

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

📅 Wed. Sep 18, 2024 9:00 AM - 11:30 AM JST | Wed. Sep 18, 2024 12:00 AM - 2:30 AM UTC 🏛️ B1
(Exhibition Hall B)

[18a-B1-1~10] 13.8 Optical properties and light-emitting devices

Takayuki Nakanishi(NIMS), Yuuki Kitagawa(産総研)

◆ English Presentation

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[18a-B1-1]

Application of Green-Emitting Carbon Dot-Based Films to Luminescent Solar Concentrator

○(D)Yunxiang Liu¹, Yoshiki Iso¹, Tetsuhiko Isobe¹ (1.Keio Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[18a-B1-2]

Fabrication of CuInS₂/ZnS Quantum Dots Dispersed Silica Nanocomposites for Luminescent Solar Concentrator

○Shotaro Yano¹, Yoshiki Iso¹, Tetsuhiko Isobe¹ (1.Keio Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[18a-B1-3]

Crystal Growth and Luminescence Properties of Tl⁺ and Sr²⁺ Co-doped Cs₃Cu₂I₅

○(D)Yusuke Urano^{1,2}, Shunsuke Kurosawa^{2,3,4}, Akihiro Yamaji^{2,3}, Akira Yoshikawa^{3,5}
(1.Department of Mat. Sci., Graduate School of Eng., Tohoku Univ., 2.IMR, Tohoku Univ., 3.NICHe, Tohoku Univ., 4.Institute for Laser Eng., Osaka Univ., 5.C&A Corporation)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award ◆ Highlighted Presentation

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[18a-B1-4]

Deposition and optical properties of organic-inorganic hybrid (TMS)₃Cu₂I₅ thin film by Mist deposition

○(D)Keisuke Watanabe¹, Hiroyuki Nishinaka¹ (1.Kyoto Inst. of Tech.)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[18a-B1-5]

Luminescence properties of blue-excitable near-infrared phosphor α-YFS:Yb³⁺

○Yuuki Kitagawa¹, Jumpei Ueda² (1.AIST, 2.JAIST)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[18a-B1-6]

Evaluation of Eu³⁺ site-occupancy in Sr₃Ca₂(PO₄)₃F by spectroscopic analysis

○Goro Aso^{1,2}, Masaaki Yamazaki², Jumpei Ueda¹ (1.JAIST, 2.SUMITA OPTICAL GLASS)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[18a-B1-7]

Powder synthesis of narrow-band emitting fluoride phosphor using LSS method

○Akihiro Nakanishi¹, Yukinori Koyama¹, Takayuki Nakanishi¹, Kohsei Takahashi¹, Naoto Hirosaki¹, Hidekazu Ikeno², Takashi Takeda¹ (1.NIMS, 2.Osaka Metro. Univ.)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[18a-B1-8]

Systematic calculation of Stokes shift in Eu²⁺-doped phosphors based on density functional theory

○(M2)Taiyo Yamada¹, Takashi Takeda², Yukinori Koyama², Hidekazu Ikeno¹ (1.Osaka metropolitan Univ., 2.NIMS)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[18a-B1-9]

Co-doping of Eu²⁺ and Dy³⁺ ions in inorganic biomaterials Ca₃(PO₄)₂

○(M2)Hiromi Hayakawa¹, Hiroaki Matsui¹ (1.The Univ. of Tokyo)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[18a-B1-10]

Synthesis and structure determination of new deep red phosphor

○Kenji Toda¹, Wataru Hikita¹ (1.Niigata Univ.)

Application of Green-Emitting Carbon Dot-Based Films to Luminescent Solar Concentrator

Keio Univ., [○]Yunxiang Liu, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

E-mail: iso@applc.keio.ac.jp, isobe@applc.keio.ac.jp

Introduction In this study, carbon dots (CDs) were synthesized by dehydrogenation polymerization of *p*-phenylenediamine (*p*-PD) [1]. Furthermore, the films consisting of the CDs and ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer were fabricated and applied to a luminescent solar concentrator (LSC).

Experimental *p*-PD was added to diphenyl ether. The mixture was refluxed at 250 °C for 2 h under ambient air. The resulting CDs were washed with hexane and collected by centrifugation. The CDs were purified by silica gel column chromatography using a mixture of dichloromethane and methanol as the eluent and collected by evaporation. The purified CDs were dispersed in EVA copolymer chloroform solutions. The dispersions were poured into Petri dishes and dried to obtain CDs@EVA films with different CD concentrations and film thicknesses. EVA film without CDs were also fabricated. These films were attached to the device (Fig. 1) to evaluate LSC performance.

Results & Discussion Fig. 2 shows photographs of a typical CDs@EVA film which was transparent yellow under white light and exhibited green luminescence under 365 nm UV light. As shown in Fig. 3, the absorption peak was observed at 468 nm due to the HOMO-LUMO transition of the π -conjugated system. As also shown in Fig. 3, the excitation and emission peaks corresponding to the HOMO-LUMO transition were observed at 490 nm and 540 nm, respectively. As shown in Fig. 4, the photoluminescence quantum yield (PLQY) decreased with increasing CD concentration and film thickness. This is due to reabsorption of emission caused by the overlap between the absorption and emission spectra. The highest PLQY was 55% at 0.05 wt% CD concentration and 137 ± 11 μm thickness. Fig. 5 shows current–voltage (*I*–*V*) curves measured under AM1.5G simulated solar light. Attaching CDs@EVA film with 0.05 wt% CD concentration and 369 ± 7 μm thickness to the LSC device resulted in the largest short-circuit current (I_{sc}), and thus the largest photoelectric conversion efficiency (η). The spectral sensitivity of the LSC device confirmed that the increased I_{sc} and η are attributed to green luminescence from the absorption of UV and blue light.

Reference [1] R. Sato, Y. Iso, T. Isobe, *Langmuir*, **35**, 15257 (2019).

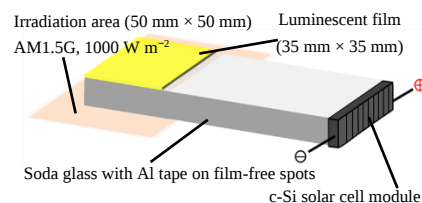


Fig. 1 LSC device.

