

令和 4 年 5 月 19 日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15030

研究課題名（和文）長残光蛍光体における表面欠陥と光学および残光特性の関係

研究課題名（英文）Study of relationship between luminescence properties and surface defect in long afterglow phosphors

研究代表者

渡邊 美寿貴（Watanabe, Mizuki）

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：60847987

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、発光イオンとして2価のユーロピウムイオン（Eu²⁺）添加したアルカリ土類アルミン酸塩の長残光蛍光体の表面欠陥と発光・残光特性の関係を調査した。

SrAl₂O₄：Eu²⁺において、Eu²⁺固溶量によって発光特性が大きく変化し、その結晶構造と発光特性の間に関係性があることが示唆された。欠陥量を増やすことで発光特性が変化することを確認した。独自のガラスセルユニットを用いて表面吸着物質の影響のない状態での評価を試みた結果、SrAl₂O₄：Eu²⁺における発光特性の変化は、表面吸着物質の影響ではなく、表面欠陥量の増大や変化に起因するものであることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題により、SrAl₂O₄：Eu²⁺をはじめとした長残光蛍光体において、表面に吸着物質の無い状態で、物質の欠陥のみの発光特性を評価することに成功し、その欠陥状態により、発光特性が変化することが明らかとなった。ほとんど未解明であった材料自体の表面欠陥が光学・残光特性に与える影響を調査する方法を考案し、実際にその影響を調査した本課題で得られた知見は、バイオイメージング材料としての応用など、今後新たに応用用途が広がっていくことが予想される長残光蛍光体について、一つの材料設計を示す鍵となることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the relationship between surface defects and luminescence and afterglow properties of alkaline earth aluminate phosphors doped with divalent europium ions (Eu²⁺) as luminescent ions. Especially, in SrAl₂O₄：Eu²⁺, luminescence properties changed significantly depending on the amount of Eu²⁺ solid solution, suggesting a relationship between the crystal structure and luminescence properties. We confirmed that the luminescence properties change by increasing the amount of defects. We attempted to evaluate the luminescence properties in the absence of the influence of surface adsorbates using a unique glass cell unit, suggesting that the change in luminescence properties in SrAl₂O₄：Eu²⁺ is due to the increase or change in the amount of surface defects, rather than to the influence of surface adsorbates.

研究分野：無機材料化学

キーワード：長残光蛍光体 表面欠陥 発光特性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光などの励起源を遮断した後も長時間発光し続ける材料を長残光蛍光体と呼び、主に時計の文字盤や避難誘導灯などに使用される夜光塗料として応用されている。その特異的な性質は、材料が外部からの光エネルギーを吸収し、生成した電子・ホールを一時的に結晶内欠陥に捕捉することに起因する。捕捉された電子・ホールは、室温における熱エネルギーにより徐々に開放され、発光中心で再結合することにより残光現象を示す。近年、バイオイメージング用の蛍光プローブなど新たな用途が提案され始めているが【Q.L.M. de Chermont *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 104, 9266 (2007) など】、それに応えうる新規材料を創製するためには、ナノ粒子化による特性の変化など、従来では検討されていない点を明らかにしたうえで材料設計が必要である。材料のナノ粒子化による表面積の増大は、表面欠陥の増加を引き起こす。この欠陥は生成した電子・ホールのトラップになりうることから、材料表面の欠陥状態の変化に伴いその光学・残光特性が変化することが予想される。実際に、長残光蛍光体のナノ粒子化によりそれらの特性が変化した例はあるものの【T. Peng *et al.*, *Mater. Chem. Phys.*, 85, 68 (2004) など】、その表面欠陥が光学・残光特性に与える影響はほとんど未解明である。

2. 研究の目的

本課題では、長残光蛍光体の表面欠陥と光学・残光特性の関係を明らかにすることを目的とした。試料の表面状態を制御することで、表面欠陥の変化とそれに伴う光学・残光特性の変化を観測する。構造欠陥に起因する光学・残光特性は報告されているが、欠陥の状態や水などの吸着による特性の変化などは厳密に検討されておらず、その評価法は確立されていない。申請者は、真空熱処理により表面吸着物質を除去し、そのまま大気暴露することなく CO₂ ガスを吸着させた状態で光学測定が可能な独自のガラスセルユニットを考案している(図1右下)。本課題では、そのセルを応用し、表面状態の変化に伴う光学・残光特性の変化を追うことで表面欠陥が光学・残光特性に与える影響を考察する。

