

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655189

研究課題名(和文)ドープ前駆体の分子デザインによるアップコンバージョン発光の超高輝度化

研究課題名(英文)Novel strategy to realize high luminance by molecular design of dopant precursor.

## 研究代表者

成毛 治朗 (NARUKE, Haruo)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：40237623

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：近赤外光を可視光に変換するアップコンバージョン蛍光体の飛躍的高効率化を目指し、ドープメント分布を最適化する新規な戦略に基づき、希土類多核錯体を前駆体とする合成法とドープメント濃度を検討した。得られた蛍光体は約50nmのナノ粒子であり、960nmの近赤外光励起下での発光輝度と量子収率を評価した結果、最大発光輝度は既存の合成法で得られるナノサイズ蛍光体より2-3倍高い値が得られた。

研究成果の概要(英文)：Up-conversion phosphors Y2O3:Er,Yb, which convert near-infrared into visible emission, were synthesized from multinuclear lanthanide (Ln) complexes by thermal degradation. This preparation method was employed to control distribution of Er and Yb in the Y2O3 matrix to realize high conversion efficiency. The resultant nano particles with c.a. 50 nm in size exhibited visible luminescence by both 960 nm and 1550 nm excitations. Optimization of the dopant concentration resulted in 2 or 3 times higher luminance than that of samples prepared by conventional methods. Evaluation of luminescence response using a short-pulse laser revealed that composition showing high response differs from the composition showing the highest luminance.

研究分野：無機化学

キーワード：量子収率 高輝度蛍光体 希土類 アップコンバージョン

## 1. 研究開始当初の背景

長波長光の励起により短波長光を放出するアップコンバージョン (UC: Up-Conversion) 現象は、近赤外光から可視光への変換が可能であることから、近赤外センサー、太陽電池の効率改善、生体マーカー、ディスプレイなどへの応用が期待されている。長い励起状態寿命をもつ希土類イオン ( $\text{Ln}^{3+}$ ) を発光中心とする UC 発光が 50 年以上前に報告され、様々な  $\text{Ln}^{3+}$  種と母体結晶とを組み合わせた試料の UC 発光特性およびメカニズムが研究されてきた。最も多く研究されてきた系の一つが  $\text{Er}^{3+}$  と  $\text{Yb}^{3+}$  を共ドープした無機結晶である。この系ではまず 960-980nm の近赤外光を吸収し励起状態にある  $\text{Yb}^{3+}$  から  $\text{Er}^{3+}$  に 2 段階でエネルギー移動し、 $\text{Er}^{3+}$  の上方のエネルギー準位から緑色と赤色発光する。一般にこのようなエネルギー移動型の発光効率は、単一の  $\text{Er}^{3+}$  サイトが 2 光子吸収する励起状態吸収型よりも高効率である。このほか、 $\text{Tm}^{3+}$  と  $\text{Yb}^{3+}$  共ドープの系では  $\text{Yb}^{3+}$   $\text{Tm}^{3+}$  エネルギー移動により  $\text{Tm}^{3+}$  が 3 段階励起される結果青色の発光を示す。これまで上記の例を含め、希土類を共ドープしたエネルギー移動型 UC 蛍光体が数多く研究されてきたが実用化された例はほとんどない。その主な理由は、十分な発光効率 (輝度) と化学的安定性をもつ材料が見出されていないためである。

発光効率を低減させる要因として励起エネルギーが結晶格子振動へ散逸する過程がある。金属フッ化物など振動エネルギーの小さな母体では発光効率が比較的高いため、例えば  $\text{NaYF}_4$  母体が盛んに研究されているが、化学的に不安定なため実用には不向きである。一方、金属酸化物系の母体は安定であるが一般に振動エネルギーが高く、無輻射失活しやすい欠点がある。発光効率を低減させるもう一つの要因として一般の蛍光体でも良く知られている濃度消光がある。濃度消光とは、発光中心を高濃度でドープした場合、発光中心間距離が短くなるため励起エネルギーが徐々に移動して結晶格子内を広く回遊し、最終的に格子欠陥などのキラースイトに捕獲され無輻射失活する過程である。一般にはドープ間隔のエネルギー移動が顕著になる臨界濃度よりも低いドープ濃度では濃度消光は避けられる。ところがエネルギー移動型の、例えば  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  共ドープ UC 蛍光体の場合、臨界

