

令和元年6月7日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05648

研究課題名(和文) 赤外線を可視光へ変換するセラミック蛍光体の高変換メカニズムの解明

研究課題名(英文) Characterization of high energy transform in ceramic phosphor changing infrared to visible lights

研究代表者

渡 孝則 (watari, takanori)

佐賀大学・理工学部・教授

研究者番号：10136541

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、980nmレーザー光を照射しZnO:TiO₂ = 1:1 (モル比) において、添加量が3 mol% Er及び9 mol% Ybで赤色、0.05 mol% Ho及び9 mol% Ybで緑色、0.125 mol% Tm 及び15 mol% Ybで近赤外の発光を示す蛍光体を合成し、過剰のTiO₂がZn空孔を誘発し、ここを発光元素が占めるため発光強度が増加したと考えた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、光エネルギーを増幅するアップコンバージョン材料に安価な酸化亜鉛および酸化チタンを用い、目視できる程の明るさを有する蛍光体の合成法を確立したことにある。現在はレーザー光を光源としているため利用範囲は狭いが、通常の赤外線が利用できるといういろいろな発光板などに用いられ、利用は大幅に拡大すると期待される。学術的には、強い発光強度を度結晶の欠陥により説明できた点である。

研究成果の概要(英文)：In this work, the up-conversion materials; ZnO:TiO₂ = 1:1 (in mol) containing (3 mol% Er, 9 mol% Yb), (0.05 mol% Ho, 9 mol% Yb), or (0.125 mol% Tm, 15 mol% Yb), showed red, green or near-infrared light were observed by irradiating 980nm laser light. The increase in the light strength must be due to increase in RE occupation in Zn site.

研究分野：無機材料科学

キーワード：酸化亜鉛 酸化チタン 蛍光体 希土類金属 アップコンバージョン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

蛍光体は紫外線などの目に見えない光（ブラックライト（波長 365nm）が多用）を照射すると、青色光(400nm 付近)から赤色光(700nm 付近)を発生し、夜間または暗闇の標識材料として利用されている。電磁波は波長が短いほどエネルギーが高く、ブラックライトの場合には約 3.4eV(1eV=1.602×10⁻¹⁹J) となり、一般の蛍光体はこの高いエネルギーを吸収し、青色光(3.1eV)から赤色光(1.77eV)の低いエネルギー光を発生している。

一方、低いエネルギーの電磁波（近赤外線（波長 980nm）など）を吸収し、高いエネルギーの可視光(400nm～700nm)を発生する蛍光体材料が 1960 年代に発見された。この変換は“エネルギーの増幅”であり、アップコンバージョン(UC)と呼ばれている。UC 蛍光体は、母材:(活性化成分),(感光成分)から構成される。無機系母材としてフッ化物系ガラスや希土類酸化物などが、活性化成分として Er, Tm, Pr などが、感光成分として Yb が用いられている。UC 発光のメカニズムを図 1 に示す。Yb が照射エネルギーを吸収し、これを 2 段階で Er に渡すことにより電子を 2 段階励起し、この励起電子が基底状態に戻る時に高いエネルギーの光を発生する。UC 蛍光体の応用およびコスト的側面から、母材としてはフッ化物系ガラスや希土類酸化物は適しておらず、身近な金属酸化物（セラミックス）である ZnO や TiO₂ が検討されてきたが発光強度が低いことため応用に至っていない。

