

令和 6 年 6 月 28 日現在

機関番号：13901
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2018～2023
課題番号：18K04747
研究課題名（和文）水素含有希土類添加酸化物の発光特性の物理と新規シンチレータ材料応用への展開

研究課題名（英文）Physics of luminescence properties of hydrogen-containing rare earth-doped oxides and their development into novel scintillator material applications

研究代表者
吉野 正人（YOSHINO, Masahito）

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：10397466
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、水素を含有しても発光強度が減少しない希土類添加酸化物の設計指針を得るために、実験および理論計算による解析に基づいて、水素が発光特性へ与える影響のメカニズムを電子構造の視点からモデル化することを目的とした。新しく水素含有希土類添加酸化物を見出すことができ、またその発光材料としての評価と電子状態の評価を行った。これらの結果より、添加物や水素が発光特性に与える影響のメカニズムを考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、研究代表者の実験結果および考察に基づいて創出したものであり、積極的に水素を含有した希土類添加酸化物発光材料の研究およびこのメカニズムを調べた学術的先行研究はない。新しい視点からの材料設計であったため新たな組成の酸化物合成にも繋がった。この成果は、広く蛍光体・水素関連分野への波及効果が期待でき、またこのモデルに基づいて、水素を含有した発光材料を設計しシンチレータ材料開発への展開も期待できる。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study was to model the mechanism of the effect of hydrogen on luminescence properties from the viewpoint of electronic structure, based on experimental and theoretical analyses, to obtain material design guidelines for rare-earth doped oxides in which the luminescence intensity is not decreased by the presence of hydrogen. Hydrogen-containing rare-earth doped oxide with a composition that has not been used as a luminescent material were found. The luminescence properties and electronic structure were analyzed. From these results, the mechanism of the influence of dopants and hydrogen on luminescence properties was discussed.

研究分野：材料工学

キーワード：蛍光体 水素 希土類 酸化物 シンチレータ

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多くの酸化物でその合成時や処理によって水素が含有することが知られている。特にプロトン伝導体の分野ではドーパントの導入によって高濃度に水素を含有できる物質系が研究されてきた。研究代表者はこれら酸化物に希土類イオンを添加し、その発光特性の水素の有無による違いを調べたところ、水素を溶解させることで大きく発光強度が減少する物質と発光強度がほとんど変化せず維持する物質があることがわかった。そこで、希土類添加酸化物中の水素が発光特性へ与える影響の違いについて、ホスト酸化物、発光中心、水素が形成する電子構造のどのような違いによるものかに注目することにした。また、積極的に高濃度に水素を含有させてもその発光特性を損なわない物質系であれば高速中性子検出に用いるシンチレータ材料開発への展開につながることを考えた。

2. 研究の目的

本研究は、水素を含有しても発光強度が減少しない希土類添加酸化物の設計指針を得るために、実験および理論計算による解析に基づいて、水素が発光特性へ与える影響のメカニズムを電子構造の視点からモデル化することを目的とした。またこのモデルに基づいて、水素を含有した発光材料を設計し、その特性を調べることで高速中性子検出に用いるシンチレータ材料開発への展開につなげることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、水素が発光特性へ与える影響のメカニズムのモデル化、水素を含有した発光材料の設計と特性評価のために、以下の内容を実施した。モデルの検証および一般化をするために希土類・ホスト酸化物の異なる試料について実験および理論計算を行った。

(1) 希土類、低価数イオン共添加試料の合成、水素溶解処理と試料評価

試料作製には主に固相反応法を用い、適宜不活性雰囲気、還元雰囲気中で焼成を行った。希土類添加量は発光強度が高く得られる濃度について検討した。低価数イオン添加は水素溶解のための酸素空孔の形成に必要な電荷バランスを担い、4価サイトには3価、3価サイトには2価のイオンを選択した。上記の試料について、熱天秤、オートクレーブによる水素溶解処理を行った。水素の溶解を確認するため酸化物中O-H結合を評価できる赤外吸収スペクトル測定を行った。

