

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420691

研究課題名(和文) AlN関連層状化合物による紫外線発光蛍光体の開発

研究課題名(英文) UV emissive phosphor in AlN related layered material

研究代表者

武田 隆史 (Takeda, Takashi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：60344488

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：紫外線発光は様々な分野で利用されているが、現行の水銀ランプの有毒性から新しい紫外線光源が求められている。本研究では紫外線発光可能な蛍光体としてAlNやその関連構造であるポリタイポイド構造の蛍光体について調べた。Gdを発光中心として用いると発光はほとんど観測されなかったが、ポリタイポイド構造でCeを発光中心とすることで近紫外線発光が確認された。

研究成果の概要(英文)：Ultraviolet is used in many applications. Conventional mercury lamp should be changed new type due to its toxicity. AlN and related phosphors were studied as UV emitting phosphor. The phosphor using Gd as luminescence center did not show luminescence. On the other hand, Ce doped phosphor using polytipoid structure showed a near UV emission.

研究分野：無機材料科学

キーワード：蛍光体 紫外線発光 ウルツ型構造 ポリタイポイド構造

1. 研究開始当初の背景

紫外線発光は水、空気、医療器具などの殺菌、ガラスなどの表面改質、紙幣や血液の検査、樹脂硬化など様々な分野で利用されている。現状は水銀ランプが用いられているが、水銀の有毒性から水銀を使用しない紫外線発光源が求められており、紫外 LED など研究が進められている。

発光材料の代表例に蛍光体があり、蛍光灯や白色 LED などの照明、液晶ディスプレイのバックライト、夜光塗料など、主に可視光域の発光が利用されている。蛍光体の発光は蛍光体母体構造に少量ドーパされた希土類金属や遷移金属などの発光中心が担っている。発光中心の種類の変化や、発光中心の配位環境を制御することで発光特性を変化させることができる。このため紫外線発光に適した発光中心や母体結晶構造を用いることによる紫外線発光可能な蛍光体の研究が進められている。

2. 研究の目的

可視光発光の蛍光体と異なり、紫外線発光の蛍光体を励起、発光させるためには高い励起エネルギーを必要とする。光励起の場合には真空紫外線が利用できるが寿命の問題がある。そこで、電子線を用いた励起が考えられる。

電子線源は CRT などでも利用されている古くからある励起源ではあるが、近年でもカーボンナノチューブの電子線源など新しい発展を遂げている。電子線で効率的に励起される蛍光体は様々存在するが、窒化アルミニウム (AlN) 関連物質も高い発光特性を有することが知られている。例えば AlN:Eu, Si 青色蛍光体は電子線励起で従来青色蛍光体 $Y_2SiO_5:Ce$ の特性を上回るものであった。青色発光する Eu 発光中心の代わりに紫外線を発光する発光中心をドーパすることができれば、高効率に紫外線発光する材料が開発できると考えられる。本研究では、紫外線を発光すると考えられる希土類発光中心をドーパした AlN 関連構造の蛍光体に関して調べるところを目的とした。

3. 研究の方法

AlN 関連構造として、基本のウルツ構造に近い AlN:Eu, Si 青色蛍光体の構造 (共添加型構造) と発光中心層が層状に規則的に配列したポリタイポイド構造に注目した。ドーパする発光中心として、紫外線域で 4f-4f 遷移の発光を持つ Gd^{3+} や 4f-5d 遷移の中で短波長側に発光位置を持つ Ce^{3+} に注目した。

(1) 共添加型構造では、出発物質として、AlN、 Si_3N_4 (または SiC)、 Gd_2O_3 を用い、窒素 10 気圧中で、組成割合、焼成温度、焼成時間を変えて合成した。生成物は X 線回折測定で平均的構造、透過型電子顕微鏡で局所的構造を

評価した。発光特性評価には CL 測定または PL 測定を用いた。

(2) ポリタイポイド構造では、出発物質として、 LaN 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、AlN、 Si_3N_4 、 Gd_2O_3 、CeN を用いた、合成、評価は (1) と同様の手法を用いた。

