

ナノシート積層蛍光体の作製と 局在プラズモン支援蛍光増幅の実現

[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：伊田進太郎

(九州大学大学院工学研究科)

鈴木雄三, 若松丈祐, 山本由香,

大西彰正, 佐々木実

(山形大学理学部)

福井一俊

(福井大学大学院工学研究科)

原 和彦, 小南裕子

(静岡大学電子工学研究所)

[2] 研究経過

本研究では、希土類元素をドーピングした層状ペロブスカイトナノシートと金属ナノ粒子からなるナノシート積層蛍光体超格子を得るための新たな作製技術を確認する。蛍光体-金属界面では光励起によって生ずる局在プラズモンの電場増強効果が期待されるので、これを利用して蛍光増幅を実現し、新たな高輝度蛍光体の開発につなげることが目標である。

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、蛍光体ナノシートと金属ナノ粒子の複合体の新たな作製方法を確認するとともに、複合化に伴う蛍光増幅が得られるかどうかを調べた。金属ナノ構造体との相互作用を利用するには、二次元層状構造を持つペロブスカイト酸化物蛍光体が適していると思われる。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

(1) 層間に秩序配列した銀原子を有する蛍光体-銀クラスター複合体粒子の作製

二次元層状赤色蛍光体 $\text{K}_2\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ および $\text{Na}_2\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を出発物質として、硝酸銀水溶液中で K^+ イオンを Ag^+ イオンでイオン交換した $\text{Ag}_{2x}\text{K}_{2(1-x)}\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ および $\text{Na}_{2x}\text{K}_{2(1-x)}\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を作製した。これらを 400°C で空気中および真空中

で 24 時間熱処理して試料の変化を拡散反射率スペクトルの測定によって調べた。その結果、母体の基礎吸収端近傍の約 375nm 付近ピークを持つ新たな吸収帯が現れ、 Ag^+ イオンのイオン交換量と共に大きくなることを見出した。 Ag クラスタによる吸収帯が $300-400\text{nm}$ にかけて現れることが知られており、層間に Ag クラスタが形成されたことを示唆する。

400nm 付近には Eu^{3+} イオン内 $4f-4f$ 遷移による吸収が現れ、これは Ag クラスタの生成によって新たに観測された吸収帯と重なりを持つ。そのため、局在プラズモンの影響により Eu^{3+} イオン内 $4f-4f$ 遷移赤色発光の増強が期待される。発光スペクトルの測定を行った結果、銀イオンの交換量が増すと共に著しく赤色発光の発光強度が減少し、交換量 $x=0.5$ において完全に消失した。発光の消失が Eu^{3+} イオンの $4f$ 準位から Ag クラスタへの光エネルギー移動によるかどうか、今後より詳しく調べる必要がある。

(2) 蛍光体ナノシートと銀ナノ粒子が共分散した懸濁液の作製と発光増強の試み

蛍光体ナノシートの懸濁液には、剥離過程で使われる第4級アンモニアが混合する。その発光が蛍光体ナノシートの発光よりも強い場合があり、如何にして抑制するか、これはプロジェクト研究を通じて顕在化した課題である。そこで、新潟大の戸田らが開発した方法を参考にして、蛍光体ナノシートと銀ナノ粒子が共分散した懸濁液の作製を行った。出発原料として RbNaEuTaO_5 を合成し、イオン交換水で洗浄して余分なアルカリを取り除き乾燥した後、約 $50-80^\circ\text{C}$ の蒸留水の中で激しく3日間攪拌して、蛍光体ナノシート懸濁液を作製した。この試料に平均粒径 40nm の銀ナノ粒子水分散液を加えて共分散液を得た。こうして得られた蛍光体ナノシート懸濁液および共分散液を $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーからの第3高調波 (THG: $\lambda = 355\text{nm}$) および第4高調波 (FHG: $\lambda = 266\text{nm}$) で光励起して発光スペクトルを測定した。FHG 励起では Eu^{3+} イオン内 $4f-4f$ 遷移による赤色発光が強観測され、その強度が共分散液では約2倍になった。この発光増大現象は銀ナノ粒子の添加による影響であると考えられるが、励起光の波長が銀ナノ粒子の局在プラズモン共鳴が最大となる波長からは離れており、本当に局在プラズモンによる影響

