

有機/無機複合型 ZnS:Mn ナノクリスタル蛍光体の 発光機構と局所構造解析

磯 部 徹 彦

慶應義塾大学理工学部応用化学科 ☎ 223 8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3 14 1

(2000年6月19日受理)

Photoluminescence and Local Structure of Organic/Inorganic Hybrid ZnS:Mn Nanocrystal Phosphors

Tetsuhiko ISOBE

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University
3 14 1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 223 8522

(Received June 19, 2000)

When a diameter of doped semiconductor phosphor goes down to less than Bohr diameter, its quantum efficiency of luminescence becomes larger than that of a conventional bulk material. This issue has been comprehensively studied since Bhargava's report appeared in 1994. Nanosizing enhances interaction between a host and a dopant to induce effective energy transfer. Surface modification of nanosized phosphors plays significant roles in capping of surface luminescent killers and the confinement of electron-hole pairs inside a nanoparticle. We have studied the photoluminescence properties of Mn^{2+} -doped ZnS (ZnS:Mn) nanocrystal phosphors modified by organic compounds with functional groups, such as carboxyl and phosphoric groups. Since functional groups are simultaneously excited with ZnS, we focus on energy transfer from functional groups to Mn^{2+} ions as well as the above-mentioned effects. Electron paramagnetic resonance spectroscopy reveals a near-surface Mn^{2+} site with a lower symmetry, which is characteristic of nanocrystal. This lower symmetry explains the higher probability of d-d transition of Mn^{2+} ions as well as stronger interaction between Mn^{2+} and ZnS and between Mn^{2+} and functional groups, as compared to an inside Mn^{2+} site. Here I introduce our recent works on organic/inorganic hybrid ZnS:Mn nanocrystal phosphors.

1. はじめに

1990年代初頭までにナノサイズ半導体の光特性が解明された¹⁻³⁾。その後、蛍光体の粒径を量子サイズ効果が現れるナノサイズまで低下させると、発光量子効率が增大することが報告された。それ以後、ナノクリスタル蛍光体に関する研究が米国を中心に加速的に進行している。ナノサイズ蛍光体のタイプは、(1)ドーブ型と(2)コア・シェル型に分類できる。前者では化学的な表面修飾や絶縁体中に蛍光体を分散し、後者ではバンドギャップ(E_g)の小さな蛍光体粒子を E_g の大きな類似の物質でコーティングする。いずれも電子・正孔対を閉じ込める共通点がある。本稿では前者を紹介する。なお、ナノ

サイズ半導体は、ナノクリスタル、ナノクラスター、量子ドット、ナノ粒子など種々の名称で呼ばれている。X線回折測定や透過型電子顕微鏡での観察から、1つの粒子が1つの単結晶ドメインを持つということから、本稿ではナノクリスタルという用語を用いることにする。

1994年にBhargavaらによって、粒子の半径がボーア半径以下になると、ドーブ型蛍光体の発光量子効率が增大するという次のような提案がなされた⁴⁾。 Mn^{2+} をドーブしたZnS (ZnS:Mn)を E_g に相当する紫外線で励起すると、ZnSから Mn^{2+} へのエネルギー移動を通して Mn^{2+} のd-d遷移に相当するオレンジ色の発光が起こる。ZnS:Mnナノクリスタルをメタクリル酸で不動態化すると、発光の励起スペクトルがブルーシフトし、その発光量子効率は室温で~1%から18%へ増大した。Bhargavaらはこの原因を次のように説明している。

E-mail: isobe@applc.keio.ac.jp

放射および無放射遷移の速度をそれぞれ τ_R^{-1} および τ_{NR}^{-1} とすると、発光量子効率 η は、

$$\eta = \tau_R^{-1} / (\tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}) \quad (1)$$

と定義される。ナノクリスタル中に1個の Mn^{2+} が存在する場合、 Mn^{2+} が励起電子を捕獲する放射遷移速度はナノクリスタルの体積に逆比例し、表面欠陥に電子を捕獲される無放射遷移速度は単位体積あたりの表面積に比例する。すなわち、粒子直径を D とすると、 $\tau_R^{-1} D^{-3}$ および $\tau_{NR}^{-1} D^{-1}$ であることから、係数 β を用いると

$$\tau_{NR}^{-1} / \tau_R^{-1} = \beta D^2 \quad (2)$$

となる。したがって、

$$\eta = 1 / (1 + \beta D^2) \quad (3)$$

となり、粒子が小さいほど η は大きくなる。ZnS のボア半径 r_B は 2.5 nm であり、 $D < 2 r_B$ となると量子サイズ効果が発現し、 E_g が増大する。また、表面の不動態化によって ZnS の s-p 電子と正孔のペアが空間的に閉じ込められると、 Mn^{2+} の d 電子へのエネルギー移動が高速化する。つまり、発光量子効率増大の原因は、量子閉じ込め効果によって ZnS の s-p 電子と Mn^{2+} の d 電子とのカップリングが強化されるためである。詳細は Bhargava らの一連の報告を参照していただきたい¹⁴⁻¹²。

