

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(A））

研究期間：2019～2021

課題番号：18KK0405

研究課題名（和文）真空基準束縛エネルギー準位の構築による長残光蛍光体の設計と開発

研究課題名（英文）Design and Development of Persistent Phosphors by Constructing Vacuum Referred Binding Energy Diagram

研究代表者

上田 純平（Ueda, Jumpei）

京都大学・人間・環境学研究所・助教

研究者番号：90633181

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,900,000円

渡航期間： 6ヶ月

研究成果の概要（和文）：長残光蛍光体とは、励起光遮断後も光り続ける材料であり、長残光性を実現するには材料中に適当な電子を一時的に蓄える電子トラップが必要である。この電子トラップの深さが深すぎると電子が解放されにくく、浅すぎるとすぐに解放されてしまう。ランタノイドイオンや遷移金属イオンは、電子の捕獲中心になり得るが、そのトラップ深さの予測は難しかった。本研究では、これら電子捕獲中心イオンのエネルギー準位を真空準位を基準にして描いたエネルギーダイアグラムを構築することで、長残光を発現するために最適電子トラップイオンを予測し、種々の新規長残光蛍光体の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

長残光蛍光体は、これまでトライアンドエラーによる実験手法により開発されてきた。本研究プロジェクトの手法を用いることで、長残光蛍光体を設計し、開発できるようになってきた。これにより、材料開発におけるリソースが大幅に抑えられ、効率よく新規長残光蛍光体を作製できる。また、企業や社会のニーズに沿った長残光蛍光体を設計できるため、本手法は学術的意義だけでなく社会的意義も大きいと言える。

研究成果の概要（英文）：Persistent phosphors show contentious luminescence for long duration after ceasing excitation light. In order to cause the persistent luminescence, the phosphors need to storage electrons by traps. If the electron trap depth is too deep, the electrons are not released. On the other hand, if it is too shallow, the persistent luminescence is kept for short time. Lanthanoid ions and transition metal ions have potential to be electron traps. In this project, by constructing energy diagram of lanthanoid and transition metal ions in host materials based on the vacuum level, we successfully predicted the electron trap depths and developed new persistent phosphors.

研究分野：固体化学

キーワード：長残光蛍光体 蛍光体 電子トラップ 真空準位基準束縛エネルギー 希土類イオン ランタノイドイオン 遷移金属イオン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

本研究を開始したころ、現在広く普及している白色 LED 照明に使用されている  $Ce^{3+}$  や  $Eu^{2+}$  などのランタノイドイオンが添加された蛍光体が温度上昇で光らなくなる温度消光機構を解明する研究を行っていた。我々は、その消光原因として、 $Ce^{3+}$  や  $Eu^{2+}$  の 4f 軌道の電子が 5d 軌道へと励起された後、その励起電子が熱により伝導帯へ移動する熱イオン化による消光機構が多くの蛍光体に存在することを明らかにしてきた。一方で、長残光蛍光体は、光を照射し遮断した後も数時間から数十時間光続ける蛍光体であるが、長残光は光照射による発光中心イオンからの一時的な電荷分離が必要である。熱イオン化消光は、発光中心イオンの励起状態からの熱による電子移動過程であり、まさに長残光蛍光の蓄光過程である。しかしながら、長残光を引き起こすには、伝導帯へと移動した電子を捕獲・貯蔵するための電子トラップが必要となる。この電子トラップの選択においては、長年トライアンドエラーによる実験が行われてきた。効率的な長残光蛍光体の開発のために、電子トラップ中心イオンのエネルギー準位の正確な予測が必要不可欠であった。

2. 研究の目的

我々は、ランタノイドイオンや遷移金属イオンによる不純物準位がホスト結晶のバンド構造のどこに存在するのかを示した真空準位基準束縛エネルギー (Vacuum referred binding energy) ダイアグラムを利用することで、適当なトラップ深さを有する電子トラップ種を予測し、新規長残光蛍光体を開発することを目的とした。なお、実験的に直接 VRBE ダイアグラムを構築するには、紫外光電子分光 (UPS)、X 線光電子分光 (XPS)、逆光電子分光 (IPES) などの実験が必要である。しかしながら、Dorenbos が提唱したレッドシフトモデル、セントロイドシフトモデル、電荷移動モデル、化学シフトモデルを利用するとランタノイドイオンを添加した化合物の紫外～可視における一般的なスペクトロスコピーの遷移エネルギーから、VRBE 準位図の構築が可能である。本件研究において、VRBE ダイアグラムと電子トラップ中心に知見を有する Dorenbos 教授と国際共同研究を行い、新規長残光蛍光体の開発を行った。

