

令和元年6月24日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05934

研究課題名(和文) 白色LED用Eu²⁺、Ce³⁺賦活蛍光体の温度消光原因の解明研究課題名(英文) Investigation of thermal quenching process in Eu²⁺ or Ce³⁺-doped phosphors for white LED applications

研究代表者

上田 純平 (UEDA, JUMPEI)

京都大学・人間・環境学研究科・助教

研究者番号：90633181

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：近年、白色LEDが固体照明デバイスとして、白熱電球はもちろん蛍光管を近年急速に置き換えていく。白色LEDは、青色LEDと主に5d-4f遷移を有する可視蛍光体から構成されているが、近年の高出力化に伴う発熱により、蛍光体の温度消光が問題になっている。この温度消光プロセスには、熱イオン化プロセスと熱活性化クロスオーバーの2種類があると考えられるが、多くの蛍光体においてそのプロセスは明らかになっていない。本研究において、実際に白色LEDに実用化されている蛍光体をはじめとする様々な組成の5d-4f発光の蛍光体において、その温度消光プロセスのほとんどが熱イオン化プロセスであることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、白色LEDの高出力化が進み、発熱量が増えたため、可視蛍光体の強度が温度により低下する温度消光が問題である。本研究では、その温度消光プロセスを明らかにできたため、その温度消光プロセスを低減できる材料設計指針を得ることに成功した。これにより、より高出力のLED励起に耐え得る蛍光体が今後開発できる可能性が高くなった。

研究成果の概要(英文)：Recently, white LEDs have started to be used as indoor illumination instead of incandescent lamp and fluorescent tube. The white LED is composed of blue LED and visible phosphors. Due to the heat generation of high power white LEDs, the thermal quenching of phosphors are becoming a problem. Although there are two possible quenching processes, thermal ionization and thermally activated cross-over, the mechanism is not clear in almost all phosphors. In this study, we investigated the quenching mechanism of some phosphors and concluded that almost all phosphors with 5d-4f transition is thermally quenched by thermal ionization process.

研究分野：無機化学

キーワード：蛍光体 白色LED 消光 熱イオン化 電子移動

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

近年、その長期安定性、省エネルギー、高い発光量子効率などの特長から、白色LEDは固体照明デバイスとして、白熱電球はもちろん蛍光灯を近年急速に置き換えつつある。

白色LED開発当初から使用されている可視蛍光体として、 Ce^{3+} を添加した $Y_3Al_5O_{12}$ （Yttrium Aluminum Garnet, YAG）蛍光体がある。このYAG:Ce蛍光体は、8配位12面体Yサイトに置換した Ce^{3+} の5d-4f許容遷移を利用しており、その励起スペクトルピークが青色LEDの発光波長460nmに合致し、550nm付近にピークを持つ非常にブロードな発光を示すため、白色LED用蛍光体として広く受け入れられているところである。

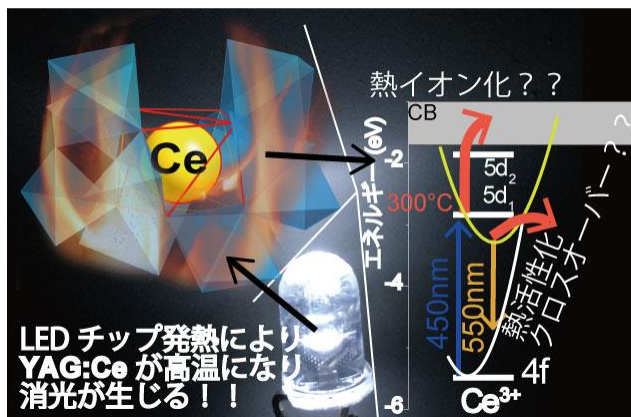


図1. 白色LED蛍光体の温度消光の原因の可能性

また、高い発光温度特性を示すため、発熱が避けられないハイパワー白色LED用蛍光体としても広く使われている。しかしながら、300°C以上の温度においては、YAG:Ceも発光量子効率が低下する(図1)。一般的に、 Ce^{3+} や Eu^{2+} の5d-4f遷移の消光原因は、古くは配位座標モデルにおける熱活性化クロスオーバーで説明されてきたが、1990年代にGeorgia大学のWilliam Yenらが光伝導度測定により、いくつかの蛍光体においては熱イオン化による消光が存在することも明らかになった。しかしながら、YAG:Ce蛍光体を始めとする実用白色LED用蛍光体において、クロスオーバーか熱イオン化のどちらの原因によって温度消光しているかは、白色LED用蛍光体として長く使用されているにも関わらず、解明されていない場合が多い(図1)。よって、白色LED用蛍光体の温度消光プロセスを解明する研究は、学術的興味のみならず、蛍光体の量子効率・温度特性の向上のため産業界からも求められている。

