを示唆している。Eu イオンの配位子の数、種類、隣接原子との距離などの詳細については学会にて議論する。

参考文献 [1] L. Yin, Q. Zhu, W. Yu, L. Hao, X Xu, F. Hu, and M. Lee, J. Appl. Phys. 111, 053534 (2012).

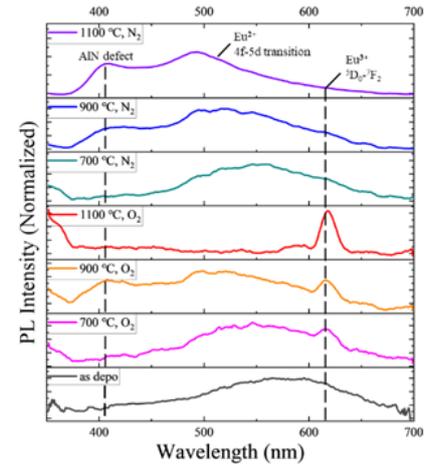


Fig. 1 PL spectra of AlN:Eu sample series annealed in N_2 and O_2 atmospheres at different temperatures.

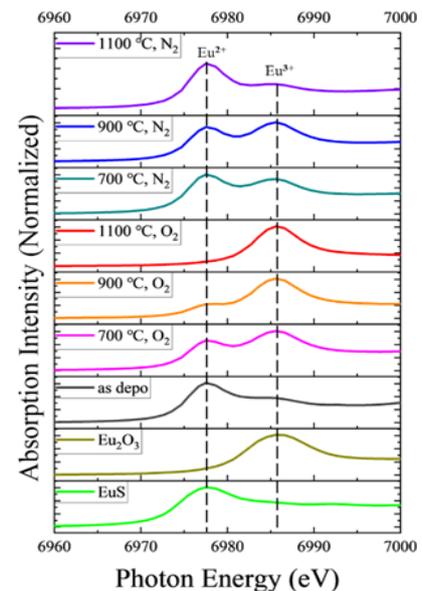


Fig. 2 XAFS of AlN:Eu sample series and standard samples, EuS (Eu^{2+}) and Eu_2O_3 (Eu^{3+}) powders.

H₂及び O₂ 雰囲気で作成した TiO₂:Sm 薄膜の発光と電気的特性の評価

Optical and Electrical Properties of TiO₂:Sm Thin Films Fabricated in H₂ and O₂ Atmospheres

東理大理¹, 東洋大工技研², °加来 慎一郎¹, 村山 真理子^{1,2}, 宮野 和人¹, 趙 新為¹

Tokyo Univ. of Science¹, Toyo Univ. Research Institute of Industrial Technology²

°Shinichiro Kaku¹, Mariko Murayama^{1,2}, Kazuto Miyano¹, Xinwei Zhao¹

E-mail: xwzhao@rs.tus.ac.jp

【はじめに】

サマリウム添加酸化チタン (TiO₂:Sm) は、鋭く強い発光を示すことから、発光デバイスへの応用が期待されている。

一般的に、TiO₂などの n 型酸化物半導体は、酸素欠損によって自由電子が生成される。[1] そのため、TiO₂は酸素欠損を増加させることで、キャリア濃度が増加し、抵抗が減少すると考えられる。一方で、酸素は希土類添加酸化物半導体の発光特性にも重要な役割を果たす。例えば、TiO₂:Sm では Sm³⁺周囲の局所構造が歪むと発光強度が向上することが分かっている。[2]

本研究では、酸素ガス (酸化雰囲気) と水素ガス (還元雰囲気) で TiO₂:Sm 薄膜を作成し、発光特性と電気的特性の評価を行った。

【実験方法】

TiO₂:Sm 薄膜は、PLD 法で作成した。ターゲットに TiO₂:Sm₂O₃ (99:1wt%)を用いて、O₂ 雰囲気と H₂+N₂ 雰囲気中 (1×10⁻²Torr) で成膜した。その後、700 °Cで 10 分間のアニール処理をそれぞれ O₂ 雰囲気と H₂+N₂ 雰囲気中で行った。

その後、PL 測定で発光特性の評価、XRD で結晶性の評価、XAFS 測定で局所構造の評価、UV-vis でバンドギャップの評価を行った。また、ショットキー電極として RuO₂ を TiO₂:Sm 上に PLD 法で積層し、I-V 測定、C-V 測定を行った。

【実験結果】

Fig.1 に、異なる成膜、アニール雰囲気で作成した TiO₂:Sm の PL スペクトルを示す。

成膜とアニールを共に O₂ 雰囲気で作成した試料 (OO) が最も強い発光を示し、成膜とアニールを共に H₂ 雰囲気で作成した試料 (HH) では発光スペクトルは観測されなかった。また、H₂ 雰囲気で作成し、O₂ 雰囲気で行った試料 (HO) の発光強度は OO の約 1/8、O₂ 雰囲気で作成し、H₂ 雰囲気で行った試料 (OH) の発光強度は OO の約 1/15 であった。

その他、実験の詳細は、当日発表する。

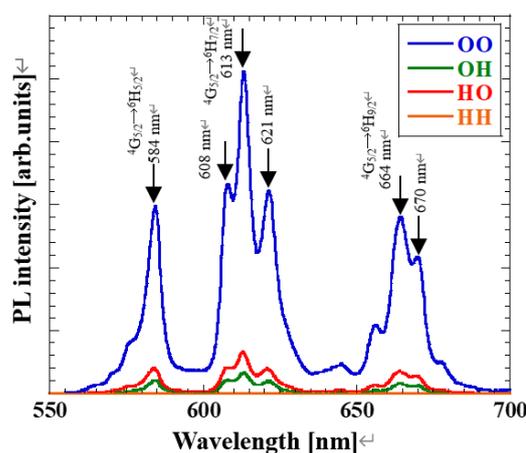


Fig.1. PL spectra of TiO₂:Sm with different fabricating/annealing atmospheres.

[1] A. Ishizawa, et al., "A significant increase in carrier concentration in TiO₂ by Sm doping," Japanese Journal of Applied Physics, (2024).

[2] Mariko Murayama, Optical, electrical and local fine structural characterisation of Rare-Earth doped TiO₂ thin films for application as luminescent phosphors in LEDs, PhD Thesis, 2021

Sr_{1.6}Ca_{0.4}Zn₂Ga₂O₇: Bi³⁺ の残光特性に対するイオンの添加効果

The effects of ion doping on afterglow characteristics of Sr_{1.6}Ca_{0.4}Zn₂Ga₂O₇: Bi³⁺

神戸大海事 ○(M2)花登 瞭, (M1)御澤 悠希, 佐俣 博章

Kobe Univ., ○Ryo Hanato, Yuki Misawa, Hiroaki Samata

E-mail: samata@maritime.kobe-u.ac.jp

残光材料は、光吸収により物質内部の励起状態が変化し、この励起状態が時間の経過に伴い解消されることで長時間発光する。そのため、低照度環境下での視認性を向上させる目的で様々な応用がされており、より特性の優れた新材料の開発が求められている。

R₂Zn₂Ga₂O₇ (R = Ca_{0.5}Ba_{0.5}, Sr_{0.5}Ba_{0.5}, Sr) は、Bi³⁺ を添加することで残光を示すことが報告されている¹⁾。また、本研究の先行研究にて、アルカリ土類金属の比率を変化させることで、その残光特性が大きく変化することが明らかになっている。本研究では、比較的残光特性が優れている Sr_{1.6}Ca_{0.4}Zn₂Ga₂O₇: Bi³⁺ に対し、様々なイオンを添加した試料を合成し、その結晶学的、光学的性質の評価を行うことで、より優れた残光材料を得るために必要となる材料設計指針を得ることを目指した。

試料は、SrCO₃, CaCO₃, ZnO, Ga₂O₃, R₂O₃ (R = Bi, La, Gd, Yb) を原料とした固相反応法を用いて、1150 °C, 12 時間、大気中で熱処理することで合成した。得られた試料の結晶構造は、粉末 X 線回折データを用いた Rietveld 法によって評価した。光学的性質は、波長 365 nm の UV ランプを光源として用いて発光スペクトルを分光器により評価するとともに、光照射停止後の波長 580 nm における残光特性を蛍光寿命測定装置を用いて評価した。

Fig. 1 (a) は、得られた試料が (b) の結晶構造であると仮定した際の Sr_{1.6}Ca_{0.4}Zn₂Ga₂O₇: Bi³⁺, R³⁺ の Rietveld 解析の結果である。実験値と計算値はよく一致し、目的物質が主相となる試料が得られたと判断した。

Fig. 2 は、Sr_{1.6}Ca_{0.4}Zn₂Ga₂O₇: Bi³⁺, La³⁺ に対して、波長 365 nm の紫外光照射中と照射停止後の発光スペクトルとそのガウスフィッティング結果である。La³⁺ を共添加した試料においては、残光特性を悪化させることなく、発光色の制御が可能となることが明らかとなり、残光色が黄緑色から橙色へと変化した。これは、La³⁺ の共添加により Sr²⁺/Ca²⁺ の配位数が変化したためと考えられる。発表では、イオンの共添加効果、本系における発光機構や残光発現機構について詳細に報告する。

参考文献

- 1) D. Liu *et al.*, Chem. Mater., 32 (2020) 3065

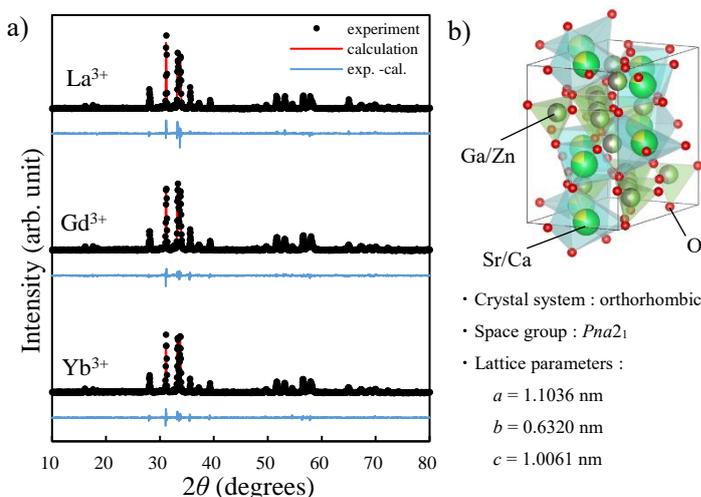


Fig. 1 (a) Powder X-ray diffraction data of Sr_{1.6}Ca_{0.4}Zn₂Ga₂O₇: Bi³⁺, R³⁺ and results of refinement by the Rietveld method.