3. 研究の方法

これまでに多くの長残光蛍光体が開発されてきたが、そのほとんどは  $Eu^{2+}$  や  $Ce^{3+}$  を添加した酸化物蛍光体で、その残光色は青色～緑色である。白色残光は、光の 3 原色を有しており、様々な応用が期待できるが、その報告例は少ない。我々は、キャリアトラップが可能で、白色発光の遷移を有し、高い蓄光効率を実現するために高い吸収断面積を有する吸収遷移をもつという条件の元、 $Pr^{3+}$  と  $Tb^{3+}$  を長残光中心として選択した。 $Pr^{3+}$  と  $Tb^{3+}$  は可視域に 4f-4f 発光を有し、酸化物ホストにおいて深紫外域に 4f-5d 許容遷移による強い吸収ももつ。なお、4f-5d 蓄光波長の長波長化のために、ホストとして結晶場強度の強いガーネット結晶を候補材料として選択した。ガーネット結晶は、 $A_3B_2C_3O_{12}$  の組成式を有し、3 つの異なるカチオンサイトを有し、様々なカチオンで置換可能なため、広い固溶領域を示す。これら A, B, C カチオンの組み合わせを変化させることで、そのホストの電子構造は大きく変化する。4f-5d 吸収による蓄光を実現するためには、5d 準位が伝導帯内に位置する、または、伝導帯下端直下に位置する組成を選択する必要がある。これらの条件を満たし、さらにホスト選択による新たな機能を長残光蛍光体に付与するために、高い磁気モーメントを有する Gd を組成にもつ常磁性  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (GGG) を選択した。GGG ホストにおいては、 $Pr^{3+}$  や  $Tb^{3+}$  の 4f-5d 吸収により蓄光が可能で、また  $Pr^{3+}$  と  $Tb^{3+}$  は深いホールトラップになり、 $Eu^{3+}$  が良い電子トラップになることが図 1 の様々なガーネットホストにおける VRBE 図から予測される。この材料設計により、磁石に引き寄せられる白色長残光蛍光体が開発できると期待される。

(1) 試料作製

$Gd_3Ga_5O_{12}$  を結晶ホストとし、Gd サイトを  $Pr^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  で部分置換した組成の多結晶セラミックスを固相反応法で作製した。原料試薬は、 $Gd_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$ ,  $Pr_6O_{11}$  と  $Eu_2O_3$  を用い

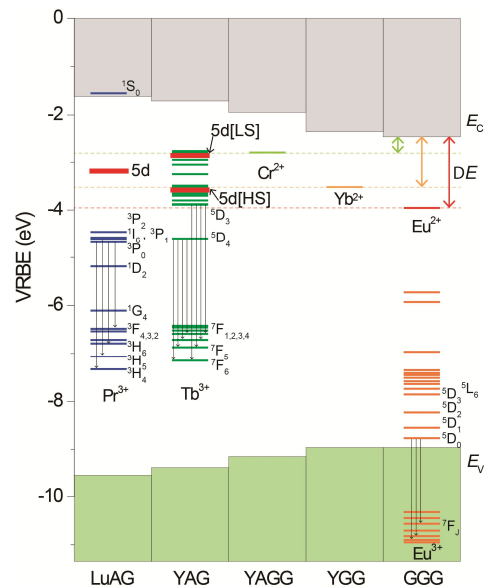


図 1. 種々のガーネットにおける VRBE ダイアグラムの概略図[1]

た。原料粉末は、遊星ボールミル(Premium Line P-7, Fritsch)を用いて混合した。乾燥後、得られた粉末をペレット成型機で成型した。その後ペレットを 1400 °C、10 時間、大気雰囲気下で焼成を行った。また、作製した試料は、粉末 X 線回折装置(Ultima IV, Rigaku)を用いて、X 線回折(XRD)パターンを測定し結晶相の同定を行った。