濃度より低いドープ量では、原理的に発光に必要な  $\text{Yb}^{3+}$   $\text{Er}^{3+}$  エネルギー移動も抑制されてしまう。このように UC 蛍光体に内在する本質的な問題も十分な輝度が得られない大きな要因と考えられる。

## 2. 研究の目的

上記の問題点を解決するための戦略として、濃度消光を抑制しつつ  $\text{Yb}^{3+}$   $\text{Er}^{3+}$  エネルギー移動効率のみを増強させる手法が開発できれば、金属酸化物母体でも高い輝度が実現できる可能性がある。これを実現するための方法として、母体内のドープサイトの分散を制御するという発想に至った。具体的には、複数の  $\text{Yb}^{3+}$  サイトが 1 個～少数の  $\text{Er}^{3+}$  サイトを包み込むように分布した集合体の単位が、母体格子内で十分な距離をおいて点在した状態を考える。集合体内部では  $\text{Er} \dots \text{Yb}$  が近距離ゆえに  $\text{Yb}^{3+}$   $\text{Er}^{3+}$  エネルギー移動確率が高く、UC 発光を促進させる。一方、濃度消光の原因となる  $\text{Er}^{3+}$   $\text{Er}^{3+}$  および  $\text{Yb}^{3+}$   $\text{Yb}^{3+}$  エネルギー移動については、集合体内部では起こるが集合体間では距離が遠くほとんど起こらないと考えられ、濃度消光を引き起こすような結晶全体にわたる回遊現象は避けられる。しかしながら、このようなドープサイトの分散状態の制御は一般に困難である。

本研究では、上記のようなドープサイトの分散制御を可能にする新しい調製方法を検討し、得られた試料のキャラクタリゼーションと、これまでの手法で合成された同組成の試料と発光特性、特に発光効率を比較した。ここで、エネルギー移動型 UC 蛍光体として  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er},\text{Yb}$  および  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tm},\text{Yb}$  を用いた。これらの材料は古くから研究されており、結晶構造と組成がシンプルであることから選定した。上記のようにデザインされたドープサイト分布状態を実現させる試みとして、熱分解で  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  を与える Ln 六核クラスター  $[\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}_6$ ) (Fig.1) を用いる手法を考案した。多核 Ln クラスターは複数の  $\text{Ln}^{3+}$  が近距離に位置しているため、これを熱分解すると原子の再配置による Ln 原子の拡散は起こるものの、ある程度の集合状態は保存されると推定した。

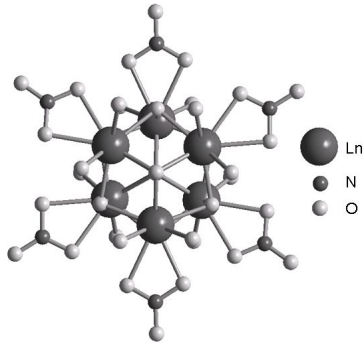


Fig.1 The hexanuclear cluster in  $\text{Ln}_6$

### 3. 研究の方法

【 $\text{Ln}_6$ の調製】: 既報<sup>1)</sup>の方法を部分的に変更して調製した。

【 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ の調製】:  $\text{Y}_6$ ,  $\text{Er}_6$ ,  $\text{Yb}_6$ を個別に調製した後、DMFに溶かしてそれぞれストック液とした。これを所定の組成となるよう混合し、200 でDMFを除去後、900 2hで焼成して $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ を得た。

【 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tm}, \text{Yb}$ の調製】: 同様の手法により、 $\text{Gd}_6$ ,  $\text{Tm}_6$ ,  $\text{Yb}_6$ から $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tm}, \text{Yb}$ を調製した。

【その他の $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ の調製】: 炭酸沈殿法(CA) 錯体重合法(PC) シュウ酸塩共沈法(OX)により $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ を調製した。最終焼成条件はすべて900 2hに統一した。