この発表以後、ドーパ型ナノクリスタルの発光特性に関する報告が次々になされた¹³⁻²⁸。合成法としては、共沈による方法¹³、逆ミセルの微小反応場を用いる方法¹⁴⁻¹⁷、官能基を核生成サイトに用いる方法¹⁸⁻²¹、分子線エピタキシー (MBE) による方法^{22, 23} などがある。官能基を利用する方法には、カルボキシル基を有するナノケージで核生成・成長させて ZnS:Mn を合成したり^{18, 19}、キトサン中で ZnS:Mn を合成したり²⁰、リン酸基を持つポリマー中で ZnS:Cu を合成する²¹ などの報告がある。また、ZnS:Mn ナノクリスタルに 300 nm の紫外線⁸ や 248 nm エキシマレーザー²⁴ を照射すると発光強度が増大する報告がある。ドーパ型ナノクリスタルの発光量子効率が増大することも確かめられた^{14, 25}。

Bhargava らはナノクリスタルとバルクの発光寿命を比較することから、ZnS の s-p 電子と Mn^{2+} の d 電子とのカップリング強化を指摘した。彼らの結果によると、バルクの発光寿命は 1.8 msec であるのに対し、ナノクリスタルでは 3.7 nsec および 20.5 nsec の 2 つの成分が見積もられた。その後、Bhargava らの提案を支持する結果^{21, 25} も報告されたが、ナノクリスタルとバルクの発光寿命に差異がないと反論する報告もある^{15, 26-28}。

筆者らは一連の研究結果²⁹⁻⁴² から ZnS:Mn ナノクリスタルにカルボン酸を添加するとフォトルミネッセンス強度が増加することを見出し、次のような複数の要因が寄与することを指摘した。(1) 有機酸の作用によって偏

析した Mn^{2+} クラスタが溶出し、 Mn^{2+} 分布が均一になる。(2) カルボン酸モノマーが重合して粒子表面を被覆すると、表面欠陥がキャッピングされ、同時に量子閉じ込め効果が発現する。(3) 合成仕込み比に近い化学組成、すなわち、化学量論比が保持される。(4) 粒子がナノサイズになると Mn^{2+} が粒子表面に存在する確率が高くなり、結晶場の非対称性が高まり、 Mn^{2+} の d-d 遷移が許容化される。(5) ポリカルボン酸から Mn^{2+} への新たなエネルギー移動経路が発現する。なお、これらの 5 つの因子に関する詳細は既報の解説を参照していただきたい³⁵。

筆者らはとりわけ (4)(5) の因子に着目している。本稿では、最近のデータを中心に、筆者らが提案した表面修飾に用いた官能基が ZnS の励起と同時に励起され、 Mn^{2+} による発光をアシストする過程を説明する。さらに、ナノサイズ化と表面修飾による Mn^{2+} の配位状態の変化と、発光特性との関連に関して筆者らの解釈を紹介する。

2. ZnS:Mn ナノクリスタル蛍光体の機能設計

2.1 発光メカニズムと蛍光体設計のコンセプト

ZnS:Mn のオレンジ色のフォトルミネッセンスは、(i) E_g に相当するエネルギーによる ZnS の励起、(ii) Mn^{2+} へのエネルギー移動、(iii) d-d 遷移という過程を通じて起こる。 Mn^{2+} の 3d 電子の遷移確率は、スピンおよび軌道対称性に関する選択律から決まる⁴³⁻⁴⁵。5 つの 3d 軌道に電子が 1 個ずつ入る高スピン状態の Mn^{2+} の場合、d-d 遷移によりスピン量子数の変化が $\Delta S = 0$ であるので、スピン禁制である。また、 Mn^{2+} が 6 配位 (八面体対称) をとる場合は、d-d 遷移は副量子数変化が $\Delta l = 0$ であり、Laporte 禁制でもある。しかし、 Mn^{2+} が ZnS に固溶して対称中心を持たない 4 配位 (四面体対称) をとると、スピン軌道相互作用を通して d 軌道と sp^3 混成軌道とがある程度混成するために、d-d 遷移が一部許容になる。このように、軌道対称性による禁制は、工夫次第で許容にできるのである。以上より、ホストからドーパントへのエネルギー移動を伴う ZnS:Mn 蛍光体の発光量子効率を高めるためには、(1) ZnS と Mn^{2+} との相互作用を強める (エネルギー移動の効率化)、(2) Mn^{2+} の配位状態を非対称化する (d-d 遷移の遷移確率の増大) ことが要求される。

ZnS 粒子サイズが小さくなると、粒子表面に Mn^{2+} が存在する可能性は確率的に高くなる。さらに、6 配位でのイオン半径⁴⁶ は $Mn^{2+} (0.820) > Zn^{2+} (0.745)$ であるので、格子歪みを最小にするために、粒子生成時により大きな Mn^{2+} が表面近傍に偏析する可能性は高い。ま

た、一般に表面から数原子層以内の原子は表面エネルギーを低下させるために変位する⁴⁷⁾。このため、粒子の微小化は ZnS ホストの局所的かつ平均的な格子歪みを増大させる。このように、ナノクリスタルに Mn^{2+} を固溶させると、歪んだ結晶場（非対称性の場）に Mn^{2+} を存在させることができるのである。しかしながら、単に粒子を微小化しても蛍光体の発光特性は一般には上がらない⁴⁸⁾。これは、粒子表面の多数の欠陥が、励起されて生成した電子や正孔をトラップする表面発光キラーとして働くためである¹⁾。このため、ナノクリスタルの表面欠陥を消失させる何らかの表面修飾が必要となる。この表面修飾の物質が単に欠陥をキャッピングするだけでなく ZnS:Mn の発光をアシストできると、さらに良好な蛍光体を設計できる。次節以降に、カルボキシル基やリン酸基を有する有機酸や界面活性剤によって表面を被覆した ZnS:Mn ナノクリスタルが高い発光効率を示すことを紹介する。