#### (2)光学特性評価

発光スペクトルと残光スペクトルは、マルチチャンネル分光器(QE65Pro, Ocean Optics)または蛍光分光光度計 (RF5300, 島津) を用いて測定した。紫外域の励起スペクトルは蛍光分光光度計により、真空紫外域の励起スペクトルは分子科学研究所の UVSOR の BL3B において測定を行った。残光減衰曲線においては、Xe ランプの紫外光 (250~400nm) により蓄光し、残光強度は光電子増倍管により測定した。なお、残光輝度は、放射輝度計(GlacierX, B&W TEK)により決定した。残光蛍光体に存在する電子トラップのトラップ深さを調べるために、熱ルミネッセンス(TL)グロー曲線を TL リーダー(Riso, DTU)を用いて測定した。

#### 4. 研究成果

図 2 に、真空紫外域の励起スペクトルより決定したホストエキシトンエネルギー、Eu<sup>3+</sup>の電荷移動(Charge transfer, CT)遷移エネルギーを用い作成した VRBE ダイアグラムを示す。より正確なエネルギー値をもつ本ダイアグラムより Pr<sup>3+</sup>や Tb<sup>3+</sup>の 5d 準位が伝導帯(CB)内または伝導帯下端直下に存在する事が確認され、効率的な蓄光過程が期待できる。また Eu<sup>2+</sup>のエネルギー準位が伝導帯下端から 0.85eV 下にあり、室温での長残光の発現において適当な電子トラップであることもわかった。

図 3(a), (b) に作成した GGG:Tb<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> と (b)GGG:Pr<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> の発光(PL)スペクトルと残光(PersL)スペクトルを、図 3(c), (d)にそれぞれの発光と残光の写真を示す。どちらの蛍光体も紫外線励起により、非常に強い赤色発光が観測された。一方で、紫外線照射を停止すると、GGG:Tb<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> は青い残光、GGG:Pr<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> は温白色残光を示した。PL と PersL スペクトルより、主に赤色発光は Eu<sup>3+</sup>、青色残光は Tb<sup>3+</sup>、温白色残光は Pr<sup>3+</sup>の 4f-4f 遷移に起因することがわかった。また、Eu<sup>3+</sup>を共添加していない蛍光体において、残光が観測されたことから、Eu<sup>3+</sup>が電子トラップとして働いていることが示唆された。

図 4(a),(b)に GGG:Tb<sup>3+</sup>(-Eu<sup>3+</sup>)と GGG:Pr<sup>3+</sup>(-Eu<sup>3+</sup>)の熱ルミネッセンス(TL)グロー曲線を示す。これは蓄光後、試料温度を一定昇温速度で上昇させることで生じる発光強度をプロットしたものである。TL グロー曲線からトラップ濃度の比較、トラップされたキャリアの解放温度とトラップ深さがわかる。Tb<sup>3+</sup>または Pr<sup>3+</sup>単独添加 GGG においては、非常に弱い TL グローピークのみが観測されたが、Eu<sup>3+</sup>を共添加することにより新たな TL グローピークが形成され、その強度も著しく増加した。この結果より予測通り Eu<sup>3+</sup>が電子トラップとして働いたことが示された。図 4(c)に残光の様子と残光の色度座標を示す。GGG:Tb<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup>

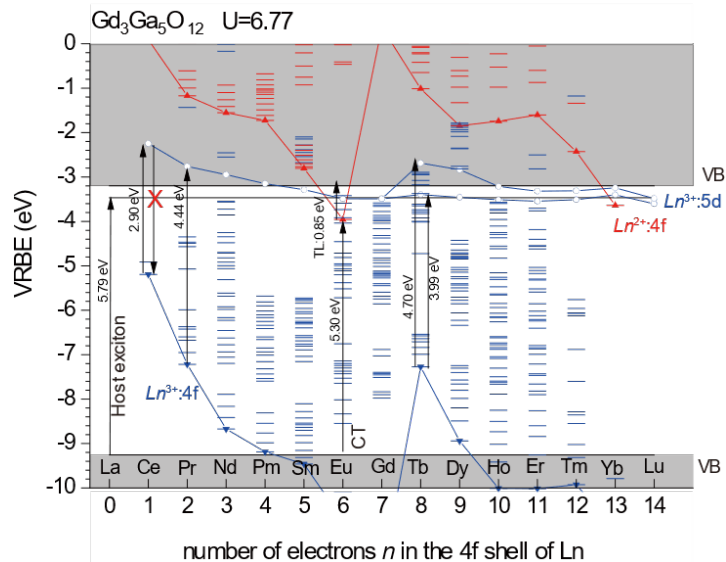


図 2. GGG における VRBE ダイアグラム[1]

