

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560827

研究課題名(和文) オキシ水酸化物をホスト相とした同時置換型の蛍光体の開発

研究課題名(英文) Development of co-doped phosphor using oxyhydroxide as a host material

研究代表者

佐俣 博章 (Samata, Hiroaki)

神戸大学・海事科学研究科(研究院)・教授

研究者番号：90265554

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：独自に開発した合成手法によってランタノイドのオキシ水酸化物をホスト相とした同時置換型結晶を合成し、得られた良質な結晶を用いた物性評価を通して、新しい蛍光体の開発を行った。その結果、応用上重要となる黄色を含んだ発光色の組成による制御と増感剤の同時置換による発光効率の向上に成功し、本系が特殊用途の蛍光体として有望であることを明らかにした。また、同一の手法を用いて合成した同時置換型酸化物において、様々な分野への応用が期待されるアップコンバージョン現象の発現に成功した。

研究成果の概要(英文)：Crystals of co-doped lanthanide oxyhydroxide were synthesized by the method we had developed and their crystallographic and luminescence properties were characterized. The luminescence color under ultraviolet irradiation shifted with the composition change including the yellow region and the emission intensity under specific irradiation increased significantly by co-doping. These materials are considered good representatives of new phosphors for unique applications. Moreover, co-doped oxides crystals were synthesized by the same method as oxyhydroxide crystals and their infrared to visible upconversion luminescence properties were investigated.

研究分野：固体物性工学

キーワード：結晶成長 オキシ水酸化物 光物性 波長変換

1. 研究開始当初の背景

原子番号 57 のランタンから 71 のルテチウムまでの 15 種の元素からなるランタノイドは、その 4f 電子に基づく特異な性質により、様々な機能性材料の構成元素として利用されている。このランタノイドを主成分として含む単純な化合物にオキシ水酸化物があるが、結晶合成の困難さから、その物性はほとんど明らかにされていなかった。近年、我々は、独自の結晶合成手法によって、一部のランタノイドのオキシ水酸化物の良質な結晶の合成に成功し、ガドリニウム (Gd) のオキシ水酸化物 (GdOOH) に発光中心としてユウロピウム (Eu) を置換すると、その量子収率が 0.27 と比較的高い値になることを明らかにした。(量子収率とは、物質に照射した光子数と、その結果物質から放出される光子数の比である。また、発光中心とは、物質が持つエネルギーの一部を空間に光子として放出する役割を果たすイオンをいう) オキシ水酸化物をホスト相とした蛍光体は、既存の蛍光体と比べて、アルカリ環境下で安定した利用が可能になる。(ホスト相とは前述の発光中心と後述する増感剤の入れものの役割を果たす化合物のことをいう) 一般に、物質の蛍光特性は、その物質を構成する元素の種類や比率、配列の仕方に大きく依存する。本研究で開発した結晶合成法を利用すれば、ホスト相の構成元素を他の複数の元素に同時に置き換えた結晶の合成が可能になることが実験的に明らかにされていたため、異なる元素の同時置換によって、その蛍光特性の大幅な改善が期待できた。

2. 研究の目的

本研究は、上述の背景の基、ランタノイドのオキシ水酸化物をホスト相とする新しい蛍光体の開発を目的として実施した。特に、エネルギーの高効率利用への応用が期待される長波長光を短波長光に変換するアップコンバージョンの発現を目指した。(アップコンバージョン現象の詳細については後述する) 試料の合成には、我々が独自に開発した手法を利用し、同手法の特徴を活かした液相中での合成によって同時置換型結晶を作製し、得られた良質な結晶を用いた特性の評価を通して、優れた特性を有する新しい蛍光体の開発を目指した。

3. 研究の方法

特性の評価に用いる結晶は、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの混合物を溶媒に、各ランタノイドの酸化物または水酸化物を原料とし液相中で合成した。合成する結晶の組成は、原料の種類とその比率を変えることで制御した。

研究対象とするホスト相にはガドリニウム (Gd) のオキシ水酸化物 (GdOOH) を用い、発光中心にはユウロピウム (Eu)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミ

ウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm) を、増感剤にはイッテルビウム (Yb)、ビスマス (Bi) を使用して同時置換型結晶を合成した。(ここで増感剤とは、物質中で発光中心にエネルギーを受け渡すことにより、材料の発光効率を高める役割のイオンをいう) 一部の試料では、オキシ水酸化物の結晶合成手法を Gd の酸化物に適用して同時置換型結晶を合成し、その特性評価を行った。

