

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04656

研究課題名(和文) 酸化物母体フォノンを活用する赤および近赤外発光アップコンバージョン蛍光体

研究課題名(英文) Red and near-infrared emission upconversion phosphors utilizing oxide host crystal phonons

研究代表者

富田 恒之 (Tomita, Koji)

東海大学・理学部・教授

研究者番号：00419235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物母体結晶の希土類系アップコンバージョン蛍光体の赤色発光について研究を行った。酸化ガドリニウム、ガドリニウムランタン酸化物、バリウムガドリニウム亜鉛酸化物において、980nmの近赤外光励起により強い赤色発光が観測された。エルビウムとイッテルビウム量を調整することで、強い赤色発光が見られた。980nmの光子2つ分のエネルギーに相当する490nmを励起光に用いたところ、緑色発光が優位であったことから、アップコンバージョン発光では1段階目と2段階目の間にフォノン緩和が行われることで、赤色発光が達成されることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

赤色発光はアップコンバージョン蛍光体を用いたフルカラーディスプレイやバイオイメージングにおいて強く求められているが、これまで十分に強い発光を示す材料がなかった。本研究によって、強い赤色発光を示す材料が見出された。さらに、赤色発光を増強するための具体的な方針が示されたことは、学術的にも意味のある成果といえる。フッ化物などで明るい青色や緑色発光を示す材料が見出されており、これらと本研究の赤色発光酸化物を組み合わせフルカラー化が可能となったことから、アップコンバージョン蛍光体の応用が大きく前進すると期待される。

研究成果の概要(英文)：The red luminescence of rare-earth upconversion phosphors in oxide matrix crystals was studied. Strong red luminescence was observed in gadolinium oxide, gadolinium lanthanum oxide, and barium gadolinium zinc oxide upon near-infrared photoexcitation at 980 nm. Strong red emission was observed by tuning the erbium and ytterbium amounts. When 490 nm, which is equivalent to the energy of two 980 nm photons, was used as the excitation light, green luminescence was dominant. Thus, it was shown that red luminescence is achieved by phonon relaxation between the first and second excitation steps in upconversion luminescence.

研究分野：無機化学

キーワード：アップコンバージョン蛍光体 希土類 フォノン 酸化物 多フォノン緩和 蛍光体 セラミックス 錯体ゲル法

### 1. 研究開始当初の背景

希土類系アップコンバージョン蛍光体は希土類イオンが多光子多段階励起することで励起光よりも短い波長の蛍光発光を起こす材料である。ボリュームディスプレイやバイオイメージングなどの応用が期待され、明るい発光に加えて青緑赤の3原色の発光や、生体透過性の高い近赤外の発光が求められている。明るい発光を得るにはフォノンエネルギーの小さい母体が選択されるが、赤や近赤外発光には適度なフォノン緩和が必要なことから、明るい赤発光と近赤外発光を示す材料はなかった。本研究では酸化物母体を対象に、赤や近赤外発光準位まで緩和を引き起こしつつ、高い発光効率をもつ赤および近赤外発光アップコンバージョン蛍光体を開発する。

### 2. 研究の目的

ランタノイドをドープしたアップコンバージョン発光材料は、3D ボリュームディスプレイ、バイオメディカルイメージング、温度センサー、情報セキュリティ、偽造防止、太陽電池などへの応用が期待されており、研究者の注目を集めている<sup>1)</sup>。3D ボリュームディスプレイ、バイオメディカルイメージングにおいて赤色発光のアップコンバージョン蛍光体は需要があるが、酸化物において明るい赤色発光を示す母体は多くはない。そのため赤色発光の主な発光経路を確認することは、赤色発光の発光強度を増加させる有効な手段を見つけるために必要だと考える。今回の研究ではGd及びYの単純酸化物と複合酸化物における赤/緑の発光比率をアップコンバージョン発光させるために使用される波長である980nmとその半分の波長である490nmの2種類の励起源を用いて測定することで、アップコンバージョン発光における赤色発光の主な経路について調査した。