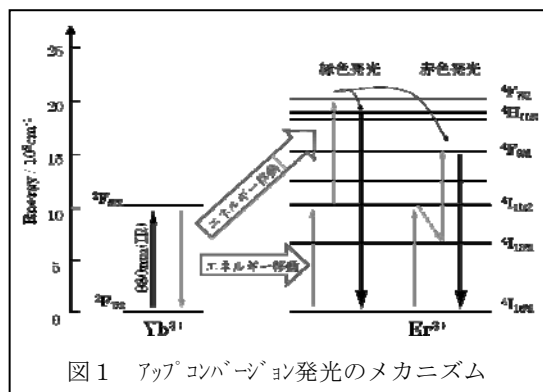


図 1 アップコンバージョン発光のメカニズム

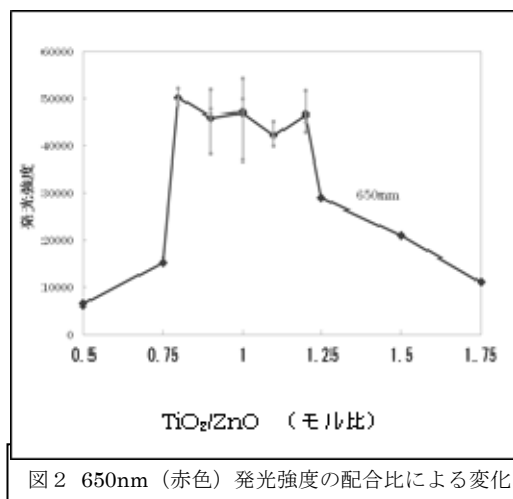


図 2 650nm（赤色）発光強度の配合比による変化

報告者はセラミック蛍光体および蓄光体の研究過程で調べた母材セラミックスを用い UC 蛍光体の製造と特性向上について研究した所、図 2 に示す様に ZnO-TiO₂ 系複合体 : 2at%Er, 6at%Yb 蛍光体の UC 発光強度が TiO₂/ZnO 配合比により変化し、特に 0.8～1.2 で大きく増大（配合比 0.5 の発光の 5 倍）することを見出した。

従来の代表的母材である Y₂O₃ と本実験試料を比較すると発光強度は Y₂O₃ では 680nm で 18.3 であるのに対し、ZnO-TiO₂ 系では 675nm で 40.5 と 2.2 倍も増加している。

従来で代表的母材である Y₂O₃ と本実験試料を比較すると発光強度は Y₂O₃ では 680nm で 18.3 であるのに対し、ZnO-TiO₂ 系では 675nm で 40.5 と 2.2 倍も増加している。

そこで、本合成物が高い発光強度を示すメカニズムが解明できれば、本系における更なる特性向上が可能となり、励起源である近赤外レーザー強度の低下およびレーザーを用いない UC 発光が可能になると期待できる。なお、メカニズム解明手段として添加物の影響を調べるが、添加物による特性向上も期待できる。

2. 研究の目的

- ②-1 本研究では、ZnO-TiO₂ 系複合体へ添加希土類金属、Er, Ho または Tm と Yb の組み合わせ、を添加した時の発光特性の変化を調べる。
- ②-2 Zn₂TiO₄ は TiO₂ を過剰に固溶した欠陥構造を取る。この際過剰の Ti⁴⁺ は Zn²⁺ サイトを占めるため、希土類イオンに与えられていた等方的な結晶場が異方性場に変化する。このために発光強度が増加すると考えられている。本申請研究においても図 2 と図 3 より Zn₂TiO₄ に TiO₂ が共存すると発光強度が急増していることより、この欠陥構造が関与していると考えられる。UC 強度の増大との関連を検討する。
- ②-3 TiO₂, Zn₂TiO₄, RE₂Ti₂O₇(RE=Er, Yb), RE₂Ti₂O₇(RE=Er, Yb) の共存効果を検討し、欠陥構造を推定するためのデータを得る。

3. 研究の方法

3-1 酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ホロミウム、酸化イットルビウムの粉末混合物を空气中、1200℃で加熱する事により近赤外レーザー光(980nm)で発光する蛍光体の合成に成功した。

3-2 酸化チタンゾル溶液、酸化亜鉛微粉末、硝酸エルビウム(Er)、硝酸イットルビウム(Yb)を原料とし、TiO₂:ZnO の混合比、硝酸塩の濃度、を変化させ、加熱することにより蛍光体を合成した。

3-3 酸化チタンゾル溶液、酸化亜鉛微粉末、硝酸ツリウム(Tm)、硝酸イットルビウム(Yb)を原料とし、TiO₂:ZnO の混合比、硝酸塩の濃度、を変化させ、1300℃で加熱することにより蛍光体を合成した。

