

氏名	チョウ ショウテイ 張 小 婷 ZHANG XIAO TING
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博第807号
学位授与の日付	平成23年6月15日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	Host Control and Photoluminescence Properties of LnF ₃ :Eu ³⁺ (Ln=La, Gd) Nanoparticles (LnF ₃ :Eu ³⁺ (Ln=La, Gd) ナノ粒子の母材制御と発光特性)
論文審査委員	主査 准教授 石川 由加里 教授 福田 功一郎 准教授 早川 知克

論文内容の要旨

Phosphors play important roles in our society for their wide applications in industry, in military and in everyday life. Phosphors are formed from host-crystal and activator ingredients which are isostructural. Typical activators are rare-earth or transition-metal ions. In contrast to transition metals, rare-earth (RE) ions have the unique properties: a large number of possible energetic states of partially filled 4fⁿ electron shell (1<n<14), screening effect produced by their completely filled 5s²5p⁶ electron shells (which weakens the influence of external electric and magnetic fields on 4f electrons) and small stabilization due to crystal-field effects. These unique properties make them very attractive activators in solid state lasers and phosphors covering a wide spectral range from infrared (IR) to vacuum ultraviolet (VUV) spectral.

Lanthanide trifluorides (LnF₃) are very suitable hosts for doping RE ions because the lanthanide ions could be substituted easily with RE ions with the same valence, and more significantly, they have low phonon energy that makes it possible to reduce the nonradiative de-excitation probability of the luminescent RE ions by the multiphonon relaxation.

Recently, many studies on rare-earth ions doped LnF₃ luminescent materials have focused on the preparation of various kinds of nanoparticles in controlled shape, size, and crystal structure and thus to tailor their luminescence properties. It is well known that the optical properties of

luminescent nanomaterials are enormously affected by their shapes, sizes and structures, but the mechanism is unclear. In order to obtain phosphors with higher efficiencies and strong luminescence intensity it is necessary to know how they affect activator luminescence properties. This thesis focused on investigating the roles of host structures (particle size, particle shape, polytype and activator location) to play activator luminescence properties. These basic studies of host structure will be a guiding principle to synthesis high performance rare-earth ions doped LnF_3 materials.

Lanthanum fluoride (LaF_3) is an excellent host matrix for luminescent materials because of its low phonon energies and good resistance to thermal and chemical attack. Synthesis method of size tunable $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as size control agent via a hydrothermal route was developed in order to illustrate the correlation between particles size, Eu^{3+} ions located position and luminescence properties. In LnF_3 materials, the medial SmF_3 , EuF_3 and GdF_3 permitting the phase transition between hexagonal and orthorhombic, GdF_3 is also a good alternative for LaF_3 . Because of a 4f energy-level overlap between the $^6\text{P}_J$ states of Gd^{3+} and the $^5\text{H}_J$ states of Eu^{3+} , energy transfer from Gd^{3+} to Eu^{3+} is possible. So, $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles were selected to illustrate the effect of host polytypes on luminescence properties of doped Eu^{3+} ions.

In Chapter 1, general properties of the Eu ion used as activator and the structure of LaF_3 (GdF_3) used as host in this work are discussed. Theories of Rietveld method and Förster resonance energy transfer mechanism are introduced.

In Chapter 2, a new method to analyze Eu^{3+} ions location in host particle is described. This method is based on Eu^{3+} ions typical luminescence properties. Via analyzing $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_{1,2}$ decay curves of Eu^{3+} ions with double exponential function by a least-square fitting method, fractions of doped Eu^{3+} ions located in different sites in host particles can be estimated. This method is used throughout this thesis.

Chapter 3 describes the development of synthesis method of size tunable $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles and the characterization of their size, crystals structure and luminescence properties. Size effects on luminescence properties of these samples were investigated. It is pointed out that the Eu^{3+} ion location depends on the particle size, how the location changes was also discussed.

Chapter 4 describes a novel simple method to prepare polytype (hexagonal and orthorhombic) $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticle crystals. The polytype structures and morphologies were characterized by XRD patterns, SEM and TEM images. Their luminescence properties were discussed based on the photoluminescence (PL), photoluminescence excitation (PLE) and decay

curves spectra, how the polytype structures influence luminescence properties is described.

A summary was described in Chapter 5.