### 3. 研究の方法

今回単純酸化物は、 $Gd_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、複合酸化物は $BaGd_2ZnO_5$ 、 $BaY_2ZnO_5$ 、 $LaGdO_3$ 、 $LaYO_3$ の計6母体を作製した。各種金属硝酸塩水溶液を化学量論比に基づき混合し、いずれもGd及びYに対して、赤外線吸収を担うYbと、発光を担うErをそれぞれ2%~15%の間で添加した。また、錯形成剤としてくえん酸を加え、溶液を混合攪拌し、120°Cで加熱濃縮、450°Cで仮焼した後、1200°Cで5h大気中にて焼成を行った。得られたサンプルをメノウ乳鉢で粉碎後、XRD(Bruker AXS, D8 ADVANCE)を用いて結晶相の同定を行った。また、赤外半導体レーザー(980nm)を励起源とした発光をマルチチャンネル型分光光度計(大塚電子, MCPD-7700:311C)及び、490nmで励起した際の発光を蛍光光度計(FP-8600, 日本分光株式会社)を用いてそれぞれ測定した。

### 4. 研究成果

Fig. 1にErの添加量を変化させたときの $BaGd_2ZnO_5$ 及び $BaY_2ZnO_5$ の980nmで励起した時と490nmで励起した時の赤/緑の発光強度比の変化を示す。まず母体及び励起源にかかわらず、Erの添加量の増加に伴い赤/緑の発光強度比が増加した。Ybの添加量を増加させた場合も赤/緑の発光強度比が増加したがErの方が増加率は高かった。このことからErの添加量が赤色発光の増加、もしくは緑色発光の減少に大きく作用していると考えられる。

また励起源別に見ると、980nmで励起した場合は緑色発光が減少し、赤色発光が増加したため赤/緑の値が大きくなった。しかし490nmで励起した場合は緑色発光が減少したが、赤色発光は大きな増減が見られなかったため、赤/緑の値は980nmで励起した時と比べて低い結果となった。このことから、980nmでの励起における赤色発光の主な

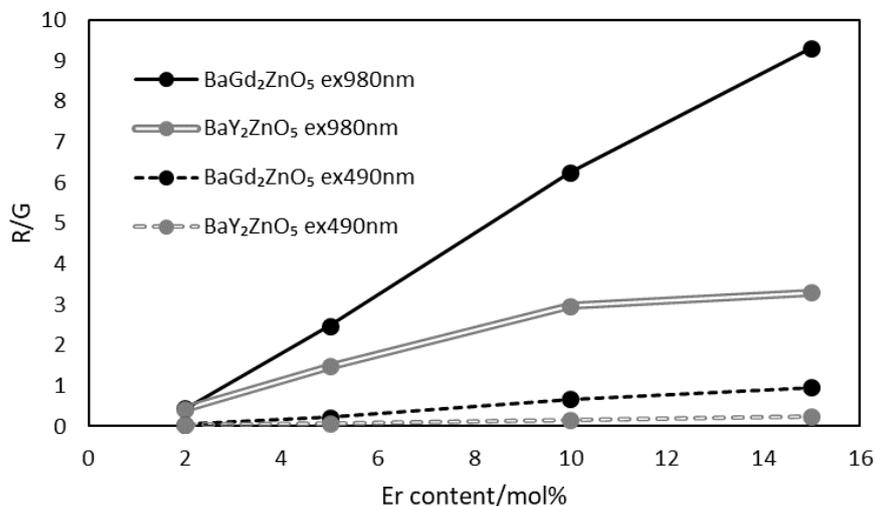


Fig. 1 Change in red/green emission intensity ratio of  $BaGd_2ZnO_5$  and  $BaY_2ZnO_5$  when excited at 980 nm and at 490 nm.

