

東海大学大学院平成 30 年度博士論文

Er³⁺, Yb³⁺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

指導 岩岡 道夫 教授

東海大学大学院総合理工学研究科
総合理工学専攻

田村 紗也佳

論文要旨

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 $CaAl_{12}O_{19}:Er^{3+}, Yb^{3+}$ の UC 発光は、最近接 $RE-RE$ 距離が 3.58 Å である $YTa_7O_{19}:Er^{3+}, Yb^{3+}$ の約 1% であった。これは $CaAl_{12}O_{19}$ 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。 Yb^{3+} , Er^{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) $YTa_7O_{19}:Er^{3+}, Yb^{3+}$ や $GdT_7O_{19}:Er^{3+}, Yb^{3+}$ と比較すると、反転対称性をもつ $K_2LaNb_5O_{15}:Er^{3+}, Yb^{3+}$ の UC 発光は非常に弱く、その発光強度は $YTa_7O_{19}:Er^{3+}, Yb^{3+}$ 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、 Er^{3+} 、 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 Er^{3+} , Yb^{3+} 以外に、 Ho^{3+} や Tm^{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。

目次

第1章 序論	1
1-1 発光現象の種類.....	2
1-2 発光材料の種類.....	3
1-3 蛍光体	4
1-4 光学遷移	7
1-4-1 許容遷移と禁制遷移.....	7
1-4-2 選択律	8
1-5 希土類元素	9
1-5-1 希土類イオンの電子配置.....	9
1-5-2 希土類イオンのエネルギー準位.....	11
1-5-3 希土類イオンの遷移の選択律.....	14
1-5-4 電気双極子遷移強度.....	15
1-5-5 Hypersensitive transition.....	16
1-6 アップコンバージョン蛍光体.....	16
1-6-1 アップコンバージョン発光メカニズム.....	16
1-6-2 アップコンバージョン蛍光体の構成.....	17
1-6-2-1 母体材料.....	17
1-6-2-2 光増感剤.....	18
1-6-2-3 発光中心.....	18
1-6-3 アップコンバージョン蛍光体の応用.....	19
1-7 蛍光体の合成法.....	20
1-7-1 固相法	20
1-7-2 液相法	21
1-7-2-1 共沈法.....	21
1-7-2-2 均一沈殿法.....	21
1-7-2-3 水熱法.....	22
1-7-2-4 ゼル・ゲル法.....	22
1-7-2-5 錯体重合法.....	22
1-7-2-6 錯体ゲル化法.....	24
1-7-3 気相法	24
1-7-3-1 CVD 法.....	25
1-7-3-2 PVD 法.....	25
1-8 本研究の背景と目的.....	25

第2章 アップコンバージョン発光特性に対する母体結晶の結晶構造の影響	28
2-1 緒言	29
2-2 実験	30
2-2-1 使用した試薬.....	30
2-2-2 ストック溶液の調製.....	31
2-2-3 合成操作.....	32
2-2-4 評価	32
2-3 結果および考察.....	34
2-3-1 発光に対する希土類イオン分布の影響.....	34
2-3-2 発光に対するエネルギー移動と希土類イオン間距離の影響.....	41
2-3-3 発光に対する配位環境の影響.....	45
2-3-3-1 吸収・発光特性の比較.....	46
2-3-3-2 ラマン散乱・赤外吸収測定によるフォノンエネルギーの調査.....	60
2-4 結論	67
第3章 Er³⁺, Yb³⁺共ドーブ Ca-Ta-O 複合酸化物のアップコンバージョン発光特性	68
3-1 緒言	69
3-2 実験	70
3-2-1 使用した試薬.....	70
3-2-2 ストック溶液の調製.....	70
3-2-3 合成操作.....	71
3-2-4 評価	72
3-3 結果および考察.....	73
3-3-1 XRD 測定	73
3-3-2 アップコンバージョン発光特性.....	74
3-3-3 アップコンバージョン発光メカニズム.....	80
3-4 結論	83
第4章 Er³⁺, Yb³⁺共ドーブ SrTa₄O₁₁ 多形におけるアップコンバージョン発光特性の比較と発光メカニズムに対する配位環境の影響	84
4-1 緒言	85
4-2 実験	86
4-2-1 使用した試薬.....	86
4-2-2 ストック溶液の調製.....	86
4-2-3 合成操作.....	87
4-2-4 評価	88

4-3	結果および考察.....	90
4-3-1	Er ³⁺ , Yb ³⁺ 共ドーピング SrTa ₄ O ₁₁ 多形の合成条件の検討.....	90
4-3-2	Er ³⁺ , Yb ³⁺ 共ドーピング SrTa ₄ O ₁₁ 多形の比較.....	92
4-4	結論	99
第 5 章	総括	101
	研究業績	104
	参考文献	109
	謝 辞	113

第1章

序論

1-1 発光現象の種類^{1,2}

発光現象は励起源によって分類することができる。Table 1-1 には物質例および応用例をまとめる。

(1) 熱発光

熱発光は熱放射または黒体放射とも呼ばれる、高い温度の物質からの発光である。鉄を熱すると初めは赤黒いが次第に赤くなり、さらに高温では白くまぶしくなる。これは他の金属でも同様である。熱発光の特徴は発光が熱せられる物質によらず同じようになることである。すなわち熱する温度が決まるとその発光色が定まり、物質には依存しない。

(2) フォトルミネッセンス (photo-luminescence : PL)

物質に光を照射すると発光する。例えば、蛍光体の一種である ZnS:Cu, Cl 蛍光体に紫外線を照射すると緑色の発光をする。これは紫外線が可視光に変換されたことになる。このように光を物質に照射すると光が出てくるのでフォトルミネッセンスと呼ばれている。

(3) カソードルミネッセンス (cathode-luminescence : CL)

物質に電子線 (陰極線) を照射することによって発光が得られる。電子線はカソードと呼ばれる陰極から出てくる。カソードルミネッセンスの名称はこれに由来する。

Table 1-1 発光現象の種類

発光の分類	物質例	応用例
熱発光	タングステンランプ 太陽や星など	照明
フォトルミネッセンス	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ (青色) Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ (緑色) YBO ₃ :Eu ³⁺ (赤色)	蛍光灯 プラズマディスプレイパネル
カソードルミネッセンス	ZnS:Ag (青色) ZnS:Cu, Au, Al (緑色) Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺ (赤色)	カラーテレビ用ブラウン管
エレクトロルミネッセンス		
・注入型 EL	GaP:N (緑色) InGaN (青色) InGaAsP (1.3μm, 1.5μm)	発光ダイオード 光通信用レーザーダイオード
・真性 EL	ZnS:Mn ²⁺ (橙色)	ディスプレイ
化学発光	HF	化学レーザー
生物発光	ルシフェリン	ホタル、ホタルイカの発光

(4) エレクトロルミネッセンス (electro-luminescence : EL)

物質に電圧を印加することによって得られる発光である。今日ではこのエレクトロルミネッセンスは2種類に分けられている。1つは数ボルトの低い電圧で発光する注入型 EL で、もう1つは高い電圧、高い電界で発光する真性 EL である。注入型 EL は半導体の p-n 接合に順方向電流を流した際に電子と正孔が再結合することによって発光し、真性 EL は半導体中で加速された電子が発光中心に衝突し、発光中心となる原子またはイオンが励起され、それが元の状態に戻る際に発光する。通常は前者を単に「エレクトロルミネッセンス」と呼ぶことが多い。有機 EL や発光ダイオードは前者、無機 EL は後者に属する。

(5) 化学発光

物質が化学反応をするときに発光するものである。例えば、ある種の有機化合物を反応させるときに発光が得られる。また、 H_2 ガスと F_2 ガスを化学反応させると HF 分子は励起状態となり発光する。

(6) 生物発光

生物や動物の中には発光するものがある。例えば、ホタルは体内でルシフェリンと呼ばれる化学物質の酸化反応が生じ、そのときに発光する。

1-2 発光材料の種類^{1,2}

発光材料は我々の身近で利用されていて、その形態は気体、液体、固体とさまざまである。ここでは発光材料の形態に基づいて発光材料を分類し、その特徴について述べる。

(1) 気体発光材料

気体材料には N_2 、 O_2 などのガス分子、He、Ne、Ar、Kr、Xe などの希ガスがある。 N_2 ガスは窒素レーザーとして用いられている。He ガスは He-Ne の混合ガスとして、ガスレーザー (赤色発光) の最も代表的なものである。Ne ガスはネオン管 (黄～橙色発光)、ネオンサイン (黄～橙色発光)、プラズマディスプレイとして用いられている。Ar ガスは Ar^+ ガスレーザー (青色発光) として広く用いられている。

Zn、Cd、Hg は金属であり、常温で Zn、Cd は固体であり、Hg は液体である。これらは温度を上げると金属蒸気となる。He ガスとの混合である He-Cd (紫外～青色発光) は紫外線気体レーザーとして広く用いられている。Ar ガスとの混合である Ar-Hg は蛍光ランプのガスとして用いられており、最も身近なものである。また、低圧や高圧の水銀灯 (青～白色発光) として広く用いられている。Na も金属であるが、Na 金属ガス (黄色発光) のナトリウムランプとして身近である。

(2) 蛍光体発光材料

蛍光体には不純物を含まない純物質の状態が発光する母体発光型のものと不純物によって発光するものがあり、発光中心となる不純物を賦活剤（ドーパント）という。発光中心としては Mn^{2+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Nd^{3+} などが用いられる。蛍光体材料としては有機、無機のものがあり、多くの材料が実用化されている。蛍光体材料の光エレクトロニクスへの応用の最も代表的なものはディスプレイと蛍光灯である。ブラウン管には赤色蛍光体として $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ が用いられている。 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})_2:\text{Sb}^{3+}$ 、 Mn^{2+} はブロードな白色発光を示し、蛍光灯に用いられる。他に、プラズマディスプレイや三波長蛍光灯に用いられる $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (青色発光)、白色 LED に用いられる $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (黄色発光)などがある。

(3) 半導体発光材料

半導体からの発光は、伝導帯にある電子と価電子帯にある正孔の再結合により生じる。バンド間の直接再結合の他に、ドナーやアクセプターに捕獲された電子や正孔が発光に寄与する過程がある。光半導体材料としては GaAs や、その混晶である(Ga, Al)As、または(Ga, In)P、GaN、ZnS、ZnSe などがある。ZnS:Cu,Al(緑色発光)、ZnS:Ag,Cl(青色発光) はテレビのブラウン管用として利用されてきた。今日では青-緑-赤-近赤外領域の各種発光ダイオードやレーザーダイオードが研究開発されている。

(4) 量子材料

半導体材料では、それをデバイス材料として用いる際に薄膜とすることが多い。その際、そのサイズを1、2、3次元的に小さくしていくと、その半導体材料固有の物性定数で決まる特性に加えて、サイズの効果が顕著に現れてくる。原子のサイズは $\sim 0.1 \text{ nm}$ で、半導体結晶の原子間距離は $0.2 \sim 0.3 \text{ nm}$ である。これらの空間では電子は量子力学に従って振る舞う。ここで考えている半導体デバイス薄膜の寸法 l がこれらの大きさに近くなり、 $l \leq 10 \text{ nm}$ になるとその効果が特に顕著となる。これらは量子材料と呼ばれ、量子ドット半導体や量子井戸半導体などがある。CdSe を代表とする量子ドットは粒径が数 nm の半導体微粒子であり、粒径を調整することでバンドギャップが変化する。発光波長はバンドギャップに依存するため、粒径によって発光波長をコントロールできる。粒径が大きくなるにつれて発光波長は長波長側にシフトする。

1-3 蛍光体^{3,4}

物質に入射したなんらかの外部エネルギーにより物質の電子が励起され、基底状態に戻る際に起こる発光現象をルミネッセンス (luminescence) といい、この現象を示す物質を蛍光体という。このとき、励起エネルギーの吸収後 $10^{-8} \sim 10^{-5}$ 秒程度の短い時間内で光が放出

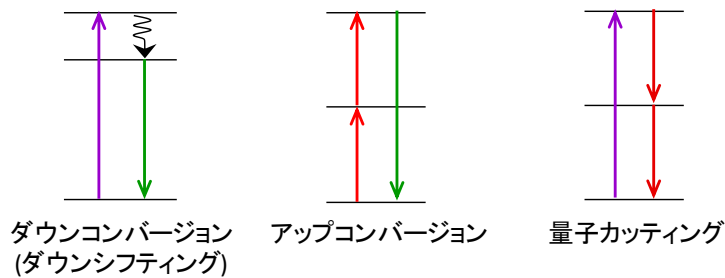


Fig. 1-1 発光メカニズムの模式図

するものが蛍光、励起エネルギーの吸収から $10^{-6} \sim 10^4$ 秒発光し続けるものが燐光として区別される。蛍光体は、外部エネルギーの種類によって発光現象の種類が異なり、光によって発光する PL、電子線によって発光する CL、電圧によって発光する EL などがある。本論文では、蛍光体は PL を示す物質とする。

蛍光体は Fig. 1-1 の模式図に示すような発光メカニズムによって、3 種類に分けることができる。

(1) ダウンコンバージョン(ダウンシフティング)蛍光体

ダウンコンバージョン (down-conversion : DC) 蛍光体は、発光中心イオンが紫外光などエネルギーの高い光により励起され、緩和を経て励起光よりも低いエネルギー (長波長) の光を放出する蛍光体である。後述のフォトンカッティング蛍光体と区別するために、ダウンシフティング(down-shifting)蛍光体と呼ばれることも多い。DC 蛍光体の発光効率は数十% (ときには 90% を超える) と高く、蛍光灯やディスプレイデバイス、白色 LED など身近なものに応用されている。

避難誘導標識、時計の文字盤などの夜光塗料に用いられる長残光蛍光体は DC 蛍光体の一種である。励起によって生じる電子や正孔の多くはすぐには再結合せずに共賦活イオンや格子欠陥などの特定の準位に捕獲される。これらの準位はトラップ準位と呼ばれる。長残光蛍光体では、トラップ準位から電子や正孔が室温程度の熱エネルギーによって徐々に開放されることで発光が持続する。

(2) アップコンバージョン蛍光体

DC 蛍光体は励起光よりエネルギーが低い光を放出する。このエネルギー差はストークスシフトと呼ばれ、物質内で起こる熱的なエネルギー損失が原因である。一方、アップコンバージョン (up-conversion : UC) 発光は励起光よりも短波長、すなわち励起光よりも高いエネルギーの光を放出する現象で、反ストークス発光とも呼ばれる。UC 現象は 1959 年に Bloembergen によって赤外光検出の手段として提案され⁵、1960 年代に Auzel^{6,7} によって UC 発光が実測されて以来、固体にドーパされた希土類イオンについて特によく研究さ

れてきた。発光強度が励起光強度に比例する DC 蛍光体に対して、UC 発光では複数の光子を同時あるいは逐次的に吸収して多段階励起を経て上方の準位から発光する。このような逐次的な吸収による発光プロセスを経る UC 蛍光体では、励起状態寿命が長く、狭く離散的な準位をもつ 3 価の希土類イオンが発光中心として用いられる。

UC 蛍光体については、1-6 に詳しく述べる。

(3) 量子カッティング蛍光体

量子カッティング(quantum cutting: QC)蛍光体は、UC 蛍光体とは逆に 1 光子の励起によって 2 光子またはそれ以上の光子を得られる蛍光体である。QC ダウンコンバージョン蛍光体のアイデアは、1957 年に Dexter によって最初に提案された⁸。量子カッティングプロセスを Fig. 1-2 に示す。量子カッティング蛍光体は、真空紫外励起によって 2 つの可視光子を得るものや、近紫外・可視光励起によって 2 つの近赤外光子を得るものがあり、理論上量子効率 は 200% とすることができる。

太陽電池は半導体の光起電力効果を利用して、光を吸収して半導体中に 1 光子から 1 電子-正孔対を発生させることによって発電する。バンドギャップよりも大きな入射光子のエネルギーは熱となって失われ、この熱によるエネルギーロスが太陽電池効率を低下させる要因の一つになっている。太陽光は 500 nm 付近がピークとなるブロードな波長スペクトルをもつが、結晶シリコン太陽電池は 1000 nm 付近の近赤外領域が分光感度のピークである。そこで QC 材料によって紫外光・可視光を分光感度の高い近赤外光に変換することで、太陽電池の高効率化が期待されている。

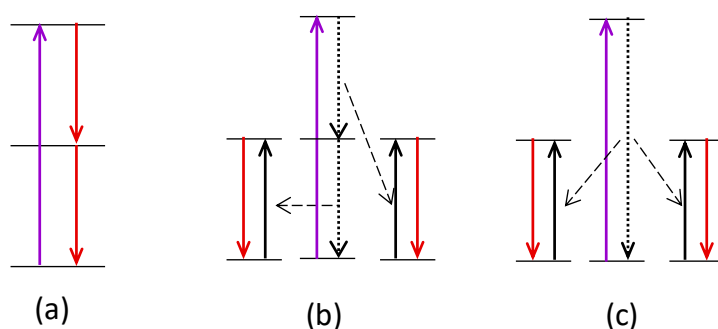


Fig. 1-2 量子カッティングメカニズム

- (a) photon-cascade emission, (b) energy transfer down-conversion,
(c) cooperative energy transfer: CET

1-4 光学遷移¹

1-4-1 許容遷移と禁制遷移

原子中の電子の状態は、 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n, \dots, \varphi_m$ などの波動関数で記述できる。ある状態 (φ_n) にある電子に光が照射されると別の状態 (φ_m) に移る (遷移する)。この際に吸収や発光が生じる。電子が高い確率で軌道を遷移する場合は許容遷移 (allowed transition)、遷移する確率が小さい場合は禁制遷移 (forbidden transition) と呼ばれる。

2つの量子状態 n から m への遷移確率 P_{mn} を考える。

$$P_{mn} \propto \langle \varphi_m | H' | \varphi_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m^* e x \varphi_n dx \quad (1-1)$$

被積分関数 $\varphi_m^*(x) e x \varphi_n(x)$ は、 $\varphi_m(x)$ と $\varphi_n(x)$ が座標 x について両者とも偶関数であれば、双極子の部分が奇関数であるため、全体としては奇関数 (偶 \times 奇 \times 偶 = 奇) となり、その結果として積分値である P_{mn} は 0 となる。また、 φ_m と φ_n がともに奇関数の場合も全体として奇関数 (奇 \times 奇 \times 奇 = 奇) となり、 P_{mn} は 0 となる。しかし、 φ_m と φ_n の一方が奇関数で他方が偶関数であれば、被積分関数は偶関数 (奇 \times 奇 \times 偶 = 偶) となるので、遷移確率 P_{mn} は 0 とはならず、値をもつ。

状態関数 $\varphi(x)$ が座標 x を $-x$ としたときに、

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= +\varphi(-x) \\ \varphi(x) &= -\varphi(-x) \end{aligned} \quad (1-2)$$

の2つの場合が生じる。この場合 $\varphi(x) = +\varphi(-x)$ すなわち偶関数の場合は偶 (正) のパリティをもつといい、 $\varphi(x) = -\varphi(-x)$ の奇関数の場合は奇 (負) のパリティをもつという。

原子による光の吸収や発光を考える際には、このパリティ選択則は重要な物理的意味をもつ。電子の軌道、s, p, d, f, ... 軌道を考えると、s (偶関数)、p (奇関数)、d (偶関数)、f (奇関数)、... となっている。遷移双極子モーメント M_{mn} が 0 であれば、遷移確率 P_{mn} も 0 である。したがって、同じ軌道内の遷移は双極子禁制遷移となる。また、s-d 遷移、p-f 遷移も禁制遷移となる。一方、主量子数を 1 変化させるような、s-p 遷移、d-f 遷移は双極子許容遷移となる。

発光や吸収が生じる際、電気双極子遷移に基づく遷移確率が最も大きいですが、実際はもっと複雑であり、遷移モーメントを表す式は次式のように多くの項で表される。

$$|M_{mn}|^2 = |(er)_{mn}|^2 + \left| \left(\frac{e}{2mc} r \times p \right)_{mn} \right|^2 + \frac{3\pi\omega_{mn}}{40c^2} |(er \cdot r)_{mn}| \quad (1-3)$$

第1項は電気双極子モーメント (E_1)、第2項は磁気双極子モーメント (M_1)、第3項は電気四重極子モーメント (E_2) とそれぞれ呼ばれる。電気双極子遷移が禁制の時、磁気双極子遷移や電気四重極子遷移が許容遷移になるため小さい遷移確率ではあるが吸収や発光が生じる。

1-4-2 選択律

原子の発光や吸収が起こるか否かはある2つの電子状態 φ_n と φ_m の間で遷移が可能であるかどうかで決まり、これは選択律といわれる。

原子中の電子はクーロン場の中で運動するので、そのハミルトニアン H や波動関数は球対称性を有する。この場合、その角運動量が電子の量子状態を表す。角運動量には軌道に基づく L と電子スピンの基づく S によるものがある。 L および S は次式のように表される。

$$L = \sum_i l_i \quad (1-4)$$

$$S = \sum_i s_i \quad (1-5)$$

ここで1個の電子を考える場合は $i=1$ 、 n 個の電子が存在する場合は $i=1, 2, \dots, n$ である。また、その合成角運動量 J は次式で与えられる。

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S \quad (1-6)$$

電子遷移に対する選択律を考える場合、軌道角運動量 l とスピン角運動量 s の結びつきの強さにより、(1) ラッセル・サンダース (Russel-Saunders) 結合および (2) j - j 結合の2つの場合が考えられている。ラッセル・サンダース結合は軽い原子 (原子番号 $Z < 30$) における l と s の結合が弱い場合に成立し、 j - j 結合は重い原子 ($Z > 30$) における l と s の結合が強い場合に成立する。

初状態と終状態における遷移前後での各角運動量の差を ΔS 、 ΔL 、 ΔJ で表すと、選択律は次のような場合に許容となる。

(1) ラッセル・サンダース結合

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 (J = 0 \leftrightarrow 0 \text{ は禁制})$$

(2) j - j 結合

個々の電子の l_i と s_i の結合が大きいと、個々の l_i を合成し $L = \sum l_i$ を考える、また、個々の電子の s_i を合成し $S = \sum s_i$ を考えるということが成立しない。まず、 l_i と s_i を合成し、 j_i を考えなければならない。すなわち次のようになる。

$$j_i = l_i + s_i, l_i + s_i - 1 \quad (1-7)$$

$$J = \sum_i j_i = \sum_i (l_i + s_i) \quad (1-8)$$

このとき、 J は j_i の合成である。このような場合、ラッセル・サンダース結合のときの ΔS 、 ΔL に対する選択律は厳密には成立せず、選択律は J に対する選択律で決まる。 j - j 結合は希土類イオンの f-f 遷移の選択律に対して良く成立する。電気双極子 E_1 に対する選択律は $|\Delta J| < 6$ の場合に許容遷移となり、 $J = 0 \leftrightarrow 0, 1, 3, 5$ の場合、禁制になる。

また、磁気双極子、電気四重極子はそれぞれ偶のパリティを持つために、これらに対する遷移則は常に許容である。

1-5 希土類元素^{4,9}

希土類元素 (rare earth) は、スカンジウム(Sc, 21 番)、イットリウム(Y, 39 番)、ランタン(La, 57 番)に、セリウム(Ce, 58 番)からルテチウム(Lu, 71 番)の 14 元素を加えた計 17 元素の総称である。希土類のうち、ランタンからルテチウムまでのいわゆるランタノイドには、完全充填の Xe 類似殻の中に、めり込むように 4f 軌道が存在する。ただし、ランタンの 4f 軌道は空で、次のセリウムからこの軌道に電子が充填されていき、ルテチウムで 4f 軌道が完全に満たされる。言い換えれば、セリウムからイッテルビウムまでは不完全充填の 4f 軌道をもつことになる。その外側には完全充填の $5s^25p^6$ 電子殻があり、4f 軌道電子への外部場の影響を阻止している。ランタノイドは最外殻が全く同じ電子配置をもつために化学的性質が互いに類似していて、イオン半径も極めて近い値になる。このような性質は希土類化合物の結晶構造を類似もしくは同一にする作用をもつ。

1-5-1 希土類イオンの電子配置

希土類元素の電子配置を Table 1-2 に示す。希土類化合物中の希土類イオンは通常 3 価であり、その電子配置も示す。3 価の電子配置を見ると、 Sc^{3+} は Ar に、 Y^{3+} は Kr に、 La^{3+} は Xe に等しく、 Ce^{3+} から Lu^{3+} までは Xe の電子配置に内核電子として 4f 電子を付加した電子配置をとる。4f 電子をもたない Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} および 4f 電子が満たされた Lu^{3+} は、近紫外部から近赤外部において励起発光に関与するエネルギー準位をもたないが、1 ~ 13 個の 4f 電子をもつ Ce^{3+} から Yb^{3+} ではこの領域において各イオンに特有のエネルギー準位をもち、多彩な発光特性を示す。

4f 軌道の軌道角運動量子数 (l) は 3 で、 $2l + 1 = 7$ の軌道があり、それぞれに 2 個の電子を収容できる。いま、1 つの 4f 軌道電子の軌道角運動量を l_i 、同じくスピン角運動量を s_i とし、スピン-軌道相互作用を無視したとき、 l_i の総和を $L (= \sum l_i)$ 、 s_i の総和を $S (= \sum s_i)$ としてそれぞれ独立に扱うことができる。また、全角運動量 J は $J = L + S$ となる。 l_i 、 s_i 、 L 、 S 、および J はいずれもベクトル量である。この方法をラッセル-サンダース (Russel-Saunders) 結合と呼ぶ。希土類のような重原子ではスピン-軌道相互作用を無視できないので、この効果を最後に加味した方法がとられる。

スピン-軌道相互作用とは、文字通りスピンと軌道運動が互いに影響しあい、それぞれ独立ではないことである。この相互作用は、なるべく l_i と s_i とを反対向きにしようとする力となって現れる。その結果、4f 軌道電子が 7 個未満の場合 (すなわち、完全充填である 4f 軌

Table 1-2 希土類元素の電子配置

原子番号	元素	原子の電子配置	RE ³⁺ の電子配置
21	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar]
39	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]
57	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]
58	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
64	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷
65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³
71	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴

道電子数 14 個の半分未満) は、 $J=L-S$ となり、7 個以上では、 $J=L+S$ となる。

希土類イオンの 4f 軌道電子の分布は Table 1-3 のようになり、基底状態における電子配置はフント (Hund) の規則によって支配される。この規則は、(1) スピン多重度が最大になるように、すなわち全てのスピンの向きができるだけ平行になるように配置される。(2) スピン多重度が最大になる配置が 2 個以上ある場合は、合成軌道角運動量 L が最大のものが最低のエネルギー (準位) となり実現される。

希土類のような多電子系のエネルギー状態は一般にスペクトル項と呼ばれる様式で $2S+1L_J$ と表される。 $2S+1$ はスピン多重度を示す。 L は $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ に対応して、各々 S, P, D, F, G, H, I と書かれる。

Ce³⁺ (4f¹) の場合、 $L=l=3$ 、 $S=s=1/2$ であるから $J=7/2, 5/2$ となり、 ${}^2F_{5/2}$ 、 ${}^2F_{7/2}$ の 2 つの項しか発生しない。Pr³⁺ (4f³) の場合はもう少し複雑である。 $l_1=l_2=3$ 、 $s_1=s_2=1/2$ であるから、スペクトル項は $L=6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$ と $S=1, 0$ との組み合わせになるが、パウリの排他律により全ての組み合わせが許されるわけではない。例えば磁気量子数 $m_{l_1}=m_{l_2}=3$ ($L=6$) かつスピン量子数 $m_{s_1}=m_{s_2}=1/2$ ($S=1$) の 3I 状態はパウリの排他律のため許されない。同様に $m_{l_1}=m_{l_2}=2, 1, 0, -1, -2, -3$ の場合も $S=1$ 状態は除外される。結果として ${}^3H_{4,5,6}$ 、 ${}^3F_{2,3,4}$ 、 ${}^3P_{0,1,2}$ 、 1I_6 、 1G_4 、 1D_2 、 1S_0 の 13 種類となる。

Table 1-3 希土類イオンの4f軌道電子の分布と多重項

元素	4f 電子数	m_l							L	S	J (L±S)	基底項
		-3	-2	-1	0	1	2	3				
La ³⁺	0								0	0	0	¹ S ₀
Ce ³⁺	1	↑							3	1/2	5/2	² F _{5/2}
Pr ³⁺	2	↑	↑						5	1	4	³ H ₄
Nd ³⁺	3	↑	↑	↑					6	3/2	9/2	⁴ I _{9/2}
Pm ³⁺	4	↑	↑	↑	↑				6	2	4	⁵ I ₄
Sm ³⁺	5	↑	↑	↑	↑	↑			5	5/2	5/2	⁶ H _{5/2}
Eu ³⁺	6	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	⁷ F ₀
Gd ³⁺	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	7/2	7/2	⁸ S _{7/2}
Tb ³⁺	8	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	3	3	6	⁷ F ₆
Dy ³⁺	9	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	5	5/2	15/2	⁶ H _{15/2}
Ho ³⁺	10	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	6	2	8	⁵ I ₈
Er ³⁺	11	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	6	3/2	15/2	⁴ I _{15/2}
Tm ³⁺	12	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	5	1	6	³ H ₆
Yb ³⁺	13	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	3	1/2	7/2	² F _{7/2}
Lu ³⁺	14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	¹ S ₀

fⁿ のスペクトル項の数は n と共に 2 ($n=1$), 13 ($n=2$), 41 ($n=3$), 107 ($n=4$), 198 ($n=5$), 295 ($n=6$), 327 ($n=7$) と増えるが、 $n=8\sim 14$ では逆の順序で減少する。

1-5-2 希土類イオンのエネルギー準位

希土類イオンのスペクトル項はそれぞれ異なるエネルギーを与える。エネルギーへの寄与は、電子間反発 > スピン-軌道 (S-O) 相互作用 > 結晶場 (配位子場) の順に小さくなることが知られている。希土類イオンのスペクトル項は、電子間反発により $2S+1L$ に分裂し、次いで S-O 相互作用によって $2S+1L_J$ へと分裂、さらに結晶場により J が整数の場合は最大 $2J+1$ 本に、 J が半整数の場合は $J+1/2$ 本に分裂 (シュタルク分裂) する。分裂数は結晶場の対称性から規定される。スピン-軌道カップリングによる分裂の大きさ、および結晶場によるシュタルク分裂の大きさはそれぞれ約 2000 cm^{-1} 、 200 cm^{-1} である。Fig. 1-3 に $4f^6$ の電子配

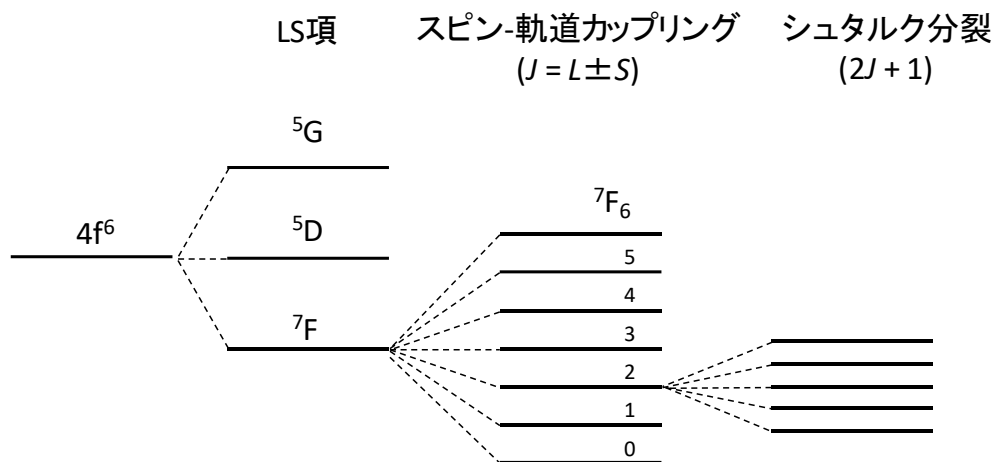


Fig. 1-3 $4f^6$ の電子配置に対するエネルギー準位の分裂

置に対するエネルギーレベルの分裂を例示する。

希土類イオンの $4f$ 電子は $5s^25p^6$ 軌道の内側に存在するので、そのエネルギー準位は結晶場にあまり影響を受けない。Fig. 1-4 は LnCl_3 の実測吸収・蛍光スペクトルを基に 3 価希土類イオンのエネルギー準位をまとめたもので、Dieke diagram¹⁰ と呼ばれる。母体結晶が異なってもエネルギー準位の位置は大きく変わらない(シフトは数百 cm^{-1} 程度とされる¹⁰)ため、発光波長を調べる際などによく利用されている。希土類イオンのような重原子の場合、あるスペクトル項は純粋なラッセル・サンダース結合の状態ではなく、同じ J をもつ他の項と色々な割合で混合している。Fig. 1-4 に記されている項の記号は、混合しているいくつかの項の中で最も寄与の大きな項を示している。

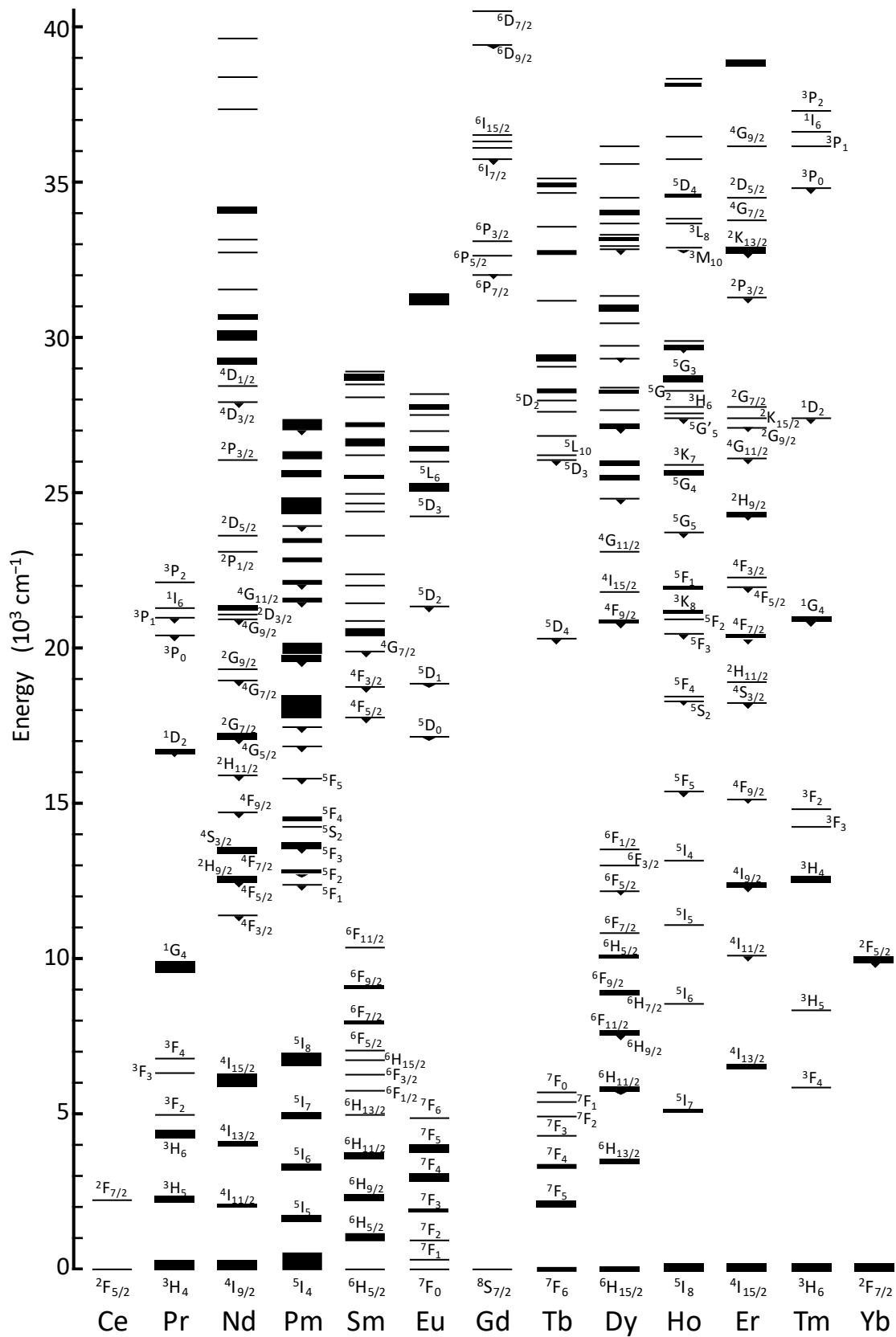


Fig. 1-4 LnCl₃における3価希土類イオンのエネルギー準位

1-5-3 希土類イオンの遷移の選択律

4f 準位間の遷移による発光は、主に電気双極子遷移または磁気双極子遷移による。自由イオンの f-f 電気双極子遷移はパリティによって禁じられているので、磁気双極子遷移や電気四重極子遷移による振動子強度が 10^{-6} 以下の弱い遷移のみが許容になる。しかし結晶中においては、希土類イオンが反転対称 (inversion symmetry) をもたないサイトを占めた場合には結晶場の奇の成分によって f 軌道と逆のパリティをもつ $4f^{n-1}5d$ 状態が mixing する。この場合、mixing の程度が小さくエネルギー的に無視できる程度であっても遷移強度はかなり変化することになる。これを forced dipole 遷移と呼び、その振動子強度は 10^{-5} 程度である。これは奇と偶のパリティとのわずかな mixing により電気双極子遷移が可能となり、電気双極子遷移の大きさが磁気双極子よりも大きいためである。forced dipole 遷移は結晶場によってどの遷移が支配的になるかが決まる。結晶場は希土類イオンの 4f 電子のエネルギー準位に対しては大きな影響を与えないが、遷移確率には大きな影響を与える。

奇パリティの結晶場によって別のパリティの $4f^{n-1}5d$ 状態が混入した $4f^n$ 状態間の電気双極子遷移の選択律に関しては、Judd と Ofelt によってそれぞれ研究された^{11,12}。Judd-Ofelt 理論による電気双極子遷移の選択律は

(1) ラッセル・サンダース近似が成り立つ場合

$$\Delta S = 0, \Delta L \leq 6, \Delta J \leq 6$$

(2) 偶数の 4f 電子からなる希土類イオンでは

① $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ 禁制遷移

② $J = 0 \leftrightarrow J' = \text{奇数}$ 弱い遷移強度

③ $J = 0 \leftrightarrow J' = 2, 4, 6$ 強い遷移強度

となる。一方、磁気双極子は f-f 遷移では許容されているので、次の選択律が成り立つ。

$$\Delta S = 0, \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1 (J = 0 \leftrightarrow 0 \text{ は禁制})$$

しかし、一般的に希土類原子のような重原子においてラッセル・サンダーススキームは支配的ではない。すなわち 4f 電子については $L \neq \sum l, S \neq \sum s$ である。スピン-軌道カップリング因子の効果が大きいためエネルギー準位間の mixing が大きくなり、励起状態は基底状態の性質の一部を含み、基底状態は励起状態の性質を部分的にもつことになる。このように 3 価の希土類イオンのスペクトル状態を記述する上で J 値のみが有効となることに注目する必要がある。希土類イオンの双極子遷移のスペクトルを特徴づける因子として

(1) エネルギー準位が混合状態であること

(2) 磁気双極子遷移の選択律および Judd-Ofelt の電気双極子遷移の選択律

(3) 格子サイトの対称性

の 3 つが上げられる。

最後の格子サイトの対称性については、たとえば反転対称の結晶場に Ln^{3+} が置かれた場合、そのサイトは奇の項が混入しない均一場となるので遷移は磁気双極子遷移のみが許され、非常に弱い強度の遷移が認められる。一方、反転対称の存在しないサイトに Ln^{3+} が占有された場合は、異なったパリティ状態、すなわち $4f^{n-1}5d$ 状態が f^n 状態に混入することになる。その結果、電気双極子遷移が一部許容される。また反転対称と見なされる結晶場でも、しばしば電気双極子遷移が観測されることがある。これは、 Ln^{3+} が反転対称からわずかに歪んだサイトを占めるためである。このように希土類イオンの遷移強度は希土類サイトの対称性に強く依存しており、特に低い対称性の場合にはかなり強い遷移強度が観測される。

1-5-4 電気双極子遷移強度

希土類イオンの電気双極子遷移強度は、Judd-Ofelt 理論によって理論的に説明されている。一般に遷移強度 P は、電気双極子遷移強度 P_{ed} と磁気双極子遷移強度 P_{md} 、電気四重極子遷移強度 P_{eq} …などの和である。寄与の大きなものは最初の二つで、 P_{eq} 以下は一般に無視できるほど小さい。Judd-Ofelt (J-O)理論によると、 $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_{J'}$ 間遷移における P_{ed} は、

$$P_{\text{ed}} = C\{\Omega_2 U(2)^2 + \Omega_4 U(4)^2 + \Omega_6 U(6)^2\}$$

$$C = \frac{8\pi^2 m c \sigma}{3h(2J+1)} \left\{ \frac{(n'^2 + 2)^2}{9n'} \right\} \quad (1-9)$$

