

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14813

研究課題名(和文) 遷移金属のCT遷移を青色吸収源とするEu<sup>3+</sup>賦活赤色蛍光体の創製研究課題名(英文) Discovery of Eu<sup>3+</sup>-activated red-emitting phosphor using charge-transfer transition of transition metals as blue-light absorber

研究代表者

長谷川 拓哉 (Hasegawa, Takuya)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：30793690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、新しい無機蛍光材料に関する研究であって、遷移金属と配位子との間の励起エネルギーを利用し、赤色発光を実現するための酸化物蛍光体材料の開発を目指した。その中で、近紫外光を効率よく吸収し、青色に発光する新規な遷移金属酸化物LiCa<sub>3</sub>MV<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (M=Mg, Zn)を発見し、その結晶構造と蛍光特性を詳細に解析することで、それらの間の相関を明らかにした。現在、この材料を利用した研究が世界的に盛んに研究され、Eu<sup>3+</sup>を導入することで赤色に発光することが知られている。本研究によって、Eu<sup>3+</sup>を利用した蛍光体材料の発光/消光機構研究のさらなる発展が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、より高品質かつ安価な白色LEDの実現に向けた、簡便かつ安全に合成が可能な酸化物中でEu<sup>3+</sup>の赤色発光を実現するための材料設計に関する知見を得ることを目的とした。得られた成果のうち、良質な新規バナジン酸塩を発見し、その結晶構造と蛍光特性を詳細に明らかにすることで、本研究目的の基礎となる遷移金属の光学特性に関する知見を得た。この成果は公開直後に多くの論文から引用され、そのうち、Eu<sup>3+</sup>をドープすることで高発光効率の赤色発光を示すことが見いだされている。このように、本研究で公開した成果は大きな反響を呼び、現在までに29の被引用数を持つ重要な研究となった。

研究成果の概要(英文)：This work is the development of new inorganic luminescent materials, and is aiming the development of the oxide phosphor materials to realize showing the red-emission using excitation energy between the transition metal and its ligands. In this work, the new transition-metal oxide materials, LiCa<sub>3</sub>MV<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (M=Mg, Zn), which show the blue emission under the near UV excitation, were discovered. Recently, many researches using this material have been actively investigated worldwide, and it is known that the materials exhibit red emission by Eu<sup>3+</sup>-doping. This study is expected to further advance the research on the emission/quenching mechanism of phosphor materials using Eu<sup>3+</sup>.

研究分野：無機材料化学

キーワード：蛍光体 遷移金属酸化物 電荷移動遷移 希土類

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在の照明デバイスの主流となりつつある白色 LED は低消費電力、長寿命、低環境負荷といった多くの利点を持つ。白色 LED は青色 LED 素子と黄色蛍光体を組み合わせた「二波長型白色 LED」が主流となっている。二波長型白色 LED には青色光励起可能な  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG) 系蛍光体がいられるが、YAG 蛍光体は赤色領域が欠如した黄色発光を示し、その白色光は青白くなってしまうので、高い色純度(高演色性)が求められる場所(美術館など)での応用は期待できない。これに対し、青色光励起可能な赤色蛍光体を黄色または緑色蛍光体と組み合わせた高演色型白色 LED が開発されている。現在、白色 LED に実装可能な赤色酸化物が開発されているが、その多くが  $Eu^{2+}$  を導入した窒化物である。窒化物は、通常、合成の際に過酷な環境(高温高圧下)で合成するため、膨大な生産コストが問題となる。もう一方では、 $Mn^{4+}$  を導入したフッ化物蛍光体も近年、急激に研究されているものの、こちらにも人体に強毒性、強腐食性のフッ酸を用いることが必須であり、安全性の担保に由来したコスト増加が問題となる。すなわち、これらの非酸化物系赤色蛍光体は目的達成には有望ではあるが、価格面や安全面に大きな問題を抱えている。その一方で、多くの酸化物材料は、大気中での合成が可能であるため安価に合成することができるというメリットがある。しかしながら、白色 LED に求められる励起波長は、450~460 nm の青色光であり、多くの酸化物材料は吸収帯が 300 nm 付近にあるためこれを満たすことが難しい。

