

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15032

研究課題名（和文）複合アニオン化合物を用いた短寿命赤色蛍光体の開発

研究課題名（英文）Investigation of fast-decay red phosphor using mixed-anion compounds

研究代表者

岩佐 祐希 (Iwasa, Yuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究員

研究者番号：90838947

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、層状複合アニオン化合物の特異な構造や多様なアニオンの配位環境を活かし、発光寿命の短い赤色蛍光体を探索し、高強度励起用の白色光源のための蛍光体の開発を行った。新規層状酸塩化物であるBa₃Y₂O₅Cl₂を発見し、特異な配位環境を持つことを見出した。また、Sr₃Sc₂O₅Cl₂およびその類縁化合物にCeを添加することで510 nmをピークに持ち、600 nmにかけてブロードに発光する蛍光を示すことを見出した。また、新規酸カルコゲナイド化合物であるSr₂ZnCu₂Se₂O₂を発見し、Bサイトに平面4配位を取る配位環境が合成可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、レーザーやLEDなど固体発光素子の高出力化に伴って、高い励起密度下でも輝度飽和しない蛍光体の開発が求められている。本研究では、蛍光体の発光寿命の短い15d-4f遷移で発光する蛍光に着目し、励起強度が増加した際に、規定準位の電子が枯渇しにくい系の開発に取り組んだ。本研究では、電気陰性度が酸素よりも小さいハロゲンおよびカルコゲナイドを含んだ新物質を探索し、発光波長の長波長化を狙った。その結果、単アニオン化合物では見られないような特異な配位環境を持つ新規層状化合物を発見した。これらの化合物は配位環境を利用した蛍光体応用だけでなく、バンド制御による光触媒応用やイオン電導など幅広い応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：New red phosphor compounds which have fast decay luminescence for high density excitation were explored by using flexibilities of structure and coordination environment of layered mixed-anion compounds. A new layered oxychloride Ba₃Y₂O₅Cl₂ were successfully synthesized. The compound shows unique coordination owing to mixing anions. Ce-doped Sr₃Sc₂O₅Cl₂ shows broad luminescence, which peaked at 510 nm, until 600 nm. A new oxyselenide Sr₂ZnCu₂Se₂O₂, which have square plane coordination were also found.

研究分野：無機蛍光材料

キーワード：複合アニオン化合物 赤色蛍光体 酸塩化物 蛍光体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究では、複合アニオン化合物を利用して、発光寿命の短い緑・赤色蛍光体の開発を行う。レーザーやLEDなどの固体発光素子の高出力化に伴い、高い励起密度下でも輝度飽和せずに動作する蛍光体の開発が求められる。発光寿命の短い蛍光体を開発することに着目し、この問題の解決を目指す。Ce³⁺などの発光中心は5d-4f遷移による短い発光寿命を持つが、主に450 nmから500 nmの領域での発光がみられ、赤色領域で発光する実用蛍光体は報告されていない。本研究では、特異な配位環境をもつ複合アニオン化合物を母材にすることで、Ce³⁺の発光を長波長化で発光を示す蛍光体の設計および開発を行う。

2. 研究の目的

発光中心元素のなかでも、Ce³⁺やPr³⁺の5d-4f遷移による発光は数10ナノ秒の非常に速い発光をもち、高速応答が求められるシンチレータ材などに応用されてきた。一方で、シンチレータや蛍光体に用いられてきたCe³⁺蛍光体の発光波長は基本的に青から黄色領域であり、赤色領域で発光寿命の短い蛍光体は実用化に至っていない。本研究ではCe³⁺の周囲の結晶場を制御して早い発光寿命を持つ緑色、赤色で発光する蛍光体の作製を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、層状複合アニオン化合物に着目し、物質設計および合成、その発光特性評価を行ってきた。近年、新物質が報告されているRuddlesden-Popper型のペロブスカイトの類縁構造を持つ酸塩化物を中心に物質探索を進めた。これらの物質群では複数のアニオンおよび層状構造によって多様なカチオンサイトが発現し、特異なアニオン配位を示すことが報告されている。また、アニオン種を変化させることで発光特性への影響を調べるため、塩素を臭素や硫黄といったアニオンで置き換えた層状物質の探索も行った。これらの母材にCeもしくはEuを発光中心として数%添加し、蛍光体の作成を行う。

これらの合成は基本的には、化学量論比で混合した原料粉末を固相反応させることにより得られる。発光中心の価数を制御するため、適宜、合成雰囲気を変化させ、還元雰囲気と変化した。得られた試料は格子定数変化及び発光特性から、占有サイトなどを議論した。