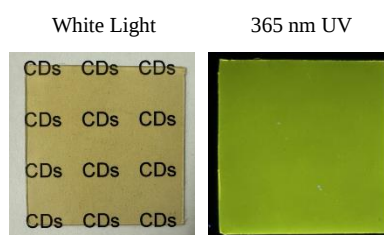


Fig. 2 Photographs of CDs@EVA film with 0.05 wt% CD concentration and 369 ± 7 μm thickness.

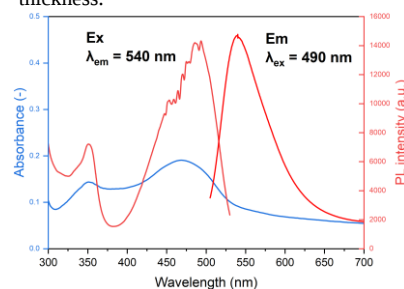


Fig. 3 Absorption, excitation, and emission spectra of CDs@EVA film with 0.05 wt% CD concentration and 369 ± 7 μm thickness.

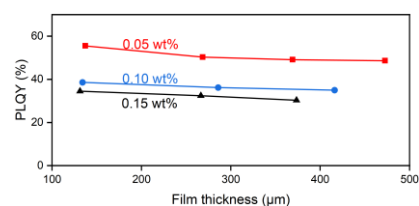


Fig. 4 Change in PLQY of CDs@EVA films with film thickness.

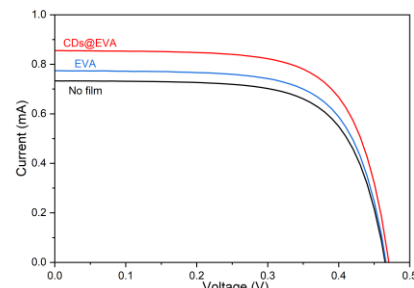


Fig. 5 *I*–*V* curves of LSC device without and with EVA and CDs@EVA films with 0.05 wt% CD concentration and 369 ± 7 μm thickness.

発光型太陽集光器用 CuInS₂/ZnS 量子ドット分散シリカナノコンポジットの作製

Fabrication of CuInS₂/ZnS Quantum Dots Dispersed Silica Nanocomposites for Luminescent Solar Concentrator

慶大理工 °矢野 祥太郎, 磯 由樹, 磯部 徹彦

Keio Univ., °Shotaro Yano, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

E-mail: iso@applc.keio.ac.jp, isobe@applc.keio.ac.jp

【目的】建築物の窓材などに利用できる透明太陽光発電デバイスが注目されており、そのひとつに発光型太陽光集光器(LSC)がある。本研究では、CuInS₂(CIS)/ZnS 量子ドット(QDs)蛍光体がテトラメチルアンモニウムシリケート(TMAS)誘導シリカ内に分散した、板状の QDs 分散シリカナノコンポジットをゾルゲル法で作製した。さらに結晶シリコン(c-Si)太陽電池と組み合わせて LSC を作製し、QDs 濃度を変化させながら発電特性を評価した。

【実験方法】ホットインジェクション法で合成した CIS/ZnS QDs の疎水性表面配位子を 3-メルカプトプロピオン酸でリガンド交換し、親水化した。遠心分離と真空乾燥で得た固体試料を塩基性の TMAS 水溶液中に分散してゾルとし、ゲル化剤の乳酸メチルを添加して素早く型に加えた。ゲル化および乾燥を経て、板状の QDs 分散シリカナノコンポジットを得た。QDs 濃度が異なるナノコンポジットを作製し、それらの側面に c-Si 太陽電池モジュールを接着して構築した LSC の発電特性を測定した。

【結果および考察】Fig. 1 に QDs 濃度を変化させて作製したナノコンポジットの外観を示す。濃度に応じて白色光下では黄色から橙色を呈し、UV 光下では蛍光を示した。Fig. 2 にナノコンポジットの透過スペクトルおよび PL スペクトルを示す。約 550 nm より短波長側の透過率が QDs の吸光のため大きく低下した。QDs 濃度の増大に伴い約 550 nm より長波長側の透過率も低下した。これは一部の凝集した QDs による光散乱損失が増大したためと考えられる。PL 強度は高濃度化に伴い増大した。ピーク位置が 582 nm から 609 nm にレッドシフトしたが、これは QDs による蛍光の自己吸収の増大に起因する。Fig. 3 のように LSC を構築して AM1.5G 疑似太陽光の照射下で *I*-*V* 曲線を測定すると、QDs 濃度の増大によって光電流が上昇した。なお、QDs を含有しない 0 wt% のブランク試料で構築した LSC でも発電が起きた。この発電性能の変化を解析するため、Fig. 4 の光電変換効率(IPCE)スペクトルを測定した。ブランク試料による LSC の IPCE スペクトルでは、近赤外領域から約 400 nm にかけて IPCE が増大した。これは、試料表面で散乱した入射光の一部が太陽電池に到達し、かつ短波長側ほど光散乱が強くその影響が大きいことを示唆する。約 400 nm 以下の IPCE は急激に減少した。これは使用した太陽電池モジュールの保護剤の光吸収が発電を妨げたためと推察される。一方、QDs を分散すると濃度増大に伴い全波長域で IPCE が向上した。約 400 nm 以下の波長域でも発電が起きており、これは QDs に吸収された光が太陽電池の保護材の吸収を受けない光に波長変換されたためと考えられる。QDs が光を吸収しない約 550 nm より長波長側でも QDs 濃度の増大に伴い IPCE が向上した。この波長域では蛍光の影響は現れないことから、一部の凝集した QDs による入射光の散乱の影響が増大したと推察される。

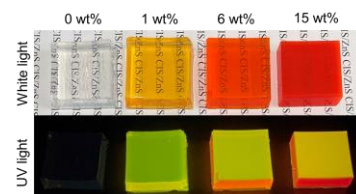


Fig. 1 Photographs of QDs-silica nanocomposites with different concentrations.