3. 研究の方法

本研究では、発光イオンとして Eu²⁺ を添加した長残光蛍光体を取り扱う。母体結晶としては長残光蛍光体として有用性が知られているアルカリ土類(M)アルミン酸塩 MA1₂O₄、M₄Al₁₄O₂₅、MA1₁₂O₁₉、MA1₄O₇、M₃Al₂O₆ を対象とする。欠陥の組成依存性を検討するため、Eu²⁺ の添加量を変えた試料も合成する。まず、各種試料を固相法および溶液法により合成し、粒子サイズや欠陥状態、基本的な光学・残光特性や電子移動機構の違い組成ごとに調査する。さらに、申請者が独自に考案したガラスセル内において、温度や時間、雰囲気ガスの種類・流量を変化させて熱処理することで異なる欠陥状態を持つ粒子を用意し、表面吸着物質の影響のない状態で各種評価を行い、表面欠陥自体の特性への影響を明らかにする。これらを加味して構造欠陥の寄与を考慮したうえで表面欠陥自体と各種特性の関係を明らかにする。基本的な測定は以下に示す。

4. 研究成果

■基礎的な光学・残光特性評価：各試料において、基本的な光学物性評価(反射率スペクトル、蛍光励起スペクトル、量子収率、残光寿命)から、各種試料の Eu²⁺ の 4f-5d 吸収・発光エネルギーを算出し、配位環境に依存する Eu²⁺ の結晶場強度や残光プロセスを評価する。

■欠陥に関する評価：基本的な光学特性と電子スピン磁気共鳴法から得られる格子欠陥種についての情報、ラマン分光法・フーリエ変換赤外分光法や X 線光電子分光法等から得られる表面の化学結合状態や化学組成比等の情報も加味し、試料の欠陥状態を解析する。

■電子移動機構の考察 残光特性を考えるうえで重要な局在励起電子準位(5d 準位)とホストの非同在系電子構造(価電子帯・伝導帯)の相対的な位置関係を光電流測定によって調査し、熱ルミネセンス測定などから得られた電子トラップ種類やそのトラップ深さなどの情報と合わせて、材料の電子移動機構を考察する。光電流強度の温度依存性から各励起エネルギー準位からの伝導帯への活性化エネルギーを算出し、励起 5d 準位と伝導帯の相対エネルギー位置を決定する。また、B.トラップ準位と伝導帯の相対エネルギー位置の決定：熱ルミネセンス測定および熱励起伝導度測定 of 解析により、トラップ準位と伝導帯の相対エネルギー位置関係を明らかにする。

■本申請の創造性

- ✓ ナノ長残光蛍光体に有用な材料設計指針を提示
- ✓ ナノ粒子化において要求される表面状態を加味した新たな評価法の確立
- ✓ 残光メカニズム解明の一端

長残光蛍光体 ...ナノ粒子化にむけた材料設計が必要

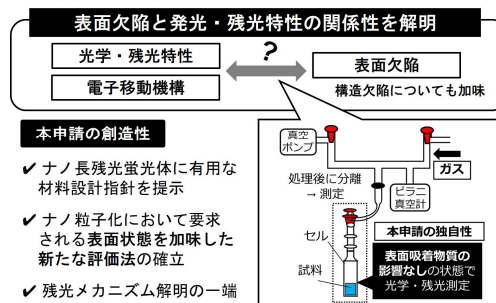


図1 本研究の概要

4. 研究成果

本研究では、発光イオンとして 2 価のユーロピウムイオン (Eu²⁺) 添加したアルカリ土類アルミン酸塩の長残光蛍光体の表面欠陥と発光・残光特性の関係を調査した。そのなかでも、実用化されており、顕著な結果が得られた単斜晶系 Eu²⁺ 添加アルミン酸ストロンチウム (SrAl₂O₄:Eu²⁺) について報告する。SrAl₂O₄:Eu²⁺ 中に存在する欠陥の組成依存性を検討す

るため、 Eu^{2+} の添加量を変えた試料を合成した。結果として、カーボンを利用することで結晶構造を維持したまま Sr をすべて Eu に置換した試料 (EuAl_2O_4) を合成可能な手法を見出し、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ の広い Eu^{2+} 固溶範囲において、 Eu^{2+} 固溶量によって発光特性が大きく変化することを明らかにした。図 2 に発光強度と二つの Sr サイトに占める Eu の占有率比 (Sr1 サイトの E 占有率 / Sr2 サイトの Eu 占有率) を Eu^{2+} 濃度毎にプロットした図を示す。 Eu^{2+} 濃度が 30 mol% までに急激に燐光寿命が短くなり、以降はほぼ一定の値をとる。この挙動は、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 構造中の二つの Sr サイトの Eu 占有率の比が Eu^{2+} の固溶に伴い変化する挙動と類似しており、結晶構造と発光特性の間に関係性があることが示唆された。なお、粒形の違う資料に関して同様の結果が得られ、これらの結果は粒子の結果に依存しないことがわかった。