(b) Crystal structure of Sr_{1.6}Ca_{0.4}Zn₂Ga₂O₇: Bi³⁺.

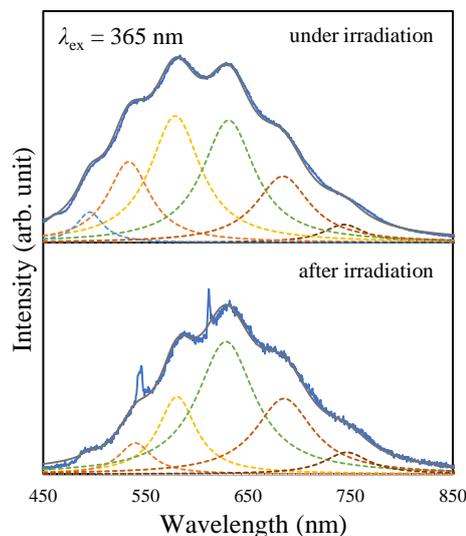


Fig. 2 Emission spectra of Sr_{1.6}Ca_{0.4}Zn₂Ga₂O₇: Bi³⁺, La³⁺ under and after 365 nm irradiation.

第一原理計算を用いたSr₂MgSi₂O₇:Eu,Dy長残光蛍光体における酸素欠陥準位の考察

Study on oxygen defect energy level of Sr₂MgSi₂O₇:Eu,Dy afterglow phosphors using the first principles calculations

(M2) 上川純平¹, 藤間信久¹, 小南裕子¹, 原和彦^{1,2}

¹静岡大学大学院, 総合科学技術研究科, ²静岡大学電子工学研究所

¹Graduate School of integrated Science and Technology, Shizuoka University

²Research Institute of electronics Shizuoka University

Jumpei KAMIKAWA¹ Nobuhisa FUJIMA¹ Hiroko KOMINAMI¹ Kazuhiko HARA^{1,2}

E-mail: kamikawa.jumpei.19@shizuoka.ac.jp

1 緒言

長残光蛍光体は、励起光源を遮断した後も長時間発光を継続する物質である。本研究では、Sr₂MgSi₂O₇ (SMS)結晶系母体材料に着目し、より適した電子トラップ準位を形成する元素を探索することで、低温下における利用を目的とした改良を行っている。

これまでにTL測定により、添加した希土類元素のf軌道及び、酸素欠陥準位が電子トラップとして残光メカニズムに作用している可能性が示唆された。現在、希土類を添加したSMSに対して、密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算を行い、状態密度 (DOS) やバンド図を求め、f軌道準位や酸素欠陥準位の評価を行っている。

2 実験方法

本研究におけるすべての第一原理計算は、偽ポテンシャルと平面波基底における非経験的第一分子運動力学プログラムであるVASP 5.3.5を用いて行った。内殻軌道電子は PAWポテンシャル法によって記述され交換相関汎関数に、metaGGA-MBJを用いた。

3 結果と考察

SMS, SMS:Eu, SMS:Dy, SMS:Eu,DyのDOSをFig.1に示す。SMSの禁制帯幅は、6.85 eVとなった。過去の報告では禁制帯幅は4.50 eVであることを踏まえると、今回の計算で得られた結果は信頼度が高いといえる。何れのf軌道由来のピークも伝導帯下部に近接していた。

酸素欠陥を有するSMS:EuのDOSをFig.2に示す。f軌道由来のピークは、価電子帯下部に近接しており、酸素欠陥由来のピークは価電子帯から、0.61 ~ 1.81 eV上に見られた。希土類元素を共添加したものはf軌道準位は伝導帯下部に形成されるが、近隣に酸素欠陥が生じることにより希土類の準位の深さが変化することが示された。

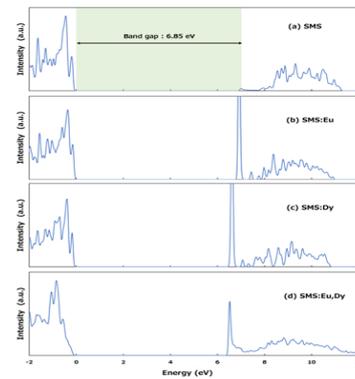


Fig.1 DOS of (a) SMS, (b) SMS:Eu, (c) SMS:Dy and (d) SMS:Eu,Dy

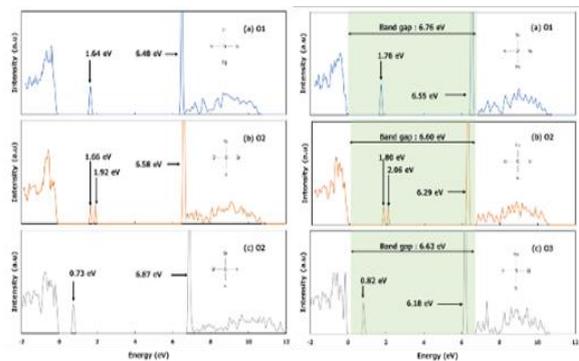


Fig.2 DOS of SMS:Eu with O-defect, O-defect at neighboring Eu (left) and at non-neighboring Eu (right).

4 まとめ

希土類を添加したSMSに対して計算を行い、禁制帯幅、f軌道準位、酸素欠陥準位の評価を行った。禁制帯幅は6.85 eVとなり、EuやDyのf軌道準位は、価電子帯下部に出現した。また、酸素欠陥に起因する準位は、従来の定説では伝導帯下部にあるとされていたが、今回の計算では価電子帯上端から0.61 ~ 1.81 eV上に見られた。

[1] <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-6564/>

Eu²⁺蛍光体における光励起キャリア経路の検討

Investigation of photoexcited carrier paths in Eu²⁺ phosphors

物材機構¹, °中西 貴之¹, 高橋向星¹, 武田 隆史¹

NIMS¹, °Takayuki Nakanishi¹, Kohsei Takahashi¹, Takashi Takeda¹

E-mail: NAKANISHI.Takayuki@nims.go.jp

[背景] 本研究では、希土類で発光が生じる局在発光中心型蛍光体における光物性とホスト結晶のエネルギーバンド構造の関係性を明らかにする事を目的に、Eu²⁺を賦活した SrAl₂O₄ および CaAl₂O₄ 単結晶およびそれら多結晶焼結体を用いてその光電流解析による電荷キャリアの動きを考察した。希土類イオンの励起状態からホスト結晶へのエネルギー散逸を見ることのできる電荷キャリアの動きは、蛍光体の温度消光や濃度消光など光現象と密接に関わるため、この理解は特に重要な知見を与える。本発表では、Eu²⁺5d 励起準位とホストバンド構造のエネルギー位置関係が異なる状況材料系での光励起生成キャリアの挙動について詳細を報告する。これまでにモデル蛍光体として Eu²⁺:SrAl₂O₄ 焼結体を用いた光電流測定法を行い、Eu²⁺励起 5d 軌道から外部環境(ex.ホスト伝導帯)へのキャリア移動を確認しさらに励起波長に強く依存した活性化障壁が存在することを明らかにした^[1, 2]。ここでは新たに Eu 5d 励起状態とホストバンド構造との相対エネルギー位置関係が異なる材料で、結晶方位まで含めた光励起発光時のキャリアの動きについて検討を行う。

[実験] 固相反応法および Floating Zone 法を用いて Eu²⁺を添加した SrAl₂O₄ および CaAl₂O₄ の多結晶および単結晶を作製した。単結晶試料は研磨を行い 2×2×5mm 程度の小片を得て光電流測定試料とした。バルク結晶の大凡の方位は X 線で確認し光物性の測定完了後に粉碎し XRD で相同定を行った。光電流測定では金電極を用い電極間は 1mm にしてクライオスタットに設置し、励起光源には分光した単色光を用いて電流シグナルを測定した。基礎光物性として量子収率の波長依存性および励起温度依存性を測定して光電流励起波長依存性についての考察を行う。

[結果] SrAl₂O₄ の Eu-5d 軌道下端はホスト伝導帯下端より下側に位置し一方で CaAl₂O₄ 中では伝導帯下端と Eu-5d 軌道の下端は同程度位置にあることが知られる。得られた光電流解析からこのエネルギー準位の違いが、光励起キャリアの生成と再結合に影響を及ぼしていることが示唆された。特に内部量子収率(IQE)の励起波長依存性の結果、SrAl₂O₄ では特定波長に閾値を持つ強い励起波長依存性を示し Eu²⁺基底準位とホスト伝導帯のエネルギー差 (3.1eV) 以下の励起波長選択で IQE が高くなることが確認された。一方 CaAl₂O₄ は IQE の励起波長依存性は小さくフラットとなる反面、その値は全波長帯で低い値になる。得られた励起波長ごとの光電流温度依存測定から Eu-5d 軌道との重なりの有無で、発生した電荷一部が外部環境へと逃げるパスに活性化障壁があるが分かりかつそれが結晶方位に依存する結果が得られた。

[Ref.] [1] T. Nakanishi, S. Tanabe, *Proc.SPIE - The Inte. Soc. Opt. Eng.*, 7598(2010).

[2] J. Ueda, T. Nakanishi, et al., *Phys. Sta. Sol. (c)*, 9(12), 2322-2325(2012).

