

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月 18日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360315

研究課題名（和文） 真空紫外光励起での励起子によるホスト増感とダイナミクスおよび白色蛍光体の創製

研究課題名（英文） Dynamics of the host-sensitization by energy transfer from the self-trapped excitons and fabrication of novel white phosphors

研究代表者

小玉 展宏 (Nobuhiro Kodama)

秋田大学・工学資源学研究所・教授

研究者番号：90282152

研究成果の概要（和文）：真空紫外(VUV)励起の白色系抗体の創製に向け希土類イオンの増感を発現する新奇材料の探索をした。本研究では、ホウ酸塩($\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (LSB))、リン酸塩($\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (LSP), $\text{K}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ (KSP), $\text{K}_2\text{CsSc}(\text{PO}_4)_3$ (KCSP)), およびフッ化物 ($\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$ (LZF))について VUV 光のホスト吸収による希土類イオンへのエネルギー移動を調べ、自己束縛励起子(STE)の生成とエネルギー移動の発現、及びエネルギー移動のダイナミクスを明らかにした。以下に得られた成果をまとめる。

(1) ($\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ 、 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{K}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ (KSP)、 $\text{K}_2\text{CsSc}(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$ でホスト発光を示すことを見出した。ホスト発光は、バンド間遷移あるいは分子内遷移による STE に帰属されと考えられた。STE からエネルギー移動による Gd^{3+} 、 Tb^{3+} と Eu^{3+} の増感が実証された。

(2) VUV 励起で LSB は 315nm に固有のホスト発光を示し、 BO_3^{3-} 基の遷移に伴う STE に帰属される。 Gd^{3+} あるいは Tb^{3+} 添加 LSB で、 Gd^{3+} と Tb^{3+} の増加とともにホスト発光強度および減衰時間が減少することから STE から Gd^{3+} あるいは Tb^{3+} へエネルギー移動していることを実証した。観測したエネルギー速度からエネルギー移動は双極子-双極子相互作用による移動機構で、発光強度の温度依存からエネルギー移動は熱的活性化されていることが実証された。

(3) Gd^{3+} 添加 LSP と KSP においても VUV 励起で STE から Gd^{3+} へエネルギー移動が確認され、ホスト- Gd^{3+} の移動速度を決定した。エネルギー移動機構は Gd^{3+} あるいは Tb^{3+} 添加 LSB と同様な過程で起こることを示唆した。

(4) $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ 及び $\text{Na}_2\text{GdF}_2\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$ で VUV のホスト励起と $\text{Tb}^{3+} 4f^8-4f^75d$ 励起で交差緩和エネルギー移動による可視緑色量子カッティング (1光子吸収2光子発光)を見出した。ホスト励起ではホスト- Tb^{3+} あるいは $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ へエネルギー移動する。また、 $\text{Na}_2\text{GdF}_2\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ で $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ と $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ の有効なエネルギー移動による赤色発光を見出した、以上の結果、VUV 励起でのホスト増感による新奇な青、緑、赤色蛍光体が得られた。

研究成果の概要（英文）：We have been searching for new vacuum ultraviolet (VUV)-excited materials that exhibit a sensitization effect for rare-earth ions (Gd^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , and Pr^{3+}) toward realizing white phosphors. In this study, we investigate scandium borate ($\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (LSB)) and phosphates ($\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (LSP), $\text{K}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ (KSP), $\text{K}_2\text{CsSc}(\text{PO}_4)_3$ (KCSP)), and fluorozirconate ($\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$ (LZF)), in which the absorption of VUV light by the host may lead to efficient energy transfer to rare-earth ions (Gd^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , and Pr^{3+}). We observed energy transfer from the self-trapped exciton (STE) to Gd^{3+} , Tb^{3+} , and Eu^{3+} ions and we determined their dynamics. In this research the results obtained are as follows.