また、蛍光体の励起強度を増大した際の発光特性を評価するための装置を作製した。様々な波長を照射できるように分光器またはレーザーダイオードからの放射を、ファイバを通して試料に照射し、その発光特性を評価する装置を自作した。

4. 研究成果

本研究での探索の結果、新規層状酸塩化物Ba₃Y₂O₅Cl₂を発見した。この物質はFig.1(a)に示すように、比較的大きなYイオンをBサイトに持ち、Yが八面体中心からシフトした特異な配位環境をもつことが分かった。Yイオンは比較的大きなイオン半径を持ち、通常、YAlO₃などに代表されるように、Aサイトを占有する。一方、結晶構造解析の結果この新物質はYがBサイトを占有することが分かった。結晶構造を図に示す。Bサイトの配位環境を調べるために、Eu³⁺を添加し、電気双極子遷移、磁気双極子遷移の割合を確認した。この結果、Fig.1(b)に示すように、非対称な配位の際に増大する電気双極子遷移と対照的な配位の際に有意となる磁気双極子遷移がほぼ同等の強度を持つことが分かった。これは5つの対称的な酸素と、距離の遠い非対照的な塩素が配位する特異な環境を反映したものと考えられる。これらの成果はJournal of Materials Chemistry C誌に報告し、Hot paperへの選出と、カバーアートに選出された。[1]

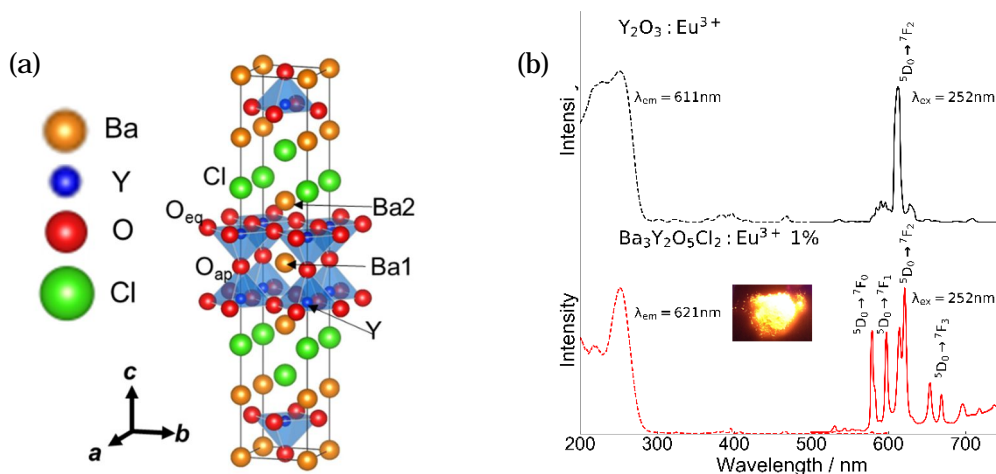


Fig.1 (a) Ba₃Y₂O₅Cl₂ の結晶構造と(b)Ba₃Y₂O₅Cl₂:Eu³⁺の発光特性[1]

このような特異な配位環境を持つ酸塩化物 AE₃REO₅X₂ (AE=Sr,Ba, RE=Sc,Y Lu,X=Cl,Br) に発光

中心として Ce^{3+} を添加し、その発光特性を観察した。 $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ では発光が得られたのに対し、 $Ba_3Sc_2O_5Cl_2$ では微弱な発光しか得ることができなかった。これは、 $AE = Ba$ とした際は Ce が B サイトにしか配位しないのに対し、 $AE = Sr$ の際には Ce が AE サイトを占有することができるためと考えられる。これらから発光に寄与しているのは Sr サイトを占有した Ce であると考えられる。

$Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ は 3 つの励起バンドと 3 つの発光ピークが観測された。360 nm で励起することで 510 nm を中心に 600 nm にかけて長波長域で発光することが分かった。この波長をより長波長化するために、 $X = Br$ を合成したが、Br では発光ピークが 2 つになっており、アニオンの違いによって、電子構造が変化したことが示唆される。実際、拡散反射スペクトルから求めた Ce を添加した蛍光体は 500 nm 付近に吸収バンドができていることが確認されており、この吸収帯により、長波長側の発光が無くなったと考えられる。