Cr⁴⁺蛍光体におけるホスト結晶が及ぼす発光機能への影響

Influence of host crystals on the photophysical properties of Cr⁴⁺ phosphors

物材機構¹ ○中西 貴之¹, 広崎 尚登¹, 武田 隆史¹, 森田 孝治¹

NIMS¹ °Takayuki Nakanishi¹, Naoto Hirosaki¹, Takashi Takeda¹, Koji Morita¹,

E-mail: NAKANISHI.Takayuki@nims.go.jp

[背景] 本研究では近赤外ブロード白色 LED の実現に向け、結晶場に依存して発光機能が大きく変化する Cr⁴⁺(d²)賦活蛍光体の近赤外での広帯域発光機能に注目し、以下ホスト結晶中での発光機能について検討を行う。準安定状態にある Cr⁴⁺を結晶中に留めるためにはホスト結晶の選択とサイトエンジニアリングによる適切な物質設計の考慮が必要である。一例として Eu(2+または3+)や Ce(3+または4+)などの希土類イオンは蛍光体中で2つの異なる価数状態を持つことが可能である。これらの蛍光体中で複数の価数状態が共存している場合、それぞれの発光特性が著しく低下することが知られる。それゆえ蛍光体開発において価数の単一化は重要な項目となる。特に複数の価数状態を持つことができる遷移金属を活性イオンとして選択する場合、その共存する価数のバリエーションは希土類に比べてはるかに多い。例えば本研究で対象とする Cr イオンでは金属状態から2価から6価まで様々な価数が存在する。このため効率的な蛍光体を実現するためには、これらの価数を考慮することが最優先である。本報告では Cr⁴⁺を結晶中に安定化させることを目的に選定した四配位サイトのみで構成されたホスト結晶として Li₂MgGeO₄(LMGO)、Li₂MgSiO₄(LMSO)、および Li₂ZnSiO₄(LZSO)の異なるホスト結晶を選択し、そのホスト結晶の構成元素によって顕著に変化する様々な発光機能について議論を行う。

[実験・結果] 試料として Cr 濃度を 1 mol%に固定した Li₂MgGeO₄(LMGO)、Li₂MgSiO₄(LMSO)および Li₂ZnSiO₄(LZSO)を固相反応法により合成した。大気中 1200°C 10 時間の焼成を行い 3%H₂-N₂ ガス雰囲気中で 700°C 3 時間の熱処理を行った。得られた試料は粉体 X 線回折測定と単結晶構造解析を行い結晶相の同定および詳細な構造情報を得た。次に得られた粉体に対し拡散吸収スペクトル測定を行い条件による価数変化を検討した。近赤外分光評価

システムを用いて励起/蛍光スペクトル測定、発光量子効率測定、寿命計測を行いその光物性の検討を行った。Fig. 1 に励起 650 nm で測定した発光スペクトルの例を示す。その発光スペクトルは赤色励起で 1170-1250 nm に発光ピークを持つ 1000-1600 nm におよぶブロードなスペクトルが得られた。この発光は SiO₄/GeO₄ の四面体サイトに置換した Cr⁴⁺の d-d 遷移(³T₂→³A₂)に帰属され、その発光強度は Cr⁶⁺および Cr⁵⁺が Cr⁴⁺への還元処理で量子効率の増大と共に著しく増大した。ホスト結晶の元素変更と熱処理による Cr 価数制御は、効率的な Cr⁴⁺蛍光体の設計指針として有用であり、広帯域LEDシステムに応用可能である次世代光源開発に貢献できる重要な知見が得られた。

※本研究成果一部は安全保障技術研究推進制度(JPJ004596)の支援を受けたものである。

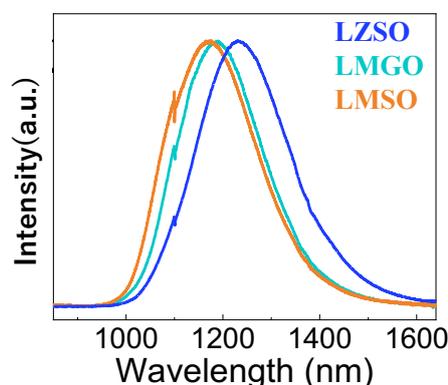


Fig. 1 PL-spectra of Li₂MgGeO₄, (LMGO), Li₂MgSiO₄ (LMSO) and Li₂ZnSiO₄(LZSO) under 650 nm-excitation.

近赤外蛍光体スクリーニング手法の確立-2-

Build a NIR Phosphor Screening System

物材機構¹ ○大澤 祥宏¹、中西 貴之¹、小山 幸典¹、鈴木 達¹、
森田 孝治¹、武田 隆史¹、広崎 尚登¹

NIMS¹, ○Yoshihiro Osawa¹, Takayuki Nakanishi¹, Yukinori Koyama¹, Tohru Suzuki¹,
Koji Morita¹, Takashi Takeda¹, Naoto Hirosaki¹

E-mail: OSAWA.Yoshihiro@nims.go.jp

【概要】

高可搬性かつ小型軽量で、紫外～赤外までをカバーする光源が求められている。そのためには蛍光体を応用したブロード光源が必要である。従来の可視に加え、近赤外を含む新たな赤外蛍光体の探索が不可欠である。

新たな赤外蛍光体を効率的に探索するため、機械学習を用いて近赤外発光が期待される候補を探索・合成し、発光するサンプルについてのみ詳細測定をおこなうシステムを構築し報告した^[1]。前回は 900nm 以上の近赤外領域のみ検出するシステムだったため、発光のすそ野が可視領域にまたがるサンプルの検出が不可能だった。このようなサンプルも検出できるようにするためのシステムについて検討したのでその詳細について報告する。

【方法・結果】

可視領域の測定をするために、前回^[1]の近赤外分光器に可視用分光器を追加した。それぞれの分光器に接続した光ファイバーを 1 本にまとめた Fiber を作製し、前回^[1]の測定光学系にそのまま設置する事ができるようにした。その結果、可視～近赤外までのスペクトルを同時に測定できるようになった。Xe 励起光源から 380nm～650nm の波長を同時照射するため、695nm 以下をカットする光学フィルターを受光部に設置し、700nm～

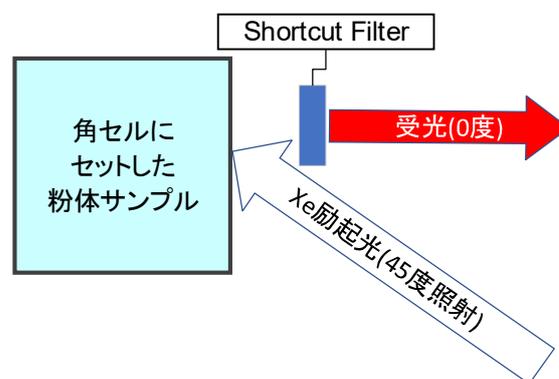


Fig.1 Scheme of measurement optics

1600nm の範囲において発光スペクトルを測定する事ができるようにした。結果、前回はできなかった 700～900nm に発光スペクトルをもつサンプルについてもスクリーニングをおこなうことができるようになり、可視～近赤外領域において、発光強度が高い蛍光体のみスクリーニングし、詳細測定をおこなうことで効率良く進められることが期待できる。

※本研究は防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度 (JPJ004596) の支援を受けたものである。

[1] 大澤他 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 23p-P04-12

近赤外蛍光結晶化ガラス $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-GeO}_2$ に対する Ta_2O_5 添加の影響

Doping Effects of Ta_2O_5 on $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-GeO}_2$ NIR Glass Ceramics Phosphors

防衛大 [○]七井 靖, 小久保 太陽, 佐竹 優太郎, 北沢 信章

National Defense Academy, [○]Yasushi Nanai, Taiyou Kokubo, Yutaro Satake, and Nobuaki Kitazawa

E-mail: nanai@nda.ac.jp

食品や木材の成分分析や生体情報取得を非破壊かつ非侵襲で行うために、近赤外広帯域光源が利用されている。我々は LED ベースの近赤外広帯域光源の実現のために、透光性を有する Cr^{3+} 添加ゲルマン酸塩系結晶化ガラスを開発してきた[1]。前回、Cr イオンの価数制御を目的として $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-GeO}_2$ 系結晶化ガラスに電荷補償剤になり得る Nb_2O_5 を添加し、発光量子収率 (PLQY) が向上することを報告した[2]。今回は電荷補償剤として Ta_2O_5 を選択し、その添加濃度に対する結晶構造、光学的性質、および、発光特性の変化を明らかにしたので報告する。

Cr_2O_3 , Ta_2O_5 , CaCO_3 , GeO_2 を $0.1\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}25\text{CaO-}75\text{GeO}_2$ ($x = 0 - 1$) [mol%, 設計値]の比率となるように混合し、アルミナるつぼに充填した。1250 °C で 1 h 熔融後、ステンレス型でプレス急冷した。その後 800 °C で 3 h 熱処理し、試料を得た。粉末 X 線回折より試料中に c 軸方向に優先的に成長した $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ が析出していることを確認した[1]。

Fig.1 は ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 発光の最大値で規格化した発光 (PL) スペクトルである。 Ta_2O_5 濃度 x の増加に伴い、 Cr^{3+} の ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 発光の構造の変化と ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 発光の半値全幅の減少が確認された。これは $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ 中への Ta^{5+} の添加に起因して Cr^{3+} 周辺の構造が変化したためだと考えられる。

Fig.2 は試料の発光量子収率 (PLQY) および拡散反射スペクトルの吸収ピーク比から見積もった $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ 比である。PLQY は Ta_2O_5 濃度 $x = 0.5$ で最大となり、その値は 0.30 であった。 $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ 比は PLQY の値が高い範囲で低くなる傾向を示した。以上の結果は、 Ta_2O_5 の添加による PLQY の向上はクロムイオンの価数制御に起因することが示唆するものである。

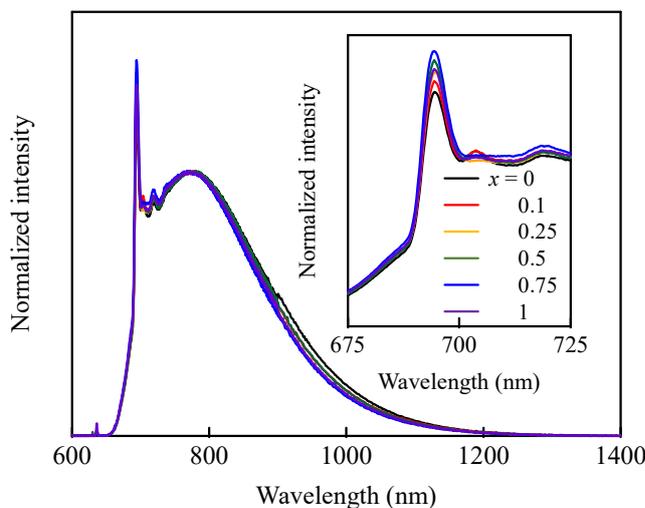


Fig.1 Normalized PL spectra of samples at 800°C.