2. 研究の目的

本研究では、 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} やその他発光中心イオンを添加した白色LED用蛍光体における発光の温度消光原因を明らかにし、高効率蛍光体開発のための材料デザインを提案する。

熱イオン化プロセスによる消光の解明

Ce^{3+} または Eu^{2+} を添加した白色LED用実用蛍光体において、高温下での熱イオン化プロセスの有無を、高温TLEスペクトル(熱ルミネッセンス励起スペクトル)法によって明らかにする。さらに、そのTL強度の蓄光温度依存性によって、励起準位から伝導帯までの活性化エネルギーを求め、実際の発光強度の温度依存性から求められる活性化エネルギーとの関係を明らかにする。

詳細な配位座標モデルの作成による熱活性化クロスオーバー消光の解明

熱イオン化の有無に関わらず、熱活性化クロスオーバープロセスの可能性も同時に調査する。本プロセスを直接実験で測定することは難しいが、詳細な配位座標モデルを作成することで定性的に議論する。具体的には、低温における発光励起スペクトル測定から、ゼロフォノンライン、発光励起ピークを見積もり、詳細な配位座標モデルを作成し、励起準位と基底準位のポテンシャルカーブの関係から温度消光との関係を調べる。

3. 研究の方法

5d-4f可視発光を示す Ce^{3+} 、 Eu^{2+} やその他発光中心イオンを添加したいくつかの酸化物材料における消光原因を明らかにするために、基本的な光学特性評価に加え、消光原因を明らかにする各種測定を行った。

(1) Ce^{3+} 添加 $Ln_3Al_5O_{12}$ 蛍光体(Ln=Gd, Y, Lu)

Ce^{3+} 添加 $Ln_3Al_5O_{12}$ 蛍光体(Ln=Gd, Y, Lu)を固相反応により作成した。作成したサンプルにおいて、発光(PL)・励起(PLE)スペクトル、光音響(PA)励起スペクトル、残光励起(PersLE)スペクトルを測定した。

(2) Eu^{2+} 添加 $CaAlSiN_3$ 蛍光体

Eu^{2+} 添加 $CaAlSiN_3$ 蛍光体を固相反応により作成した。作成したサンプルにおいて、発光(PL)・励起(PLE)スペクトルとその温度依存性、発光寿命測定、蓄光温度を変えた熱ルミネッセンス(TL)グロー曲線を測定した。

4. 研究成果

(1) Ce^{3+} 添加 $Ln_3Al_5O_{12}$ 蛍光体 ($Ln=Gd, Y, Lu$) [1]

図2に PL・PLE スペクトルを示す。ガーネット組成の 8 配位 12 面体のランタニドイオンをイオン半径の小さな Lu から Y, Gd へと変化させると 5d-4f 発光波長は長波長にシフトした。なお、イオン半径の大きな Gd を置換した Ce^{3+} 添加ガーネット蛍光体の量子収率は低下し、室温で消光が生じていることが示唆された。消光が生じると最終的には熱に変換されると考えられる。そこで、光照射によって生じる熱を測定することができる PA 励起スペクトルを測定した (図3)。すべてのサンプルにおいて、450nm 付近に $Ce^{3+}:4f-5d$ 遷移に帰属できる励起バンドが観測され、 Ce^{3+} が光を吸収して熱が生じたことが分かる。なお、その熱の発生量は、Gd を置換した Ce^{3+} 添加ガーネット蛍光体で大きな値を示した。これは、低い量子収率の事実と一致する。消光プロセスを調べるために、室温における熱ルミネッセンスである残光の蓄光波長依存性 (残光励起スペクトル) を調べた (図4)。すべてのサンプルにおいて、340nm 付近に強い励起バンドが観測された。これは、第二励起準位である Ce^{3+} の $5d_2$ 準位から伝導帯へ電子が移動し、電子トラップに捕獲・解放されたため残光が観測されたと考えられる。一方で、室温において、 Ce^{3+} の $5d_1$ 準位に対応する 400nm から 550nm の波長範囲においては、Gd を置換したガーネットは、若干強い励起バンドが観測されたが、不明瞭であった。これは、室温では、熱イオン化消光の確率が低いためだと考えられる。そこで、熱イオン化消光を促進するために、サンプル温度を 100 度にして、同様の測定を行ったところ、Gd75YAG ($(Gd_{0.75}Y_{0.25})_3Al_5O_{12}$) において、強い $5d_1$ 励起バンドが観測され、熱イオン化によって消光していることが明らかになった。

