

2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会参加報告

九州工業大学若手研究者フロンティア研究アカデミー

藤 本 裕

Report on The 60 th Spring Meeting, 2013

Yutaka Fujimoto

Frontier Research Academy for Young Researchers, Kyushu Institute of Technology

第 60 回応用物理学会春季学術講演会が 2013 年 3 月 27 日（水）～30 日（土）の日程で、神奈川工科大学にて開催された。筆者は都合で、28 日（木）～29 日（金）の 2 日間のみ参加し、非晶質に関するセッションで講演及び聴講させて頂いた。会場となった神奈川工科大学は、神奈川県厚木市に位置し、工学部、創造工学部、応用バイオ科学部、情報学部の 4 学部を設置する大学であり、今日の国際的な技術革新において活躍できるエンジニアの育成に努めている。セッション全体の一部ではあるが、以下で簡単に報告したい。

東北大学の山下らは、「ゾル-ゲル法による Ti 置換 $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$ の作製と発光挙動の調査」と題して、作製方法による発光挙動の変化について報告している。上記研究は、近年の世界的な資源問題を受け、元素戦略的観点から、希土類フリー新規蛍光材料の開発を目指しており、特に今回は Ti 置換による $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$ 結晶残光体に着目したものである。講演では、Zr を一部 Ti に置換することによる格子歪とそれに伴う欠陥準位の形成と残光特性の発現を試み、さらにこれらが合成プロセス（固相反応法とゾル

ゲル法）にどのように影響するかを検証している。フォトルミネッセンス測定の結果により、低温のゾルゲル法において作製したサンプルでは、固相反応法のサンプルでは観測されない新たな励起帯が 312 nm 付近に観測されており、そのメカニズムに大変興味が湧いた。また、個人的には、 $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$ 結晶のそもそもの発光起因が $\text{Zr}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 間の電荷移動遷移によるものなのか、あるいは酸素空孔などによるものなのかを、今後明らかにして頂きたいと思っている。

長岡技術大学の篠崎らは、「フッ化物を多量に含有する酸フッ化物ガラスの創成と酸フッ化物結晶パターンニング」と題し、 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ ガラスの作製と結晶化パターンニングについて発表している。酸フッ化物材料は酸化物より低フォノンエネルギーであり、フッ化物に比べて、熱的・化学的・機械的耐久性が優れていることから、新規レーザホスト材料として期待されている。これまで篠崎らの研究グループは、cw レーザーを用いて、酸フッ化物ガラス板上に、 CaF_2 ナノ結晶を分散させた結晶化ラインの形成に成功し、光導波路デバイスへの応用を目指している。発表では、同様の技術を用い、 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ 結晶と同一組成のガラスにおいて結晶化ラインの形成を試み、導波路デバイスとしての可能性について検証している。TEM 観

測では、サンプルの結晶部においてはガラス相や面欠陥などは観測されず、また、結晶ラインは単結晶により構成され、c 軸方向に成長していることが確認されている。この結果は、材料工学側の観点からも非常に興味深く、レーザの出力（加熱温度）と形成される結晶相の種類との関係がどのように相関しているのかなど、今後さらに上記研究が展開していくことを期待している。

東北大学の本下らは、「ZnO 結晶化ガラスにおける欠陥構造の評価」と題して、多成分系ガラスからの ZnO 結晶を析出と内在する欠陥種の同定を試みている。ZnO はワイドバンドギャップ酸化物半導体 ($E_g \sim 3.37$ eV) として長年研究されており、その電気伝導や磁気特性などの諸物性は、結晶構造中の格子欠陥に強く影響を受けることが知られている。発表では、10 K₂O-5CaO-45ZnO-25B₂O₃-15SiO₂-9Al₂O₃ ガラス及び結晶化ガラスを溶融急冷法と熱処理により作製し、電子スピン共鳴 (ESR) やフォトルミネッセンス測定評価について講演している。ESR 測定からは、作製した結晶化ガラスにおいて、一般的な ZnO 結晶同様に、酸素空孔や格子間亜鉛のシグナルが確認されている。また、フォトルミネッセンス測定においては、試料表面と内部で発光ピークに差異が見られ、内在する格子欠陥が内部と表面において大きく異なることが示唆されている。今回の講演では、内部と表面での酸素空孔や過剰酸素による発光として議論しており、非常に興味深いのが、一方で、励起子による発光はどのような挙動を示すかなど、関心は尽きない。

首都大学東京の梶原らは、「高純度 α -石英におけるケイ素ダングリングボンドの形成」と題して、 γ 線照射による高純度 α -石英中の真性欠陥形成について報告している。ケイ素ダングリングボンド (E' 中心) は、シリカ (SiO₂) 中で最初に同定された典型的な真性欠陥であり、6 eV 付近の紫外光吸収の原因でもあることが知られている。講演では、これまで正確な

評価が困難であった α -石英について、電子常磁性共鳴 (EPR) 及び吸収スペクトル測定の結果について議論している。実験により、高純度 α -石英は γ 線照射による E' 中心の生成効率が低いことが確かめられ、また、その光吸収帯はシリカガラスにおける E' 中心の光吸収帯よりも高エネルギー側であることが確認されている。この結果は、構造の規則性と欠陥形成に相関性があり、構造制御による物性のコントロールが可能であることを示しており、今後の研究の期待は大きい。