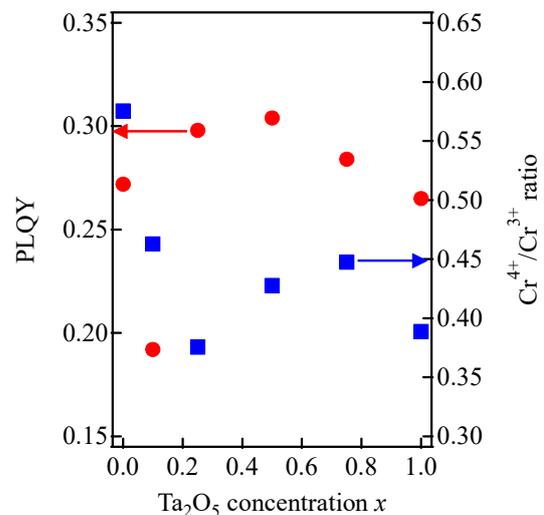


Fig.2 PLQY and $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ ratio of samples.

[1] Jpn. J. Appl. Phys. **62** 082001-1-6 (2023). [2] 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-P10-11 (2023).
本研究の一部は JSPS 科研費 21K14412 (若手), 24K08575 (基盤 C) の助成を受けて実施した。

電荷移動状態を青色光で励起可能な Eu^{3+} 付活酸窒化物蛍光体

Trivalent Eu-activated oxynitride phosphor excited by blue light via charge transfer state

徳島文理大学¹, 鳥取大学²

○國本 崇¹, 篠田裕喜², 林純平², 大観光徳²

¹Tokushima Bunri Univ., ²Tottori Univ., Takashi Kunimoto¹, Hiroki Shinoda²,

Junpei Hayashi², Koutoku Ohmi²

E-mail: kunimoto@fst.bunri-u.ac.jp

青色光を赤色領域の光に変換する蛍光体が照明やディスプレイに用いる蛍光体変換型 LED (pcLED) のために多く開発されてきた。その多くは Eu^{2+} を付活した窒化物蛍光体で、4f-5d 遷移によるブロードな発光スペクトルを示し、赤色の色純度を高めるための発光ピーク波長の調整を行う際に、発光波長領域が人の視感度が著しく低下する長波長領域にまで渡ってしまうことから視感効率が下がる欠点を持っている。この問題を解決すべく $\text{SrMg}_3\text{SiN}_4:\text{Eu}[1]$ など狭線幅な Eu^{2+} 付活蛍光体も開発されているが、赤色領域で視感度が高い 610~630nm で線スペクトル発光を示す Eu^{3+} 付活蛍光体を pcLED に適用できることが最も好ましい。しかしながら Eu^{3+} 付活蛍光体を明るく光らせることができる電荷移動状態 (CTS) を介した励起はほとんどの蛍光体で紫外域 (酸化物蛍光体では 250nm 前後の深紫外) にあり、LED 応用には CTS の長波長化が必要である。古くからある Eu^{3+} 付活蛍光体で CTS 励起帯が長波長に現れたものに $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ があるが、近紫外領域までで留まっている。近年酸窒化物母体においても北川らにより $\text{YSiO}_2\text{N}:\text{Eu}$ が近紫外励起可能な Eu^{3+} 付活蛍光体として報告され[2]、我々も $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}$ で 400nm を超えるところまで CTS 励起帯の裾が伸びることを報告してきた[3]。最近我々は、単斜晶系 $\text{LaSiO}_2\text{N}[4]$ を母体とし、これに酸化処理により Eu^{3+} の付活を促進することで CTS 励起帯が青色領域を超え、500nm 付近まで長波長化した蛍光体を得ることに成功した (Fig.1)。適切な母体の探索により青色領域でも CTS による吸収・励起が可能な Eu^{3+} 付活蛍光体を得られる可能性を示す結果である。発光特性の詳細等は講演にて紹介する。

[1] S. Schmiechen et al., Chem. Mater. **26** (2014) 2712.

[2] Y. Kitagawa et al., Opt. Mater., **83** (2018) 117.

[3] K. Nakamoto et al., Proc. 25th IDW (2018) 635.

[4] M. Amachraa et al., Chem. Mater. **34** (2022) 4039.

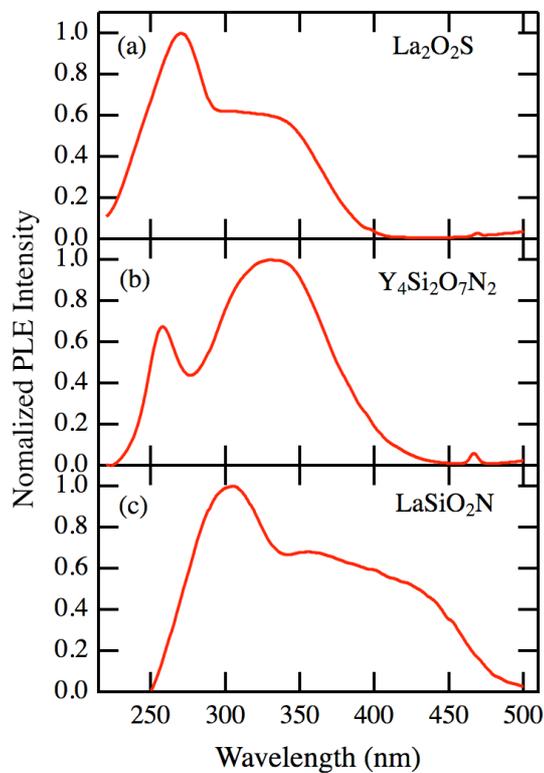


Fig.1. PL excitation spectra of (a) $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ (b) $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}$ (c) $\text{LaSiO}_2\text{N}:\text{Eu}$. Each spectrum was measured by monitoring at Eu^{3+} emission peak.

固相反応法で合成された $\text{LaF}_3\text{-LaOF:Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ の光学特性

Optical properties of $\text{LaF}_3\text{-LaOF:Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ synthesized by solid phase reaction method

豊田高専¹, 龍谷大理工², °野中 俊宏¹, 井上 悠太郎¹, 山本 睦人¹, 山本 伸一²

NIT Toyota College¹, Ryukoku Univ.², °T. Nonaka¹, Y. Inoue¹, M. Yamamoto¹, and S.-I. Yamamoto²

E-mail: t-nonaka@toyota-ct.ac.jp

1. はじめに

アップコンバージョン(UC)とは、電磁波を長い波長から短い波長へ変換する技術のことであり、温度センサーなどの応用で注目されている。しかしながら、ホスト材料として頻繁に採用される NaYF_4 は化学的安定性が低いという課題がある。そこで本研究では、化学的安定性に優れたホスト材料で良好な光学特性を示す合成条件を見出すことを目的として、 $\text{LaF}_3\text{-LaOF}$ 複合体へ Yb^{3+} と Tm^{3+} をドーピングした UC 蛍光体を合成した。そして、結晶構造およびフォトルミネセンス(PL)特性のアニール温度依存性を分析した。

2. 実験方法

株式会社高純度化学研究所が販売する LaF_3 、 Yb_2O_3 、及び Tm_2O_3 の粉末を用いて、固相反応法で UC 蛍光体を合成した。La:Yb:Tm = 1:0.09:0.002 のモル比になるように各粉末を混合した。そして、混合された粉末をペレット状に加圧形成し、異なる温度(950, 1000, 1050, 1100, 1150°C)で1時間焼成することで UC 蛍光体を5つ合成した。評価方法として、X線回折装置(XRD)による結晶構造の解析、および PL 特性の計測を行った。PL 特性の励起光源には、波長 980 nm、出力 200 mW の近赤外線レーザーを用いた。試料から発せられた光は、マルチチャンネル分光器 Flame (Ocean Insight)を用いて分析した。

3. 実験結果

結晶構造の解析結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 の下部に、データベースから得られた LaF_3 および LaOF の XRD パターンを示す。各試料は LaF_3 および LaOF から構成されていた。

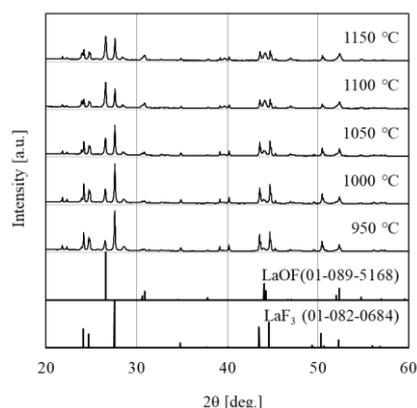


Fig. 1 XRD patterns of the $\text{LaF}_3\text{-LaOF:Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ phosphors sintered for different temperatures.

PL 特性の解析結果を Fig. 2 に示す。主に、波長 480 nm 付近($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$)および波長 800 nm 付近($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$)において、ピークが観測された。

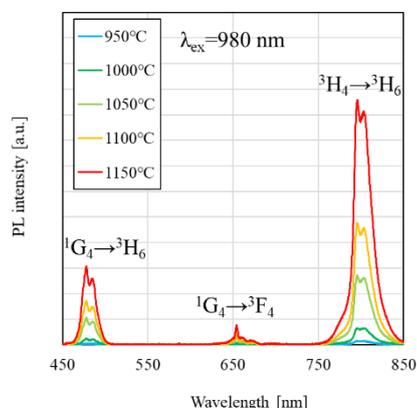


Fig. 2 The PL spectra of $\text{LaF}_3\text{-LaOF:Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ at 980 nm excitation.

