

第 64 回応用物理学会 春季学術講演会に参加して

大山 溪人
Keito OHYAMA

電子情報学専攻修士課程 2016 年度修了

1. はじめに

私は 2017 年 3 月 14 日から 3 月 17 日の間、パシフィコ横浜で行われた第 64 回応用物理学会春季学術講演会に参加しました。14 日に「半導体」のセッションで『CaMoO₄: Yb³⁺/Er³⁺アップコンバージョン蛍光体の合成と特性評価』の口頭発表を、16 日に「半導体」のセッションで『MMoO₄ (M=Ca, Zn, Mg): Yb³⁺/Er³⁺アップコンバージョン蛍光体の特性評価』のポスター講演を行いました。

2. 研究背景

近赤外線から可視光線及び紫外線を発光するアップコンバージョン (Upconversion, 以下 UC) 蛍光体は、主にランタノイドがドーパされている。特に、UC で応用が期待されている分野は、バイオイメージング、光通信の増幅機能、温度センサ、3D ディスプレイなどである。また、光学デバイスやカラーディスプレイのバックライトへ発展する可能性も有している。

近年、UC ではフッ化物にランタノイドがドーパされた NaYF₃ や BaYF₃ 蛍光体がある。しかし、産業分野で応用するには耐薬品性、耐熱性に問題がある。一方、モリブデン酸塩を有する金属は光学分野で長い歴史があり、その中でも CaMoO₄ (モリブデン酸カルシウム) が注目されている。

UC のメカニズムの一つに、すでに励起状態にある電子が、近傍の励起準位からエネルギー伝達を受けて上の準位に励起されるエネルギー移動アップコンバージョンがある。最もよく報告されているランタノイドの組合せはイッテルビウム (Yb) とエルビウム (Er) の共ドーパである。

UC 蛍光体は母体結晶、感光成分、活性化成分で構成されている。母体結晶は蛍光体を形成している主な物質であり、光を吸収しない。感光成分は長波長 (一般に赤外光) のエネルギーを吸収する。そのエネルギーを別のイオンに転移させる。活性化成分は感光成分から転移したエネルギーにより電子の多段階励起が起こり可視光を発する。その過程を表したものが Fig. 1 である。

本研究では母体結晶に MMoO₄ (M=Ca, Zn, Mg) を用いた。また感光成分に Yb, 活性化成分に Er, Tm, Ho を用いて、R (赤色), G (緑色), B (青色) すべての発光を目指した。

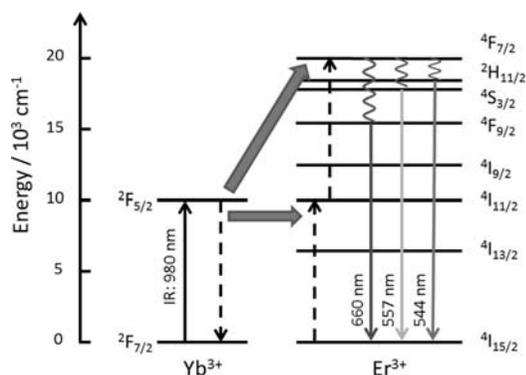


Fig. 1 Mechanism of up-conversion in the (Yb³⁺, Er³⁺) couple.

3. 実験方法

MMoO₄ (M=Ca, Zn, Mg): Yb³⁺/Er³⁺ を沈殿法により作製した。その後、得た沈殿物の洗浄、乾燥 (100℃_2 h), 焼成 (900℃_3 h) を行った。

また、上記と同様の作製条件で CaMoO₄: Yb³⁺/Er³⁺, CaMoO₄: Yb³⁺/Tm³⁺ の CaMoO₄: Yb³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ の UC 蛍光体を作製し、それぞれ、G, B, R の UC 発光を目指した。

評価方法は PL (Photoluminescence) 測定と XRD (X-ray diffraction) 測定である。PL 測定は励起光を 980 nm とし発光スペクトルを評価した。また、XRD 測定により結晶構造を評価した。

4. 実験結果

Fig. 2 に MMoO_4 ($M = \text{Ca, Zn, Mg}$): $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ の UC スペクトルを示す $\text{CaMoO}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ のみ PL が確認できた ($\text{ZnMoO}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{MgMoO}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ については、発光が弱く測定が不可能であった). Fig. 2 より発光色が緑色 ($\lambda : 515 \sim 565 \text{ nm}$) であり, Yb^{3+} の ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 遷移であることがわかる. わずかではあるが, Yb^{3+} の ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ の遷移も確認できた.