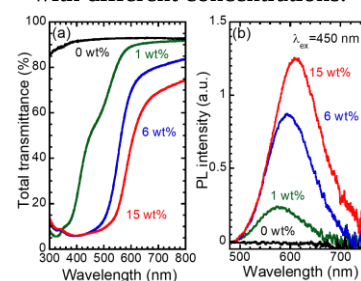


Fig. 2 (a) Transmission and (b) PL spectra of the nanocomposites with different concentrations.

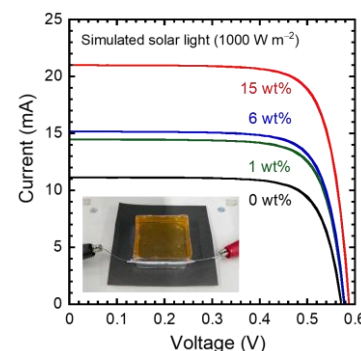


Fig. 3 *I*-*V* curves of the LSCs with different concentrations.

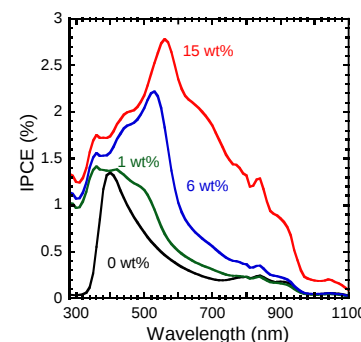


Fig. 4 IPCE spectra of the LSCs with different concentrations.

Tl⁺および Sr²⁺共添加 Cs₃Cu₂I₅の結晶育成と発光特性評価

Crystal Growth and Luminescence Properties of Tl⁺ and Sr²⁺ Co-doped Cs₃Cu₂I₅

東北大工¹, 東北大金研², 東北大 NICHe³, 大阪大レーザー研⁴, (株) C&A⁵, 上海ケイ酸塩研究所⁶

○(D)浦野 雄介^{1,2}, 黒澤 俊介^{2,3,4}, 山路 晃広^{2,3}, 吉川 彰^{2,5}, Yuntao Wu⁶

Department of Mat. Sci., Graduate School of Eng., Tohoku Univ.¹, IMR, Tohoku Univ.²,

NICHe, Tohoku Univ.³, Institute for Laser Eng., Osaka Univ.⁴, C&A Corporation⁵, SICCAS⁶

○Yusuke Urano^{1,2}, Shunsuke Kurosawa^{2,3,4}, Akihiro Yamaji^{2,3}, Akira Yoshikawa^{2,5}, Yuntao Wu⁶

E-mail: urano.yusuke.s1@dc.tohoku.ac.jp

アルカリ銅ハロゲン化物シンチレータの Tl⁺添加 Cs₃Cu₂I₅ (Tl:CCI) は、発光量が 98,200 光子/MeV、エネルギー分解能が 3.3 % (662 keV, FWHM) と優れ、かつ、潮解性が低いといった特性を有する [1]。しかしながら、蛍光寿命がおよそ 1 us と長く、エネルギー応答の線形性が悪いという特性も併せ持つ。ここで、Sr²⁺を共添加した Tl:Sr:CCI は、Sr²⁺を添加していない Tl:CCI に比べて、エネルギー分解能、エネルギー応答の非線形性 (NPR) が改善し、蛍光寿命が高速化したと報告されている [2]。そこで本研究では、Tl⁺と Sr²⁺を共添加した CCI (Tl,Sr:CCI) 結晶を育成し、その NPR が改善し、蛍光寿命が高速化するかどうか、調査した。

垂直ブリッジマン-ストックバーガー法により Tl,Sr:CCI 結晶を育成し、結晶の相同定は粉末 X 線回折 (XRD) 装置 (D8 Disocover, Bruker 社) により行った。発光および励起スペクトル測定を、分光蛍光光度計 (FP-8300, JASCO 社) を用いて行った。加えて、¹³⁷Cs や ²²Na 線源などと光電子増倍管 (R7600U-200, 浜松ホトニクス社)、およびマルチチャンネルアナライザ (MCA, Pocket MCA8000D, AMPTEK 社) を用いてガンマ線励起による発光量および NPR の評価を行った。さらに同じ PMT を用いて、信号をオシロスコープ (TDS3052B, Tektronix 社) で読み出してシンチレーション蛍光寿命を見積もった。また、Tl⁺と Sr²⁺の共添加によるバンド構造の変化を調査するため、紫外放射光施設 (UVSOR) の BL3B ビームラインにおいて、10K から 350K における励起および発光スペクトルの温度依存性の測定を行った。

結晶育成の後、アンプルから取り出した Tl,Sr:CCI 結晶は、粉末 XRD 結果より目的の相が得られ、位相の変化は確認されなかった。フォトルミネッセンス測定により、Tl,Sr:CCI の発光波長は 490 nm と 530 nm にピークを確認し、共添加による変化は見られなかった。また、発光量は 37,000 光子/MeV で、エネルギー分解能は 6.4 % (662 keV, FWHM) であった。蛍光寿命は 750 ns であり Tl:CCI と比べて高速化し、さらに Fig. 1 よりエネルギー応答の非線形性の改善も見られた。

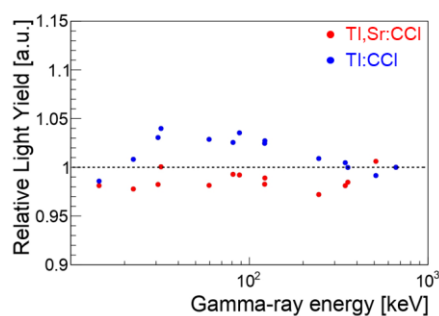


Fig. 1 NPR result of Tl,Sr:CCI

References [1] L. Stand *et al.*, Nucl. Inst. and Meth. A, **991**, 164963, (2021). [2] K. Yang *et al.*, J. Appl. Phys., **118**, 213106, (2015).