Na₅Y_{4-x}Gd_x(SiO₄)₄F: Yb³⁺, Re (Re = Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺) の蛍光特性

Fluorescent properties of Na₅Y_{4-x}Gd_x(SiO₄)₄F: Yb³⁺, Re (Re = Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺)

神戸大海事 ○(M2) 西井 渉, 佐俣 博章

Kobe Univ., °Wataru Nishii, Hiroaki Samata

E-mail: samata@maritime.kobe-u.ac.jp

近年、持続可能な社会構築のための次世代エネルギー源として、カーボンフリーでの水素製造が注目されており、その手法の一つに太陽光と光触媒を用いた水の分解がある。光触媒を用いた水分解では紫外光の利用が有利となるため、長波長光を紫外光にアップコンバージョン (UC) できる蛍光体の併用が有益となる。そのため、より特性の優れた UC 蛍光体の開発が求められている。

NaYF₄は、賦活剤に Yb³⁺, Re (Re = Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺) を添加することで赤外光を紫外光に変換することが一部報告されている¹⁾。本研究では NaYF₄ よりも材料設計上有利な点を複数持つ Na₅Y_{4-x}Gd_x(SiO₄)₄F (0 ≤ x ≤ 4) を母体として用い、賦活剤として Yb³⁺, Re (Re = Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺) を添加した試料を合成し、その結晶学的、光学的性質の評価を行った。

試料は、Na₂CO₃, NaF, R₂O₃ (R = Y, Gd, Yb, Er, Ho, Tm), SiO₂, CaCO₃ を原料とした固相反応法を用いて、1100°C, 12 時間、大気中で熱処理することで合成した。得られた試料の結晶構造は、粉末 X 線回折のデータを用いた Rietveld 法に解析した。また、蛍光特性は、波長 980 nm の赤外光レーザーを光源として用いて分光器により評価した。

Fig.1 は、Na₅Y_{4-x}Gd_x(SiO₄)₄F: Yb³⁺, Er³⁺ (0 ≤ x ≤ 4) の Rietveld 解析結果の一例で、合成した全ての組成範囲で目的とする物質の合成に成功した。挿入図は合成した試料の格子体積結果を表しており、Y³⁺ よりもイオン半径の大きい Gd³⁺ の添加量の増加に伴い、格子体積は系統的に増加した。

Fig. 2 は Na₅Y₄(SiO₄)₄F: 6% Yb³⁺, yTm³⁺ (0.2 ≤ y ≤ 2.0) に波長 980 nm の赤外光を照射した際の蛍光スペクトルである。Tm³⁺ の添加量の減少に伴い、交差緩和 (CR) による低波長領域における発光強度の増大が観測された。挿入図は、本系における UC 発光機構の模式図である。発表では、母体の組成変化の蛍光特性への影響、異なる賦活剤を添加した試料の蛍光特性、紫外光生成のための今後の展望について詳細に報告する。

参考文献

- 1) Y. Yu, *et al.*, J. Lumin., **243** (2022) 118619

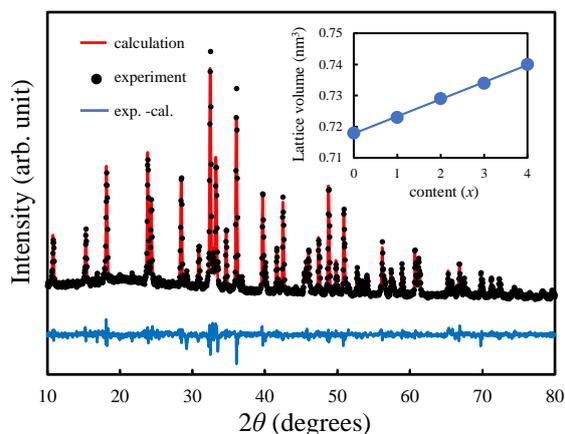


Fig. 1 Powder X-ray diffraction data of Na₅Y_{4-x}Gd_x(SiO₄)₄F: Yb³⁺, Er³⁺ and results of refinement by the Rietveld method.

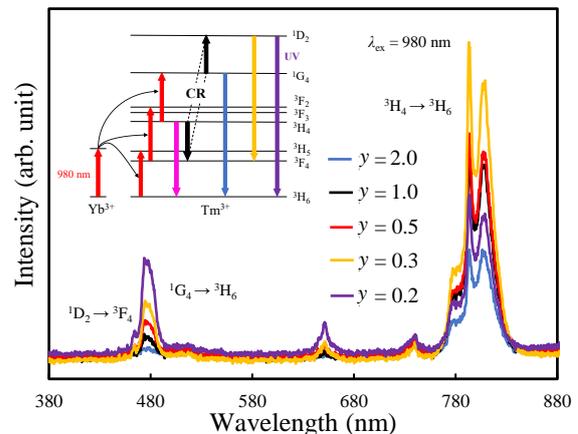


Fig. 2 Emission spectra of Na₅Y₄(SiO₄)₄F: 6%Yb³⁺, yTm³⁺ (0.2 ≤ y ≤ 2.0) under irradiation of 980 nm light at different temperatures.

Y₂(SiO₄)O: Yb³⁺, Er³⁺のアップコンバージョン特性に対する構造相転移の影響

Effects of structural phase transition on upconversion properties

of Y₂(SiO₄)O: Yb³⁺, Er³⁺

神戸大海事 ○(M2)田中 義久, 佐俣 博章

Kobe Univ., °Yoshihisa Tanaka, Hiroaki Samata

E-mail: samata@maritime.kobe-u.ac.jp

太陽電池モジュールは、特定の波長域の光を多く含むように太陽光の波長チューニングをすることで、その発電効率を向上させることが可能になる。そのために用いる波長変換材料の一つに、長波長光を短波長光に変換するアップコンバージョン (UC) 蛍光体があるが、その変換効率は著しく低く、実用化のためにはより高い変換効率を持つ新材料の開発が必要になる。ある種の化合物においては、増感剤や発光中心とは異なる第三イオンを添加することで、その発光強度が大幅に増大することが報告されている。例えば、ChengらはNaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺に第三イオンとしてLi⁺を添加した際、緑色領域の発光強度が約47倍に増大したと報告している¹⁾。

本研究では、熱処理温度 (AT) の違いや元素添加によって構造相転移を起こすことが知られているY₂(SiO₄)Oを母体として用いた²⁾。本研究では、増感剤としてYb³⁺、発光中心としてEr³⁺、第三イオンとしてZn²⁺等を添加した試料を合成し、その結晶学的、光学的性質を評価することで、UC特性に対する構造相転移の影響を調べた。

試料は、Y₂O₃, Yb₂O₃, Er₂O₃, Si(OC₂H₅)₄, ZnOを原料としたゾル-ゲル法を用いて合成した。最終的な熱処理は、1000~1250 °C, 24 時間、大気中で行った。得られた試料の結晶構造は、粉末 X 線回折のデータを用いたRietveld 法により解析した。また、蛍光特性は波長 980 nm の赤外光レーザーを光源として用い、分光器により評価した。

Fig. 1 は、熱処理温度を 1000 °C と 1250 °C として合成した試料の Rietveld 解析結果である。いずれも Fig. 1 に示した構造相転移に伴い生じる異なる結晶構造を基に算出した回折パターンと一致し、目的物質を主相とする試料の合成に成功した。

これらの試料に加え、さらに Zn²⁺ を 15 at % 添加した試料に対し、波長 980 nm の赤外光を照射した際の蛍光スペクトルを Fig. 2 に示す。合成した試料は、520-570 nm, 645-690 nm の範囲で UC による発光を示し、その発光強度は Zn²⁺ の添加量が 15 at % の時に最大となり、Zn²⁺ を添加していない試料と比較して赤色領域の発光強度が 10 倍以上となった。発表では、第三イオンの添加による構造相転移の UC 特性への影響について詳しく報告する。

参考文献

- 1) Q. Cheng *et al.*, *Nanoscale.*, **4** (2012) 779
- 2) Cates, E. L. *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **116** (2012) 12772

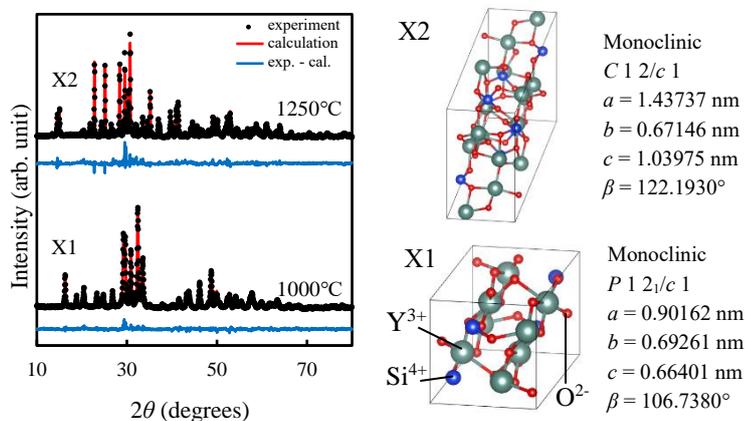


Fig. 1 Powder X-ray diffraction data of Y₂SiO₅: Yb³⁺, Er³⁺ and results of refinement by the Rietveld method.

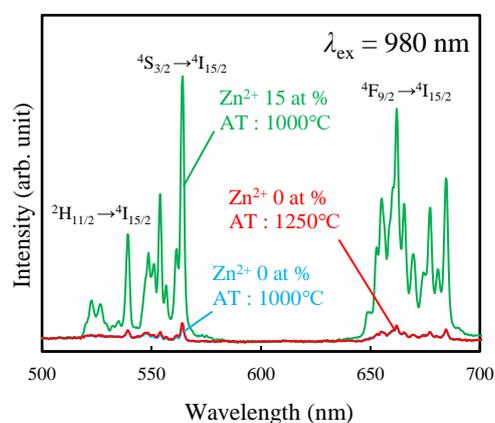


Fig. 2 Emission spectra of Y₂(SiO₄)O: Yb³⁺, Er³⁺, Zn²⁺ under 980 nm irradiation.

Dy³⁺/Er³⁺ co-doped SrMoO₄ phosphors for wLED application

Satyam Chaturvedi, Praveen C. Pandey

Department of Physics, Indian Institute of Technology (BHU), Varanasi – 221005, India

Email: satyamchaturvedi.rs.phy21@itbhu.ac.in

1. Introduction

Rare-earth-doped phosphors like SrMoO₄ offer tunable emission colors due to the distinct energy levels arising from 4f electron arrangements. This property enables a range of fluorescence spectra through transitions among these levels. Consequently, these phosphors find extensive use in diverse applications, leveraging their ability to emit different colors based on specific rare-earth dopants.

2. Synthesis Process

Phosphors were synthesized using a urea-assisted auto-combustion method: strontium oxide and rare-earth (RE) nitrates were mixed with HNO₃, stirred for 1 hour, and combined with a molybdate precursor in water with urea (metal nitrate to urea ratio of 2:1). The resulting solution was heated to evaporate water, then calcined at 1000 °C for 4 hours. Phosphors with different doping levels were produced: Dy³⁺-doped SrMoO₄ (D0 to D5), Er³⁺-doped SrMoO₄ (E1 to E4), and co-doped SrMoO₄:4Dy³⁺,Er³⁺ (D4E1 to D4E4).