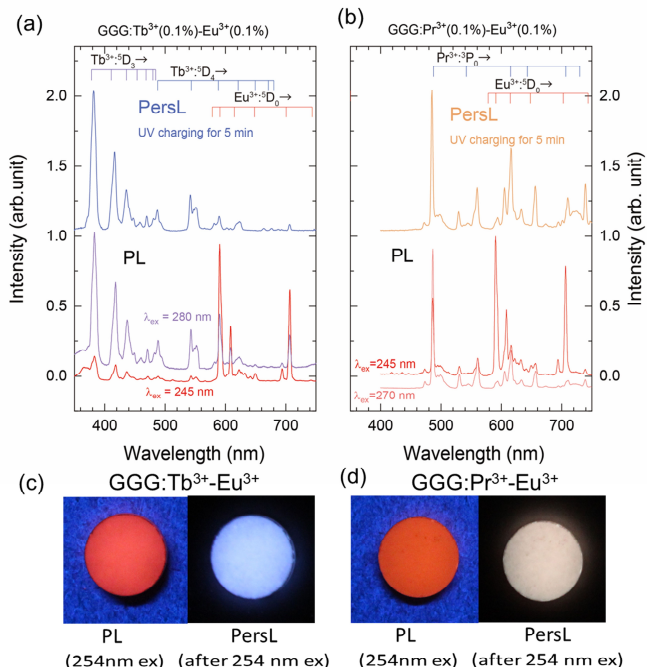


図 3. (a)GGG:Tb<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> と (b)GGG:Pr<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> の発光 (PL)スペクトルと残光(PersL)スペクトル、(c),(d)発光と残光の様子[1]

は青色残光、GGG:Pr<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup>は温白色残光であったが、Tb<sup>3+</sup>と Pr<sup>3+</sup>を両方添加した GGG:Pr<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup>においては、それぞれの遷移の足し合わせにより、冷白色残光を示した。図 4(d),(e),(f)において、蓄光した GGG:Pr<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup>白色残光蛍光体粉末を水に分散させ、石英セルの外壁面の磁石の有無における残光の様子を示している。磁石を石英セルの外壁面に設置し攪拌すると、蛍光体粉末が磁石に引き寄せられ、壁が白色に残光していることがわかる。なお、図 2g の残光減衰曲線から磁石の影響による残光強度の変化はないことが確認された。