合成した試料の結晶構造は、粉末 X 線回折のデータを用いた Rietveld 法により精密化し、組成は ICP 発光分光分析装置により分析した。また、熱的性質は示差熱天秤で、蛍光特性は蛍光分光光度計と絶対 PL 量子収率測定装置で、磁氣的性質は超伝導量子干渉素子磁束計を用いてそれぞれ評価した。

4. 研究成果

図 1 a) は、GdOOH をホスト相として 2% の Eu を置換した結晶 ($Gd_{0.98}Eu_{0.02}OOH$) の光学写真である。得られた結晶は、液相中での成長という特徴を反映して、自然成長面に囲まれた自形を有したものとなった。本手法により合成した結晶は、組成分析、結晶構造解析、熱分析の結果から、欠陥や不純物の少ない良質なものと判断でき、物質の本質的な性質を評価する上で有利となった。図 1 b) ~ f) は、Eu と同時に Tb を置換した結晶 ($Gd_{0.98}Eu_{0.02-x}Tb_xOOH$) に対して、波長 254 nm の紫外線を照射した際の発光の様子である。b) では Eu^{3+} 特有の赤色発光が、f) では、 Tb^{3+} 特有の緑色発光が観測されており、これら発光効率が異なるイオンを原子レベルで均一に同時置換しても、発光強度の極端な低下は起こらないことがわかった。

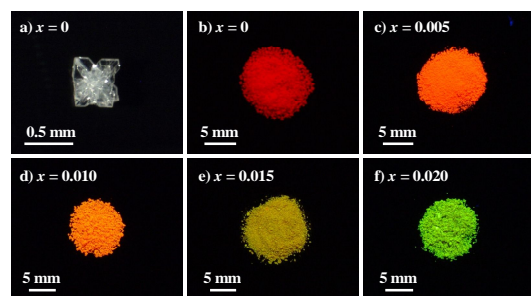


図 1 紫外線照射時の発光の様子

図 2 は、同試料群の紫外線照射時の発光色の变化を色度図上に表したものである。同時置換しているイオンの組成によって発光色は直線的に変化し、応用上重要となる黄色発光を含み、合成時の原料の比率によって発光色の制御が可能であることがわかった。

通常の照明用白色 LED は、光源である LED と光の波長を変換する蛍光体から構成されている。照明に求められる重要な性質の一つである高い演色性を実現するためには、光源として近紫外光 LED を利用することが有効

で、蛍光体には、近紫外光を黄色等の可視光に変換する性質が必要とされている。

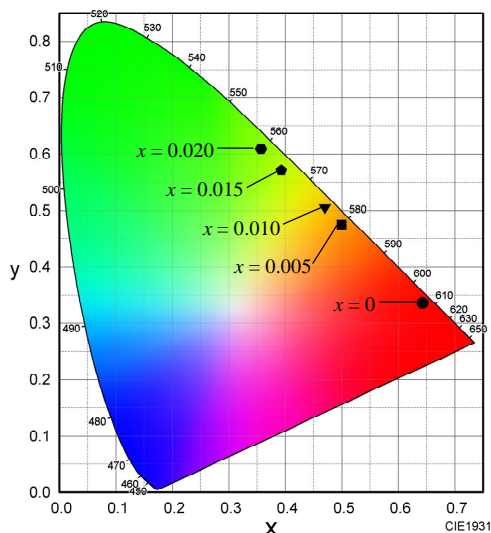


図2 結晶組成による発光色の变化

GdOOH をホスト相として、単一イオンによって黄色発光ができる可能性のある発光中心として Dy^{3+} を 20% 置換した結晶 ($Gd_{0.8}Dy_{0.2}OOH$) の Rietveld 解析結果を図3に示す。図中の黒丸は実験値、赤い実線は空間群 $P2_1/m$ の単斜晶を仮定して計算した結果、青い実線は実験値と計算値の差を示している。青い実線がほぼ平らであることから、目的とした置換型オキシ水酸化物が合成できていると判断した。また、挿入図は、異なる組成の試料について同様の解析を行った結果から算出した $Gd_{1-y}Dy_yOOH$ の単位胞体積の組成依存性を示している。ホスト相を構成する Gd^{3+} と比べて置換した Dy^{3+} のイオン半径が小さいため、 Dy 含有量の増加に伴って単位胞体積は減少した。このことから、合成時の原料比率によって、合成される結晶の組成制御が可能であることがわかった。この Dy^{3+} を置換した結晶は、紫外線の照射によって黄色に発光したが、その発光強度は実用レベルにはない低いものであった。そこで、発光強度の増大を目指して、増感剤として Bi^{3+} を同時置換した結晶を合成した。