で表される。ここで m は電子の質量、 c は光速、 σ は遷移エネルギー、 h はプランク定数、 n' は母体の屈折率である。 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 は J-O パラメーターと呼ばれ、希土類イオンの環境に依存する物質固有の値である。一方 $U(2)$ 、 $U(4)$ 、 $U(6)$ は還元行列要素と呼ばれ、物質の種類に無関係で、 $^{2S+1}L_J$ と $^{2S'+1}L'_{J'}$ の組み合わせのみに依存し、 $4f^n$ 全てについての値がわかっている。一方 $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_{J'}$ 間遷移における P_{md} は、intermediate coupling 係数 $c(^{2S+1}L_J)$ 、 $c'(^{2S'+1}L'_{J'})$ を用いて以下のように計算できる。

$$P_{\text{md}} = \frac{8\pi^2 m c \sigma n' \bar{M}^2}{3he^2(2J+1)} \left\{ \frac{(n'^2 + 2)^2}{9n'} \right\} \quad (1-10)$$

$$\bar{M}^2 = \frac{e^2}{4m^2 c^2} \left| \sum_{SLJ, S'L'_{J'}} c(^{2S+1}L_J) c(^{2S'+1}L'_{J'}) \left(^{2S+1}L_J \| L + 1 \| ^{2S'+1}L'_{J'} \right) \right|^2 \quad (1-11)$$

ここで $(^{2S+1}L_J \| L + 1 \| ^{2S'+1}L'_{J'})$ 部分は、次のように計算される。

$J' = J$ のとき

$$g\hbar[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}$$

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$J' = J-1$ のとき

$$\hbar \left[\frac{(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+S-L)(J+L-S)}{4J} \right]^{1/2}$$

$J'=J+1$ のとき

$$\hbar \left[\frac{(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J+1-S)(S+L-J)}{4(J+1)} \right]^{1/2}$$

Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 を理論式から求め、 P_{ed} を計算するのは一般に困難であり、普通は吸収スペクトルの実測から色々な $2S+1L_J \rightarrow 2S+1L_{J'}$ 遷移について P_{ed} を求めておき(P_{md} が大きな遷移については実測値から差し引いておく)、 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 を未知数として式(1-9)の連立方程式を立て、最小二乗法からこれらを決定する。一度 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 が得られれば、これを用いた発光スペクトル強度比の説明・予想や量子収率の計算にも利用できる。 Ω_2 は結晶場の変化に強く影響を受け、 Ω_6 は母体の剛性の影響を強く受ける。 Ω_4 は特定の傾向を示さない。

1-5-5 Hypersensitive transition

J-O パラメーター Ω_2 については希土類イオン周囲の原子との共有結合性の結晶場の非対称性と正の相関があることが知られている。また、 $U(2)$ に注目すると、各希土類イオンにおいて $U(2)$ が特に大きい $2S+1L_J \rightarrow 2S+1L_{J'}$ の組み合わせがある。式(1-9)より、 $U(2)$ が大きい遷移は Ω_2 の変化による P_{ed} の変化が特に大きくなるため、超鋭敏 (hypersensitive)遷移と呼ばれている。

1-6 アップコンバージョン蛍光体

1-6-1 アップコンバージョン発光メカニズム

UC 発光の主なメカニズムを Fig. 1-5 に示す¹³。励起状態吸収 (excited state absorption : ESA) は発光中心が 1 つ目の光子で励起され、続く光子によりその準位からさらに上の準位に励起される過程である。エネルギー移動アップコンバージョン (energy transfer up-conversion : ETU) は、すでに励起状態にある発光中心が他の励起中心からエネルギー伝達を受けて上の準位に励起される過程である。この場合のエネルギー伝達は共鳴伝達と呼ばれ双極子-双極子相互作用により起こる。協同増感 (cooperative sensitization) は 2 つの光増感剤の吸収が同時に 1 つの発光中心にエネルギー伝達して起こる過程である。発光中心は増感剤の励起状態と共鳴するエネルギー準位をもたないが、発光は 2 光子励起した状態のエネルギーを示す。Cooperative sensitization の一時的な挙動は、エネルギー移動を含むため ETU に類似だと予想される。協同発光 (cooperative luminescence) は、発光中心が可視光を発する準位をもたず、仮想準位を介して発光する。2 つの励起中心が強く相互作用する結果、両者のエネルギーの和に相当する発光が観測される。通常の UC 蛍光体ではほとんどの場合 ESA か ETU に

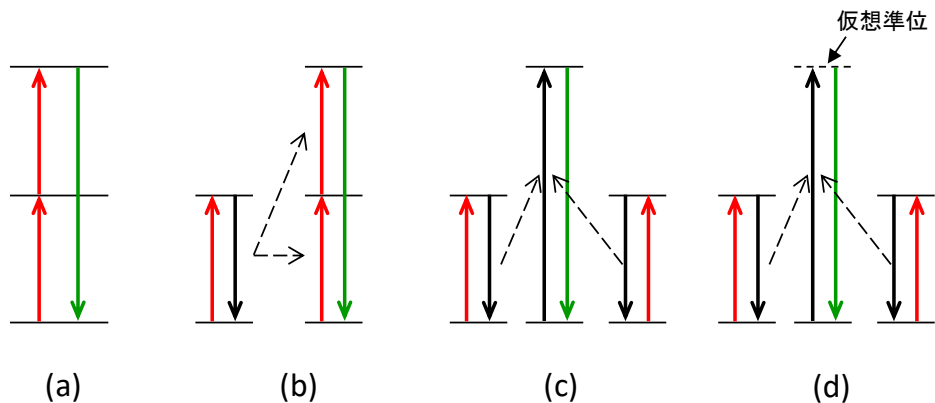


Fig. 1-5 アップコンバージョンメカニズム

(a) excited state absorption: ESA, (b) energy transfer up-conversion: ETU
(c) cooperative sensitization, (d) cooperative luminescence

よって起こると考えられる。また、1つの発光中心が続けて2個以上の光子を吸収しなければならないESAに比べ、光増感剤からエネルギーを受け取るETUは一般に効率が高い。

2個、3個と複数の光子が励起に関与するUC蛍光体の発光強度は、励起光強度のそれぞれ2乗、3乗に比例する。不飽和UC発光では、発光準位に励起するために必要となる光子数は、Eq. (1-12)のような関係があることが知られている¹⁴。

$$\ln(I_{UC}) \propto n \ln(I_{NIR}) \quad (1-12)$$

ここで I_{UC} はUC発光強度、 I_{NIR} は励起光強度、 n は発光準位を形成するために必要な光子数である。

1-6-2 アップコンバージョン蛍光体の構成

UC蛍光体は、光学的に不活性な母体材料と、光学活性な発光中心である希土類イオンから構成される。発光希土類イオンは、母体の陽イオンを置換することによって格子中に入る。UC発光は、組成に大きく依存している。

1-6-2-1 母体材料

母体材料の選択は、効率的な発光のために非常に重要である。一般的に母体材料は、ドープメントイオンとの格子整合を必要とし、低いフォノンエネルギーを有する。

励起状態エネルギーの損失原因として、母体の原子間の振動(フォノン)を励起することに費やされる多フォノン緩和過程がある。希土類イオンのエネルギー状態は離散的であるので、励起状態のエネルギーが原子間振動によって消費されるためには準位間のエネルギー差に見合うだけの個数のホストのフォノンが同時に励起される必要がある。フォノンの励起もまた確率過程であるので、複数のフォノンが同時に励起される確率はフォノンの数が増えるに従い指数関数的に減少する。事実上多フォノン緩和は注目している励起準位か

らそれよりエネルギーが低く最も ΔE が小さい準位へだけ起こると考えられ、最も高い (カットオフ) 振動数のフォノンの寄与が支配的な役割を果たす。発光過程と競合する多フォノン放出過程の速度 ω は、放出フォノン数に依存し Eq. (1-13) のように与えられる。

$$\omega \propto \exp\left(-k \frac{\Delta E}{h\nu_{\max}}\right) \quad (1-13)$$

ここで ΔE は直下の準位とのエネルギー間隔、 $h\nu_{\max}$ は最大フォノン振動数である。この式から、エネルギーの大きいフォノンは発光に対して有害であることがわかる。ホスト材料の結合エネルギーに対して、熱緩和は急激な変化を示す¹⁵。無機母体材料の最大フォノンエネルギーは、ヨウ化物 (160 cm^{-1}) < 臭化物 ($175\text{--}190 \text{ cm}^{-1}$) < カルコゲン化物 ($200\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$) < フッ化物 ($500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$) < テルル酸塩 ($600\text{--}850 \text{ cm}^{-1}$) < ゲルマニウム酸塩 ($800\text{--}975 \text{ cm}^{-1}$) < シリケート ($1000\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$) < リン酸塩 (1100 cm^{-1}) < ホウ酸塩 (1400 cm^{-1}) である¹⁶。

UC 発光強度を上げるためにはフォノンエネルギーがなるべく小さい母体に賦活剤をドーピングすることが望ましい。希土類イオンをドーピングした UC 蛍光体の母体材料は、フッ化物^{17,18}、酸化物¹⁹、ガラス^{20,21} など様々なものが研究されている。この中で最も研究が多くされているのは NaYF_4 を代表とするフッ化物である²²⁻²⁶。フッ化物はフォノンエネルギーが低く、励起状態が発光することなくエネルギーを熱に変えて失活する非輻射遷移による励起エネルギーの損失を抑えることができるために、有益なアップコンバージョン母体材料として考えられている。しかし、ハロゲン化物は結合力が弱いため安定性が低い。フッ化物は強い UC 発光を示す非常に優れた母体であるが、フッ素による毒性問題の懸念があり、化学・熱・機械安定性に乏しい。これらの問題は産業分野における実用化を困難にする。酸化物も UC 母体材料として研究がされ、 Y_2O_3 は化学的耐久性、熱・機械安定性が高いことから UC 母体として用いられることが多い。しかし、酸化物のフォノンエネルギーは比較的高く、非輻射プロセスを増大するために UC 発光効率も低い。高い発光効率と安定性の両方を備えた母体材料が望まれる。

1-6-2-2 光増感剤

ETU プロセスでは、理想的な増感剤は近赤外(NIR)領域に吸収があり、発光中心と波長が一致する、比較的大きな吸収断面積およびエネルギー準位が必要である。最もよく増感剤として用いられているのは Yb^{3+} である。 Yb^{3+} の吸収断面積は $9.11 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ (976 nm , ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$) であり、希土類イオンの中では比較的大きい²⁷。さらに Yb^{3+} のエネルギー準位は非常にシンプルで、励起状態は ${}^2\text{F}_{5/2}$ のみであることから余計な緩和を起こさない。 Yb^{3+} の励起状態のエネルギーは、 Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} などのエネルギーと近く、エネルギー伝達が効率的に起こる。これらの要因から、 Yb^{3+} は優れた増感剤として働く。

1-6-2-3 発光中心

多段階励起によって発光する UC 蛍光体では、発光中心は十分に長寿命の中間励起準位が必要である。基底状態の電子が中間状態に励起されると、発光中心は近くの光増感剤からエ

エネルギーを受け取ることで、より高いエネルギー準位へと遷移が促進される。一方、発光中心内のエネルギー準位は近づけてはならない。多フォノン緩和確率は準位間のエネルギー差が小さくなるにつれて指数関数的に増えるため、非輻射緩和が支配的になる。Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺は、離散的なはしご状のエネルギー準位をもつため理想的な発光中心である。これら3つの一般的に使用される発光中心のうち、Er³⁺は最も高い UC 効率を示す。これは、Er³⁺の $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ および $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ が Yb³⁺の励起エネルギーと接近または重なっていて、Yb³⁺からのエネルギー移動が効率良く起こるためである。このことから、Er³⁺, Yb³⁺を共ドープした系については多くの報告がある。Er³⁺の可視発光は主として緑色 ($^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)と赤色 ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)である。Tm³⁺は青色の($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$)発光中心としてよく用いられる。

これら以外の希土類イオンも、La³⁺ (4f⁰)、Ce³⁺ (4f¹)および Lu³⁺ (4f¹⁴)を除くイオンでは、適切なエネルギー移動プロセスを介して UC 発光が可能である。Nd³⁺ドープ UC 蛍光体は、ESA プロセスを経由した UC 発光の報告がある^{28,29}。ETU プロセスでは、Yb³⁺, Pr³⁺, Yb³⁺, Sm³⁺, Yb³⁺, Dy³⁺で報告があるが、活性中心内での非輻射緩和が大きく、UC 発光効率はかなり低い³⁰⁻³⁴。長寿命中間準位がない Eu³⁺および Tb³⁺は、ETU は適用されない。しかし、Yb³⁺, Eu³⁺, Yb³⁺, Tb³⁺対でも UC 発光が確認され、そのメカニズムは cooperative プロセスであることが報告されている³⁵。

1-6-3 アップコンバージョン蛍光体の応用

UC 蛍光体は、近赤外光 (NIR)を励起光として用いる。NIR は「生体の窓」と呼ばれ生体透過性が高いため、近年バイオ・メディカル分野への応用が研究されている³⁶⁻⁴⁰。従来の蛍光バイオイメージングでは蛍光タンパク質に代表される有機系蛍光体を用いている。しかしその多くは高いエネルギーをもつ紫外線を励起光とするため、有機蛍光体自体が分解・退色してしまうこと、生体組織が紫外線によりダメージを受けること、マーカー以外の物質(タンパク質をはじめとする有機物質)がバックグラウンド蛍光を発すること等が問題であった。無機物質である希土類ドープ UC 蛍光体はこれらへの高い抵抗を示す。

また、UC 蛍光体は 3D ディスプレイへの応用も研究されている⁴¹⁻⁴⁴。UC 発光は励起光強度の2乗・3乗に比例して起こるため、励起光密度が低いと発光が起こらないか非常に弱く、集光させた1点のみを発光させることが可能である。励起光を走査することによって体積をもった透明物質中で立体的な像を映し出すことができる。

他にも偽造品を見分けるためのセキュリティ印刷におけるインクとしての利用⁴⁵⁻⁴⁷や、太陽電池の変換効率向上⁴⁸⁻⁵⁰など、多様な用途への応用が期待されている。

1-7 蛍光体の合成法^{9,51,52}

蛍光体の多くは母体結晶および賦活剤から成る。蛍光体の合成では、高純度で高結晶性を有する母体結晶の合成、賦活剤の均一分散が求められる。これらの要件を達成するために合成手法の選択が重要となる。以下に蛍光体の合成法について述べる。

1-7-1 固相法

固相法は無機材料合成における最も一般的な手法である。固相法では、各構成元素を含む粉末原料を粉碎混合した前駆体を高温で熱処理することによって固相中でイオンを拡散させ、目的物質を合成する。固相反応は原料間の接触界面で進行し、目的物が生成する(Fig. 1-6)。反応が進行するにつれて反応物質の拡散距離が長くなるため、固体中での金属イオンの拡散係数が小さいことから、この反応が完結するには長い時間を要する。また、固体中でのイオンの拡散係数はイオンの種類によって異なるので、原料が互いに接触する界面付近の組成は不均一になる。

固相法では通常、拡散を促進させるために高温で反応を行う。しかし、反応生成物が原料と原料との界面に形成されると、反応の進行のためには生成物の中をイオンが拡散しなければならないため、反応の進行が著しく阻害されるようになる(Fig. 1-7)。このため、ある一定の反応時間を過ぎると原料の拡散律速となり、反応はほとんど進行しなくなる。これを防ぐためには、粉碎によって未反応の原料同士に新しい反応面を形成させる。粉碎後、再度熱処

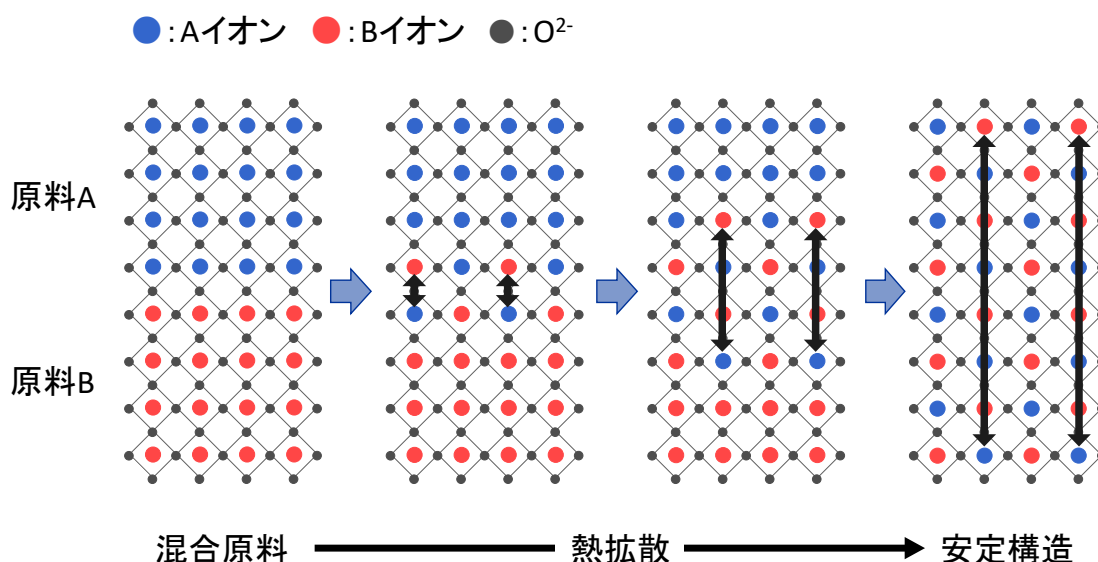


Fig. 1-6 固相法の原理

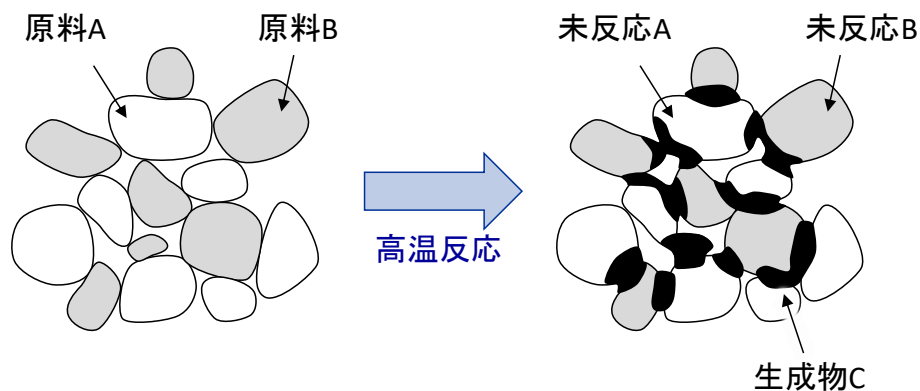


Fig. 1-7 固相法の模式図

理を行うことで反応を促進させる。このように、固相法では高温で繰り返し熱処理することで組成の均一性を目指す。しかし、固相法では原料と生成物との副反応が起きやすい。副生成物が安定相であると、目的物質の生成を妨げてしまう。

以上のように固相法では組成が不均一になりやすく、組成制御は難しい。しかし固相法は操作が簡単で、コスト的に安価な方法であり、工業的には最も幅広い分野で利用されている。

1-7-2 液相法

液相法は、各構成元素の混合を溶液中で行うことで、結晶形成に必要なイオンの拡散距離を極端に短くさせることが可能な手法である。拡散距離が短くなることで結晶化に必要な熱処理をより温和（低温・短時間）な条件にすることができ、メリットがある。また、固相法に比べて均一性の高い微粒子が作成しやすい。以下にいくつかの液相法について述べる。

1-7-2-1 共沈法

共沈法は 2 種類以上の金属イオンを含む混合溶液にアンモニアなどの沈殿剤を加えて、金属陽イオンを固体の沈殿物として析出させる方法で、水酸化物（含水酸化物）、炭酸塩、硫酸塩などとして沈殿させる。沈殿はろ過分離し、熱処理することで目的物とする。しかし、対象とする金属イオンが沈殿を形成し難い場合にはこの方法は適用できない。例えばアルカリ金属イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ など) はアンモニアや水酸化ナトリウムとは沈殿を形成しない。また、多種類の金属イオンを沈殿させる場合、各イオンにより沈殿が開始する pH 値が異なるため厳密に均一化することは難しい。

1-7-2-2 均一沈殿法

共沈法では溶液の外部から沈殿剤を滴下するので、局所的に沈殿反応が起きる。このため、

得られる沈殿は不均質になる。一方、均一沈殿反応では予め沈殿剤の元となる化合物を溶液中に溶解させ、熱分解を経て溶液中に均一に沈殿剤を生成させることで沈殿反応を進行させるので、溶液全体で沈殿反応を起こさせることが可能になる。均一沈殿剤には尿素やヘキサメチレンテトラミン(ヘキサミン)などが用いられる。尿素やヘキサミンを水中で加熱すると、加水分解し、アンモニア(NH₃)や炭酸(H₂CO₃)が発生し、溶液のpHが上昇して溶液全体で一斉に沈殿が均一に生成する。この手法を活用すれば、水酸化物や炭酸塩を形態制御して合成することができ、それらを前駆体として熱処理することで形態の制御された材料合成が可能になる。

1-7-2-3 水熱法

水熱反応は、100℃以上、1気圧以上の高温高圧下の水が関与する化学反応として定義される。また、溶媒として水以外のものを用いる場合にはソルボサーマル法と呼ばれる。したがって、反応は密閉加熱容器内で行われる。水をオートクレーブ(高温高圧の水を保持するための圧力容器)に入れて加熱すると、液体の膨張量と気相への移行量が同じになり、水熱条件下での液相の体積は変化せず、臨界点直下まで液相と気相が存在する。このとき温度上昇に伴い、水は密度の低下、蒸気圧の上昇、イオン積が増加し270℃付近で極大となる、粘度や表面張力、誘電率の減少、といった性質の変化を示す。このように水熱条件下の水はイオン反応に適した場をつくるとともに有機物を溶解する性質も有する。水熱法は微粒子の合成にも広く用いられていて、固相法と比較して以下の長所を有する。

- 低温、短時間での合成が可能
- 水酸化物や炭酸塩など高温で分解する物質や熱力学的な準安定相を合成できる
- 合成条件を制御することにより単分散した単結晶として生成物が得られる
- 粒子の形態や大きさを制御でき、組成均一性に優れる
- 仮焼、粉碎工程を必要とせず、高純度の粉末が得られる

1-7-2-4 ゼル・ゲル法

ゼル・ゲル法は金属アルコキシドを加水分解し、得られた水酸化物の沈殿を脱水あるいは脱アルコールを行うことで縮重合させ、目的とする複合酸化物を得る方法である。加水分解および縮重合反応は水とアルコキシドのモル比、使用する溶媒、反応温度、溶液のpHなど様々な要因によって支配される。さらに複数の金属イオンが存在する多成分系ゲルを合成する場合、各アルコキシド種の水との反応性に大きく左右される。したがって、複数のアルコキシドが溶液中に存在する場合、加水分解や縮重合の反応速度がそれぞれ異なるために成分の偏析は避けられない。そのため、やはり原子レベルで均一な材料を得ることは難しい。

1-7-2-5 錯体重合法

錯体重合法は、類似の方法が1967年にPechiniの特許の中で最初に提案され⁵³、近年、東北大学の垣花教授らの研究グループが複合酸化物の高純度合成法として展開してきた方法

である^{54,55}。組成の均一性を確保するために、目的とする物質と同じ金属組成をもつ複合高分子錯体を前駆体として合成し、その後の熱処理により目的組成をもつ物質を得る。加水分解により得られるゾルやコロイド粒子などの不均一過程を経ないという点で、従来法とは本質的に異なるプロセスで合成される。

錯体重合法の模式図を Fig. 1-8 に示す。錯体重合法では、複数種類の金属イオンをくえん酸/プロピレングリコール溶液に溶解させ、くえん酸金属錯体を形成させる。ここでくえん酸の代わりにりんご酸などのヒドロキシカルボン酸を用いることもできる。この溶液を加熱してエステル重合反応によるポリマー化を進行させる。重合が進行するにつれて溶液の粘度が上昇し、金属錯体はポリエステル樹脂中に固定化される。最終的には均一な状態で金属錯体の中に含んだ高分子金属錯体 (錯体重合体) を形成させる。このようにして得られた高分子金属錯体のネットワーク構造は主にエステル縮合と共重合によって形成されており、非常に安定化しているため金属イオンの移動度は極端に小さく、その後の加熱焼成過程における金属元素の凝集や偏析を抑えることができる。その結果として、目的の組成をもつ物質を原子レベルで均一化することができる。

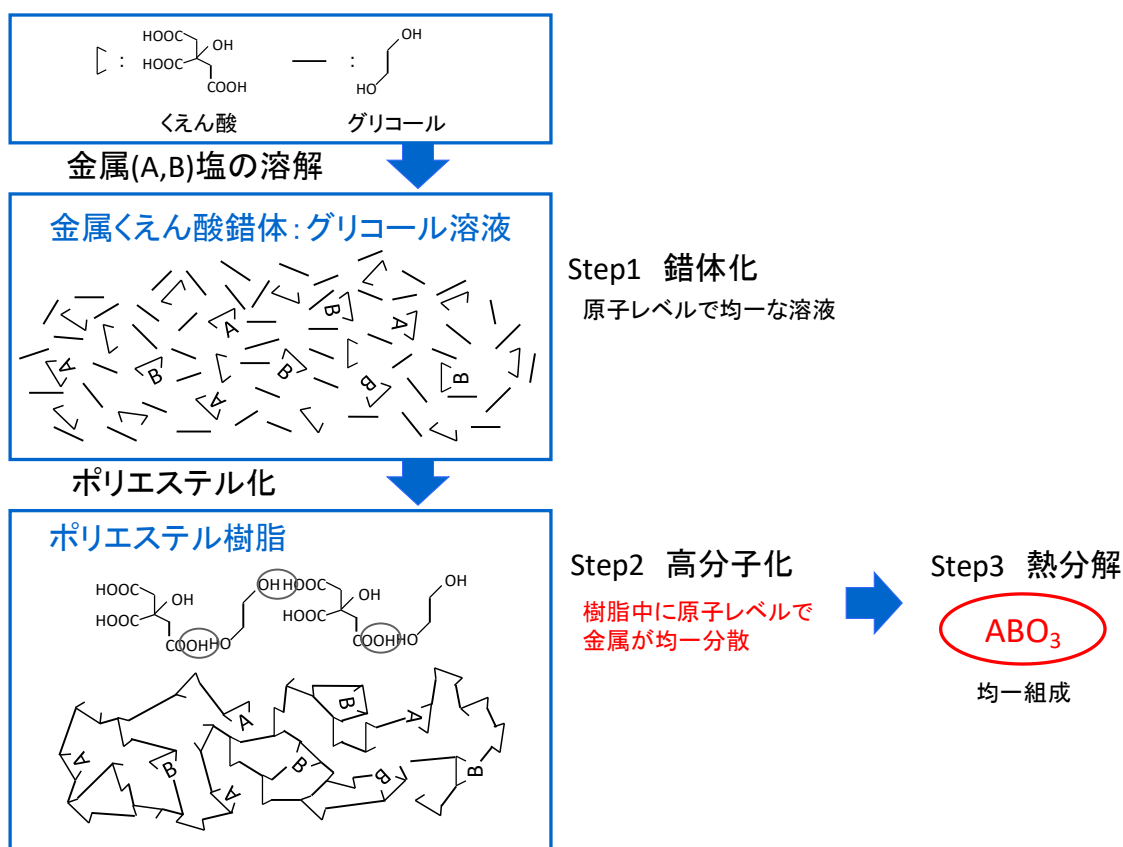


Fig. 1-8 錯体重合法の模式図

1-7-3 錯体ゲル化法

錯体重合法は複雑な組成の材料合成に威力を発揮する手法であるが、その一方で、溶媒にグリコールを使用し、また金属の安定化剤として大量のクエン酸を使用するため、コストが嵩むという問題点がある。この問題点を軽減するのが錯体ゲル化法である。錯体ゲル化法では水を溶媒に用いるので、グリコールを溶媒に用いる錯体重合法と比較し、工業的に有利である。くえん酸を過剰に含む金属-くえん酸錯体の水溶液を濃縮すると粘性液体が形成され、熱処理により有機物を除外して得られる前駆体はアモルファス状の粉体となる。そのため、この方法はアモルファス金属錯体法とも呼ばれる。このアモルファス前駆体を熱処理することで目的物を得る。

また、錯体ゲル化法や錯体重合法は多数のサンプルを迅速に合成できるという利点もあり、物質探索やスクリーニングに向けた手法である。試験管を反応容器として用い、目的とする物質の金属組成比と一致するように、各種金属溶液をマトリックス状に混合することで、同一条件下で多組成のサンプルを同時に合成することができる。Fig. 1-9には錯体ゲル化法による並列合成のスキームを示す。

1-7-4 気相法

気相法はガス状態の原子、分子およびイオンから固相を析出させる合成法である。気相からの粒子生成は過飽和蒸気からの均一核生成と成長の過程を経る。気相法はセラミックス、金属、半導体有機物などの微粒子の製造方法として重要な技術になっていて、過飽和度を高くすることによって多数の核が発生し、微粒子を得ることができる。一方で基板上での不均一核生成と成長によって、薄膜やウィスカーとして合成することもできる。反応の平衡定数が小さい場合には均一核生成は起こりにくく、基板上での不均一核生成が起こる。

気相法は物質の基本構成成分である原子、分子やイオンから核生成と成長を経て粒子を得る方法であるため、原理的には集積される原子の組み合わせによって多くの種類の化合

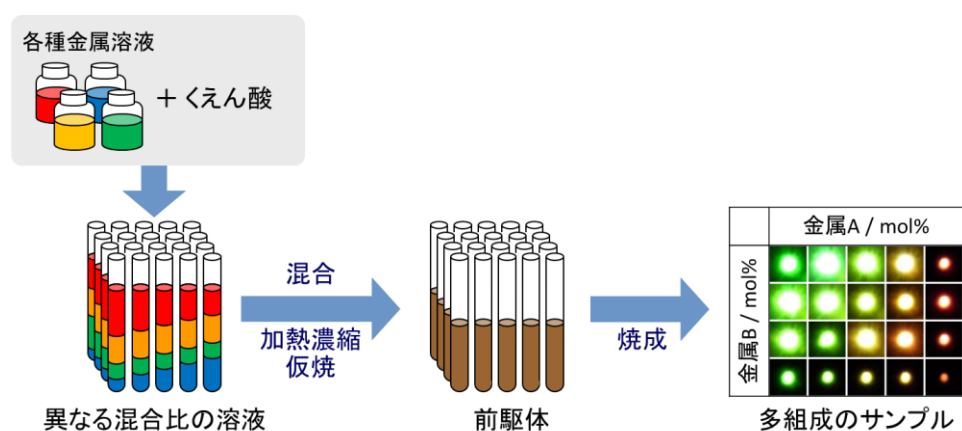


Fig. 1-9 錯体ゲル化法による並列合成スキーム

物の作製ができ、合成条件により粒径を制御できる。しかし、エネルギー消費は著しく高く、非常に大がかりな装置や設備を必要とする。また原材料の利用効率が低く、環境負荷を考えた場合には必ずしも適切とは言えない⁵⁶。

気相法は化学的方法と物理的方法に大別される。気相から固相が析出する過程で化学反応を伴う場合が化学的方法で、CVD (chemical vapor deposition) 法と呼ばれる。これに対して化学反応を伴わず蒸発-凝縮による場合が物理的方法で、PVD (physical vapor deposition) 法と呼ばれる。以下にそれぞれの方法について述べる。

1-7-4-1 CVD 法

CVD 法は、原料を気化させ、気相中あるいは気相/基盤界面での種々の化学反応により固相を析出させる方法である。CVD 法では反応条件を制御することにより、粉体、ウィスカー、薄膜など種々の形態の生成物を合成することができる。化学反応を促進させるための熱源の種類によって、電気炉加熱法、プラズマ法、レーザー法などに分けられる。CVD 法によって生成する粒子の性質は、反応系の物理化学的特性の他に各方法の反応器の構造、加熱方法および温度勾配などの装置因子によっても著しい影響を受ける。CVD 法は核生成・成長過程に多くの因子を含み、複雑な段階を経て反応が進行するため、多くの合成条件を制御する必要がある。

1-7-4-2 PVD 法

PVD 法は固体原料を熱やプラズマなど物理的な方法で蒸発させた後、これを冷却することで高い過飽和比の状態とし、凝縮させて固相を析出させる方法であり、化学的分解過程を経ない。スパッタリング法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法などがある。

1-8 本研究の背景と目的

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。DC 蛍光体にはない特徴から近年高い注目を集めていて、近赤外光の高い生体透過性を利用した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、偽造品を見分ける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。紫外・青色光で励起される通常の DC 蛍光体は、吸収したエネルギーの一部を熱に変換し、残りのエネルギーを可視光として発光するためエネルギーが下方変換される。これに対して UC 蛍光体は、複数の光子による多段階励起を経由することで通常起こらないエネルギーの上方変換を可能にする。

UC 蛍光体の主な欠点は発光効率が低いことである。発光効率を向上させるために様々な

試みが行われている。結晶表面コーティング^{57,58} やコア/シェル構造^{59,60} はナノ粒子の発光向上を目的として報告されている。蛍光体は粒子が小さくなると表面欠陥などの影響を受けて発光強度が低下する。発光の上では粒子を大きくすれば良いが、応用を考えると分散安定性が必要であり、蛍光体はナノサイズであることが望ましい。例えば Vetrone 等は、 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} 活性コア@ $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 不活性シェル構造による UC 発光強度の増強を報告している⁵⁹。発光中心である Er^{3+} を含むコアを不活性シェルによって被覆することで、 Er^{3+} と表面消光剤の間の距離が増大し、非輻射緩和が減少する。他にも、金属プラズモン共鳴による発光増強^{61,62}、異種金属イオンの共ドープ^{25,63-66} などが報告されている。しかし大幅な発光向上が達成できた例はなく、高輝度 UC 蛍光体の開発は依然として応用に向けた大きな課題である。

UC 蛍光体は賦活剤(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に限られるのに対して母体結晶は種類が多く、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。母体結晶を選択する際に一般的に重要視されているのはフォノンエネルギーである。発光は輻射遷移と非輻射遷移間の競争過程であり、発光効率を向上させるためには非輻射遷移を抑制させる必要がある。非輻射遷移は希土類イオンの濃度消光や不純物による消光以外では主に多フォノン緩和が支配する。多フォノン緩和は希土類イオンの励起準位のエネルギーが周りの母体材料の熱振動に伝わることであり、母体のフォノンエネルギーが高いほど多フォノン緩和確率も高くなる。これによって発光が暗くなるのを防ぐために、低フォノンエネルギーであるフッ化物が母体結晶として選択されることが多い。特に $\beta\text{-NaYF}_4$ は UC 発光効率が高い母体結晶として知られていて、非常に多くの報告がされている。

フォノンエネルギーに対して、結晶構造が母体結晶選択に対する判断材料とされた例はない。増感剤(Yb^{3+})から発光中心(Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} など)へのエネルギー移動効率や希土類イオンの遷移確率は、希土類イオン間の距離や希土類イオンの配位環境といった結晶構造に影響を受けることは知られている。従来の結晶構造による UC 蛍光体の研究では、吸収や発光を担う希土類イオン以外の金属イオンを置換することで対称性の変化を生じさせ、UC 発光特性を向上させる手法が行われてきた。例えば Cheng 等は、 $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} に Li^+ を共ドープすることで、 Li^+ を含まない $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} に対して、緑色発光が 47 倍、赤色発光が 23 倍に向上したと報告している²⁵。また Dou 等は、 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} の緑色対青色の強度比が、 Li^+ および K^+ ドープによって変化することを報告している⁶⁴。しかし、これらの手法ではサイズや形状も同時に変化することから⁶⁴、希土類イオンの配位環境のみによる変化であるとは言い難い。またこの手法は、特定の UC 蛍光体の発光特性を向上させるが、新たな UC 発光材料を開発するためには母体結晶自体を探索する必要がある。しかし異なる母体結晶の UC 蛍光体について発光特性を比較した例はなく、結晶構造が UC 発光特性にどの程度の影響を及ぼすかは明らかになっていない。

そこで本研究では異なる母体結晶の UC 発光特性を比較することで、UC 発光特性に対する結晶構造(希土類イオンの分布、希土類イオン間の距離、希土類イオン周りの配位環境)の影響を調査した。フッ化物はフォノンエネルギーの点から母体結晶として優れているが、報告されている結晶構造は酸化物と比較して少ない。多種の結晶構造を比較するため、本研究では母体結晶として酸化物を利用した。希土類ドーパントイオンとしては、エネルギー差が少なく、最も発光効率が高くなると考えられる Er^{3+} , Yb^{3+} の共ドーブを用い、他組成のサンプルを合成した。

第2章

アップコンバージョン発光特性に対する 母体結晶の結晶構造の影響

2-1 緒言

UC 蛍光体はこれまでに様々な結晶を母体とした研究がされているが、母体結晶の選択には、フォノンエネルギーが小さいことが重要視されてきた。本章では、高輝度 UC 蛍光体の新たな設計指針を得るために、フォノンエネルギー以外の母体結晶のパラメーターとして結晶構造に注目した。母体結晶の結晶構造として、母体結晶中の希土類置換サイトの分布、希土類置換サイト間の距離、希土類置換サイトの配位環境の3点に基づいて UC 発光特性の比較を行った(Fig. 2-1)。 β -NaYF₄に代表されるフッ化物はフォノンエネルギーが低く、発光効率を低下させる要因である非輻射緩和を抑制できるため高輝度 UC 発光を示すことが知られている^{67,68}。一方、酸化物は比較的高いとされるフォノンエネルギーの影響から低輝度であることが多いが、フッ化物よりも非常に多数の物質が報告されていて、UC 蛍光体の母体結晶としては研究されていないものも多い。そこで、本章ではフッ化物と比較して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 Yb³⁺と発光中心である Er³⁺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。多数の蛍光体を比較するために、水溶液プロセスであるくえん酸錯体ゲル化法を用いた並列合成によってサンプルを合成した。

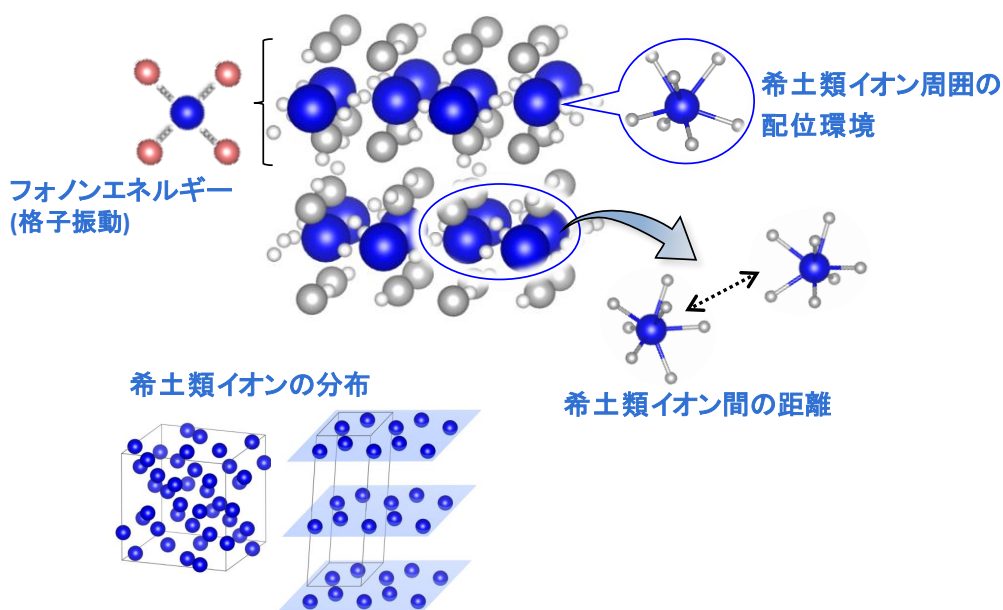


Fig. 2-1 UC 発光特性に影響を与えると考えられる母体結晶の要因

2-2 実験

2-2-1 使用した試薬

第2章で使用した試薬を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 使用した試薬

試薬名	純度 / %	グレード	会社名
Y ₂ O ₃	99.9		日本イットリウム株式会社
La ₂ O ₃	99.9		日本イットリウム株式会社
Gd ₂ O ₃	99.9		日本イットリウム株式会社
CeO ₂	99.9		日本イットリウム株式会社
Er ₂ O ₃	99.9		日本イットリウム株式会社
Tm ₂ O ₃	99.9		日本イットリウム株式会社
Yb ₂ O ₃	99.9		日本イットリウム株式会社
TaCl ₅	99.9		フルウチ化学株式会社
NbCl ₅	99.9		フルウチ化学株式会社
WO ₃	99.9	鹿1級	関東化学株式会社
KNO ₃	99.0	試薬特級	和光純薬工業株式会社
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	98.0	和光一級	和光純薬工業株式会社
Ba(CH ₃ COO) ₂	99.0	試薬特級	関東化学株式会社
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	98.0	試薬特級	和光純薬工業株式会社
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	99.0	和光特級	和光純薬工業株式会社
アンモニア水	28.0~30.0	試薬特級	和光純薬工業株式会社
過酸化水素水	30.0~35.5	試薬特級	和光純薬工業株式会社
硝酸	60~61	試薬特級	和光純薬工業株式会社
NaOH	96.0	試薬特級	和光純薬工業株式会社
くえん酸	98.0	和光特級	和光純薬工業株式会社
L(+)-酒石酸	99.5	特級	関東化学株式会社
乳酸	85.0~92.0	鹿1級	関東化学株式会社
ほう酸	99.5	特級	関東化学株式会社
KCl	99.5	試薬特級	和光純薬工業株式会社