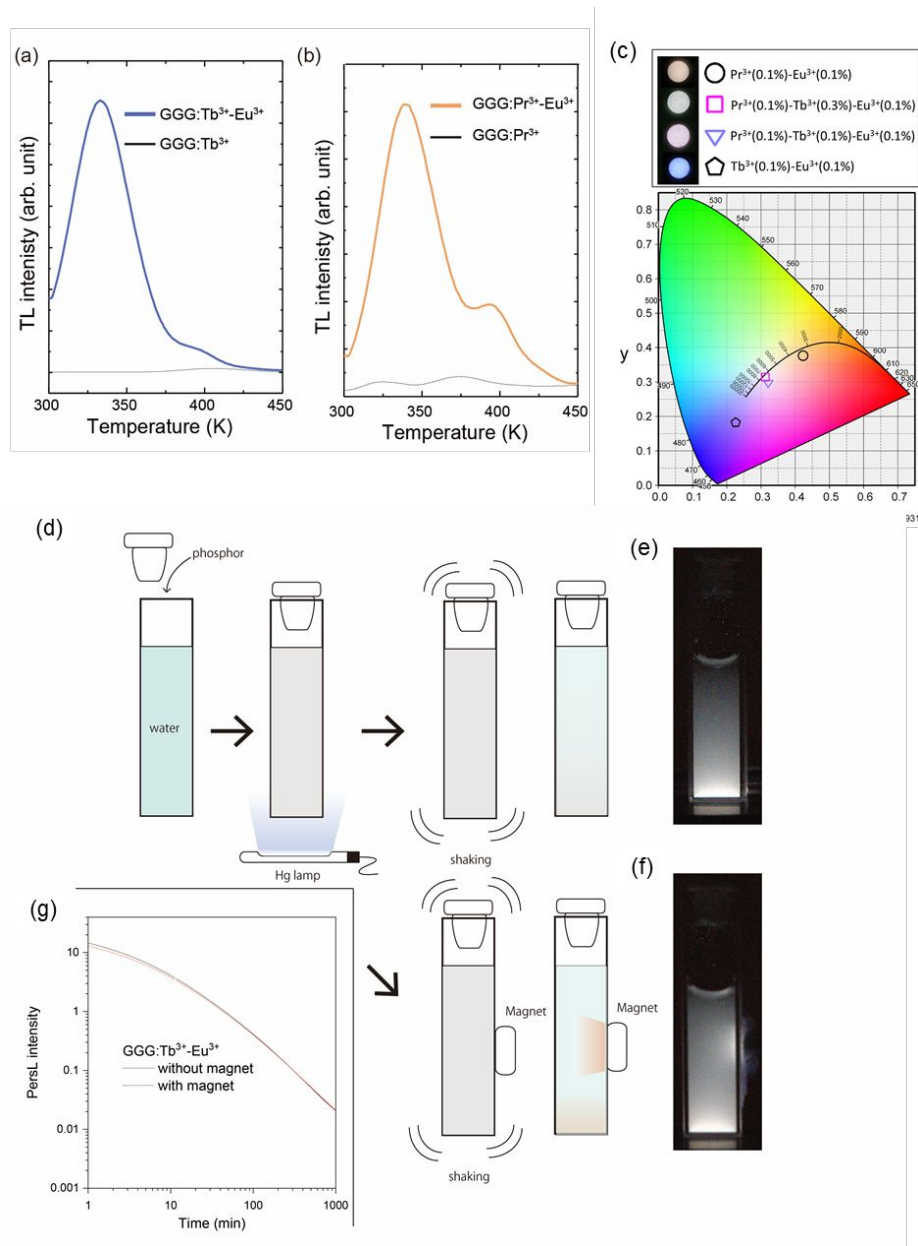


図 4. (a), (b) 熱ルミネッセンスグロー曲線、(c) 残光の様子と色度座標、(d) 水中における白色長残光蛍光体粉末の磁石による凝集の実験概要図、(e),(f) 磁石の有無における白色長残光の様子、(g)磁石の有無における長残光減衰曲線 [1]