こうした酸化物の励起吸収特性を克服するため、近年では、 $Eu^{3+}$  を赤色発光源とし、遷移金属イオンと酸素イオン間の電荷移動遷移(CT 遷移)により吸収波長を ~400 nm 付近まで長くすることができるが分かっている。しかし、青色 LED に組み合わせるためにはさらに吸収波長の長い赤色蛍光体が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、遷移金属酸化物の CT 遷移を利用し、そのエネルギーを発光イオンとなる  $Eu^{3+}$  へと移動させることで、青色励起可能な赤色酸化物蛍光体の創出を目指した。具体的な目標は、以下のとおりである。

- (1) 狭いバンドギャップを作る化合物の化学的・構造的特徴を見出す
- (2) 新規遷移金属酸化物蛍光体の探索と蛍光特性の評価および  $Eu^{3+}$  の導入とその蛍光特性の関係性
- (3) 設計指針の構築

### 3. 研究の方法

まずは、遷移金属酸化物における長波長吸収しやすい構造、イオンを結晶データベースおよび文献調査をし、母体となる候補化合物の効率的な選定を行った。次いで、遷移金属の CT 遷移を利用した可視光吸収材料を作製したのち、 $Eu^{3+}$  をドーブし新規な青色光励起可能な赤色蛍光体の探索を行った。探索によって得られた材料について、詳細な蛍光特性の評価を行い、遷移金属における CT 遷移の光学特性と構造的特徴との相関を調査した。

### 4. 研究成果

得られた代表的な研究成果について以下に述べる。

- (1) 狭いバンドギャップを作る化合物の調査結果  
CT 遷移の多くは、遷移金属と周囲の酸素との間の電荷移動遷移に由来し、それらの多くはバンドギャップに相当する。そこで、結晶構造データベース(ICSD, Material Project)および文献から、近紫外光から青色光領域を効率的に吸収しうる化合物をリストアップした。その中でも、バナジウムやセリウム、高配位数を持つモリブデンおよびタングステンなどはそのバンドギャップが小さいことが示唆された。そこで、これらのイオン・構造を有する酸化物に着目し、なおかつ、 $Eu^{3+}$  の発光を阻害しないイオンからなる母体材料を選定した。

- (2) 母物質の合成と蛍光特性評価

ガーネット構造バナジン酸塩蛍光体の開発:  $LiCa_3MV_3O_{12}$  (M=Zn, Mg)

バナジン酸ユニットからなる CT 遷移は比較的小さなエネルギーギャップを持つことが知られているが、多くの結晶構造では、その構造多様性が乏しく、元素の置換に対して大きな制約が出てくる。結果として、大きな吸収および発光波長の調節が困難となることが多々ある。そこで、本研究では、構造多様性に富む「ガーネット構造」に注目し、バナジン酸蛍光体の探索を試みた。とりわけ、 $Eu^{3+}$  を導入することを考慮すると、そのエネルギー移動効率の観点から、およそ ~500 nm 程度の青緑色領域での発光が観測されれば、高いエネルギー移動確率で  $[VO_4]$  の吸収エネルギーを  $Eu^{3+}$  に移動させることができると推測される。 $[VO_4]$  由来の発光波長は、 $[VO_4]$  の結合距離に依存するため、その結合距離を短くすることが重要となる。そこで、本研究では、ガーネット構造を有しながらも、 $[VO_4]$  の結合距離を短くするために、小さなイオンが適切に選択された、 $LiCa_3MV_3O_{12}$  (M=Zn, Mg) について合成を試みた。これまで、この化合物は結晶相の存在は示唆されていたものの、その結晶構造解析および蛍光特性は全く評価されていない。

$LiCa_3MV_3O_{12}$  (M=Zn, Mg) は古典的な固相反応法により合成し、粉末 X 線回折法による結晶構造解析と、詳細な蛍光特性の評価を実施した。