2.2 表面修飾した ZnS:Mn ナノクリスタルの合成方法

以下に筆者らが用いた共沈法と逆ミセル法を紹介する。

(1) 共沈法^{34, 35)}: 酢酸亜鉛と酢酸マンガンを溶解したメタノール溶液を硫化ナトリウム溶液に投入し、その後アクリル酸やメタクリル酸などのカルボン酸モノマーを添加する。適当な時間攪拌混合した後、遠心分離を行い、乾燥して粉末試料が得られる。この試料を加熱したり、UV 照射して、添加モノマーを重合した試料も作製できる。

(2) 逆ミセル法²⁹⁾: ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム (NaAOT) によって作られる逆ミセルの微小反応場を利用して、ZnS:Mn ナノクリスタルを合成できる。ヘプタン 150 cm³ に NaAOT 0.036 mol を溶解させ、水 0.288 mol を添加して逆ミセル溶液を調製する。同溶液を 2 等分し、それぞれに硫化ナトリウムと酢酸亜鉛および酢酸マンガンを可溶化させる。両者を混合・攪拌すると逆ミセル間の物質移動を通して、ヘプタン中に分散した ZnS:Mn ナノクリスタルが生成する。次に、カルボン酸系やリン酸系の界面活性剤としてポリオキシエチレン(4.5)ラウリルエーテル酢酸(以下 AKY と略す)やポリオキシエチレン(1)ラウリルエーテルリン酸(以下 PHOS と略す)を ZnS:Mn 合成後に添加する。さらにチオフェノールやリン酸塩などを添加して粒子を凝集させ¹⁾、粉末試料を得ることもできるが、ナノクリスタルの発光量子効率をより正確に求めるため、ヘプタン中に分散した低濃度の粒子を測定用試料として用いた。

共沈法および逆ミセル法のいずれの調製方法も、ナノ

クリスタル合成後に添加剤を加える必要がある。これは、カルボン酸モノマーあるいは界面活性剤を粒子生成前に加えると、遷移金属イオンが官能基に配位するため、粒子が生成しないからである。特に共沈法ではカルボン酸添加後の攪拌時間が長すぎると、 Mn^{2+} が選択的に溶出されてしまう³⁹⁾。さらに、硫黄もカルボン酸に配位して -S-O(O=C)-結合が形成されることが示唆されている³⁰⁾。また、過塩素酸塩のような無機塩よりも酢酸塩を利用することは S^{2-} 表面欠陥の少ない硫化物粒子が得られる⁴⁹⁾。

2.3 ナノサイズ化および表面修飾による発光および励起スペクトルの変化

逆ミセル法で合成した界面活性剤無添加および添加 ZnS:Mn ナノクリスタルの発光 (Em.) および励起 (Ex.) スペクトルの一例をそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示す²⁹⁾。580 nm にオレンジ色の発光ピークが観測されている。同発光の励起ピーク位置は、界面活性剤の種類や添加量によって 283 nm (4.38 eV) から 308 nm (4.03 eV) の範囲でシフトする。このシフトは、サブミクロンサイズの ZnS:Mn の励起波長 351.5 nm (3.53 eV)³⁴⁾ に比較してブルーシフトしている。これは、量子サイズ効果によって E_g が増大したことを示す。光吸収スペクトルから E_g を求め⁵⁰⁾、有効質量近似の式^{1, 51)}に当てはめると、粒子直径は 2.9 nm ~ 3.1 nm と概算される。

Fig. 1 には、ZnS:Mn を含まないカルボン酸系界面活性剤のミセル溶液の発光および励起スペクトルも示されており、発光ピークは 380 nm に、その励起ピークは 285 nm に見られる。この発光は、カルボン酸のカルボニル基 C=O による発光に起因する⁵²⁻⁵⁴⁾。一方、ZnS:Mn と共

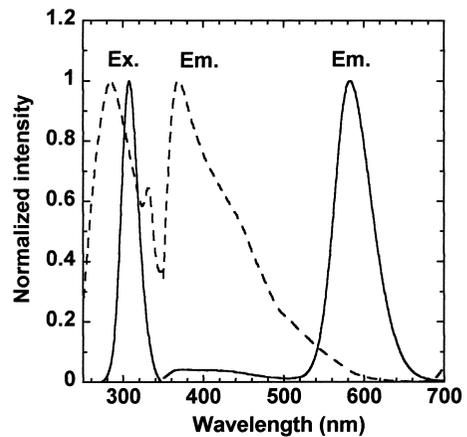


Fig. 1 Typical excitation and emission spectra for ZnS:Mn nanocrystal without modification (solid curve) and AKY dispersed in a micellar solution (broken curve).

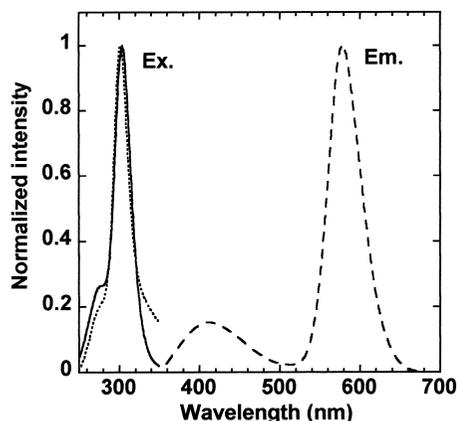


Fig. 2 Typical excitation and emission spectra for ZnS:Mn nanocrystal modified by the surfactant, AKY, with carboxyl groups. broken curve: the emission spectrum; solid curve: the excitation spectrum for the Mn^{2+} emission; dotted curve: the excitation spectrum for the emission of carboxyl groups.