4. 研究成果

3-1 TiO₂/ZnO:(Er,Yb)系では、焼成温度 800℃では未反応 TiO₂が認められたが、加熱温度を高くするに従い反応が進行し、1300℃で発光相である Zn₂TiO₄と副生相である Re-Ti 酸化物が共存した。1350℃以上では溶融した。生成物の発光は図1に示す様に赤色であった。発光強度は 1000℃以上では加熱温度の上昇と共に増大し、1300℃で最大となり、1350℃以上で低下した。これより最適合成温度が 1300℃であることが分かった。ZnO/TiO₂ 比(x)を変化させたところ、発光強度は、0.25~1.0 では x 値の増加と共に増大したが、1.0~1.75 では x 値の増加と共に低下した。これより、最適配合比は 1.0 であることが分かった。図6に示す様に Er 添加量を変化させたところ、発光強度は Er=0~3mol%では Er 添加量の増加と共に増大したが、3~5mol%では低下した。これより最適 Er 添加量は 3mol%であることが分かった。前者の理由は Er イオンが発光元素であるためであり、後者の理由は Er が高濃度となるために Er 同士でのエネルギー移動が起こり、発光しなくなるためである。Yb 添加量を変化させたところ、発光強度は Yb=0~9mol%では Yb 添加量の増加と共に増大したが、9~12mol%では低下した。これより最適 Er 添加量は 9mol%であることが分かった。Yb イオンは照射光を吸収し Er イオンへ移動する役割をするので、前者の理由は Yb 濃度が高くなったこと、後者の理由は Tb 同士でのエネルギー移動のためである。

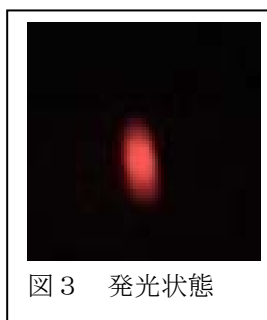


図3 発光状態

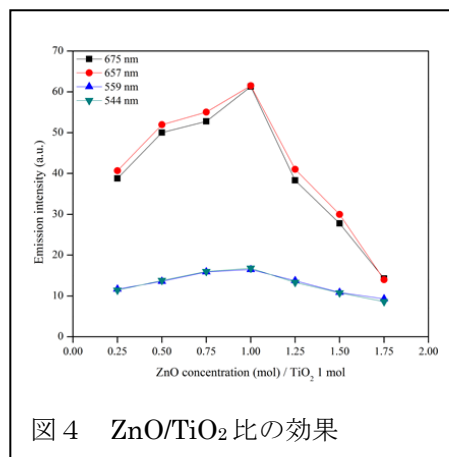


図4 ZnO/TiO₂比の効果

3-2 TiO₂/ZnO:(Ho,Yb)系では発光色は緑色で、発光スペクトルは 548nm 及び 670nm に強いピークが認められた。特に 548nm の発光が強かったため目視で緑色に見えると考えられる。生成相は TiO₂と ZnO の配合比により変化し、ZnO と TiO₂の混合比が 1~2 では Zn₂TiO₄、Re-Ti 酸化物の2つの結晶が、混合比が 0.5~1 では TiO₂、Zn₂TiO₄、Re-Ti 酸化物の3つの結晶からなった。発光強度は ZnO と TiO₂の混合比が 1 のときに最大となった。発光強度は、Ho 添加量 0.05、Yb 添加量 0.09 で最大を示すことが分かった。本系では図5に示す様に Yb がレーザー光を吸収し、これを Ho に2回連続して移動する事により Ho に高いエネルギーが蓄えられ、これが緑色発光となって現れる。そこで、Ho と Yb の濃度が高ければ高いほど強い発光を示したと考えられる。ただし、高濃度では同じ元素間でのエネルギー移動のためにロスが生じ、発光強度が低下したと考えられる。Zn₂TiO₄の結晶体積と発光強度との関係をまとめると、結晶体積が小さいほど強い発光が得られる傾向が認められた。これは発光メカニズムと大きく関係する