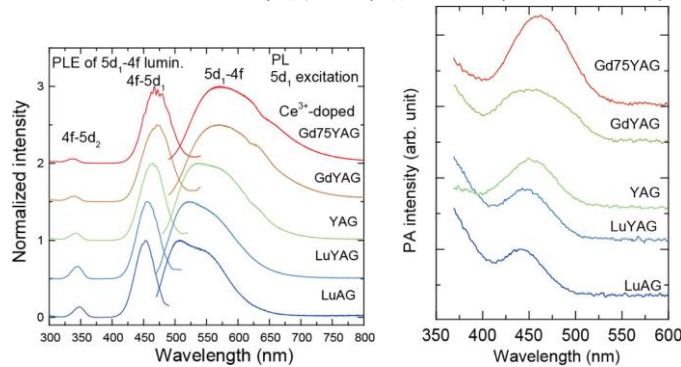


図 1. PL&PLE スペクトル

図 2. PA 励起スペクトル

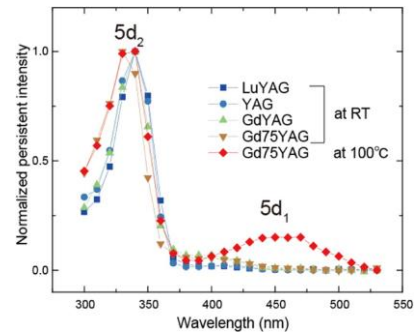


図 3. 残光励起スペクトル

(2) Eu^{2+} 添加 $CaAlSiN_3$ 蛍光体[2]

図4に Eu^{2+} 添加 $CaAlSiN_3$ 蛍光体の PL スペクトルの温度依存性を示す。温度上昇によって、発光強度が減少しており、温度消光していることが分かる。この温度消光プロセスを明らかにするために、条件を変えた TL グロー曲線を測定した(図5)。80K で、UV 光による蓄光後、TL グロー曲線を測定すると 163K と 392K にピークが観測された。また 300K で UV 蓄光すると、392K 付近のピークだけが観測された。なお、300K で 550nm の緑色光によって蓄光すると、TL グローピークは観測されなかった。これは、室温付近において、十分エネルギーの高い UV 光で蓄光すると、 Eu^{2+} の 4f 電子が 5d 準位へ励起され伝導帯を介して電子トラップには捕獲されるが、 Eu^{2+} の最低 5d 励起準位付近の光 (~550nm) で励起すると、5d 準位から伝導帯までのエネルギー差が大きく電子が伝導帯へ移動しないため電子トラップに捕獲されないと考えられる。しかしながら、550nm の蓄光でもサンプル温度を上昇させると、TL グローピークが観測されることが分かった。これは、熱エネルギーのアシストを受け、5d 励起電子が伝導帯へ移動したためと考えられる。この TL グロー曲線の蓄光温度依存性と PL 強度の温度依存性に相関がみられたため、本蛍光体において熱消光プロセスは、熱イオン化プロセスであることが明らかになった。

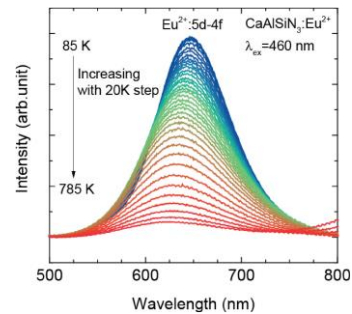


図 4. PL スペクトルの温度依存性

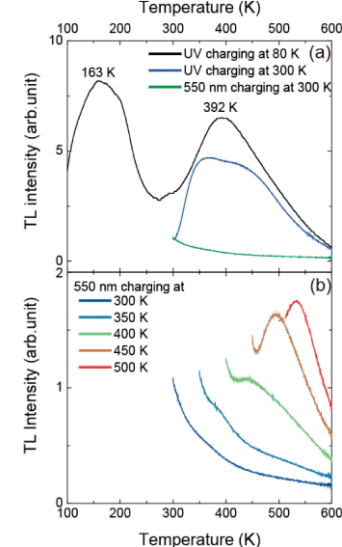


図 5.各条件下の TL グロー曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 18 件)

