

論文の内容の要旨

論文題目 「 Er^{3+} , Yb^{3+} 共ドープアップコンバージョン蛍光体の発光特性に対する結晶構造の影響」

学位申請者 田村 紗也佳

キーワード: アップコンバージョン蛍光体 結晶構造 配位環境 発光特性 水溶液プロセス

アップコンバージョン(UC)蛍光体は、エネルギーの低い光をよりエネルギーの高い光に変換する特殊な蛍光体である。UC 蛍光体は、バイオイメージングや、太陽電池における赤外光利用による効率向上、セキュリティインクなど多岐にわたる用途に向けた研究が行われている。しかし UC 蛍光体は発光効率が低いことが欠点であり、高輝度 UC 蛍光体の開発は応用に向けた最も重要な課題である。UC 蛍光体は、吸収・発光を担う賦活剤(ドーパント)と母体結晶から構成される。UC 蛍光体のドーパントは数種類の希土類イオン(RE^{3+})に限られるのに対し、母体結晶はその種類が多く、高輝度 UC 発光のためには母体結晶の選択が重要となる。膨大な無機結晶から UC 蛍光体に適した母体結晶を効率的に探索するためには、母体結晶の選択指針を明確にする必要がある。

本研究では、高輝度 UC 蛍光体の新たな設計指針を得るために、母体結晶中の RE^{3+} 置換サイト間の距離やその配位環境といった結晶構造に注目した。多くの結晶構造が報告されている酸化物を母体結晶に用い、吸収を担う光増感剤である Yb^{3+} と発光中心である Er^{3+} をドーパントとして、異なる母体結晶の UC 蛍光体を合成することで結晶構造と UC 発光特性の関連性を明らかにした。

本論文は全5章から構成され、第1章では蛍光体の種類や発光の原理について記述し、研究の背景と本論文の目的について述べた。

第2章では、様々な希土類酸化物を母体結晶とする多組成の Er^{3+} , Yb^{3+} 共ドープ UC 蛍光体に対して 980 nm 励起における UC 発光特性の調査を行った。多数の蛍光体を比較するために水溶液プロセスを用いた並列合成を用いた。最適ドーパント濃度のサンプル同士を比較すると、希土類置換サイト間距離 (RE-RE 距離)が UC 発光特性に影響することが分かった。最近接 RE-RE 距離が 5.56 Å である $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} の UC 発光は、最近接 RE-RE 距離が 3.58 Å である $\text{YTa}_7\text{O}_{19}:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} の約 1%であった。これは CaAl_2O_9 の最近接 RE-RE 距離が遠く、 Yb^{3+} から Er^{3+} へのエネルギー移動が効率的に起こらなかったためである。 Er^{3+} , Yb^{3+} 共ドープ系ではエネルギー移動を介した発光メカニズムが支配的であるため、 RE^{3+} 間距離を近くすることが UC 発光を向上させる。しかし、 Er^{3+} が近距離に多数ある場合には Er^{3+} 間の交差緩和によって発光強度の低下が起きやすい。一方、 CeO_2 や Y_2O_3 のような単純酸化物では、単位体積内にある RE^{3+} 置換サイトが多いため、ドーパントが高濃度になると発光強度が低下する濃度消光が顕著に表れた。このことから、 RE-RE 距離が近く、 RE^{3+} が入らないスペースを設計できるような複合酸化物が UC 蛍光体の母体結晶に適していることが示唆された。 RE^{3+} 間の距離が同じ場合には、 RE^{3+} 周囲の配位環境が発光特性に大きく影響を与えた。母体結晶中の RE^{3+} 置換サイトが反転対称性をもたない(反転中心をもたない) $\text{YTa}_7\text{O}_{19}:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} や $\text{GdTa}_7\text{O}_{19}:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} と比較すると、反転対称性をもつ $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} の UC 発光は非常に弱く、その発光強度は $\text{YTa}_7\text{O}_{19}:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} の 1%程度であった。 RE^{3+} の対称性は、UC 発光を担う 4f-4f 電気双極子遷移の遷移確率を変化させるため UC 発光特性に特

に強く影響すると考えられる。以上の結果から、母体結晶の結晶構造が UC 発光特性に対して重要なパラメーターであることが分かった。特に $\text{YTa}_7\text{O}_{19}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ は、比較したサンプルの中で最も強い発光を示し、 RE^{3+} 間の距離および RE^{3+} の配位環境が UC 蛍光体に適した母体結晶であることを確認した。