(1) Scandium borate ($\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (LSB)) and phosphates($\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (LSP), $\text{K}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ (KSP), $\text{K}_2\text{CsSc}(\text{PO}_4)_3$ (KCSP)), and fluorozirconate ($\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$ (LZF)) have been found to exhibit host emission in the UV-visible region and the lifetimes of these host emissions have been determined. The host emissions have been ascribed to STEs which are derived from band gap excitations or

intramolecular transitions of the BO_3^{3-} or PO_4^{3-} group. Sensitizations of the Gd^{3+} , Tb^{3+} , and Eu^{3+} by energy transfer from the host excitations (STEs) have been demonstrated and their dynamics have been determined in these materials.

(2) Under VUV-excitation, undoped LSB exhibits intrinsic broad emission bands at 315 and 366 nm. The host emission with a peak at 315 nm can be assigned to recombination of the STE that could be associated with band-gap excitations or molecular transitions with the BO_3^{3-} group. In Gd^{3+} - and Tb^{3+} -doped samples (LSB:Gd and LSB:Tb), host emission decreases with increasing Gd^{3+} or Tb^{3+} concentration (5-50 at.%) and this is accompanied by an increase in the transition of Gd^{3+} or Tb^{3+} . This suggests efficient energy transfer from the host to Gd^{3+} ions. In addition, in the Gd^{3+} - or Tb^{3+} -doped samples the decay time of the host emission decreases with increasing Gd^{3+} or Tb^{3+} concentration. This finding provides further evidence for energy transfer from the STE to Gd^{3+} or Tb^{3+} in LSB:Gd and LSB:Tb. From time-resolved measurements, the energy transfer rates from the STE to Gd^{3+} and Tb^{3+} were determined. These observed rates are within an order of magnitude of the estimated dipole-dipole energy transfer rates. The temperature dependences of the host emissions were determined. It was demonstrated that the energy transfers from STE to Gd^{3+} and Tb^{3+} are thermally activated probably due to exciton mobility.

(3) Energy transfer from the self-trapped excitons (STE) upon VUV excitation was also observed in Gd^{3+} -doped LSP and KSP. The dynamics of the host-to- Gd^{3+} energy transfer. The host emission (ascribed to STE) and excitation spectra, as well as time-resolved emission excited at 157 nm were obtained. From time-resolved measurements, the energy transfer rate of the host-to- Gd^{3+} are determined. From a comparison of estimated dipole-dipole energy transfer rate with the experimentally measured temperature dependence of emission intensity, it was suggested that a thermally activated energy transfer process from the STE to Gd^{3+} occurs as with LSB:Gd and LSB:Tb.

(4) Visible quantum cutting was observed in $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ and $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$, and $\text{Na}_2\text{GdF}_2\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$ upon the host lattice and $\text{Tb}^{3+} 4f^8-4f^75d$ excitations. Upon excitation at the $\text{Tb}^{3+} 4f^75d$ state, then energy transfers via a cross relaxation process between a pair of $\text{Tb}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ and/or $\text{Tb}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$; upon host lattice excitation in the VUV region, the excitation energy either directly transfers to a Tb^{3+} in its $4f^75d$ state or first transfer to the ${}^6\text{G}$ level of Gd^{3+} then to Tb^{3+} in its $4f^75d$ state, then relaxes via cross relaxation energy transfer as that excited at $\text{Tb}^{3+} 4f^75d$ state. An efficient energy transfer from Gd^{3+} to Eu^{3+} and Eu^{3+} to Eu^{3+} was observed in $\text{Na}_2\text{GdF}_2\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	10,600,000	3,180,000	13,780,000

研究分野：光物性，結晶化学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：真空紫外，励起子，エネルギー移動，蛍光体，分光

