

ドープ型 ZnS:Mn²⁺ ナノ蛍光体の蛍光メカニズムの解明鈴木 佳太[†], 北村 峻[†], 郡 涼太[†], 山口 悟^{†*}[†]茨城県立水戸第一高等学校 化学部 〒310-0011 茨城県水戸市三の丸 3-10-1

(2020年5月1日 受付; 2020年5月3日 受理)

Abstract

ナノクリスタル蛍光体(ナノ蛍光体)は、耐退色性と蛍光寿命に優れ、蛍光波長のチューニングが容易であることから、次世代のフォトニクス材料として注目を集めている。しかしながら、ナノ蛍光体の詳細な蛍光メカニズムは未だ明らかになっていない。そこで本研究では、ZnS を母体とし Mn²⁺ をドープしたナノ蛍光体(ZnS:Mn²⁺ ナノ蛍光体)を構成する各要素が蛍光メカニズムにどのように関与しているのかを評価した。金属塩のカウンターアニオンや金属カチオンの変更、また表面修飾剤であるラウリルリン酸の有無について、それらが及ぼす影響を、分光学的な測定をもとに評価した。その結果、ZnS から Mn²⁺ へのエネルギー移動を経て蛍光する経路とは別に、ZnS 自体が励起発光するメカニズムが示唆された。

Introduction

近年、応用が期待されている蛍光材料として、ナノクリスタル蛍光体“ナノ蛍光体”がある^{1), 2)}。ナノ蛍光体には、ミクロンサイズの蛍光体にはない様々な利点が知られている。例えば、粒径をナノオーダーの範囲で制御することで、簡単にその発光色を変化させることができる。また、退色しにくく、蛍光寿命も優れている。さらに、ナノサイズの蛍光体に特異的である「量子サイズ効果」と呼ばれる現象は、ナノ蛍光体の発光効率を増大させる重要な要因になっている。

粉体を材料とし、混合や焼成の過程を経る固相反応を利用した従来のナノ蛍光体の合成手法に対し、コロイド化学をベースとする液相法はプロセスの簡便性に優れている。中でも、有機溶媒中において両親媒性分子が親水基を内側に向け水滴を取り囲んで形成される集合体(逆ミセル)を用いる逆ミセル法では、生成する粒子の形状を制御しやすい。また、得られた蛍光粒子の厳密な分光測定を行いやすい点も優れている。さらに、凝集しにくいナノ粒子を一度に多量に合成できるので、ナノ粒子の作製に非常に有用である。

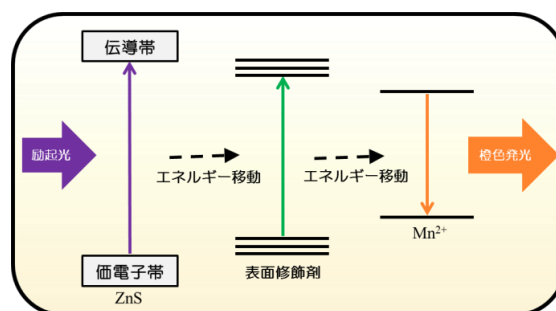
先行研究としては、磯部らが報告した ZnS:Mn²⁺ ナノ蛍光体が知られている(慣用的に、蛍光体の母体となる半導体を:の左に、ドープする金属カチオン種を:の右に表記する)。同報告では、逆ミセル法を用い、比較的簡便なプロセスで ZnS:Mn²⁺ ナノ蛍光体の合成に成功した。逆ミセル内に ZnS が結晶様の規則構造を成しており、結晶欠陥として Mn²⁺ がドープされている。

Fig. 1 に、文献の中で提案されている ZnS:Mn²⁺ ナノ蛍光体の発光メカニズムを示した¹⁾。外部からの紫外光照射により、まずナノ蛍光体中の ZnS が励起される。励起された ZnS から表面修飾剤を介し、Mn²⁺ へのエネルギー移動が起こり Mn²⁺ が励起される。そして励起さ

れた Mn²⁺ から発光が生じる。

このようにナノ蛍光体の発光メカニズムの概要は分かっている。しかし、その詳細な発光メカニズムは解明されていないのが現状である。

そこで本研究では、ナノ蛍光体を構成する各物質が、発光メカニズムにどのように関与しているのかを評価し、詳細な発光メカニズムを解明することを目的とした。

Fig. 1 ZnS:Mn²⁺ ナノ蛍光体の発光メカニズムの概要

Experimental

薬品

ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(75.0 % 富士フイルム和光純薬株式会社), *n*-ヘプタン(99.0 %, 関東化学), 酢酸亜鉛二水和物(99.0 % 関東化学), 酢酸マンガン四水和物(99.0 % 関東化学), 硫化ナトリウム九水和物(98.0~102.0 % 関東化学), ラウリルリン酸(日光ケミカルズ)

