

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：12301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630120

研究課題名(和文)純化学的方法による自己元素賦活型蛍光体の合成

研究課題名(英文)Self-ion-activated phosphors synthesized by pure chemical reaction

研究代表者

安達 定雄 (Adachi, Sadao)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：10202631

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：Tb₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺やK₂MnF₆などの自己賦活型蛍光体の構造的、光学的な性質を調べた。これらの蛍光体のユニークな性質を明らかにするため、通常のNaCl:Ce³⁺, Eu³⁺や Ga₂O₃:Ce³⁺, Eu³⁺などの共賦活蛍光体も作製し、比較研究を行った。そして、Tb₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺ではホスト原子イオンであるTb³⁺からEu³⁺への共鳴エネルギー移送による、Eu³⁺イオンの赤色発光の増大などを観測した。また、I-IV-F₆:Mn⁴⁺系の水和物及び非水和物フッ化物蛍光体やCaTiO₃:Eu³⁺, SnO₂:Mn²⁺, SnO₂:Eu³⁺,などの酸化物蛍光体の諸性質も明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have studied structural and optical properties of self-element activated phosphors, such as Tb₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺ and K₂MnF₆. To make clear their unique phosphor properties, a comparative study has been performed with the conventional codoped phosphors, such as NaCl:Ce³⁺, Eu³⁺ and Ga₂O₃:Ce³⁺, Eu³⁺. An efficient energy transfer has been observed in Tb₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺ from the host Tb³⁺ ions to Eu³⁺, resulting in an enhanced Eu³⁺ red emission. Systematic studies of phosphor properties have also been carried out on I-IV-F₆:Mn⁴⁺ hydrate and unhydrate phosphors, CaTiO₃:Eu³⁺, SnO₂:Mn²⁺, SnO₂:Eu³⁺, and porous Si nanocrystals.

研究分野：電子電気材料工学

キーワード：蛍光体 白色LED 電子・電気材料 光物性 フォトルミネッセンス 励起スペクトル

1. 研究開始当初の背景

現在市販されている白色 LED 用の蛍光体の代表例は、YAG と省略される $Y_3Al_5O_{12}$ 結晶に Ce^{3+} イオンが添加されたものである。ここで Y、Ce は、「レアアース」と呼ばれる希土類元素である。今日、レアアースはハイテク製品に不可欠である。しかし、中国が全レアアースの 97% を産出しており、これが日本との産業・政治摩擦の原因になっている。このような市販白色 LED は、YAG からの黄色発光が LED の青色発光と合わさって、青黄色（擬似白色）発光し、日本の某企業の独占特許であり、各国がこれに代わる純白色（赤緑青）LED の開発にしのぎを削っている。普通の蛍光体合成の方法は、石英管に封入した原材料を電気炉内で昇温 & 冷却することである。石英管の溶け始める温度は約 1200、YAG 結晶の融点は約 2000 である。従って、YAG 蛍光体合成のためには、特殊な高温電気炉とルツボが必要であり、高温高压の防火防爆対策も必要となる。これは省エネルギー志向に反する。従って、希土類元素に大きく依存しなくて、簡便に作製可能な高効率の可視蛍光体の開発が、強く望まれる所以である。

2. 研究の目的

本研究では、上記 1. の研究開始当初の背景に鑑み、以下の三大目的を掲げた。

- (1) 自己元素共賦活型蛍光体の開発
 - 自己元素賦活という新しい原理によって発光する蛍光体の開発
- (2) 純化学的方法による蛍光体の合成
 - 高温電気炉 & 白金ルツボに代わる、低コスト・省エネルギーの蛍光体合成技術の確立
- (3) レアアース・フリー蛍光体の開発
 - 希土類代替元素使用による蛍光体の開発によって日本の産業界への貢献

3. 研究の方法

研究の方法は、蛍光体の母体結晶によって大きく異なるため、これらを分けて簡単に説明する。

- (1) 構造的、光学的評価

これらの評価手段は、全ての蛍光体に共通して適用する。具体的には、X 線回折(XRD)、電子線プローブ微少解析(EPMA)、フォトルミネッセンス(PL)、フォトルミネッセンス励起(PLE)、発光減衰特性、拡散反射測定である。
- (2) フッ化物系 Mn^{4+} 蛍光体の作製