名古屋工業大学の早川らは、「Tm³⁺/Yb³⁺ 共添加 TeO₂ 系ガラスの青色アップコンバージョン発光特性」と題して、Tm³⁺/Yb³⁺ 共添加 TeO₂ 系ガラスの作製と青色アップコンバージョン (UCPL) 発光に関わるエネルギー移動確率について議論している。実験では、作製した 60 TeO₂-30TiO_{0.5}-(9-x)ZnO-xTm₂O₃-1Yb₂O₃ ($x = 0.1 \sim 0.5$) ガラスについて、975 nm レーザダイオードを用いた UCPL 測定を行っている。実験の結果、Tm₂O₃ 濃度とエネルギー移動確率は反比例の関係にあり、Tm₂O₃ 濃度の増加とともに、移動確率は減少していく傾向が確認されている。しかしながら、これらの結果は、合成条件や Tm と Yb の偏析による濃度消光の影響から、未だ検討すべきパラメータが多く、今後の更なる詳細な実験が必要とされている。本講演は、学術的観点からだけでなく、応用技術の発展への期待としても関心は高い。

京都大学の奥村らは、「SnO-ZnO-P₂O₅ ガラス蛍光体における Sn²⁺ の配位状態の検討」と題して、XAFS 測定による SnO-ZnO-P₂O₅ (SZP) ガラスの合成条件と Sn²⁺ の配位状態の相関について発表している。SZP ガラスは、低融点と希土類フリーの特徴を併せ持ち、発光効率が既存の結晶蛍光体に匹敵する材料として知られている。Sn²⁺ は配位子場や合成雰囲気の影響を強く受けることが経験的に分かっているが、ガラス蛍光体中における実際の配位環境に関する知見はほとんど得られていない。一方、

大気中で作製したガラスにおける Sn^{2+} から Sn^{4+} への酸化がメスバウアー測定により明らかになっており、実用化に際して、酸化数の制御は必要であると考えられている。講演では、大気雰囲気とアルゴン雰囲気中で作製したガラスの K 吸収端 XAFS 及び蛍光スペクトル測定について議論している。蛍光スペクトル測定の結果から、合成雰囲気の違いにより、励起帯における 2 つの S_1 励起帯のピーク比、ピーク位置及び発光強度に違いが確認され、また、XAFS 測定により $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 比が雰囲気に依存することが分かっている。これらの結果から、雰囲気制御により Sn^{2+} 中心の濃度が増加し、発光強度の増大と S_1 励起帯のピークシフトが生じるという興味深い知見が得られている。上記研究については、 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 比の Sn 添加濃度依存性や他の元素との共添加効果についても検証して頂ければと思う。

京都大学の正井らは、「 Sn^{2+} 発光中心を有するアモルファス蛍光体薄膜の作製」と題して、 $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの平面発光素子としての応用に講演している。この蛍光ガラスは、これまでの希土類含有結晶蛍光体を用いたデバイスと比較して、結晶蛍光体のバインダである有機材料における耐久性の課題を克服することから、紫外 LED を光源として用いる希土類フリーの新規ガラス蛍光体として提案されている。このようなアモルファス蛍光体がバルクのみならず、薄膜でも作製することができれば、平面発光素子への応用展開が広がると期待される。講演では、スライドガラスにディップコートし、熱処理に施した薄膜試料の発光特性について議論している。PL-PLE スペクトルにおいて、PL ピーク位置に明瞭な濃度依存性は見られず、PLE ピーク位置は SnO 含有量増加に伴

いレッドシフトし、高エネルギー側のピークの強度が減少している結果が得られている。正井らは、この結果に対して、既に提案されているケイ酸塩ガラス中における Sn^{2+} の発光のエネルギーダイアグラム及びリン酸塩バルクガラスにおける Sn^{2+} 中心の発光機構から、本研究における薄膜の発光は、3 重項励起状態からの発光と結論づけている。本発表のような、バルクと薄膜での構造欠陥や発光特性の違いについてのアプローチは学術的にも応用面でも非常に意義深い。また、個人的には、上記ガラスのバルク表面と内部での蛍光特性の違いや、薄膜の厚みに対する蛍光特性の依存性について検討して頂きたいと考えている。

紹介した他にも、非常に興味深い発表が多数講演され、活発な議論が行われていた。筆者も「無添加及び Ce 添加 CaB_2O_4 ガラスの光学及びシンチレーション特性」と題して、講演し、多くの諸先生方と有意義な議論をさせて頂いた。特に、ガラスと結晶でのシンチレーション効率の違いについては関心が高く、構造の規則性やフォノン緩和の影響など多くのご助言を頂き大変ありがたく思うと同時に、今後のガラスシンチレータの研究開発に生かしていきたいと強く考えている。

今回、時間の都合上、非晶質・微結晶のセッションの一部にしか参加できなかったが、それでも多くの研究者の皆様と議論することができ、たくさんの技術と知見に触れ合うことが出来たと感じている。特に自身の分野とは異なる方々の意見は、新しい技術や発想の発見に繋がっていくものだと確信しているので、今後も積極的に学会や講演の場で、議論していきたいと考えている。