Fig. 3 に MMoO_4 ($M = \text{Ca, Zn, Mg}$): $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ の XRD 測定結果を示す. $M = \text{Ca}$ である CaMoO_4 の目的通りの結晶構造を確認した. 一方, $M = \text{Zn}$ のとき $\text{Zn}_2(\text{Mo}_3\text{O}_8)$ と, $\text{Zn}_3(\text{Mo}_2\text{O}_9)$ の結晶ピークは存在したが, ZnMoO_4 を確認することは出来なかった. 同様に $M = \text{Mg}$ のとき, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_5$, $(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_2)_n$

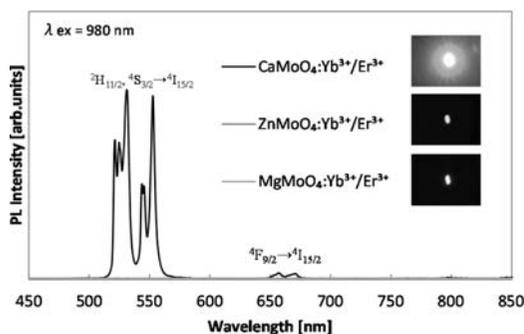


Fig. 2 PL spectra of MMoO_4 ($M = \text{Ca, Zn, Mg}$): $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ phosphors.

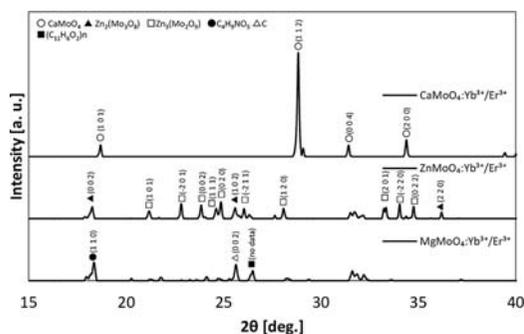


Fig. 3 XRD patterns of MMoO_4 ($M = \text{Ca, Zn, Mg}$): $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ phosphors.

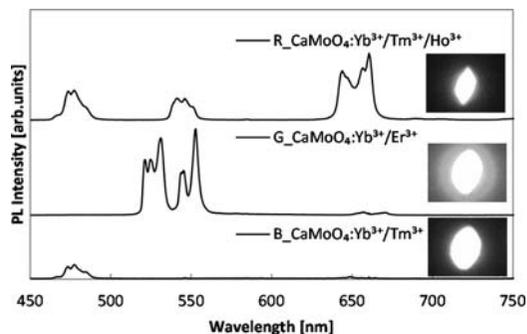


Fig. 4 PL spectra of CaMoO_4 UC phosphors.

のそれぞれの結晶構造を確認したが, MgMoO_4 を確認することは出来なかった. PL スペクトルと XRD 測定結果より $\text{CaMoO}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ のみ, 強い発光と MMoO_4 ($M = \text{Ca}$) の結晶性を確認できた.

さらに, 作製した $\text{CaMoO}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{CaMoO}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ の $\text{CaMoO}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ の PL 特性 Fig. 4 に示す. 発光成分を Yb-Er , Yb-Tm , Yb-Tm-Ho のように組み合わせることにより, 順に G, B, R の発光を確認できた.

5. まとめ

本研究では, 沈殿法を導入した UC 蛍光体を作製し, 高輝度で発光する焼成温度を検討した. 母体結晶を MMoO_4 ($M = \text{Ca, Zn, Mg}$) としたとき, CaMoO_4 のみ結晶性を有し, 980 nm の励起光で UC 発光した. また, 母体結晶を CaMoO_4 とし, 発光成分を Yb-Er , Yb-Tm , Yb-Tm-Ho のように組み合わせることにより, 順に G, B, R の発光を確認できた.

6. おわりに

今回の学会では広い研究分野での討論を数多くさせて頂きました. この経験を今後の人生に役立てていきたいです. 最後に, 学会に参加するにあたり, 研究のご指導して頂いた山本伸一教授, 番貴彦助教ならびに研究室の皆様にご心よりお礼申し上げます.