2-2-2 ストック溶液の調製

【硝酸セリウム水溶液】

CeO₂ 100 mmol を秤量し、冷却しながら過酸化水素水および硝酸を加え、80 °C で加熱攪拌を行い溶解させた。蒸発乾固したのち蒸留水を加えて溶解させ、再度加熱攪拌および乾固を行った。再溶解・蒸発乾固を 3 回繰り返すことで過剰な硝酸を除去した。蒸留水で全量を 100 mL とし、1 M-Ce(NO₃)₃ 水溶液を調製した。

【セリウムを除く硝酸希土類水溶液】

希土類酸化物 RE₂O₃ (RE = Y, La, Gd, Er, Yb) 各 100 mmol を秤量し、冷却しながら硝酸を加え、80 °C で加熱攪拌を行い溶解させた。蒸発乾固したのち蒸留水を加えて溶解させ、再度加熱攪拌および乾固を行った。再溶解・蒸発乾固を 3 回繰り返すことで過剰な硝酸を除去した。蒸留水で全量を 100 mL とし、1 M-Er(NO₃)₃ および 1 M-Yb(NO₃)₃ 水溶液を調製した。必要に応じてこの溶液を蒸留水で希釈し、0.1 M 水溶液を調製した。

【硝酸カルシウム、酢酸バリウム、硝酸カリウム、硝酸アルミニウム、硝酸亜鉛水溶液】

Ca(NO₃)₂·4H₂O、Ba(CH₃COO)₂、KNO₃、Al(NO₃)₃·9H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O 各 100 mmol を秤量し、蒸留水を加えて溶解させた。蒸留水で全量を 100 mL とし、1M-Ca(NO₃)₂、Ba(CH₃COO)₂、KNO₃、Al(NO₃)₃、Zn(NO₃)₂ 水溶液を調製した。

【くえん酸タンタル/ニオブ錯体水溶液】

TaCl₅ または NbCl₅ 50 mmol をグローブボックス内で秤量し、ドラフト中で氷冷しながら過酸化水素水 500 g およびアンモニア水 120 g を加えて静置し、ペルオキシ Ta/Nb 酸錯体として溶解させた。錯形成剤としてくえん酸を 150 mmol を加えて安定化させ、60 °C で加熱攪拌した。蒸発乾固したのち蒸留水を加えて溶解させ、再度加熱攪拌および乾固を行った。再溶解・蒸発乾固を 3 回繰り返すことで、過剰なアンモニアと過酸化水素を除去した。蒸留水で 100 mL とし、0.5M-くえん酸 Ta 錯体水溶液および 0.5M-くえん酸 Nb 錯体水溶液を調製した。

【くえん酸タンゲステン錯体水溶液】

WO₃ 50 mmol を秤量し、アンモニア水を加え 60 °C で加熱攪拌を行い溶解させた。次いでくえん酸 150 mmol を加えて溶解させた。蒸留水で全量を 100 mL とし、0.5M-くえん酸 W 錯体水溶液を調製した。

【くえん酸水溶液】

くえん酸 3 mol を秤量し、蒸留水に溶解させた。蒸留水で全量を 1000 mL とし、3 M-くえん酸水溶液を調製した。

【乳酸水溶液】

乳酸 600 mmol を蒸留水で全量を 200 mL とし、3 M-乳酸水溶液を調製した。

2-2-3 合成操作

様々な結晶構造をもつ母体結晶に対して Er^{3+} , Yb^{3+} を共ドーピングしたサンプルを、くえん酸錯体ゲル化法を用いて合成した。 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液および、目的物の構成元素を含む各種金属塩水溶液を任意のモル比で加えた。さらにゲル化剤としてくえん酸水溶液モル比で全金属の 5 倍量になるよう加えて混合した。Ba を含むサンプルは沈殿を防ぐため、くえん酸水溶液の代わりに乳酸水溶液をゲル化剤として加えた。この透明溶液を $120\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱濃縮してゲル化させ、さらに $450\text{ }^\circ\text{C}$ で仮焼して前駆体とした。前駆体に適宜フラックス(焼結助剤)を混合し、粉碎した後、大気中で $1100\text{ }^\circ\text{C}$ または $1200\text{ }^\circ\text{C}$ で 5 時間焼成してサンプルを得た。上記の錯体ゲル化法による合成手順を Fig. 2-2 に示す。

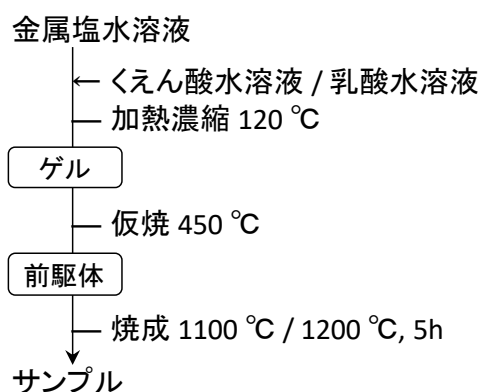


Fig. 2-2 錯体ゲル化法による合成手順

2-2-4 評価

サンプルは XRD 測定、拡散反射スペクトル測定、ラマン分光測定、赤外吸収スペクトル測定、近赤外励起-可視発光スペクトル測定を行い評価した。サンプルは XRD 測定により全て単相で合成できていることを確認した。第 2 章で試料の評価に用いた装置と測定条件を以下に示す。

【X 線回折装置 (X-ray diffraction : XRD) 】

D8 ADVANCE Bruker Japan 株式会社

X 線源 : $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda = 0.15418\text{ nm}$)

印加電圧・電流 : $40\text{ kV} - 40\text{ mA}$

走査範囲 : $5 \sim 90^\circ$

ステップ幅 : $0.01 \sim 0.02^\circ$

走査速度 : $0.1\text{ sec} / 1\text{ step}$

【近赤外励起可視発光スペクトル測定装置】

光源：980 nm 半導体レーザー LDC205C THORLABS

検出器：瞬間マルチ測光システム MCPD-7700:311C 大塚電子株式会社

測定範囲：325～1100 nm

【蛍光光度計】

FP-8600 日本分光株式会社

励起バンド幅：5 nm

蛍光バンド幅：5 nm

測定範囲：200～1010 nm (蛍光)

走査速度：200 nm/min (蛍光)

【紫外可視分近赤外光光度計 (UV-Vis-NIR spectrometer) 】

V-670 日本分光株式会社

測定範囲：190～2700 nm

UV/Vis バンド幅：5.0 nm

NIR バンド幅：20.0 nm

走査速度：1000nm / min

【ラマン分光装置】

STR150 アイリックス株式会社

光源：532nm 半導体レーザー

波数分解能：2 cm^{-1}

空間分解能：縦横 1 μm ・深さ 2.5 μm

測定範囲：100～1600 cm^{-1}

露光時間：1 sec

MR2D-01A 有限会社レーザー分光

光源：632.8 nm He-Ne レーザー

波数分解能：2.5 cm^{-1}

深さ分解能：0.6 μm

【赤外分光光度計 (IR) 】

FT/IR-4700 日本分光株式会社

KBr 法

測定範囲：350～5000 cm^{-1}

走査速度：2 mm / sec

2-3 結果および考察

2-3-1 発光に対する希土類イオン分布の影響

発光を担う Er^{3+} および吸収を担う Yb^{3+} が置換されるサイト(希土類置換サイト)の分布に注目し、母体結晶を Fig. 2-3 に示すように 3 種類の構造に分類した。本論文では、希土類置換サイトが層状に 2 次元分布した構造を 2 次元構造、希土類置換サイトが 1 列に分布した構造を 1 次元構造、その他の希土類置換サイトが特定の分布をもたない構造を 3 次元構造とする。Cubic Y_2O_3 、monoclinic Y_2WO_6 、monoclinic YNbO_4 を 3 次元構造、 $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$ 、 $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ 、 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ を 2 次元構造、 $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{KCaBaNb}_5\text{O}_{15}$ を 1 次元構造の母体結晶として選択し、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} を共ドーピングしたこれらのサンプルについて UC 発光特性の比較を行った。各サンプルを UC 発光に対する最適条件で比較するために、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} ドーパント濃度は、各母体結晶における最適値とした。Table 2-2 に各母体結晶における希土類置換サイトおよびドーパント濃度をまとめる。Fig. 2-4 ~ Fig. 2-11 に結晶構造および希土類置換サイトの第 n 近接サイト数と距離を示す。希土類置換サイトを青色で表す。

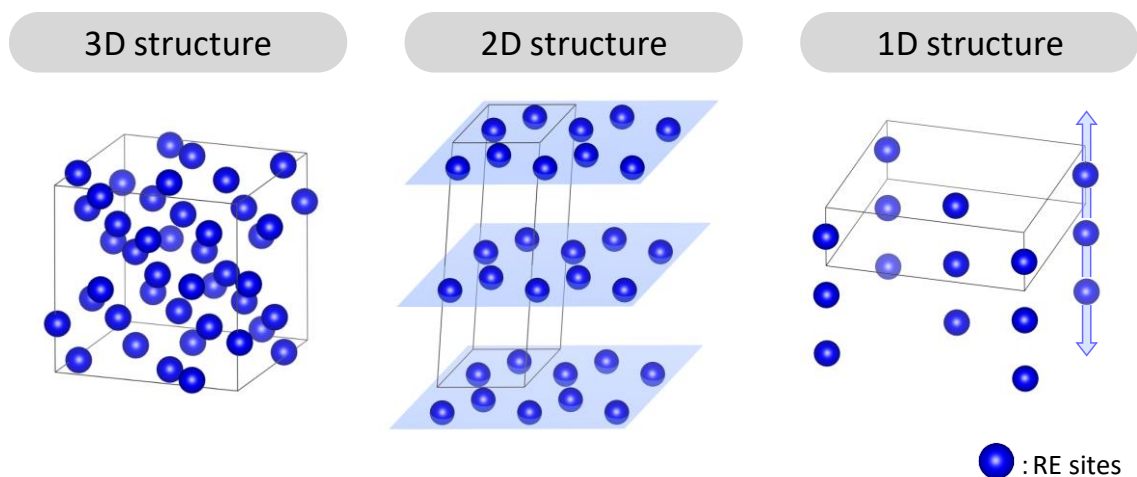
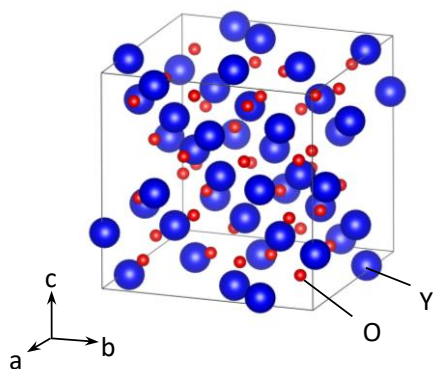


Fig. 2-3 希土類置換サイトの配置による母体結晶の分類

Table 2-2 各母体結晶における希土類置換サイトとドーパント濃度

	母体結晶	希土類置換サイト	ドーパント濃度 / mol%	
			Er ³⁺	Yb ³⁺
3次元	cubic Y ₂ O ₃	Y	2	1
	monoclinic Y ₂ WO ₆	Y	5	10
	monoclinic YNbO ₄	Y	1	10
2次元	YT _a 7O ₁₉	Y	10	40
	BaLa ₂ ZnO ₅	La	5	1
	CaAl ₁₂ O ₁₉	Ca	2	10
1次元	K ₂ LaNb ₅ O ₁₅	La	10	20
	KCaBaNb ₅ O ₁₅	Ca	5	10



	距離/Å	数
最近接	3.52	6
第2近接	4.00	6
第3近接	5.30	6
第4近接	6.36	12
第5近接	6.64	12
第6近接	7.50	12

Fig. 2-4 cubic Y₂O₃ の結晶構造と希土類置換サイト間距離

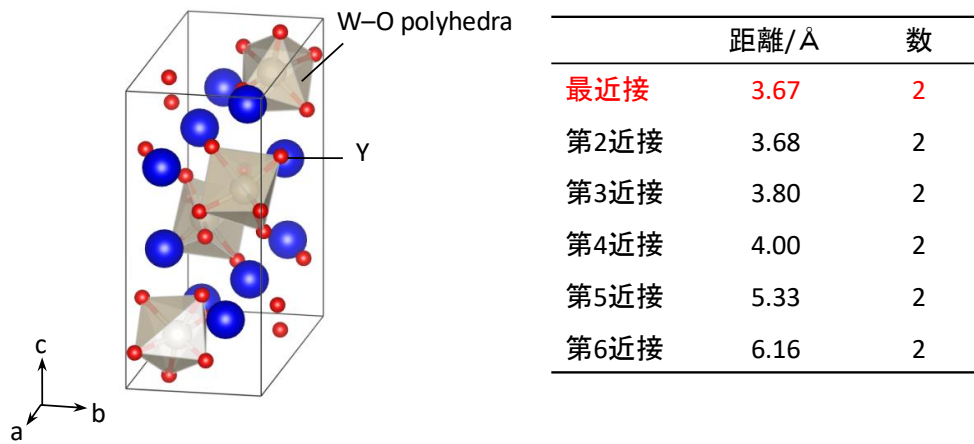


Fig. 2-5 monoclinic Y_2WO_6 の結晶構造と希土類置換サイト間距離

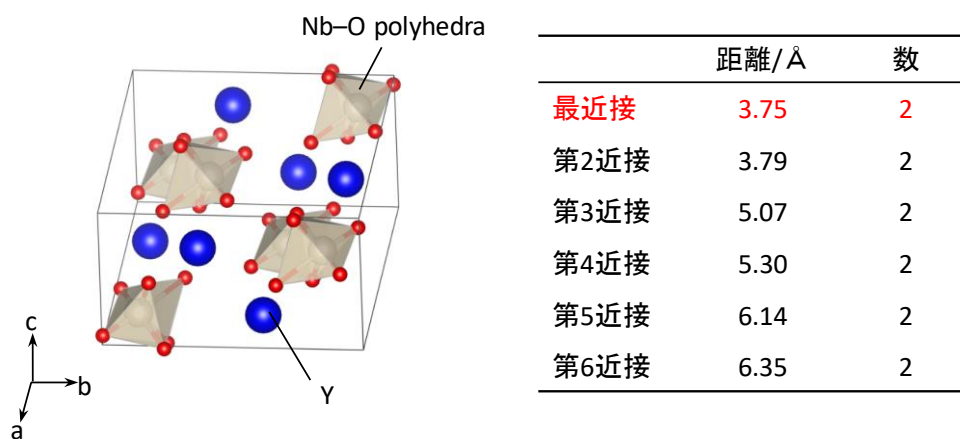


Fig. 2-6 monoclinic $YNbO_4$ の結晶構造と希土類置換サイト間距離

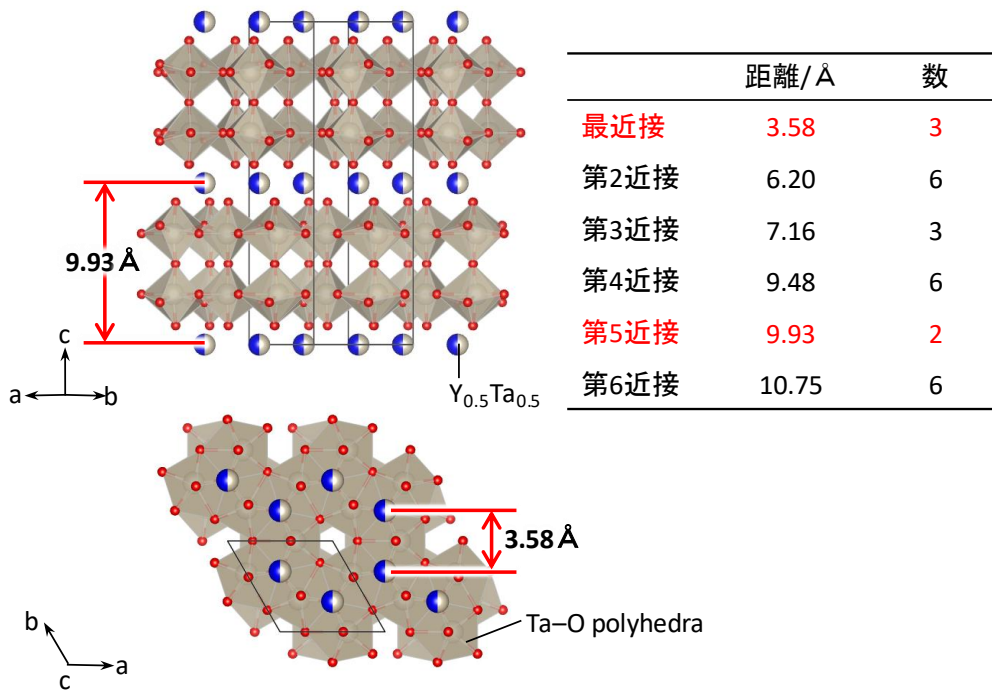


Fig. 2-7 YTa₇O₁₉ の結晶構造と希土類置換サイト間距離

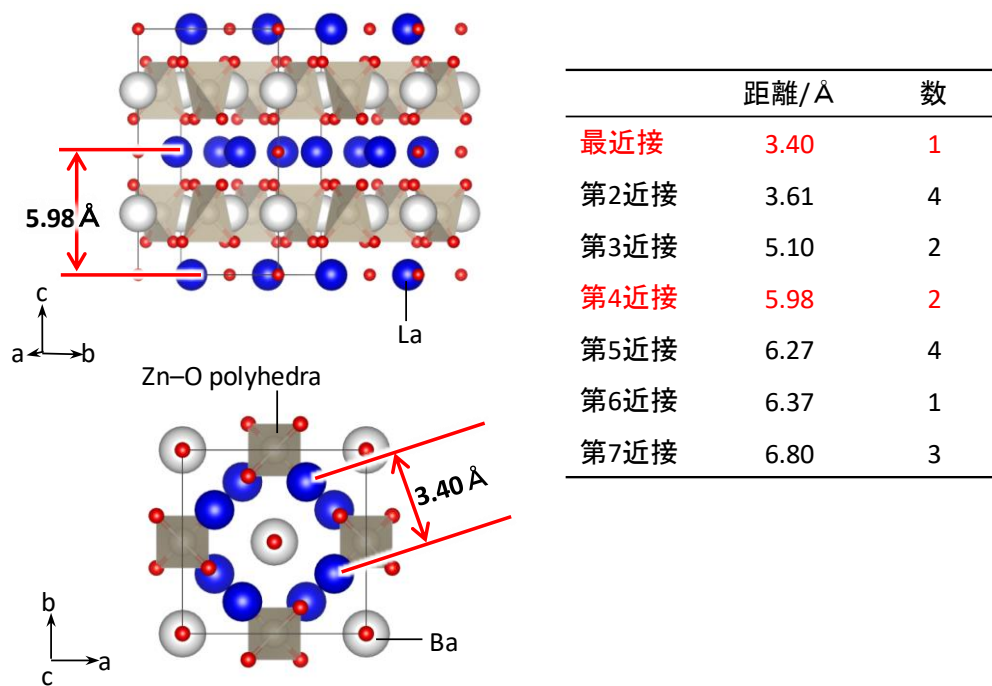


Fig. 2-8 BaLa₂ZnO₅ の結晶構造と希土類置換サイト間距離

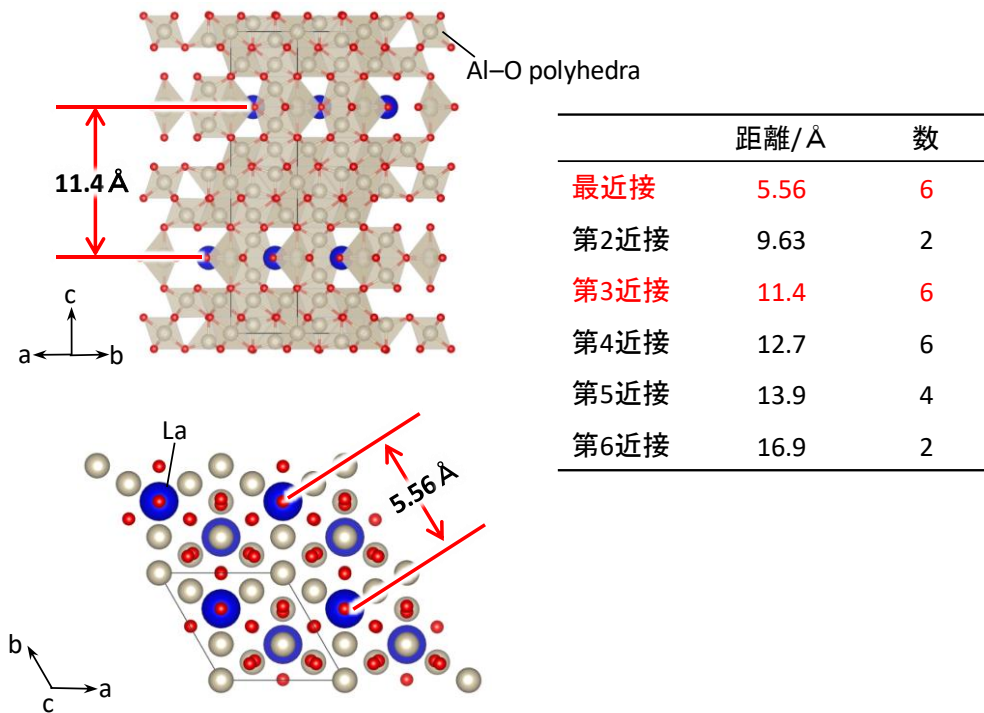


Fig. 2-9 CaAl₁₂O₁₉ の結晶構造と希土類置換サイト間距離

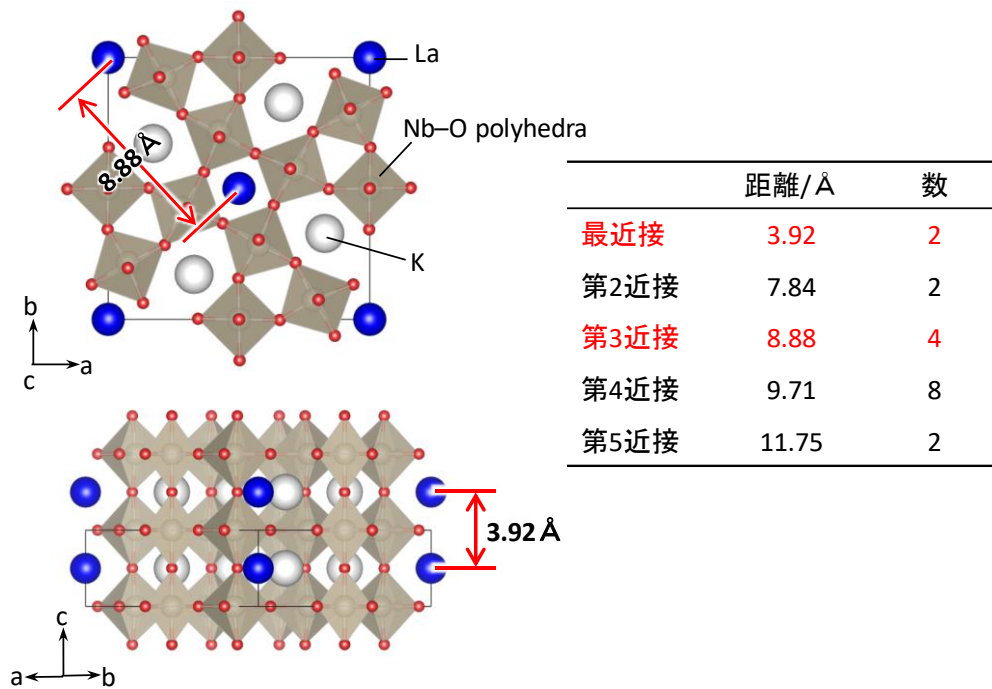


Fig. 2-10 $K_2LaNb_5O_{15}$ の結晶構造と希土類置換サイト間距離

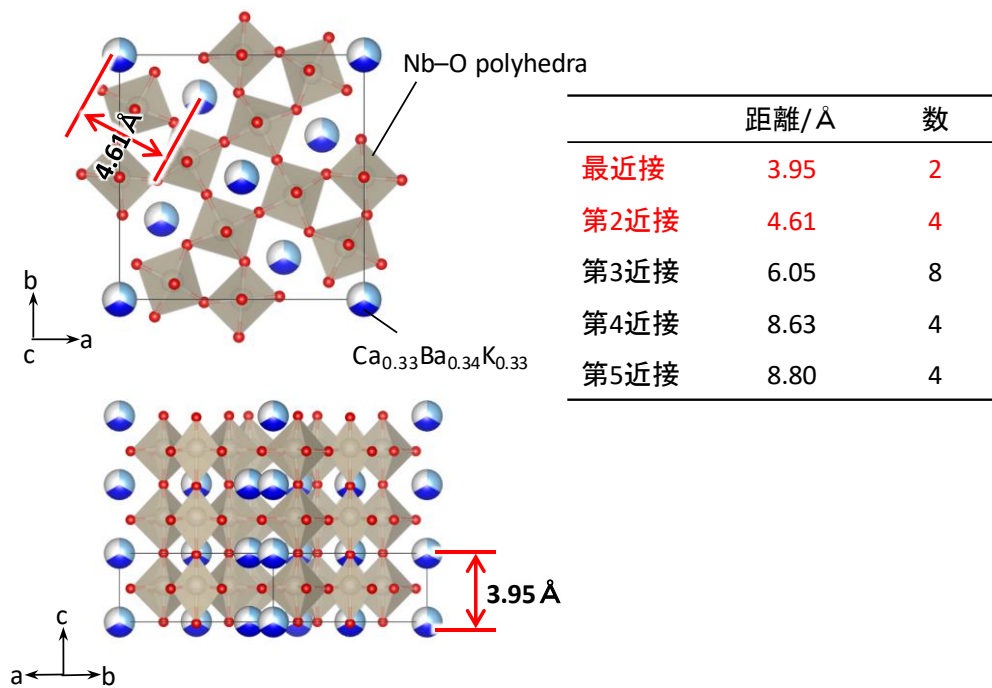


Fig. 2-11 $KCaBaNb_5O_{15}$ の結晶構造と希土類置換サイト間距離

980 nm レーザー励起における UC 発光の相対輝度および UC 発光写真を Fig. 2-12 に示す。Er³⁺, Yb³⁺は、各母体結晶に対して UC 発光輝度における最適値をドーブした。希土類置換サイトが 2 次元分布をしている母体結晶では 3 次元・1 次元分布をした母体結晶よりも強く発光するものが比較的多く、特に YTa₇O₁₉ は他のサンプルと比較して非常に強い発光を示した。

2 次元構造の母体結晶では、Y₂O₃ のような希土類置換サイトが 3 次元分布した母体結晶に比べ、ある距離内に存在する希土類置換サイトが少ない。蛍光体の発光効率が低下する要因の 1 つとして、近接する発光イオン同士でのエネルギー移動が挙げられる。発光イオン同士でエネルギー移動をする間に、欠陥などを介して非輻射緩和が起こることで発光効率が低下する^{51,69}。2 次元構造のような低次元構造では、不純物または空孔のような失活を起こすキラーサイトに遭遇する確率が低くなり、非輻射緩和を抑制できると考えられる。3 次元構造では希土類イオン間のエネルギー移動は近接するイオン間でランダムに起こるため、Yb³⁺が吸収した励起光のエネルギーは近接する多数の Er³⁺に散逸すると考えられる。これに対し、2 次元構造では希土類イオンが層状に分離されることでエネルギー移動が希土類層内

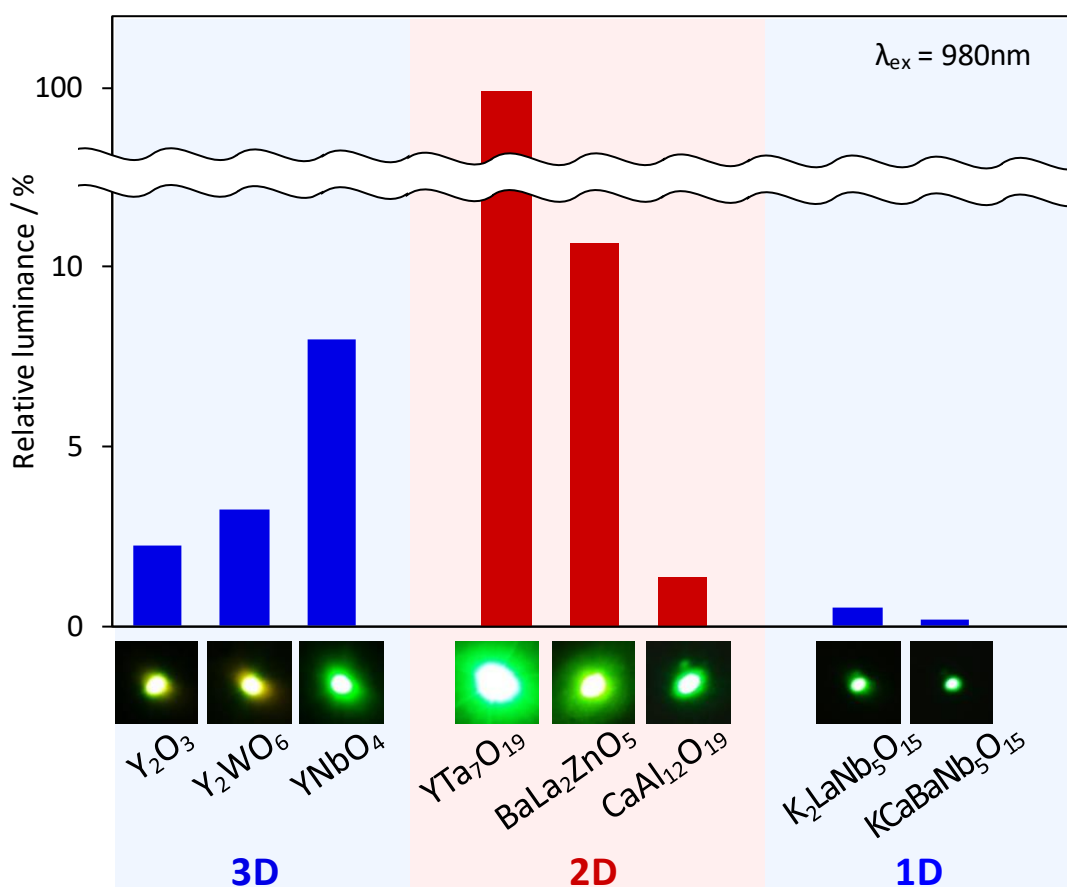


Fig. 2-12 Er³⁺, Yb³⁺共ドーブサンプルの UC 発光相対輝度

Table 2-3 2次元構造におけるエネルギー移動確率の計算値

母体結晶	層内 RE-RE 距離 / Å	層間 RE-RE 距離 / Å	エネルギー移動確率比 (層内:層間)
YTa ₇ O ₁₉	3.58	9.33	313:1
BaLa ₂ ZnO ₅	3.40	5.98	30:1
CaAl ₁₂ O ₁₉	5.56	11.4	74:1

に制限されると予想される。エネルギー移動プロセスは双極子-双極子相互作用でありフェルスター機構^{70,71}に従う。双極子-双極子相互作用のエネルギー移動確率は次式で与えられる。

$$P = Ca^{-6} [s^{-1}] \quad (2-1)$$

ここで、 a は希土類イオン間の最近接距離、 C はドナー-アクセプター相互作用の結合定数である^{69,72}。 C は全ての構造においてほぼ同じ値であると仮定した^{69,73}。2次元構造の母体結晶における層内および層間のドーパント希土類イオン間のエネルギー移動確率は、Table 2-3 のように計算することができる。この結果から、2次元構造におけるエネルギー移動は層内のみで支配的に起こることがわかる。このようにエネルギー移動が希土類層内に制限されることで、Er³⁺の多光子励起が起こりやすいと予想される。これらの理由から2次元構造の母体結晶は発光に大きく有利に働くと考えられる。しかし、2次元構造は全ての母体結晶が強い UC 発光を示すわけではなく、CaAl₁₂O₁₉ のように最適ドーパント濃度であっても UC 発光が弱い母体もあった。

結晶構造(Fig. 2-7, Fig. 2-9)を見ると、YTa₇O₁₉の最近接 RE-RE 距離が 3.58Å なのに対し、CaAl₁₂O₁₉の最近接 RE-RE 距離は 5.56 Å と遠い。励起光を吸収した Yb³⁺から発光中心である Er³⁺へのエネルギー移動が効率的に行われなかったことによって、UC 発光も低下したと考えられる。

1次元構造は合成した様々な母体結晶の中で UC 発光が非常に弱かった。1次元構造の K₂LaNb₅O₁₅(Fig. 2-10) は母体結晶の最近接 RE-RE 距離は 3.92Å と近い。しかし、最適ドーパント濃度は La³⁺に対して Er³⁺ 10 mol%, Yb³⁺ 20 mol%であり、体積に対してのドーパント濃度としては低濃度であるため、エネルギー移動に関わるサイト(ドーパントイオン)同士は離れていると考えられる。以上より RE-RE 距離と UC 発光の間には関係性があると考えられる。

2-3-2 発光に対するエネルギー移動と希土類イオン間距離の影響

2-3-1 では、UC 発光特性とドーパントイオンの RE-RE 距離には関連性があることが示唆された。そこで、対応する結晶構造から隣接するドーパントイオン間の平均 RE-RE 距離(Er³⁺-Er³⁺および Er³⁺-Yb³⁺の平均距離)を計算した。

ドーパントの Er³⁺および Yb³⁺は母体結晶の希土類イオン(Y³⁺、La³⁺、Gd³⁺など)と置換され

る。したがって、ドーパント濃度を増加させると光学活性な RE³⁺ (RE = Er³⁺, Yb³⁺) イオン間の平均距離を減少させる。平均 RE-RE 距離 $d_{\text{RE-RE}}$ は Eq. (2-2) のように求められる⁷⁴。

$$d_{\text{RE-RE}} = \left(\frac{V}{Z_{\text{RE}} * x} \right)^{1/3} \quad (2-2)$$

ここで V はユニットセルの体積、 Z_{RE} はユニットセル中の希土類置換サイト数、 x は Er³⁺ および Yb³⁺ の合計ドーパント濃度である。また、ユニットセル体積を球と見なした場合の平均 RE-RE 距離 $d_{\text{RE-RE}}$ は Eq. (2-3) のように求められる⁷⁵⁻⁷⁷。

$$d_{\text{RE-RE}} = 2 \left(\frac{3V}{4\pi * Z_{\text{RE}} * x} \right)^{1/3} \quad (2-3)$$

また、2次元方向に対しての RE-RE 平均距離は、Eq. (2-3) より Eq. (2-4) のように算出した。

$$d_{\text{RE-RE}} = 2 \left(\frac{S}{\pi * Z_{\text{RE}} * x} \right)^{1/2} \quad (2-4)$$

このときの S はユニットセルの体積を 2/3 乗したものとして仮定した。

最近接 RE-RE 距離と、2次元・1次元方向の最近接 RE-RE 距離 (最近接 2D・1D 距離)、各ドーパント濃度における平均 RE-RE 距離を Table 2-4 にまとめた。3次元・2次元・1次元構造それぞれの中で発光強度を比較すると、UC 発光は平均 RE-RE 距離が近いほど高くなる傾向が見られる。

UC プロセスは主に励起状態吸収 (excited state absorption : ESA) とエネルギー移動アップコンバージョン (energy transfer up-conversion : ETU) を介して進行する^{13,23}。Fig. 2-13 に Er³⁺ および Yb³⁺ のエネルギー準位と ESA、ETU による UC 発光メカニズムを示す^{77,78}。ESA で

Table 2-4 最近接 RE-RE 距離および平均 RE-RE 距離

母体	ドーパント濃度 / mol%		最近接 RE-RE 距離 / Å	最近接 2D・1D 距離 / Å	平均 RE-RE 距離 / Å		
	Er ³⁺	Yb ³⁺			立方体	球	
3D	Y ₂ O ₃	2	1	3.51	10.7	13.3	
	Y ₂ WO ₆	5	10	3.67	7.2	8.9	
	YNbO ₄	1	10	3.75	8.7	10.8	
2D	YTa ₇ O ₁₉	10	40	3.58	9.93	8.2	9.2
	BaLa ₂ ZnO ₅	5	1	3.40	5.98	10.5	13.0
	CaAl ₁₂ O ₁₉	2	10	5.56	11.4	13.5	16.7
1D	K ₂ LaNb ₅ O ₁₅	10	20	3.92	8.88	10.1	12.5
	KCaBaNb ₅ O ₁₅	5	10	3.95	4.61	12.7	15.8

は、励起は単一の発光中心イオンが 980 nm の光子を連続的に吸収することで起こる。Er³⁺ は基底状態吸収 (ground state absorption : GSA) によって $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ に励起され、ESA によって励起状態に遷移する ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$)。

ETU は効率的な UC プロセスとして知られている。ESA との違いは、ETU の励起が近接の RE³⁺ イオン間でエネルギー移動 (ET) を介して行われる点である。Er³⁺, Yb³⁺ 共ドープ系では ETU メカニズムが支配的である。これは、NIR 域の吸収断面積が Er³⁺ よりも Yb³⁺ の方が大きいためである⁷⁹。Yb³⁺ が 980 nm の光子を吸収し ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) そのエネルギーを近接の Er³⁺ に受け渡すことで Er³⁺ が励起される ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$)。さらに別の励起状態 Yb³⁺ が Er³⁺ にエネルギーを受け渡すことで 2 段階目の励起が起こる ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$)。エネルギー移動プロセスは双極子-双極子相互作用でありフェルスター機構に従うため、その効率は距離の 6 乗に反比例する^{70,71}。したがって光増感剤と発光中心が近くに存在するほどエネルギー移動は起こりやすく、結果として UC 発光が増強すると考えられる。

RE-RE 平均距離はドーパントが完全に均一に置換していると仮定しているため、実際の距離は平均からずれていると予想される。あるドーパント同士が平均より近い距離にずれると、他方とは距離が遠くなる。このずれが系の中で均一に起こると考えると、距離の近いグループができ、ドーパントはクラスターのような状態になると考えられる。つまり、エネルギー移動を起こす組同士は実際には平均距離よりも近い位置に存在すると考えられる。

RE-RE 平均距離内にある希土類置換サイトの数 (Table 2-5) は、YNbO₄ は 45、YTa₇O₁₉ は 18 (2D で考えたとき) と少ないので分散しにくい。CaAl₁₂O₁₉ は平均距離が遠く、平均距離内には 90 の希土類置換サイトがある。距離を短くしてもサイトの数が多いので、ドーパントは分散することになる。また、第 1 近接距離が 5.56 Å、第 2 近接が 9.63 Å と遠いため、ドーパントをこの距離に均一に存在させるためには高濃度ドープが必要となる。しかし、Ca²⁺ と Er³⁺, Yb³⁺ の価数・イオン半径の違いから希土類イオンの固溶限界は比較的低くなり、高濃度ドープは難しい。

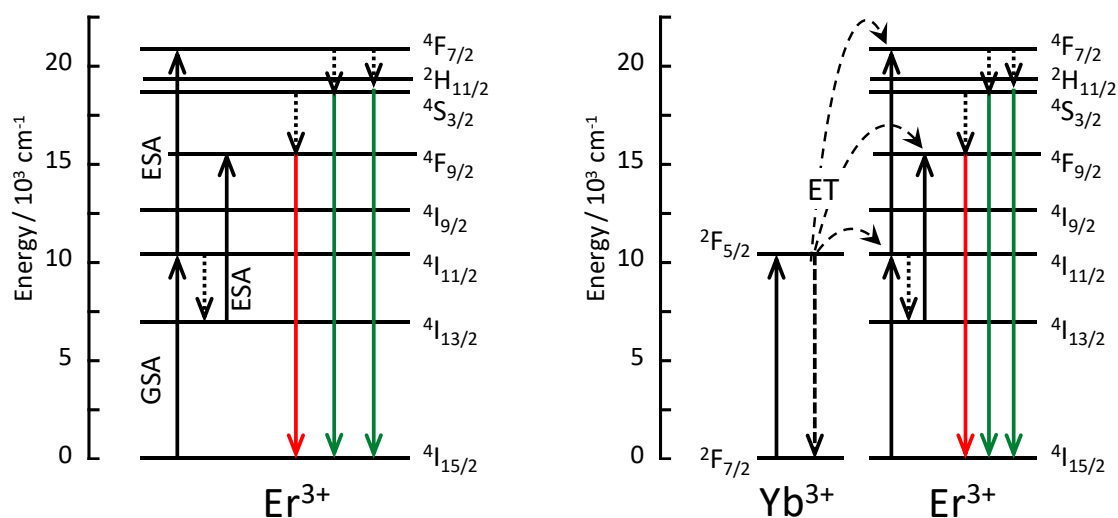


Fig. 2-13 Er³⁺および Yb³⁺のエネルギー準位と UC 発光メカニズム
(左) ESA メカニズム、(右) ETU メカニズム

Table 2-5 RE-RE 平均距離内に存在するサイトの数

	RE-RE 平均距離 (3D)	平均距離内 サイト数(3D)	RE-RE 平均距離 (2D)	平均距離内 サイト数(2D)
YNbO ₄	10.74	45		
YTa ₇ O ₁₉	10.82	90	9.84	18
CaAl ₁₂ O ₁₉	21.05	138	19.1	90