1. 研究開始当初の背景

ワイドバンドギャップ材料中の希土類イオンの真空紫外光 (VUV:波長 $\leq 200\text{nm}$)励起での非輻射的なエネルギー移動を利用した高エネルギー光子の可視光子への変換現象は新しい遷移過程の発現の可能性を秘めていることから重要な研究となっている。また、応用上、これを利用した新規な真空紫外励起の蛍光体は、環境問題から水銀フリー蛍光管、固体照明、高輝度ディスプレイ、カスケードレーザ、高速シンチレーター材料の開発に対して注目されている。しかしながら、希土類イオンの高エネルギー励起状態への直接励起はしばしば(4f-4f 遷移/4f-5d 遷移)、パリティおよびスピン禁制となり弱いという問題がある。従って、希土類イオンの直接励起に替わる方法が求められている。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、真空紫外光のホスト励起(バンド間励起あるいは分子基遷移)で結晶に生成する自己束縛励起子(Self Trapped Exciton:STE)による可視発光(1光子)と、STEからのエネルギー移動によるアクセプタ希土類イオンの可視発光(1光子)の2光子を発光するホスト増感を探索する。

(2) ①STEの発光特性とエネルギー移動を実証する。

②STE発光およびSTEからのエネルギー移動のダイナミクスを明らかにする。

(3)これに基づき、ホスト増感による青・緑・赤色発光による新規な白色蛍光体を創製する。

3. 研究の方法

(1) ①ホスト結晶として、希土類リン酸塩、ホウ酸塩、フッ化物; $A_3R(\text{PO}_4)_2$, $A_3R_2(\text{PO}_4)_3$, $B_3R(\text{PO}_4)_3$, $R\text{Zr}_2\text{F}_{11}$:A=Li,K,Na,Cs, B=Sr, R= Y^{3+} , Sc^{3+} , Gd^{3+})に、 Eu^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{2+} を添加した結晶を合成する。

②これらの結晶に対して、真空紫外光による PO_4^{3-} , BO_3^{3-} 基の分子内あるいは分子間遷移やバンド間遷移によるホスト励起で生成するSTEのブロードな可視発光(1光子)と、それに付随するSTEからアクセプタ希土類イオンの4fまたは5d準位へエネルギー移動を経たホスト増感を発現する材料を探索する。

(2) ①ホスト励起でのSTEの発光特性とアクセプタ希土類へのエネルギー移動を確

認する。

②STE発光とSTE \rightarrow 希土類イオンのエネルギー移動のダイナミクスの解析と温度依存の検討により、STEからアクセプタ希土類へのエネルギー移動過程を明らかにする。

(3)これらの結果に基づき、ホスト増感による青・緑・赤色光を生じる新奇な真空紫外励起白色蛍光体を実現する。

4. 研究成果

真空紫外(VUV)光でのホスト励起による自己束縛励起子(STE)の生成とSTEから希土類イオンへのエネルギー移動によるホスト増感が幾つかの系で研究されている。誘電体のホスト励起で励起子(自由励起子あるいは自己束縛励起子)の生成は、電子-格子相互作用の理解に重要である。しかしながら、自己束縛励起子(STE)を形成する材料は少なく材料探索が必要となる。また、生成しやすく、STEの構造は、良く理解されていないが現状である。一方、STEから希土類イオンへのエネルギー移動過程およびダイナミクスに関する知見は、エネルギー移動のメカニズムの理解のみならず新規な真空紫外励起の蛍光体の開発にも興味を持たれている。

(1) VUV励起によるホスト発光材料の探索と発光中心の帰属

リン酸塩、ホウ酸塩、フルオロジルコン酸の異なる組成の結晶を合成し、VUV励起での発光スペクトル、励起スペクトルを真空紫外分光により調べた。その結果、3種のオルトリン酸 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{K}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ 、ホウ酸塩 $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ 、フルオロジルコン酸 $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$ でホスト発光を見出した。このうち、オルトリン酸塩及びホウ酸塩は PO_4^{3-} , BO_3^{3-} 分子基内遷移あるいはバンド間遷移によるSTEによる発光であることが示唆された。一方、フルオロジルコン酸は電荷移動遷移によると推定された。VUV励起で、 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ は、295nm、 $\text{K}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ は307nmに、 $\text{K}_2\text{CsSc}(\text{PO}_4)_2$ は302nmにピークをもつブロードな発光を、 $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ では、VUV励起で315nmと366nmにピークをもつブロードなホスト発光が観測された。 $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ は、X線励起によって、VUV励起と同様なブロードなブロード発光を示すことを見出した。これらのホスト発光は、2つのバンドから成り、また、 F_2 レーザー(157nm)励起での蛍光寿命が早い成分と遅い成分の2成分からなることから、STEのスピン許容の1重項とスピン禁制の3重項からの遷移によると帰属された。