第3章では、第2章において $\text{YTa}_7\text{O}_{19}, \text{GdTa}_7\text{O}_{19}$ といった希土類タンタル酸塩が強い UC 発光を示したことから、タンタル酸化合物を母体結晶とした UC 蛍光体を用いて RE^{3+} 置換サイトの対称性が発光強度に及ぼす影響について検討した。 RE^{3+} 置換サイトを RE^{3+} とイオン半径の近い Ca^{2+} とし、 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 共ドーパカルシウムタンタル酸塩の UC 発光特性を比較した。種々の Ca/Ta 比で合成を行い、母体結晶として $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, cubic $\alpha\text{-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, orthorhombic $\beta\text{-CaTa}_2\text{O}_6$, $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ が得られた。 Er^{3+} 2 mol%, Yb^{3+} 4 mol% 共ドーパサンプルの UC 発光強度は、 $\text{CaTa}_4\text{O}_{11} > \beta\text{-CaTa}_2\text{O}_6 > \text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9 > \alpha\text{-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ となった。発光が非常に弱かった $\alpha\text{-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ は RE^{3+} が置換される Ca^{2+} サイトが反転対称性のサイトのみで、次いで発光が弱い $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ は 5 つある Ca^{2+} サイトのうち 2 つが反転対称性である。 $\beta\text{-CaTa}_2\text{O}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ と最も強い発光を示した $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ は Ca^{2+} サイトが反転対称性ではなく、UC 発光強度が RE^{3+} 置換サイトの対称性に強く影響していることを明らかにした。また $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ の RE^{3+} 置換サイトは、 $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$ の RE^{3+} 置換サイトと同じ対称性を有していた。両者は共に強い UC 発光を示す母体結晶であり、これらの母体結晶におけるサイト対称性が UC 発光に適した配位環境であると考えられる。 RE^{3+} サイトの対称性に基づいて母体結晶を選択することで、高輝度 UC 発光材料を開発できる可能性を示した。

第4章ではさらに母体組成を絞り込み、 $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ の結晶多形を母体結晶として UC 発光特性の比較を行った。アルカリ土類金属タンタル酸塩 $\text{MTa}_4\text{O}_{11}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の中で、 $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ は tetragonal tungsten bronze (TTB) と hexagonal の 2 つの結晶多形をもつ。それぞれの RE^{3+} 置換サイトの対称性は、TTB 相が反転対称性、hexagonal 相が非反転対称性である。水溶液プロセスによって TTB $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ および hexagonal $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ UC 蛍光体を合成し、TTB 相はくえん酸錯体ゲル化法、hexagonal 相は水熱法によって合成に成功した。hexagonal $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ は、TTB $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の約 100 倍程度の強い発光を示した。赤外吸収スペクトル測定およびラマン散乱スペクトル測定から、発光強度の違いは RE^{3+} 置換サイトの対称性に起因していることが裏付けられた。UC 発光は、吸収・エネルギー移動・発光の 3 つのプロセスによって起こる。980 nm の励起光の吸収量は hexagonal:TTB = 100:43.8、490 nm によって励起したときの発光強度は hexagonal:TTB = 100:79.4 であり、これらの差は UC 発光の差と比べると十分小さい。したがって、 RE^{3+} の配位環境はエネルギー移動プロセスに対する影響が大きいことがわかった。 Er^{3+} が発光準位に達するまでに Yb^{3+} 同士のエネルギー移動が複数回起きていると考えられる。

第5章では本論文を総括し、高輝度 UC 蛍光体の母体結晶の新たな選択指針を提案した。多組成の UC 蛍光体を合成し、発光特性を比較することによって、 RE^{3+} 間の距離や RE^{3+} の配位環境といった結晶構造が UC 発光特性に大きく影響することを実証した。特に RE^{3+} の配位環境は UC 発光特性を左右する最も重要な因子であり、 RE^{3+} サイト対称性が反転対称性でない母体結晶を選択する必要がある。本研究でドーパントとして用いた $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 以外に、 Tm^{3+} や Ho^{3+} を使用した場合も距離や配位環境の影響は同様であると考えられる。高輝度 UC 蛍光体を実現するためには、従来の研究で重要視されていたフォノンエネルギー以外に本論文で論じた母体結晶の結晶構造も考慮する必要がある。