合成手法

本実験において、ナノ蛍光体の合成は次の様な手順で行った(Fig. 2)^{1), 3)}。

200 mL ビーカーに、ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(37.3 g, 83.9 mmol), *n*-ヘプタン 350 mL を加え、室温で 15 分攪拌した。蒸留水 12 mL を加え、さらに 10 分攪拌することで、逆ミセル溶液を得た。

* Corresponding author. e-mail address: ymgstr@***

*** = outlook.jp

Present address : 茨城県立日立第一高等学校

〒317-0063 茨城県日立市若葉町 3-15-1

別の 200 mL ビーカーに、逆ミセル溶液 80 mL, 0.100 mM 酢酸マンガン四水和物水溶液 545 μ L, 1.00 mM 酢酸亜鉛二水和物水溶液 50 μ L を加え、アルミ箔で遮光しながら室温で 1.5 時間攪拌し、これを「カチオン逆ミセル溶液」とした。

さらに別の 200 mL ビーカーに、硫化ナトリウム九水和物(0.1321 g, 0.550 mmol), 逆ミセル溶液 30 mL を加え、室温で 1.5 時間攪拌し、これを「アニオン逆ミセル溶液」とした。

このアニオン逆ミセル溶液に対し、カチオン逆ミセルを少量ずつゆっくり滴下することで混合し、10 分攪拌した後、表面修飾剤としてラウリルリン酸 0.1 g を添加し、さらに室温で 2 時間攪拌することで、目的の $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ ナノ蛍光体を得た。

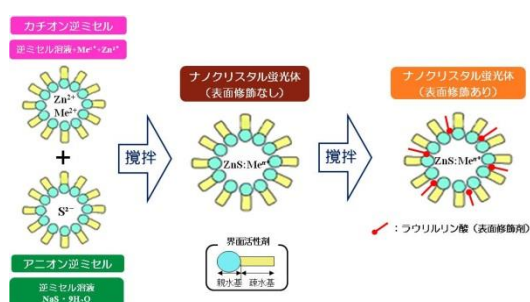


Fig. 2 $\text{ZnS}:\text{Me}^{n+}$ ナノ蛍光体の合成手順

以上の手順において、 $\text{Me}^{n+} = \text{Mn}^{2+}$ とし、 Zn^{2+} , Mn^{2+} のソースとなる金属塩を酢酸塩とした場合、Fig. 3 のような吸収スペクトル、発光スペクトルを測定した。

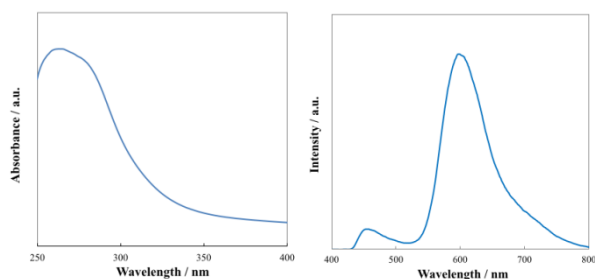


Fig. 3 $\text{ZnS}:\text{Me}^{n+}$ ナノ蛍光体(カウンターアニオン:酢酸イオン)の(a)吸収スペクトル(b)発光スペクトル($\lambda_{\text{ex}} = 302 \text{ nm}$)。 溶媒:ヘプタン

吸収スペクトルにおいては、265 nm が吸収極大となっており、発光スペクトルにおいては 600 nm 付近に発光ピークを観測した。これは既報の $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ ナノ蛍光体の吸収挙動と一致する。よって、上記の合成手順によってナノ蛍光体が合成できることが確認された。

次に、ナノ蛍光体を構成する各物質が、発光メカニズムにどのような影響を与えているのかを調査するため、次の項目について上記の合成法に変更を加え、評価した。

1) 金属塩のカウンターアニオンの影響

$\text{Me}^{n+} = \text{Mn}^{2+}$ とした場合において、 Zn^{2+} , Mn^{2+} のソースとなる金属塩を、塩化物、硝酸塩、硫酸塩に変更して前述した手順でナノ蛍光体の合成を行った。これにより、金属塩がナノ蛍光体の蛍光に及ぼす影響を調査した。