【 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}, \text{Yb}$ の調製】: 磁製二重ルツボの外容器にイオウと $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の混合粉末、内容容器に各調製法で得られた $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ を入れ、外容器に蓋をして800 2h加熱した。イオウ蒸気との反応により $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}, \text{Yb}$ を得た。

【測定】: 発光スペクトルは、964 nm 半導体レーザを照射し分光器と光センサーを用いて室温で測定した。発光輝度や効率の評価には積分球を用いた。

### 4. 研究成果

SEM 観察の結果、本研究で得られた $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ は直径約50nmの均一な粒径をもつ。発光スペクトルは $\text{Er}^{3+}$ の $^2\text{H}_{11/2}, ^2\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ による550nm帯の緑色発光、 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ による660nm帯の赤色発光があり、両者の相対強度はドープ濃度に依存する。Fig.2にEr, Ybドープ濃度による緑色、赤色発光輝度変化を示す。緑色発光は $\text{Er}=1.25\%$ 、 $\text{Yb}=2.5\%$ 近傍の限定された領域に極大があるのに対し、赤色輝度は $\text{Er}<8\%$ 、 $\text{Yb}<12\%$ の広い領域の随所で高く、赤色発光は緑色発光より濃度消光しにくいことを示している。発光量子収率(相対

値)のプロット(Fig.3)は、発光輝度プロットと似た傾向を示した。Fig.4で $\text{Er}=1.25\%$ 、

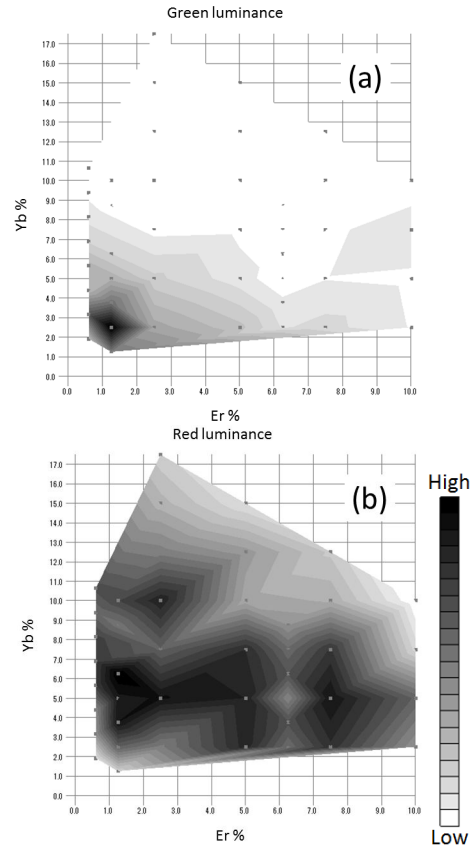


Fig.2 Dopant concentration vs. luminance of green (a) and red (b) emission.

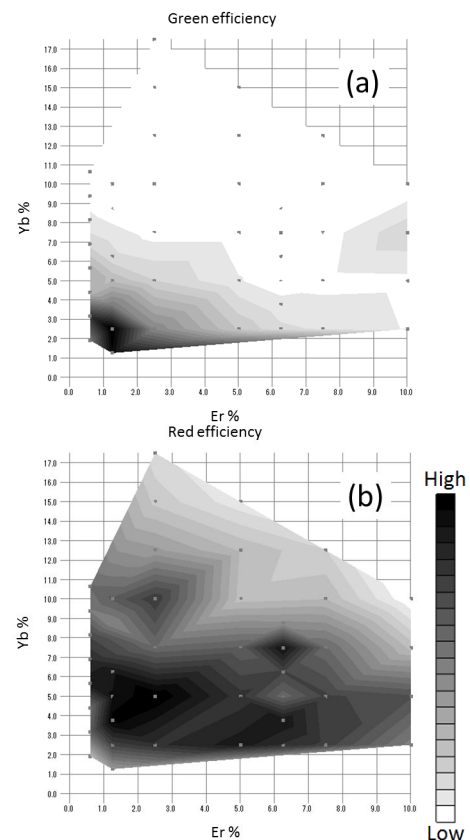


Fig.3 Dopant concentration vs. relative

quantum efficiency for green (a) and red (b) emission.