存するカルボン酸系界面活性剤の発光スペクトル (Fig. 2) には, C=O による発光は 415 nm に見られる。この 415 nm 発光に対する励起スペクトル (Fig. 2) には, 界面活性剤のみの励起スペクトル (Fig. 1) とは異なり, ZnS の励起に相当する 580 nm の励起スペクトルに酷似するピークが観測されている。これは ZnS を励起するとカルボニル基が発光すること, すなわち, ZnS からカルボニル基へエネルギーが移動することを意味する。

415 nm 発光の励起スペクトル (Fig. 2) に見られる 275 nm のショルダーは, カルボニル基の直接励起に起因する。さらに, カルボン酸系界面活性剤被覆 ZnS:Mn の 580 nm 発光の励起スペクトル (Fig. 2) にも 275 nm にショルダーが見られるが, ZnS:Mn のみの 580 nm 発光の励起スペクトル (Fig. 1) には同ピークは見られない。これより, カルボン酸系界面活性剤被覆 ZnS:Mn では, 官能基 Mn^{2+} のエネルギー移動が起こることが示唆される。類似のことがリン酸系界面活性剤でも起こることがわかっている²⁹⁾。以上より, 界面活性剤被覆 ZnS:Mn では, (i) ZnS Mn^{2+} のほかに, (ii) ZnS 官能基, (iii) 官能基 Mn^{2+} というエネルギー移動経路が存在することが明らかにされた。

逆ミセル法による合成粒子の発光量子効率を, 10^{-4} M のキニーニを含む 0.5 M の硫酸水溶液 (Ex. 365 nm, Em. 450 nm, 量子効率 54.6%)⁵⁵⁾ と比較して求めたところ, 無添加粒子では 1.6% であるのに対して, カルボン酸系で 5.1% まで, リン酸系で 8.1% まで増加した。リン酸系の方がカルボン酸系よりも発光効率を上げる効果が大

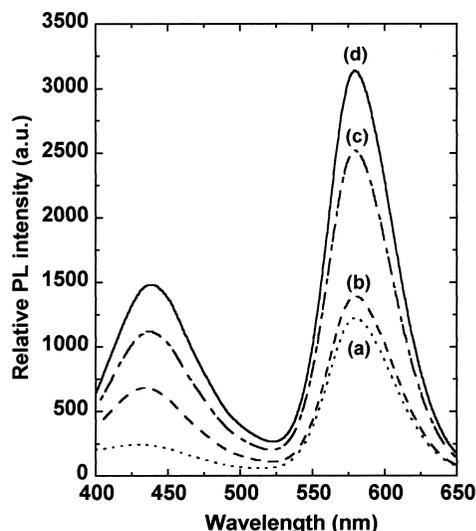


Fig. 3 The change in the PL spectra of ZnS:Mn nanocrystals modified by acrylic acid monomer with aging time at 80 °C. (a) 0 h, (b) 6 h, (c) 12 h, (d) 24 h.

きい理由として, (i) MOPAC による電子密度計算によると, $P=O$ の方が $C=O$ よりも下線部の部分電荷が負に大きく, 官能基の発光能力が高いこと, (ii) P の質量の方が C よりも 2.6 倍大きく, リン酸基の ZnS:Mn への配位の方が振動によるエネルギー損失を低下できること⁵⁶⁾などが考えられるが, 現在なお検討中である。

共沈法で合成したアクリル酸被覆粒子の発光スペクトルにも, カルボニル基による 440 nm と Mn^{2+} による 580 nm の発光が見られる。Fig. 3 に示すように, 同試料を 80 °C で加熱してアクリル酸を重合させると両者の発光強度がともに増加する^{30, 34)}。アクリル酸モノマー $CH_2=CHCOOH$ では C=C と C=O との間で共鳴が起こり, 電子が非局在化する。それに対し, 重合して C=C が C-C になったポリマー $(CH_2-CHCOOH)_n$ では, π 電子が C=O に局在化するので, C=O による発光強度が増大する。このため, 重合によって C=O から Mn^{2+} へのエネルギー移動も同時に増大し, Mn^{2+} による発光強度が増大する。ところが, Table 1 に示すように, 最初からポリアクリル酸を ZnS:Mn ナノクリスタルに添加しても単位 Mn 濃度当りの発光強度がモノマーを添加・重合した場合ほど増大しない³⁰⁾。両サンプルの IR スペクトル (Fig. 4) を比較すると, モノマー添加・重合試料では 1720 cm^{-1} にカルボニル基の伸縮振動による吸収ピークが観測されるが, ポリマー添加試料では同ピークはほとんど見られない。これより, アクリル酸モノマーを用いると, Fig. 5 (a) に示すように解離した COO^- の下線部の酸素が配位

Table 1 Properties of ZnS:Mn nanocrystals modified by acrylic acid (AA) monomer with and without aging at 80 °C, or modified by poly(acrylic acid) (PAA).

Additive	aging time (h)	$I_{PL}(Mn^{2+})^a)$	$C_{Mn}(at\ %)^b)$	$I_{PL}(Mn^{2+})/C_{Mn}$
AA	0	1220	0.19	6420
	24	3140	0.19	16500
PAA	0	2427	1.03	2420

a) the PL intensity at 580 nm due to d-d transition of Mn^{2+} ions.

b) the atomic percentage of Mn, $100\ Mn/(Mn+Zn)$, measured by X-ray fluorescent analysis.

