

ナノシート積層蛍光体超格子における 局在プラズモン支援昇位蛍光増幅

[1] 組織

代表者：北浦 守

(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)

鈴木雄三, 大西彰正, 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

数多くの物質から蛍光体を作製するには遷移金属イオンや希土類イオンで活性化するのが通例である。しかし、その光学遷移は基本的に電気双極子禁制遷移であるため、その光吸収は弱く、効率良い励起が困難である。これを克服する手法として、金属表面に生ずる表面プラズモンによる電場増強が注目されている。極微の空間において金属と蛍光体を正しく組み合わせることで発光イオンの効率良い励起を引き起こし、蛍光体の発光増大を実現できるのではないか、これが本プロジェクトの目的である。

本プロジェクトは二年目であり、今年度は幾つかの層状ペロブスカイト酸化物蛍光体を出発点として蛍光体ナノシートの作製方法を確立するとともに、それを用いて金属ナノ構造体（ナノ粒子やナノシート）との積層超格子を作製し、蛍光増幅を実現することを目標とした。金属ナノ構造体との相互作用を利用するには、高度に制御された表面が必要不可欠であり、この条件にナノシート構造は合致している。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

(1) 赤色蛍光体 $\text{KLa}_0.9\text{Eu}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、緑色蛍光体 $\text{KLa}_0.7\text{Tb}_{0.3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ および $\text{KGd}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ を出発物質として、塩酸を用いたプロトン化、第四級アンモニウ

ムであるエチルアミンや水酸化テトラブチルアンモニウムを用いた剥離、濾過、遠心分離を経て蛍光体ナノシート分散液を作製した。昨年までは剥離作業直後に濾過・遠心分離して得られる第一液を使用してきたが、剥離剤が強く蛍光するため、分光測定を行う際に問題となっていた。そこで、濾過直後に蒸留水を加えて攪拌・濾過して得られた第二液を使用したところ、第一液よりも強い蛍光を示し、剥離剤の蛍光も抑制できることを見出した。この第二液に含まれる蛍光体ナノシートは最大で一辺が200nmの大きさで、厚さが2nm以下の薄いシート状であった。従って、単層剥離することに成功したといえる。

得られた蛍光体ナノシートの発光スペクトルは、 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーシステムからのTHGパルス光およびFHGパルス光で励起し、CCDカメラ付き分光器で測定した。発光減衰曲線は、CCDカメラと一緒に取り付けられた光電子増倍管で測定した。発光スペクトルには Eu^{3+} あるいは Tb^{3+} に特有の発光が観測された。最大強度を示したピーク波長は、それぞれ618 nmおよび532 nmであった。一方、発光スペクトルの形状は母体に依存して明らかに異なっていた。母体構造の違いによってフォノンのエネルギーが異なるため、その影響が発光スペクトル形状の違いとして現れたのではないかと考えられる。最大強度を示す発光ピークで測定した発光減衰曲線は、単一指数減少関数でよく再現され、その寿命は、それぞれ2.04 ミリ秒および1.24 ミリ秒と比較的長い。観測された発光が希土類イオンの4f状態内の電子遷移であり、遷移確率が小さいため、その逆数で与えられる寿命が長くなる。

また、作製した蛍光体ナノシートと金属ナノ粒子との相互作用を発光測定により調べた。この実験には二種類の試料を用いた。一つは、蛍光体ナノシート分散液と金ナノ粒子分散液の混合液を混合比を変えて作製したものであり、もう一つは金ナノ粒子を付着させた石英基板の上に蛍光体ナノシート10層をレイヤーバイレイヤー法で堆積させたものである。現時点では、期待される結果が得られていない。前者では発光強度が減少し、後者では発光しなかった。これらの結果が何故生じたかは、現在のところ考察

中である。

(2) Er^{3+} イオン, Yb^{3+} イオン, Tm^{3+} イオンはアップコンバージョン発光を示すことで良く知られた希土類イオンである。これらのイオンを含む物質では、アップコンバージョン蛍光と吸収が離れており、金属ナノ構造と相互作用してもアップコンバージョン蛍光は消光しないと期待される。そこで、 $\text{K}_2\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ に3種類の希土類イオンをドーピングした蛍光体を作製し、その蛍光体ナノシート分散液を試みた。プロトン化過程において塩酸濃度を調整しないと塩酸中に溶けてしまうのか、回収率が低くなる。その調整を現在行っており、分光評価はこれからである。