ミストデポジションによる有機無機ハイブリッド(TMS)₃Cu₂I₅の薄膜形成と光学特性評価

Deposition and optical properties of organic-inorganic hybrid (TMS)₃Cu₂I₅ thin film by Mist deposition

京工繊大¹, [○](D)渡邊 啓佑¹, 西中 浩之¹

Kyoto Inst. of Tech.¹, [○]Keisuke Watanabe¹, Hiroyuki Nishinaka¹

E-mail: d2822004@edu.kit.ac.jp

近年、新たな発光材料として Cs₃Cu₂I₅ などの Cu 系金属ハライド^[1]が注目されている。この材料は優れた光学的特性と高い大気安定性を有し、溶液プロセスで薄膜や単結晶が形成できることから、LED^[2]やシンチレータ^[3]など、様々な光学デバイスへの応用が期待されている。Cs-Cu-I 系はハロゲン元素を Br や Cl に置換することで青から緑色での発光色の制御が可能であるが、Pb 系ハライドペロブスカイトなどとは異なり可視光全域での発光色制御はまだ実現できていない。また、緑で発光する Cs₃Cu₂Cl₅ は大気安定性が低く、時間経過によって発光が見られなくなる。そこで、全無機 Cu 系金属ハライドよりも短波長で発光し、高い大気安定性と優れた光学的特性をもつ発光材料として、有機無機ハイブリッドの Cu 系金属ハライドである(TMS)₃Cu₂I₅ (TMS: trimethyl sulfonium)^[4]に注目した。この材料は2023年に報告された新たな材料で、UV 下で黄色に発光することが知られており、単結晶で26%程度の蛍光量子収率を示すことが知られている。これまでは単結晶の報告のみが知られており、デバイス応用上重要な薄膜の形成やその特性は明らかになっていないため、本研究ではミストデポジションを用いて(TMS)₃Cu₂I₅の薄膜を形成し、得られた薄膜について光学的特性を調査した。

ミストデポジションによって形成した(TMS)₃Cu₂I₅薄膜のPL/PLE測定の結果を図1に示す。PL測定の結果において、552 nm をピークとし、FWHM が 0.42 eV であるブロードな発光が得られた。PLE測定では287 nm と 313 nm にピークが得られており、1.72 eV の大きなストークスシフトが観測された。また、形成した(TMS)₃Cu₂I₅はUV 下で黄色の発光を示した(図1右上)。次に、図2に(TMS)₃Cu₂I₅の蛍光減衰曲線を示す。蛍光減衰曲線はマイクロ秒オーダーの一次の減衰を示しており、フィッティングより得られた蛍光寿命は4.61 μsであった。この値は単結晶で報告されている値と同等の値であり^[4]、単結晶と薄膜で大きく違いが見られないことが明らかになった。当日は薄膜の結晶構造や光学特性などについてより詳細に議論する予定である。

【参考文献】

- [1] Z. Luo *et al.*, *small*, **16**, 1905226 (2020) [2] X. Liu *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 52967-52975 (2020) [3] S. Cheng *et al.*, *Phys. Status Solidi RRL*, **14**, 2000374 (2020) [4] D. Banerjee *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 30455-30468 (2023)

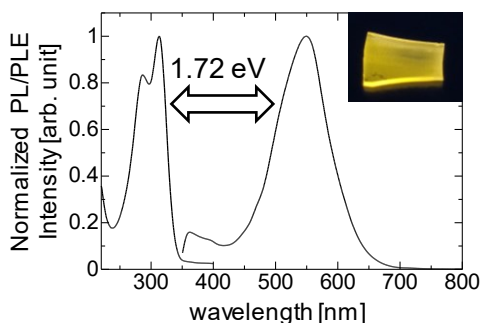


図1 (TMS)₃Cu₂I₅のPL/PLEスペクトルとUV下での発光の様子

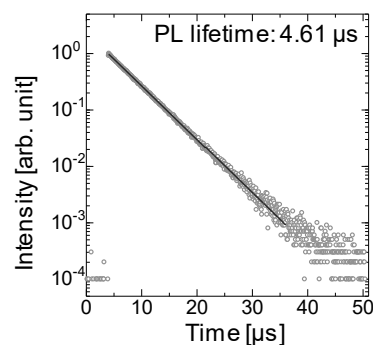


図2 (TMS)₃Cu₂I₅の蛍光減衰曲線

青色励起可能な近赤外蛍光体 α -YFS:Yb³⁺ の光物性評価

Luminescence properties of blue-excitable near-infrared phosphor α -YFS:Yb³⁺

産総研¹, 北陸先端大² [○]北川 裕貴¹, 上田 純平²

AIST¹, JAIST², [○]Yuuki Kitagawa¹, Jumpei Ueda²

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

4f¹³ 電子配置を有する Yb³⁺ は 4f-4f 遷移により 1000 nm 付近の近赤外 (NIR) 域にシャープな発光を示すことから, NIR レーザーやシンチレータなどのアプリケーションに向けて研究が進められてきた[1]。しかし 4f 準位は約 10000 cm⁻¹ 離れた ²F_{7/2} および ²F_{5/2} のみであり, 可視光励起できない。配位アニオンから Yb³⁺ への電荷移動 (CT) 遷移は高効率な励起過程として知られているが, 既報の多くの酸化物・酸硫化物母体中において紫外～近紫外域にとどまる[2]。本研究では, 酸硫化物よりも共有結合性の影響が大きく, CT 励起バンドの長波長シフトが予想されるフッ化硫化物 α -YFS に Yb³⁺ を添加した蛍光体を合成し, Yb³⁺ の CT 状態と関連する光物性について調査した。

Yb³⁺ を 0.1% 添加した α -Y_{0.999}FS:Yb³⁺_{0.001} 蛍光体試料を固相反応法により合成した。Fig. 1a に α -YFS:Yb³⁺ 試料の 4 K での蛍光 (PL) および蛍光励起 (PLE) スペクトルを示す。PLE スペクトルでは, α -YFS 母体吸収 (バンドギャップ $E_g \sim 2.7$ eV) のほかに, 450–500 nm に広がるブロードな吸収バンドが観測された。希土類添加無しまたは Ce³⁺ 添加 YFS [3] では観測されない吸収バンドであることから, 価電子帯上端で支配的な S 3p 軌道から Yb³⁺ への CT 遷移に帰属される。既報の酸硫化物 Y₂O₂S:Yb³⁺ では CT 励起バンドのピークは 310 nm に位置しており[2], α -YFS:Yb³⁺ では S²⁻ による長波長シフトの影響は非常に大きいことがわかった。一方 PL スペクトルでは, 1000 nm 付近に Yb³⁺: ²F_{5/2} → ²F_{7/2} 遷移に帰属されるシャープな NIR 発光が観測された。また 660 nm をピークとする弱いブロードな発光が観測された。これは α -YFS:Ce³⁺ に見られる発光よりも短波長の発光であり, また 100 K でほとんど消光したことから Yb³⁺ の CT 発光であると考えられる。Fig. 1b には青色励起光照射下での PL スペクトルの温度依存性を示す。温度上昇に伴い, ピーク強度比が大きく変化したことから, 低温域での温度センサーとしてのアプリケーションが期待される。