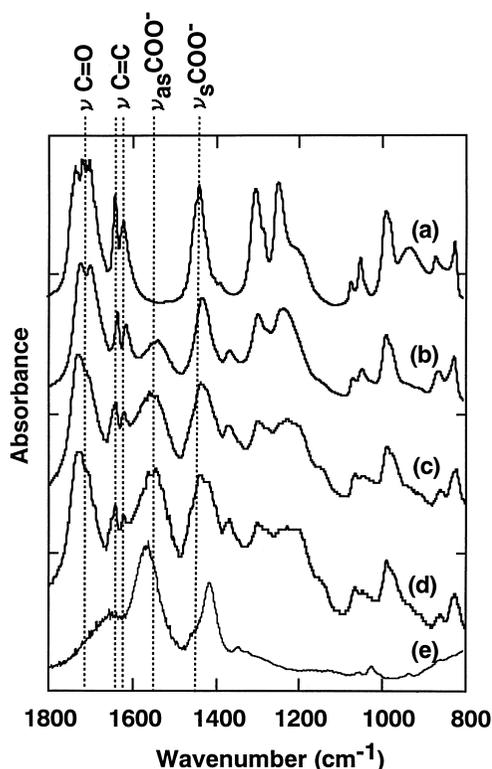


Fig. 4 IR absorption spectra. Acrylic acid (AA) monomer (a); AA-modified ZnS:Mn nanocrystals aged at 80 °C for 0 h (b), 12 h (c) and 24 h (d); ZnS:Mn nanocrystal modified by poly(acrylic acid) (e).

に用いられ、発光中心である C=O が残るのに対し、ポリアクリル酸を添加すると、Fig. 5 (b) に示すように C=O の酸素が優先的に Zn^{2+} や Mn^{2+} の金属イオンとの配位に利用されることがわかる。以上より、アクリル酸モノマーで ZnS:Mn を被覆した後で重合する方が C=O から Mn^{2+} へのエネルギー移動も活用でき、 Mn^{2+} の発光強度が高いと結論できる。

2.4 常磁性共鳴による Mn^{2+} サイトの解析

電子常磁性共鳴 (EPR) スペクトルから Mn^{2+} の配位

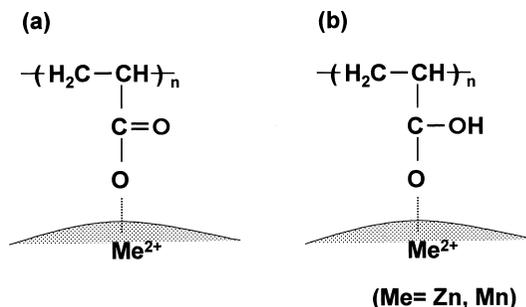


Fig. 5 Schematic representation of coordination states between poly(acrylic acid) and metallic ions in ZnS:Mn.

状態を解析できる。最近 Bonnin らによって開発されたカーブフィッティングのソフト⁵⁷⁾を用いて複数の Mn^{2+} サイトに相当するスペクトル成分を分離した結果を Fig. 6 に示す。ZnS に Mn^{2+} を固溶した試料では、高スピン状態をとる Mn^{2+} の 3d 電子が核スピンとの相互作用によって 6 本のピークが 1 組になったシグナル I が観測される。同シグナルは 4 個の S^{2-} が Mn^{2+} に配位した粒子内部の Mn^{2+} サイトに相当する。ナノクリスタルではさらに別の 6 本のピーク (シグナル II) も観測される^{32, 34, 38)}。このシグナル II は $S/(Zn + Mn)$ モル比が 1 より小さくなると強くなることから、S の配位数が 4 個よりも少ない粒子表面近傍の Mn^{2+} サイトと帰属される。このようなナノクリスタル特有の EPR のシグナルは Kennedy ら⁹⁾ や Counio ら^{14, 16)} によっても議論されている。

EPR スペクトルから得られた超微細構造結合定数 $|A|$ は、6.9 mT (シグナル I) < 9.0 mT (シグナル II) である。 $|A|$ と Mn-Y 結合 (Y: 陰イオン) のイオン性との間には直線関係があることから^{58, 59)}、 $|A|$ の増大はイオン結合性の増大を示す。これは、 Mn^{2+} 近傍に硫黄よりも電気陰性度の高い酸素が存在することが示唆される。つまり、シグナル II に相当する表面 Mn^{2+} サイトでは、ポリアクリル酸が ZnS:Mn ナノクリスタルを被覆しており、カルボキシル基の酸素が Mn^{2+} へ直接配位す

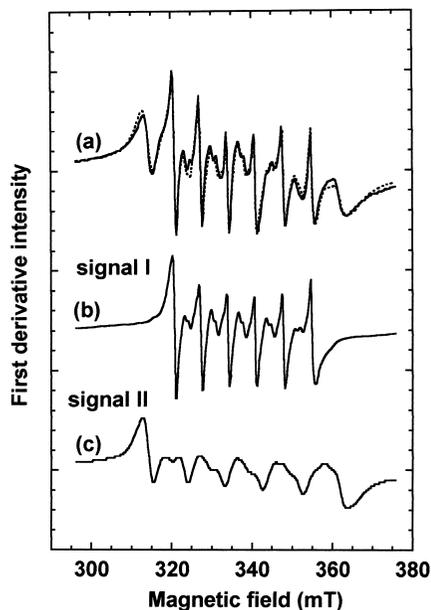


Fig. 6 EPR spectra, measured at X-band (9 GHz) and room temperature, for ZnS:Mn nanocrystal modified by acrylic acid and aged at 80 °C for 24 h. (a) result (solid curve) and fitting (dotted curve), (b) calculated signal I, (c) calculated signal II.