#### 参考文献

- [1] J. Ueda, S. Miyano, J. Xu, P. Dorenbos, and S. Tanabe, Adv. Photon. Res. 2, 2000102 (2021).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Ueda Jumpei, Miyano Shun, Xu Jian, Dorenbos Pieter, Tanabe Setsuhisa	4. 巻 2
2. 論文標題 Development of White Persistent Phosphors by Manipulating Lanthanide Ions in Gadolinium Gallium Garnets	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Photonics Research	6. 最初と最後の頁 2000102 ~ 2000102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adpr.202000102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Ueda Jumpei, Wylezich Thomas, KunkeI Nathalie, Tanabe Setsuhisa	4. 巻 8
2. 論文標題 Red Luminescent Eu <sup>2+</sup> in K <sub>2</sub> MgH <sub>4</sub> and comparison with KMgH <sub>3</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 5124 ~ 5130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9TC06459A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ueda Jumpei, Tanabe Setsuhisa	4. 巻 1
2. 論文標題 (INVITED) Review of luminescent properties of Ce <sup>3+</sup> -doped garnet phosphors: New insight into the effect of crystal and electronic structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Optical Materials: X	6. 最初と最後の頁 100018 ~ 100018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.omx.2019.100018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ueda Jumpei, Hashimoto Atsunori, Tanabe Setsuhisa	4. 巻 123
2. 論文標題 Orange Persistent Luminescence and Photodarkening Related to Paramagnetic Defects of Nondoped CaO-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub> Glass	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 29946 ~ 29953
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b07638	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ueda Jumpei	4. 巻 94
2. 論文標題 How to Design and Analyze Persistent Phosphors?	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2807 ~ 2821
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210255	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ueda Jumpei, Xu Jian, Takemura Shota, Nakanishi Takayuki, Miyano Shun, Segawa Hiroyo, Tanabe Setsuhisa	4. 巻 10
2. 論文標題 How Many Electron Traps are formed in Persistent Phosphors?	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 116003 ~ 116003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2162-8777/ac2e4e	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 上田 純平
2. 発表標題 “光らない” から “光り続ける” を創る
3. 学会等名 文科省 科学技術・学術政策研究所講演会「近未来への招待状 ~ ナイスステップな研究者2019からのメッセージ~」(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上田 純平, 宮野 隼, 許 健, P. Dorenbos, 田部 勢津久
2. 発表標題 真空準位基準束縛エネルギー図を利用した ランタニドイオン添加白色長残光蛍光体の開発
3. 学会等名 The 31st Meeting on Glasses for Photonics
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 J. Ueda, A. Hashimoto, Y. Aoki, P. Dorenbos, S. Tanabe,
2. 発表標題 Understanding of Hole Trap Depths by Pr <sup>3+</sup> and Tb <sup>3+</sup> in RE <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu <sup>3+</sup> (RE=Y, Lu, Gd, La) Persistent Phosphors
3. 学会等名 第11回フォトニクスのための材料研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上田純平, 宮野 隼, 田部勢津久
2. 発表標題 Ce <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup> 共添加残光蛍光体における電子トラップ濃度の見積もり
3. 学会等名 第35回希土類討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jumpei Ueda
2. 発表標題 Design and Development of Persistent Phosphors Based on Electronic Structure
3. 学会等名 The 2nd International Conference on Advanced Structural and Functional Materials (The 2nd ICAS) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jumpei Ueda
2. 発表標題 Understanding the luminescence properties of Ce <sup>3+</sup> -doped garnet phosphors on the basis of composition, crystal and electronic structure
3. 学会等名 8th international workshops on Photoluminescence in Rare Earths: Photonic Materials and Devices (PRE'19) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jumpei Ueda
2. 発表標題 Understanding luminescence and persistent luminescence properties of Ce <sup>3+</sup> -doped garnet phosphors
3. 学会等名 Phosphor Safari 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jumpei Ueda, Shun Miyano, Jian Xu, Pieter Dorenbos, Setsuhisa Tanabe
2. 発表標題 Development of white persistent phosphors by tailoring lanthanide ions and garnet host composition
3. 学会等名 19th International Conference on Luminescence (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上田純平, 田部勢津久
2. 発表標題 Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Pr <sup>3+</sup> -Eu <sup>3+</sup> 残光蛍光体を利用した蓄光型蛍光温度計の開発
3. 学会等名 第38回希土類討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>北陸先端科学技術大学院大学 上田研究室  <a href="https://uedalab.com">https://uedalab.com</a>          京都大学大学院人間・環境学研究科 教員紹介  <a href="https://www.h.kyoto-u.ac.jp/academic_f/faculty_f/342_ueda_j_0/">https://www.h.kyoto-u.ac.jp/academic_f/faculty_f/342_ueda_j_0/</a>          京都大学 教育研究活動データベース  <a href="https://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/bD6qE">https://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/bD6qE</a>          researchmap  <a href="https://researchmap.jp/--0">https://researchmap.jp/--0</a>          京都大学大学院人間・環境学研究科 田部研究室  <a href="http://www.talab.h.kyoto-u.ac.jp/">http://www.talab.h.kyoto-u.ac.jp/</a>          ReseachGate  <a href="https://www.researchgate.net/profile/Jumpei-Ueda">https://www.researchgate.net/profile/Jumpei-Ueda</a>          京都大学人間・環境学研究科 田部研究室  <a href="http://www.talab.h.kyoto-u.ac.jp/index.html">http://www.talab.h.kyoto-u.ac.jp/index.html</a>          京都大学 教育研究活動データベース  <a href="https://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/bD6qE">https://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/bD6qE</a></p>
--



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
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	ドレーンボス ピーター	デルフト工科大学・応用科学科・教授	
	(Dorenbos Pieter)		

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			
オランダ	デルフト工科大学			