3. Result & Discussion

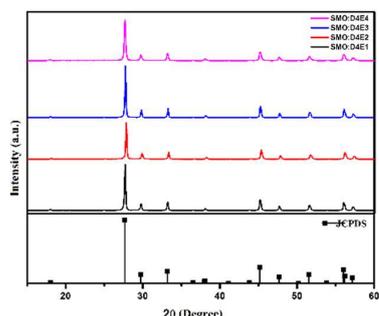


Fig.1 XRD pattern of D4Ex (x = 1, 2, 3, 4)

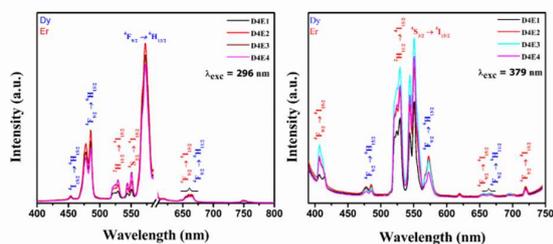


Fig. 2 PL spectrum of D4Ex (x = 1, 2, 3, 4) phosphors with excitation wavelength of (a) Host Excitation (b) Dopant Excitation

Emission spectra of samples with fixed Dy³⁺ and varying Er³⁺ contents, The highlights here are the decrement in the intensity of the 573 nm band and increment in Er³⁺ due to energy transfer in host excitation from host to Dy and Er.

Table I Colour purity and CIE co-ordinates of D4Ex (x = 1, 2, 3, & 4)

Sample Code	CIE (x, y)	CCT (K)	Purity (%)
D4E1	0.3770, 0.4282	4388	41.7
D4E2	0.3726, 0.4340	4515	42.2
D4E3	0.3690, 0.4474	4647	45.1
D4E4	0.3694, 0.4492	4644	45.8

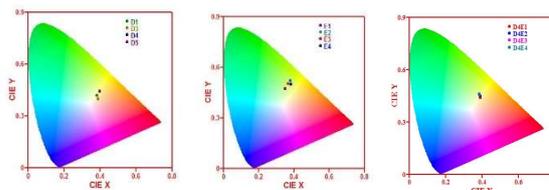


Fig. 3 CIE coordinates of Dx (x = 1, 3, 4, 5); Ex (1, 2, 3, 4) & D4Ex (x = 1, 2, 3, 4) phosphors.

4. Conclusions

Dy³⁺/Er³⁺ co-doped SrMoO₄ phosphors were prepared via a simple urea-assisted auto-combustion process. The creation of the phosphors' tetragonal crystal structure is confirmed by the structural investigation. The energy levels produced within the bandgap of SrMoO₄ are responsible for the change in the absorption peak observed following Dy³⁺ and Er³⁺ doping, as determined by the absorption spectra. The synthesized phosphors' photoluminescence (PL) was seen at an excitation wavelength of 296 nm. In the PL spectra, all emission peaks that correspond to the Dy³⁺ and Er³⁺ ions are visible.

Acknowledgements

We are thankful to the INSPIRE Fellowship (DST-INDIA) and DST-FIST for providing a UV-Vis spectrophotometer and an FTIR spectrometer in Department of Physics (IIT-BHU).

References

- [1] Liu, W Sens. Rev. 2007, 27 (4), 298–309.
- [2] Cheng, Y. Journal of Materials Chemistry C 2018, 7462–7478
- [3] Gao, Y. Sens Actuators B Chem 2017, 243, 137–143.

ダイヤモンドアンビルセルを使った無機蛍光体の高圧その場観察

High-pressure in situ observation of inorganic phosphors using a diamond anvil cell

東京大工¹, 新潟大工², 東京大物性研³, 明治大理工⁴, 鳥取大工⁵, [○]石垣 雅¹, 渡邊美寿貴²,
浜根大輔³, 後藤弘匡³, 戸田健司², 三浦 登⁴, 大観光徳⁵

Univ. Tokyo¹, Niigata Univ.², ISSP³, Meiji Univ.⁴, Tottori Univ.⁵, [○]Tadashi Ishigaki¹, Mizuki

Watanabe, Daisuke Hamane, Hirotada Gotou, Kenji Toda, Noboru Miura, Kotoku Ohmi

E-mail: t_ishigaki@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)は、数十から数百 μm 程度の非常に狭い空間ではあるものの GPa 単位の圧力を再現できる装置であり、20 世紀前期には既にその原型が出来上がっていた古典的な高圧装置である。名前のおり、この装置は向かい合って設置されたダイヤモンド同士のわずかの隙間に試料をセットして圧力を印加する。この装置は高圧物性の研究などに多用されており、地球内部の状態や鉱物の生成に関する研究を発展させてきた。従来 DAC での印加圧力を計測する手段は、試料とともにルビーをマーカーとして一緒に加圧し、その蛍光を測定することで応力値を算出する方法が一般的に用いられている。DAC を使った高圧中での蛍光測定はオーソドックスであるが XRD や蛍光分光光度計のように誰でもが使うといった装置ではなく高圧物性の専門家の装置の側面が強い。また応力に対する蛍光の応答性を観測しやすいことから、線スペクトルの蛍光特性を持つ蛍光体の研究例が比較的多い。本研究では、この方法を元にいくつかの無機蛍光体を DAC で 10GPa まで圧力印加しながら蛍光測定した結果を報告する。

2. 実験方法

測定に用いた試料はいずれも数十 μm 程度の大きさの無機蛍光体である。顕微鏡で注意深く観察しながら DAC のダイヤモンド同士が接するキュレットと呼ばれる面に乗せる。一緒に 10 μm 程度の大きさの合成ルビー単結晶も乗せる。その時、顕微鏡の視野の片隅にルビーが観察できるようにセットした。圧力が均等にかかるようにキュレット周囲にガスケットを配し、キュレット部分は 1 滴のダフニーオイルで満たし静水圧となるように調整した。蛍光測定は 10mW 出力の 406nm 半導体レーザーを励起光として光ファイバーから顕微鏡を通し試料に照射した。発光光は顕微鏡から光ファイバーを通して半導体検出器型の分光器に取り込み、測定した。

3. 結果

測定した無機蛍光体は励起光 406nm に対しての蛍光を発し、ファイバー型の半導体検出器で蛍光測定することができた。蛍光は印加圧力を加えるに従い長波長にシフトした。これは圧力印加により、結晶格子が小さくなり発光エネルギーが低エネルギーにシフトするという従来の説明に一致することを確認した。

謝辞：本研究は東京大学物性研究所共同利用研究(202306-MCBXG-0093)として行われた。

リンゴ酸由来カーボン・ナノコンポジット蛍光体への ジエチレントリアミン添加による長波長化

Red Shift of Malic Acid Derived Carbon Nanocomposite Phosphors by Addition of Diethylenetriamine

長岡技科大工 °中川 惟道, 瀧澤 央基, 加藤 有行

Nagaoka Univ. of Tech., °Tadamichi Nakagawa, Hiroki Takizawa, Ariyuki Kato

E-mail: °s191051@stn.nagaokaut.ac.jp, arikato@vos.nagaokaut.ac.jp

1. はじめに

近年, 新しい蛍光ナノ材料としてカーボン・ナノドット(CDs) 蛍光体が注目を集めている. しかし, 長波長領域での高量子収率を持つ発光例は少なく, その長波長化の指針もまだ解明されていない. 我々は CDs 蛍光体の発光特性の向上, 合成の容易さ, および安定性を研究目的として, カーボン・ナノドットをシリカで覆うことで, ハンドリングが容易なカーボン・ナノコンポジット(CNC)蛍光体の合成に成功した^[1-4]. CNC 蛍光体の合成に用いるアルコキシシラン化合物とカルボン酸の組み合わせは, APTES とリンゴ酸のモル比 1:1 が強い発光強度と優れた発光特性を示し, 最適であることが分かった.

また, 上記の組み合わせに更に窒素源として, アミン類を添加することで発光強度が向上し, 長波長化した^[3,4]. 特に, ジエチレントリアミン(DETA)が最も長波長化し, 橙色発光を示した^[4]. しかし, DETA が最も長波長化した要因はわかっていない. そこで本報告では, その具体的なメカニズムを解明すべく, 添加窒素数を固定した状態でアミンの種類の変更および混合することで, 長波長化に窒素数が影響するのかわ, もしくは DETA 自体が影響するのかわを調査した.

2. 実験方法

全ての蛍光体は, ゼルゲル法で作製を行った^[1-3]. 最初に種々のアミンをエタノール 6 mL に溶解し, 密閉状態で攪拌を約 15 分間行った. 得られた溶液にリンゴ酸を溶解し, 密閉状態で攪拌を約 15 分間行った. APTES を添加し, 攪拌した状態で 3 日間加水分解を進めた. その後 90 °C で 5 日間の加熱を行い, 得られた前駆体を 140 °C で 6 時間の焼成を経て蛍光体を作製した. APTES とリンゴ酸のモル比は 1:1 とし, アミンのモル比は添加窒素数が APTES に対して 1:1 となるように決定した. 得られた蛍光体は Xe ランプ(50 W, L2175, 浜松ホトニクス)励起による PL スペクトルの測定により評価を行った. Table1 に添加したアミンの一覧を示す.

Table1 List of added amines.

アミン名称	APTES に対するモル比	アミノ基数
エチレンジアミン (EDA)	1/2	2
ジエチレントリアミン (DETA)	1/3	3
トリエチレントトラミン (TETA)	1/4	4
テトラエチレンペンタミン (TEPA)	1/5	5
EDA+DETA	1/4+1/6	
DETA+TETA	1/6+1/8	

3. 結果と考察

Fig.1 に作製した蛍光体を 325 nm で励起した時の PL スペクトルを示す. 4 つの単添加のアミンを比較すると, DETA のみ長波長化, ピーク波長は約 616 nm であった. その他 3 種類については, ピーク波長が約 572 nm で大きな差異はなかった. また, 発光強度についても, DETA が他の 3 種類と比較して大きかった. また, DETA と各種アミンを混合したサンプルは発光

強度, ピーク波長ともに, DETA と他の 3 種のアミンの PL スペクトルの間に位置した.