るが、 Mn^{2+} 近傍の Zn^{2+} へ配位することを示唆する^{31, 32)}。

EPR スペクトルから得られるもうひとつ重要なパラメーターとして、ゼロ磁場分裂定数 (D) がある。上記のソフトウェアから求められたパラメーター B_2^0 ($=D/3$) とその分布 σ は、 Mn^{2+} サイトの結晶場の対称性を表すパラメーターである。Table 2 に示すように、ナノクリスタルのシグナル I および II に対する B_2^0 および σ は、サブミクロン粒子のものよりも大きい³¹⁾。2.1 に示したように、 Mn^{2+} サイトの結晶場の対称性が低下すると、d-d 遷移確率が增大する。このため、ゼロ磁場分裂定数の大きなナノクリスタルでは d-d 遷移確率が高いと考えられる。

EPR スペクトルのピーク幅 ΔH_{pp} は次式より D 値を反映している⁹⁾。

$$\Delta H_{pp} = D^2 / (g^2 \beta^2 H_0) \quad (4)$$

ここで、 β はボーア磁子、 H_0 は観測磁場である。一方、スピン 格子間緩和時間 T_1 およびスピン スピン間緩和時間 T_2 と次の関係がある⁶⁰⁾。

$$\Delta H_{pp} = 1 / (2 T_1) + 1 / T_2 \quad (5)$$

スピン 格子間緩和時間 T_1 は格子とスピンとの相互作用、つまり、ホストとドーパントとの相互作用の程度を示す。 T_2 の温度依存性は多くの物質で無視できること

Table 2 EPR parameters, B_2^0 , and its distribution, σ , for ZnS:Mn nanocrystal modified by acrylic acid and aged at 80 °C for 24 h, and submicron-sized ZnS:Mn phosphors prepared by coating method.

Sample	Signal	B_2^0 (10^{-4} cm^{-1})	σ (10^{-4} cm^{-1})
Submicron	I	13.6	11.0
Nanocrystal	I	36.3	22.0
	II	46.5	25.2

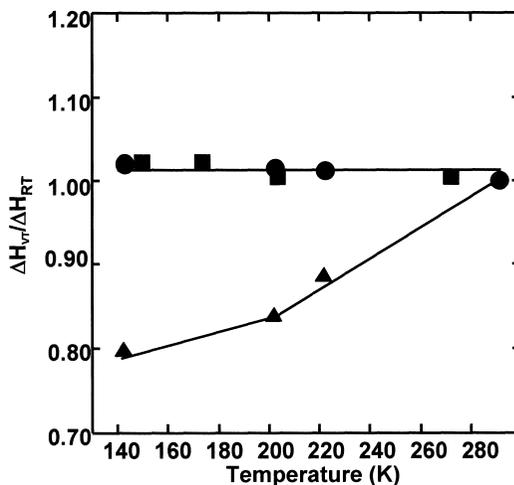


Fig. 7 Change in the normalized EPR line width, $\Delta H_{VT} / \Delta H_{RT}$, of the signals I and II with temperature, where ΔH_{VT} and ΔH_{RT} are the average line width of sextet signal at the measurement temperature, VT and room temperature, RT, respectively. (○) signal I and (□) signal II for ZnS:Mn nanocrystal modified by acrylic acid; (△) signal I for the submicron-sized ZnS:Mn phosphors prepared by coating method.

から⁶¹⁾、 ΔH_{pp} の温度依存性から T_1 の温度依存性を見積もることができる。Fig. 7 に示すように、ナノクリスタルのシグナル I および II は、サブミクロン粒子のシグナル I のような温度依存性が観測されない³²⁾。これは、ナノサイズ粒子では、ZnS やポリアクリル酸が Mn^{2+} イオンと強く相互作用することを意味する。このような EPR の線幅の温度依存性の結果は、ZnS:Mn ナノクリスタルのオレンジ発光の温度消光効果がバルク試料と比較して小さいことから、電子・正孔対が生成されてから Mn^{2+} へのエネルギー伝達が異なるという田中らの報告²⁸⁾ と対応するものと考えられる。

以上のように、 Mn^{2+} の結晶場の非対称化は、 Mn^{2+} の 3d 電子とその周囲の配位する原子の電子との混成の度合いを高めると同時に、 Mn^{2+} と配位原子との相互作用を高める。したがって、 Mn^{2+} 結晶場の非対称化によ

て, 2.1 で説明した 2 つの要求されるアイテム: (1) ZnS あるいは配位した官能基から Mn^{2+} への効率的なエネルギー移動と, (2) Mn^{2+} の d-d 遷移の遷移確率の増大を同時に実現できると言える。