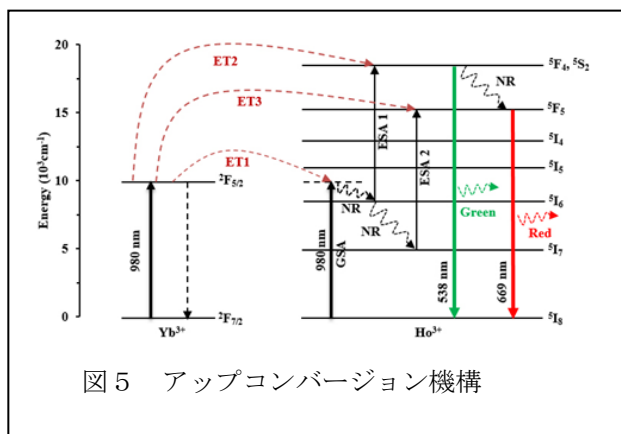


図5 アップコンバージョン機構

と考えられ、更なる検討が必要である。

3-3 TiO₂/ZnO:(Tm,Yb)系では、生成物には、発光相である Zn₂TiO₄ と副生相である Re₂TiO₅, Re₂Ti₂O₇ 及び原料の TiO₂ が共存した。ZnO/TiO₂ モル比(x)が 0.5~1.0 まで 4 相が共存したが、x=1.25, 1.5 では Zn₂TiO₄ と Re₂Ti₂O₇ のみとなった。Zn₂TiO₄ の生成割合は x 値と共に増加した。980nm のレーザー光源で 795nm の近赤外発光を示した。発光強度は x の増加と共に増大し x=1 で最大となり、1.25 以上で低下した。これは Zn イオンサイトの空孔生成により説明できた。図 6 に示す様に Tm 添加量を変化させたところ、発光強度は Tm=0~0.125mol% では Tm 添加量の増加と共に増大したが、0.15mol% では低下した。これより最適 Tm 添加量は 0.125mol% であることが分かった。前者の理由は Tm イオンが発光元素であるためであり、後者の理由は Tm が高濃度となるために Tm 同士でのエネルギー移動が起こり、発光しなくなるためである。図 7 に示す様に Yb 添加量を変化させたところ、発光強度は Yb=0~15mol% では Yb 添加量の増加と共に増大したが、18mol% では低下した。これより最適 Yb 添加量は 15mol% であることが分かった。Yb イオンは照射光を吸収し Tm イオンへ移動する役割をするので、前者の理由は Yb 濃度が高くなったこと、後者の理由は Tb 同士でのエネルギー移動のためである。また、Tm 及び Yb は 8 配位の Zn サイトを置換していると考えられる。発光強度より求められた励起段数は 1.01 となり、多くの緩和過程が関与していることが考えられた。

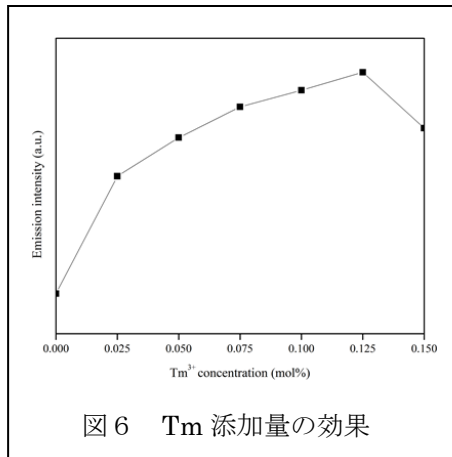


図 6 Tm 添加量の効果

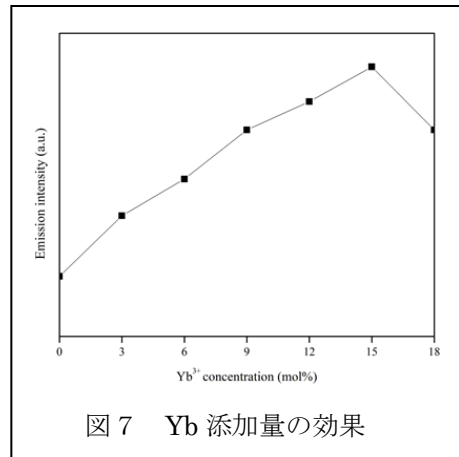


図 7 Yb 添加量の効果

3-4 発光強度が増大するメカニズムとして、図 8 に示す様に過剰の TiO₂ が共存すると Zn サイトに空孔が生成し、その空孔を発光元素である希土類金属イオンが占めるためと考えた。