(2) ホスト発光中心から希土類イオンへのエネルギー移動とダイナミクス
 ホスト発光が見られたオルトリン酸塩、ホウ酸塩に Gd^{3+} または Tb^{3+} を添加した結晶を、フルオロジルコン酸塩に Gd^{3+} または Eu^{3+} を添加した結晶を合成した。
 このうち $Li_3Sc_2(PO_4)_3 : Gd^{3+}(LSP:Gd^{3+})$ 、 $LaSc_3(BO_3)_4:Gd^{3+}(LSB:Gd^{3+})$ で、 Gd^{3+} 濃度 (5-50at.%) に対してホスト発光 (STE) が減少し、 Gd^{3+} の ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ (313 nm) のシャープな発光の増加がみられる。 Gd^{3+} 50at.% ではホスト発光はほぼ消失している。また、 $LaSc_3(BO_3)_4:Tb^{3+}(LSB:Tb^{3+})$ Tb^{3+} 濃度とともにホスト発光が減少し、 Tb^{3+} の (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$) 及び (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$) 発光の増加がみられた。この結果はホスト励起 (STE) から Gd^{3+} (6P_J 準位) へ、また Tb^{3+} (${}^5L_J, {}^5H_J, {}^5D_J$) へのエネルギー移動が生じていることを示している。
 (図 1 に (LSB:Gd³⁺) の例を示す。)

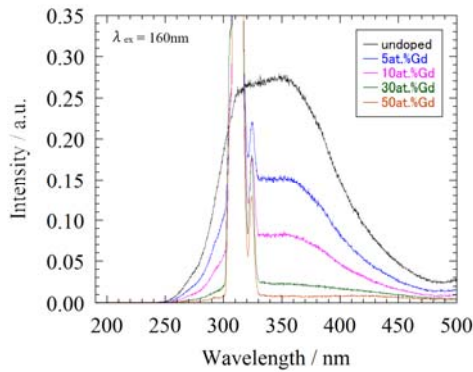


Fig. 1 Emission spectra of undoped and Gd^{3+} -doped $LaSc_3(BO_3)_4$ samples excited at 160 nm. The intrinsic STE emission is shown expanded.

$LaZr_2F_{11} : Gd^{3+}, Eu^{3+}(LZF:Gd^{3+}, Eu^{3+})$ も同様にホスト励起 (CT バンド) でのエネルギー移動が見られた。

(3) STE から希土類イオン (Gd^{3+}, Tb^{3+}) へのエネルギー移動のダイナミクス

LSB, LSP および Gd^{3+} 添加 LSB (LSB:Gd³⁺)、LSP (LSP:Gd³⁺) 及び Tb^{3+} 添加 LSB (LSB:Tb³⁺) の時間分解スペクトルからエネルギー移動のダイナミクスを明らかにした。
 $LaSc_3(BO_3)_4 : 5at.\%Gd^{3+}$ の時間分解発光スペクトルから STE の減衰挙動を求めた。