エネルギー移動は、多段階励起によって Er³⁺を励起状態準位 (4F_{7/2}) に励起させるために必要となるプロセスである。そこで Er³⁺の 4F_{7/2} 準位を 490 nm で直接励起することで、発光にエネルギー移動プロセスを介さない DC 発光光特性を比較した。Fig. 2-14 に各サンプルの 980 nm 励起による UC 発光および 490 nm 励起による DC 発光の相対強度を示す。RE-RE 距離が遠く UC 発光の弱い母体であっても、DC 発光には悪影響を及ぼさなかった。以上のことから、発光に希土類イオン間のエネルギー移動プロセスを必要とする UC 蛍光体においては希土類置換サイト間の距離が発光特性に影響を与えることが示唆された。

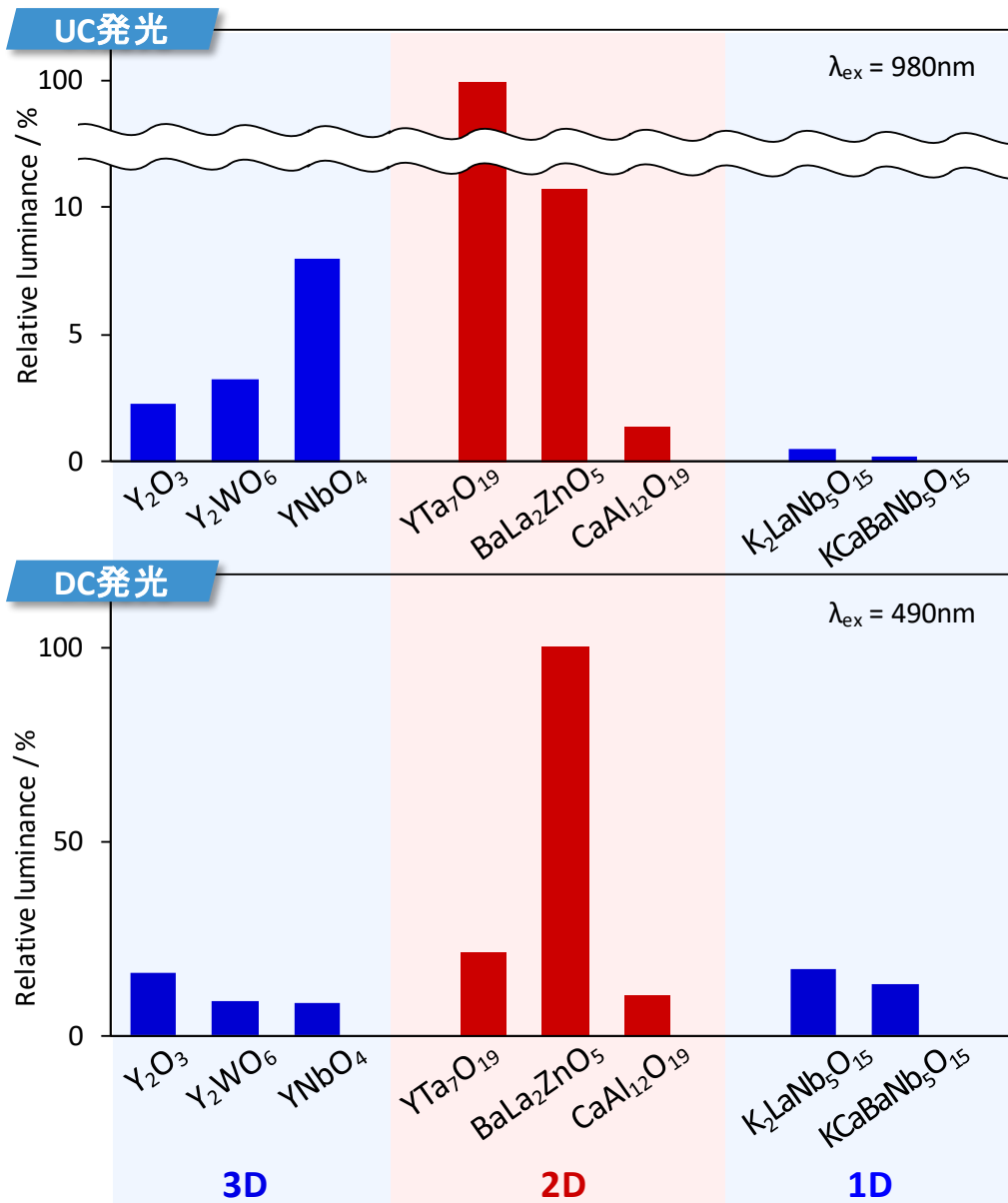


Fig. 2-14 Er^{3+} , Yb^{3+} 共ドープサンプルの UC 発光および DC 発光の比較

2-3-3 発光に対する配位環境の影響

ここまでは母体結晶における希土類イオンの分布や配置(距離)といった比較的大きな範囲での結晶構造による比較を行ってきた。2-3-3 では、さらに狭い範囲での結晶構造として、希土類イオンの配位環境に注目した。2-3-2 において、希土類置換サイト間の距離が UC 発光特性に影響を与えることが示唆された。しかし、2-3-2 における比較サンプルはそれぞれの母体結晶で Er^{3+} , Yb^{3+} のドーパント濃度が異なるため、母体結晶と UC 発光特性との関係

を詳細に調査するには向かないと考える。そこで吸収や発光へ影響するパラメーターをそろえるために単位体積あたりのドーパント濃度 (単位体積あたりに存在する Er^{3+} , Yb^{3+} の数) を同量にして合成を行い、UC 発光特性に影響を与える因子を調査した。対象とした母体結晶は CeO_2 、cubic Y_2O_3 、cubic Gd_2O_3 、monoclinic YNbO_4 、monoclinic GdNbO_4 、 $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$ 、 $\text{GdT}_a_7\text{O}_{19}$ 、 $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ の 8 種である。

2-3-3-1 吸収・発光特性の比較

$\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ 比を 1:2 に固定し、 100^3\AA^3 あたりの Er^{3+} , Yb^{3+} 数を変化させて合成を行った。母体の希土類に対するドーパント濃度と算出した平均 Er–Yb 距離を Table 2-6 にまとめる。

Fig. 2-15 に RE–RE 距離による相対輝度の変化を、Fig. 2-16~Fig. 2-23 に各サンプルの UC 発光スペクトルを示す。 $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ の平均 RE–RE 距離 10.8 \AA (Er^{3+} , Yb^{3+} の合計ドーパント濃度 46.8 mol%) は固溶限界以上となり単相で合成ができなかったため、比較対象から除外した。いずれのサンプルもドーパント量の増加とともに、おおむね UC 発光も増大した。しかし、単純酸化物では平均 RE–RE 距離が 10.8 \AA になると発光強度が低下した。一方で複合希土類酸化物では平均 RE–RE 距離が近くなっても発光強度の低下は見られず、濃度消光が起こり難いと言える。算出した RE–RE 距離は平均的なものであり、ドーパントイオンの分布が不均一であれば交差緩和が起きやすくなると考えられる。 CeO_2 は Ce^{4+} に価数の異なる RE^{3+} をドーパする。 CeO_2 に Y^{3+} をドーパした場合には、電荷補償のため酸素欠陥が生成する。このとき結晶全体の電荷の偏りを少なくするために、ドーパされる Y^{3+} は酸素欠陥周辺に互いに集まる傾向が強いことが報告されていて⁸⁰、イオン半径が近い Er^{3+} や Yb^{3+} も同じ傾向を示すと考えられる。また、単純酸化物は複合酸化物に比べると単位体積内の希土類置換サイト数が多い。Table 2-7 に平均 RE–RE 距離を 10.8 \AA としたとき、この距離を半径とする球内に存在する希土類置換サイトの数を示す。これは単純酸化物はドーパントイオンが置換でき

Table 2-6 合成サンプルのドーパント濃度 (Er:Yb 比を 1:2 に固定)

母体	ドーパント濃度 (Er+Yb / mol%)				
CeO_2	0.3	0.6	1.5	3.0	6.0
Y_2O_3	0.3	0.6	1.4	2.8	5.6
Gd_2O_3	0.3	0.6	1.5	2.9	5.8
YNbO_4	0.6	1.1	2.8	5.6	11.1
GdNbO_4	0.6	1.1	2.9	5.7	11.5
$\text{YTa}_7\text{O}_{19}$	2.5	5.0	12.5	25.1	50.2
$\text{GdT}_a_7\text{O}_{19}$	2.5	5.0	12.6	25.2	50.4
$\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$	2.3	4.7	11.7	23.4	46.8
RE 数 / 100^3\AA^3	76	151	379	757	1515
平均 RE–RE 距離 / \AA	29.3	23.3	17.1	13.6	10.8

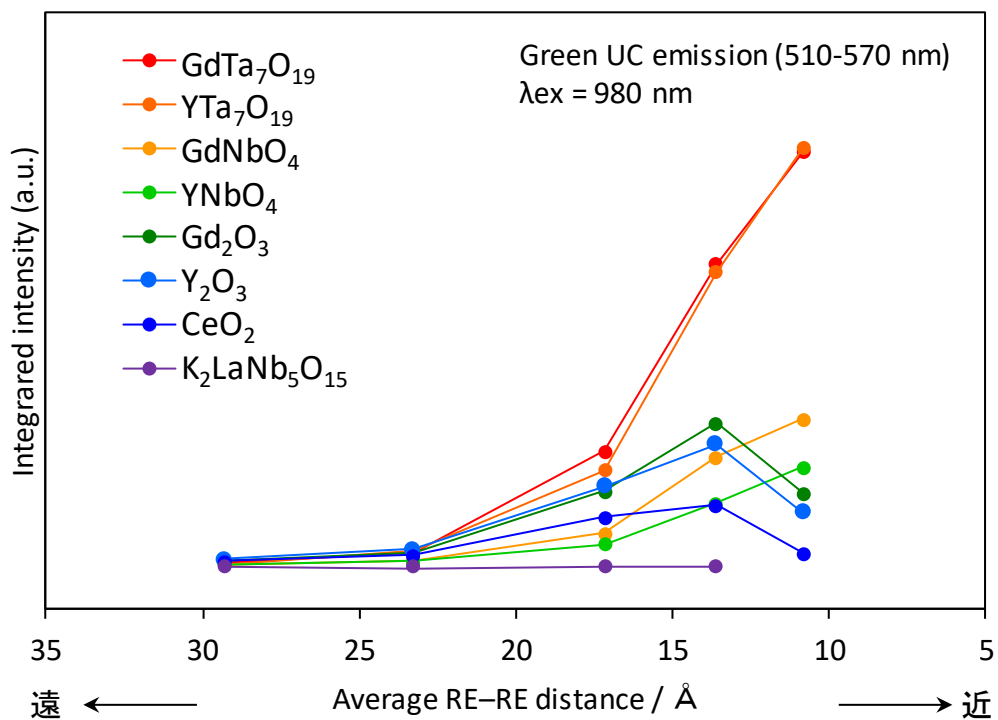


Fig. 2-15 平均 RE-RE 距離による緑色 UC 発光強度の変化

るサイト同士が近くに存在するということの意味し、 Er^{3+} 同士が近接する確率も高く、単純酸化物では Er^{3+} - Er^{3+} 間の交差緩和にが起きやすいと考えられる。複合酸化物は発光イオンが入らないスペースを設計できるため、濃度消光を抑制することができると言える。

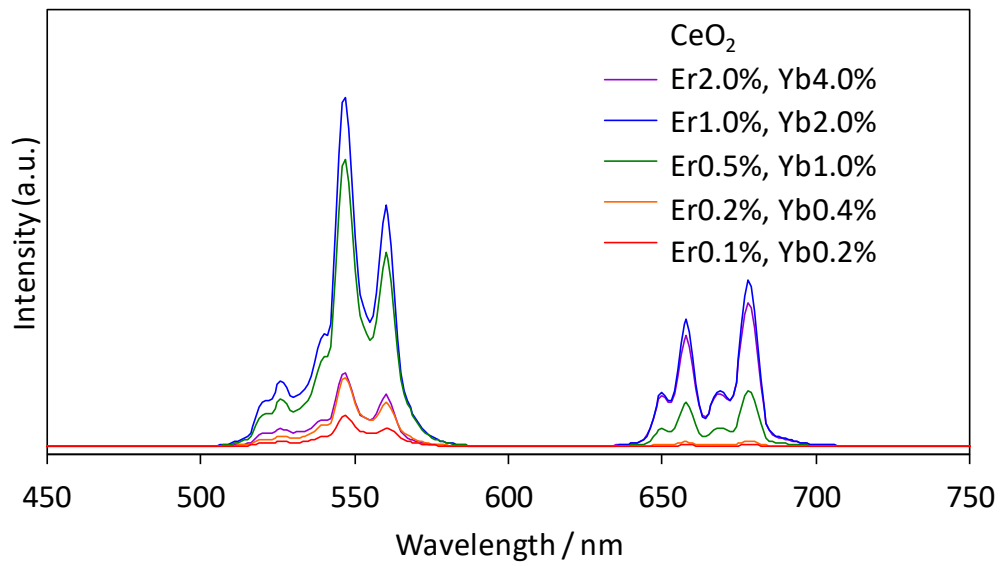


Fig. 2-16 各ドーパント濃度における CeO_2 の UC 発光スペクトル

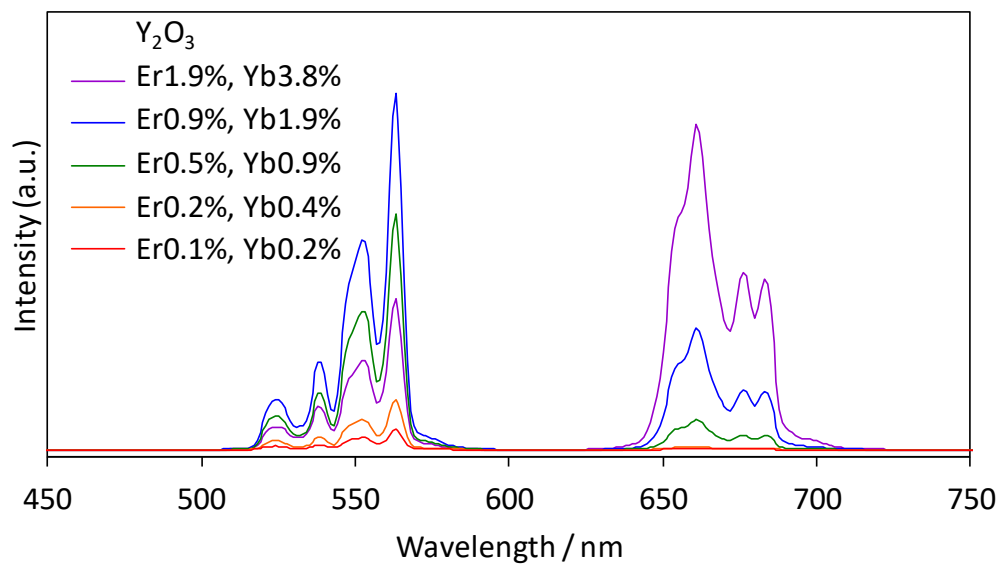


Fig. 2-17 各ドーパント濃度における Y_2O_3 の UC 発光スペクトル

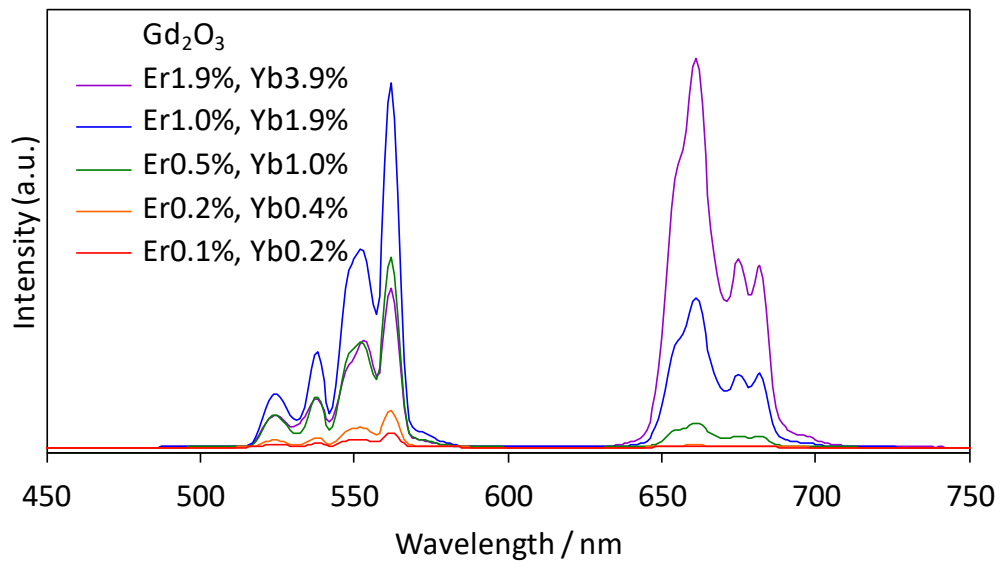


Fig. 2-18 各ドーパント濃度における Gd_2O_3 の UC 発光スペクトル

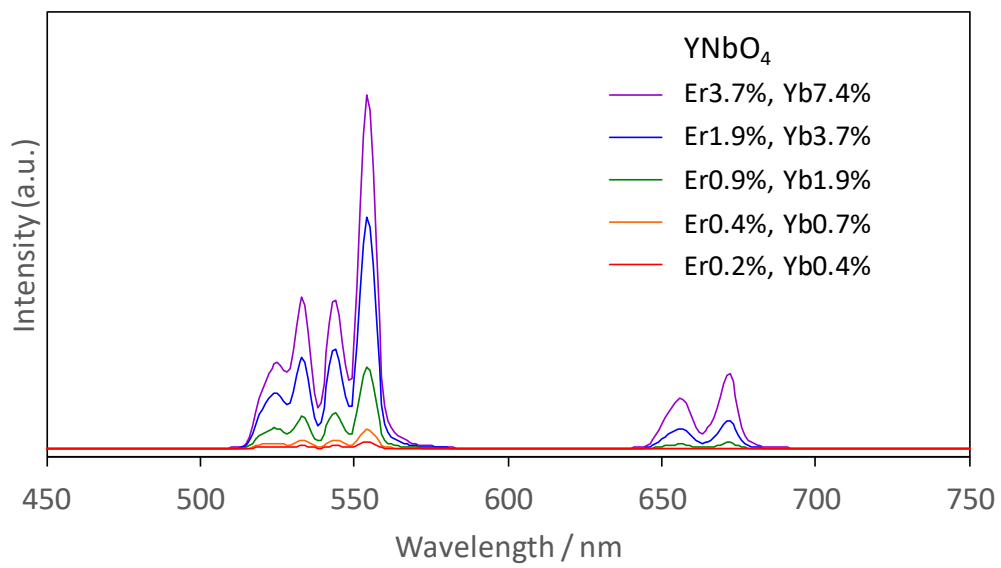


Fig. 2-19 各ドーパント濃度における $YNbO_4$ の UC 発光スペクトル

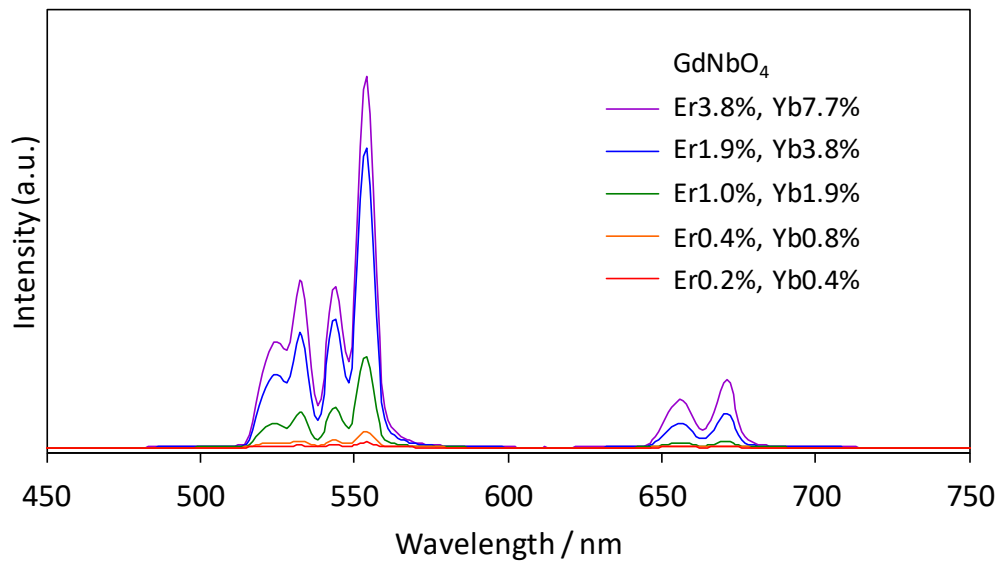


Fig. 2-20 各ドーパントにおける GdNbO₄ の UC 発光スペクトル

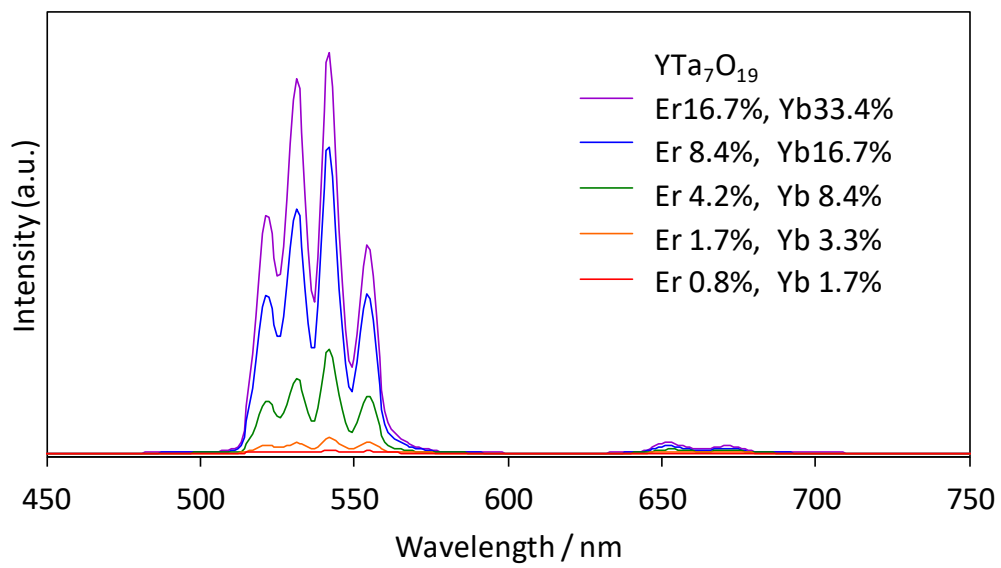


Fig. 2-21 各ドーパント濃度における YTa₇O₁₉ の UC 発光スペクトル

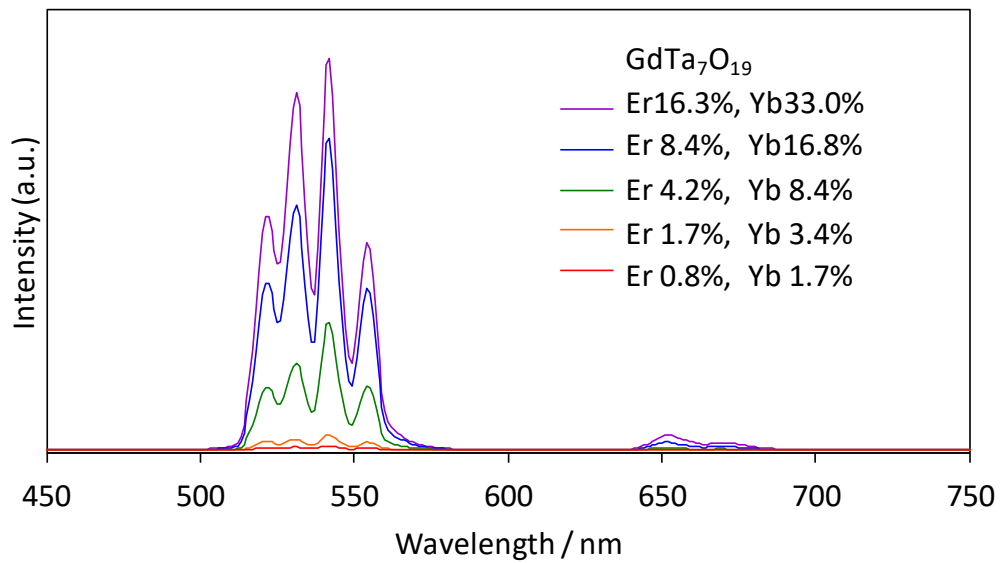


Fig. 2-22 各ドープメント濃度における $\text{GdTa}_7\text{O}_{19}$ の UC 発光スペクトル

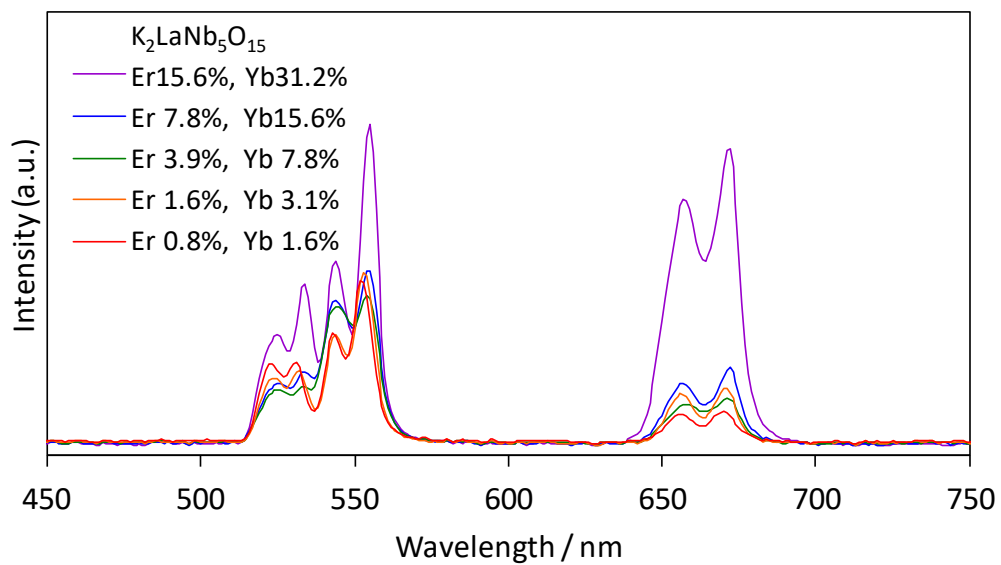


Fig. 2-23 各ドープメント濃度における $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ の UC 発光スペクトル

Table 2-7 半径 10.8 Å の球内に存在する希土類置換サイト数

母体結晶	希土類置換サイト数
CeO ₂	134
Y ₂ O ₃	140
Gd ₂ O ₃	140
YNbO ₄	74
GdNbO ₄	74
YTa ₇ O ₁₉	32
GdT _{a7} O ₁₉	32
K ₂ LaNb ₅ O ₁₅	16

平均 RE-RE 距離が 13.6 Å である各サンプルについて、励起光である 980 nm 付近の吸収量および UC 発光強度を比較した。Fig. 2-24 に吸収と発光の積分強度の比較を、Fig. 2-25 ~ Fig. 2-32 に各サンプルの UC 発光および拡散反射スペクトルを示す。励起光吸収量は差が最も大きいものでも 2 倍程度であった。一方で発光強度は母体結晶によって大きな差が見られた。強い発光を示した YTa₇O₁₉ や GdT_{a7}O₁₉ と比較すると K₂LaNb₅O₁₅ の UC 発光は非常に弱く、その発光強度は YTa₇O₁₉ の 1%程度である。このことから母体結晶は発光確率に対して影響を与えることがわかる。

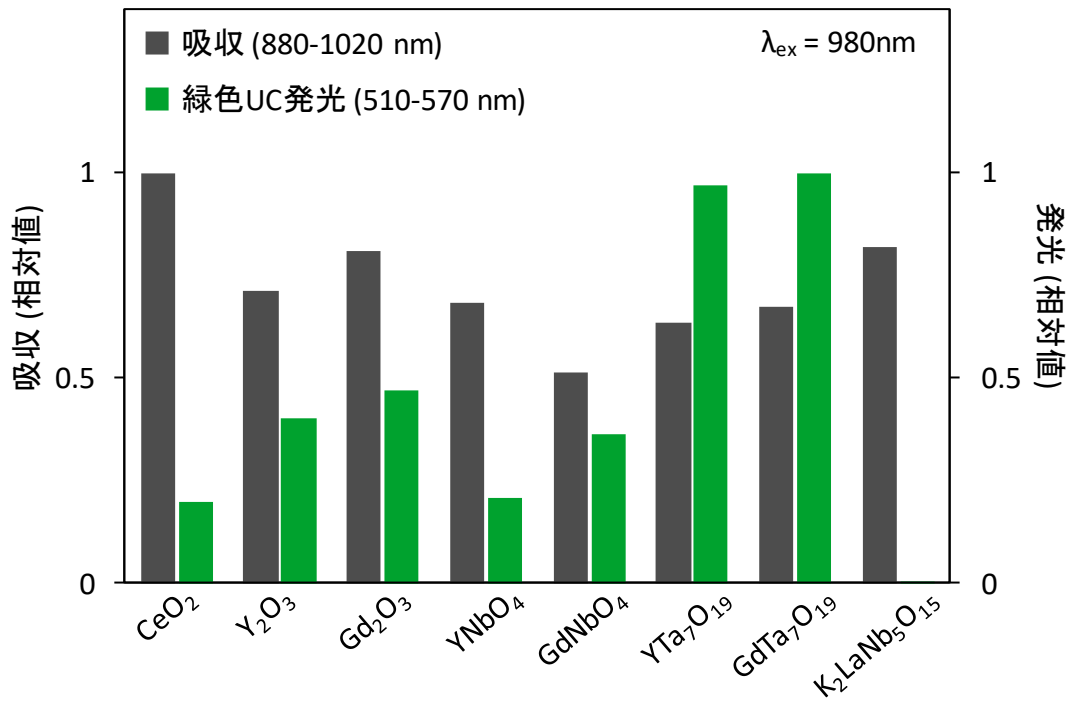


Fig. 2-24 励起光の吸収量および UC 発光強度の比較
(平均 RE-RE 距離: 13.6 Å、K₂LaNb₅O₁₅ の発光相対値は 0.002)

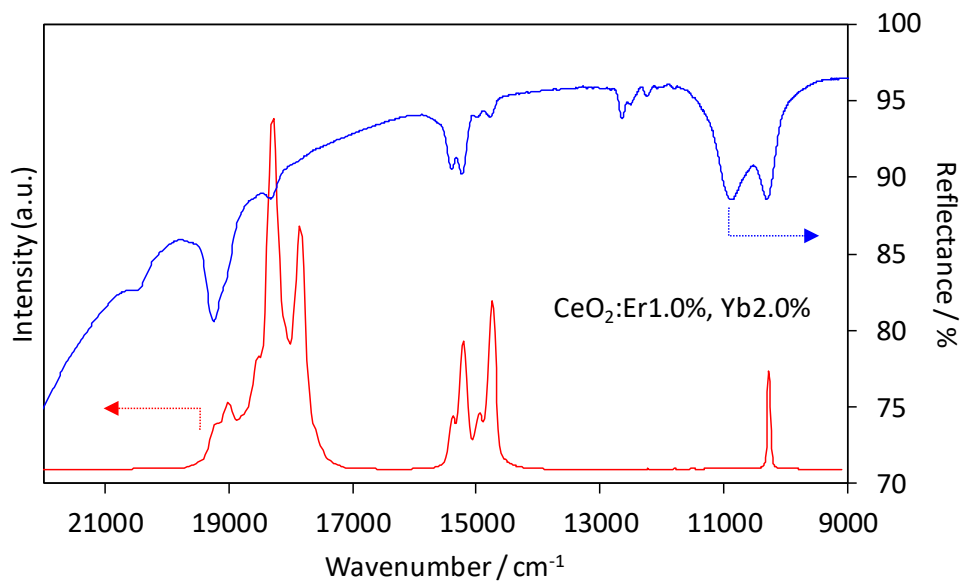


Fig. 2-25 CeO₂ の拡散反射スペクトル(青) および UC 発光スペクトル(赤)

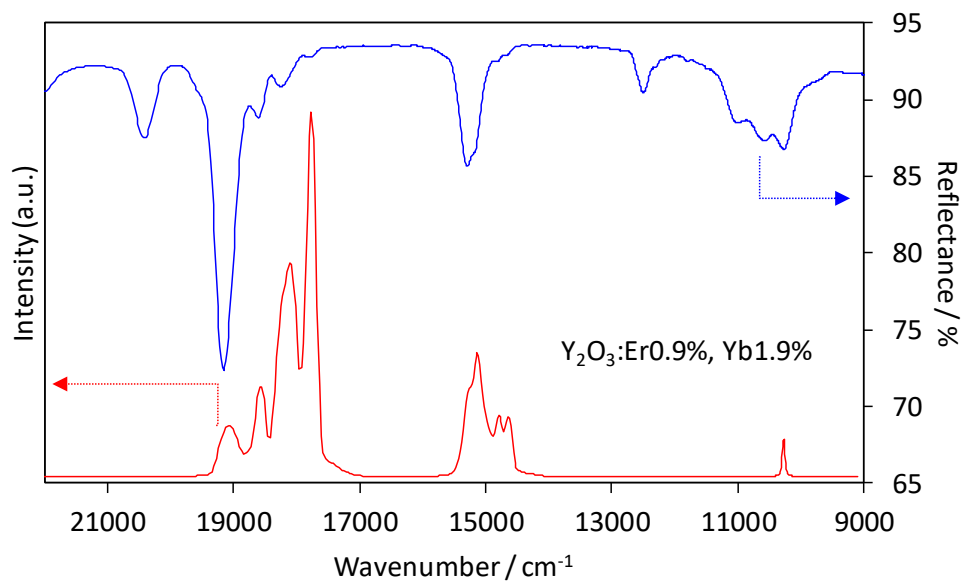


Fig. 2-26 Y_2O_3 の拡散反射スペクトル(青) および UC 発光スペクトル(赤)

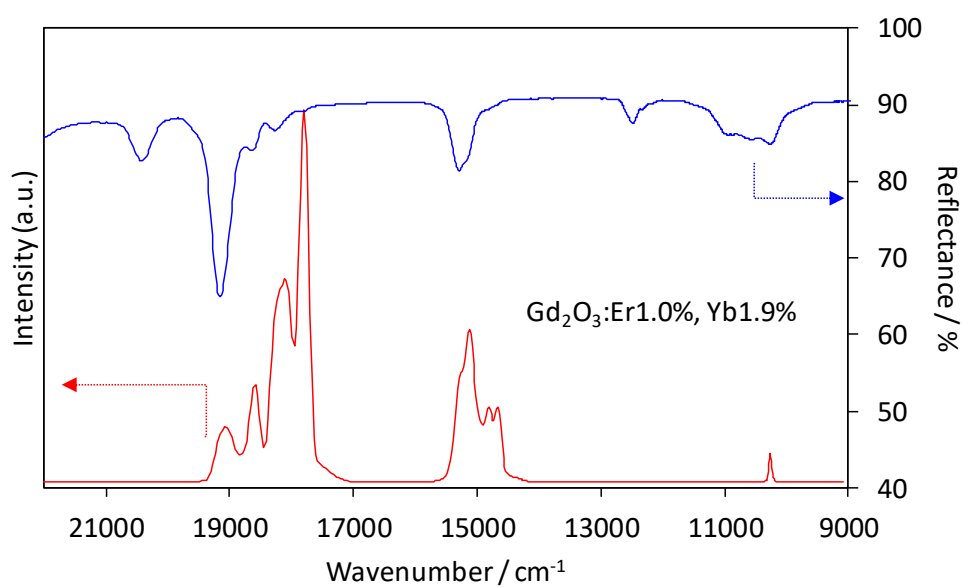


Fig. 2-27 Gd_2O_3 の拡散反射スペクトル(青) および UC 発光スペクトル(赤)

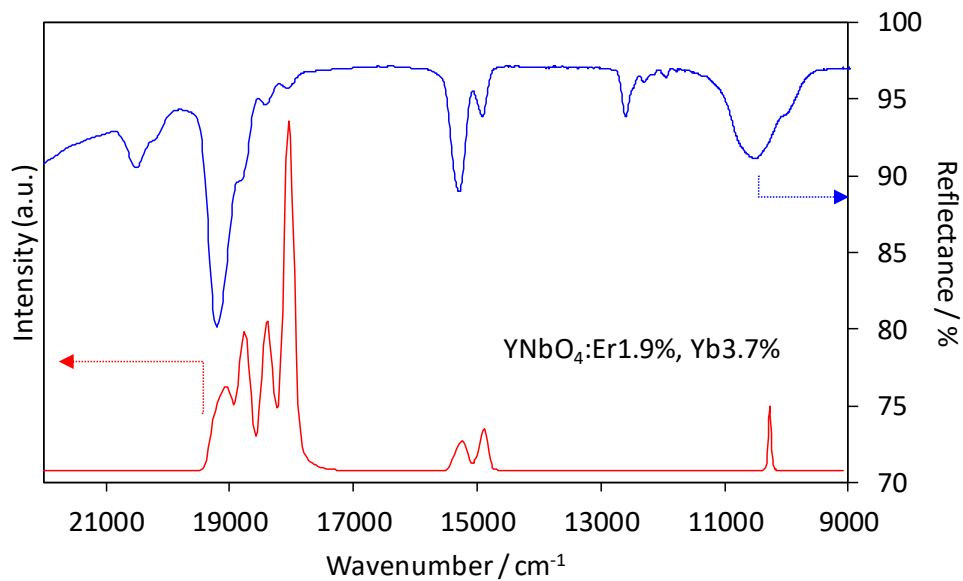


Fig. 2-28 YNbO₄の拡散反射スペクトル(青) および UC 発光スペクトル(赤)

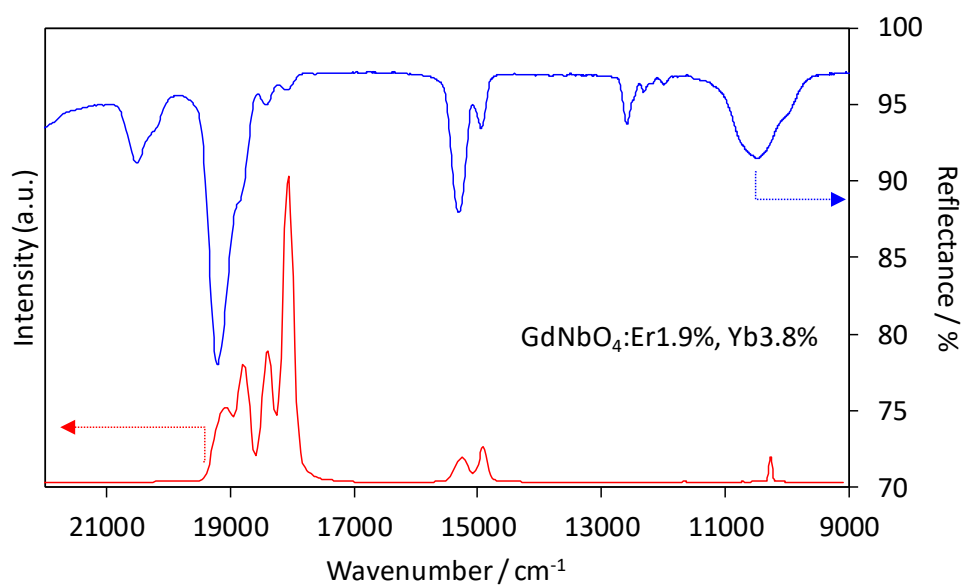


Fig. 2-29 GdNbO₄の拡散反射スペクトル(青) および UC 発光スペクトル(赤)

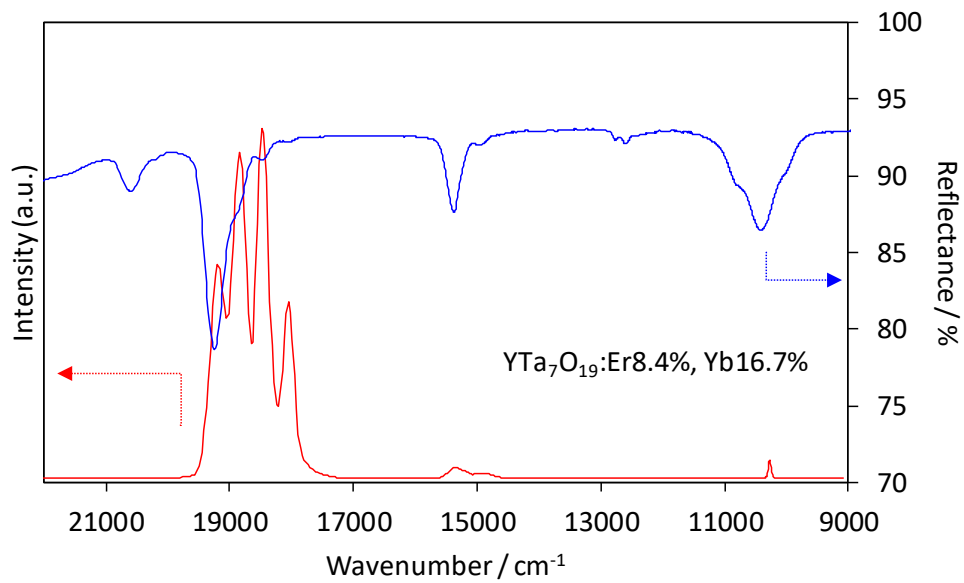


Fig. 2-30 YTa₇O₁₉ の拡散反射スペクトル(青) および UC 発光スペクトル(赤)