- [1] **J. Ueda**, M. Yagi, and S. Tanabe, "Editors' Choice—Investigation of Luminescence and Photoacoustic Properties in Ce³⁺-Doped Ln₃Al₅O₁₂ (Ln = Lu, Y, Gd) Garnet", *ECS J. Solid. State Sci. Technol.* **5**, R219-R222 (2016). 査読あり
<http://dx.doi.org/10.1149/2.0241612jss>
- [2] **J. Ueda**, S. Tanabe, K. Takahashi, T. Takeda, and N. Hirosaki, "Thermal Quenching Mechanism of CaAlSiN₃:Eu²⁺ Red Phosphor", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 173-177 (2018). 査読あり
<http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20170307>
- [3] **J. Ueda**, J. L. Leañó, C. Richard, K. Asami, S. Tanabe, and R.-S. Liu, "Broadband near-infrared persistent luminescence of Ba[Mg₂Al₂N₄] with Eu²⁺ and Tm³⁺ after red light charging", *J. Mater. Chem. C* **7**, 1705-1712 (2019). 査読あり
<http://dx.doi.org/10.1039/C8TC06090H>
- [4] **J. Ueda**, S. Miyano, and S. Tanabe, "Formation of Deep Electron Traps by Yb³⁺ Codoping Leads to Super-Long Persistent Luminescence in Ce³⁺-Doped Yttrium Aluminum Gallium Garnet Phosphors", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 20652-20660 (2018). 査読あり
<http://dx.doi.org/10.1021/acsami.8b02758>
- [5] **J. Ueda**, S. Matsuishi, T. Tokunaga, and S. Tanabe, "Preparation, Electronic Structure of Gadolinium Oxyhydride and Low-energy 5d Excitation Band for Green Luminescence of Doped Tb³⁺ Ions", *J. Mater. Chem. C* **6**, 7541-7548 (2018). 査読あり
<http://dx.doi.org/10.1039/C8TC01682H>
- [6] **J. Ueda**, A. Meijerink, P. Dorenbos, A. J. J. Bos, and S. Tanabe, "Thermal ionization and thermally activated crossover quenching processes for 5d-4f luminescence in Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Pr³⁺", *Phys. Rev. B* **95**, 014303 (2017). 査読あり
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.95.014303>
- [7] **J. Ueda**, R. Maki, and S. Tanabe, "Vacuum Referred Binding Energy (VRBE)-Guided Design of Orange Persistent Ca₃Si₂O₇:Eu²⁺ Phosphors", *Inorg. Chem.* (2017). 査読あり
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01214>
- [8] **J. Ueda**, M. Katayama, K. Asami, J. Xu, Y. Inada, and S. Tanabe, "Evidence of valence state change of Ce³⁺ and Cr³⁺ during UV charging process in Y₃Al₂Ga₃O₁₂ persistent phosphors", *Opt. Mater. Express* **7**, 2471-2476 (2017). 査読あり
<http://dx.doi.org/10.1364/OME.7.002471>
- [9] **J. Ueda**, A. Hashimoto, S. Takemura, K. Ogasawara, P. Dorenbos, and S. Tanabe, "Vacuum referred binding energy of 3d transition metal ions for persistent and photostimulated luminescence phosphors of cerium-doped garnets", *J. Lumin.* **192**, 371-375 (2017). 査読あり
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.006>
- [10] H. Ji, J. Xu, K. Asami, **J. Ueda**, M. G. Brik, and S. Tanabe, "Local coordination, electronic structure, and thermal quenching of Ce³⁺ in isostructural Sr₂GdAlO₅ and Sr₃AlO₄F phosphors", *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 1316-1328 (2019). 査読あり
<http://dx.doi.org/10.1111/jace.15985>
- [11] K. Asami, **J. Ueda**, M. Shiraiwa, K. Fujii, M. Yashima, and S. Tanabe, "Redshift and thermal