Yb=2.5%濃度における発光輝度および量子収率（相対値）を種々の調製法で比較し、本研究の調製法は他に比べ高い輝度を示すことが確かめられた。一方、量子収率はシュウ酸塩共沈法（OX）が高く、緑色発光では本研究手法を上回った。シュウ酸塩共沈法（OX）が高効率である理由として、粒径が大きく結晶性が高いことが指摘されている<sup>3)</sup>。本研究で得られた試料は50 nmサイズの微粒子にもかかわらず高輝度を示しており、適当な溶媒への分散技術によりインクや塗布剤、生体ラベル剤など実用面で有利である。

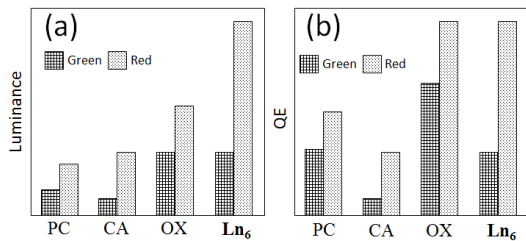


Fig.4 Luminance (a) and relative quantum efficiency (QE) (b) of samples.

青色発光を示す Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm,Yb については PC 法の約 3 倍の輝度を得た。

一方、硫化により生成した Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Er,Yb は緑色発光が優勢となり、原料 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er,Yb より輝度が 10 倍以上向上した。さらに、調製法による輝度の違いは Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er,Yb と同様の傾向を示した。

本研究の調製手法で推定されるドーパント分散過程を Fig.5 に模式的に示した。Ln<sub>6</sub> の DMF 溶液の熱分解初期過程では Ln<sub>6</sub> が濃縮・固化する際に、Ln<sup>3+</sup>イオン半径と原子量が近い Yb<sub>6</sub> - Er<sub>6</sub> または Yb<sub>6</sub> - Tm<sub>6</sub> の凝集が優先して起こる。この状態で熱分解すると、生成する Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 格子内で Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> または Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> のサイトが集合した状態が保持される。その結果、研究目的で述べたドーパント分散モデルに近い状態が実現されたものと推定している。

以上を総括すると、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er,Yb 蛍光体において発光輝度と量子収率（相対値）とそれらのドーパント濃度依存性を評価した。緑色発光と赤色発光のドーパント濃度依存性は全く異なる分布を示し、濃度の選択により緑色蛍光体と赤色蛍光体を作り分けることが可能である。同じ手法で青色発光を示す Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm,Yb についても、従来法よりも高い輝度が確認され

た。今後、本調製手法で高輝度が得られる理由を、ドーパントの分布状態とエネルギー移動の観点から検証されることが望まれる。

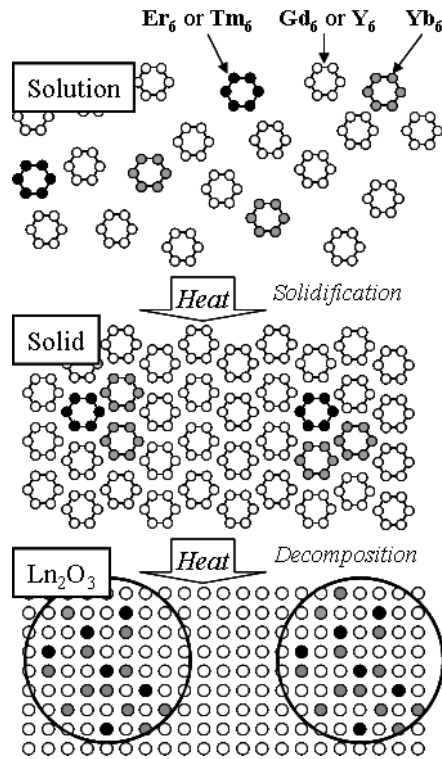


Fig.5 Predicted Ln<sub>6</sub> decomposition procedure in this study.