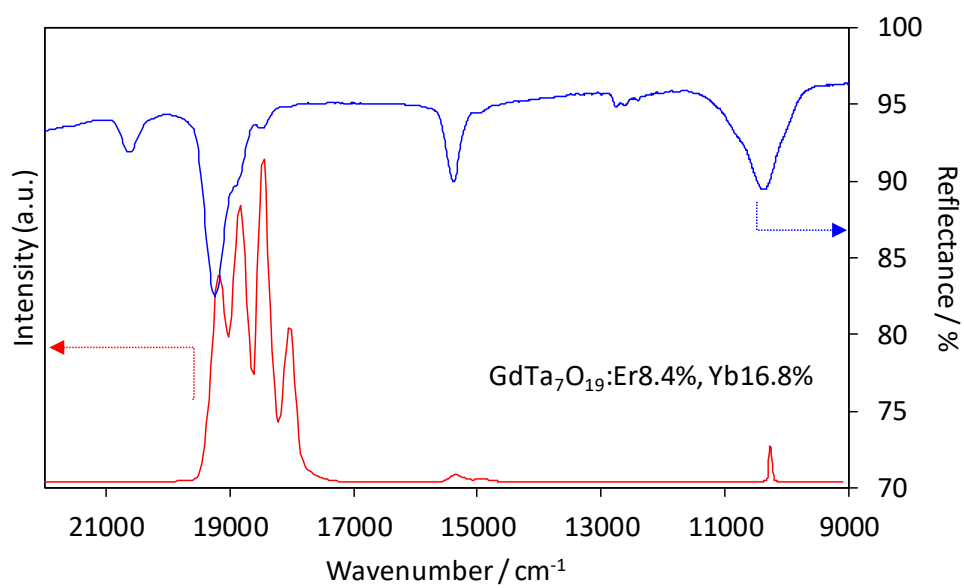


Fig. 2-31 GdTa₇O₁₉ の拡散反射スペクトル(青) および UC 発光スペクトル(赤)

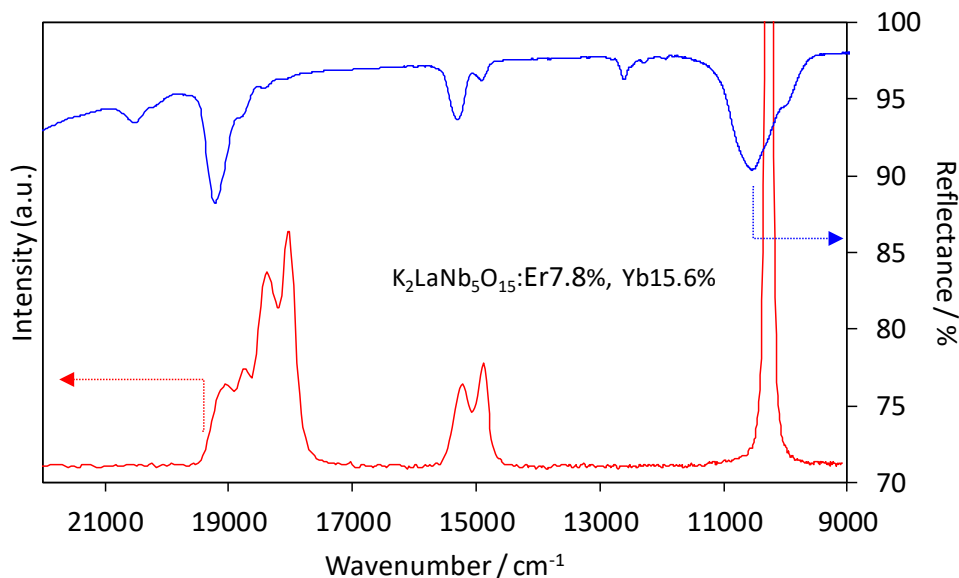


Fig. 2-32 $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ の拡散反射スペクトル(青) および UC 発光スペクトル(赤)

$\text{YTa}_7\text{O}_{19}$ および $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ の結晶構造を Fig. 2-33 に示す。青で示した希土類サイトの対称性に注目すると、 $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$ は $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ に比べて明らかに対称性が低いことがわかる。希土類サイトの反転対称性の有無を調べると、 $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$ が反転対称を持たないのに対し、 $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ では反転対称を持つことがわかった。3 価の希土類イオンの発光は $4f-4f$ 準位間の遷移 ($f-f$ 遷移) により起こる。反転対称の結晶場に置かれた RE^{3+} の $f-f$ 遷移は電気双極子遷移は禁制で、磁気双極子遷移のみが許容となる。磁気双極子遷移は電気双極子遷移に比べるとその遷移強度は非常に弱い。反転対称性を持たない場では $f-f$ 電子双極子遷移は許容となる。このことから、希土類サイトの対称性は発光特性に対して大きな影響を及ぼすといえる。このように RE^{3+} の遷移強度は対称性に強く依存するため、希土類置換サイトの配位環境は UC 発光特性を左右する重要なパラメーターであると考えられる。980 nm の吸収は Yb^{3+} の ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ 遷移に由来する。この遷移は磁気双極子遷移においては許容であるため、対称性による影響を受けにくいと予想される。

蛍石構造である CeO_2 も、 $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ のように希土類置換サイトは反転対称性である。そのため本来であれば $f-f$ 双極子遷移は禁制であるが、 $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ は比較的強い UC 発光を示した。これは、ドープイオンと置換サイトイオンの価数の違いによるものだと考えられる。 CeO_2 は 4 価である Ce^{4+} サイトに 3 価の希土類イオンが置換される。電荷補償のために酸素欠陥が生成されると考えられ、結果として希土類周りの局所対称性が低下して強い UC 発光を示したと考えられる。Fig. 2-34 に、蛍石構造である Y_3TaO_7 、 CeO_2 、 CaF_2 を母体結晶とした Er^{3+} 、 Yb^{3+} 共ドープ UC 蛍光体の UC 発光スペクトルと発光写真を示す。これらの母体結晶では、ドープイオンの希土類イオンはそれぞれ Y^{3+} サイト、 Ce^{4+} サイト、 Ca^{2+} サ

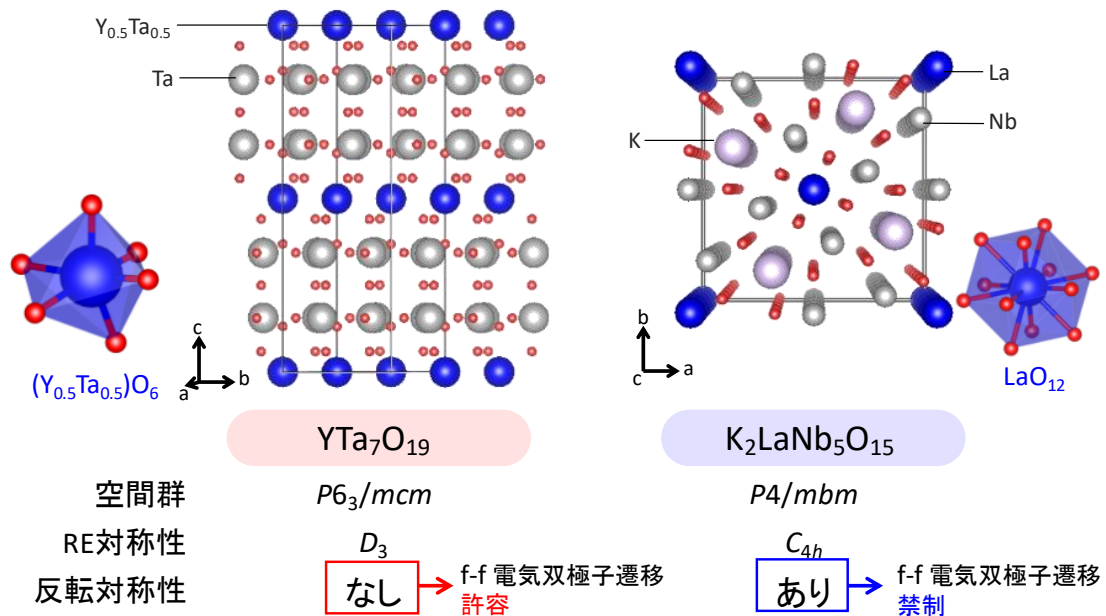


Fig. 2-33 YTa₇O₁₉ および K₂LaNb₅O₁₅ の結晶構造

イトに置換される。これらの母体結晶の希土類置換サイトは全て $m\bar{3}m$ または O_h で表される対称性であるが、発光スペクトルの形状は大きく異なっている。発光スペクトルは発光イオンの局所環境を敏感に反映して形状が変わるため、同じ対称性をもつ母体結晶であっても実際の希土類イオンの配位環境は多様化していることがわかる。希土類イオンが同じ3価サイトに置換される Y₃TaO₇ では局所対称性が変化しないため、発光強度は非常に弱い。一方で価数が異なるサイトに置換される CeO₂ や CaF₂ では強い発光を示したことから、電荷補償によって希土類イオン周囲の対称性が低下し、f-f 双極子遷移が許容になったと言える。また、 $m\bar{3}m$ は対称要素が最も多く (Table 2-8) 非常に高い対称性であるため、価数の違いによる対称性の変化を受けやすかったと考えられる。このように、希土類イオンと価数が異なる置換サイトを有する母体結晶を利用することは、明るい UC 発光を得る手段として有効である。

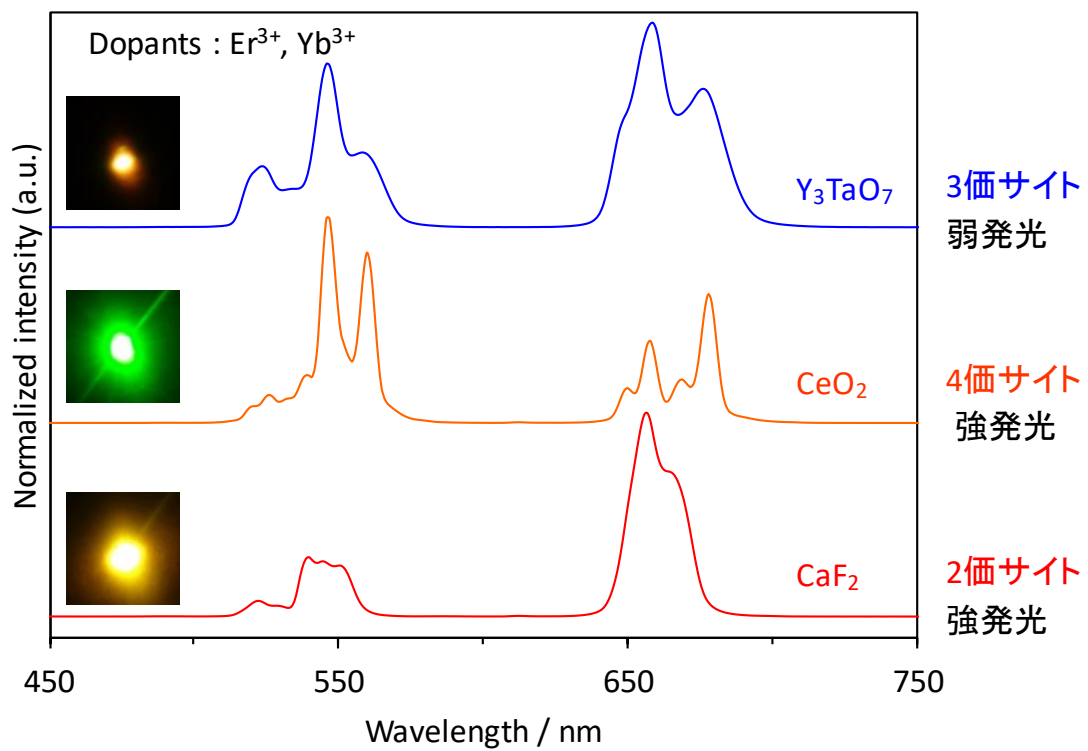


Fig. 2-34 蛍石構造母体結晶の UC 発光スペクトルおよび発光写真

Table 2-8 32種の点群と対応する希土類サイトをもつ母体結晶

Schönflies 表記	Hermann- Mauguin 表記	対称要素	対応する母体結晶
C_1	1	E	
S_1	$\bar{1}$	$E i$	
C_2	2	$E C_2$	YNbO ₄ , Y ₂ O ₃ (Y1 サイト)
C_{1h}	m	$E \sigma_h$	
C_{2h}	$2/m$	$E C_2 i \sigma_h$	
D_2	$2 2 2$	$E C_2 C_2' C_2''$	
C_{2v}	$m m 2$	$E C_2 \sigma_v \sigma_v'$	
D_{2h}	$m m m$	$E C_2 C_2' C_2'' i \sigma_h \sigma_v \sigma_v'$	
C_4	4	$E 2C_4 C_2$	
S_4	$\bar{4}$	$E 2S_4 C_2$	
C_{4h}	$4/m$	$E 2C_4 C_2 i 2S_4 \sigma_h$	K ₂ LaNb ₅ O ₁₅
D_4	$4 2 2$	$E 2C_4 C_2 2C_2' 2C_2''$	
C_{4v}	$4 m m$	$E 2C_4 C_2 2\sigma_v 2\sigma_d$	
D_{2d}	$\bar{4} 2 m$	$E C_2 2C_2' 2S_4 2\sigma_d$	
D_{4h}	$4/m m m$	$E 2C_4 C_2 2C_2' 2C_2'' i \sigma_h 2\sigma_v 2\sigma_d$	
C_3	3	$E 2C_3$	
S_6	$\bar{3}$	$E 2C_3 i 2S_6$	Y ₂ O ₃ (Y2 サイト)
D_3	$3 2$	$E 2C_3 3C_2$	YTa ₇ O ₁₉
C_{3v}	$3 m$	$E 2C_3 3\sigma_v$	
D_{3d}	$\bar{3} m$	$E 2C_3 3C_2 i 2S_6 3\sigma_v$	
C_6	6	$E 2C_6 2C_3 C_2$	
C_{3h}	$\bar{6}$	$E 2C_3 \sigma_h 2S_3$	
C_{6h}	$6/m$	$E 2C_6 2C_3 C_2 i 2S_3 2S_6 \sigma_h$	
D_6	$6 2 2$	$E 2C_6 2C_3 C_2 3C_2' 3C_2''$	
C_{6v}	$6 m m$	$E 2C_6 2C_3 C_2 3\sigma_v 3\sigma_d$	
D_{3h}	$\bar{6} m 2$	$E 2C_3 3C_2 \sigma_h 2S_3 3\sigma_v$	
D_{6h}	$6/m m m$	$E 2C_6 2C_3 C_2 3C_2' 3C_2'' i 2S_3 2S_6 \sigma_h 3\sigma_v 3\sigma_d$	
T	2 3	$E 8C_3 3C_2$	
T_h	$m \bar{3}$	$E 8C_3 3C_2 i 8S_6 3\sigma_h$	
O	4 3 2	$E 8C_3 3C_2 6C_2 6C_4$	
T_d	$\bar{4} 3 m$	$E 8C_3 3C_2 6\sigma_d 6S_4$	
O_h	$m \bar{3} m$	$E 8C_3 3C_2 6C_4 6C_2 i 8S_6 3\sigma_h 6\sigma_d 6S_4$	CeO ₂ , CaF ₂

2-3-3-2 ラマン散乱・赤外吸収測定によるフォノンエネルギーの調査

ラマン散乱スペクトルと IR 吸収スペクトルは格子振動についての情報を与える。振動モードはその対称性によってラマン活性モードと赤外活性モードに分類される。ラマン散乱は振動に伴い分極率が変化するときには活性で、赤外吸収は振動に伴い双極子モーメントが変化するときには活性である。反転対称性のある分子では交互禁制律が成り立つ。このように、

ラマン散乱と赤外吸収は相補的な役割を果たす。そこでラマン散乱スペクトルと IR 吸収スペクトルを測定することによって各母体結晶のフォノンエネルギーを見積もった。

ラマン分光では Er^{3+} は測定に悪影響を与える。これは、ラマン分光装置に用いられるレーザーによって Er^{3+} の発光が起こるためである。 Er^{3+} のレーザー励起による発光は非常に強いのでラマンシグナルをマスクしてしまい、多様な発光バンドによってラマンスペクトルの解釈を困難にする⁸¹。そこで Er^{3+} , Yb^{3+} をドープしないサンプルについてラマン分光測定を行った。

Fig. 2-35 に 532 nm, 632.8 nm レーザーによる $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ドープなし) のラマンスペクトルと、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の UC 発光スペクトル ($\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$) を示す。532 nm 励起のラマンスペクトルでは高波数側まで多くのピークが確認された。しかしこのピークの大部分は UC 発光スペクトルと一致し、 Er^{3+} の発光に起因するバンドであることがわかる。原料試薬の Y_2O_3 についても同様に Er^{3+} 発光によるバンドが現れることを確認した。このことから、 Er^{3+} 発光バンドは原料に極微量含まれる不純物としての Er^{3+} に由来すると考えられる。ラマン散乱と発光は、異なる励起波長で測定したスペクトルを比較することによって識別できる。励起波長が変わってもバンド位置が固定されているものが真のラマンバンドである⁸¹。

Fig. 2-36 ~ Fig. 2-43 に各母体結晶サンプルのラマン散乱スペクトルおよび IR 吸収スペクトルを、Table 2-9 にそれぞれのピークにおける最大振動数を示す。多フォノン緩和には最も高い振動数(最大フォノンエネルギー)の寄与が支配的な役割を果たす。Table 2-9 から Y_2O_3 の最大フォノンエネルギーは 571 cm^{-1} である。純粋なバルク Y_2O_3 のフォノンエネルギーは $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 程度と報告されていて⁸²⁻⁸⁴、実験値はこれに十分一致したことから母体結晶のフォノンエネルギーとして妥当な結果が得られた。多フォノン緩和では同じ準位のエネルギー間隔に対して必要なフォノンが多いほどその確率は低くなる。したがって母体のフォノンエネルギーが低いほど多フォノン緩和は起こりにくくなり、励起エネルギーの損失が少なくなる。このためフォノンエネルギーが低い母体では発光が強くなりやすい。合成したサンプルの中では $\text{RETa}_7\text{O}_{19}$ を母体とした UC 蛍光体が最も強い発光を示した。しかし見積もられた $\text{RETa}_7\text{O}_{19}$ のフォノンエネルギーは他の母体結晶と比べて比較的高いことから、フォノンエネルギーは UC 発光特性に対する支配的な要因ではない。 $\text{RETa}_7\text{O}_{19}$ は希土類イオン間の距離や配位環境が UC 発光に適していて、これらの結晶構造的な要因がフォノンエネルギーよりも UC 発光特性に大きな影響を与えたと考えられる。このことから結晶構造は UC 発光特性に寄与する重要な因子である。

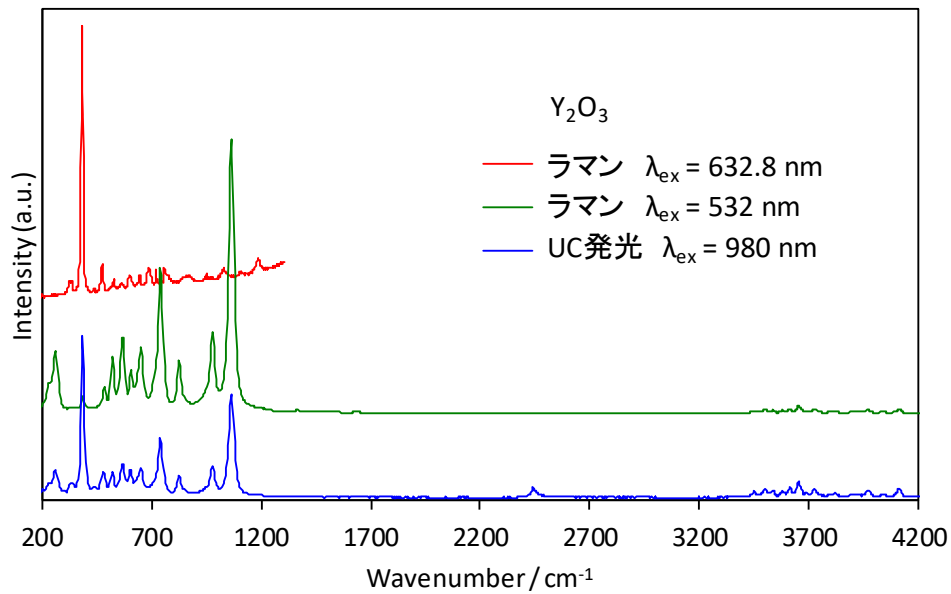


Fig. 2-35 Y_2O_3 のラマンスペクトルおよび $Y_2O_3:Er^{3+}, Yb^{3+}$ の UC 発光スペクトル

Table 2-9 ラマン散乱および赤外吸収スペクトルの最大振動数

母体結晶	最大振動数 / cm^{-1}	
	ラマン散乱	赤外吸収
CeO_2	560	730
Y_2O_3	571	567
Gd_2O_3	562	542
$YNbO_4$	816	805
$GdNbO_4$	760	803
YTa_7O_{19}	434	980
GdT_7O_{19}	427	973
$K_2LaNb_5O_{15}$	691	845

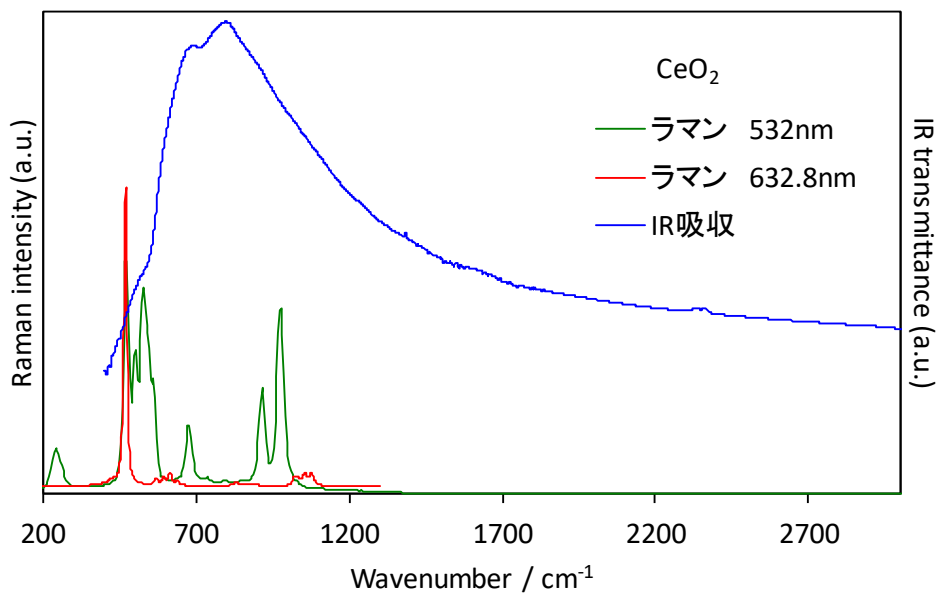


Fig. 2-36 CeO₂ のラマン散乱スペクトルおよび IR 吸収スペクトル

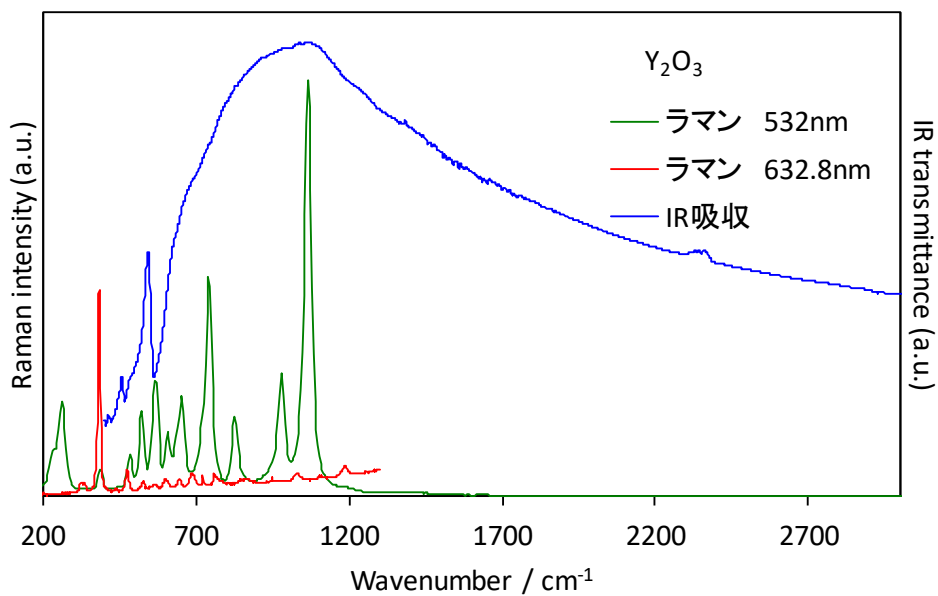


Fig. 2-37 Y₂O₃ のラマン散乱スペクトルおよび IR 吸収スペクトル

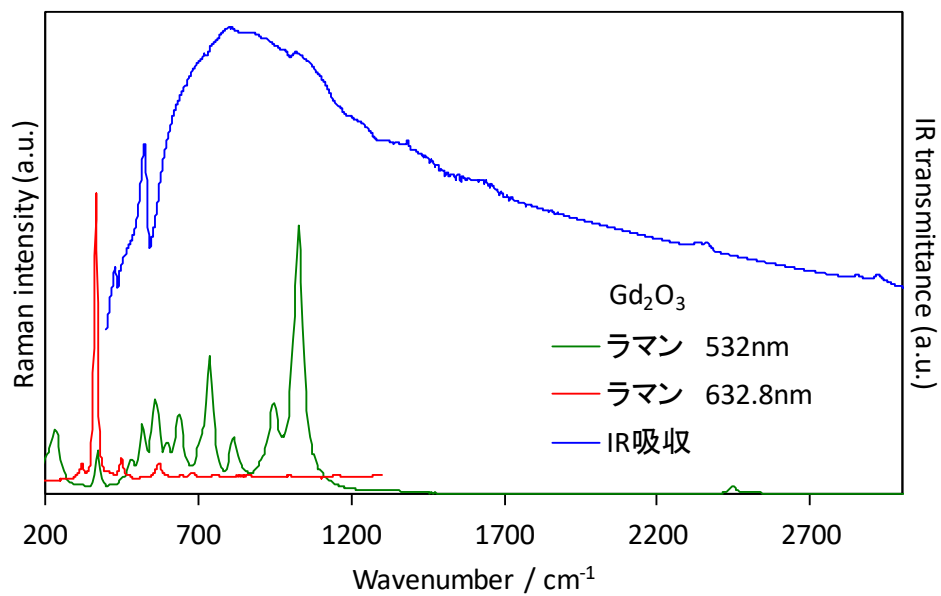


Fig. 2-38 Gd₂O₃ のラマン散乱スペクトルおよび IR 吸収スペクトル

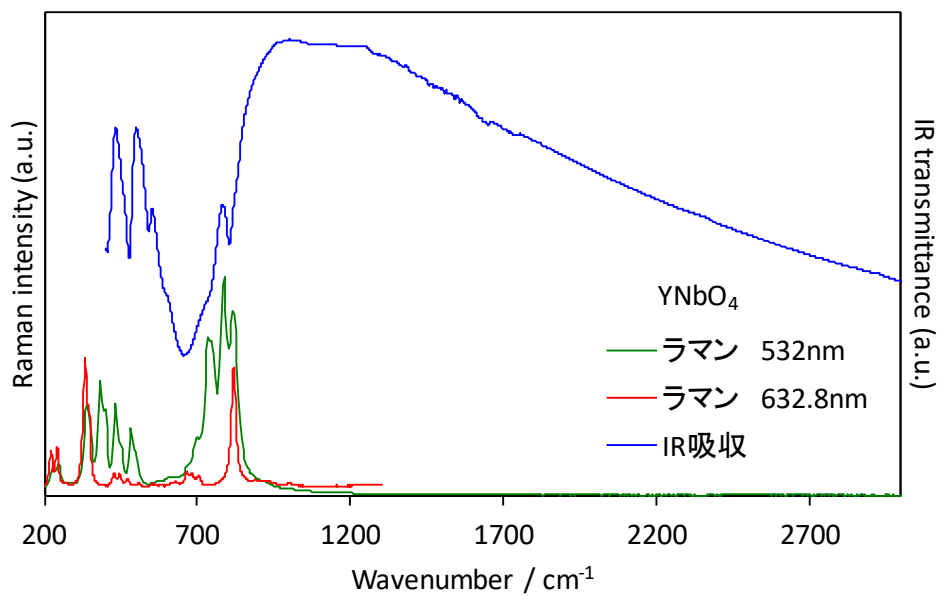


Fig. 2-39 YNbO₄ のラマン散乱スペクトルおよび IR 吸収スペクトル

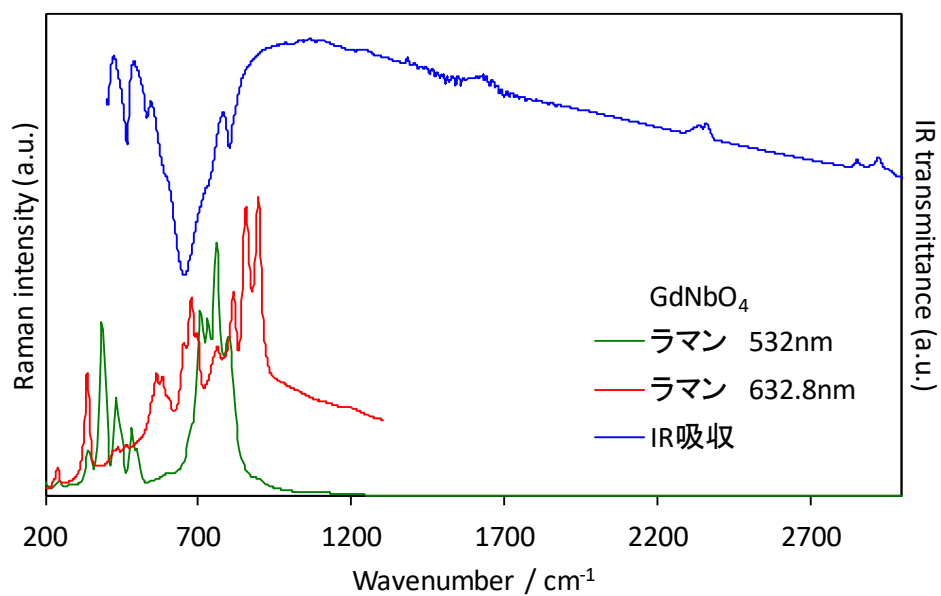


Fig. 2-40 GdNbO₄ のラマン散乱スペクトルおよび IR 吸収スペクトル

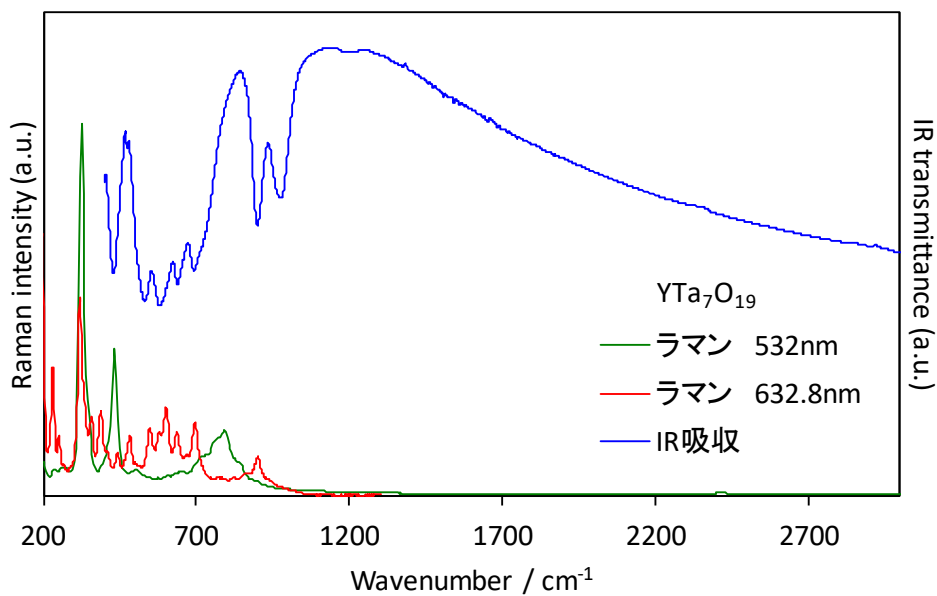


Fig. 2-41 YTa₇O₁₉ のラマン散乱スペクトルおよび IR 吸収スペクトル

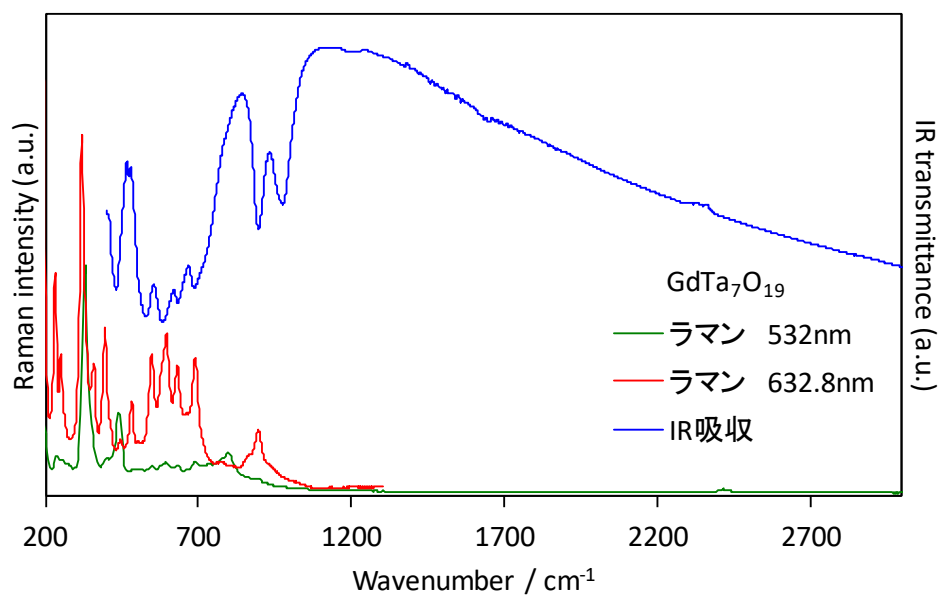


Fig. 2-42 GdTa₇O₁₉ のラマン散乱スペクトルおよび IR 吸収スペクトル

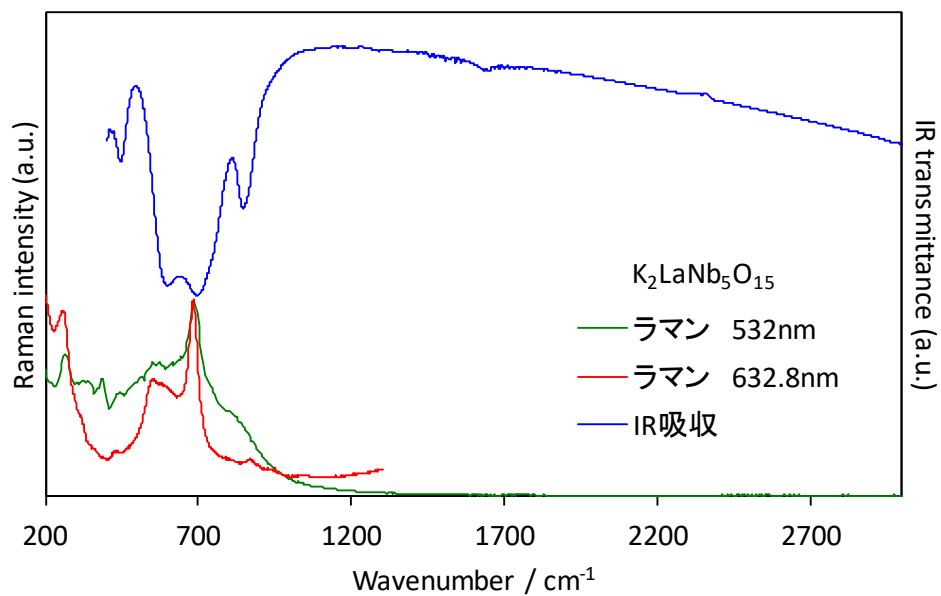


Fig. 2-43 K₂LaNb₅O₁₅ のラマン散乱スペクトルおよび IR 吸収スペクトル

2-4 結論

水溶液プロセスであるくえん酸錯体ゲル化法を用いて様々な結晶構造を有する酸化物 UC 蛍光体を合成し、UC 発光特性を調査した。

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。Er³⁺, Yb³⁺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、RE³⁺間距離を近くすることが UC 発光を向上させる。しかし、Er³⁺が近距離に多数ある場合には Er³⁺間の交差緩和によって発光強度の低下が起きやすい。CeO₂ や Y₂O₃ のような単純酸化物では、単位体積内にある RE³⁺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。複合酸化物は希土類イオンが入らないサイトを設計できるため、UC 蛍光体の母体結晶に適していることが示唆された。

単位体積あたりのドーパント数をそろえ、希土類イオン間の距離が同じ場合には、希土類イオン周囲の配位環境によって UC 発光特性が大きく変化した。RE³⁺置換サイトが反転対称性をもたない YTa₇O₁₉:Er³⁺, Yb³⁺ や GdT₇O₁₉:Er³⁺, Yb³⁺ と比較すると、反転対称性をもつ K₂LaNb₅O₁₅:Er³⁺, Yb³⁺ の UC 発光は非常に弱く、その発光強度は YTa₇O₁₉:Er³⁺, Yb³⁺ の 1%程度であった。希土類置換サイトの対称性は、希土類イオンの 4f-4f 電気双極子遷移の遷移確率を変化させるため、UC 発光特性を左右すると考えられる。YTa₇O₁₉ や GdT₇O₁₉ は他の母体結晶と比較して比較的高いフォノンエネルギーをもつが、希土類置換サイトの対称性や分布・距離が UC 発光に対して適しているために強い UC 発光を示した。この結果から、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 YTa₇O₁₉:Er³⁺, Yb³⁺ は、比較したサンプルの中で最も強い発光を示し、RE³⁺間の距離および RE³⁺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

**Er³⁺, Yb³⁺共ドーピング Ca-Ta-O 複合酸化物の
アップコンバージョン発光特性**

3-1 緒言

希土類を含む複合酸化物は、酸化物蛍光体として代表的母体結晶である Y_2O_3 のような希土類単純酸化物と比較すると、希土類イオン間の距離が離されるために非輻射緩和の確率を減少させることができることを第 2 章で示した。特に $YTa_7O_{19}:Er^{3+}, Yb^{3+}$ はその他の複合酸化物材料と比較しても強い緑色 UC 発光を示すことがわかった。 $YTa_7O_{19}:Er^{3+}, Yb^{3+}$ の UC 発光輝度は、一般的な単酸化物 UC 母体材料である $Y_2O_3:Er^{3+}, Yb^{3+}$ の約 20 倍であり (Fig. 3-1)、タンタルを含む複合酸化物において優れた UC 発光材料が発見できる可能性がある。

そこで本章では、タンタル酸化合物を母体結晶とした UC 蛍光体を用いて、希土類置換サイトの対称性が UC 発光特性に及ぼす影響について検討した。希土類ドーパントイオンの置換サイトを希土類イオンとイオン半径が近い Ca^{2+} とし、 Er^{3+}, Yb^{3+} を共ドーブした $Ca-Ta-O$ 複合酸化物について優れた UC 発光特性を示す母体結晶の調査を行った。この系では 2 価である Ca サイトに 3 価の希土類イオンをドーブするため、価数の違いによる希土類イオン周囲の配位環境の変化による発光特性の改善も期待した。くえん酸錯体ゲル化法による並列合成を用いて、種々の Ca/Ta 比を有するサンプルを合成し、UC 発光特性を比較した。