合成したこれらの二つの化合物に対して、X線回折を用いた Rietveld 解析によって、詳細に結晶構造解析をすることで、ガーネット構造を有することが分かった。得られた構造解析結果から  $[\text{VO}_4]$  ユニットの結合距離は、 $M=\text{Zn}$  で  $0.1693(1) \text{ nm}$ 、 $M=\text{Mg}$  で  $0.1688(1) \text{ nm}$  と、従来から知られているガーネット型バナジウム酸塩蛍光体と比較しても、非常に短いことが分かった。得られた蛍光体の蛍光特性は、 $360 \text{ nm}$  付近の近紫外光を効率よく吸収し、 $481 \text{ nm}$  を発光ピークトップとする青色発光を示した。これまで知られてきたガーネット構造バナジウム酸塩蛍光体は、青色領域の発光を示す蛍光体は知られておらず、本研究が初めて青色領域での発光を実現した。この発光波長と  $[\text{VO}_4]$  ユニットの結合距離との間にはよい相関がみられた (図 1)。この成果は、無機化学の国際誌である *Inorganic Chemistry* に掲載され、発表してまもなく本論文の引用がされ、その中で、これらに  $\text{Eu}^{3+}$  をドープした蛍光体の評価に関する発表もあり、予想通り効率よく  $\text{Eu}^{3+}$  へのエネルギー伝達が起こることが見いだされている。

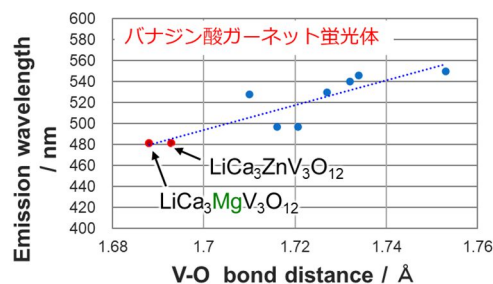


図 1. ガーネット構造バナジウム酸塩蛍光体における発光波長と V-O 結合距離の関係

### [ $\text{MoO}_6$ ] ユニットの持つ新規ダブルペロブスカイト化合物の発見

前述のとおり、バンドギャップの狭小に寄与するイオン、配位ユニットの一つに  $[\text{MoO}_6]$  がある。実際に、 $\text{Eu}^{3+}$  が導入されたこのユニットを有する酸化物蛍光体は近紫外光励起可能な赤色発光を示す。本研究では、 $[\text{MoO}_6]$  ユニットの有する新しい酸化物である  $\text{Ba}_2(\text{Zn}, \text{Y}, \text{Mo})_2\text{O}_6$  を発見した。結晶構造解析の結果、この化合物は、いわゆるダブルペロブスカイト構造を有し、 $[(\text{Zn}, \text{Y}, \text{Mo})\text{O}_6]$  の八面体ユニットを有する。この正式な化学組成は  $\text{Ba}_2(\text{Zn}_{1-3/4x}\text{Y}_{3/4x})(\text{Mo}_{1-1/4x}\text{Y}_{1/4x})\text{O}_6$  で、 $x=0\sim 1.2$  の範囲において、ダブルペロブスカイト構造を維持できる。その格子定数は、 $x$  の増大に伴って増大していくことから、 $\text{Y}$  が格子内に固溶されていることを示唆した。この化合物は、予想した通り淡黄色の体色を示したことから、近紫外光から青色光を吸収し、狭いバンドギャップを有すると予想された。ただし、この材料自身は、紫外線および青色光照射下で発光は示さなかった。この材料に対して、 $\text{Eu}^{3+}$  をドープしたものの、不思議なことにどの波長を照射しても発光を示さなかった。その理由は、明確には不明だが、おそらくバンド構造に由来していると推測される。 $[\text{MoO}_6]$  配位におけるバンドギャップの狭小は、 $\text{Mo}$  が高配位環境に置かれることで伝導帯を形成する  $\text{Mo} 4d$  軌道が下がることで生じると推測される。 $\text{Eu}^{3+}$  の発光は、バンドギャップ内に置かれたその  $4f$  軌道内での遷移であるので、電子が結晶格子へ移動すればおのずと発光は阻害される。また、 $\text{Eu}^{3+}$  の  $4f$  軌道準位はそれ自身が内殻にあるため、ほとんどの結晶内で同一の位置に存在する。したがって、高配位の  $\text{Mo}$  の  $4d$  軌道の降下によって、 $\text{Eu}^{3+}$  の  $4f$  軌道が  $\text{Mo} 4d$  軌道由来の伝導帯に埋没することで、光電流となり発光に寄与できなかつたと推測される (図 2)。