Fig.2 に, 得られた PL スペクトルから CIE 色度座標を計算した結果を示す. EDA, TETA, TEPA の 3 サンプルは黄白色発光, DETA は赤色に近い発光, そして, 混合したサンプルは橙色発光を示した.

今回の結果から, DETA が長波長化に大きく寄与することが明らかになった. さらに, この結果を基に, アミンの混合比による波長制御の可能性および XPS による窒素の結合状態等の詳細な解析について当日発表する予定である.

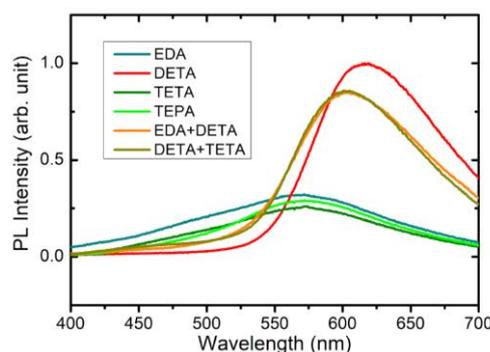


Fig.1 PL spectra of the samples with various amines.

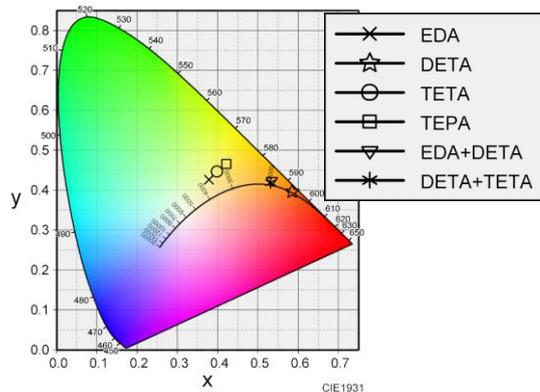


Fig.2 CIE chromaticity coordinates of the PL.

【参考文献】

- [1] 川瀬 他 : 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 18a-PG6-18 (2014).
- [2] K. Hasegawa et al. : 23rd International Display Workshops (IDW'16) PHp1-5 (2016).
- [3] 小川 他 : 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 19a-PB3-12 (2019).
- [4] 瀧澤 他 : 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 16a-PB06-7 (2023).

ハロゲン置換による Cs_2ZrCl_6 蛍光体の発光特性制御

Control of luminescence properties of Cs_2ZrCl_6 phosphor

by halogen substitution

(地独) 都産技研¹ 東北大 NICHe², 東北大 金研³ 阪大レーザー研⁴

○藤原 千隼¹, 並木 宏允¹ 黒澤俊介^{2,3,4}

TIRI¹, NICHe Tohoku Univ.², IMR Tohoku Univ.³, ILE Osaka Univ.⁴

○Chihaya Fujiwara¹, Hiromasa Namiki¹, Shunsuke Kurosawa^{2,3,4}

E-mail: fujiwara.chihaya@iri-tokyo.jp

今日広く使用されている白色 LED(WLED)には $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ や $\text{Eu}^{2+}:\text{CaAlSiN}_3$ などの希土類元素を含んだ黄色-赤色蛍光体が含まれる。しかし希土類元素は偏在性や環境への影響が懸念されるため、希土類を含まない蛍光体の開発が求められている。希土類イオンなどの発光中心を用いない蛍光体として、 Cs_2ZrCl_6 [1]などのハロゲン化物ペロブスカイト $A_2\text{BX}_6$ ($A = \text{Cs}$; $B = \text{Hf, Zr, Sn}$; $X = \text{Cl, Br, I}$)が注目されている。 Cs_2ZrCl_6 は結晶構造中の $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ 八面体中の自己束縛励起子 (STE) に由来する発光を示すが、 Cs_2ZrCl_6 の励起波長は 280–300 nm、発光波長は 450–460 nm であり、WLED 用途に必要な黄色-赤色の波長成分が不足している。一方で、Cl サイトを Br で置換することで発光波長のシフトが確認されているが[2]、黄色-赤色発光は実現されていない。本研究では Cs_2ZrCl_6 中の Cl サイトをよりイオン半径の大きいハロゲンイオン(Iおよび Br)で置換することによる光学特性(発光波長、内部量子収率およびバンドギャップ)に及ぼす影響を評価した。

$\text{Cs}_2\text{ZrCl}_{6-\alpha}\text{I}_\alpha$ ($0 \leq \alpha \leq 2$) と $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_{6-\beta}\text{Br}_\beta$ ($0 \leq \beta \leq 2$) の多結晶は熔融法で合成した。粉末 X 線回折パターンから不純物相は確認されず、格子定数はペガド側に従い変化した。Fig. 1 に示すように、 Cs_2ZrCl_6 を I で微量置換した $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_{5.8}\text{I}_{0.2}$ では WLED に要求される黄色~赤色 (約 2.0 eV) の発光が確認された。その発光スペクトルは、マルチガウシアンフィッティングによる解析から、低エネルギー(橙色)と高エネルギー(水色)の 2 つの成分に分離できることが確認できた。これは、I で微量置換することで新たな $[\text{Zr}(\text{Cl},\text{I})_6]^{2-}$ 由来の STE 準位が電子構造中に形成されたことを示唆している。またハロゲン比率に対して発光波長の変化は非線形であることも確認しており、詳細については当日議論する予定である。

[1] Y. Tang, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* vol. 499, 215490 (2024).

[2] A. Abfalterer *et al.*, *ACS Mater. Lett.* vol 2, 1644-1652. (2020).

謝辞: This work is partially supported by (1) GIMRT Program of the Institute for Materials Research, Tohoku University (2) The Society of Iodine Science

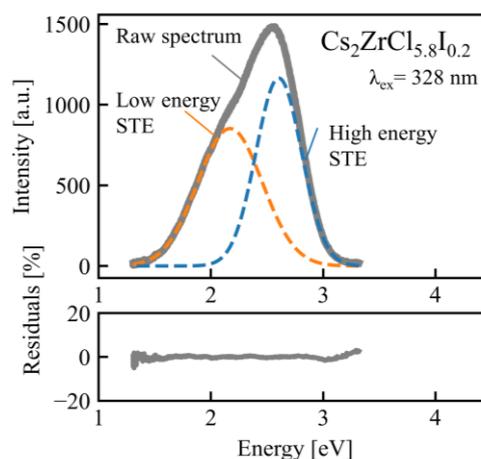


Fig. 1 Emission spectrum of $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_{5.8}\text{I}_{0.2}$ and result of multi-gaussian fitting.

遊星ボールミルを用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 結晶の作製Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crystals using planetary ball mill群馬大学大学院 理工学府 [○]佐藤 亜季子, 尾崎 俊二Graduate School of Science and Engineering, Gunma University, [○]A. Satoh and S. Ozaki

E-mail: t231d034@gunma-u.ac.jp

はじめに

CuInSe_2 の III 族元素であるインジウム(In)を II 族の亜鉛(Zn)と IV 族のスズ(Sn)で置換した $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe)半導体は近年太陽電池材料として着目され、盛んに研究が行われている。しかし、多元素であるために結晶内に組成ずれが発生するなど結晶育成に問題が生じやすい。本研究ではボールミルを使用し、固相反応による CZTSe 結晶の作製を行なったので報告する。

実験

高純度 (99.9999%) の Cu, Zn, Sn, Se をモル比 Cu : Zn : Sn : Se = 2 : 1 : 1 : 4 となるよう秤量した。秤量した試料は、ジルコニア製のボールと共に同素材のポットに入れ、さらにポットを雰囲気制御容器に挿入し、内部をアルゴンガスで充満させた。遊星ボールミル装置に容器をセットした後、回転速度と運転時間を変えながら試料を粉碎及び混合し、固相反応による CZTSe 結晶の合成を行った。得られた試料の光学測定評価においては、高圧プレス機を用いて粉末状の試料を固形試料に加工したものを使用した。

結果

800 rpm の回転数で遊星ボールミル装置を始動させた後、30 分経過するごとに粉末試料を取り出し、X 線回折測定(XRD)を行った。その結果を Fig.1 に示す。CZTSe の PDF カード(#010844845)との比較により、30 分の時点で CZTSe 結晶が合成されていることがわかった。また、 Cu_2Se などの異相によるピークは確認できなかった。更に時間が経過すると回折ピークの位置は変わらず、回折強度が少しずつ大きくなっていくことが確認でき、結晶性の向上が見られた。しかし 120 分以上ではピーク強度の増加は見られなかった。次に 800 rpm、180 分で作製した粉末試料を燃焼ボートに移し、アルゴン雰囲気中 500°C で 30 分間アニールを行った(Fig. 2)。アニールを行うことで、さらに回折ピーク強度は大きくかつ半値幅は小さくなり、結晶性が向上していることがわかった。

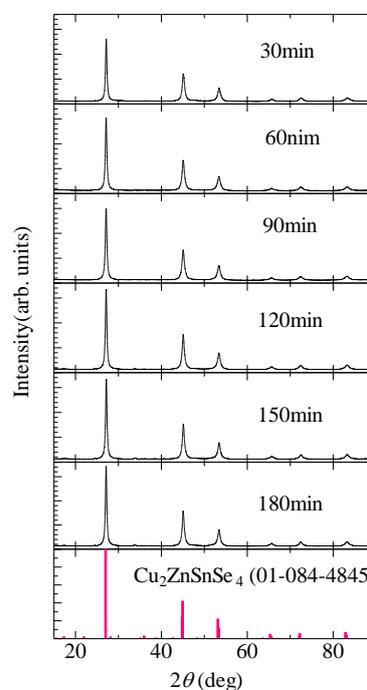


Fig. 1 CZTSe の反応時間による XRD 測定の結果と PDF データ

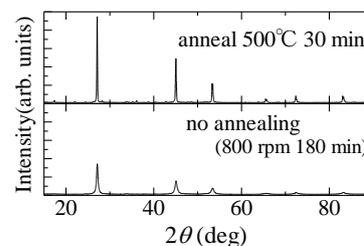


Fig. 2 CZTSe アニール前後の XRD 測定結果

Cu_xAg_{1-x}InTe₂ 半導体結晶の育成と光学特性

Crystal growth and optical properties of Cu_xAg_{1-x}InTe₂ semiconductor

群馬大学大学院理工学府 ◯(M2) 中川 皓晴, 尾崎 俊二

Graduate School of Science and Technology, Gunma University, ◯K. Nakagawa and S. Ozaki