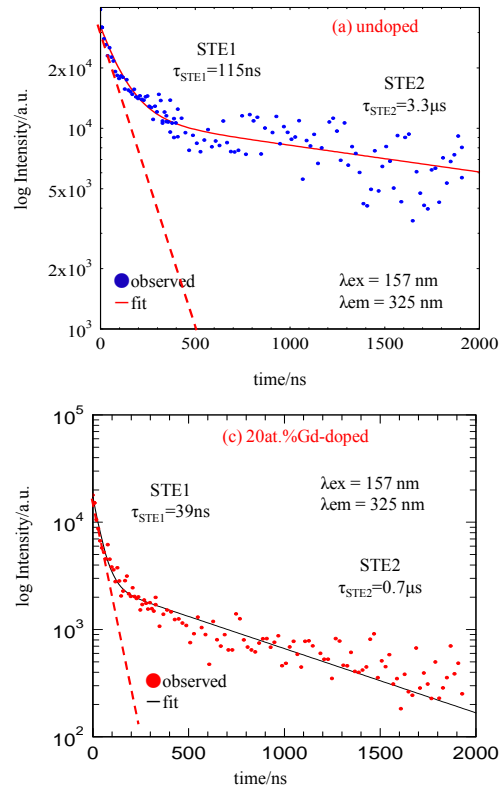
Undoped 及び 5at.%Gd³⁺ 添加 LSB:Gd³⁺ の発光の減衰曲線は、早い成分と遅い成分の 2 成分からなることが分かった。325nm 発光では、一重項状態の STE1、三重項状態の STE3 の減衰寿命は undoped の STE1 が 115ns で STE3 が 3.3μs, 5at.%Gd³⁺ の STE1 が 82ns で STE2 が 2.7μs, 20at.%Gd³⁺ で STE1 が 39ns で STE2 が 0.7μs である。STE の発光について、 Gd^{3+} を添加すると undoped よりも減衰寿命が短くなるという結果が得ら

れた。これは STE から Gd^{3+} へのエネルギー移動を起こしていることを実証するものである。(図 2)

5at.%Gd³⁺ 結晶における 157nm 励起での Gd^{3+} (6P_J) 発光の減衰寿命は 3.2ms で、STE 発光の減衰開始後に Gd^{3+} が立ち上がっているのが分かる。これは、STE から Gd^{3+} のエネルギー移動が生じていることをまた示すものである。LSB:Tb³⁺ および LSP:Gd³⁺ についても同様に STE の減衰寿命が短くなること、 Tb^{3+} の発光が、STE の減衰後から立ち上がることからエネルギー移動を生じていることを実証した。

Fig. 2 Time resolved emission of undoped and Gd^{3+} -doped LSB excited at 157 nm detected 325nm.

Gd^{3+} および Tb^{3+} 添加の LSB の STE の減衰寿命の変化から、エネルギー移動速度を求めた。この値と、双極子-双極子相互作用を仮定して概算したエネルギー移動速度の計算値を比較した結果、双極子-双極子相互作用のモデルと実測値がほぼ同じオーダーで一致したことから、STE から希土類イオン (Gd^{3+}, Tb^{3+}) へのエネルギー移動機構は双極子-双極子相互作用が支配的であることが



分かった。また、エネルギー移動の温度依存を調べると、 Gd^{3+} 添加に伴う温度低下に伴い STE の発光強度に対する Gd^{3+} の発光強度比が減少することが分かった。これは、STE から Gd^{3+} へのエネルギー移動にフォノンアシストの寄与があることを示している。以上の結果より、オルトリン酸塩 $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ およびホウ酸塩 $LaSc_3(BO_3)_4$:

において、VUV 励起で STE と帰属されるホスト発光を見出し、 Gd^{3+} および Tb^{3+} へのエネルギー移動を実証するとともにそのダイナミクスを明らかにした。

(4) VUV 励起での量子カッティング

$GdPO_4:Tb^{3+}$ 、 $Sr_3Gd(PO_4)_3:Tb^{3+}$ および $Na_2GdF_2PO_4:Tb^{3+}$ の蛍光体を合成し、VUV 域のホスト励起と $Tb^{3+} 4f^8-4f^75d$ 励起で、交差緩和エネルギー移動による緑色量子カッティング（1光子吸収2光子発光）の発現を見出した。分光特性より、ホスト励起ではホスト- Tb^{3+} あるいは $Gd^{3+}-Tb^{3+}$ へエネルギー移動することをこれらの結晶で明らかにした。また、 $Na_2GdF_2PO_4:Eu^{3+}$ では、 $Gd^{3+}-Eu^{3+}$ と $Eu^{3+}-Eu^{3+}$ の有効なエネルギー移動による赤色発光することを見出した。以上の結果から、VUV 励起でのエネルギー移動による希土類イオンのホスト増感を生じる新規な青、緑、赤色蛍光体が得られた。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計4件）