2) 金属カチオンの変更

Fig. 2 に示した手順で、 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ ナノ蛍光体にドーピングする金属イオンを、 Mn^{2+} のかわりに新たに 1 価 ' Li^+ , Na^+ , K^+ ', 2 価 ' Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ', 3 価 ' Al^{3+} ' に変えて合成した $\text{ZnS}:\text{Me}^{n+}$ ナノ蛍光体 (Me は実験で用いた金属イオン, n は価数) を用い、ナノ蛍光体に含まれる金属イオンがナノ蛍光体の蛍光にどのような影響を与えるのかを評価した。

3) 表面修飾剤, ZnS の有無

Fig. 2 の方法で金属イオン Me^{n+} を除き、逆ミセルのみ、逆ミセル+ ZnS , 逆ミセル+ラウリルリン酸, 逆ミセル+ ZnS +ラウリルリン酸を合成した。この実験から、ナノ蛍光体に含まれる元素がナノ蛍光体の発光にどのような影響を与えるのかを評価した。

Results and Discussion

1) 金属塩のカウンターアニオンの影響

Fig. 4 に、種々の金属塩を原料として合成したナノ蛍光体の吸収・発光スペクトルを示した。

スペクトルから、金属塩のカウンターアニオンを CH_3COO^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- に変更した場合では、ナノ蛍光体の光吸収と発光に変化がないことがわかった。よって、少なくとも今回用いたカウンターアニオンは、ナノ蛍光体の発光メカニズムに影響を及ぼさないことが示唆された。

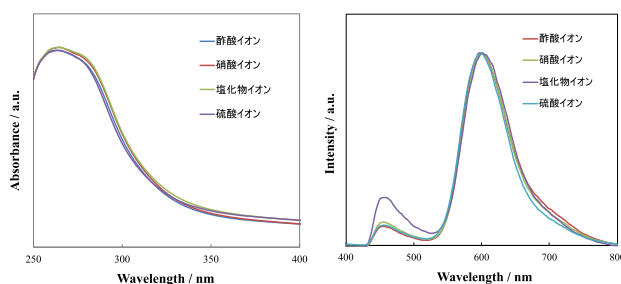


Fig. 4 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{n+}$ ナノ蛍光体(カウンターアニオン変更)の(a)吸収スペクトル(b)発光スペクトル ($\lambda_{\text{ex}} = 302 \text{ nm}$)の比較 溶媒:ヘプタン

2) 金属カチオンの変更

Fig. 5 に、金属イオン Me^{n+} を変えた時の $\text{ZnS}:\text{Me}^{n+}$ の(a)吸収スペクトルと(b)発光スペクトルを示した。

(a)吸収スペクトルから、 Mn^{2+} 以外の金属を用いた $\text{ZnS}:\text{Me}^{n+}$ は全て同じようなスペクトルをとることが分

かった。一方、発光スペクトルでは、 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ の示す蛍光ピークは600 nm付近であるのに対し、 Mn^{2+} 以外の金属イオンを用いた $\text{ZnS}:\text{Me}^{n+}$ ではそれらの蛍光ピークが580 nmではほぼ一致していた。これらの結果から、 Mn^{2+} 以外の金属を用いた $\text{ZnS}:\text{Me}^{n+}$ では、全て共通の物質がその吸収・蛍光に関与していることが示唆された。

そして、 Mn^{2+} を用いた場合では、その他の金属用イオンを添加した場合は異なる物質の発光を観測していることが考えられる。

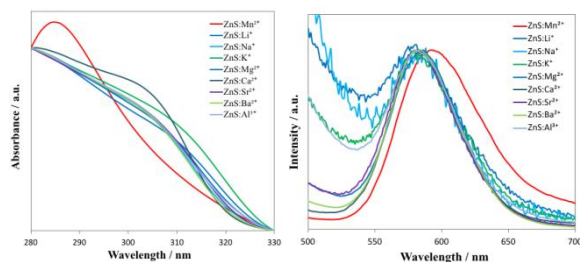


Fig. 5 $\text{ZnS}:\text{Me}^{n+}$ ナノ蛍光体(金属カチオン変更)の(a)吸収スペクトル(b)発光スペクトル($\lambda_{\text{ex}} = 302$ nm)の比較 溶媒:ヘプタン

3) 表面修飾剤, ZnS の有無

Fig. 6 に、逆ミセルのみ、逆ミセル+ ZnS 、逆ミセル+ラウリルリン酸、および逆ミセル+ ZnS +ラウリルリン酸から得られた(a)吸収および(b)蛍光スペクトルを示した。(a)吸収スペクトルにおいては、逆ミセルのみの溶液をベースラインとして測定を行った。(a)吸収スペクトルから、逆ミセル+ラウリルリン酸はなだらかな吸収スペクトルであるが、逆ミセル+ ZnS 、逆ミセル+ ZnS +ラウリルリン酸からは300-320 nm にショルダーのある吸収スペクトルが観測された。また励起スペクトルも吸収スペクトルと非常に類似していた。(b)蛍光