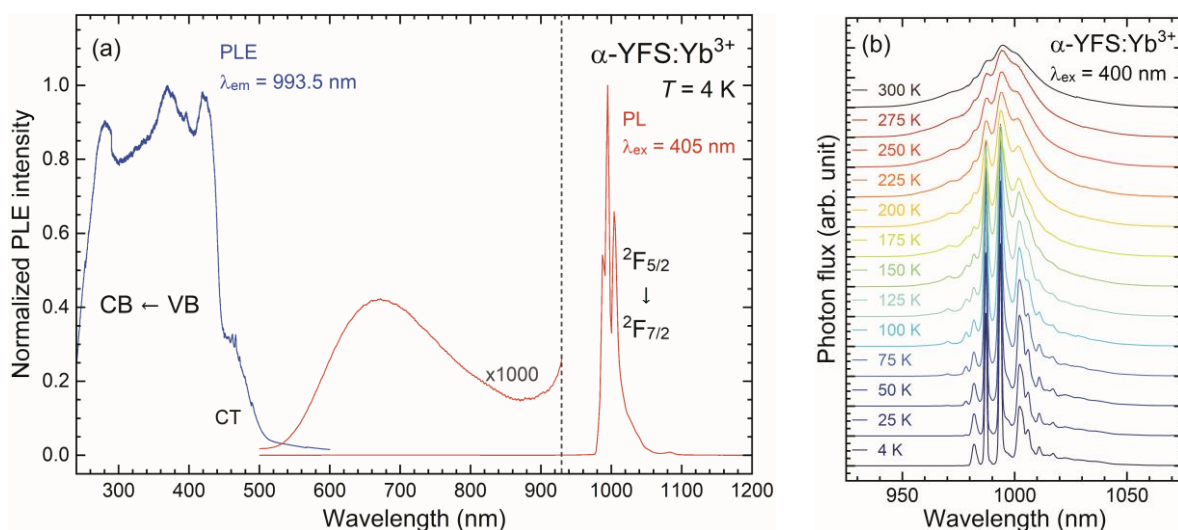


Fig. 1 (a) PL and PLE spectra of the α -YFS:Yb³⁺ (0.1%) sample at 4 K. (b) Temperature dependence of high-resolution PL spectra ($T = 4$ –300 K).

- [1] G. Boulon, *J. Alloys Compds.* **451** (2008) 1–11. [2] L. van Pieterson *et al.*, *J. Lumin.* **91** (2000) 177–193. [3] Y. Kitagawa, J. Ueda, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 23p-A305-10 (2023).

分光学的手法を用いた $\text{Sr}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$ における Eu^{3+} のサイト占有率評価

Evaluation of Eu^{3+} site occupancy in $\text{Sr}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$ by spectroscopic analysis

北陸先端大¹, (株)住田光学ガラス²

○阿曾 悟郎^{1,2}, 山崎 正明², 上田純平¹

JAIST¹, SUMITA OPTICAL GLASS, INC.²

E-mail: go-aso@sumita-opt.co.jp

[背景]

2016 年, LiF を助剤に用いた $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ において, 可視光励起によるブロードな赤色発光が観測され, さらに赤/青の発光強度比は共添加希土類の占有サイトにより変化することを報告した^[1]. 近年では, 蛍光体の異なる環境の発光中心を分光学的に分別する研究も多く, 各固溶サイトの発光特性および局所環境を評価し, 知見を得ることは, 新たな材料設計方法の構築に繋がることが期待される. 本研究では, 局所対称性に敏感な Eu^{3+} の発光に着目し, Eu^{3+} 単独添加と $\text{Eu}^{3+}\text{-La}^{3+}$ 共添加 ($\text{SrCa})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ において, 詳細な分光測定および解析に取り組んだ.

[試料作製・評価]

組成が $((\text{SrCa})_{0.985}\text{Eu}_{0.015})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ と $((\text{SrCa})_{0.985}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.005})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ となるように原料を調合・混合し, Pt のつぼを用いて 1000°C , 2h で一度焼成し, その粉末の成型体を作製後 1000°C , 5h で焼結することによりセラミックス試料を得た. X 線回折測定において単一相を確認後, 励起発光スペクトル (@ 5K), OPO (Optical Parametric Oscillator) レーザーを用いた $\text{PL} \cdot \text{PLE}$ 二次元マッピングを測定した. 本手法では, Eu^{3+} の ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0(0-0)$ 遷移励起と ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1(0-1)$ 遷移励起の $\text{PL} \cdot \text{PLE}$ 二次元マッピングにより異なる Eu^{3+} サイトを観測し, そのサイトの発光寄与率からサイト占有率を算出した. さらに Judd-Oflet 解析により主となる発光サイトを占有する Eu の Ω_1 パラメータを求め, 局所構造の評価を行った.

[結果および考察]

5K における Eu^{3+} 単独試料の $0-0$ 遷移励起二次元マッピングの結果を Fig. 1 に示す. $0-0$ 遷移は非縮退準位間の遷移であり, ピークの本数がサイトの個数を表す. 得られた結果より, Eu^{3+} サイトは多数存在することを確認できた. 占有率の評価には吸収遷移確率がサイト対称性に依存しない $0-1$ 遷移(磁気双極子遷移)に注目し, すべてのサイトを励起したデータを用いた. Eu^{3+} 単独, $\text{Eu}^{3+}\text{-La}^{3+}$ 共添加試料の解析結果および考察に関しては当日報告する.