経路は、Fig. 2 に示す Er のエネルギー準位図より、 $4F_{7/2}$  まで励起した後から  $4F_{9/2}$  まで緩和する経路ではなく、1 段階目の励起後に一度  $4I_{11/2}$  から  $4I_{13/2}$  への緩和を挟む経路であることがわかった。ここで Er の添加量の増加に伴い Er 同士による交差緩和 (CR) が起こりやすくなっているとされるが<sup>2)</sup>、Fig. 3 に示す  $BaGd_2ZnO_5:Er10\%$ ,  $Yb2\%$  の 980nm 及び 490nm で励起した時の発光スペクトル測定結果から、980nm の励起に比べて 490nm の励起の方が緑色発光の強度比が低い結果となっている。よって 980nm で励起すると  $4F_{7/2}$  まで励起されている Er の数自体が少ないと考えられ、さらに  $4F_{7/2}$  まで励起されても直後に大幅な緩和が起こっていると考えられるため、CR 過程によって  $4F_{9/2}$  の準位に励起されている Er の割合は多くはないと考えられる。よって 1 段階目の励起後  $4I_{11/2}$  から  $4I_{13/2}$  への緩和を挟んでから次の励起をする経路が主な経路であると思われる。

最後に母体による違いを見ると、 $BaGd_2ZnO_5$  の方が緑色及び赤色発光の発光強度が高い結果となった。結晶構造に大きな違いはないが、Gd と Y では Y の方が軽い元素であることから、 $BaY_2ZnO_5$  は  $BaGd_2ZnO_5$  よりも比較的高いフォノンエネルギーを持っている。よって消光につながる非輻射緩和 (多フォノン緩和) が起こり発光強度に差が生じたと考えられる。また 490nm 励起時の緑色及び赤色発光の発光強度も  $BaGd_2ZnO_5$  の方が強かった。しかし赤/緑の発光強度比に大きな差はなかったことから、赤色発光を示す  $4F_{9/2}$  の準位より下の準位への多フォノン緩和が考えられ、 $BaY_2ZnO_5$  の方が起こりやすかったのではないかと考えられる。

以上の成果から、赤色のアップコンバージョン発光強度の増強のためには、1 段階目の励起の後、Er の  $4I_{11/2}$  から  $4I_{13/2}$  へ緩和を起こすことが必要であることが示された。Gd を Y に変えることでフォノンエネルギーを大きくすることは可能だが、前述の緩和以外にも緩和が促進されて発光効率全体が低下し、赤色の発光は増強しなかった。Er 濃度と Yb 濃度の増減は前述の緩和に強く影響を及ぼし、適切な量をドーピングすることで赤色発光は増強された。これらの結果は、3 種類の酸化物母体結晶に共通であり、Er と Yb 濃度の両方が当該フォノン緩和に重要であることが示された。最適量の Er, Yb をドーピングした  $BaGd_2ZnO_5$  では、最大で 0.6% の内部量子収率の赤色発光が得られ、赤発光としては極めて高効率な材料を見出したといえる。

<引用文献>

- 1) Nengli Wang, Infrared Physics & Technology, 118, (2021), 103873.
- 2) Jun Liu et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 17, (2015), 15412.

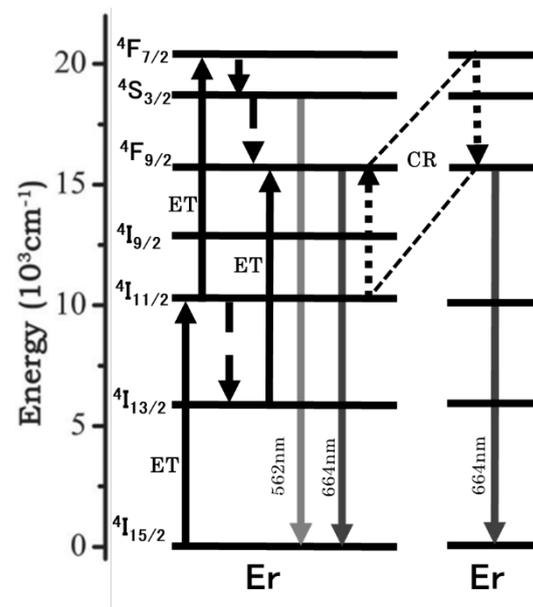


Fig. 2 Energy level diagram of Er.