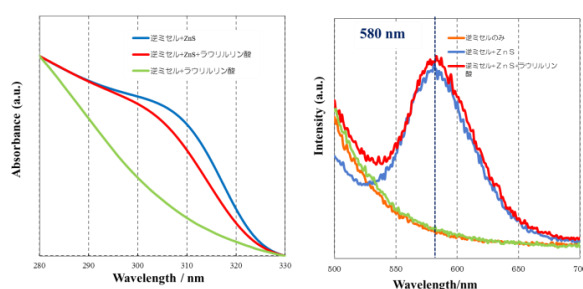


Fig. 6 逆ミセルのみ、逆ミセル+ ZnS 、逆ミセル+ラウリルリン酸、逆ミセル+ ZnS +ラウリルリン酸から得られた(a)吸収および(b)発光スペクトル

スペクトルでは、 ZnS を含む試料からのみ 580 nm 付近に蛍光のピークが観測された。したがって、 Mn^{2+} 以外に ZnS がナノ蛍光体の発光過程に影響を及ぼしていることが示唆された。

Fig. 7 に本研究から考えられる、ナノ蛍光体の新たな発光メカニズムを示す。新たな発光メカニズムには 2 つの発光経路が必要であると考えた。一つ目の発光経路では励起された ZnS から表面修飾剤を介し、 Mn^{2+} へのエネルギー移動が起こり Mn^{2+} が励起される。そして励起された Mn^{2+} から発光が生じる。そして新たにもう一つの発光過程は、 ZnS が励起され、振動緩和等でエネルギーが減少していき橙色発光として放出される経路である。この 2 つの異なる発光経路により、ナノ結晶蛍光体は、橙色発光を示すと考えた。

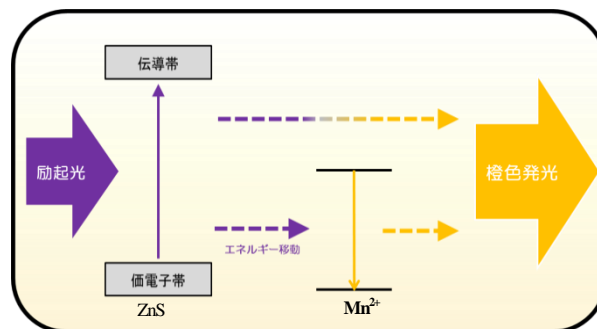


Fig.7 今回の実験結果から提案される、 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ ナノ蛍光体ナノ蛍光体の発光メカニズム

Conclusions

本研究では、 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ ナノ蛍光体を構成する各物質が、発光メカニズムにどのように関与しているのかを種々の分光学的な測定から評価した。結果としては、今回用いた金属のカウンターアニオン(CH_3COO^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-)は発光メカニズムに影響しない。その一方で、 Mn^{2+} 以外の金属を用いた場合は、全て共通の物質がその吸収・蛍光に関与していることが分かった。さらに、 Mn^{2+} 以外に ZnS がナノ蛍光体の発光過程に影響を及ぼしている。以上の結果から、 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ ナノ蛍光体においては、 ZnS から Mn^{2+} へのエネルギー移動を経て蛍光する経路とともに、 ZnS 自体の励起発光により蛍光するメカニズムが存在することが示唆された。

References

- 磯部 徹彦, “有機/無機複合型 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ ナノ結晶蛍光体の発光機構と局所構造解析” *表面化学* (2001), **22**, 5-322.
- 磯部 徹彦, “ドーブ型ナノ結晶蛍光体材料” *未来材料* (2003), **7**, 26-35.
- 鈴木 佳太, 北村 峻, 郡 涼太, 第 2 回つくば科学研究コンテスト兼茨城県高校生科学研究発表会 要旨集, 化学 1-③.

Acknowledgement

分光学的な測定は、茨城大学 理学部 准教授(2014 年当時) 大橋 朗 先生にご協力いただいたことで遂行

することができました。この場をお借りしまして、感謝の意を示します。誠にありがとうございました。

また、実験に用いたラウリルリン酸は、日光ケミカルズ株式会社様より無償で提供いただきました。特に、第一営業部化粧品第三グループ(当時) 佐藤 貴広様に至っては、当時高校生だった私たちのご依頼を快くお引き受け下さり、また郵送の手配なども手厚く行ってくださいました。心より感謝申し上げます。