

蛍光体ナノシート間に金属ナノ粒子を挟んだ 蛍光体超格子における光増幅

[1] 組織

代表者：大西 彰正

(山形大学理学部)

対応者：原 和彦

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：本塚 智

(岐阜工業高等専門学校)

伊田進太郎

(九州大学大学院工学研究科)

伊藤 稔

(信州大学工学部)

北浦守, 齋藤美希, 鈴木雄三, 佐々木実

(山形大学理学部)

原 和彦, 小南裕子

(静岡大学電子工学研究所)

[2] 研究経過

遷移金属イオンや希土類イオンなどの局在中心のイオン内遷移は基本的に電気双極子禁制遷移であり、その弱い吸収のために効率良い励起が困難である。これを克服する方法として、電気双極子モーメントを共鳴的に局在中心間で移乗させて励起状態の数を増加させて吸収効率を向上させる手法があり、これは共鳴伝達として既に知られている手法である。しかし、この手法で局在中心に発生する電気双極子モーメントは励起状態の数が少ないために決して大きくはなく、吸収効率の劇的な向上は期待できない。

最近、金属ナノ粒子と相互作用する半導体量子ドットにおいて励起子発光の増大現象が見出されており、金属ナノ粒子に生じた局在プラズモンの電気双極子モーメントが効率よく発光中心に移乗していると予想される。そこで、このプロジェクトでは、希土類イオンを含む層状ペロブスカイト型酸化物蛍光体を剥離して得られた蛍光体ナノシート間に金属ナノ粒子を挟み込んだ蛍光体超格子を作製して、蛍光体-金属界面で生ずる双極子間相互作用を制御することにより、発光増大の実現することを目指した。

まず、層状ペロブスカイト型酸化物 $\text{KLa}_0.9\text{Eu}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_7$ および $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ を所定の割合で混

合した後に、空気中において 1400°C で2日間にわたって焼成した。得られた粉末の構造と組成は粉末X線回折を行って確認した。こうして得た粉末の一部(1g)を1mol/lの濃度の塩酸100ml中に入れて5日間攪拌して、層間の K^+ イオン(KLaNb_2O_7 の場合)や Bi^{3+} イオン($\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ の場合)をプロトンによって置換した。このプロトン化後に濾過して取り出した試料はイオン交換水で洗浄して乾燥させ、0.5gだけ0.1mol/l濃度のエチルアミン溶液100ml中に入れて5日間攪拌した。その後、遠心分離機を使ってコロイド溶液と沈殿物に分離した。

蛍光体超格子を作製するためには、蛍光体ナノシートを単層剥離させることに加えて、支持基板上で積層させなければならない。そこで、 $10 \times 10 \times 3 \text{mm}^3$ サイズの石英基板をポリエチレンイミン水溶液とコロイド溶液に交互に浸してナノシートを吸着させた(レーヤーバイレーヤー堆積法)。ナノシートの観察は走査プローブ顕微鏡(SPM)を使って行った。また、真空蒸着によって銀を堆積させて金属-蛍光体積層構造を作製した。

コロイド溶液と共に得られた沈殿物もまた、プロトン化およびインターカレーションによる影響を受けて層間の状態が変化していると予想される。その変化を調べるために、粉末X線回折測定を行った。

蛍光体ナノシートおよびその反応生成物の光学特性は、10K-300Kの温度領域において紫外光励起の下で測定し、金属ナノ粒子による蛍光増幅および層間反応による効果を調べた。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

本研究を通じて得られた成果を以下に要約する。

- ① $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ を出発原料として、大きさ $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 厚さ 10nm のナノシートの作製に成功した。また、作成手法に変化を加えることによって平均粒径 20 nm のナノ粒子が得られる事も新たに見出した。現時点ではナノシートの単層剥離に成功していないため、積層制御が困難な状況にあるが、各種溶液の pH

などを吟味して作製すれば解決できると思われる。

② $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ の反応生成物を母体の基礎吸収位置で光励起すると、光照射によって発光強度が増加したり、特定の温度において著しく発光強度が増加するなど、光励起キャリアが蓄積されることを示唆する現象が見出された。おそらくプロトン化や剥離にプロセスにおいて層間に格子欠陥が導入された結果、局在準位が形成され、これによるキャリア捕獲が生じていると考えられる。

③ $\text{KLa}_9\text{Eu}_0.1\text{Nb}_2\text{O}_7$ を出発原料として作製した蛍光体ナノシートでは、 Eu^{3+} イオン直接励起と母体励起の間において、 Eu^{3+} イオンの4f軌道内遷移による発光スペクトルが変化することを見出した。