なのかどうか、その詳細について検討しなければならない。一方、THG 励起では赤色発光が全く観測されなかった。また、ポリエチレンイミン水溶液を利用したレイヤーバイレイヤー法やカチオン水溶液を利用した静電吸着法を利用して 20 層のナノシート積層蛍光体超格子を作製したが、これらの積層膜を THG や FHG 励起しても赤色発光を観測することは出来なかった。蛍光体粉末や懸濁液では強く光る赤色発光がナノシート積層膜では何故全く光らないのか、この原因については理論計算の手法も取り入れて詳しく調べる必要がある。

(3) 新たな蛍光体ナノシートの探索

4f-4f 遷移による吸収は一般的に弱く、限られた波長にのみ現れる。金属ナノ粒子との複合化によって蛍光増幅を期待するには、吸収が強く広い波長範囲にわたって現れる 4f-5d 遷移による吸収の方が都合がよいように思われる。そこで、4f-5d 遷移による吸収を紫外から可視にかけて示す Ce^{3+} イオン、 Pr^{3+} イオン、 Eu^{2+} イオンを $RbCa_2NaNb_4O_{13}$ 、 $KLaNb_2O_7$ 、 $KLaTa_2O_7$ 、 $RbNaLaNbO_5$ 、 $RbNaLaNbO_5$ などの母体に添加して蛍光体ナノシートの作製を試みた。残念ながら、蛍光体ナノシートの出発原料として用いた蛍光体粉末ですら発光を示さないことが判明した。これらのことから単純に判断すると、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{2+} をドーブした蛍光体ナノシートを作製するには、タングステートやニオブートは不向きなのかもしれない。

(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蒸留水を使って蛍光体ナノシート懸濁液を得る手法は人や環境にやさしいのみならず、低コストで簡便であり、溶媒の発光を気にしなくてもすむ、など、従来の作製手法に比べて多くのメリットを持つ。

②イオン交換反応と熱処理を組み合わせてナノシート蛍光体超格子を作製する手法は、物理的蒸着法を使って超格子を作る方法に比べて簡便な方法である。大量生産が必要な蛍光体粉末の高機能化にも転用できる可能性を秘めている手法である。

③母体の選定をアルミネートやシリケート、およびアルミノシリケートなどに拡張すれば、 Ce^{3+} イオン、 Pr^{3+} イオン、 Eu^{2+} イオンの 4f-5d 遷移による吸収や発光を利用することができるので、金属ナノ粒子との

複合化による恩恵を受けることができる。粘土鉱物を中心に探索すればよい母体が見出せるかもしれない。

④異なる物理的性質の蛍光体ナノシートの積層周期を調整することで光学特性を制御することが可能である。また、金属ナノ粒子との複合化によって、例えば直線偏光を使って発光の ON-OFF 制御が可能になったり、円偏光を使っては発光色を制御したりすることが可能になると期待される。

[4] 成果資料

(1) 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.* **36**, 6 (2012).

(2) A. Ohnishi, M. Saito, M. Kitaura, M. Itoh, M. Sasaki: "Auger-free luminescence due to interatomic p-d transition and self-trapped exciton luminescence in Rb_2ZnCl_4 crystals", *J. Lumi.*, **132**, 2639 (2012).

(3) A. Ohnishi, M. Kitaura, M. Itoh, and M. Sasaki: "Electronic Structure and Auger-Free Luminescence in Cs_2ZnCl_4 Crystals", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 114704 (2012).

(4) M. Kitaura, S. Watanabe, K. Ogasawara, A. Ohnishi, M. Sasaki: "Comparative study of Auger-free luminescence of Rb_2ZnCl_4 crystals between experiment and calculation", in press.

(5) M. Saito, S. Watanabe, M. Kitaura, A. Ohnishi, M. Sasaki: "Electronic State Analysis of Fine Structure of shallow Core levels in Auger-Free Luminescence Materials A_2ZnCl_4 (A=Cs, Rb)", *Bull. Soc. Discrete Variational X α* , **24** (1&2), 145 (2011).

(優秀ポスター賞受賞)

(6) Y. Suzuki, M. Kitaura, S. Watanabe, A. Ohnishi, M. Sasaki: "Electronic States of Lattice Defects in $SrGa_2S_4$ Phosphor", *Bull. Soc. Discrete Variational X α* , **24** (1&2), 149 (2011).

(7) 北浦 守, "真空紫外光励起で誘起される局在電子系の光励起状態の形成と緩和", UVSOR シンポジウム 2012 (岡崎).

(招待講演)

「様式3」

出張報告（特別教育研究経費を使用した場合）

なし