II-IV- F_6 : Mn^{4+} 非和物および水和物蛍光体 ($BaGeF_6:Mn^{4+}$, $BaTiF_6:Mn^{4+}$, $BaSiF_6:Mn^{4+}$, $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O:Mn^{4+}$, $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O:Mn^{4+}$) の作製は、先ず H_2 -IV- F_6 化合物を作製し、これに金属(II 族)フッ化物と過マンガン酸塩を含むフッ酸溶液と置換反応させることで、II-IV- F_6 : Mn^{4+} 赤色蛍光体を作製する。また、
- (3) フッ化物系蛍光体の異常劣化特性

II-IV- F_6 : Mn^{4+} 赤色水和物蛍光体や I_2 -IV- F_6 : Mn^{2+} 黄色蛍光体の光照射、周囲環境

安定性が不安のため、XRD や PL 測定により検討する。また、 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 赤色蛍光体については、高出力パルスレーザー照射効果も検討する。

(4) アルカリハライド蛍光体

NaCl や KCl を母体とする蛍光体を水溶液から作製する。これまでの研究で、貧溶媒法による作製方法は、ハビットが明確な結晶が可能である。しかし、水溶液の強制蒸発による作製と発光特性に差がなく、しかも後者の場合の添加不純物量が正確に決定できるため、この方法を採用する。添加イオンは、 Sn^{2+} 、 Ce^{3+} や Tb^{3+} であり、これらイオンの共賦活効果も探る。

(5) SnO_2 、 $CaCO_3$ 酸化物蛍光体

SnO_2 蛍光体は、先ず純化学的手法で母体結晶を作製し、これを焼成する。従って、焼成過程と蛍光体の諸特性の関係を調べることが研究の主眼となる。 $CaCO_3$ については、 $(NH_4)_2CO_3$ を出発材料に純化学的手法のみで作製する。賦活剤は、 Mn^{2+} や Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} である。

(6) Ga_2O_3 、Tb ガーネット蛍光体

湿布型有機金属堆積材料の Ga_2O_3 を出発材料とし、単斜晶 Ga_2O_3 蛍光体や Tb ガーネットを作製し、物性を評価する。ドーパントイオンは前者の Ga_2O_3 では Eu^{3+} や Tb^{3+} イオン、後者の Tb ガーネットでは Eu^{3+} イオンである。なお、Tb ガーネットは、 Ga_2O_3 湿布材料に $TbCl_3$ を添加し、焼成過程で $Tb_3Ga_5O_{12}$ の Tb ガーネットを作製する。

4. 研究成果

以下で研究成果の主なものを簡単に紹介させていただきますが、詳細については雑誌論文や学会発表資料を参照願います。

(1) フッ化物系 Mn^{4+} 蛍光体の作製

図 1 は、純化学的手法で作製した $BaGeF_6:Mn^{4+}$ 赤色蛍光体の PL と PLE スペクトルである。図中の PLE の縦棒は、Poisson 分布で解析した結果である。 Ba -IV- F_6 : Mn^{4+} 蛍光体は、IV 族の Ge に限らず Ti なども、我々が以前報告した K_2 -IV- F_6 : Mn^{4+} 蛍光体と同様の素性のよい赤色蛍光体であり、演色性の改善に優れた性能を発揮するものと思われる。