[参考文献]

[1]阿曾悟郎, 特許第 6600575 号

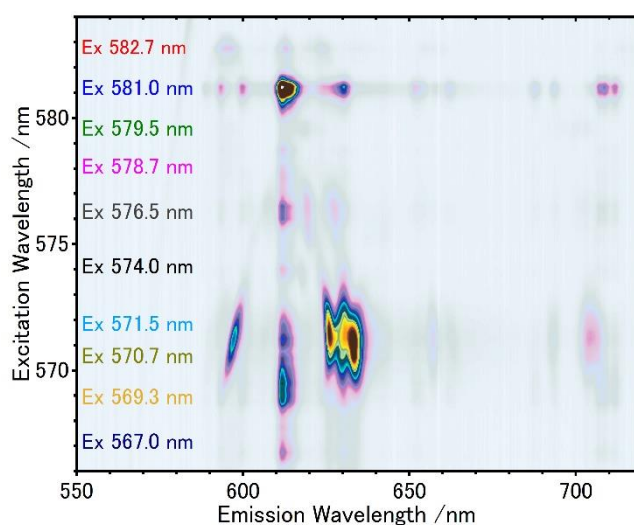


Fig. 1. Excitation-Emission wavelength counter plot of luminescence intensity in $((\text{SrCa})_{0.985}\text{Eu}_{0.015})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ by $0-0$ transition excitation.

LSS 法を用いて探索されたフッ化物狭帯域蛍光体の粉末合成

Powder synthesis of narrow-band emitting fluoride phosphor using LSS method

物材機構¹, 大阪公立大²

○中西昭博¹, 小山幸典¹, 中西貴之¹, 高橋向星¹, 広崎尚登¹, 池野豪一², 武田隆史¹

NIMS¹, Osaka Metro. Univ.²

°Akihiro Nakanishi¹, Yukinori Koyama¹, Takayuki Nakanishi¹, Kohsei Takahashi¹, Naoto Hiroasaki¹,
Hidekazu Ikeno², Takashi Takeda¹

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

【緒言】8K テレビの規格である BT.2020 を満たすために、狭帯域発光を示す蛍光体が求められている。狭帯域蛍光体の例として $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$ [1]などが知られているが、 Eu^{2+} 周りの局所構造と半値全幅との関係は解明されていない。そのため狭帯域発光を示す蛍光体の母体材料探索には、大量の結晶構造データを用いた、データ駆動型の探索が効果的である。我々は局所構造の定量的な類似度 (LSS: local structure similarity[2]) を用いることで、無機結晶構造データベース ICSD から、既知狭帯域蛍光体の賦活剤周りの局所構造に類似したサイトを有する結晶構造を探索した。その結果、 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$ 蛍光体の Sr サイトに類似した局所構造を有する、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ が選択された。 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{:Eu}^{2+}$ を合成したところ、狭帯域発光が観測された。

【手法】ICSD 上の結晶構造をいくつかの条件でスクリーニングしたイオン性結晶を探索対象とした。アルカリ金属、アルカリ土類金属イオン中心の 8 配位局所構造を探索範囲とした。参照構造としていくつかの既知狭帯域蛍光体の局所構造も用意した。参照構造と類似している局所構造を探索するために、ICSD 上の結晶構造と、参照構造を加えたすべての組み合わせについて類似度を求め、t-distributed stochastic neighbor embedding (t-SNE) 法によって局所構造を 2 次元散布図に可視化した。散布図上のデータ点は結晶構造中のサイトの局所構造を示しており、類似度が高いデータ点はより近くに配置される。

【結果】8 配位局所構造の t-SNE 図を Fig. 1 に示す。狭帯域発光を示す $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$ の Sr サイト付近に $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ の Na サイトが存在することから、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{:Eu}^{2+}$ を合成した。粉末 XRD の結果より $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{:Eu}^{2+}$ の単一相合成に成功し、発光ピーク波長 393 nm、半値全幅 30 nm の狭帯域発光が観測された。

【謝辞】本研究は JST-CREST, JPMJCR19J2 の支援を受けたものである。

【参考文献】[1] P. Pust et al., *Nature Mater.* **13** (2014) 891-896.

[2] S. Takemura et al., *Sci. Technol. Adv. Mater.* **22** (2021) 185-193.

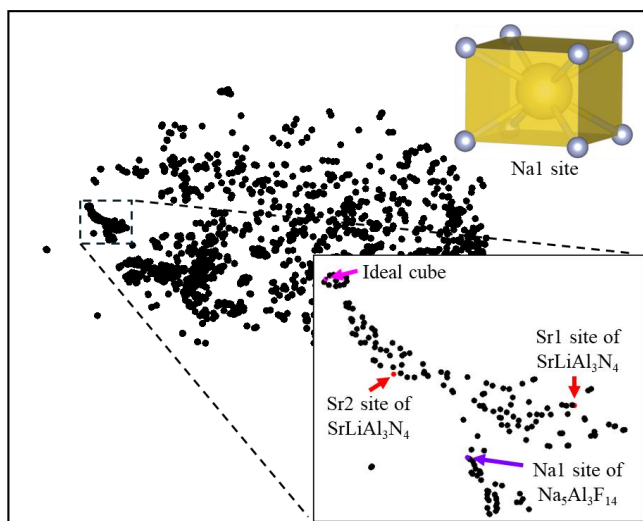


Fig. 1 2D t-SNE plot for 8-coordinated alkali-centered local structures.