④ 金属ナノ粒子を堆積させた $\text{La}_9\text{Eu}_0.1\text{Nb}_2\text{O}_7$ 蛍光体ナノシートでは蛍光増幅が見られず、むしろ蛍光が弱められた。おそらく銀ナノ粒子のプラズマ吸収と Eu^{3+} イオンの間で無輻射的なエネルギー移動が起こっており、 Eu^{3+} イオンから銀ナノ粒子に向けてエネルギーが移動するために、蛍光が減少したと考えられる。銀ナノ粒子に生ずる局在プラズモンの寿命が Eu^{3+} イオンの励起状態の寿命よりも極めて短いと考えれば、一応の説明はつく。しかし、蛍光体ナノシートと金属ナノ粒子の相互関係に関しては未知であり、SPM や透過型電子顕微鏡(TEM)による観察、近接場分光によるエネルギー移動ダイナミックスの解明が求められる。

(3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトでは、既存の蛍光体から新たな蛍光体を生み出す手法を開拓することを目的として研究を行ってきた。その研究過程において期待される波及効果と発展性を以下に示す。

① $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ は強誘電体としてもよく知られている物質である。この物質の層間欠陥にキャリア蓄積効果がある事を我々は初めて見出すことに成功した。一般的に物質の誘電特性は結晶中のマクロな電気的な分極効果により生じているので、層間欠陥を化学状態を変化させて光励起キャリアの蓄積を操作できれば、誘電特性を自由に制御できる。誘電特性の変化は発光特性にも少なからず影響を及ぼすと予想されるので、光励起手法の変化によって制御可能な蛍光体を既存の誘電物質において見出せる可能性がある。特に、キュリー点が室温付近に存在する物質系を中心に層間欠陥を意図的に導入すれば、いわゆる

光誘起相転移現象を利用した蛍光特性の制御が可能になり、これは物質設計の基礎および応用の両面から興味深い研究課題である。

② 蛍光体原材料が入手困難になりつつある中、新たな蛍光体の探索に加えて既存の蛍光体の性能向上もまた重要な研究である。我々が開発を目指す蛍光体超格子は、まさにその延長線上に位置している。金属ナノ粒子との複合化によるメリットは、吸収の弱い可視光領域において高い励起効率を実現できる点にあり、今後の蛍光体開発において重要な要素技術となるであろう。

[4] 成果資料

- (1) M. Kitaura, A. Ohnishi, M. Sasaki, C. Hidaka, T. Takizawa: "Excitation processes of trivalent cerium ions in calcium thiogallate crystals by hot photocarriers", IOP conference series: Material Science and Engineering, 15, 012090 1-8 (2010).
- (2) M. Kitaura: "Origin of the photoabsorption responsible for the long-lasting phosphorescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphors", J. Ceram. Proc. Res., (in press).
- (3) 北浦, 解, 武田, 広崎, 大西, 佐々木: 「電子スピン共鳴による γ -AlON 中二価マンガンの局所構造解析」, 信学技報, 110, 13 (2011).
- (4) T. Iguchi, H. Kominami, Y. Nakanishi, K. Hara, A. Ohnishi and M. Kitaura, "Structural and Cathodoluminescent Properties of ZnAl_2O_4 Phosphor for UV Emission", Proc IDW'10, 1023 (2010).
- (5) 井口, 小南, 中西, 原, 大西, 北浦, 「電子線励起紫外発光 ZnAl_2O_4 蛍光体の焼成条件依存性」, 信学技報, 110, 5 (2011).
- (6) T. Nagura, H. Kominami, Y. Nakanishi and K. Hara, "Photoluminescence property of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ chromatic pure green phosphors", J. Inst. Electrical Eng. Jpn. 131 (2011) in press.
- (7) S. Ida, Y. Sonoda, K. Ikeue, Y. Matsumoto, "Drastic changes in photoluminescence properties of multilayer films composed of europium hydroxide and titanium oxide nanosheets", Chemical Communications, 46, 877-879 (2010).
- (8) K. Ogawa, M. Sasaki, A. Ohnishi, H. Fujimoto, J. Azuma, K. Takahashi, and M. Kamada, "Valence Electronic structure of β - FeSi_2 Single Crystal Investigated by Photoelectron Spectroscopy Using Synchrotron radiation", Physics Procedia. 11, 63-66 (2011).
- (9) M. Sasaki, A. Ohnishi, T. Kikuchi, M. Kitaura, K. Shimada, and H.-J. Kim: "Anomalous Transport Properties in Fe Intercalation Compound Fe_xTise_2 Single Crystals", J. Low Temp. Phys., 161, 375-386 (2010).

出張報告

氏名：北浦 守
所属：山形大学理学部
期間：2010/7/29～7/31
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：本研究所の設備を利用して共同研究プロジェクトの試料作製を実施した。
主たる対応者：原 和彦

氏名：北浦 守
所属：山形大学理学部
期間：2010/9/6～9/7
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：本研究所の設備を利用して、共同研究プロジェクトの試料作製を行った。
主たる対応者：原 和彦

氏名：鈴木 雄三
所属：山形大学理学部
期間：2010/9/6～9/7
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：本研究所の設備を利用して、共同研究プロジェクトの試料作製を行った。
主たる対応者：原 和彦