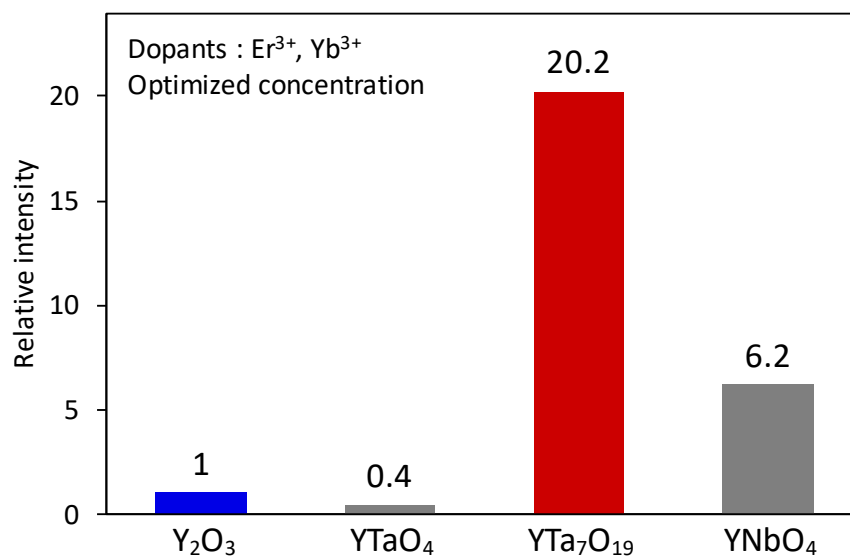


Fig. 3-1 980 nm 励起下における UC 発光強度の比較

3-2 実験

3-2-1 使用した試薬

第3章で使用した試薬を Table 3-1 に示す。

Table 3-1 使用した試薬

試薬名	純度 / %	グレード	会社名
Er ₂ O ₃	99.9		日本イットリウム株式会社
Yb ₂ O ₃	99.9		日本イットリウム株式会社
TaCl ₅	99.9		フルウチ化学株式会社
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	98.0	和光一級	和光純薬工業株式会社
アンモニア水	28.0~30.0	試薬特級	和光純薬工業株式会社
過酸化水素水	30.0~35.5	試薬特級	和光純薬工業株式会社
硝酸	60~61	試薬特級	和光純薬工業株式会社
くえん酸	98.0	和光特級	和光純薬工業株式会社

3-2-2 ストック溶液の調製

【硝酸カルシウム水溶液】

Ca(NO₃)₂·4H₂O 100 mmol を秤量し、蒸留水に溶解させた。蒸留水で全量を 100 mL とし、1 M-Ca(NO₃)₂ 水溶液を調製した。

【硝酸希土類水溶液】

Er₂O₃ または Yb₂O₃ 各 100 mmol を秤量した。これらの希土類酸化物に冷却しながら硝酸を加え、80 °C で加熱攪拌を行い溶解させた。蒸発乾固したのち蒸留水を加えて溶解させ、再度加熱攪拌および乾固を行った。再溶解・蒸発乾固を3回繰り返すことで過剰な硝酸を除去した。蒸留水で全量を 100 mL とし、1 M-Er(NO₃)₃ および 1 M-Yb(NO₃)₃ 水溶液を調製した。

【くえん酸タンタル錯体水溶液】

TaCl₅ 50 mmol をグローブボックス内で秤量し、ドラフト中で氷冷しながら過酸化水素水 500 g およびアンモニア水 120 g を加えて静置し、ペルオキシ Ta 酸錯体として溶解させた。錯形成剤としてくえん酸を 150 mmol を加えて安定化させ、60 °C で加熱攪拌した。蒸発乾固したのち蒸留水を加えて溶解させ、再度加熱攪拌および乾固を行った。再溶解・蒸発乾固を3回繰り返すことで、過剰なアンモニアと過酸化水素を除去した。蒸留水で 100 mL とし、0.5M-くえん酸 Ta 錯体水溶液を調製した。

【くえん酸水溶液】

くえん酸 3 mol を秤量し、蒸留水に溶解させた。蒸留水で全量を 1000 mL とし、3 M-くえん酸水溶液を調製した。

3-2-3 合成操作

Er^{3+} 2 mol%, Yb^{3+} 4 mol% 共ドープタンタル酸カルシウム UC 蛍光体をくえん酸錯体ゲル化法で合成した。

ストック溶液を混合して Ca/Er/Yb の混合水溶液を調製した。混合液中のモル比は Ca:Er:Yb = 94:2:4 とした。この溶液とくえん酸 Ta 錯体水溶液を種々の割合で試験管に加えた。この金属水溶液にゲル化剤としてくえん酸水溶液をモル比で全金属の 5 倍量になるよう加えて混合した。水溶液を 120 °C で加熱濃縮してゲル化させ、さらに 450 °C で仮焼して前駆体とした。前駆体を粉砕した後、大気中で 1200 °C で 5 時間焼成してサンプルを得た。上記の錯体ゲル化法による合成手順を Fig. 3-2 に示す。

本実験における仕込み組成比を Table 3-2 に示す。単純酸化物である CaO と、既知のタンタル酸カルシウムを含む 12 種の組成比で合成を行った。全ての試料における Er^{3+} , Yb^{3+} ドープ量は Ca に対しそれぞれ 2 mol% および 4 mol% である。

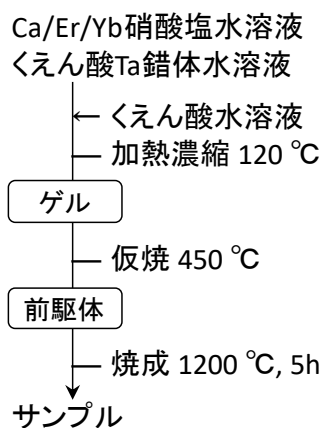


Fig. 3-2 錯体ゲル化法による合成手順

Table 3-2 仕込み比および目的相の組成比

No.	Ratios of Ca and Ta		Target phase
	Ca	Ta	
#1	100	0.0	CaO
#2	90.0	10.0	—
#3	80.0	20.0	—
#4	70.0	30.0	—
#5	66.7	33.3	Ca ₄ Ta ₂ O ₉
#6	60.0	40.0	—
#7	50.0	50.0	Ca ₂ Ta ₂ O ₇
#8	40.0	60.0	—
#9	33.3	66.7	CaTa ₂ O ₆
#10	30.0	70.0	—
#11	20.0	80.0	CaTa ₄ O ₁₁
#12	10.0	90.0	—

3-2-4 評価

サンプルは XRD 測定、近赤外励起-可視発光スペクトル測定を行い評価した。第 3 章でサンプルの評価に用いた装置と測定条件を以下に示す。

【X 線回折装置 (X-ray diffraction : XRD)】

D8 ADVANCE Bruker Japan 株式会社

X 線源 : CuK α 線 ($\lambda = 0.15418$ nm)

印加電圧・電流 : 20 kV - 40 mA

走査範囲 : 5 ~ 90°

ステップ幅 : 0.01 ~ 0.02°

走査速度 : 0.1 sec / 1 step

【近赤外励起可視発光スペクトル測定装置】

光源 : 980 nm 半導体レーザー LDC205C THORLABS

検出器 : 瞬間マルチ測光システム MCPD-7700:311C 大塚電子株式会社

測定範囲 : 325 ~ 1100 nm

3-3 結果および考察

3-3-1 XRD 測定

Fig. 3-3 に各仕込み比における合成サンプルの XRD パターンを示す。全ての回折ピークは標準データによって同定され、既知物質以外の生成は確認されなかった。各サンプルの同定結果を Table 3-2 にまとめる。タンタル酸カルシウムのホスト化合物として、 $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、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、それぞれ仕込み比が化

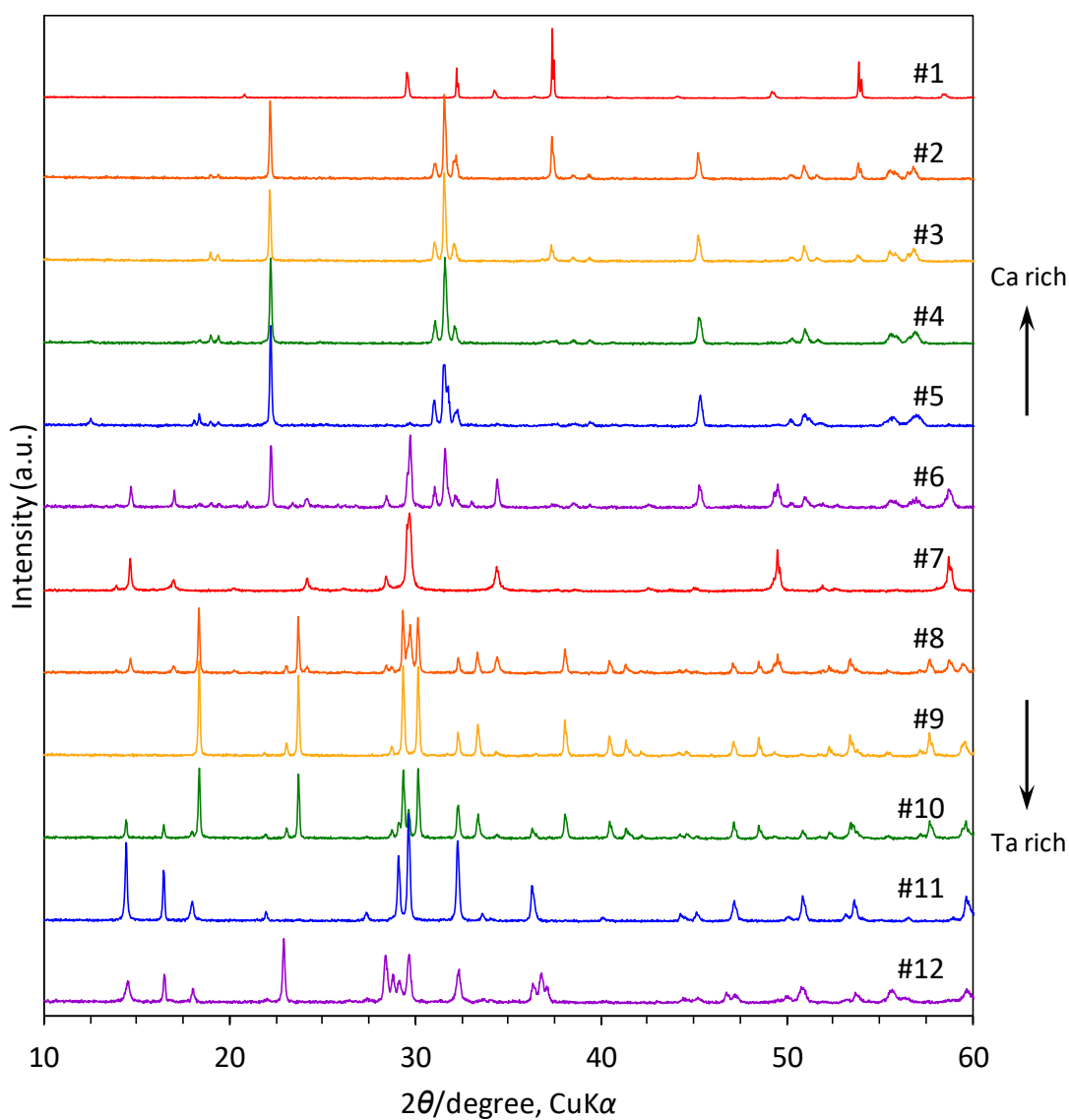


Fig. 3-3 各仕込み比の合成サンプルの XRD パターン

Table 3-3 合成サンプルの測定結果

No.	Primary phase	Secondary phase
#1	CaO	Yb ₂ O ₃
#2	Ca ₄ Ta ₂ O ₉	CaO
#3	Ca ₄ Ta ₂ O ₉	CaO
#4	Ca ₄ Ta ₂ O ₉	—
#5	Ca ₄ Ta ₂ O ₉	—
#6	Ca ₄ Ta ₂ O ₉	α -Ca ₂ Ta ₂ O ₇
#7	α -Ca ₂ Ta ₂ O ₇	—
#8	β -CaTa ₂ O ₆	α -Ca ₂ Ta ₂ O ₇
#9	β -CaTa ₂ O ₆	—
#10	β -CaTa ₂ O ₆	CaTa ₄ O ₁₁
#11	CaTa ₄ O ₁₁	—
#12	CaTa ₄ O ₁₁	Ta ₂ O ₅

学量論比のときに単相で合成された。Sample #1 では、主相である CaO の他にドーパントである希土類イオンに由来する不純物相が確認されたことから、CaO に対する希土類イオンの固溶限度は 6 mol%以下であることがわかる。他のサンプルでは希土類イオンに由来する不純物相は観察されなかったことから、Er³⁺および Yb³⁺がホスト格子に導入されたことが示唆される。

3-3-2 アップコンバージョン発光特性

980 nm レーザー励起下での各サンプルの UC 発光輝度の比較を Fig. 3-4 に示す。 α -Ca₂Ta₂O₇:Er³⁺, Yb³⁺単相である Sample #7 が、CaO を含む全て試料の中で最も弱い UC 発光を示した。一方、ホスト材料として CaTa₄O₁₁ を含む Sample #10~12 は強い UC 発光を示した。

Fig. 3-5~Fig. 3-8 に、Ca₄Ta₂O₉、cubic α -Ca₂Ta₂O₇、orthorhombic β -CaTa₂O₆、CaTa₄O₁₁ の結晶構造と、希土類イオンが置換される Ca²⁺サイトの配位環境を示す。cubic α -Ca₂Ta₂O₇ (Fig. 3-6)で希土類イオンが置換される Ca²⁺サイトは $\bar{3}m$ 対称性であり、反転対称性を有する。選択則によれば反転対称性のサイトでは f-f 電気双極子遷移は禁制であり、 α -Ca₂Ta₂O₇は希土類イオンの局所環境に起因して UC 発光が弱くなったと考えられる。一方発光が強い CaTa₄O₁₁ (Fig. 3-8)の希土類置換サイトは非反転対称性であることから、f-f 電気双極子遷移が起りやすい環境であることがわかる。

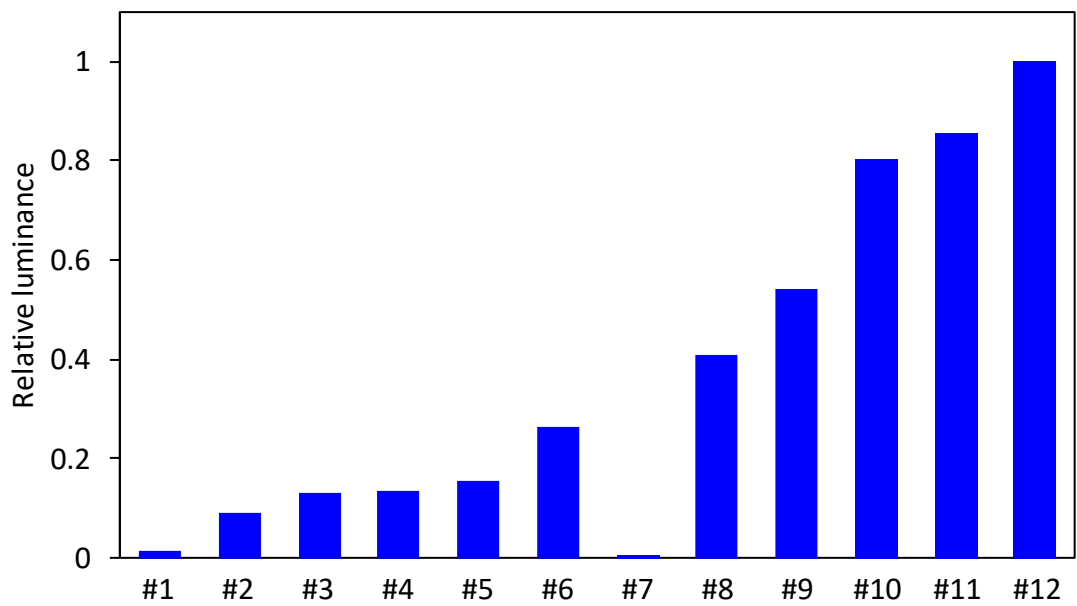


Fig. 3-4 980 nm レーザー励起下における各合成サンプルの相対 UC 発光輝度

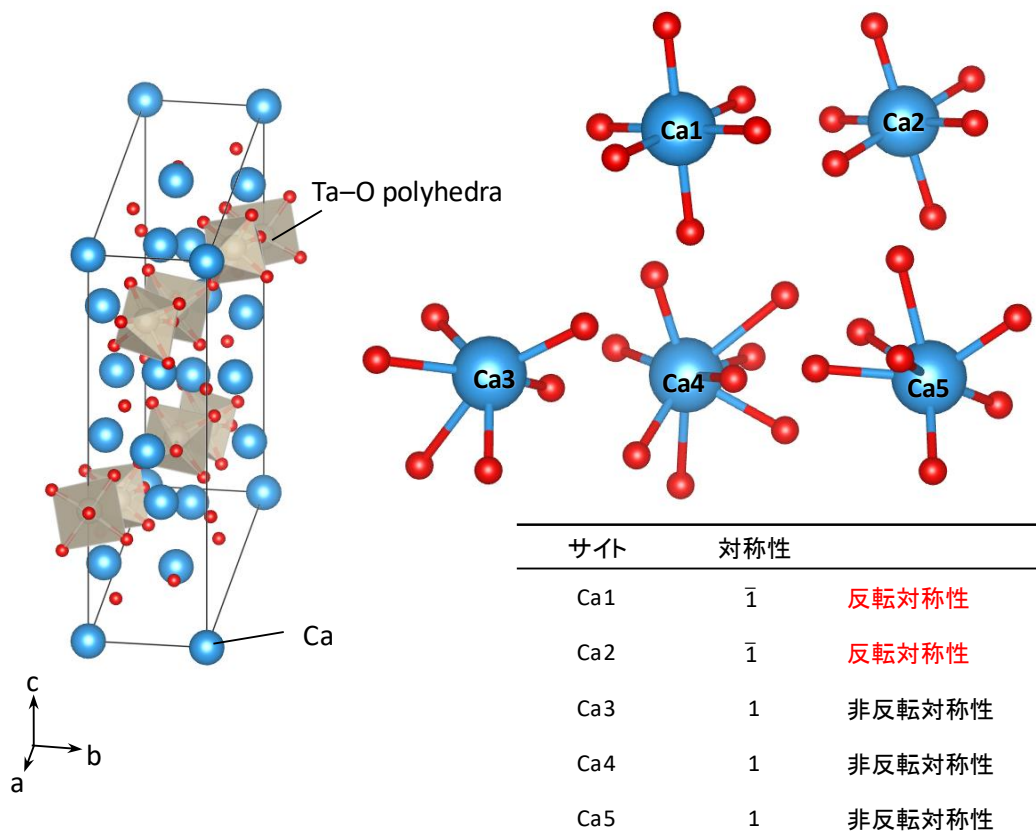


Fig. 3-5 $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ の結晶構造および希土類置換サイト配位環境

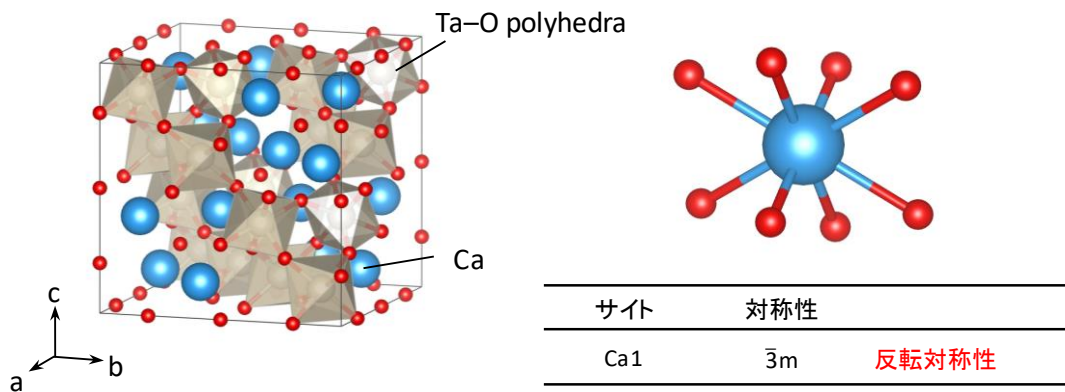


Fig. 3-6 α - $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ の結晶構造および希土類置換サイト配位環境

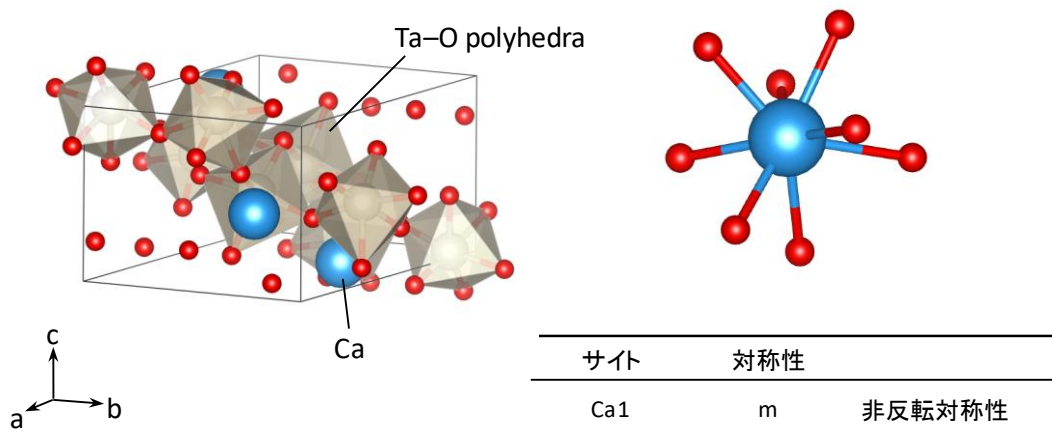


Fig. 3-7 β - CaTa_2O_6 の結晶構造および希土類置換サイト配位環境

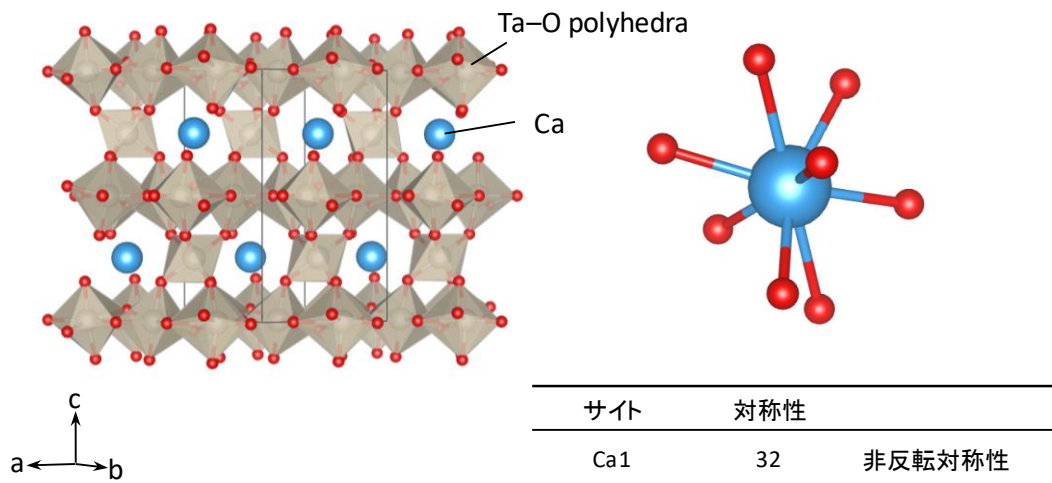


Fig. 3-8 CaTa₄O₁₁ の結晶構造および希土類置換サイト配位環境

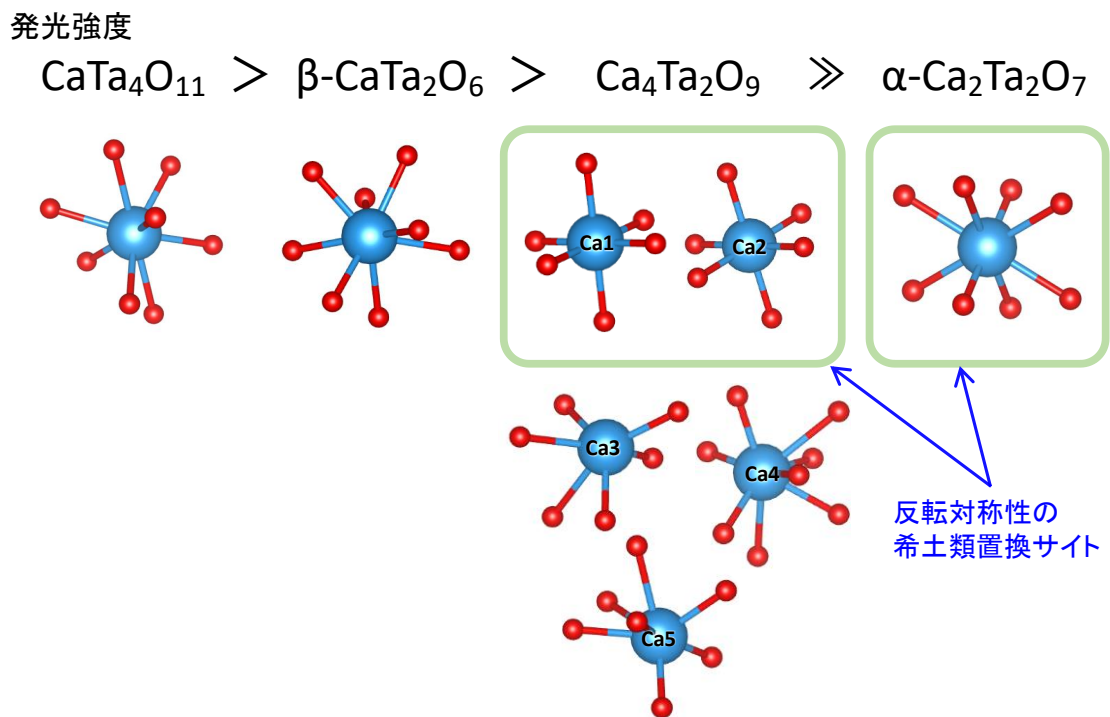


Fig. 3-9 Ca-Ta-O 複合酸化物の希土類置換サイト配位環境と UC 発光強度の関係

Fig. 3-9 に Ca-Ta-O 複合酸化物の希土類置換サイト配位環境と UC 発光強度の関係を示す。UC 発光が最も弱い cubic α-Ca₂Ta₂O₇ は反転対称性の希土類サイトのみであり、次いで発光が弱い Ca₄Ta₂O₉ は、5 つある Ca²⁺ サイトのうち Ca1 および Ca2 の 2 つのサイトが反転

対称性である。このため $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ は反転対称をもたないサイトに置換された希土類イオンが主に発光をしていると考えられる。 $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ユニットセルには 16 個の Ca^{2+} があり、Ca1 および Ca2 サイトの Ca^{2+} は 4 個と少ない。しかし、反転対称性の希土類置換サイトがない orthorhombic $\beta\text{-CaTa}_2\text{O}_6$ および $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ と比較すると UC 発光強度は圧倒的に低いことから、結晶格子内に反転対称性の希土類イオンサイトがあることは UC 発光に対して大きく不利になると考えられる。またこの結果から、希土類イオンの配位環境は UC 発光特性を特徴付ける重要なパラメーターであると言える。

$\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ と $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$ の結晶構造を Fig. 3-10 に示す。これらの母体材料では、希土類ドーパントイオンが置換される Ca^{2+} サイトおよび Y^{3+} サイトは反転対称性を持たず、両者とも $3\ 2$ で表される同じ D_3 サイト対称性を有する。Fig. 3-11 に $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}:\text{Er}^{3+}$ 2 mol%, Yb^{3+} 4 mol% および $\text{YTa}_7\text{O}_{19}:\text{Er}^{3+}$ 10 mol%, Yb^{3+} 40 mol% の UC 発光スペクトルを示す。 Er^{3+} の UC 緑色発光は短波長側の発光($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)と長波長側の発光($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)があり、多くの母体結晶では $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移による発光の方が強く現れる(Fig. 3-12)。 $\text{YTa}_7\text{O}_{19}:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} の UC 緑色発光は、 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移が強く現れるという特徴があり、 $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} は $\text{YTa}_7\text{O}_{19}:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} と非常に類似した発光スペクトル形状を示した。また、赤色発光が緑色発光に比べると非常に弱い点でも $\text{YTa}_7\text{O}_{19}:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} の特徴と一致している。このことから、 $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ と

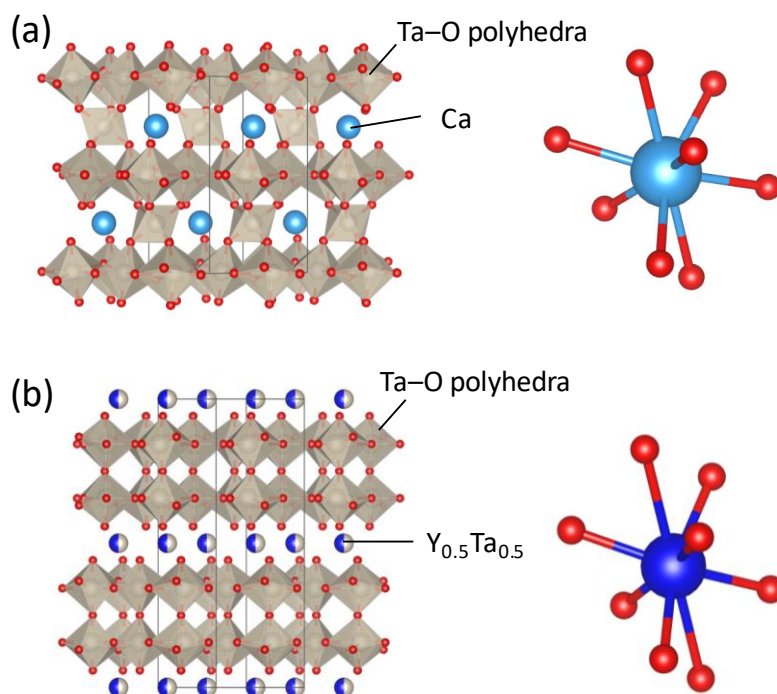


Fig. 3-10 結晶構造と希土類置換サイトの配位環境
(a) $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ (b) $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$

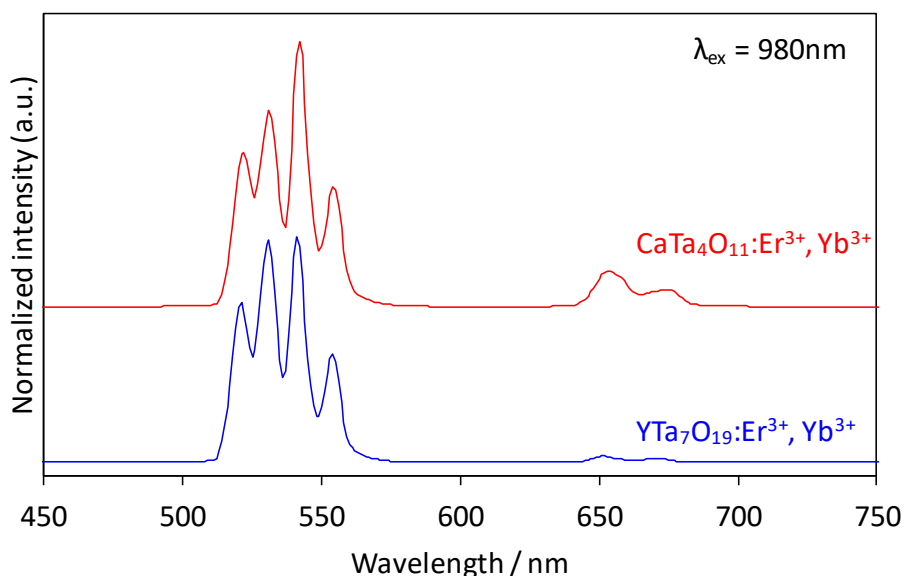


Fig. 3-11 CaTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺および YTa₇O₁₉:Er³⁺, Yb³⁺の UC 発光スペクトル

YTa₇O₁₉ 内の Er³⁺イオンが同じ対称性を有していることが示された。CaTa₄O₁₁ と YTa₇O₁₉ はそれぞれ Ca-Ta-O 複合酸化物、Y-Ta-O 複合酸化物の中で強い発光を示す母体結晶であり、これらの希土類置換サイト対称性が UC 発光に対して非常に適した配位環境であると結論づけられる。

本研究では、電荷補償剤を添加しないで合成している。母体結晶の置換ホストイオンとドーパントの電荷が異なる場合、電荷補償のためにカチオン空孔またはアニオンイオンがホスト格子に導入されると考えられる^{85,86}。したがって、希土類イオンの結晶場および周囲の環境は、Ca²⁺イオンと希土類イオンとの間の電荷不均衡のために変化する。希土類イオンの周囲環境の変化は、電子遷移を促進することができる^{11,12}。このことから、希土類イオンの局所的な結晶場の対称性が低下することにより希土類イオンの禁制遷移則を破り、Er³⁺の発光強度が向上するのに有利に働いている可能性がある。一方で、CaTa₄O₁₁ と YTa₇O₁₉ の UC 発光スペクトル形状が大きく変わらないことから、電荷不均衡による希土類イオン配位環境の変化は大きなものではないと考えられる。

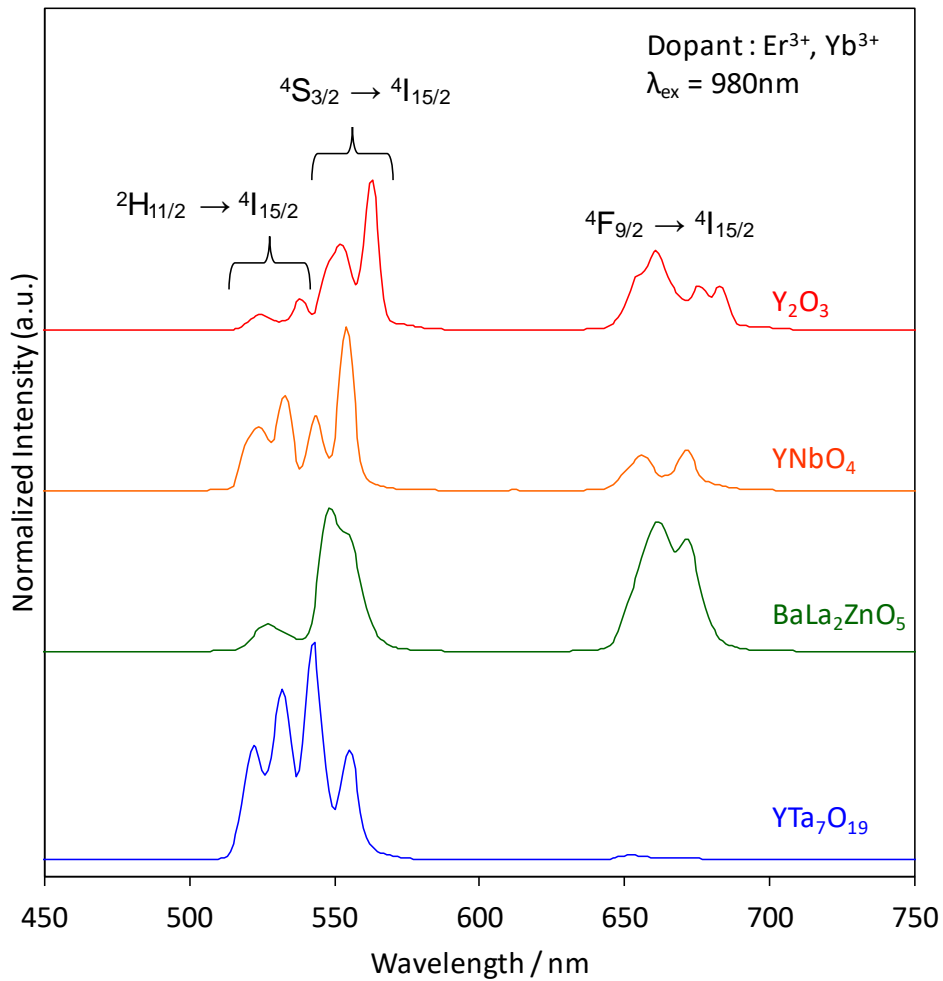


Fig. 3-12 Er³⁺, Yb³⁺共ドープサンプルの UC 発光スペクトル形状比較

3-3-3 アップコンバージョン発光メカニズム

UC 発光メカニズムを調べるために、CaTa₄O₁₁:Er³⁺ 2 mol%, Yb³⁺ 4 mol%の UC 発光強度における励起光強度依存性を測定した。Fig. 3-13 に 980 nm レーザー励起による UC 発光スペクトル、Fig. 3-14 に 980 nm 励起強度に対する UC 発光強度の両対数プロットを示す。不飽和 UC プロセスの場合、発光準位を占有するために必要な光子数は、以下の関係によって求めることができる^{14,87,88}。

$$\ln(I_{UC}) \propto n \ln(I_{NIR}) \quad (3-1)$$

ここで I_{UC} は UC 発光強度、 I_{NIR} は励起レーザー強度、 n は UC 発光に必要とされる励起光子の数である。実験データのプロットの勾配は、緑色発光について 1.96、赤色発光について

1.66 であり、 n は 2 に近い値である。このことから、 $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}:\text{Er}^{3+} 2 \text{ mol}\%$, $\text{Yb}^{3+} 4 \text{ mol}\%$ の緑色および赤色 UC 発光は 2 光子励起プロセスによるものであることがわかる。

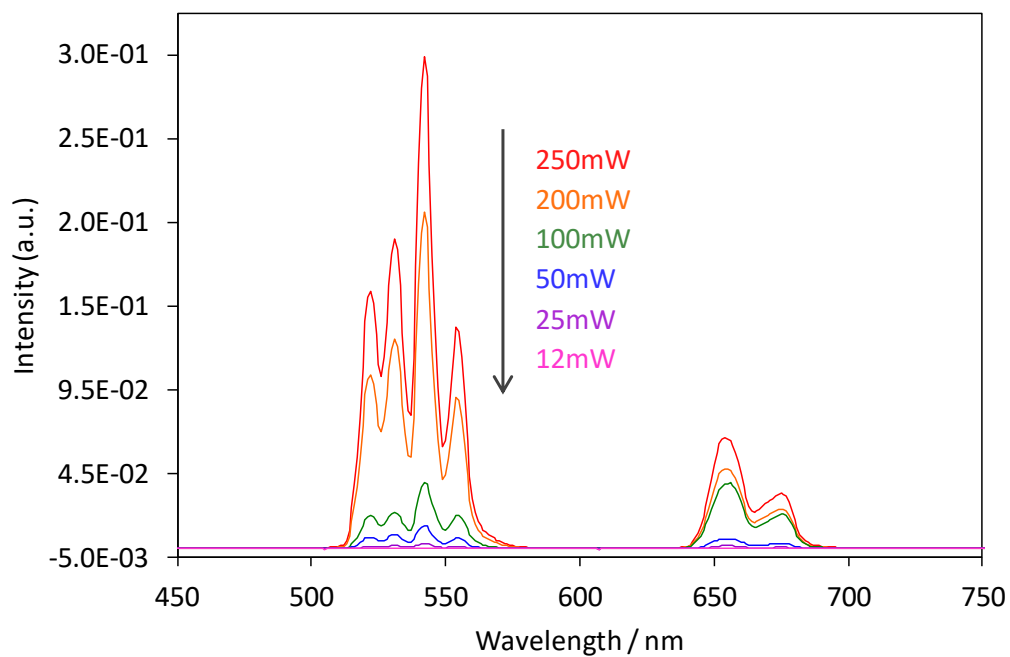


Fig. 3-13 各励起レーザー強度における $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}:\text{Er}^{3+} 2 \text{ mol}\%$, $\text{Yb}^{3+} 4 \text{ mol}\%$ の UC 発光スペクトル

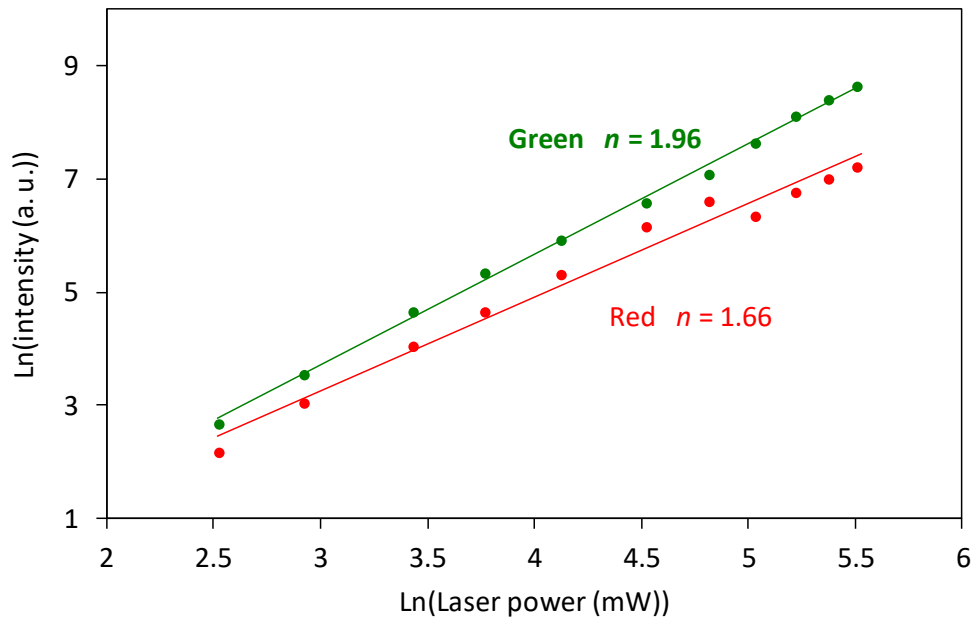


Fig. 3-14 CaTa₄O₁₁:Er³⁺ 2 mol%, Yb³⁺ 4 mol%の UC 発光強度における励起光強度依存性

Fig. 3-15 に、Er³⁺および Yb³⁺のエネルギー準位図と CaTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺で起こりうる UC 発光プロセスを示す。UC プロセスには、励起状態吸収(excited-state absorption : ESA)プロセスとエネルギー移動アップコンバージョン(energy transfer up-conversion : ETU)プロセスの両方の寄与が考えられる。ESA プロセスでは、980 nm の光子を連続的に吸収すると、Er³⁺が最初に基底状態 ⁴I_{15/2} 準位から ⁴I_{11/2} 準位に、次いで ⁴F_{7/2} 準位に励起される。ETU プロセスでは、Yb³⁺が 980 nm の光子エネルギーを吸収し、基底状態 ²F_{7/2} 準位から ²F_{5/2} 準位に励起され、励起状態の Yb³⁺から近くの Er³⁺へと ET が起こり Er³⁺は ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2} 準位に励起される。別の励起 Yb³⁺がこの励起 ⁴I_{11/2} 状態にある Er³⁺にエネルギーを移動することで、さらに ⁴F_{7/2} 準位への励起が起こる。Er³⁺および Yb³⁺を共ドープした系では、効率的な UC 発光は ETU プロセスに関連している^{13,89,90}。Yb³⁺は吸収断面積が Er³⁺より大きく、Yb³⁺の ²F_{7/2} → ²F_{5/2} 遷移は Er³⁺の多様な 4f-4f 遷移が良好な共鳴を示すので、Yb³⁺は発光イオンにおける UC プロセス効率を高める増感剤として機能する。非輻射緩和を經由して、Er³⁺は ⁴F_{7/2} 状態から ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2} 状態になり、2 光子励起を伴う ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} の緑色発光 ⁴I_{3/2} → ⁴I_{15/2} の赤色発光が起こる。また、Er³⁺が ⁴I_{11/2} から ⁴I_{13/2} に緩和した場合は Yb³⁺からの ET プロセスによる ⁴I_{13/2} → ²F_{5/2} 遷移によって ⁴F_{9/2} 状態が引き起こされ、この経路でも 2 光子励起の赤色発光が起こる。

CaTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺は、赤色 UC 発光が緑色発光と比較してはるかに弱い。これらの結果から、CaTa₄O₁₁ 中の Er³⁺の ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴F_{9/2} および ⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2} の非輻射遷移確率は、²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} の輻射遷移確率よりも低いと考えられる。

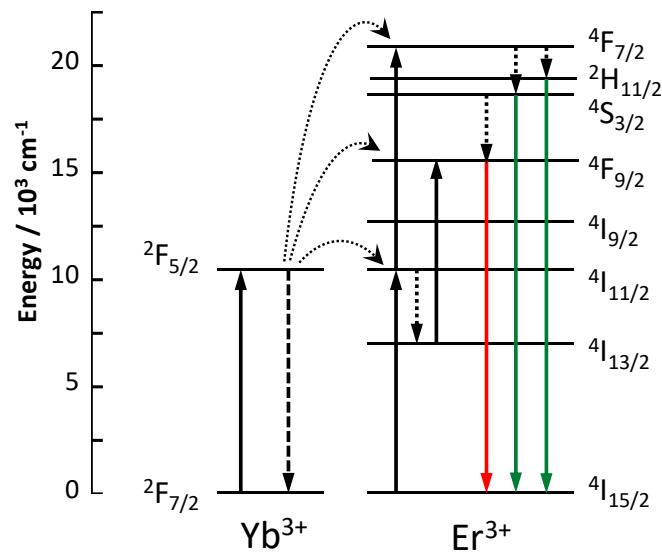


Fig. 3-15 980 nm 励起下における Er^{3+} , Yb^{3+} 共ドープ系のエネルギー準位図と UC メカニズム

3-4 結論

種々の Ca/Ta 比を有する Er^{3+} , Yb^{3+} 共ドープカルシウムタンタル酸塩 UC 蛍光体をくえん酸錯体ゲル化法による並列合成を用いて合成した。タンタル酸カルシウムの宿主化合物として、 $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、cubic $\alpha\text{-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、orthorhombic $\beta\text{-CaTa}_2\text{O}_6$ 、 $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ の 4 種類が得られた。 Er^{3+} 2 mol%, Yb^{3+} 4 mol% 共ドープサンプルの 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 $\alpha\text{-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$, 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。 $\beta\text{-CaTa}_2\text{O}_6:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} と最も強い発光を示した $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} は Ca^{2+} サイトが反転対称性ではない。よって、希土類イオンが置換される Ca^{2+} サイトの対称性が UC 発光強度を大きく変化させ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、 YT_7O_{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希土類イオンのサイト対称性が 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が示された。

第4章

**Er³⁺, Yb³⁺共ドーブ SrTa₄O₁₁ 多形における
アップコンバージョン発光特性の比較と
発光メカニズムに対する配位環境の影響**

4-1 緒言

より明るく、高い発光効率を有する UC 蛍光体を得るためには、母体結晶がどのように発光特性に影響を与えるかを明らかにする必要がある。第 3 章では希土類イオンの配位環境が UC 発光特性を決定づける重要なパラメーターであることがわかった。しかし、母体結晶のフォノンエネルギーも UC 発光特性に対して重要であることは間違いなく、結晶構造の影響を詳細に調べるためには、フォノンエネルギーが同じ母体結晶同士での比較を行うことが望ましい。

AETa₄O₁₁ (AE = Ca, Sr, Ba)は、イオン半径によって hexagonal 相または tetragonal tungsten bronze (TTB)の結晶構造をとる (Table 4-1)。このうち hexagonal 相・TTB 相の両方が報告されているのは SrTa₄O₁₁ のみである。結晶構造が違うため、これら 2 つの結晶多形は厳密にはフォノンエネルギーが異なるが、元素が同じであるためにフォノンエネルギーは十分に近いと見なすことができる。SrTa₄O₁₁ の結晶多形を作り分けることで結晶構造のみの影響を調べることができると考えられる。CaTa₄O₁₁ は低対称性の希土類置換サイトを有し、強い発光を示すことが第 3 章でわかっている。同じ結晶構造である hexagonal SrTa₄O₁₁ も CaTa₄O₁₁ のように強い UC 発光を示すことが期待される。

本章では水溶液プロセスによって SrTa₄O₁₁ 結晶多形を合成し、Er³⁺, Yb³⁺共ドープサンプルの UC 発光特性を比較することで希土類イオン配位環境が発光特性に及ぼす影響を調査した。また、発光に至る各プロセス (吸収・エネルギー移動・発光)に対する影響についても調査した。

Table 4-1 AETa₄O₁₁ (AE = Ca, Sr, Ba)の結晶相

	結晶相	
	hexagonal	Tetragonal
CaTa ₄ O ₁₁	○	
SrTa ₄ O ₁₁	○	○
BaTa ₄ O ₁₁		○

○ : 相の報告あり

4-2 実験

4-2-1 使用した試薬

第4章で使用した試薬を Table 4-2 に示す。

Table 4-2 使用した試薬

試薬名	純度 / %	グレード	会社名
Er ₂ O ₃	99.9		日本イットリウム株式会社
Yb ₂ O ₃	99.9		日本イットリウム株式会社
TaCl ₅	99.9		フルウチ化学株式会社
Sr(NO ₃) ₂	98.0	特級	関東化学株式会社
アンモニア水	28.0~30.0	試薬特級	和光純薬工業株式会社
過酸化水素水	30.0~35.5	試薬特級	和光純薬工業株式会社
硝酸	60~61	試薬特級	和光純薬工業株式会社
くえん酸	98.0	和光特級	和光純薬工業株式会社

4-2-2 ストック溶液の調製

【硝酸ストロンチウム水溶液】

Sr(NO₃)₂·4H₂O 100 mmol を秤量し、蒸留水に溶解させた。蒸留水で全量を 100 mL とし、1 M-Sr(NO₃)₂ 水溶液を調製した。

【硝酸希土類水溶液】

Er₂O₃ または Yb₂O₃ 各 100 mmol を秤量した。これらの希土類酸化物に冷却しながら硝酸を加え、80 °C で加熱攪拌を行い溶解させた。蒸発乾固したのち蒸留水を加えて溶解させ、再度加熱攪拌および乾固を行った。再溶解・蒸発乾固を3回繰り返すことで過剰な硝酸を除去した。蒸留水で全量を 100 mL とし、1 M-Er(NO₃)₃ および 1 M-Yb(NO₃)₃ 水溶液を調製した。必要に応じてこの溶液を蒸留水で希釈し、0.1 M 水溶液を調製した。

【くえん酸タンタル錯体水溶液】

TaCl₅ 50 mmol をグローブボックス内で秤量し、ドラフト中で氷冷しながら過酸化水素水 500 g およびアンモニア水 120 g を加えて静置し、ペルオキシ Ta 酸錯体として溶解させた。錯形成剤としてくえん酸を 150 mmol を加えて安定化させ、60 °C で加熱攪拌した。蒸発乾固したのち蒸留水を加えて溶解させ、再度加熱攪拌および乾固を行った。再溶解・蒸発乾固を3回繰り返すことで、過剰なアンモニアと過酸化水素を除去した。蒸留水で 100 mL とし、0.5M-くえん酸 Ta 錯体水溶液を調製した。

【くえん酸水溶液】

くえん酸 3 mol を秤量し、蒸留水に溶解させた。蒸留水で全量を 1000 mL とし、3 M-くえん酸水溶液を調製した。

4-2-3 合成操作

Er^{3+} 2 mol%, Yb^{3+} 4 mol% 共ドープ $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ をくえん酸錯体ゲル化法および水熱法により合成した。

【くえん酸錯体ゲル化法】

ストック溶液を混合して Sr/Er/Yb の混合水溶液を調製した。混合液中のモル比は Sr:Er:Yb = 94:2:4 とした。この溶液とくえん酸 Ta 錯体水溶液を (Ca:Er:Yb):Ta = (0.94:0.02:0.04):4 となるように試験管に加えた。この金属水溶液にゲル化剤としてくえん酸水溶液をモル比で全金属の 5 倍量になるよう加えて混合した。水溶液を 120 °C で加熱濃縮してゲル化させ、さらに 450 °C で仮焼して前駆体とした。前駆体を粉砕した後、大気中で 500 °C ~ 1200 °C で 5 時間焼成してサンプルを得た。上記の錯体ゲル化法による合成手順を Fig. 4-1 に示す。

【水熱法】

金属比は錯体ゲル化法と同じで、金属の総量は 1.25 mmol とした。10mL の過酸化水素水および各ストック溶液をテフロンオートクレーブ (Fig. 4-2) に入れ、蒸留水を加えて全量を 20 mL とした。230 °C で 20 時間水熱処理した後、得られた生成物を遠心分離により分離し、蒸留水での洗浄を 2 回繰り返した後に回収した。粉末試料を 60 °C で乾燥させた後、1100 °C で 0.5 時間アニール処理をすることで、最終的なサンプルを得た。上記の水熱法による合成手順を Fig. 4-3 に示す。

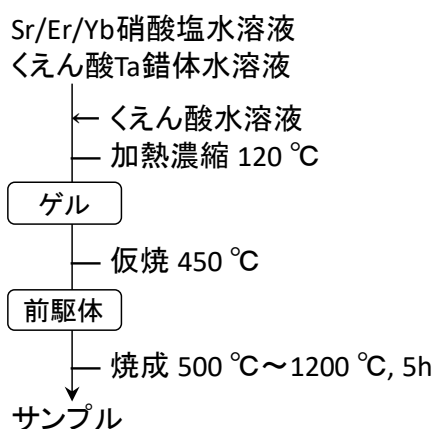


Fig. 4-1 錯体ゲル化法による合成手順



Fig. 4-2 水熱合成用オートクレーブと模式図
 (写真左) ステンレス製外容器、(写真右) テフロン製内容器

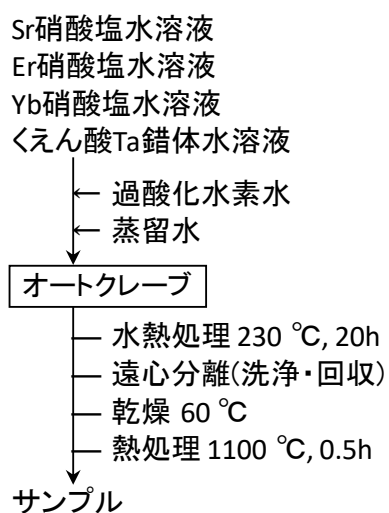


Fig. 4-3 水熱法による合成手順

4-2-4 評価

サンプルは XRD 測定、近赤外励起-可視発光スペクトル測定、DC 発光スペクトル測定、UV-Vis 拡散反射スペクトル測定、IR 吸収スペクトル測定、ラマン散乱スペクトル測定を行い評価した。第 4 章でサンプルの評価に用いた装置と測定条件を以下に示す。

【X 線回折装置 (X-ray diffraction : XRD) 】

D8 ADVANCE Bruker Japan 株式会社

X線源：CuK α 線 ($\lambda = 0.15418$ nm)

印加電圧・電流：20 kV - 40 mA

走査範囲：5 ~ 90°

ステップ幅：0.01 ~ 0.02°

走査速度：0.1 sec / 1 step

【近赤外励起可視発光スペクトル測定装置】

光源：980 nm 半導体レーザー L980P300J THORLABS

レーザーコントローラー：LDC205C THORLABS

温度コントローラー：TED200C THORLABS

検出器：瞬間マルチ測光システム MCPD-7700:311C 大塚電子株式会社

測定範囲：325 ~ 1100 nm

【蛍光光度計】

FP-8600 日本分光株式会社

励起源：150 W キセノンランプ

励起バンド幅：5 nm

蛍光バンド幅：5 nm

測定範囲：500 ~ 1010 nm (蛍光)

走査速度：200 nm/min (蛍光)

【紫外可視分近赤外光光度計 (UV-Vis-NIR spectrometer) 】

V-670 日本分光株式会社

測定範囲：190 ~ 2700 nm

UV/Vis バンド幅：5.0 nm

NIR バンド幅：20.0 nm

走査速度：1000nm / min

【ラマン分光装置】

STR150 アイリックス株式会社

光源：532 nm 半導体レーザー

波数分解能：2 cm⁻¹

空間分解能：縦横 1 μ m・深さ 2.5 μ m

測定範囲：100 ~ 1600 cm⁻¹

露光時間：1 sec

NRS-3300FL 日本分光株式会社

光源：532 nm レーザー/785 nm レーザー

波数分解能：0.4 cm⁻¹ (532 nm)

測定範囲：160～1270 cm⁻¹ (532 nm) / 90～1850 cm⁻¹ (785 nm)

露光時間：10 sec (532 nm) / 20 sec (785 nm)

【赤外分光光度計 (IR)】

FT/IR-4700 日本分光株式会社

KBr 法

測定範囲：350～5000 cm⁻¹

走査速度：2 mm / sec

4-3 結果および考察

4-3-1 Er³⁺, Yb³⁺共ドーピング SrTa₄O₁₁ 多形の合成条件の検討

Hexagonal SrTa₄O₁₁ は固相法による合成が報告されているが、2種類の希土類イオンをドーピングする UC 蛍光体では、希土類イオンが均一にドーピングできず一部に偏析すると濃度消光による発光低下が起きやすくなってしまうため、水溶液プロセスでの合成を目指した。

Hexagonal および TTB の2つの結晶多形の合成手法を検討した。SrTa₄O₁₁ は、1180 °C で低温相である hexagonal から高温相である TTB に相転移することが報告されている^{91,92}。そこで、くえん酸錯体ゲル化法による焼成温度を検討した。Fig. 4-4 に各焼成温度におけるサンプルの XRD パターンを示す。600 °C まではアモルファスで、700 °C 以上で結晶化が確認された。700 °C 以上でのピークは全て TTB 相のピークと一致し、hexagonal 相は確認できなかった。これにより、くえん酸錯体ゲル化法では hexagonal 相の合成はできないことがわかった。

より低温での合成をするために、水熱法による合成を行った。水熱処理後の前駆体の熱処理は相転移が報告されている 1180 °C 以下になるように、1100 °C で行った。水熱法によって合成したサンプルの XRD パターンを Fig. 4-5 に示す。合成サンプルの XRD パターンが PDF No. 16-0708 と一致したことから、水熱法によって hexagonal SrTa₄O₁₁ が得られたことを確認した。本研究では結晶構造による比較を行うため、結晶構造データを必要とする。しかし、TTB SrTa₄O₁₁ の結晶構造データは無機結晶構造データベース(Inorganic Crystal Structure Database : ICSD)にはなかった。合成サンプルの XRD パターンを tetragonal Ba_{5.5}Ta_{21.8}O₆₀ (ICSD No. 24910)と比較したところ十分に一致し、高角側へのシフトが認められた。このシフトは Ba²⁺のイオン半径(12 配位:1.61 Å)より Sr²⁺のイオン半径(12 配位:1.44 Å)が大きいためである。したがって合成サンプルは tetragonal Ba_{5.5}Ta_{21.8}O₆₀ (ICSD No. 24910)と同じ結晶構造と見なすことができるため、本研究では ICSD No. 24910 のデータを TTB 構造の標準 XRD パターンおよび結晶構造として利用する。1100 °C で焼成した錯体ゲル化法合成サンプルの XRD パ

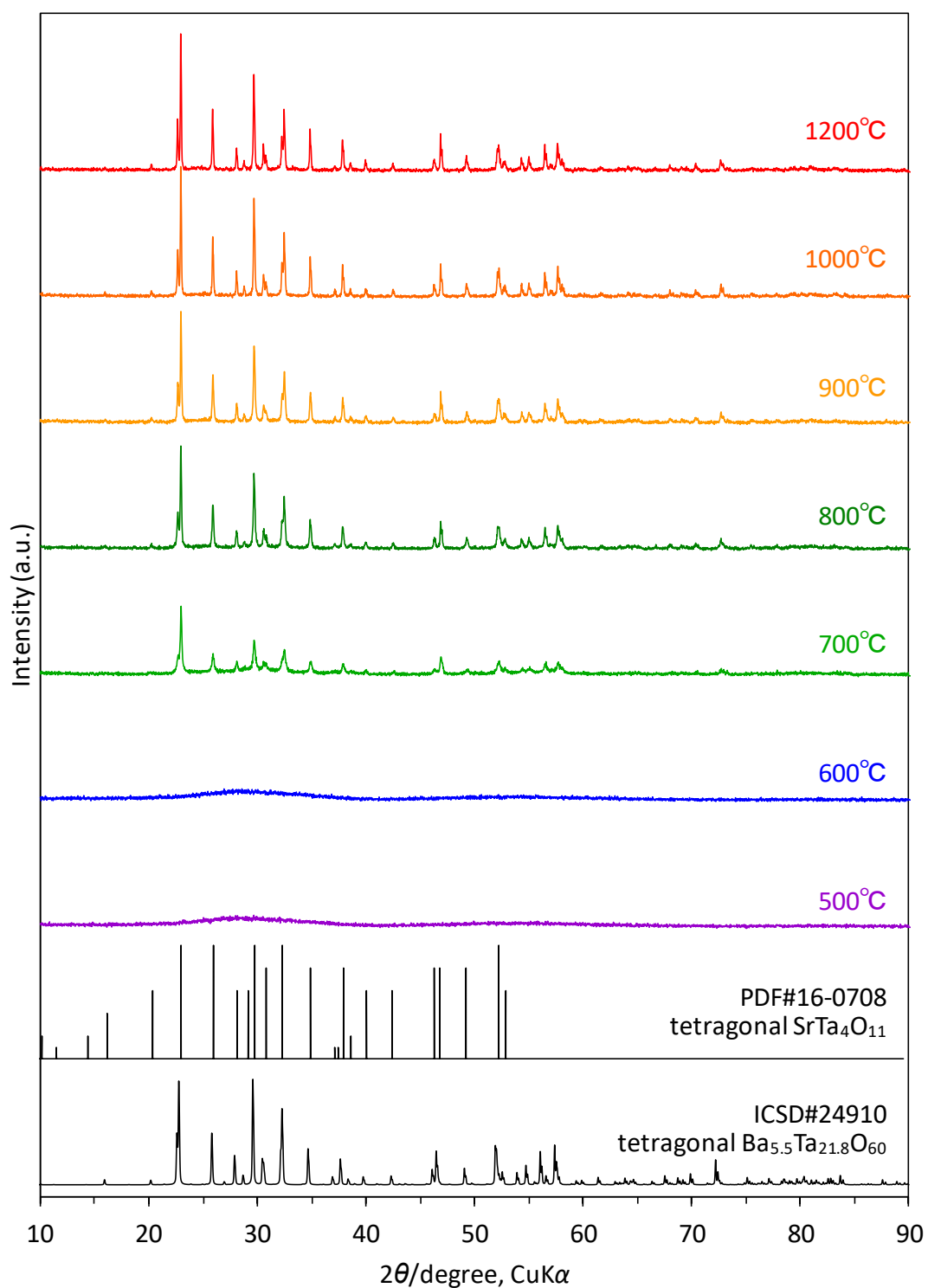


Fig. 4-4 各焼成温度における SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺の XRD パターン(くえん酸錯体ゲル化法)

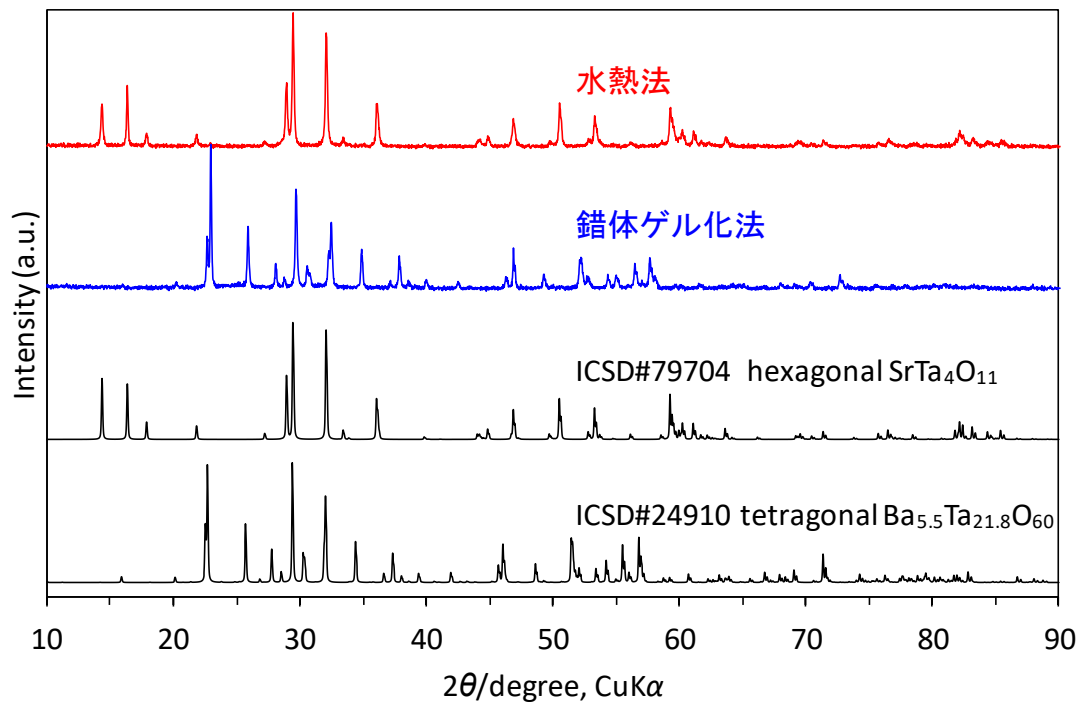


Fig. 4-5 くえん酸錯体ゲル化法および水熱法によって合成した $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の XRD パターン

ターンも Fig. 4-5 に共に示す。全てのサンプルにおいて Er^{3+} または Yb^{3+} に由来する不純物相は観察されず、 Er^{3+} および Yb^{3+} が母体格子中に置換されたことを示唆する。

以上のように、TTB 相はくえん酸錯体ゲル化法、hexagonal 相は水熱法を用いることで $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ 多形の合成に成功した。以下の結果では、TTB 相として 1100°C で焼成したサンプルの結果を示す。

4-3-2 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 共ドープ $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ 多形の比較

Fig. 4-6 に tetragonal $\text{Ba}_{5.5}\text{Ta}_{21.8}\text{O}_{60}$ (TTB $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ のデータとして利用) および hexagonal $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ の結晶構造および希土類イオンが置換される Sr^{2+} サイトの配位環境を示す。希土類イオンの局所環境は、TTB 構造と hexagonal 構造とでは大きく異なる。TTB 構造中の希土類イオン置換サイトは反転中心を有する $4/m (C_{4h})$ 対称性をもち、選択規則に従って $4f-4f$ 電気双極子遷移は禁制である。一方 hexagonal $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ 結晶は、希土類イオン置換サイトは $32 (D_3)$ で表される非反転対称性サイトである。この低対称性結晶場では希土類イオンの、 $4f-4f$ 電気双極子遷移は許容となり、UC 発光強度は増強される。hexagonal $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ の希土類置換サイトは $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ や $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$ と同じ配位環境であることから、特に強い UC 発光が期待される。

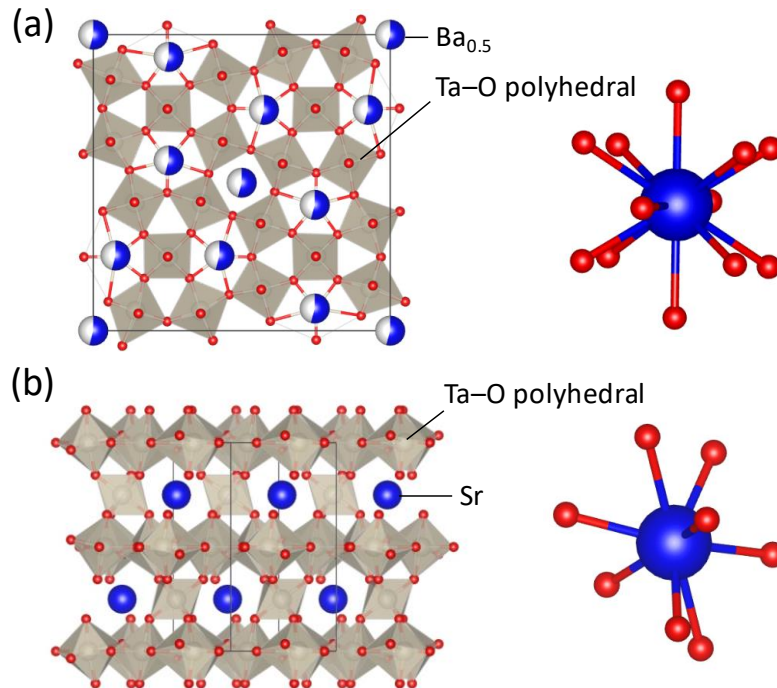


Fig. 4-6 結晶構造と希土類イオン置換サイト配位環境

(a) TTB SrTa₄O₁₁ (同構造の Ba_{5.5}Ta_{21.8}O₆₀ の構造データを示す), (b) hexagonal SrTa₄O₁₁

母体結晶のフォノンエネルギーを見積もるため、Er³⁺, Yb³⁺をドープしていないサンプルについて IR 吸収スペクトル測定および 532 nm レーザー励起のラマン散乱スペクトル測定を行った(Fig. 4-7)。ラマン散乱スペクトルには希土類イオンによる発光は見られず、不純物として希土類イオンが混入していないことを確認した。また、532 nm レーザーおよび 785 nm レーザー励起によるラマン散乱スペクトルの比較(Fig. 4-8)からも、観測した TTB 相と hexagonal 相にはピーク位置に大きな差は見られず、両者のフォノンエネルギーはほぼ同じと見なすことができる。したがって、フォノンエネルギーによる UC 発光特性の影響は排除することができ、TTB SrTa₄O₁₁ と hexagonal SrTa₄O₁₁ の結晶構造の影響を調べることができる。

TTB SrTa₄O₁₁:Er³⁺ 2 mol%, Yb³⁺ 4 mol%および hexagonal SrTa₄O₁₁:Er³⁺ 2 mol%, Yb³⁺ 4 mol% の 980 nm レーザー励起 UC 発光スペクトルを Fig. 4-9 に示す。hexagonal SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺ は、TTB SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺ よりもはるかに強い UC 発光を示した。希土類イオンの配位環境が UC 発光特性に対して非常に大きな影響を与えることがわかる。TTB SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺ の UC 発光強度は hexagonal SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺ の約 1%であった。

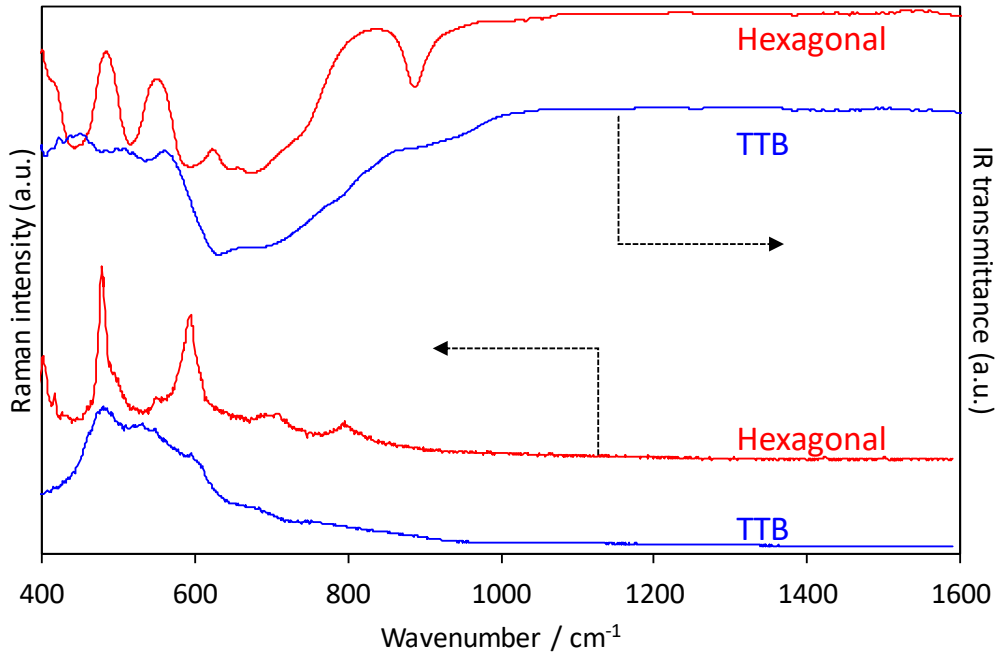


Fig. 4-7 TTB SrTa₄O₁₁ および hexagonal SrTa₄O₁₁ の IR 吸収・ラマン散乱スペクトル

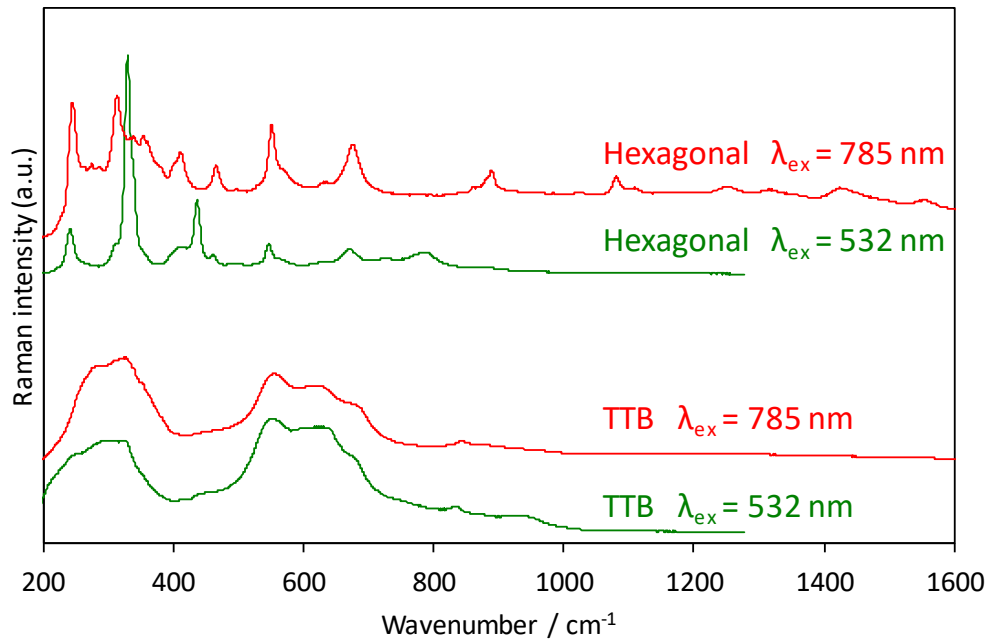


Fig. 4-8 TTB SrTa₄O₁₁ および hexagonal SrTa₄O₁₁ のラマン散乱スペクトル

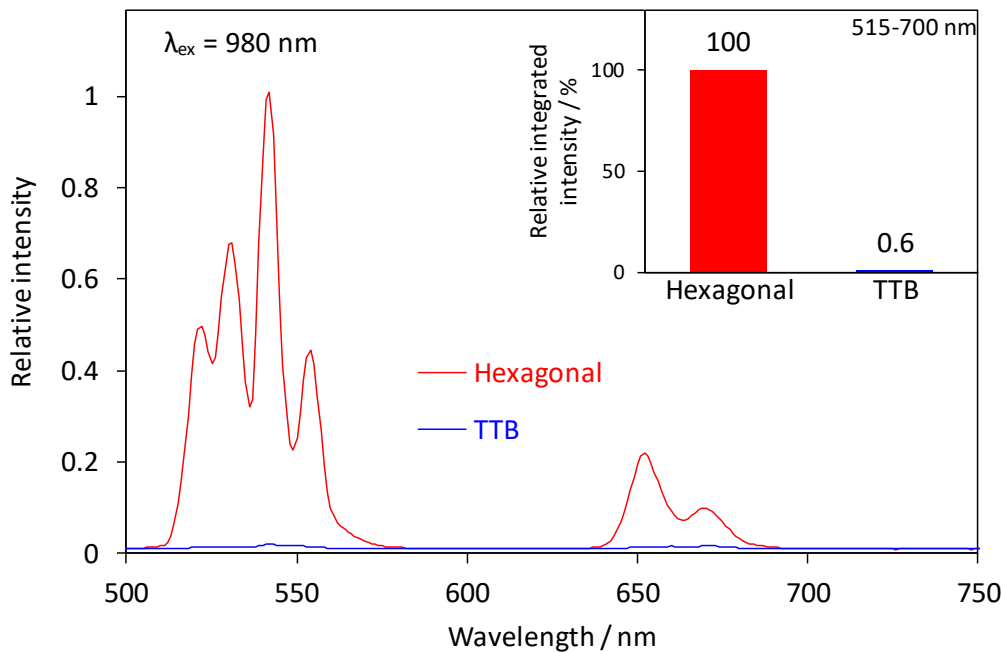


Fig. 4-9 980 nm 励起における TTb SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺および hexagonal SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺の UC 発光スペクトルと相対積分強度

Fig. 4-10 に Er³⁺, Yb³⁺共ドープ系で起こりうる UC 発光メカニズムを示す。Yb³⁺を共ドープした場合には ETU プロセスによって効率的な UC 発光が起こる^{13,83,90}。サンプルが 980 nm で励起されると、Yb³⁺は ²F_{7/2} → ²F_{5/2} 遷移によって励起する。²F_{5/2} 励起状態にある Yb³⁺イオンから Er³⁺イオンへの ET によって、Er³⁺は ⁴I_{11/2} 準位に励起される。2 回目の ET プロセスでは、Er³⁺はさらに ⁴F_{7/2} 準位に励起される。続いて非輻射緩和により、これらの電子は ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} および ⁴F_{9/2} 準位に緩和し、緑色および赤色の発光が起こる。あるいは、⁴I_{11/2} 準位の Er³⁺が ⁴I_{13/2} 準位に緩和した後、⁴F_{9/2} 準位へと励起することで ⁴F_{9/2} 準位からの赤色発光が起こる。

発光プロセスに対する希土類イオン配位環境の影響を調べるため、490 nm 励起におけるダウンコンバージョン(DC)発光を比較した。DC 発光スペクトルを Fig. 4-11 に示す。UC 発光スペクトルと比べると、赤色領域における発光強度が緑色領域に比べ非常に低い。490 nm 励起では、Er³⁺の ⁴F_{7/2} 準位が直接励起された後、非輻射緩和によって ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} および ⁴F_{9/2} 状態が移入される。このことから、SrTa₄O₁₁ は ⁴F_{7/2} → ⁴F_{9/2} の緩和が非常に起こりにくく、UC 発光における赤色発光は、Er³⁺の ⁴I_{13/2} 準位を経由したプロセスによるものであることがわかる。

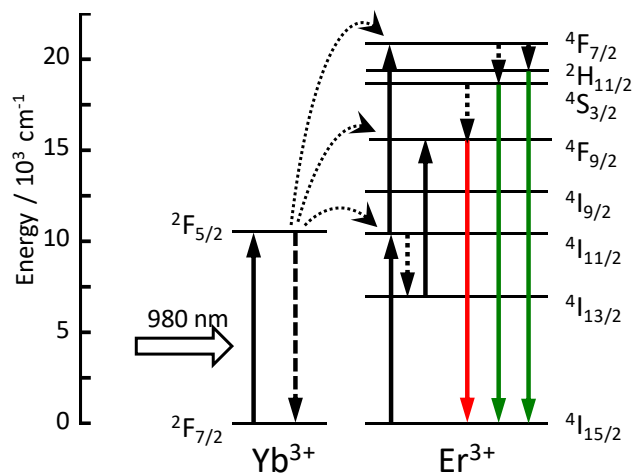


Fig. 4-10 980 nm 励起下での Er³⁺, Yb³⁺共ドープ系におけるエネルギー準位図および UC 発光メカニズム

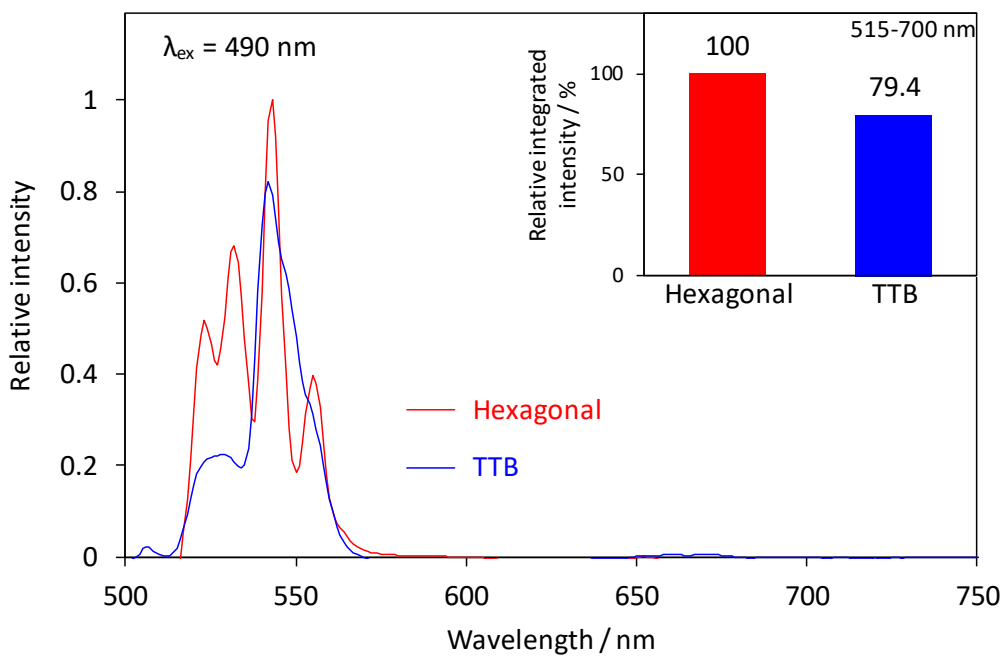


Fig. 4-11 490 nm 励起における TTb SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺および hexagonal SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺の DC 発光スペクトルと相対積分強度

DC 発光強度は hexagonal : TTB = 100 : 79.4 であった。TTB SrTa₄O₁₁ の DC 発光は hexagonal SrTa₄O₁₁ と比較すると低いが、UC 発光と比べると両者の発光強度の差は小さい。このことから、TTB 構造と hexagonal 構造の発光プロセスには大きな違いはなく、配位環境の影響は小さいことがわかる。さらに、490 nm 励起では Er³⁺ は Yb³⁺ → Er³⁺ の ET プロセスを経由することなく直接励起される。したがって、希土類イオンの配位環境は ET プロセスに対しての影響が大きいと言える。

吸収プロセスに対する影響を調べるため、Fig. 4-12 に示すように拡散反射測定を行った。TTB 構造の励起波長領域 (980 nm 付近) での希土類イオンによる吸収は、Hexagonal 構造の 43.8% である。この差は比較的大きいものの、UC 発光強度における差を考えるとかなり小さく、希土類イオン配位環境が発光プロセスに対する影響はそれほど強くないと言える。

以上の結果によれば、TTB SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺ および hexagonal SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺ の違いが大きく現れるのはエネルギー移動プロセスを経由する UC 発光であり、したがって希土類イオンの配位環境は ET プロセスに対する影響が大きいことがわかる。これらの結果によれば、Fig. 4-13 に示すように、Er³⁺ が UC 発光準位を占有される前に Yb³⁺ 間でのエネルギー移動が複数回起こると考えられる。