3. まとめと今後の展望

カルボキシル基やリン酸基を有する有機酸や界面活性剤により ZnS:Mn ナノクリスタルを表面修飾すると発光強度が増大することを解説した。その原因として, ZnS Mn^{2+} のエネルギー移動以外に, ZnS 官能基 Mn^{2+} という新たなエネルギー移動経路が加わると同時に, 表面修飾によって無放射遷移によるエネルギー損失が減少するために, 発光量子効率が增大すると考えられる。EPR 解析から, ZnS:Mn ナノクリスタルには, 粒子内部の Mn^{2+} サイト (シグナル I) 以外に, 粒子表面の Mn^{2+} サイト (シグナル II) が観測される。ナノサイズ化と表面修飾によって Mn^{2+} サイトの結晶場が非対称化し, ドーパントとその周囲の配位原子との間の相互作用が増加することが, ゼロ磁場分裂定数の増大や EPR 線幅の温度依存性から明らかにされた。

ナノクリスタル蛍光体に関する研究はまだ始まったばかりである。筆者らはコンポジットフィルムを作製したり³³⁾, ZnS:Mn 以外の $Y_2O_3:Eu$ などの蛍光体⁶²⁾ へ研究を拡張している。このようなナノサイズ蛍光体の研究はディスプレイへの応用だけでなく, たんぱく質や DNA などへの複合化によって医学 (免疫反応・遺伝子工学) への応用も検討されている^{63, 64)}。これは, 色素のような有機分子よりもナノ粒子の方が, 発光スペクトルがシャープで, 光劣化しにくく, 蛍光寿命が長いからである。まさにナノサイズ蛍光体の研究は物理・化学・電気・医学などの複数の研究分野の境界領域に属すると言える。今後, 種々の分野の研究者が連携してナノサイズ蛍光体に関する研究を基礎的にそして多角的に追究することが急務である。

謝 辞

本稿で紹介した結果は慶應義塾大学の仙名 保教授, 五十嵐崇裕君, 小西美穂君, 毛塚禎子君, 久保貴史君および Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles の Dr. Dominique Bonnin, パリ第 6 大学の Dr. Guillaume Morin との共同研究成果であり, これらの方々に感謝致します。また, 界面活性剤をご提供くださいました日光ケミカルズに感謝致します。なお, 本研究の一部は文部省科学研究補助奨励研究 (No.09750764, No.12750614) およびソニー株式会社との共同研究として遂行された。

文 献

- 1) Y. Wang and N. Herron: *J. Phys. Chem.* **95**, 525 (1991).
- 2) 村越 敬, 柳田祥三: *材料科学* **31**, 296 (1994).
- 3) S. V. Gaponenko: "Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals" (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- 4) R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong and A. Nurmikko: *Phys. Rev. Lett.* **72**, 416 (1994).
- 5) R.N. Bhargava: *J. Lumin.* **72**, 46 (1997).
- 6) R.N. Bhargava: *J. Lumin.* **70**, 85 (1996).
- 7) E. T. Goldburt and R.N. Bhargava: *Electrochem. Soc. Proc.* 95 25, in *Advanced Luminescent Materials* (1996) p. 368.
- 8) D. Gallagher, W.E. Heady, J.M. Racz and R.N. Bhargava: *J. Mater. Res.* **10**, 870 (1995).
- 9) T.A. Kennedy, E.R. Glaser, P.B. Klein and R.N. Bhargava: *Phys. Rev. B* **52**, R 14356 (1995).
- 10) R.N. Bhargava, D. Gallagher and T. Welker: *J. Lumin.* **60/61**, 275 (1994).
- 11) Y.L. Soo, Z.H. Ming, S.W. Huang, Y.H. Kao, R.N. Bhargava and D. Gallagher: *Phys. Rev. B* **50**, 7602 (1994).
- 12) D. Gallagher, W.E. Heady, J.M. Racz and R.N. Bhargava: *J. Cryst. Growth* **138**, 970 (1994).
- 13) K. Sooklal, B.S. Cullum, S.M. Angel and C.J. Murphy: *J. Phys. Chem.* **100**, 4551 (1996).
- 14) G. Counio, S. Esnouf, T. Gacoin and J.P. Boilot: *J. Phys. Chem.* **100**, 20021 (1996).
- 15) M.A. Chamarro, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Gacoin, G. Counio, J.P. Boilot and R. Cases: *J. Cryst. Growth* **159**, 853 (1996).
- 16) D.M. Hofmann, A. Hofstaetter, U. Leib, B.K. Meyer and G. Counio: *J. Cryst. Growth* **184/185**, 383 (1998).
- 17) L.M. Gan, B. Liu, C.H. Chew, S.J. Xu, S.J. Chua, G.L. Loy and G.Q. Xu: *Langmuir* **13**, 6427 (1997).
- 18) R.S. Kane, R.E. Cohen, R.J. Silbey, M. Kuno and M.G. Bawndi: *Mat. Res. Soc. Symp.* **471**, 313 (1997).
- 19) R.S. Kane, R.E. Cohen and R. Silbey: *Chem. Mater.* **8**, 1919 (1996).
- 20) J. Xue-yin, J. Yan, Z. Zhi-lin and X. Shao-hong: *J. Cryst. Growth* **191**, 692 (1998).
- 21) A.A. Khosravi, M. Kundu, L. Jatwa, S.K. Deshpande, U. A. Bhagwat, M. Sastry and S.K. Kulkarni: *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2702 (1995).
- 22) Y. Wu, K. Arai, N. Kuroda, T. Yao, A. Yamamoto, M. Y. Shen and T. Goto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L 1648 (1997).
- 23) S. Schön, M. Chaichimansour, W. Park, T. Yang, B.K. Wagner and C.J. Summers: *J. Cryst. Growth* **175/176**, 598 (1997).
- 24) J. Yu, H. Lin, Y. Wang, F.E. Fernandez, W. Jia, L. Sun, C. Jin, D. Li, J. Liu and S. Huang: *Opt. Lett.* **22**, 913 (1997).
- 25) J. Qi, T. Okuno and Y. Masumoto: *Proc. 2nd Symp. on the Physics and Application of Spin-Related Phenomena*