(3-2) 波及効果と発展性など

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 蛍光体ナノシートの分散液は、無色透明であるため、例えば発光性塗料などに用いることができ、情報認証などへの応用が期待される。

② 蛍光体ナノシートのメリットは大掛かりな装置を必要とせずに低温で結晶性の高い膜を積層できる点にある。この性質を利用すれば、金属ナノ構造と交互に積層したり、強誘電体ナノシートと積層したり、と人工的に蛍光体超格子を作製して必要に応じて新たに機能付加できる可能性を秘めている。

③ 例えば、本プロジェクトにおいて作製を目指したナノシート積層蛍光体超格子は、発光イオンのエネルギー準位を利用したアップコンバージョン蛍光を示すと期待されるが、これが実現できれば近赤外光励起で白色光を放出するこれまでにない白色 LED を作製できると可能性がある。元来、4f 軌道は内殻軌道であるため、4f 軌道内電子遷移は4f→5d 電子遷移に比べて熱による格子振動の影響を受けにくい。そのため、温度上昇に伴って発光色が変化するという白色 LED が現在抱える問題を解決できる。

④ 本プロジェクトでは、分野の異なる研究者が得意とする分野をそれぞれ担当するようにした。分野の垣根を越えた斬新な発想が多々見られるようになり、

今後さらなる発展が期待できる。現状では目覚ましい成果を上げるに至っていないが、進歩は見られるので、引き続き研究を行ってゆきたい。また、大学院生もプロジェクトに参画させることで、高い教育効果もあったといえる。このような取り組みは今後も継続発展させていただきたい。

[4] 成果資料

- (1) K. Ogawa, M. Sasaki, A. Ohnishi, M. Kitaura, F. Fujimato, J. Azuma, K. Takahashi, and M. Kamada, "Valence Electron Structure of $\beta\text{-FeSi}_2$ Single Crystal Investigated by Photoelectron Spectroscopy Using Synchrotron Radiation", *Physica Procedia*, 11, 63-66 (2011).
- (2) H.-J. Kim, M. Sasaki, A. Ohnishi, N. Asaka, M. Kitaura, and H. Iwasaki: "Two-component dynamic responses of the vortex matters near the vortex melting line in the superconducting $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ single crystals", *Supercond. Sci. Technol.* 24 055014-(1-5) (2011).
- (3) H. Guo, K. Sugawara, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, N. Satoh, A. Ohnishi, M. Kitaura, M. Sasaki, Q.-K. Xue, and T. Takahashi, "Evolution of surface state in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys across the topological phase transition", *Phys. Rev. B* 83, 201104(R)-(1-4) (2011).
- (4) K. Ogawa, M. Sasaki, A. Ohnishi, M. Kitaura, F. Fujimato, J. Azuma, K. Takahashi, and M. Kamada, "Valence electron state of *p*-type $\beta\text{-FeSi}_2$ single crystal studied by high-resolution and resonant photoelectron spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* 99, 022107-(1-3) (2011).
- (5) H.-J. Kim, K.-S. Kim, M.-D. Kim, S.-J. Lee, J.-W. Han, A. Ohnishi, M. Kitaura, M. Sasaki, A. Kondo, and K. Kindo, "Sondheimer oscillation as a signature of surface Dirac fermions", *Physical Review B* 84, 125144-(1-9) (2011).
- (6) M. Kitaura, A. Harima, R.-J. Xie, T. Takeda, N. Hirosaki, A. Ohnishi, and M. Sasaki, "Electron Spin Resonance Study on Local Structure of Manganese Ion Doped Gamma-Aluminum Oxynitride Phosphors," *J. Light Vis. Env.* in press (2012).

出張報告

氏名：北浦 守
所属：山形大学理学部
期間：2011/6/9～6/10
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究プロジェクトによる試料作製実施
主たる対応者：原 和彦

氏名：鈴木 雄三
所属：山形大学大学院理工学研究科
期間：2011/6/9～6/10
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究プロジェクトによる試料作製実施
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：2011/6/16～6/17
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究プロジェクトによる試料作製・評価実施
主たる対応者：原 和彦

氏名：鈴木 雄三
所属：山形大学大学院理工学研究科
期間：2011/9/5～9/7
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究プロジェクトによる試料作製・評価実施
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：2012/1/17～1/19
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究プロジェクトによる試料作製・評価実施
主たる対応者：原 和彦