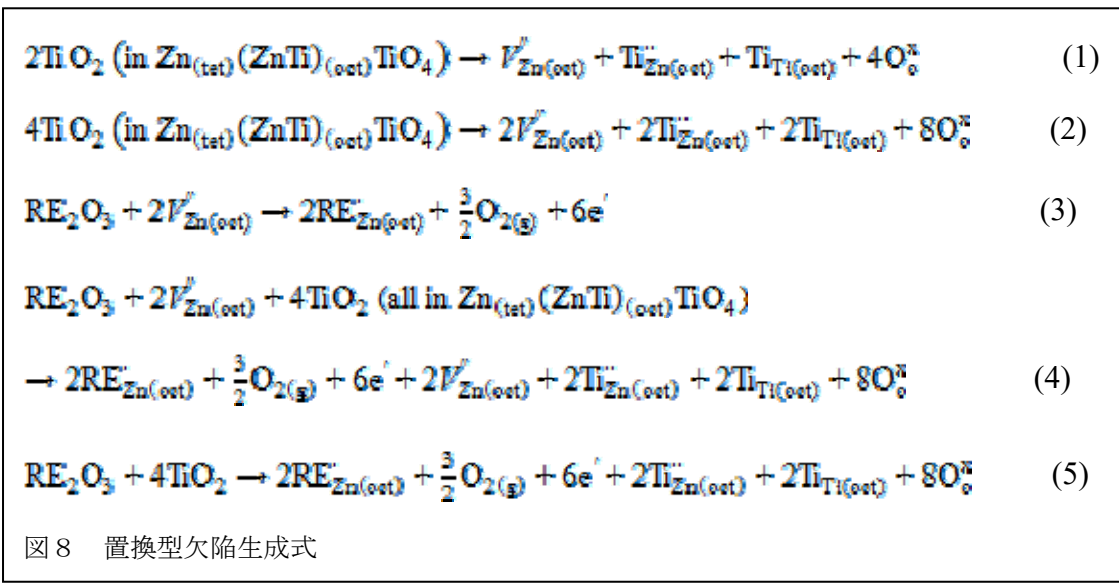


図 8 置換型欠陥生成式

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

1. K. Kobwittaya, Y.Oishi, T.Torikai M.Yada, T.Watari, Upconversion luminescence of ZnO-TiO₂:Ho³⁺/Yb³⁺ phosphor powder, Materials Science Forum, 査読有、Vol.922, 2018, 32-39.
2. K. Kobwittaya, Y.Oishi, T.Torikai M.Yada, T.Watari, H.N.Luitel, Nearly pure NIR

upconversion luminescence in Tm^{3+} , Yb^{3+} co-doped ZnO-TiO_2 composite phosphor powder, Vacuum, 査読有、Vol.148, 2018, 286-295.

3 . K. Kobwittaya, Y.Oishi, T.Torikai M.Yada, T.Watari, H.N.Luitel, Synthesis and upconversion luminescence properties of ZnO-TiO_2 containing Ho^{3+} and Yb^{3+} 、J. Ceram. Soc. Jpn, 査読有、Vol.125(7), 2017, 559-564.

4 . K. Kobwittaya, Y.Oishi, T.Torikai, M.Yada, T.Watari, H.N.Luitel, Bright red upconversion luminescence from Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped ZnO-TiO_2 composite phosphor powder, Ceramics International, 査読有、Vol.43, 2017, 13505-13515.

[学会発表] (計 2件)

1 . Krisana Kobwittaya, Upconversion luminescence in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped ZnO-TiO_2 system、The 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, 2017.

2 . Krisana Kobwittaya、Upconversion luminescence properties of ZnO-TiO_2 composite doped with Er^{3+} and Yb^{3+} 、The 33th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, 2016.