① D.Wang, N.Kodama, Visible quantum cutting through downconversion in $GdPO_4:Tb^{3+}$ and $Sr_3Gd(PO_4)_3:Tb^{3+}$, J. Solid State Chemistry, Vol. 182,(1009) 2219-2224 (査読有り).

② D.Wang, N.Kodama, L.Zhao, Y.Wang, Photoluminescence properties of $Na_2GdF_2PO_4$: (Re= Eu^{3+} and Tb^{3+}) under VUV-UV excitation, J. Electrochemical Society, Vol. 157, (2010), J233-J235. (査読有り)

③ N.Kodama, K.Saito, T.Takahashi, T.Nakaya, D.Shibata, H.Takeda, Formation of periodic surface nanostructures on $Ti^{3+}:Al_2O_3$ crystals using femtosecond laser pulses, Applied Surface Science, Vol. 157, (2010), 686-690. (査読有り)

④ M.Yamaga, Y.Ohsumi, N.Kodama, Optical and ESR studies of persistent phosphor Ce^{3+} -doped $CaYAl_3O_7$, J. Ceramic Processing Research, (2012) (in press). (査読有り)

〔学会発表〕（計6件）

① D.Wang, T.Takahashi, N.Kodama, Visible quantum cutting through downconversion in $GdPO_4:Tb^{3+}$ and $Sr_3Gd(PO_4)_3:Tb^{3+}$, 日本セラミックス秋季シンポジウム、2009、9.17、愛媛大学、松山。

② 滝上元気、高橋智子、小玉展宏、オルトリン酸塩における自己束縛励起子から Gd^{3+} へのエネルギー移動とダイナミクス、日本セラミックス秋季シンポジウム、2009、

9.17、愛媛大学、松山。

③ 小玉展宏（特別依頼公演）

真空紫外励起蛍光体の最近の進歩：ホスト増感と量子カッティング、電気化学会、2010、9.2、神奈川工科大学、神奈川。

④ N.Kodama, H.Tamaru, T.Takahashi, Energy transfer from self-trapped exciton to Gd^{3+} and Pt^{3+} ions in $LaSc_3(BO_3)_4$, 11th Europhysical Conf. on Defects in Insulating 13 July, 2010, Materials, Pecs, Hungary.

⑤ 田丸英明、高橋智子、小玉展宏、 $LaSc_3(BO_3)_4$ におけるホスト励起から Gd^{3+} へのエネルギー移動：ダイナミクスと温度依存、日本セラミックス秋季シンポジウム、2011、9.8、北海道大学、北海道。

⑥ 高橋智子、蒲木英明、小玉展宏、フェムト秒レーザーによるホウ酸塩ガラスへのナノホールアレイの形：2次元フォトリック結晶作の試み、高橋智子、蒲木英明、小玉展宏、中谷隆幸、日本セラミックス秋季シンポジウム、2011、9.8、北海道大学、北海道。

〔図書〕（計1件）

小玉 展宏（分担）、日刊工業新聞社
環境調和型新材料シリーズ 発光・照明材料、
277頁、2010、(3-8頁分担)

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小玉 展宏（コダマ ノブヒロ）
秋田大学・工学資源学部・教授
研究者番号：90282152

(4) 研究協力者

高橋 智子（タカハシ ともこ）
秋田大学・工学資源学部・技術職員
研究者番号：
滝上 元気（タキガミ ゲンキ）
秋田大学・工学資源学研究科・大学院生
田丸 英明（タマル ヒデアキ）
秋田大学・工学資源学研究科・大学院生