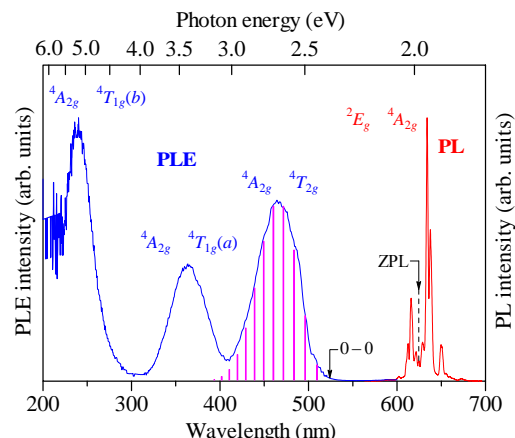


図 1. $BaGeF_6:Mn^{4+}$ 赤色蛍光体の PL, PLE

(2) フッ化物系蛍光体の異常劣化特性

図2は、 $K_2SiF_6:Mn^{2+}$ 黄色蛍光体で観測された発光強度の光照射劣化特性である。 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 赤色蛍光体ではこのような劣化は起こらないが、黄色蛍光体では特にHe-Cdレーザー照射で発光強度の顕著な減少が観測された。劣化の原因として、光照射酸化や不均化反応($2Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+} + Mn^{3+}$)などを考えている。ちなみに、この劣化は不可逆的である。

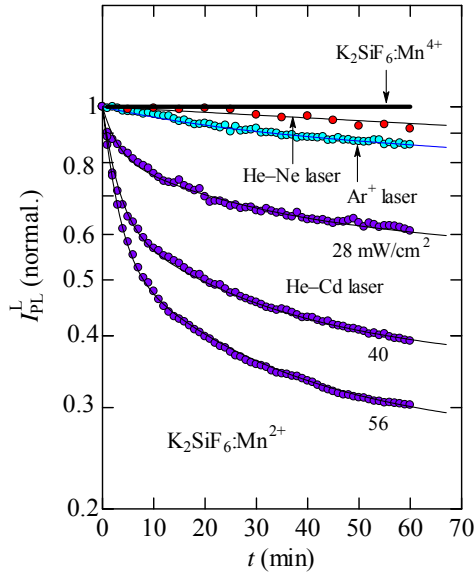


図2. $K_2SiF_6:Mn^{2+}$ 黄色蛍光体の光照射劣化

(3) アルカリハライド蛍光体

NaCl 母体に Ce^{3+} と Tb^{3+} イオンを Na に対して各々、 M と N のモル比でドーブした蛍光体の発光特性を、図3に示す。 Tb^{3+} イオンは禁制遷移のため、 Ce^{3+} をドーブしない場合、その発光強度は極めて弱い。しかし、 Ce^{3+} イオンを共賦活することにより、発光強度が増大し、 $M=0.1$ 、 $N=0.01$ で最大となる。

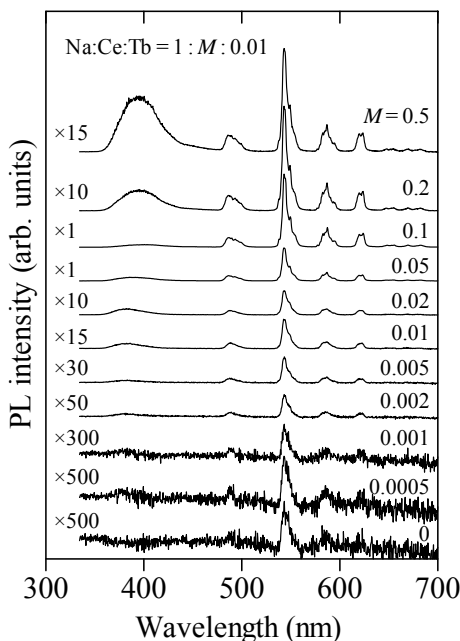


図3. NaCl: Ce^{3+} , Tb^{3+} 蛍光体の PL 特性

図3のPL強度増大の理由として、許容遷移で励起された Ce^{3+} イオンの電子が Tb^{3+} イオンにエネルギー移し、効率よく発光したためである。なお、 M が大きくなると、 Tb^{3+} 発光強度が減少し、 Ce^{3+} 発光ピークが観測され始める。

(4) Ga_2O_3 , Tb ガーネット蛍光体

図4は、 Ga_2O_3 蛍光体の(a)未賦活、(b) Tb^{3+} 単独賦活、(c) Eu^{3+} 単独賦活、(d) Eu^{3+} と Tb^{3+} の共賦活試料でのPLスペクトル比較である。