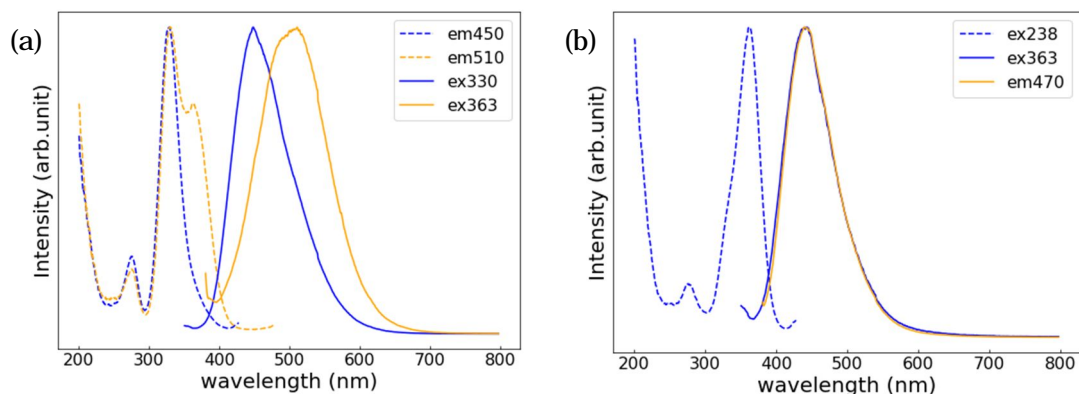


Fig.2 (a) $Sr_3Sc_2O_5Cl_2:Ce^{3+}$ と(b) $Sr_3Sc_2O_5Br_2:Ce^{3+}$ の蛍光特性

酸塩化物の発光波長の長波長化が赤色蛍光体としては十分にできなかったため、結晶場を弱める狙いで、酸カルコゲナイド化合物の探索も行った。その結果、平面 4 配位のアニオン配位を持つ新規層状酸カルコゲナイド化合物 $Sr_2ZnCu_2Se_2O_2$ を発見した。結晶構造解析の結果、この化合物では、B サイトの Zn イオンの周囲を 4 つの平面に配位した酸素、および鉛直方向の Se が配位した構造を持つことが分かった。Zn-Se 距離は非常に長いため、実質平面 4 配位した結晶構造としてみなすことが出来る。この化合物はバンドギャップが狭く、現在のところ蛍光体としての機能発現には至っていないが、近赤外域で広帯域発光を示す Ni^{2+} を発光中心とした蛍光体の母体としても期待される。また、電気抵抗特性や単結晶生成など興味深い特性を示しているため、今後も研究を継続する。

また、高密度の励起環境下での発光特性を評価するために、評価装置の作成を行った。本装置では分光器または半導体レーザーからの放射を試料に照射し、ファイバ分光器を利用して紫外から近赤外までの発光を測定することが出来る。また、積分球を導入することにより量子収率の測定も可能となる。これらの装置は必要な機器の調達を行い、設置を行った。一方で、照射系に関して、当初の設計では試料位置での放射照度が低くなることが判明したため、再設計を行っている。これらの装置での測定値は国家標準にトレーサブルな受光器及び光源を利用した校正を行うことで正確な測定が可能になった。また、小型の FTIR 装置を導入することにより、測定可能波長を 2500 nm まで延長することができ、近赤外域までの発光の測定に用いることが可能となった。

[1]. Iwasa, Y., Su, Y., Tsuchiya, Y., Tatsuda, M., Kishio, K., Yanagida, T., Takada, F., Nishio, T., Tsujimoto, Y., Fujii, K., Yashima, M. and Ogino, H. (2020) Synthesis, structure, and luminescence properties of layered oxychloride $Ba_3Y_2O_5Cl_2$. *J. Mater. Chem. C* **8**, 17162–17168.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Iwasa Yuki, Su Yu, Tsuchiya Yoshinori, Tatsuda Makoto, Kishio Kohji, Yanagida Takayuki, Takada Fumi, Nishio Taichiro, Tsujimoto Yoshihiro, Fujii Kotaro, Yashima Masatomo, Ogino Hiraku	4. 巻 8
2. 論文標題 Synthesis, structure, and luminescence properties of layered oxychloride Ba ₃ Y ₂ O ₅ Cl ₂	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 17162 ~ 17168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC04415F	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 蘇 玉、岩佐 祐希、荻野 拓、岸尾 光二、柳田 健之、西尾太郎、辻本 吉廣、藤井 孝太郎、八島 正知
2. 発表標題 Synthesis, structure and optical properties of layered oxychlorides Ba ₃ Y ₂ O ₅ Cl ₂
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuki Iwasa, Kohei Yamanoi, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, Hiraku Ogino,
2. 発表標題 Single-crystal growth of new layered mixed-anion compounds with ZnO ₂ square plane
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takahiro Kato, Yuki Iwasa, Taichiro Nishio, Kenta Hongo, Ryo Maezono, Hiraku Ogino
2. 発表標題 Optical and Electrical Properties of Layered Oxychalcogenide Sr ₂ ZnCu ₂ (S,Se) ₂ O ₂
3. 学会等名 International Conference on Mixed-Anion Compounds (国際学会)
4. 発表年 2021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
---------	---------