In this study, by analyzing Eu^{3+} luminescence properties in size tuned $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles it was found that Eu^{3+} ions prefer to locate in high symmetric site in LaF_3 lattice matrix as particle size increased. It means that in large particles most of Eu^{3+} ions were situated in the environment with few defects, which engaged strong PL. Polytype studies of Eu^{3+} doped GdF_3 nanoparticles indicated that the interatomic distances between Gd^{3+} ions in the hexagonal structure were shorter than those in the orthorhombic structure. Much more efficient energy transfer is expected from Gd to Eu in the hexagonal structure than that in the orthorhombic structure as the most of Eu ions in $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ occupied Gd sites.

論文審査結果の要旨

本論文は、高輝度蛍光材の開発、特に他の色に比べ性能の劣る赤色蛍光体の発光特性向上のために蛍光体ナノ結晶の母材のサイズ・結晶構造の側面からナノ蛍光体設計の指針を得ることを研究の目的とした。母材として格子振動による無輻射遷移の小さな希土類フッ化物を選択し、発光源となる希土類には赤色発光を呈する Eu^{3+} を選択した。本論文は全五章で構成されている。

第1章は序論であり、本論文の研究背景および目的を概説するとともに、賦活材である Eu^{3+} イオンや母材として用いた LaF_3 と GdF_3 の特性について記述した。また、本論文で解析に用いる Rietveld 法や Förster 共鳴エネルギー伝達メカニズムについて説明した。

第2章は母材粒子内の Eu^{3+} イオン位置を発光の減衰曲線を利用して解析する手法の確立について述べた。 Eu^{3+} イオンの内殻遷移確率がイオン周囲の場の対称性に依存することを利用して、 Eu^{3+} イオンの ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_{1,2}$ 遷移の減衰曲線を解析する方法である。対称性の高い位置にある Eu^{3+} イオンからの減衰の遅い発光成分と対称性の低い位置にある速い成分の二つの指数関数の和に減衰曲線を最小二乗法でフィッティングして解析することで母材粒子内の異なる位置にあるイオンの割合を求めた。

第3章は母材サイズが Eu^{3+} の発光機能に及ぼす影響を論じた。母材希土類から Eu へのエネルギー遷移を無視できる LaF_3 を母材として選択し、 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子のサイズ制御法を開発した。開発した手法を用いて作製した異なったサイズを有するナノ粒子の結晶構造、発光特性について調べ、粒径が大きくなる程、発光強度が強くなることを示した。粒径を制御した $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子の発光特性を第2章で記述した方法を用いて解析した結果、粒径の増大とともに Eu^{3+} イオンは対称性の高い位置に位置しやすくなることがわかった。対称性が高い位置に配したイオンは周囲に欠陥が少ないため、強い発光が得られたと推定した。

第4章は母材の結晶形が Eu^{3+} の発光機能に及ぼす影響を論じた。母材希土類から Eu^{3+} へのエネルギー遷移があり、多形制御の可能性のある GdF_3 を母材として選択し、 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ ナノ結晶粒子の多形（六方晶、斜方晶）をつくり分ける簡易で新たな手法を開発し、六方晶 GdF_3 の作製に初めて成功した。発光強度は六方晶の方が強いことを示した。発光の減衰曲線による解析と Eu^{3+} ドープによる格子定数の変化量の Rietveld 法による解析結果から、 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 中の Eu^{3+} イオンは大部分が Gd サイトに位置していることを示した。また、Rietveld 法により、六方晶中の Gd^{3+} イオン間距離は、斜方晶中のイオン間距離に比べて小さく、六方晶中の Gd から Gd 位置に置換した Eu へのエネルギー遷移は、斜方晶中の Gd から Gd 位置に置換した Eu へのエネルギー遷移に比べ高効率であることを示し、六方晶における高い発光を説明した。

第5章は総括であり、本研究で解明した成果がまとめられている。

以上、本論文は、ナノ蛍光体母材のサイズや結晶構造を制御する方法を確立した上で発光源の母材内の位置を推定する解析手法を開発し、結晶構造の作り分けによる希土類イオン間のエネルギー伝達効率の制御が希土類の発光強度を向上できることを示したものであり、赤色蛍光体の高機能化につながる優れた研究内容と評価できる。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。