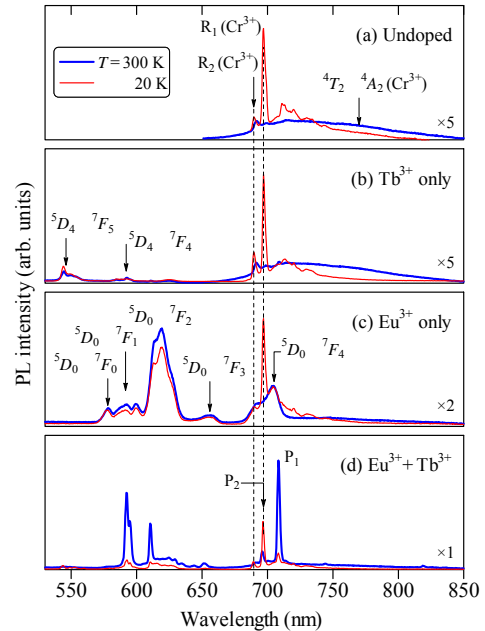


図4. Ga_2O_3 蛍光体の(a)未賦活、(b) Tb^{3+} 単独賦活、(c) Eu^{3+} 単独賦活、(d) Eu^{3+} と Tb^{3+} の共賦活試料 (PL スペクトル比較)

(a)の試料では、汚染混入した Cr^{3+} イオンに起因した赤色発光線(R1, R2)と~750 nm にピークを有する幅広い発光が観測される。一方、(b)や(c)の Tb^{3+} あるいは Eu^{3+} 単独賦活試料では、各々、これらのイオン特有の内郭遷移による発光線が観測されている。特に、(c)の Ga_2O_3 からの発光は、非対称中心に位置した Eu^{3+} イオン特有のブロードな発光として観測されている。しかし、(d)の共賦活蛍光体では、 Eu^{3+} 発光が非常に先鋭になり、もはや Ga_2O_3 からの発光とは考えられず、Tb ガーネットが形成されたためと結論される。

図4のPLスペクトルからTbガーネットが形成されたものと推察されるため、我々は $TbCl_3$ 原材料の添加割合を増やし、積極的にTbガーネットを作製した。そして、このガーネットに Eu^{3+} イオンを賦活した。

図5は、そのようにして作製した Eu^{3+} 賦活TbガーネットのPLおよびPLEスペクトルと、これに対応したエネルギー図である。PLEは~708 nmの Eu^{3+} 発光線をモニターとして測定した。図5の測定&解析結果から、Eu 賦活Tbガーネットでは、 $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ のエネルギー移送が起こり、強い Eu^{3+} 発光、特に 7F_4 準位と

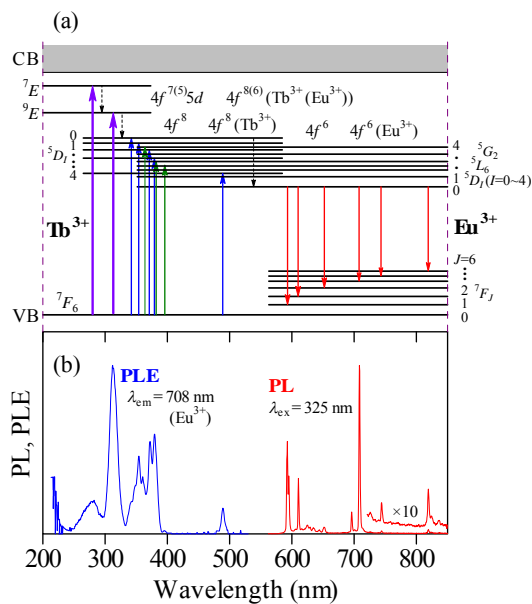


図5. Eu^{3+} 賦活 Tb ガーネットの PL、PLE スペクトルエネルギー図

関係した遷移からの強い発光が観測された。このガーネットの融点は $\sim 1725^\circ\text{C}$ であり、今回、 $\sim 1200^\circ\text{C}$ の低い焼成温度でのガーネットの作製が可能であることが分かった。今後、このような低温ガーネットの作製手法を活用し、様々な賦活元素をドーブした蛍光体の可能性を探っていく。

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 26 件)

R. Hoshino and S. Adachi, Optical spectroscopy and degradation behavior of $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ red-emitting phosphor, *J. Lumin.* 162, pp. 63-71 (2015). 査読有