(2) 分光光度計および放射光施設による発光・吸収スペクトル測定

合成した希土類添加酸化物試料の蛍光分光光度計、分光光度計、分子科学研究所極端紫外光研究施設のビームラインによる発光・吸収測定を行い、ホスト励起または希土類励起による発光の評価を行った。低価数イオンを共添加した試料についても同様の測定を行い、低価数イオン、生成した酸素空孔による欠陥準位形成の影響を調べた。水素溶解した試料に対しても同様な測定を行い、水素溶解、酸素空孔の一部消滅に伴う変化を調べた。

(3) 第一原理計算によるホスト酸化物中水素、希土類の電子状態の解析

第一原理計算を用いて、ホスト酸化物中水素の安定位置および形成する欠陥準位の計算を行った。

4. 研究成果

(1) 固相反応法を用い、発光中心となるPrを添加したBaZrO₃を合成した。水素を含む雰囲気中で焼成し、Prを3価へ還元した。また、水素を含有させるために、低価数イオンとしてY³⁺を選択し、これを添加した試料の合成も行った。Y添加試料について、水素溶解処理を行い、水素の溶解を確認するため赤外吸収スペクトル測定を行った。また、压力容器による水素溶解処理も行ない、高圧での水素溶解量の増加の可能性を示した。合成した試料の分光光度計、分子科学研究所極端紫外光研究施設のビームラインによる発光・吸収測定を行った。BaZrO₃とそれにYを添加したいずれの試料においても、Pr³⁺の4f-4f遷移による発光がみられ、これらの強度はYを添加すると増大するが、添加量が大きくなると発光強度が減少することがわかった。Pr添加BaZrO₃の発光の報告例はなく、本研究によって初めて示した。低価数イオン添加による発光の増大は同じく立方晶であるSrTiO₃でこれまでに示した結果と同様だが、高濃度での発光の減少について考察した。Y添加試料の低温(10K)での発光スペクトルにおいて、BaZrO₃で報告されている欠陥準位からの発光が見られたことから、吸収したエネルギーがPr³⁺の準位だけでなく、Y³⁺添加で生成する酸素空孔に伴う欠陥準位へ移動しており、Y³⁺添加量増加に伴って欠陥準位へのエネルギー移動が増えたためPr³⁺の発光強度が減少したと考えた。また、水素を添加してもPr³⁺の発光は維持するが、ホストの吸収に近い波長域での励起による発光が減少していることから、伝導帯下部付近に形成すると考えられる水素添加による準位がホストの吸収またはホストからの緩和の過程に影響している可能性があると考えた。

(2) 発光中心となるPr³⁺を添加したY₃Al₅O₁₂の発光特性はすでに知られており、Pr³⁺の4f-5d遷移および4f-4f遷移による強い発光を示すが、低価数イオンの添加およびそれによる酸素空孔

の形成、水素の溶解については報告がない。Al³⁺サイトへのZn²⁺の添加が考えられるが、固相反応による合成では単相試料が得られないことがわかった。Ga₂O₃へのZn²⁺添加の報告があることから、同じガーネット型酸化物であるY₃Ga₅O₁₂に注目して、Ga³⁺サイトへのZn²⁺の添加を試み、15 mol%程度添加できることをはじめて示した。一方で、Y₃Ga₅O₁₂をホストとするとPr³⁺の4*f*-5*d*遷移による発光は得られないが、Zn²⁺を添加した試料においてもその発光は得られないことがわかった。Y₃Ga₅O₁₂と同様に比較的強い4*f*-4*f*発光は得られるため、研究対象の試料とは異なるが、4*f*-5*d*遷移による発光を示す試料を検討するために、Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂とY₃Ga₅O₁₂の中間の組成であるY₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂へのZn²⁺の添加と発光特性を調べた。Y₃Al_{2.5}Ga_{2.5}O₁₂に対して5 mol%添加試料の合成が可能であることがわかり、Zn²⁺の添加の有無にかかわらず4*f*-5*d*遷移による発光を示すことがわかった。この試料への水素の溶解が可能であれば、4*f*-5*d*遷移および4*f*-4*f*遷移による発光への水素溶解の影響を調べることができると考え、水素添加量を増すためのZn²⁺添加量の再検討を行った。Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂についてY₃Al₂Ga₃O₁₂とすることでZn²⁺を10 mol%まで添加可能であることがわかり、Y₃Al_{2.5}Ga_{2.5}O₁₂をホストとした場合に比べてGaが多いがZn²⁺添加の有無にかかわらずPr³⁺の5*d*-4*f*遷移による発光を示すことがわかった。4*f*-4*f*遷移を強く示すZn²⁺を15 mol%添加したY₃Ga₅O₁₂を比較試料とし、ともに水素溶解処理を行い、赤外吸収測定により水素の溶解を確認した。4*f*-4*f*遷移および5*d*-4*f*遷移の発光の真空紫外域から可視域までの励起波長依存性を調べることにより、Zn²⁺添加や水素添加による発光特性の変化を調べた。Zn²⁺添加による4*f*-4*f*発光の減少や5*d*-4*f*発光の増加がみられ、吸収波長特性の特徴からバンド端や4*f*-5*d*吸収の僅かな変化と関係していると考えた。また、水素添加後にも発光の増減はあるが発光が維持されることが確認された。