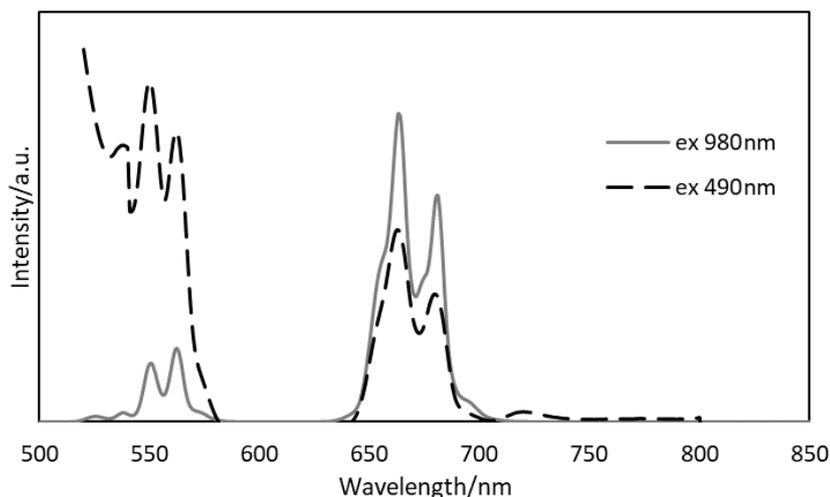


Fig. 3  $BaGd_2ZnO_5:Er10\%$ ,  $Yb2\%$  emission spectra when excited at 980 nm and 490 nm.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 ISHII Mitomu, TOMITA Koji	4. 巻 22
2. 論文標題 Infrared-Visible Wavelength Conversion by Upconversion Phosphors and Materials Development	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Oleoscience	6. 最初と最後の頁 203 ~ 209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5650/oleoscience.22.203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 KASUYA Kohei, SHAHIDUZZAMAN Md., KOBAYASHI Makoto, YIN Shu, KAKIHANA Masato, TOMITA Koji	4. 巻 129
2. 論文標題 Synthesis of brookite-type $TiO_2$ nanoparticles by emulsion-assisted hydrothermal method using titanium glycolate complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 720 ~ 724
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.21127	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 富田恒之
2. 発表標題 Bond Valence Sumを用いたEu <sup>2+</sup> およびCe <sup>3+</sup> ドーピング蛍光体の発光波長予測
3. 学会等名 第389回蛍光体同学会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井海人夢、富田恒之、佐藤泰史、垣花真人
2. 発表標題 消光剤を添加した希土類アップコンバージョン蛍光体の発光プロセス調査
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井海人夢、李シュユエン、富田恒之、佐藤泰史、垣花真人
2. 発表標題 Er3+, Yb3+共ドーブBaGd2ZnO5のアップコンバージョン発光特性と最適化
3. 学会等名 本化学会秋季事業 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石井 海人夢、富田 恒之、佐藤 泰史、垣花 真人
2. 発表標題 Pr3+を消光イオンとして導入した希土類ドーブUPC 蛍光体
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東海大学理学部化学科研究室HP <a href="https://www.sc.u-tokai.ac.jp/tomita/">https://www.sc.u-tokai.ac.jp/tomita/</a> 東海大学理学部化学科研究室HP <a href="http://www.sc.u-tokai.ac.jp/tomita/">http://www.sc.u-tokai.ac.jp/tomita/</a>
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------