

## 第 66 回応用物理学会春季学術講演会に参加して

池田 樹 弥

Tatsuya IKEDA

電子情報学科 2018 年度卒業

### 1. はじめに

私は 2019 年 3 月 9 日から 12 日にかけて開催された第 66 回応用物理学会春季学術講演会に参加し、「TiO<sub>2</sub> の組成変化によるアップコンバージョン蛍光体の発光特性評価」という題目でポスター講演を行った。

### 2. 背景

アップコンバージョン (以下 UC: Up-Conversion) とは長波長光 (赤外線: 800 nm-2500 nm) を短波長光 (可視光: 350 nm-750 nm) に変換する技術である。UC 蛍光体には、母体結晶成分 (本研究では TiO<sub>2</sub>, ZnO), 近赤外線 (本研究では 980 nm) のエネルギーを吸収し別の成分に転移させる感光成分 (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 感光成分より転移したエネルギーにより発光する活性化成分 (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) があり、比率を変更することで発光効率や発光色が変化する。酸化チタンには低温型のアナターゼ型、高温型のルチル型があり、特にアナターゼ型は化学的に安定性を有し、半導体の性質を持っていることから、主に光電極や光触媒などの光学的材料として用いられている。酸化亜鉛は、半導体の性質を持っており、安易に加工できる低コストな材料として非常に注目されている。

アップコンバージョン (以下 UC: Up-Conversion) 蛍光体は次世代ディスプレイである 3D ディスプレイや医療・バイオ分野でのがん細胞を光らせるイメージング、クリーンエネルギーの例としてソーラーパネルを用いる太陽光発電の効率向上、赤外センサーなどの応用のために研究されている。有機金属塗布熱分解 (MOD: Metal Organic Decomposition) 法

は、真空中で成膜する方法に比べ装置的・材料的に安価に成膜できることや成膜プロセスが簡易であるという特徴を有する。本研究では、母体成分に TiO<sub>2</sub>, ZnO を用い、焼成温度と TiO<sub>2</sub> 濃度の変化による発光特性評価を行った。また、MOD 法と固相反応法それぞれの作製法による UC 発光の違いを調べた。

### 3. 実験方法

TiO<sub>2</sub>, ZnO, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> それぞれの MOD 溶液を用い、TiO<sub>2</sub>:ZnO:Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=X:1:0.03:0.01 (X=0.5~1.4 mol で 0.1 mol 間隔変更) で混合した UC 溶液を作製した。Si 基板に作製した UC 溶液を滴下、電気炉による仮焼成 (300°C\_10 min)・焼成 (600, 700, 800, 900, 1000°C\_5 h) を行い、UC 蛍光体を作製した。作製した試料の光学特性を評価するため、近赤外線レーザー (980 nm) を照射し、Photoluminescence (PL) 測定を行った。また、試料の結晶性を評価するため、X-ray diffraction (XRD) 測定を行った。

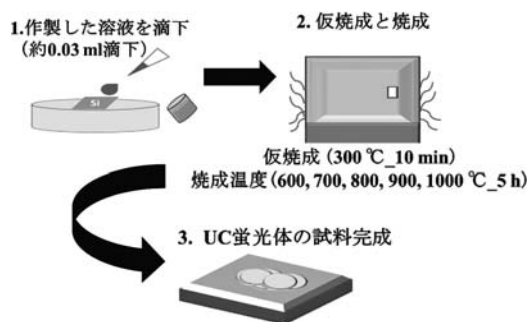


Fig. 1 UC 試料の作製行程

### 4. 実験結果

#### 4.1 焼成温度による発光変化の調査

作製した UC 蛍光体 (600, 700, 800, 900, 1000°C\_5 h, TiO<sub>2</sub>:ZnO:Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:1:0.03:0.01) に近赤外線レーザー (980 nm) を照射した PL 測定結果を Fig. 2 に示す。600, 700, 900°C\_5 h で作製した試料は 650 nm 付近にブロード波長が確認でき、弱