- quenching of Ce^{3+} emission in $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Si})_5(\text{O}, \text{N})_{12}$ oxynitride garnet phosphors", *Opt. Mater.* **87**, 117-121 (2019). 査読あり
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.049>
- [12] T. Lesniewski, S. Mahlik, K. Asami, **J. Ueda**, M. Grinberg, and S. Tanabe, "Comparison of quenching mechanisms in $\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($x = 3$ and 5) garnet phosphors by photocurrent excitation spectroscopy", *PCCP* **20**, 18380-18390 (2018). 査読あり
<http://dx.doi.org/10.1039/C8CP03176B>
- [13] K. Asami, **J. Ueda**, M. Kitaura, and S. Tanabe, "Investigation of luminescence quenching and persistent luminescence in Ce^{3+} doped $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ garnet using vacuum referred binding energy diagram", *J. Lumin.* **198**, 418-426 (2018). 査読あり
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.041>
- [14] **上田純平**, 田部勢津久, "電子移動消光を利用した長残光蛍光体の開発",
 応用物理 第 88 巻 第 4 号, 257 (2019)
- [15] **上田純平**, "飛翔する若手研究者“光らない”から“光り続ける”を創る ——光誘起電子移動による消光を利用した残光蛍光体の設計",
 化学と工業 **71**[7], 601-602 (2018)
- [16] **上田純平**, 片山裕美子、田部勢津久、
 "夜光塗料・バイオイメージング応用のための新規赤色・深赤色残光蛍光体の開発—真空基準束縛エネルギー準位図の構築による電子トラップ設計—"「NEW GLASS 125」 **33**[2], (2018) 3-6.
- [17] **上田純平**, 許健, 田部勢津久, "青色蓄光可能な透光性セラミックス長残光蛍光体の開発",
 セラミックス **52**[4], 258-261 (2017)
- [18] **上田純平**, 田部勢津久, 「次世代蛍光体材料の開発」
 (監修: 磯部徹彦、シーエムシー出版, 2016)
 第 3 編 次世代機能性蛍光体 第 3 章 青色蓄光可能な Ce^{3+} 添加ガーネット長残光蛍光体
 pp.171-179.
- [学会発表] (計 9 件)
- [19] **J. Ueda**, S. Matsuishi, T. Tokunaga, S. Tanabe, "New green luminescent $\text{GdHO}:\text{Tb}^{3+}$ phosphor with low energy $5d$ excitation band",
Phosphor Safari 2018 (Seoul, Nov 4-7, 2018) **Invited**
- [20] **J. Ueda**, "Ratiometric optical thermometry using deep red luminescence from $^4\text{T}_2$ and ^2E states of Cr^{3+} in ZnGa_2O_4 host",
The 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices(ICOM) (Igalo, Aug 27-31, 2018) **Invited**
- [21] **J. Ueda**, "Insight into Ln^{2+} state as electron trap in persistent phosphors",
The 4th International Workshop on Persistent and Photostimulable Phosphors (Beijing, Apr 4-8, 2018) **Invited**
- [22] **J. Ueda**, "Control of $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ persistent luminescence property by trap depth engineering", *SPIE Photonics West 2018* (San Francisco, Jan 27-Feb 1, 2018) **Invited**

- [23] **J. Ueda**, S. Tanabe, "Investigation of Thermal Quenching Process for 5d-4f and 3d-3d Luminescence", *232nd ECS MEETING* (National Harbor, Oct 1-5, 2017) **Invited**
- [24] **J. Ueda**, "Analysis of carrier trapping centers on persistent phosphors", *41st International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites* (Florida, January 22 - 27, 2017) **Invited**
- [25] **J. Ueda**, "Quenching Processes of Thermal Ionization and Thermally Activated Crossover for 5d-4f Luminescence", *Phosphor Safari 2016* (Hong Kong, Nov. 28 - Dec. 1, 2016) **Invited**
- [26] **J. Ueda**, "Investigation of Thermal Ionization Quenching and Design of Persistent Luminescence in Ce³⁺-Doped Garnet Phosphors", *PRiME2016* (Honolulu, Oct 2-7, 2016) **Invited**
- [27] **J. Ueda**, Shun Miyano, Setsuhisa Tanabe, "Trap Depth Engineering in Y₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺-Based Persistent Phosphors", *6th International Conference on Excited States of Transition Elements (ESTE 2016)* (Poland, August 21-26, 2016) **Invited**

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://www.talab.h.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号 (8 桁):

(2) 研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

※科費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。