図4は、 Dy と Bi を同時置換した試料 ($Gd_{0.95-z}Dy_{0.05}Bi_zOOH$) の励起・発光スペクトルである。発光スペクトル(図中右側)においては、波長 579 nm 付近に Dy^{3+} 特有の発光が観測され、励起スペクトル(図中左側)においては、260~300 nm の範囲に Bi^{3+} による強い吸収が観測された。結果として、波長 286 nm の励起光下では、 Bi^{3+} の同時置換によって Dy^{3+} の発光強度が 40 倍に増大した。以上の結果より、同ホスト相において、ごくわずかの増感剤の同時置換が発光効率を飛躍的に高めることに有効であることがわかった。

以上のように、GdOOH は応用上重要となる黄色発光が可能で、特殊用途の蛍光体として高い可能性があることがわかった。

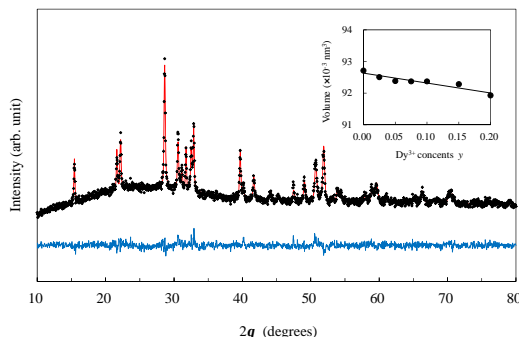


図3 置換型結晶の Rietveld 解析結果

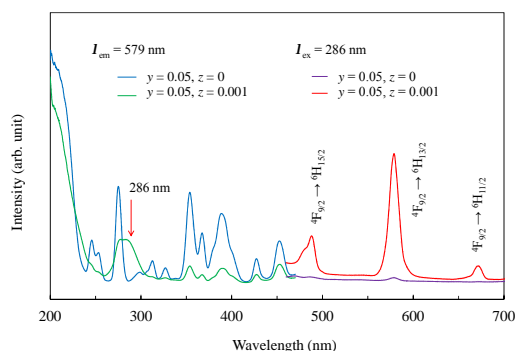


図4 同時置換型結晶の励起・発光スペクトル

本研究では、オキシ水酸化物の同時置換型結晶の合成のために確立した手法を Gd の酸化物にも適用し、酸化物をホスト相とした同時置換型結晶の合成と特性評価も行った。 Yb と Eu を同時置換した結晶では、波長 980 nm の赤外光の照射によって、500~700 nm の可視光領域での発光が観測された。図5は、同じ赤外光照射時の $Gd_{1.98-x}Yb_xEr_{0.02}O_3$ の発光色の变化を表しており、 Yb の含有量によって赤色から緑色に発光色が変化した。

図6は、波長 980 nm の赤外線照射時の波長 563 nm および 662 nm における Eu の発光強度の光源出力依存性である。これらの結果から、同系においてアップコンバージョンが発現していることがわかった。

通常の蛍光現象では、照射光のエネルギーの一部が物質中で熱として消費されるため、照射光よりも発光波長の方が長くなるが、長波長光の照射によって短波長の発光が起こる現象をアップコンバージョンという。アップコンバージョン現象では、複数の光子から一つの光子を作り出すことによって、近赤外光を可視光などに変換することが可能になる。この現象を利用して太陽光の波長変換を行えば、太陽光発電や触媒を利用した水素製造の高効率化が可能になると期待さ

れている。さらに、アップコンバージョン蛍光体を光反応剤と共存させれば、減衰が起こりにくい透過度の高い長波長光を励起光として用いることで、患者への負担が少ない光医療への応用が可能と考えられている。さらに、結晶中にドーパされたランタノイドのエネルギー準位を利用したアップコンバージョンによって、位相整合なく短波長レーザを得ることが可能になるなど応用面での価値も高い。