い赤色発光を示した。800°C\_5 h で作製した試料では、550 nm 付近にピーク波長が確認でき、強い緑色発光を示した。1000°C\_5 h で作製した試料では、650 nm 付近にピーク波長、550 nm 付近にブロード波長が確認でき、強いオレンジ色発光を示した。

Fig. 2 より 600°C と 700°C では発光強度に差が見られないが、800°C に変更することで緑色成分のみ急激に増加していることがわかる。また、900°C に変更することで緑色成分のみ急激に減少し、1000°C に変更することで赤色成分のみ増加した。強い緑色発光を示した 800°C から 900°C に変更することで消光が生じ、900°C から 1000°C に変更することで UC

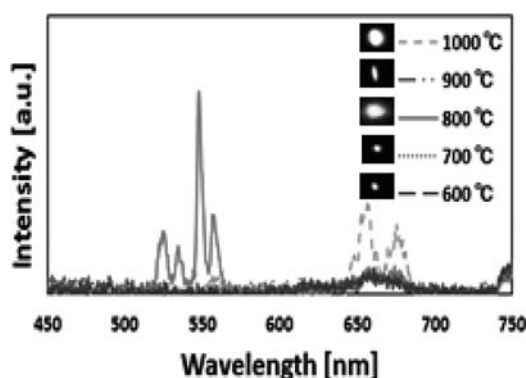


Fig. 2 焼成温度による PL 比較

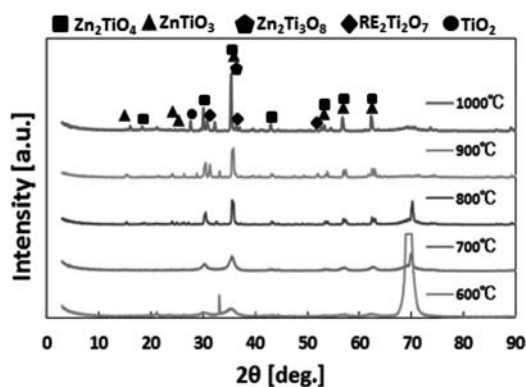


Fig. 3 焼成温度による XRD 測定結果

発光が回復した。

UC 発光の増減原因を調べるため、XRD 測定による試料の結晶性評価を行った。作製した UC 蛍光体 (600, 700, 800, 900, 1000°C\_5 h,  $\text{TiO}_2:\text{ZnO}:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{Er}_2\text{O}_3=1:1:0.03:0.01$ ) の XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。600, 700°C では 35° 付近がブロードであるが、800°C に変更することで  $\text{ZnTiO}_3$  と  $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$  のピークが確認できた。また、900°C では  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{ZnTiO}_3$ ,  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (RE=Yb, Er), 1000°C では  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{TiO}_2$  が確認できた。Fig. 3 より、600, 700°C では結晶成長が不十分であったため発光が弱くなり、800°C と比べて 900, 1000°C で発光が弱いことは  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  が生じたためだと考えられる。また、900°C~1000°C に変更することで発光が回復した原因は不明であるが、発生した全ての結晶に  $\text{Ti}^{4+}$  が含まれていることから、 $\text{TiO}_2$  の濃度が UC 発光に影響を与えていると考えられる。

## 5. まとめ

800°C までは温度を上昇することで発光強度が大きくなったが、900°C では発光強度が減少した。そして、1000°C に変更することで発光強度が増加した。900°C では  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , 1000°C では  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  とルチル型の  $\text{TiO}_2$  が発生した。 $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  に消光効果があり、 $\text{TiO}_2$  は  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の消光効果を抑えると考えられる。900, 1000°C のみで発生した結晶には、 $\text{Ti}^{4+}$  が含まれていることから、チタンの濃度が発光強度に影響していると考えられる。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導頂いた山本伸一先生、番 貴彦先生に心より感謝いたします。そして、日頃の研究においてご協力いただき、活発な議論をしていただいた山本研究室の同級生、先輩方に御礼申し上げます。