Y₃Ga₅O₁₂(YGG)において、Zn添加により4*f*-5*d*吸収ピークが短波長側にシフトしていることからわかるPr³⁺の5*d*準位が高エネルギー側へシフトしている傾向と、ホストの吸収スペクトルの変化からわかるZn添加によりバンドギャップが小さくなる傾向から、励起された5*d*準位にあった電子が伝導帯へ移動するような熱活性のプロセスが増加した可能性を示し、これが4*f*-4*f*発光が減少した原因と考えた。また、同様にY₃Al₂Ga₃O₁₂(YAGG)においてもZn添加によりPr³⁺の5*d*準位が高エネルギー側へシフトしている傾向がみられたが、バンドギャップが大きく5*d*-4*f*発光を示すYAGGにおいてはYGGのような影響よりも活性化エネルギーの増加から5*d*から4*f*への非輻射遷移が減少し、5*d*-4*f*発光は増加し、4*f*-4*f*発光は減少する傾向となったと考えた。

水素添加後におけるZn添加YGG、Zn添加YAGGでの励起スペクトルのPr³⁺の4*f*-5*d*吸収強度はほとんど変化しないが、ホスト吸収の波長領域では大きくなることがわかった。この結果の例を図1に示す。このことは、水素または酸素空孔に由来する欠陥準位がホスト吸収またはその後の緩和の過程に影響していると考えた。この傾向は励起スペクトルの受光波長が異なっても同様であるが、YGGの場合に¹D₂を始準位とする発光の場合には4*f*-5*d*吸収による発光も僅かに強くなることがわかった。YGGにおける水素添加による影響として、H₂Oの溶解により水素が添加されることから酸素空孔が減少し、酸素空孔がつくる欠陥準位による4*f*4*f*準位における遷移へ与える影響が減少することで¹D₂からの発光が増加すると思われた。また、YAGGにおいては、伝導帯の下部に形成される水素の準位がホストから4*f*5*d*状態間への非輻射の遷移に影響を与えることでホスト励起によるPrからの発光が増加すると思われた。

YGG中の酸素空孔および水素まわりの構造について第一原理計算から調べ、その安定性を評価した。YGG中の水素は存在状態が知られていないため複数の候補を検討し安定位置について詳しく調べた。それぞれがバンドギャップ近傍に形成する欠陥準位についても評価した。水素の場合は伝導帯の下端近傍に、酸素空孔の場合は比較的伝導帯から離れたエネルギー位置に準位を形成することがわかった。