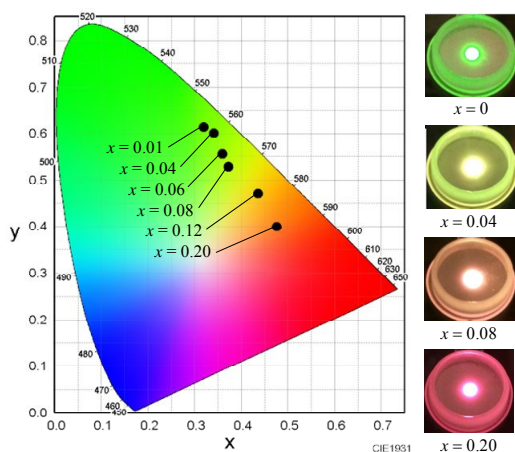


図5 赤外線照射時の発光色の変化

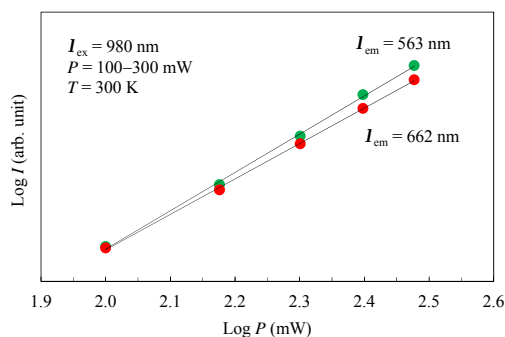


図6 発光強度の光源出力依存性

以上の新しい同時置換型蛍光体の開発に加え、本研究では、ランタノイドのオキシ水酸化物を、Eu とサマリウム (Sm) イオンの Van Vleck 常磁性と呼ばれる特殊な磁性を評価するための化合物としても利用した。これは、本研究で用いた手法によって合成された結晶が、酸素欠損や不純物の混入が極めて少ない良質なものであるために可能になったと考える。優れた磁性材料の開発のためには、各ランタノイドイオンの持つ本質的な磁気的性質の解明が必要不可欠であり、本研究成果はその一端を担うものになる。

本研究は、ランタノイドのオキシ水酸化物をホスト相とした新しい蛍光体の開発を目指して3年間に渡り実施された。ランタノイドは、優れた機能を発現する様々な物質群を

形成し、学術面・産業面で広範に利用されている。資源の乏しい我が国においては、希少元素の枯渇に対応することが死活問題であり、本研究によって、我が国の物質科学の学術的基盤を強固にする上で必要となる基礎データを提供できたと考える。

また、本研究の目的の一つであるアップコンバージョンが実用レベルまで高効率になれば、太陽光による発電や水素製造の高効率化、光医療や短波長レーザへの応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計6件)

Hiroaki Samata, Shungo Imanaka, Masashi Hanioka, Tadashi C. Ozawa, Yellow luminescence of co-doped gadolinium oxyhydroxide, Journal of Rare Earths, 査読有, 掲載確定済み (掲載号等は未定)

Hiroaki Samata, Naoki Wada, Tadashi C. Ozawa, Van Vleck paramagnetism of europium oxyhydroxide, Journal of Rare Earths, 査読有, Vol.33, No.2 (2015) pp. 177-181, doi:10.1016/S1002-0721(14)60399-9

Hiroaki Samata, Daisuke Itakura, Shungo Imanaka, Tadashi C. Ozawa, Synthesis and fluorescence quantum yield of $Gd_{1-x}Eu_xOOH$ crystals, Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 査読有, Vol.2, No.3, (2014) pp. 23-29, DOI: 10.4236/msce.2014.23003

〔学会発表〕(計8件)

有本 聖吾, 今中 俊吾, 川尻 庸資, 植田 史郎, 佐俣 博章, 小澤 忠司, $Gd_2O_3: Tb^{3+}, Yb^{3+}$ のアップコンバージョン特性, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014.3.18, 青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県)

今中 俊吾, 有本 聖吾, 佐俣 博章, 小澤 忠司, GdOOH をホスト相とした同時置換型結晶の蛍光特性, 日本物理学会2013年秋季大会, 2013.9.26, 徳島大学常三島キャンパス(徳島県)

佐俣 博章, 和田 直樹, 水崎 壮一郎, 永田 勇二郎, 小澤 忠司, EuOOH の Van Vleck 常磁性, 日本物理学会第68回年次大会, 2013.3.26, 広島大学東広島キャンパス(広島県)

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐俣 博章 (SAMATA, HIROAKI)

神戸大学・海事科学研究科・教授

研究者番号: 90265554

(2)研究分担者

永田 勇二郎 (NAGATA, YUJIRO)

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号：90146308

小澤 忠司 (OZAWA, TADASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナ

ノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究

員

研究者番号：90450288