密度汎関数法による Eu^{2+} 賦活蛍光体ストークスシフトの系統的計算

Systematic calculation of Stokes shift in Eu^{2+} -doped phosphors based on density functional theory

阪公大工¹, 物材機構² ○(M2) 山田 太陽¹, 武田 隆史², 小山 幸典², 池野 豪一¹,
Osaka Metropolitan Univ.¹, NIMS.², °Taiyo Yamada¹, Takashi Takeda², Yukinori Koyama²,
Hidekazu Ikeno¹

E-mail: sl23015x@st.omu.ac.jp

【緒言】希土類イオンを賦活した無機固体結晶は、白色 LED 用の蛍光体材料として広く利用されており、現在も新規ホスト結晶の探索が活発に行われている。励起スペクトルと発光スペクトルのピークトップの差で表されるストークスシフトは、蛍光強度や発光の温度特性などに関連しており、新規蛍光体の開発において重要なパラメータとなっている。一方で、ストークスシフトとホスト結晶の定量的な関係は明らかになっておらず、効率的な新規蛍光体の探索のためにこれらの関係の解明が求められている。本研究では、 Eu^{2+} を賦活した蛍光体のストークスシフトを第一原理計算から系統的に計算し、ホスト結晶の化学組成や結晶構造がストークスシフトに与える影響を明らかにすることを目的とする。

【手法】本研究では、 Eu^{2+} 賦活蛍光体について、 ΔSCF 法を用いてストークスシフトを計算した。 ΔSCF 法は密度汎関数計算において 4f 軌道の電子 1 つを次のエネルギー状態に強制的に束縛することで励起状態を再現する。基底状態の安定構造における励起状態と基底状態のエネルギー差から吸光エネルギー、励起状態の安定構造における励起状態と基底状態のエネルギー差から発光エネルギーを求め、それらの差からストークスシフトを求めた。計算は GGA+ U 法を用い、Eu の 4f 軌道に $U=7.5\text{ eV}$ のハバード項を加えて行った。

【結果】フッ化物や窒化物などの Eu^{2+} 無機蛍光体 62 個について遷移エネルギーおよびストークスシフトを計算し、実験値と比較したグラフを Fig. 1 に示す。吸光・発光エネルギーはともに実験値より平均して 0.3 eV 程度過大評価される傾向にあるものの、傾向の再現に成功した。また、吸光エネルギーおよび発光エネルギーについて、過大評価分を補正した後の平均相対誤差はそれぞれ 5.7 %と 6.9 %となった。ストークスシフトは Ba を置換した系やストークスシフトの大きな系で過大評価される傾向があるものの、 CaF_2 や CaO などの対称性が高い系では精度良く再現することができた。発表では Eu^{2+} 賦活蛍光体について、ホスト結晶の構造とストークスシフトの関連性について議論する。

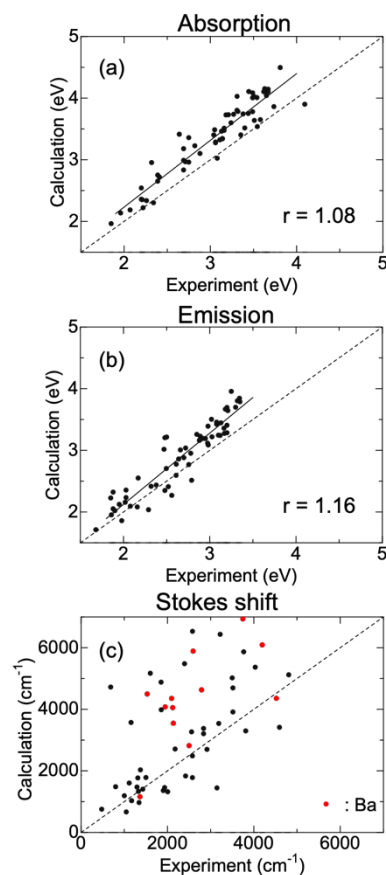


Fig.1. Comparison between experimental results and first-principles calculations: (a) absorption energy, (b) emission energy, (c) Stokes shift

無機バイオマテリアル $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の Eu^{2+} 及び Dy^{3+} 共添加：
蛍光及び残光制御に向けて
Co-doping of Eu^{2+} and Dy^{3+} ions in inorganic biomaterials $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

東京大工 ○早川洸海, 松井裕章

Faculty of Engineering, The Univ. of Tokyo, ○Hiromi Hayakawa and Hiroaki Matsui

E-mail: hayakawa-bioeng@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

無機バイオマテリアルは医療応用に向けて開発された生体物質であり、特に、人工関節やインプラント等への医療応用が実現されている。特に、リン酸カルシウム系材料は骨成分に関係し、高い生体親和を持つ。リン酸カルシウム系材料は希土類元素を添加することで高い蛍光性を示すことが知られ、バイオセンシングに向けた光学応用に期待される。本研究では、リン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) を主な対象とする。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ は多形態 (β , α 及び α' 相) を有し、合成条件に伴って異なった結晶相が生成され、発光特性にも影響を与える。本課題は、無機バイオマテリアルを用いた応力発光材料の開発を目指しており、その視点からも蛍光制御に加えて残光制御も実施する。更に、無機バイオマテリアルという材料学的観点からは、近赤外蛍光 (生体窓と波長) への進展への挑戦も将来的な構想に含まれる。本発表では、 Eu^{2+} 及び Dy^{3+} 共添加 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の構造学的及び光学的制御を報告する。

Eu^{2+} 及び Dy^{3+} 共添加 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ は、 CaCO_3 と $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を母物質の合成原料として選び、 Eu_2O_3 及び Dy_2O_3 を希土類元素の出発原料とした。試料作製は固相反応法を採用し、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の熱分解をも茎とした 300°C での予備焼成後に 1350°C での本焼成を行った。本焼成は、水素還元雰囲気 (N_2/H_2 ガス) 内で実施し、 Eu イオンの価数還元 ($\text{Eu}^{3+} \Rightarrow \text{Eu}^{2+}$) を行った[1]。試料評価として、X 線回折による構造解析、及び蛍光・残光性を主に検討した。

得られた無添加 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ は、 1100°C 以上の高温域で安定な α 相が母体構造として得られた。一般的に、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ における α 型 (単斜晶系: P21/a) から β 型 (菱面体: R3m) の相転移は、 $900 - 1000^\circ\text{C}$ で長時間の熱処理を必要とする。本研究では、 1350°C の本焼成時からの室温への冷却は3時間程度のため、 α 型の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が室温で維持された。 α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ への Eu^{2+} 添加は、結晶の格子定数の影響を与え、特に、 b 軸及び c 軸方向の格子定数の増大を引き起こした (Ca^{2+} と Eu^{2+} のイオン半径の差異が関係する)。更に、 Eu^{2+} 濃度の増大と共に、 α 型 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ に加えて β 型の結晶相も確認され、不純物添加は結晶相にも影響を与える。一方、発光特性に関して、 Eu^{2+} 添加は波長 485 nm 近傍の蛍光ピークを示し、 Eu^{2+} 濃度の増加と共に、長波長シフトを示した。しかし、 Eu^{2+} 添加だけでは如何なる残光性も観測されなかった。一方、 Eu^{2+} 及び Dy^{3+} 共添加は強い残光性が出現した。それは、 Dy^{3+} イオンがキャリアトラップとして機能することが示唆される。