#### 参考文献

- 1) G. Giester, P. Unfried *J. Alloys. Comp.* **481**, 116 (2009).
- 2) 成毛 治朗・瀧澤 幸也・林 俊次, 第 8 回希土類討論会, **1B-04** (2011).
- 3) A. M. Pires, S. Heer, H. U. Güdel, O. A. Serra, *J. Fluoresc.* **16**, 461 (2006).

#### 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 12 件)

1. S. Otobe, N. Fujioka, T. Hirano, E. Ishikawa, H. Naruke, K. Fujio, and T. Ito, T. Ito, Decisive Interactions between the Heterocyclic Mioety and the Cluster Observed in Polyoxometalate-Surfactant Hybrid Crystals, *Int. J. Mol. Sci.* **査読有**, **16**, 8505-8516 (2015). DOI:10.3390/ijms16048505
2. K. Mikurube, K. Hasegawa, T. Matsumoto, K. Kosaka, H. Naruke and S. Koguchi, Structural Variation in Polyoxomolybdate

- Hybrid Crystals Comprising Ionic-Liquid Surfactants, *Crystals* 査読有, **4**, 42-52 (2014). DOI:10.3390/cryst4010042
3. J. Iijima, H. Naruke, and H. Takiyama, Rubidium pentaqua(L-serine)cobalt(II) hexahydrogenhexamolybdocobaltate(III) L-serine monosolvate decahydrate, *Acta Crystallogr* 査読有, **E69**, m612–m613 (2013). DOI:10.1107/S1600536813028304
  4. T. Ito, R. Ide, K. Kosaka, S. Hasegawa, K. Mikurube, M. Taira, H. Naruke, and S. Koguchi, Polyoxomolybdate-Surfactant Layered Crystals Derived from Long-Tailed Alkylamine and Ionic-Liquid, *Chem. Lett.* 査読有, **42**, 1400-1402 (2013). DOI:10.1246/cl.130683
  5. K. Mikurube, K. Hasegawa, H. Naruke, and T. Ito, Hybrid Layered Crystal Comprising Polyoxometalate and Surfactant Synthesized from Reduced Mo-Blue Species, *J. Chem.* 査読有, **2013**, 1-6 (2013). DOI:10.1155/2013/208075
  6. J. Iijima, H. Naruke, and T. Sanji, Isolation of enantiopure crystals and spectroscopic properties of a chiral Er-containing polyoxotungstate  $[\text{Er}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ , *Chem. Lett.* 査読有, **41**, 295–297 (2012). DOI:10.1246/cl.2012.295
  7. Y. Fujita, N. Ishihara, K. Fukaya, A. Srifa, and H. Naruke, Fabrication of lanthanide decatungstate  $[\text{Ln}^{\text{III/IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-/9-}$  (Ln= Ce<sup>IV/III</sup>, Eu<sup>III</sup>, and Er<sup>III</sup>) thin-films using a spin-coating from aqueous solutions, *J. Alloys and Comp.* 査読有, **519**, 136–139 (2012). DOI:10.1016/j.jallcom.2011.12.140
  8. T. Ito, N. Fujimoto, S. Uchida, J. Iijima, H. Naruke and N. Mizuno, Polyoxotungstate-Surfactant Layered Crystal toward Conductive Inorganic-Organic Hybrid, *Crystals* 査読有, **2**, 362–373 (2012). DOI:10.3390/cryst2020362