- in Semiconductors (1997) p. 55.
- 26) A. A. Bol and A. Meijerink: *Phys. Rev. B* **58**, R 15997 (1998).
- 27) N. Murase, R. Jagannathan, Y. Kanematsu, M. Watanabe, A. Kurita, K. Hirata, T. Yazawa and T. Kushida: *J. Phys. Chem. B* **103**, 754 (1999).
- 28) M. Tanaka and Y. Masumoto: *Chem. Phys. Lett.* **324**, 249 (2000).
- 29) 久保貴史, 磯部徹彦, 仙名 保: 第19回固体・表面光化学討論会講演要旨集 (2000) p. 73; 第18回固体・表面光化学討論会講演要旨集 (1999) p. 91.
- 30) M. Konishi, T. Isobe and M. Senna: *J. Lumin.* **93**, 1 (2001).
- 31) T. Isobe, D. Bonnin and G. Morin: to be published.
- 32) T. Igarashi, M. Ihara, T. Kusunoki, K. Ohno, T. Isobe and M. Senna: *J. Nanopart. Res.* in press.
- 33) T. Kezuka, M. Konishi, T. Isobe and M. Senna: *J. Lumin.* **87** **89**, 418 (2000).
- 34) T. Isobe, T. Igarashi and M. Senna: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **536**, 383 (1999).
- 35) 磯部徹彦: *機能材料* **19**, 17 (1999).
- 36) 仙名 保, 五十嵐崇裕, 小西美穂, 磯部徹彦: *ディスプレイアンドイメージング* **7**, 3 (1998).
- 37) M. Senna, T. Igarashi, M. Konishi and T. Isobe: *Proc. the Fourth Int. Display Workshop (ITE & SID, Nagoya, 1997)* p. 613.
- 38) T. Igarashi, T. Isobe and M. Senna: *Phys. Rev. B* **56**, 6444 (1997).
- 39) T. Isobe, T. Igarashi and M. Senna: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **452**, 305 (1997).
- 40) I. Yu, T. Isobe, M. Senna and S. Takahashi: *J. Soc. Information Display* **4**, 361 (1996).
- 41) I. Yu, T. Isobe and M. Senna: *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 373 (1996).
- 42) I. Yu, T. Isobe, M. Senna and S. Takahashi: *Mater. Sci. Eng. B* **38**, 177 (1996).
- 43) 渡辺 正, 本多健一: 化学総説“無機光化学” No. 39 (学会出版センター, 日本化学会編, 1983) p. 1.
- 44) J.D. Lee, 浜口 博, 菅原 等 (訳): “無機化学” (東京化学同人, 1982) p. 496.
- 45) P.W. Atkins, 千原秀昭, 中村巨男 (訳): “物理化学(下)(第4版)” (東京化学同人, 1993) 17章.
- 46) R.D. Shannon and C.T. Prewitt: *Acta Cryst. B* **25**, 925 (1969).
- 47) G. Attard and C. Barnes: “Surfaces” (Oxford University Press, Oxford, 1998).
- 48) 蛍光体ハンドブック (蛍光体同学会, 1987).
- 49) H. Hosokawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida and M. Satoh: *Langmuir* **12**, 3598 (1996).
- 50) Y. Wang, A. Suna, W. Mahler and R. Kasowski: *J. Chem. Phys.* **87**, 7315 (1987).
- 51) Y. Wang, N. Herron, K. Moller and T. Bein: *Solid State Commun.* **77**, 33 (1991).
- 52) L.W. Johnson, H.J. Maria and S.P. McGlynn: *J. Chem. Phys.* **54**, 3823 (1971).
- 53) 高橋 浩: “スペクトル有機化学” (三共出版, 1978) p. 5 and p. 113.
- 54) C.H.J. Wells, 大橋 守 (訳): “有機光化学序論” (東京化学同人, 1977) p. 13.
- 55) W.H. Melhouish: *J. Phys. Chem.* **65**, **229** (1961).
- 56) 柳田祥三, 長谷川靖哉, 岩室光則, 和田雄二: *光化学* **26**, 1 (1997).
- 57) D. Bonnin and G. Morin: *J. Magn. Reson.* **136**, 176 (1999).
- 58) R.S. Title: “Physics and Chemistry of II-VI Compounds”, ed. by M. Aven and J.S. Prener (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967) Chapter 6, p. 265.
- 59) S.J.C.H.M. van Gisbergen, M. Godlewski, T. Gregorkiewics and C.A.J. Ammerlaan: *Phys. Rev. B* **44**, 3012 (1991).
- 60) 大矢博昭, 山内 淳: “電子スピン共鳴” (講談社サイエンティフィク, 1989) 第6章, p. 55.
- 61) A. Abragam and B. Bleaney: “Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions” (Dover Publication, New York, 1986) p. 535.
- 62) T. Igarashi, M. Ihara, T. Kusunoki, K. Ohno, T. Isobe and M. Senna: *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1549 (2000).
- 63) M. Bruchez, Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss and A.P. Alivisatos: *Science* **281**, 2013 (1998).
- 64) W.C.W. Chan and S. Nie: *Science* **281**, 2016 (1998).