

京都大学	博士 (工学)	氏名	高 源
論文題目	Design of rare-earth-doped inorganic phosphors and luminescence enhancement by plasmonic effects (希土類添加無機蛍光体の設計とプラズモンの効果によるルミネセンスの増強)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、白色 LED の暖色化に効果的な新しい蛍光体を作製し、その実用的な光機能を明らかにすること、また、金属ならびに窒化物のナノ構造を構築し、それらの局在型表面プラズモンを利用して、希土類を添加した酸化ガラスならびにフッ化物結晶の発光特性の増強を図るとともに、増幅が生じる機構を解明することを試みたもので、序章を含む 6 章と終章で構成されている。</p> <p>第 1 章は序章であり、ここでは、研究の背景として固体中で発光中心や増感剤として作用する希土類イオンの電子配置と電子遷移の特徴と、光吸収過程やエネルギー移動を介した輻射遷移過程について概観し、実用的な観点から希土類イオンを含む新たな無機蛍光体を合成することの意義を述べている。また、金属のナノ構造に特徴的な表面プラズモン共鳴の基礎と応用について説明し、特に金属や導電性窒化物のナノ粒子が周期的に配列したアレイでは、個々の粒子に特徴的な局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) と光回折がカップリングすることによって、ナノ粒子の表面近傍のみならず空間の広い範囲で著しい電場増強が現れるため、蛍光体と組み合わせることによって波長選択的な発光の増幅が期待できることを強調し、高機能発光材料を実現する上でのプラズモニク材料の有効性について述べるとともに、発光が増幅される機構を明らかにすることの学術的な意義を説明している。</p> <p>第 2 章では、<math>\text{SiO}_2</math>、<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>、<math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>、<math>\text{NaF}</math>、<math>\text{GdF}_3</math>、<math>\text{EuF}_3</math>、<math>\text{Al}</math> の混合物を熔融して得られるガラスに熱処理を施し、<math>\text{Eu}^{2+}</math> と <math>\text{Eu}^{3+}</math> がそれぞれ <math>\text{NaAlSiO}_4</math> 相と <math>\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}</math> 相に選択的に取り込まれた新規の結晶化ガラスを作製している。熱処理温度の異なる結晶化ガラスの蛍光スペクトルを測定し、励起光の波長が 393 nm の場合、<math>\text{Eu}^{3+}</math> が 600 nm 付近に f-f 遷移に基づく発光を示すのに対し、<math>\text{Eu}^{2+}</math> では 5d 軌道のエネルギー準位が結晶場の影響を受けるため、熱処理温度に伴い発光波長が大きく変化することを見だし、熱処理温度を変えることで結晶化ガラスの色度を連続的に調整できることを示している。また、作製した結晶化ガラスを (In,Ga)N 系発光ダイオード (波長は 395 nm) と組み合わせることにより白色 LED を試作し、実用化されている <math>\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Ce}^{3+}</math> 蛍光体と青色発光ダイオードの組合せによる白色 LED と比べ、暖色性に富む白色を実現している。</p> <p>第 3 章では、出発原料として <math>\text{Sm}_2\text{O}_3</math> と <math>\text{AgNO}_3</math> を含むナトリウムアルミノホウ酸塩ガラスを調製し、ガラスを種々の温度で熱処理することにより、平均粒径が 4~5 nm の Ag ナノ粒子を含み <math>\text{Sm}^{3+}</math> を発光中心として有するホウ酸塩ガラスを作製している。光吸収スペクトルから、370~550 nm の波長領域に Ag ナノ粒子による LSPR が現れ、500°C 以下の熱処理では温度の上昇に伴い共鳴ピークの強度が単調に増加することを見だし、Ag ナノ粒子の数密度の増加に基づいてこの現象を説明している。また、500°C で熱処理したガラスについて、<math>\text{Sm}^{3+}</math> の <math>{}^6\text{H}_{5/2}</math> から <math>{}^6\text{P}_{3/2}</math> および <math>{}^4\text{M}_{15/2}</math> への励起によって生じる可視から近赤外域での蛍光スペクトルの強度が、熱処理前のガラスと比べて 20~50% 程度増加することを見だし、<math>\text{Sm}^{3+}</math> のこれらの遷移と LSPR の波長が一致することから、LSPR が <math>\text{Sm}^{3+}</math> の励起過程に寄与することで発光の増強をもたらすと説明している。</p>			