DOI: org/10.1016/j.jlumin.2015.02.011

D. Sekiguchi and S. Adachi, Synthesis and photoluminescence spectroscopy of $\text{BaGeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor, *Opt. Mater.* 42, pp. 417-422 (2015). 査読有

DOI: org/10.1016/j.optmat.2015.01.039

T. Nakamura, Z. Yuan, and S. Adachi, Micronization of red-emitting $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor by pulsed laser irradiation in liquid, *Appl. Surf. Sci.* 320, pp. 514-518 (2014). 査読有

DOI: org/10.1016/j.apsusc.2014.09.113

K. Sawada and S. Adachi, Photoluminescence properties of Eu^{3+} in $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ phosphor synthesized by metal organic deposition, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 3, pp. R238-R244 (2014). 査読有

DOI: 10.1149/2.0071412jss

T. Oyama and S. Adachi, Unique light-induced degradation in yellow-emitting $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{2+}$ phosphor, *J. Appl. Phys.* 116, pp. 133515-1-7 (2014). 査読有

DOI: 10.1063/1.4897363

T. Nakamura, H. Fujiwara, R. Niyuki, K. Sasaki, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, and S. Adachi, Origin of lasing emission in a resonance-controlled ZnO random laser, *New J. Phys.* 16, pp. 093054-1-11 (2014). 査読有

DOI: 10.1088/1367-2630/16/9/093054

T. Arai and S. Adachi, Difference in photoluminescence properties of $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ redish-orange phosphors grown by sol-gel and chemical etching methods, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 3, pp. R207-R211 (2014). 査読有

DOI: 10.1149/2.0051411jss

Y. Tosaka and S. Adachi, Photoluminescence properties and energy-level diagrams in ($\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$)-codoped KCl green phosphor, *J. Lumin.* 156, pp. 157-163 (2014). 査読有

DOI: org/10.1016/j.jlumin.2014.08.010

R. Hoshino and S. Adachi, Light-induced degradation in red-emitting $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ hydrate phosphor, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 3, pp. R144-R149 (2014). 査読有

DOI: 10.1149/2.0031408jss

T. Nakamura, Z. Yuan, and S. Adachi, High-yield preparation of blue-emitting colloidal Si nanocrystals by selective laser ablation of porous silicon in liquid, *Nanotechnology* 25, pp. 275602-1-7 (2014). 査読有

DOI: 10.1088/0957-4484/25/27/275602

Y. Tokida and S. Adachi, Photoluminescence properties and energy-level analysis of $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ green phosphor prepared by metal organic deposition, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 3, pp. R100-R103 (2014). 査読有

DOI: 10.1149/2.013406jss

T. Arai and S. Adachi, Simple wet chemical synthesis and photoluminescence characterization of $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ reddish-orange phosphor, *J. Lumin.* 153, pp. 46-53 (2014). 査読有

DOI: org/10.1016/j.jlumin.2014.03.011

T. Nakamura, T. Moriyama, N. Nabatova-Gabain, and S. Adachi, Emission decay rate of a light emitter on thin metal films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, pp. 045201-1-5 (2014). 査読有