  9. T. Ito, M. Taira, K. Fukumoto, K. Yamamoto, H. Naruke, and K. Tomita, Polyoxovanadate-Surfactant Hybrid Layered Crystal Containing One-Dimensional Infinite Cluster Chain, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 査読有, **85**, 1222-1224 (2012). DOI:10.1246/bcsj.20120157
  10. M. Getsova, V. Kircheva, J. Zaharieva, I. Manolov, H. Naruke, and M. Milanova, Luminescence properties of a Nd(III) coumarin derivative complex immobilized in a poly(methylmethacrylate) matrix, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 査読有, **14**, 685–692 (2012). URL:http://joam.inoe.ro/index.php?option=magazine&op=view&idu=3077&catid=72
  11. T. Ito, K. Mikurube, M. Taira, H. Yoshioka, and H. Naruke, Hybrid layered crystals composed of polyoxoalkoxymetalates and pyridinium surfactants, *Polyoxometalate Chemistry* 査読有, **1**, 1-5 (2012). DOI: 10.2478/polchem-2012-0001
  12. J. Iijima and H. Naruke, Synthesis and structural characterization of  $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{16-}$  in the solid state and in aqueous solution, *J. Mol. Struct.* 査読有, **1040**, 33-38 (2013). DOI:10.1107/j.molstrc.2013.01.067
- 〔学会発表〕(計 11 件)
1. 猪股雄介, アルブレヒト建, 成毛治朗, 山元公寿「状高分子を鋳型とした量子サイズ金属酸化物クラスターの合成とその基礎物性」日本化学会第 95 春季年会 2015 年 03 月 26 日 日本大学理工学部 船橋キャンパス
  2. 田祥生, 平良みなこ, 成毛治朗, 伊藤建「デカバナジン酸 双頭型界面活性剤 ハイブリッド層状結晶における構造制御」日本化学会第 95 春季年会 2015 年 03 月 26 日 日本大学理工学部 船橋キャンパス
  3. 乙部嵯稀, 成毛治朗, 藤尾克彦, 伊藤建「ケギン型ポリ酸とヘテロ環式界面活性剤を用いた無機 有機ハイブリッド層状結晶の合成と結晶構造」日本化学会第 95 春季年会 2015 年 03 月 26 ~ 29 日 日本大学理工学部 船橋キャンパス
  4. 五関高寛, アルブレヒト建, 成毛治朗, 山元公寿「フェニルアゾメチンデンドリマーを鋳型に用いた酸化バナジウム (V2O5) ナノ粒子の創製」日本化学会第 95 春季年会 2015 年 03 月 26 ~ 29 日 日本大学理工学部 船橋キャンパス
  5. 飯島淳, 成毛治朗「一欠損型 Keggin 構造を含むサンドイッチ型希土類ポリ酸のエナンチオ選択的単離 キラリティ制御とラセミ化機構」第 32 回希土類討論会 2015 年 5 月 21 ~ 22 日 かがしま県民交流センター
  6. 殷イン, 呉曉勇, 李慧慧, 董強, 成毛治朗, 佐藤次雄「光利用効率の増幅による光触媒環境浄化機能の高度化」日本セラミックス協会 2014 年年会 2014 年 03 月 17 日 慶応大学日吉キャンパス
  7. 五関高寛・アルブレヒト 建・成毛治朗・山元公寿「フェニルアゾメチンデンドリマーをナノリアクターとした酸化バナジウム (V) ナノ粒子の創製」日本化学

会第 94 春季年会 2014 年 03 月 27 日名古屋大学東山キャンパス

8. 成毛治朗「希土類多核クラスターを用いるアップコンバージョン蛍光体の調製と発光特性」第 30 回希土類討論会 2013 年 05 月 24 日北九州国際会議場（福岡）
9. 成毛治朗、飯島 淳「希土類を含むポリタングステン酸のキラリティ制御」錯体討論会第 62 回討論会 2012 年 09 月 21 日富山大学（富山）
10. 藤田侑介、成毛治朗「希土類デカタングステン酸塩コート膜の構造と光学的評価」第 29 回希土類討論会 2012 年 05 月 15 日北海道大学（北海道）
11. 成毛治朗「アップコンバージョン蛍光体の基礎と開発状況」クリーンエネルギー研究推進事業太陽エネルギー利用関連技術分科会（招待講演）2012 年 12 月 20 日三重県工業研究所（三重）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等  
（該当なし）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

成毛 治朗（NARUKE, Haruo）  
東京工業大学・資源化学研究所・准教授  
研究者番号：4 0 2 3 7 6 2 3

### (2) 研究分担者

（ ）

研究者番号：

### (3) 連携研究者

（ ）

研究者番号：