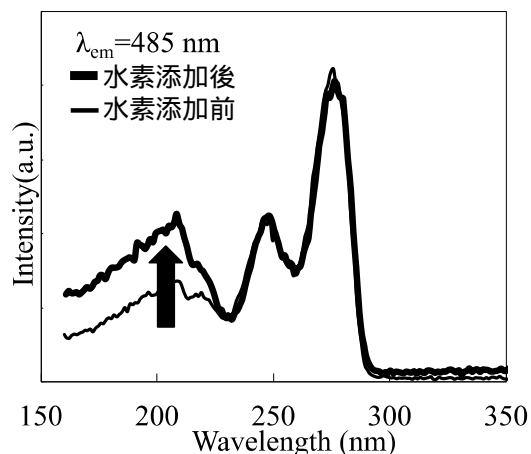


図1 Pr:Y₃Ga_{4.25}Zn_{0.75}O₁₂の水素添加前後での励起スペクトル

(3) 欠陥準位の働きについて温度依存性にも注目したため、ホストによる遷移スペクトルの温度依存性の違いなどを調べるために、これまでに水素含有試料で測定して水素、酸素欠陥の効果を調べてきたペロブスカイト型酸化物、またパイロクロア型酸化物を例にとりてホスト組成、ホストと希土類イオンの組み合わせによる遷移スペクトルの温度依存性の違いについて調べた。特にパイロクロア型酸化物のうち一部の系において添加した希土類イオンが元のイオンよりも小さい場合に存在位置に広がりをもつことが予測でき、これが希土類イオンの遷移スペクトルをブロードにする可能性があると考えた。そこで希土類まわりの構造とスペクトルの温度依存性の関係について実験により調べ整理をした。Er³⁺の4*f*-4*f*遷移を例にとりパイロクロア型酸化物中のErのスペクトル形状を比較したところLa₂Zr₂O₇においてブロードな遷移スペクトルが得られその温度依存性から静的および動的な乱れがErの配位環境に多様性をもたらすことでブロードなスペクトルが得られているとした。この静的な乱れの遷移スペクトルへの寄与について

対称性の崩れが反映されると考えるアップコンバージョン発光を用いて比較を行ったところ、希土類イオンまわりの対称性の崩れの程度とアップコンバージョン発光における多段階の励起の程度に相関があることがわかった。

研究期間全体をとおして、新しく水素含有希土類添加酸化物を見出し、その発光材料としての評価に加えて、水素および添加物、欠陥、構造の乱れの影響、温度依存性の解析を行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 H. Sato, M. Yoshino, T. Nagasaki, J. Yamaura, K. Moriyama, H. Sagayama, N. Ohashi, T. Yamada
2. 発表標題 Synthesis of Pyrochlore Oxyfluoride $Pb_2(Ti_{1-x}Zr_x)_{206-x}F$ and their Dielectric Properties
3. 学会等名 AMF-AMEC 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐藤遥紀, 吉野正人, 長崎正雅, 山浦淳一, 森山広大, 佐賀山基, 大橋直樹, 山田智明
2. 発表標題 パイロクロア型酸フッ化物 $Pb_2(Ti_{1-x}Zr_x)_{206-x}F$ の合成と誘電特性
3. 学会等名 第43回電子材料研究討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊藤暢彦, 吉野正人, 山田智明, 長崎正雅
2. 発表標題 パイロクロア型酸化物 La_2Zr_{207} に添加した希土類イオンの配位環境と光吸収・発光特性
3. 学会等名 2022年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 杉山 純一, 吉野 正人, 山田 智明, 長崎 正雄
2. 発表標題 Pr^{3+} 添加ガーネット型酸化物における亜鉛・水素添加による発光特性の変化
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 久山 貴大, 吉野 正人, 山田 智明, 長崎 正雄
2. 発表標題 SrZr _{1-x} Ti _x O ₃ 中Pr ³⁺ の4f-4f遷移による発光の温度依存性
3. 学会等名 2019年度日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉山 純一, 吉野 正人, 山田 智明, 長崎 正雄
2. 発表標題 Pr:BaZrO ₃ におけるイットリウム・水素添加による発光特性の変化
3. 学会等名 第39回電子材料研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂本 貴大, 吉野 正人, 山田 智明, 長崎 正雅
2. 発表標題 第一原理計算によるLa ₂ Zr ₂ O ₇ に添加したYがプロトン伝導に与える影響の解析
3. 学会等名 2018年度日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------