第4章では、Al および TiN のナノシリンダーが周期的に配列したアレイをナノインプリントと反応性イオンエッチングを用いて作製し、LSPR と光回折がカップリングした協同モードを励起するとともに、アレイ上に  $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ナノ粒子を分散することにより、LSPR ならびに共同モードに基づいて  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  系のアップコンバージョン蛍光を増幅することを試みている。Al 系ではナノシリンダーアレイが異なる周期で正方形状に並んだ格子を作製し、透過率の波長および入射角依存性の測定から協同モードの励起を実証するとともに、アップコンバージョン蛍光を生じる励起光 (波長が 980 nm) による電場増強の空間的な分布を、有限要素法を用いた数値シミュレーションによって明らかにし、電場増強が生じる入射角と透過率の低下が見られる入射角が一致することを見いだしている。また、アレイの周期を変えることにより透過率の低下が見られる波長を調整できることを示すとともに、750 nm の周期を持つアレイにおいて  $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ナノ粒子層の電場増強が最大となり、同時に  $\text{Yb}^{3+}$  を増感剤とする  $\text{Er}^{3+}$  のアップコンバージョン蛍光が最も効率よく増幅されることを明らかにしている。TiN 系でも同様の周期と配列を持つナノシリンダーアレイを作製し、そのプラズモニック特性を明らかにするとともに、 $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ナノ粒子との組合せによりアップコンバージョン蛍光の増幅を試みている。ナノシリンダーの高さが異なる2種類のアレイ (150 nm と 300 nm) を作製し、300 nm のナノシリンダーアレイにおいてアップコンバージョン蛍光の増幅が大きくなることを見いだしている。

第5章では、Al ナノシリンダーが周期の異なる正方形状の格子を組んだアレイを作製し、コア-シェル型構造を持つ希土類添加フッ化物ナノ粒子と組合せることによりアップコンバージョン蛍光の増幅を試みている。コアとして  $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 、シェルとして  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  を用いた場合、励起光波長が 808 nm のときはシェルの  $\text{Nd}^{3+}$  が増感剤として働き、980 nm のときは  $\text{Yb}^{3+}$  が増感剤として作用することにより、コアに含まれる  $\text{Er}^{3+}$  からの 525 nm、540 nm、658 nm のアップコンバージョン蛍光がいずれも大きく増幅されることを明らかにしている。特に太陽電池の効率向上のための波長変換材料としての用途を考えた場合、空気中の水分子が 980 nm 付近に強い吸収を示すことから、 $\text{Nd}^{3+}$  を増感剤とするコア-シェル型ナノ粒子とナノシリンダーアレイの組合せが効果的であることを示している。

第6章では、Al ナノシリンダーアレイと希土類添加コア-シェル型フッ化物ナノ粒子の組合せによるアップコンバージョン蛍光の増幅において、シェルの役割について考察している。シェルを持たない  $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ナノ粒子、また、シェルとして  $\beta\text{-NaYF}_4$  を用い、増感剤として  $\text{Yb}^{3+}$  を含むナノ粒子と増感剤を含まないナノ粒子をそれぞれ合成して、コアに含まれる  $\text{Er}^{3+}$  のアップコンバージョン蛍光を測定している。その結果、シェルに増感剤を含まないコア-シェル型ナノ粒子においてアップコンバージョン蛍光の強度が最大となることを見だし、励起された  $\text{Yb}^{3+}$  と  $\text{Er}^{3+}$  から Al ナノシリンダーへのエネルギー移動が、増感剤を含まないシェルを有するナノ粒子では抑制されるため、このような現象が現れると説明している。また、Al ナノ周期アレイによる電場増強の波長がアップコンバージョン蛍光の励起波長と一致するために、効率的な発光の増幅が起こると結論している。

終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。