

# 希土類系アップコンバージョン蛍光体とその応用

東海大学 理学部化学科  
富田恒之

## 1. はじめに

照明やディスプレイなどに用いられる蛍光体は、吸収した光のエネルギーの一部を熱に変え、残りを蛍光として放出する。したがって光子のエネルギーは励起光に対して蛍光が小さくなる。これに対し、励起光よりも大きなエネルギーを持つ光を放出する特殊な蛍光体がアップコンバージョン(UPC)蛍光体と呼ばれる。光のエネルギーを上方へと変換できる理由は、希土類元素の準位を利用する多光子・多段階励起である。通常の蛍光ではエネルギーの大きい光子1個によって、エネルギーの小さい光子1個を放出する、1光子励起1光子発光である。これに対しUPC蛍光体では、エネルギーの小さい光子2個や3個を使用して、エネルギーの大きい光子1個を放出するという、多光子励起1光子発光のプロセスが行われる。このプロセスは極めて起こりにくい現象であるが、希土類元素のf軌道を利用することで多光子・多段階励起プロセスを可能とし、励起光よりも大きなエネルギーの蛍光を放出できる材料が希土類系UPC蛍光体である。

## 2. 希土類系アップコンバージョン蛍光体の発光原理と材料

### 2-1 アップコンバージョン発光メカニズム

希土類元素はスカンジウム Sc, イットリウム Y, ランタノイド, アクチノイドを含む周期表第3族の元素である。アップコンバージョン蛍光体にはf軌道をもち、放射性をもたないランタノイド元素が用いられる。特に多く利用される元素がランタノイド後半のホルミウム Ho, エルビウム Er, ツリウム Tm, イッテルビウム Yb の4元素である。この4元素はいずれも+3価の陽イオンになりやすく、アップコンバージョン蛍光体では何らかの母体結晶中に3+の陽イオンとして導入される。これらの3+の陽イオンの電子配置は、最外殻部分が  $5s^2$ ,  $5p^6$  の閉殻構造となり、その内側に4f軌道が存在し、Hoでは10個、Erでは11個、Tmでは12個、Ybでは13個のf電子が充填されている。f軌道は比較的内側の軌道であることから、スピン-軌道相互作用と呼ばれるエネルギー準位の分裂を起こす<sup>1)</sup>。図1にHo, Er, Tm, Ybのf軌道のエネルギー準位図と主なUPC発光プロセスを示す。f軌道は電子14個分の軌道をもち、Ybではこのうち13個が埋まっていることから、分裂は ${}^2F_{7/2}$ と ${}^2F_{5/2}$ の2つしかなく、この準位間のエネルギー差が約 $10200\text{cm}^{-1}$ であり、光の波長では980nmに相当する。したがってYb<sup>3+</sup>イオンはf軌道内の遷移によって980nmのみを吸収し、他の波長の光を吸収しない。またf軌道の外側に5s軌道と5p軌道があり、f軌道は内側に位置するため、バンド構造を作らず、周囲の陰イオンの影響による結晶場分裂もほとんど起こさない。したがってYb<sup>3+</sup>は様々な材料中で980nmの光のみを吸収する性質をもち、励起状態から基底状態へ戻る際にも980nmの光を放出する。Tm<sup>3+</sup>イオンは $f^{12}$ の電子配置であり、Ybに比べて複雑なf軌道の分裂をもつ。f軌道の分裂や記号の意味などの詳細は参考文献<sup>2,3)</sup>に的確にまとめられており、これらをご参照いただきたい。Tmのf軌道準位は多数に分裂することから、多くの波長を吸収または発光するが、Ybと同様にそれらの波長は周囲の影響によってほとんど変化せず、固定されているといえる。 $f^{11}$ のErと $f^{10}$ のHoもTmと同様に、複