4. 研究成果

(1) Gd を発光中心とした共添加型構造では、AlN:Eu, Si の合成で得られた希土類と Si の共添加組成を参考にした。 Gd 単独添加では添加した Gd は $GdAlO_3$ の不純物として生成したが Si 共添加にすることで $GdAlO_3$ の生成を抑制することができた。発光特性を調べると Gd^{3+} からの発光は観測されず、 Gd ノンドープの時の AlN 母体からの発光と同じである 300nm-500nm の幅広い発光が確認された。

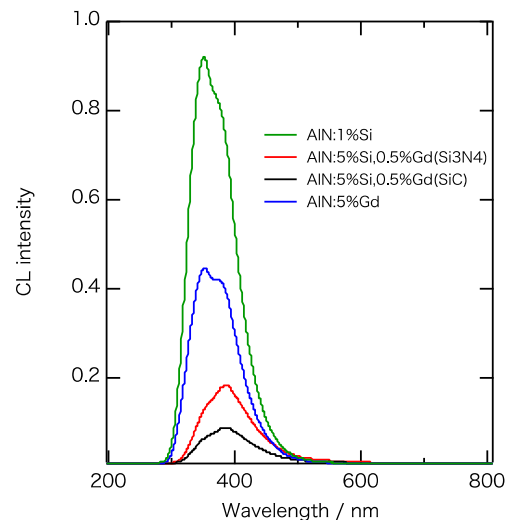


図 1 Gd^{3+} をドーパした AlN の CL スペクトル

(2) Gd^{3+} 単独ドーパでの発光は難しいと考えられるため、発光中心が層状に規則配列したポリタイポイド相を母体に用いた。始めに La ポリタイポイド相の実験を行った。生成物の XRD では周期的な回折ピークが観測され、TEM 測定でも図 2 に示すように希土類層が周

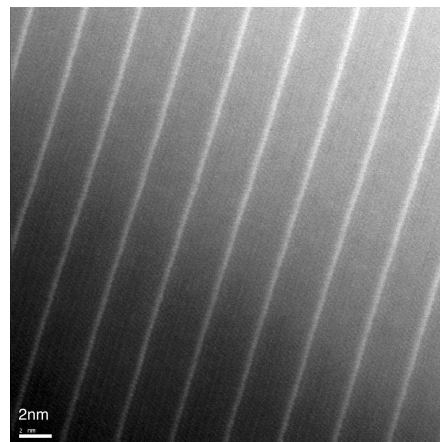


図 2 La ポリタイポイドの HAADF-STEM 像

期的に明るく観測され、La ポリタイポイド相の生成が確認された。発光特性は母体からの発光が大半であり、315nm 付近に Gd^{3+} の発光に対応するもりあがりが見られたが、非常に強度は弱いものであった。ポリタイポイド相を用いても Gd^{3+} の発光を増加させることは困難と考えられた。

次に同じ La ポリタイポイド構造を用いて、4f-5d 遷移の中で短波長側の発光が可能と考えられる Ce^{3+} 発光中心を調べた。図 3 に Ce ドープ量を変化させた La ポリタイポイドの発光スペクトル特性を示す。 Gd^{3+} のときと異なり強い発光が見られ、Ce1%の生成物では447nm 付近にピークを持つ強い発光が得られた。発光線幅が広いため紫外線域での発光も含まれるが大半は可視光域の発光であった。

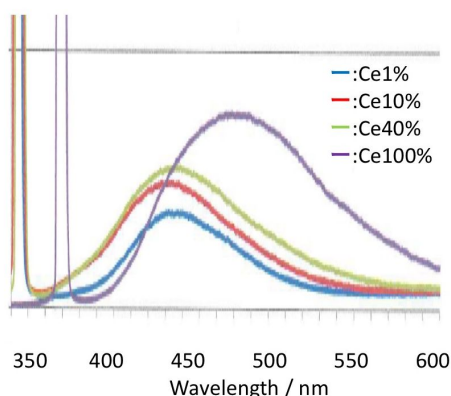


図 3 Ce ドープ La ポリタイポイドの PL スペクトル

発光を短波長化させるには、配位構造の大きな結晶構造を母体に用いる必要がある。そこで、La($r(La^{3+})=1.06$)よりイオン半径の大きなSr($r(Sr^{2+})=1.16$)やBa($r(Ba^{2+})=1.36$)のポリタイポイド構造を母体として用いた。図 4 に Sr ポリタイポイドで Ce 添加量を変化させた時の発光スペクトルを示す。La ポリタイポイドに比較して短波長での発光が観測されたが、ピーク波長は 430nm 程度と僅かに短波長化した。