DOI: org/10.7567/JJAP.53.045201

- D. Sekiguchi and S. Adachi, Synthesis and optical properties of BaTiF₆:Mn⁴⁺ red phosphor, ECS J. Solid State Sci. Technol. 3, pp. R60-R64 (2014). 査読有
DOI: 10.1149/2.025404jss
- Y. Nagaoka and S. Adachi, High energy transfer efficiency in photoluminescence of (Ce³⁺, Tb³⁺)-codoped NaCl green phosphor, ECS J. Solid State Sci. Technol. 3, pp. R43-R49 (2014). 査読有
DOI: 10.1149/2.006404jss
- Y. Matsui and S. Adachi, Synthesis and properties of “black silicon” formed by Pd-catalyst etching in NH₄HF₂/H₂O₂ solution, ECS J. Solid State Sci. Technol. 3, pp. P48-P54 (2014). 査読有
DOI: 10.1149/2.004404jss
- T. Nakamura, S. Sonoda, and S. Adachi, Plasmonic control of ZnO random lasing characteristics, Laser Phys. Lett. 11, pp. 016004-1-5 (2014). 査読有
DOI: 10.1088/16122011/11/1/016004
- Y. Tosaka and S. Adachi, Effects of Ce concentration and temperature on photoluminescence intensity in KCl:Ce³⁺ blue phosphor, ECS J. Solid State Sci. Technol. 3, pp. R14-R17 (2014). 査読有
DOI: 10.1149/2.008402jss
- Y. Nagaoka and S. Adachi, Photoluminescent properties of NaCl:Ce³⁺ phosphor synthesized using antisolvent crystallization, J. Lumin. 145, pp. 797-802 (2014). 査読有
DOI: org/10.1016/j.jlumin.2013.08.062
- R. Hoshino and S. Adachi, Optical spectroscopy of ZnSiF₆·6H₂O:Mn⁴⁺ red phosphor, J. Appl. Phys. 114, pp. 213502-1-6 (2013). 査読有
DOI: 10.1063/1.4836896
- (21) Y. Tokida and S. Adachi, Photoluminescent properties of Eu³⁺ in Ga₂O₃:Cr³⁺ films prepared by metal organic deposition, Jpn. J. Appl. Phys. 52, pp. 101102-1-5 (2013). 査読有
DOI: org/10.7567/JJAP.52.101102
- (22) T. Arai and S. Adachi, IR emission band and multiple-peak structure in photoluminescence spectra of SnO₂:Mn, ECS J. Solid State Sci. Technol. 2, pp. R172-R177 (2013). 査読有
DOI: 10.1149/2.029309jss
- (23) J. Nara and S. Adachi, Efficient resonant energy transfer in (Ce³⁺, Tb³⁺)-codoped CaCO₃ green phosphor, ECS J. Solid State Sci. Technol. 2, pp. R135-R141 (2013). 査読有
DOI: 10.1149/2.016307jss
- (24) D. Sekiguchi, J. Nara, and S. Adachi, Photoluminescence and Raman scattering spectroscopies of BaSiF₆:Mn⁴⁺ red phosphor, J. Appl. Phys. 113, pp. 183516-1-6 (2013). 査読有
DOI: 10.1063/1.4803880
- (25) Y. Matsui and S. Adachi, Optical properties of “black silicon” formed by catalytic etching of Au/Si(100) wafers, J. Appl. Phys. 113, pp. 173502-1-9 (2013). 査読有
DOI: 10.1063/1.4803152
- (26) H. Tomioka and S. Adachi, Optical absorption, photoluminescence, and Raman scattering studies on Si nanowire arrays formed in Ag₂SO₄-HF-H₂O solution, ECS J. Solid State Sci. Technol. 2, pp. P253-P258 (2013). 査読有
DOI: 10.1149/2.007306jss
- [学会発表](計 34件)
- 星野良介, 安達定雄, ZnSnF₆·6H₂O:Mn⁴⁺ 赤色蛍光体の作製と評価, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月12日.
- 澤田健士, 安達定雄, Tb₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺ 蛍光体の発光特性, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月12日.
- 登坂優希, 安達定雄, KClへの(Ce³⁺, Sn²⁺) イオンの共賦活効果, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月20日.
- T. Nakamura, Z. Yuan, S. Hashimoto, S. Adachi, Preparation of blue-emitting colloidal Si nanocrystals by laser ablation of porous silicon in liquid, Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Laser in Liquids (ANGEL) 2014, Matsuyama, May 19–21, 2014.
- 関口大祐, 安達定雄, BaSiF₆:Eu³⁺ 赤色粉末の作製と評価, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014年3月19日.
- [図書](計 2件)
- S. Adachi 他, Springer, Handbook of Porous Silicon, 2014, pp. 67-74
- S. Adachi 他, John Wiley & Sons, Inc., Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin Film Solar Cells, 2015, pp. 149-179
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
安達 定雄 (ADACHI, Sadao)
群馬大学・大学院理工学府・教授
研究者番号: 10202631
- (2) 研究分担者
中村 俊博 (NAKAMURA, Toshihiro)
群馬大学・大学院理工学府・助教
研究者番号: 90451715