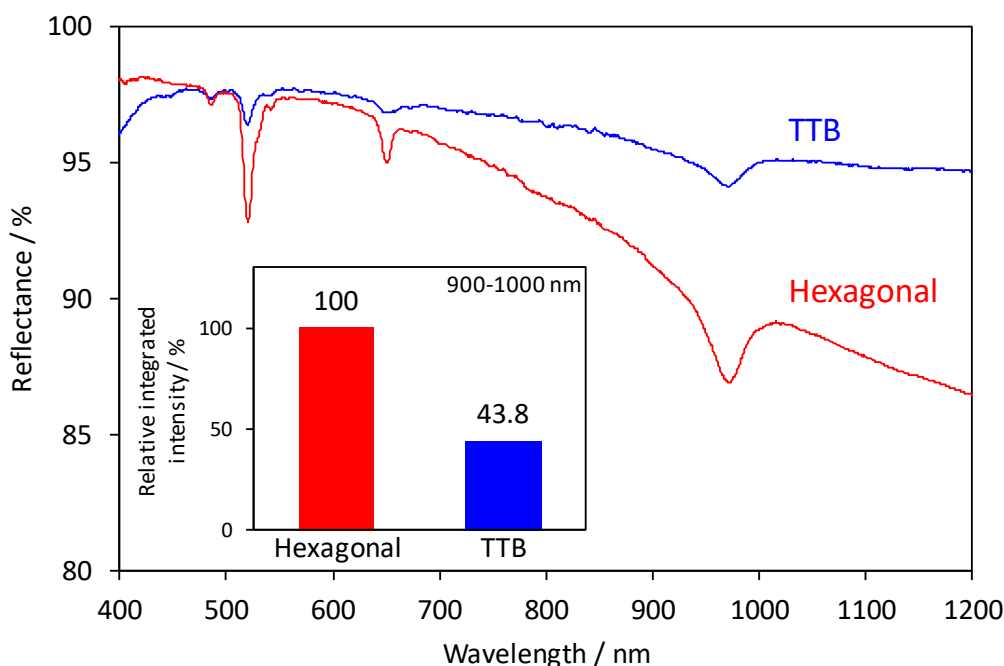


Fig. 4-12 TTB SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺ および hexagonal SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺ の拡散反射スペクトル

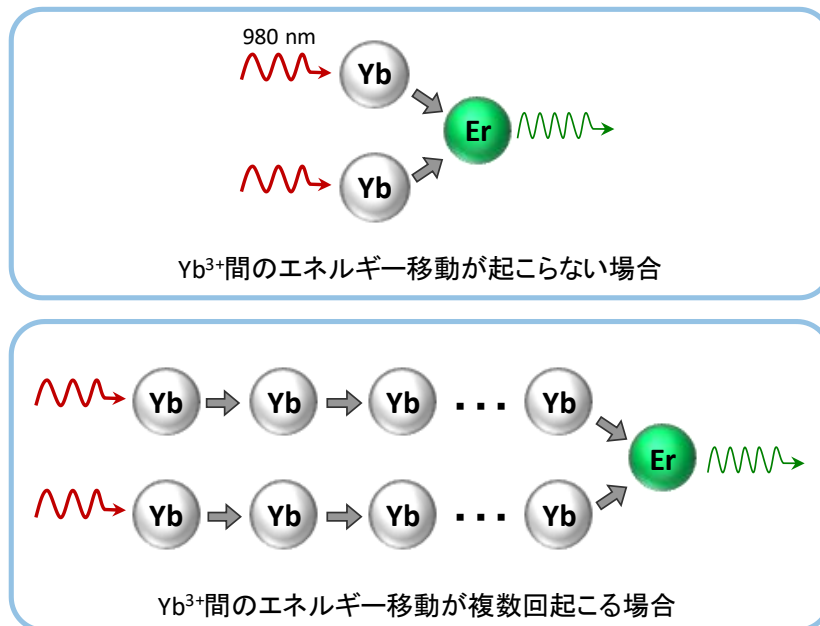


Fig. 4-13 Er³⁺, Yb³⁺共ドーパ系のエネルギー移動のイメージ図

TTB 構造の UC 発光強度が hexagonal 構造の 0.6%以下になるときのエネルギー移動回数を計算によって見積もった。UC 蛍光体は 2 光子励起による発光であるため、Yb³⁺から直接 Er³⁺へのエネルギーを受け渡す場合でも、エネルギー移動は最低 2 回起こり、このときの Yb³⁺間のエネルギー移動は 0 回と数えられる(Fig. 4-14)。拡散反射測定から、TTB SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺の Yb³⁺の励起光吸収量は、hexagonal SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺の 43.8%であることを確認している(Fig. 4-12)。Yb³⁺間のエネルギー移動回数を見積もるために、以下のように仮定した。

- TTB 構造の遷移確率は、Yb³⁺および Er³⁺の励起ごとに hexagonal 構造の 0.438 倍になる
- Yb³⁺→Yb³⁺, Yb³⁺→Er³⁺のエネルギー移動効率および輻射遷移確率は 2 つの構造間に差がない
- その他の遷移については起こらないものとする

Yb³⁺間のエネルギー移動が起こらないときは、2 光子励起なので全体では Yb³⁺の励起が 2 回、Er の励起が 2 回起こると考えられる。ここから、全体の遷移確率は $0.438^4 = 3.680\%$ と計算することができ、これを発光強度の違いと見なす。計算結果 (Table 4-3) から、Er³⁺が発光準位に達するまでに全体で 4~5 回程度、Yb³⁺間では 2~3 回程度のエネルギー移動が起こっていると考えられる。以上より、発光にエネルギー移動を必要とする UC 蛍光体では、希土類イオンの配位環境が特に重要なパラメーターであると考えられる。

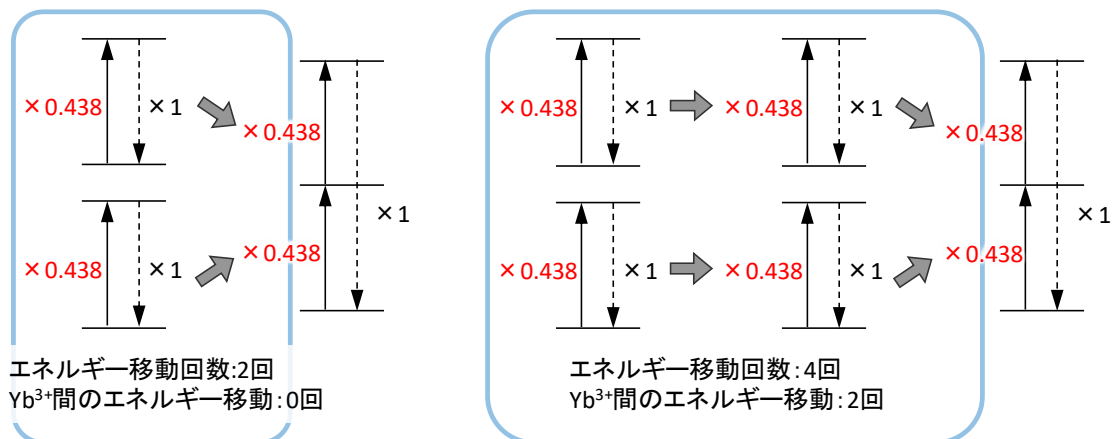


Fig. 4-14 エネルギー移動回数と計算過程

Table 4-3 Yb³⁺間のエネルギー移動回数

全エネルギー移動回数	Yb ³⁺ 間のエネルギー移動回数	遷移確率	Hexagonal に対する TTB の相対 UC 発光強度 / %
2	0	0.438 ⁴	3.680
3	1	0.438 ⁵	1.612
4	2	0.438 ⁶	0.706
5	3	0.438 ⁷	0.309
6	4	0.438 ⁸	0.135
7	5	0.438 ⁹	0.059
8	6	0.438 ¹⁰	0.026

4-4 結論

水溶液プロセスによって、TTB SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺および hexagonal SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺ UC 蛍光体を合成し、UC 発光特性を調査した。TTB 相はくえん酸錯体ゲル化法、hexagonal 相によって合成に成功した。hexagonal SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺は TTB SrTa₄O₁₁:Er³⁺, Yb³⁺の約 100 倍程度の強い発光を示した。IR 吸収スペクトルおよびラマン散乱スペクトルから、両者のフォノンエネルギーはほぼ同じであり、これらの母体結晶の UC 発光特性の違いは希土類置換サイトの対称性に起因していることが裏付けされた。対称性が低い hexagonal 相は 4f-4f 電

気双極子遷移が反転対称性の TTB 相よりも起こりやすいために強い発光を示し、希土類イオン置換サイトの配位環境が発光特性に大きく影響することを実証した。980nm の励起光の吸収量は hexagonal:TTB = 100:43.8、980 nm の 2 倍のエネルギーに相当する 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、希土類イオン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。Er³⁺が発光準位に達するまでに Yb³⁺同士でのエネルギー移動が複数回起きていると予想され、計算により Yb³⁺間で 2~3 回程度のエネルギー移動が起こっていると見積もられた。

第5章

総括

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、異なる母体結晶の UC 蛍光体を合成して発光特性を比較することで、母体結晶中の希土類置換サイト間の距離やその配位環境といった結晶構造が UC 発光特性に及ぼす影響を調べた。

第 2 章では、フッ化物と比較して多くの結晶構造が報告されている酸化物を母体結晶として用い、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、くえん酸錯体ゲル化法で多組成のサンプルを合成した。980 nm 励起下で最適ドーパント濃度のサンプルの UC 発光特性を比較すると、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 $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の UC 発光は、最近接 RE-RE 距離が 3.58 Å である $\text{YT}_7\text{O}_{19}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の約 1% であった。これは CaAl_2O_9 の最近接希土類イオン間距離が遠く、 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 間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。 $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 共ドーパ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、希土類イオン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。 CeO_2 や Y_2O_3 のような単純酸化物では、単位体積内にある希土類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、希土類イオン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を示した。希土類イオン間の距離が同じ場合には、希土類イオン周囲の配位環境が発光特性に大きく影響を与えた。希土類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) $\text{YT}_7\text{O}_{19}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ や $\text{GdT}_7\text{O}_{19}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ と比較すると、反転対称性をもつ $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の UC 発光は非常に弱く、その発光強度は $\text{YT}_7\text{O}_{19}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の 1% 程度であった。希土類イオンの対称性は 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。 $\text{YT}_7\text{O}_{19}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ は比較したサンプルの中で最も強い発光を示し、希土類イオン間の距離および希土類イオンの配位環境が UC 蛍光体に適した母体結晶であると言える。 YT_7O_{19} および $\text{GdT}_7\text{O}_{19}$ は他の母体結晶と比較してフォノンエネルギーが比較的高かった。このことから、結晶構造が UC 発光特性に対する重要なパラメーターであることを示した。

第 3 章では、種々の Ca/Ta 比を有する $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 共ドーパタンタル酸カルシウム UC 蛍光体をくえん酸錯体ゲル化法による並列合成を用いて合成した。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 $\alpha\text{-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ は希土類イオンが置換される 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 つのサイト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 発光強度が希土類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 $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ の希土類置換サイトは、 YT_7O_{19} の希土類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。希土類サイト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、 $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ の 2 つの結晶多形である TTB(tetragonal tungsten bronze)相および hexagonal 相を母体結晶として、 Er^{3+} , Yb^{3+} および共ドープ UC 蛍光体を合成し、UC 発光特性を調査した。それぞれの希土類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、希土類置換サイトの対称性による発光特性の比較を行った。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 $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} は、TTB $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} の約 100 倍程度の強い発光を示した。IR 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、TTB 相と hexagonal 相のフォノンエネルギーは同程度であることを確認した。このことから発光強度の違いは希土類イオンの対称性に起因していることが分かった。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。励起エネルギーの吸収量は hexagonal:TTB = 100:43.8、490 nm 励起における発光強度は hexagonal:TTB = 100:79.4 であった。これらの差は UC 発光と比べると十分小さく、吸収および発光プロセスに対する希土類サイト対称性の影響はそれほど大きくないと言える。したがって、希土類イオン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+} 同士でのエネルギー移動が複数回起きていると予想され、計算により Yb^{3+} 間で 2~3 回程度のエネルギー移動が起こっていると見積もられた。

以上の結果より、高輝度 UC 蛍光体を実現するための新たな母体結晶の選択指針として、結晶構造に基づく選択を提案する。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、希土類イオン間の距離や希土類イオン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を与えることを実証した。特に希土類イオンの配位環境は UC 発光特性を左右する最も重要な因子であり、希土類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。本研究ではドーパントとして Er^{3+} , Yb^{3+} 組み合わせを用いたが、発光中心として Ho^{3+} や Tm^{3+} を使用した場合も希土類イオンの距離や配位環境の影響は Er^{3+} , Yb^{3+} と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。

研究業績

論文

- (1) Sayaka Tamura, Michio Iwaoka, Yasushi Sato, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, Koji Tomita, “Effects of Crystal Structure on Up-conversion Luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$,” *Chemistry Letters*, **47**, (2018), 1282-1284
- (2) Natsumi Morooka, Sayaka Tamura, Kohei Kasuya, Koji Tomita, “Synthesis and emission properties of Tm, Yb doped $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ up-conversion phosphors,” *Journal of Advanced Science*, **30**, (2018), 30106
- (3) Sayaka Tamura, Michio Iwaoka, Yasushi Sato, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, Koji Tomita, “Investigation of Up-conversion Properties of Er–Yb-doped Calcium Tantalates with Various Ca/Ta Ratios,” *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **30**, (2017), 507–512
- (4) Ivana Z. Dinic, Lidija T. Mancic, Maria Eugenia Rabanal, Kazuhiro Yamamoto, Satoshi Ohara, Sayaka Tamura, Tomita Koji, Antonio M.L.M. Costa, Bojan A. Marinkovic, Olivera B. Milosevic, “Compositional and structural dependence of up-converting rare earthfluorides obtained through EDTA assisted hydro/solvothermal synthesis,” *Advanced Powder Techonology*, **28**, (2017), 73–82
- (5) Sayaka Tamura, Michio Iwaoka, Yasushi Sato, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, Koji Tomita, “Screening of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped RE-Ta-O and RE-Nb-O (RE=Y, La, or Gd) Up-conversion Phosphors,” *Chemistry Letters*, **45**, (2016), 890–891

国際会議 (口頭発表)

- (1) Sayaka Tamura, Michio Iwaoka, Yasushi Sato, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, Koji Tomita, “Investigation of Up-conversion Properties of Er–Yb-doped Calcium Tantalates with Various Ca/Ta Ratios,” ICPST-34, 2017年6月26-29日, 幕張メッセ
- (2) Sayaka Tamura, Koji Tomita, Kiyofumi Katagiri, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, “Synthesis and characterization of bright up-conversion phosphor $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$,” CIMTEC 2016, Cimtec Conferences, 2016年6月5-9日, Perugia, Italy
- (3) Koji Tomita, Sayaka Tamura, Masaki Tanaka, Yasushi Sato, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, “Three primary color emission up-conversion phosphors for 3D volume display,” CIMTEC 2016, 2016年6月5-9日, Perugia, Italy, Invited
- (4) Sayaka Tamura, Satoshi Ogawa, Koji Tomita, Kiyofumi Katagiri, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, “Investigation of up-conversion emission properties in various crystal structures,” Phosphor Safari 2015, 2015年7月27-30日, Niigata

- (5) Koji Tomita, Sayaka Tamura, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, “UPCONVERSION EMISSION PROPERTIES AND CRYSTAL STRUCTURE OF HEAVY RARE EARTH DOPED COMPLEX OXIDES,” Phosphor Safari 2015, 2015 年 7 月 27-30 日, Niigata, Invited

国際会議 (ポスター発表)

- (1) Sayaka Tamura, “Up-conversion Luminescence Properties of Various Host Crystal and Relationship of the Crystal Structure,” 10th HOPE Meeting, 2018 年 3 月 11-15 日, Yokohama
- (2) Sayaka Tamura, Koji Tomita, Yasushi Sato, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, “Up-conversion Luminescence Properties of Various Host Crystals and Relationship of the Crystal Structure,” mntcis2017, 2017 年 8 月 26-27 日, Tokai University, **Best Poster Award**
- (3) Sayaka Tamura, Satoshi Ogawa, Noriyuki Naruse, Koji Tomita, Kiyofumi Katagiri, Masato Kakihana, “Synthesis and characterization of YNbO₄ up-conversion phosphor nanoparticles by hydrothermal method,” The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014 年 8 月 24-30 日, Fukuoka University

国内会議(口頭発表)

- (1) 田村紗也佳, 富田恒之, 佐藤泰史, 小林亮, 垣花真人, “希土類ドーパ MTa₄O₁₁ (M = Ca, Sr, Ba) の合成とアップコンバージョン発光特性,” 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 2017 年 9 月 19-21 日, 神戸大学
- (2) 田村紗也佳, 富田恒之, 小林亮, 垣花真人, “複合酸化物の結晶構造とアップコンバージョン発光特性,” 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 2016 年 9 月 7-9 日, 広島大学
- (3) 笹原新平, 田村紗也佳, 小川哲志, 富田恒之, 垣花真人, “光子数の増加を目指した量子カッピング蛍光体の結晶工学に基づく母体探索,” 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 2016 年 9 月 7-9 日, 広島大学
- (4) 田中将基, 田村紗也佳, 小川哲志, 成瀬則幸, 富田恒之, 垣花真人, “フルカラー 3D ボリュームディスプレイに向けたアップコンバージョン蛍光体の検討,” 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016 年 3 月 14-16 日, 広島大学
- (5) 田村紗也佳, 小川哲志, 富田恒之, 小林亮, 垣花真人, “アップコンバージョン発光特性に母体結晶が及ぼす影響の調査,” 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016 年 3 月 14-16 日, 早稲田大学
- (6) 小川哲志, 田村紗也佳, 富田恒之, 片桐清文, 佐藤泰史, 小林亮, 垣花真人, “アルカリ土類ニオブ酸塩の水熱合成と紫外および赤外励起可視発光特性,” 平成 27 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2015 年 12 月 12 日, 名古屋大学
- (7) 小川 哲志, 田村紗也佳, 富田 恒之, 片桐 清文, 垣花 真人, “水溶性金属錯体を利用した希土類含有 Nb/Ta 系複合酸化物の液相合成とアップコンバージョン発光特性評価,” 日本セラミックス協会第 28 回秋期シンポジウム, 2015 年 9 月 16-18 日, 富山大学

- (8) 小川哲志, 田村紗也佳, 富田恒之, 片桐清文, 垣花真人, “水溶性プロセスによる希土類酸化物アップコンバージョン蛍光体の合成と特性評価,” 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26-29 日, 日本大学
- (9) 田村紗也佳, 富田恒之, 片桐清文, 垣花真人, “高輝度化に向けたトンネル構造を有するアップコンバージョン蛍光体の合成,” 日本セラミックス協会 2015 年年会, 2015 年 3 月 18-20 日, 岡山大学
- (10) 富田恒之, 高杉壮一, 田村紗也佳, 片桐清文, 垣花真人, “重希土類ドーパ酸化物アップコンバージョン蛍光体,” 第 355 回蛍光体同学会講演会, 2014 年 12 月 12 日, 化学会館ホール(東京・御茶ノ水), 依頼講演
- (11) 田村紗也佳, 富田恒之, 片桐清文, 垣花真人, “水溶液プロセスによる希土類タングステン酸塩系アップコンバージョン蛍光体の探索,” 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 2014 年 9 月 9-11 日, 鹿児島大学
- (12) 田村紗也佳, 小川哲史, 成瀬則幸, 富田恒之, 片桐清文, 垣花真人, “水溶液プロセスを用いた並列合成法による複合酸化物アップコンバージョン蛍光体の合成と評価,” 日本セラミックス協会 2014 年年会, 2014 年 3 月 17-19 日, 慶應義塾大学
- (13) 小川哲志, 田村紗也佳, 成瀬則幸, 富田恒之, 片桐清文, 垣花真人, “水溶液プロセスによる YNbO_4 の合成とアップコンバージョン発光特性評価,” 日本セラミックス協会 2014 年年会, 2014 年 3 月 17-19 日, 慶應義塾大学
- (14) 小川哲志, 田村紗也佳, 成瀬則幸, 富田恒之, 片桐清文, 垣花真人, “水溶液プロセスによる希土類-Nb/Ta 複合酸化物アップコンバージョン蛍光体の合成,” 第 29 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2013 年 9 月 11-12 日, 埼玉大学, **奨励賞**

国内学会(ポスター発表)

- (1) Sayaka Tamura, Koji Tomita, Yasushi Sato, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, “Effect of Crystal Structure on the Emission Properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped Up-conversion Phosphors,” 第 28 回日本 MRS 年次大会, 2018 年 12 月 18-20 日, 北九州国際会議場・西日本総合展示場, **奨励賞**
- (2) 田村紗也佳, 富田恒之, 佐藤泰史, 小林亮, 垣花真人, “ Er^{3+} , Yb^{3+} 共ドーパ $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ 結晶多形の合成とアップコンバージョン発光特性,” 第 18 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 2018 年 12 月 13-14 日, 東北大学, **多元物質科学研究所長賞**
- (3) 田村紗也佳, 富田恒之, 佐藤泰史, 小林亮, 垣花真人, “アップコンバージョン蛍光体の母体結晶構造による発光特性の比較,” 第 6 回アライアンス若手研究交流会, 2018 年 11 月 1-2 日, 東北大学
- (4) 田村紗也佳, 富田恒之, 佐藤泰史, 小林亮, 垣花真人, “ $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ の結晶多形によるアップコンバージョン発光特性の比較,” 第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018, 2018 年 10 月 23-25 日, タワーホール船堀, **優秀ポスター発表賞**

- (5) 田村紗也佳, 富田恒之, 佐藤泰史, 小林亮, 垣花真人, “高輝度発光を目指したアップコンバージョン発光特性と結晶構造の相関定量化,” 第 17 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 2017 年 12 月 4-5 日, 東北大学
- (6) 諸岡夏実, 田村紗也佳, 粕谷航平, 富田恒之, “Tm, Yb ドープ BaGd₂ZnO₅ アップコンバージョン蛍光体の合成と発光特性評価,” '17 SAS Symposium, 2017 年 11 月 23-24 日, 東海大学, **ポスター賞**
- (7) 田村紗也佳, 富田恒之, 佐藤泰史, 小林亮, 垣花真人, “希土類イオン局所構造に基づくアップコンバージョン蛍光体ホスト材料の開発,” 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 2017 年 10 月 17-19 日, タワーホール船堀
- (8) 笹原新平, 田村紗也佳, 富田恒之, 佐藤泰史, 小林亮, 加藤英樹, 垣花真人, “Yb ドープ近赤外量子カッティング蛍光体における新規ドナーの可能性,” 日本セラミックス協会 2017 年年会, 2017 年 3 月 17-19 日, 日本大学
- (9) 粕谷航平, 田村紗也佳, 富田恒之, 佐藤泰史, 小林亮, 加藤英樹, 垣花真人, “Ho-Yb 共ドープ希土類 Ta/Nb 複合酸化物のアップコンバージョン発光特性の評価,” 日本セラミックス協会 2017 年年会, 2017 年 3 月 17-19 日, 日本大学
- (10) 田村紗也佳, 富田恒之, 佐藤泰史, 小林亮, 垣花真人, “希土類賦活アップコンバージョン蛍光体の発光特性と結晶構造の相関,” 第 16 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 2016 年 12 月 7-8 日, 東北大学
- (11) 荒井伸亮, 田村紗也佳, 東海林千尋, 笹原新平, 田中將基, 粕谷航平, 富田恒之, “新規母体結晶 LaAlO₃ の作製とそのアップコンバージョン発光特性,” '16 SAS Symposium, 2016 年 11 月 24-25 日, 東北大学
- (12) 小野寺裕紀, 笹原新平, 田中將基, 東海林千尋, 田村紗也佳, 富田恒之, “錯体重合法による Y-Al 系酸化物アップコンバージョン蛍光体の単相合成,” '16 SAS Symposium, 2016 年 11 月 24-25 日, 東海大学
- (13) 田村紗也佳, 富田恒之, 小林亮, 垣花真人, “Er³⁺/Yb³⁺共ドープアップコンバージョン蛍光体における希土類イオン配位環境の影響,” 日本セラミックス協会関東支部・第 6 回若手研究発表交流会, 2016 年 11 月 19 日, 慶應義塾大学
- (14) 田村紗也佳, 富田恒之, 小林亮, 垣花真人, “母体結晶の結晶構造によるアップコンバージョン発光特性の調査,” 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月 14-16 日, タワーホール船堀, **優秀ポスター発表賞**
- (15) 笹原新平, 田村紗也佳, 小川哲志, 富田恒之, 垣花真人, “光子数の増加を目指した量子カッティング蛍光体の結晶工学に基づく母体探索,” 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月 14-16 日, タワーホール船堀
- (16) 田村紗也佳, 富田恒之, 佐藤泰史, 小林亮, 垣花真人, “アップコンバージョン蛍光体における母体結晶構造の影響,” 第 4 回アライアンス若手研究交流会, 2016 年 11 月 9-10 日, 北海道大学

- (17) 田村紗也佳, 富田恒之, “近赤外光から可視光への波長変換材料の合成と特性評価,” 東海大学第1回環境・エネルギー研究会第1回学術講演会, 2016年3月31日, 東海大学, **最優秀ポスター賞**
- (18) 笹原新平, 田村紗也佳, 小川哲志, 富田恒之, 垣花真人, “光子数の増加を目指した紫外励起赤外発光材料の探索,” 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016 年 3 月 14-16 日, 早稲田大学
- (19) 田村紗也佳, 小川哲志, 富田恒之, 片桐清文, 垣花真人, “種々の結晶構造を有する酸化物アップコンバージョン蛍光体の発光特性,” 第5回CSJ化学フェスタ 2015, 2015年10月13-15日, タワーホール船堀
- (20) 田村紗也佳, 小川哲志, 笹原 新平, 富田 恒之, 片桐 清文, 垣花 真人, “結晶サイト工学を利用したアップコンバージョン蛍光体へのアプローチ,” 日本セラミックス協会第28回秋期シンポジウム, 2015年9月16-18日, **最優秀ポスター賞**
- (21) 中西雄大, 東海林千尋, 田村紗也佳, 古江美和子, 富田恒之, “太陽電池の発電効率向上に向けたアップコンバージョン蛍光体の検討及び評価,” '14 SAS Intelligent Symposium, 2014年11月13-14日, 東海大学
- (22) 東海林千尋, 古江美和子, 田村紗也佳, 富田恒之, “色素増感太陽電池の発電効率向上に向けたアップコンバージョン蛍光体の検討および評価,” '13 SAS Intelligent Symposium, 2013年11月13-14日, 東海大学
- (23) 小川哲志, 田村紗也佳, 成瀬則幸, 富田恒之, 片桐清文, 垣花真人, “バイオ・メディカル応用に向けた微粒子アップコンバージョン蛍光体の合成,” 平成 25 年度神奈川県ものづくり技術交流会, 2013年10月23-25日, 神奈川県産業技術センター
- (24) 田村紗也佳, 成瀬則幸, 富田恒之, 片桐清文, 垣花真人, “並列合成プロセスによる高輝度複合酸化物アップコンバージョン蛍光体の探索,” 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 2013年9月4-6日, 信州大学

参考文献

- (1) 小林洋志, 発光の物理, 朝倉書店, (2000).
- (2) 小林洋志, 蛍光体の基礎及び用途別最新動向, 情報機構, (2005).
- (3) 蛍光体同学会, 蛍光体ハンドブック, オーム社, (1987).
- (4) 足立吟也, 佐々木正元, 吉田紀史, 希土類の材料技術ハンドブック: 基礎技術・合成・デバイス製作・評価から資源まで, エヌ・ティー・エス, (2008).
- (5) N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.* , **2**, (1959), 84–85.
- (6) F. Auzel, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* , **262**, (1966), 1016–1019.
- (7) F. Auzel, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* , **263**, (1966), 819–821.
- (8) D. L. Dexter, *Phys. Rev.* , **108**, (1957), 630–633.
- (9) 足立吟也, 希土類の科学, 化学同人, (1999).
- (10) G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, B. Dunn, *Appl. Opt.* , **2**, (1963), 675–686.
- (11) B. R. Judd, *Phys. Rev.* , **127**, (1962), 750–761.
- (12) G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* , **37**, (1962), 511–520.
- (13) F. Auzel, *Chem. Rev.* , **104**, (2004), 139–173.
- (14) M. Pollnau, D. Gamelin, S. Lüthi, H. Güdel, M. Hehlen, *Phys. Rev. B* , **61**, (2000), 3337–3346.
- (15) K. Kadono, *New Glas.* , **21**, (2006), 50–56.
- (16) B. S. Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* , **90**, (2006), 1189–1207.
- (17) C. Zhang, P. an Ma, C. Li, G. Li, S. Huang, D. Yang, M. Shang, X. Kang, J. Lin, *J. Mater. Chem.* , **21**, (2011), 717.
- (18) S. Sivakumar, F. C. J. M. Van Veggel, M. Raudsepp, *J. Am. Chem. Soc.* , **127**, (2005), 12464–12465.
- (19) V. Mahalingam, R. Naccache, F. Vetrone, J. a. Capobianco, *Opt. Express* , **20**, (2012), 111.
- (20) S. B. Rai, Y. Dwivedi, A. Ray, *J. Appl. Phys.* , **104**, (2008).
- (21) N. Q. Wang, X. Zhao, C. M. Li, E. Y. B. Pun, H. Lin, *J. Lumin.* , **130**, (2010), 1044–1047.
- (22) H. X. Mai, Y. W. Zhang, R. Si, Z. G. Yan, L. D. Sun, L. P. You, C. H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* , **128**, (2006), 6426–6436.
- (23) M. Haase, H. Schäfer, *Angew. Chemie Int. Ed.* , **50**, (2011), 5808–5829.
- (24) G. Yi, H. Lu, S. Zhao, Y. Ge, W. Yang, *Nano Lett.* , **4**, (2004), 2191–2196.
- (25) Q. Cheng, J. Sui, W. Cai, *Nanoscale* , **4**, (2012), 779–784.
- (26) R. A. Hewes, J. F. Sarver, *Phys. Rev.* , **182**, (1969), 427–436.
- (27) H. Dong, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Chem. Soc. Rev.* , **44**, (2015), 1608–1634.
- (28) P. V. Ramakrishna, S. V. N. Pammi, K. Samatha, *Solid State Commun.* , **155**, (2013), 21–24.
- (29) X. Wang, J. Song, H. Sun, Z. Xu, J. Qiu, *Opt. Express* , **15**, (2007), 1384.

- (30) R. Balda, J. Fernández, A. Mendioroz, M. Voda, M. Al-Saleh, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* , **68**, (2003), 1–7.
- (31) R. Naccache, F. Vetrone, A. Speghini, M. Bettinelli, J. A. Capobianco, *J. Phys. Chem. C* , **112**, (2008), 7750–7756.
- (32) X. Wang, X. Yan, C. Kan, *J. Lumin.* , **131**, (2011), 2325–2329.
- (33) Y. Dwivedi, S. B. Rai, *Opt. Mater. (Amst.)* , **31**, (2009), 1472–1477.
- (34) C.-R. Li, S.-F. Li, B. Dong, J.-C. Sun, X.-F. Bo, X.-N. Fan, *Chinese Phys. B* , **21**, (2012), 097803.
- (35) R. Martín-Rodríguez, R. Valiente, S. Polizzi, M. Bettinelli, A. Speghini, F. Piccinelli, *J. Phys. Chem. C* , **113**, (2009), 12195–12200.
- (36) M. V Dacosta, S. Doughan, Y. Han, U. J. Krull, *Anal. Chim. Acta* , **832**, (2014), 1–33.
- (37) F. He, L. Feng, P. Yang, B. Liu, S. Gai, G. Yang, Y. Dai, J. Lin, *Biomaterials* , **105**, (2016), 77–88.
- (38) W. Yin, L. Zhou, Z. Gu, G. Tian, S. Jin, L. Yan, X. Liu, G. Xing, W. Ren, F. Liu, Z. Pan, Y. Zhao, *J. Mater. Chem.* , **22**, (2012), 6974–6981.
- (39) S. Hao, L. Yang, H. Qiu, R. Fan, C. Yang, G. Chen, *Nanoscale* , **7**, (2015), 10775–10780.
- (40) N. Venkatachalam, Y. Okumura, K. Soga, R. Fukuda, T. Tsuji, *J. Phys. Conf. Ser.* , **191**, (2009), 012002.
- (41) F. Wang, Y. Han, C. S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, X. Liu, *Nature* , **463**, (2010), 1061–1065.
- (42) X. Liu, G. Dong, Y. Qiao, J. Qiu, *Appl. Opt.* , **47**, (2008), 6416–6421.
- (43) E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, R. Macfarlane, *Science (80-.)* , **273**, (1996), 1185–1189.
- (44) R. Deng, F. Qin, R. Chen, W. Huang, M. Hong, X. Liu, *Nat Nanotechnol* , **10**, (2015), 237–242.
- (45) J. M. Meruga, A. Baride, W. Cross, J. J. Kellar, P. S. May, *J. Mater. Chem. C* , **2**, (2014), 2221–2227.
- (46) T. Blumenthal, J. Meruga, P. Stanley May, J. Kellar, W. Cross, K. Ankireddy, S. Vunnam, Q. N. Luu, *Nanotechnology* , **23**, (2012), 185305.
- (47) J. M. Meruga, W. M. Cross, P. Stanley May, Q. Luu, G. A. Crawford, J. J. Kellar, *Nanotechnology* , **23**, (2012), 395201.
- (48) B. M. Van Der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, *Phys. Chem. Chem. Phys.* , **11**, (2009), 11081–11095.
- (49) S. K. W. Macdougall, A. Ivaturi, J. Marques-Hueso, K. W. Krämer, B. S. Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* , **128**, (2014), 18–26.
- (50) S. Fischer, B. Fröhlich, H. Steinkemper, K. W. Krämer, J. C. Goldschmidt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* , **122**, (2014), 197–207.
- (51) 磯部徹彦, ナノ蛍光体の開発と応用, シーエムシー出版, (2007).
- (52) 垣花真人, 小林亮, 加藤英樹, 佐藤泰史, 富田恒之, 〈詳解〉無機材料合成・探索法, 情

- 報機構, (2014).
- (53) M. P. Pechini, U.S. Patent 3,330,697, (1967).
- (54) 垣花真人, 八島正知, 吉村昌弘, 間崎啓匡, 安岡宏, 粉体および粉末冶金, **40**, (1993), 137–145.
- (55) M. Kakihana, *J. Ceram. Soc. Japan*, **117**, (2009), 857–862.
- (56) M. YOSHIMURA, *J. MMIJ*, **125**, (2009), 381–388.
- (57) C. Li, J. Lin, *J. Mater. Chem.*, **20**, (2010), 6831.
- (58) M. C. Tan, L. Al-Baroudi, R. E. Riman, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, (2011), 3910–3915.
- (59) F. Vetrone, R. Naccache, V. Mahalingam, C. G. Morgan, J. A. Capobianco, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, (2009), 2924–2929.
- (60) F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, X. Liu, *Nat. Mater.*, **10**, (2011), 968–973.
- (61) Y. Ding, X. Zhang, H. Gao, S. Xu, C. Wei, Y. Zhao, *J. Lumin.*, **147**, (2014), 72–76.
- (62) W. Feng, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Chem. Commun.*, **0**, (2009), 4393.
- (63) A. K. Singh, S. K. Singh, S. B. Rai, *RSC Adv.*, **4**, (2014), 27039–27061.
- (64) Q. Dou, Y. Zhang, *Langmuir*, **27**, (2011), 13236–13241.
- (65) H. N. Luitel, R. Chand, T. Watari, *Displays*, **42**, (2016), 1–8.
- (66) H. N. Luitel, R. Chand, H. Hamajima, Y. R. Gaihre, T. Shingae, T. Yanagita, T. Watari, *J. Mater. Chem. B*, **4**, (2016), 6192–6199.
- (67) K. Prorok, A. Gnach, A. Bednarkiewicz, W. Stręk, *J. Lumin.*, **140**, (2013), 103–109.
- (68) I. Z. Dinic, L. T. Mancic, M. E. Rabanal, K. Yamamoto, S. Ohara, S. Tamura, T. Koji, A. M. L. M. Costa, B. A. Marinkovic, O. B. Milosevic, *Adv. Powder Technol.*, **28**, (2017), 73–82.
- (69) T. Honma, K. Toda, Z.-G. Ye, M. Sato, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, (1998), 1187–1193.
- (70) T. Forster, *Naturwissenschaften*, **33**, (1946), 166–175.
- (71) D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, (1953), 836–850.
- (72) S. Kubota, M. Shimada, H. Takizawa, T. Endo, *J. Alloys Compd.*, **241**, (1996), 16–21.
- (73) P. A. M. Berdowski, J. Van Herk, G. Blasse, *J. Lumin.*, **34**, (1985), 9–18.
- (74) S. Fischer, B. Fröhlich, K. W. Krämer, J. C. Goldschmidt, *J. Phys. Chem. C*, **118**, (2014), 30106–30114.
- (75) Y. Huang, H. You, G. Jia, Y. Song, Y. Zheng, M. Yang, K. Liu, N. Guo, *J. Phys. Chem. C*, **114**, (2010), 18051–18058.
- (76) D. Gao, X. Zhang, H. Zheng, W. Gao, E. He, *J. Alloys Compd.*, **554**, (2013), 395–399.
- (77) J. Liu, H. Deng, Z. Huang, Y. Zhang, D. Chen, Y. Shao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, (2015), 15412–15418.
- (78) C. Zha, P. Osvath, A. Launikonis, A. D. Scully, *J. Alloys Compd.*, **603**, (2014), 136–143.
- (79) V. Singh, V. Kumar Rai, M. Haase, *J. Appl. Phys.*, **112**, (2012), 063105.

- (80) H. Deguchi, H. Yoshida, T. Inagaki, M. Horiuchi, *Solid State Ionics* , **176**, (2005), 1817–1825.
- (81) J. Yu, L. Cui, H. He, S. Yan, Y. Hu, H. Wu, *J. Rare Earths* , **32**, (2014), 1–4.
- (82) J. Dhanaraj, R. Jagannathan, T. R. N. Kutty, C. Lu, *J. Phys. Chem. B* , **105**, (2001), 11098–11105.
- (83) F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Phys. Chem. B* , **107**, (2003), 1107–1112.
- (84) F. Vetrone, J.-C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Appl. Phys.* , **96**, (2004), 661.
- (85) Q. Huang, H. Yu, E. Ma, X. Zhang, W. Cao, C. Yang, J. Yu, *Inorg. Chem.* , **54**, (2015), 2643–2651.
- (86) J. F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, C. Reinhard, H. U. Gu, K. W. Krämer, C. Reinhard, H. U. Güdel, *Opt. Mater. (Amst.)* , **27**, (2005), 1111–1130.
- (87) Y. Hu, X. Liang, Y. Wang, E. Liu, X. Hu, J. Fan, *Ceram. Int.* , **41**, (2015), 14545–14553.
- (88) M. Cai, T. Wei, B. Zhou, Y. Tian, J. Zhou, S. Xu, J. Zhang, *J. Alloys Compd.* , **626**, (2015), 165–172.
- (89) F. E. Auzel, *Proc. IEEE* , **61**, (1973), 758–786.
- (90) L. Tu, X. Liu, F. Wu, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* , **44**, (2015), 1331–1345.
- (91) E. Bayer, R. Gruehn, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* , **507**, (1983), 149–154.
- (92) G. W. J. C. Heunen, D. J. W. IJdo, R. B. Helmholtz, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* , **51**, (1995), 1723–1725.

謝 辞

東海大学大学院総合理工学研究科・岩岡道夫教授には、博士課程の指導教員としてご指導頂きました。貴重なご意見、ご助言を頂き、様々な支援を頂きましたことを深く感謝申し上げます。

本論文の審査にあたり、東海大学大学院総合理工学研究科総合理工学専攻・松村義人教授、同大場武教授、同伊藤建准教授、同樋口昌史教授、同岩岡道夫教授に多くのご意見、ご助言を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

東北大学多元物質科学研究所・垣花真人教授には、本研究を行うにあたり多大なるご支援ご協力を頂きました。研究者として成長する貴重な場を与えて頂きましたことを深く感謝申し上げます。

名古屋大学未来材料・システム研究所・小林亮准教授には、多くの研究協力を頂き、数々のご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

東海大学理学部化学科・富田恒之准教授には、学部4年の卒業研究から、修士課程、博士課程と6年間にわたってお世話になりました。研究に行き詰ったときには多くのアドバイスを頂き、私がやりたいと思った研究に自由に挑戦させて頂いたことで、これらの研究成果を出すことができました。6年間の研究生活を通じて、研究の面白さ、大変さ、そして研究に対する姿勢・考え方など多くを学ぶことができました。心より感謝いたします。

また、研究を助けてもらい、楽しく充実した研究生活を過ごさせてくれた富田研究室のメンバーに感謝を申し上げます。

最後になりますが、修士課程・博士課程への進学に理解を示し、私の進む道を後押しをしてくれた両親、家族には心から感謝します。

本論文は多くの方々のご支援を賜り完成したものです。

今一度、ご協力頂きました皆様に感謝申し上げます。

田村 紗也佳