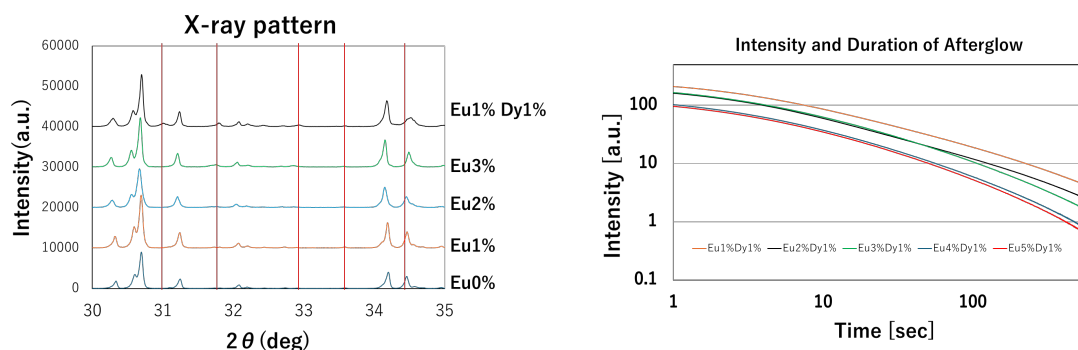


図 1. (左) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Eu^{2+} , Dy^{3+} の XRD パターン及び (右) 残光曲線 (残光強度は、 254 nm 照射後の蛍光強度を計測)

[1] *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9, 1622. [2] *RSC Adv.*, 2016, 6, 10173

新しい深赤色蛍光体の合成と構造解析

Synthesis and structure determination of new deep red phosphor

新潟大院 ○戸田 健司, 疋田 渉

Niigata Univ.

E-mail: ktoda@eng.niigata-u.ac.jp

本研究では、 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ と $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ の固溶系において深赤色発光を示す未知の結晶相 $\text{SrCa}_2\text{Ga}_2\text{O}_6\text{:Mn}^{4+}$ を発見し、単結晶 X 線構造解析よりその結晶構造を特定した。また、粉末試料としての蛍光特性を評価した。

$\text{SrCa}_2\text{Ga}_2\text{O}_6\text{:Mn}^{4+}$ (SCGO: Mn^{4+}) 単結晶はフラックスを用いた徐冷法で合成した。 $\text{SrCa}_2\text{Ga}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_6$ の組成に基づき秤量・湿式混合した原料混合物に仕込み量の 50wt% となる SrCl_2 を加えて乾式混合した。アルミナボートに載せた混合物を空気雰囲気下 1200°C で 6 時間加熱し、続けて 850°C まで 7 時間かけて徐冷した。放冷後に得られた単結晶試料を単結晶 XRD 装置で測定し、結晶構造を解析した。

Fig. 1 に示されるように、SCGO: 0.01Mn^{4+} のみ XRD パターンが既報物質と一致せず、かつ強い赤色発光を示した。Fig. 2 に SCGO: 0.01Mn^{4+} の励起・発光スペクトルを示す。SCGO: 0.01Mn^{4+} は近紫外・青色光励起下で 712 nm をピークとする深赤色発光を示した。単結晶構造解析より、SCGO: Mn^{4+} は立方晶で空間群 $F432$ (#209) に属する結晶構造を有していた。この構造は端組成の $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ と $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ とは全く異なり、かつ $\text{SrO-CaO-Ga}_2\text{O}_3$ 三成分系では報告のないものである。以上の結果より、 Mn^{4+} 添加 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6\text{-Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ 固溶系の合成から新規深赤色蛍光体 $\text{SrCa}_2\text{Ga}_2\text{O}_6\text{:Mn}^{4+}$ の発見とその結晶構造の特定に成功した。

謝辞 本蛍光体の合成については N-ルミネセンス株式会社のご協力を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

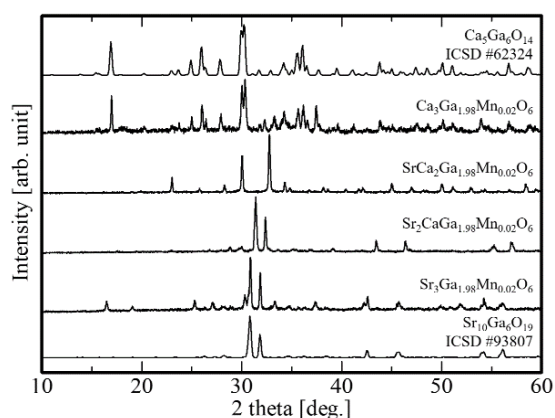


Fig. 1 XRD patterns of $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 3$) sintered at 1200°C for 6 h in ambient air.

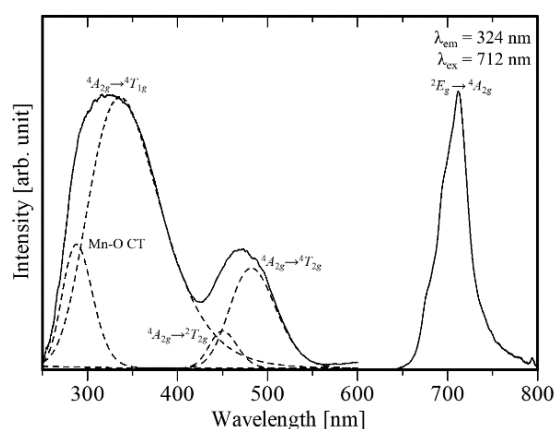


Fig. 2 PL and PLE spectra of $\text{SrCa}_2\text{Ga}_2\text{O}_6\text{:}0.01\text{Mn}^{4+}$. Broken lines are deconvoluted excitation bands.