欠陥状態の違いによる特性を明らかにするため、真空中で酸素欠陥量を増やすことで変化を確認した。以下、 EuAl_2O_4 を例として示す。結果として真空中で合成した試料に関しては、内部量子効率約 1/2 に減少し燐光寿命が 1/3 程度短くなった。これは、真空中で合成したことにより、試料中の表面欠陥を含めた構造欠陥量が増大したためであると考えられる。また、熱ルミネセンスを測定したところ、図 3 に示すように、カーボンヒーター炉中で低酸素分圧雰囲気下において合成した試料において 100°C 以下でブロードなバンド (図 3 中赤色部分) が見られた。真空中で合成した試料にはこのバンドは見られず、より低温領域でのルミネセンス、つまり、浅いトラップの生成していることが予想され、トラップ準位が変化していることが示唆された。装置の仕様上測定することはできなかったが、新たに装置を導入し、測定を継続している。なお、光電流強度測定の結果は信頼性のあるデータを得ることはできなかったため、継続してその温度依存性をモニターし、信頼性のあるデータを得られるよう検討を続けている。

さらに、真空熱処理により表面吸着物質を除去し、そのまま大気暴露することなく光学測定が可能な独自のガラスセルユニットを用いて表面吸着物質の影響のない状態で評価した結果、 EuAl_2O_4 において、真空熱処理温度の上昇にしたがい酸素欠陥が増大し、発光強度が減少することがわかった (図 4)。500°C で真空熱処理するによりその発光強度が 1/2、内部量子効率が 1/3 にそれぞれ減少した。また、拡散反射スペクトルを測定した結果、420nm 以降の反射率が大きく低下していることがわかった。これらの現象は、表面吸着物質の影響ではなく、真空熱処理による表面欠陥量の増大に起因するものだと考えられる。この状態の試料に H_2O を吸着させることで発光特性がさらに減少することが明らかになりつつある。

各種アルカリ土類アルミン酸塩長残光蛍光体の真空熱処理による変化も確認している。今後も継続して情報が不足している格子欠陥種や欠陥量に関する調査を進め、その発光特性への影響を明らかにし、さらに、 H_2O を中心とした吸着分子の発光への影響も検討を続ける。

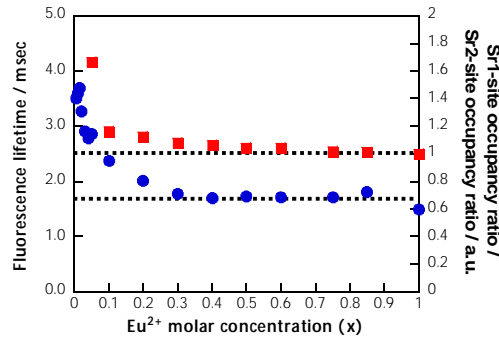
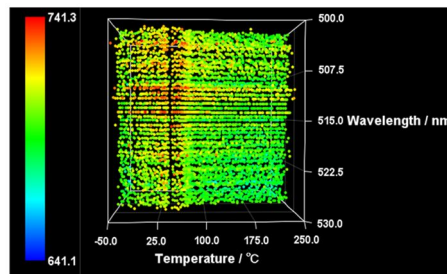


図 2 燐光寿命と Sr サイトへの Eu 占有率比の Eu 置換量依存性

低酸素分圧雰囲気下合成



真空雰囲気下合成

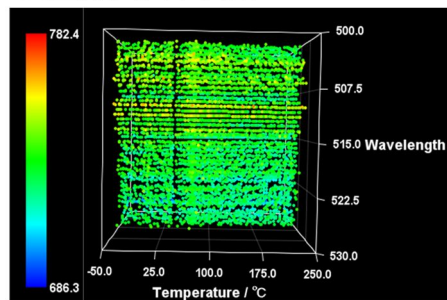


図 3 低酸素分圧雰囲気下および真空雰囲気下において合成した試料の熱測定スペクトル

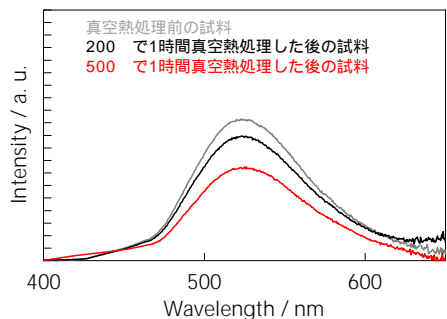


図 4 セル中において真空熱処理前の EuAl_2O_4 と 200 および 500 で真空熱処理した EuAl_2O_4 をセル中で雰囲気を持した状態で測定した発光スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 渡邊美寿貴・大石克嘉・増井敏行	4. 巻 55
2. 論文標題 バイオイメージング 材料への応用を 目指した希土類添加 蛍光体の合成と開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 890-893
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 渡邊美寿貴
2. 発表標題 発光材料における気体吸着および吸収による発光特性の変化
3. 学会等名 日本セラミックス協会（招待講演）
4. 発表年 2022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
---------	---------