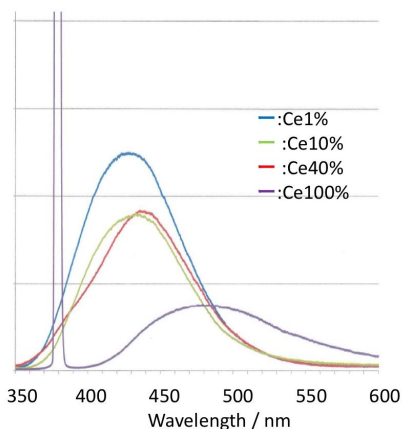


図 4 Ce ドープ Sr ポリタイポイドの PL スペクトル

さらなる単波長化に向けてさらにイオン半径の大きなBaを含むBaポリタイポイドを母体として用いた。発光特性を図5に示す。発光波長は428nmと顕著な発光波長の短波長化は観測されなかった。母体構造であるポリタイポイド構造は図6に示すようにAINのウルツ型構造と希土類やアルカリ土類からの発光層の組み合わせでできている。発光層の大きさを変化させてもウルツ型構造の変化に限度があるため全体として構造変化が抑制され、発光波長の変化も小さくなったと考えられた。

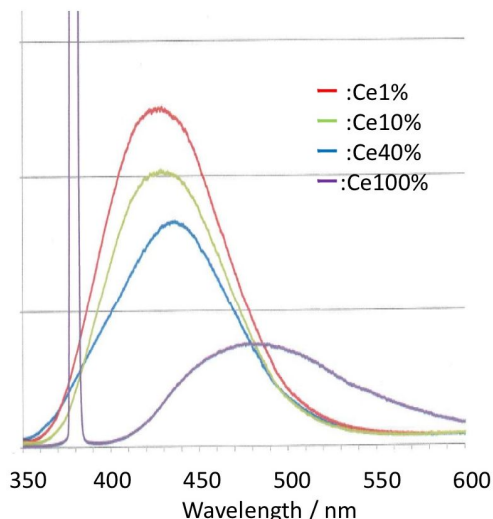


図 5 Ce ドープ Ba ポリタイポイドの PL スペクトル

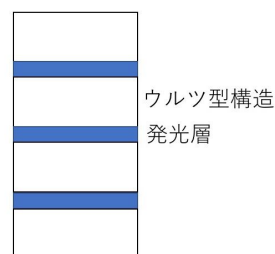


図 6 ポリタイポイド構造の模式図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

C.Y. Wang, T. Takeda, O.M. Kate, M. Tansho, K. Deguchi, K. Takahashi, R.J. Xie, T. Shimizu, N. Hirosaki, Ce doped $La_3Si_{6.5}Al_{1.5}N_{9.5}O_{5.5}$, a rare highly efficient blue-emitting phosphor at short wavelength towards high color rendering white LED application, ACS Appl. Mater. Inter., 査読有, DOI:10.1021/acsami.7b03909

〔学会発表〕(計4件)

T. Takeda, N. Hirosaki, S. Fuhunashi, R.J. Xie, "New Phosphor Exploration by the Single Particle Diagnosis Approach", The 15th International

Symposium on the Science and Technology of Lighting, 2016年5月24日, 京都大学 (京都市・京都)

武田隆史, 広崎尚登, 柴田直哉, 熊本明仁, 松嶋朝明, “Ce付活CALSON蛍光体の発光特性”, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月16日, 名古屋国際会議場 (愛知・名古屋)

武田隆史, 広崎尚登, 舟橋司朗, 解栄軍, “ $A_3B_8X_{12}$ 型新緑色窒化物蛍光体の発光特性”, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月11日, 東海大学 (湘南・神奈川)

武田隆史, 広崎尚登, 舟橋司朗, 解栄軍, “蛍光体1粒子の発光特性”, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月19日, 北海道大学 (札幌・北海道)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 隆史 (TAKEDA, Takashi)

物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号: 60344488

(2) 研究分担者: なし

(3) 連携研究者: なし