E-mail: t231d053@gunma-u.ac.jp

Cu_xAg_{1-x}InTe₂は、カルコパイライト構造を有するI-III-VI₂族半導体の一つであり、太陽電池材料への応用が期待される。しかし、I族元素であるCuとAgを混晶化することによるバンドギャップエネルギー (E_g) や光学特性の変化に関する研究報告例は少なく、基礎物性に不明な点が多い。今回我々は、Cu_xAg_{1-x}InTe₂ バルク結晶を育成し、光吸収測定、フォトルミネッセンス測定を行ったので報告する。

Cu_xAg_{1-x}InTe₂ 半導体結晶は垂直ブリッジマン法により育成した。まず、高純度材料(99.999%以上)をCu : Ag : In : Te = $x : 1-x : 1 : 2$ ($x=0\sim 1$) のモル比にて秤量し、石英管内に真空封入($\sim 10^{-6}$ Torr)することでアンプルを作製した。次に、温度勾配を有する縦型電気炉内にアンプルを設置し、 ~ 1100 °Cにて十分反応させた後、炉内を ~ 1 cm/dayの速度で降下させることで結晶を育成した。育成した結晶はXRD測定によりカルコパイライト構造であることを確認した。また、回折ピークから格子定数 a , c を求め、格子定数 a の値からベガード則に基づきCuの組成比 x を決定した。光学測定では、結晶をワイヤーソーにて切り出し、両面鏡面研磨した試料を用いて測定を行った。

Fig. 1にCu組成比 $x=1$ における光吸収係数 α^2 スペクトルの温度依存性を示す。この α^2 スペクトルから求めた E_g を温度に対してプロットしたものを Fig. 2 (白丸)に示す。Fig. 2より、 E_g は温度の上昇とともに単調に低エネルギー側にシフトしており、Pässlerの式でよくフィット(実線)できることがわかった。また、Cu_xAg_{1-x}InTe₂ においては、AgInS₂, AgInSe₂ などで見られる、低温における E_g の特異な温度依存性^{1,2)} は観測されなかった。これは、価電子帯において、Teの p 電子とAgやCuの d 電子との相互作用 ($p-d$ 相互作用) が、SやSeと比較して小さいことに起因していると考えられる。

1) K. Koitabashi, S. Ozaki, and S. Adachi; J. Appl. Phys. **107** (2010) 053516.
2) S. Ozaki and Y. Horikoshi; J. Appl. Phys. **115** (2014) 053526.

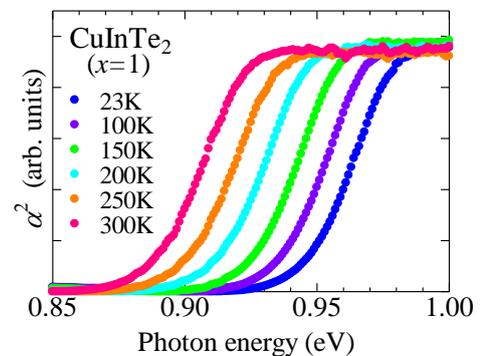


Fig. 1 α^2 versus photon energy for $x=1$

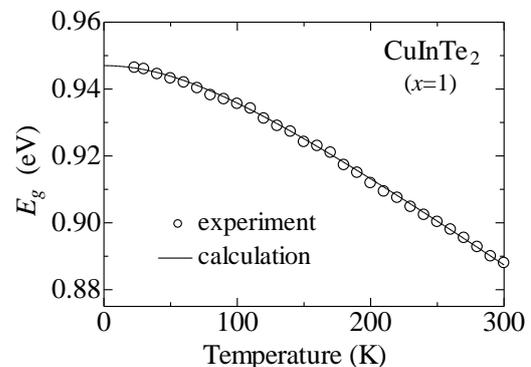


Fig. 2 Temperature dependence of E_g

CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆における光学冷却の励起光強度依存性

Excitation-intensity dependence of semiconductor optical cooling in CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆

千葉大院理¹, 阪大院工², 京大化研³

○(M2)大木 武¹, 森田 剛¹, 福田 光希², 市川 修平², 小島 一信²,

山田 琢允³, 金光 義彦³, 山田 泰裕¹

Chiba Univ.¹, Osaka Univ.², Kyoto Univ.³

○Takeru Oki¹, Takeshi Morita¹, Mitsuki Fukuda², Shuhei Ichikawa², Kazunobu Kojima²,

Takumi Yamada³, Yoshihiko Kanemitsu³, Yasuhiro Yamada¹

E-mail: otakeru2719@gmail.com

光学冷却とは、励起光より高いエネルギーでの発光 (= アンチストークス発光) を用いた固体冷却手法である。光学冷却の実現には 100%近いアンチストークス発光の量子効率が必要であり、そのため半導体量子ドットが有望な候補となる。しかしながら、量子ドットでは高密度光励起下でオージェ再結合により発光効率が低下する点が問題になる [1]。ハロゲン化金属ペロブスカイトは、高い発光効率と強い電子-フォノン相互作用をもち、光学冷却の有力候補である [2]。中でも、我々はドットインクリスタル構造ペロブスカイト CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ (量子ドット/ホスト結晶) に注目し、高いアンチストークス発光効率と安定性が両立できることを示してきた [3]。本研究では、この材料を用いた光学冷却の検証を目的とした。特に、オージェ再結合の影響を評価するため光学冷却の励起光強度依存性を調べた。

本研究では、溶液温度降下法により作製した CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆を用いた。励起スペクトルから、冷却ゲインスペクトルを算出し、97%以上の外部発光効率で冷却が実現できることを見出した。光学冷却を検証するために、発光スペクトルの高エネルギー側の裾がフェルミ分布に従うことを利用した非接触の温度評価方法を開発し、数 K 以下の精度で温度推定が可能であることを確認した。このことを踏まえ、直径 10 μm 程度の CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆結晶に対して、光学冷却の実験を行ったところ、最大で、室温からおよそ 9 K 程度の光学冷却の観測に成功した。一方、励起光強度を増大させると、オージェ再結合による発光効率の低下に起因した、光冷却から光加熱への遷移が観測された。

本研究は、キャノン財団研究助成、JST-CREST (Grant No. JPMJCR21B4)、科研費 (Grant No. JP19H05465)の支援による。

[1] V. I. Klimov, *et al.*, *Science* **287**, 1011-1013, 2000. [2] Y. Yamada and Y. Kanemitsu, *NPG Asia Mater.* **14**, 48, 2022. [3] Y. Kajino, *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **6**, L043001, 2022.

Research on optical measurement aided by deep learning-based classification and recognition of nanomaterial images

Faculty of Information Science and Technology, Hokkaido Univ.

°Zhao Yicheng, Satoshi Hiura, Junichi Takayama, and Akihiro Murayama

E-mail:yicheng.zhao.b0@elms.hokudai.ac.jp

The fabrication of optical functional nanomaterials and their optical properties are important research topics. However, the fabricated samples have various heterogeneities, and the optical characterization of individual nanomaterials must be performed. In order to rapidly characterize the optical properties of a very large number of integrated nanomaterial samples, we considered using deep learning techniques to identify and hierarchize the optical microscope images of sample structures. We are then attempting to construct a system to measure microscopic photoluminescence (PL) spectroscopy for a specific group of samples that are automatically sorted.

As an example, we report and discuss the results on GaAs nanowire samples densely grown on Si substrates [1]. Deep learning techniques are employed to classify the top views of nanowires acquired on Si wafers by optical microscopy. Nanowire images from different regions are then segmented and identified. Figure 1 shows the annotation of nanowire materials. The annotation software labelme was used to draw the edges of the target area with annotation points. The resulting nanowire images are then classified based on the shape, size, symmetry, and edge clarity, and different labels are added to each category. Figure 2 visualizes the annotation information of the sample images, with each annotated region overlapped by a mask of a different color and a mask label in the lower right corner. Note that the clarity of the images obtained in this study is impaired due to the resolution of the optical microscope. However, this type of deep learning technique is suitable for application because of its commonality with the optical microscope system that performs the actual PL spectroscopy. Based on the classification and recognition results of these sample images, microscopic PL from a specific hierarchy of samples is measured.

We thank Prof. Ishikawa of the Research Center for Quantum Integrated Electronics, Hokkaido University for providing the nanowire samples.

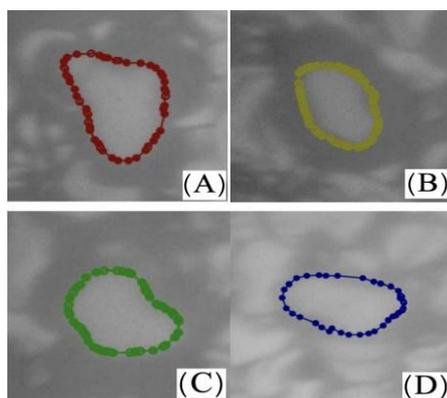


Fig. 1 Schematic diagram of nanowire growth condition
A, Grade 1; B, Grade 2; C, Grade 3; D, Grade 4.

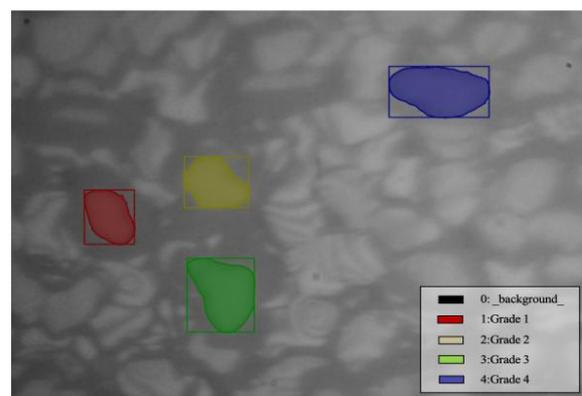


Fig. 2 Sample image of nanowires after labeling

References:

[1] K. Minehisa et al., Wafer-scale integration of GaAs/AlGaAs core-shell nanowires on silicon by the single process of self-catalyzed molecular beam epitaxy, *Nanoscale Advances*, **5**, 1651 (2023).