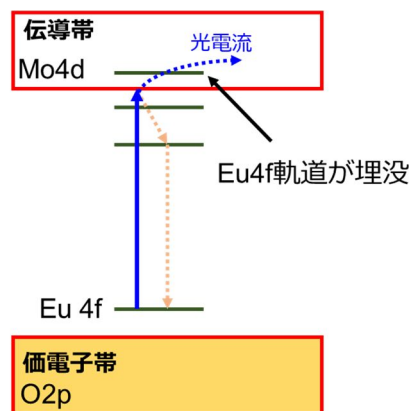


図 2. [ $\text{MoO}_6$ ] ユニットの持つ母体における  $\text{Eu}^{3+}$  の推測される消光機構

### (3) $\text{Eu}^{3+}$ を発光イオンとした青色光応答赤色蛍光体の設計指針

本研究では、遷移金属の CT 遷移を利用して、そのエネルギーを  $\text{Eu}^{3+}$  へ伝達する新しい蛍光体の設計を試みたが、現時点ではその有用な蛍光体開発には至っていない。これまでの研究から得られた知見をまとめ、青色光応答赤色蛍光体の設計指針を提示すると以下ようになる。

遷移金属の  $d$  軌道由来の伝導帯のみを降下させるだけでは、 $\text{Eu}^{3+}$  の  $4f$  軌道の埋没を招く。そのため、バンドギャップの狭小には、価電子帯の上昇をも視野に入れる必要があるため、 $d^0$  と  $d^{10}$  イオンを共存させたような母体酸化物に  $\text{Eu}^{3+}$  を導入させるといった材料設計を展開することで、青色光を効率よく吸収しつつも、 $\text{Eu} 4f$  軌道の伝導帯への埋没を防ぎ、 $\text{Eu}^{3+}$  へのエネルギー移動を実現できると推察した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hasegawa Takuya, Kim Sun Woog, Abe Yusuke, Muto Masaru, Watanabe Mizuki, Kaneko Tatsuro, Uematsu Kazuyoshi, Ishigaki Tadashi, Toda Kenji, Sato Mineo, Koide Junko, Toda Masako, Kudo Yoshiaki	4. 巻 7
2. 論文標題 Determination of the crystal structure and photoluminescence properties of NaEu <sub>1-x</sub> Gdx(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> phosphor synthesized by a water-assisted low-temperature synthesis technique	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 25089 ~ 25094
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7RA01832K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hasegawa Takuya, Abe Yusuke, Koizumi Atsuya, Ueda Tadaharu, Toda Kenji, Sato Mineo	4. 巻 57
2. 論文標題 Bluish-White Luminescence in Rare-Earth-Free Vanadate Garnet Phosphors: Structural Characterization of LiCa <sub>3</sub> MV <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (M = Zn and Mg)	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 857 ~ 866
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.7b02820	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 -
1. 著者名 Hasegawa Takuya, Iwaki Masato, Kim Sun Woog, Ueda Tadaharu, Uematsu Kazuyoshi, Toda Kenji, Sato Mineo	4. 巻 797
2. 論文標題 Blue-light-pumped wide-band red emission in a new Ce <sup>3+</sup> -activated oxide phosphor, BaCa <sub>2</sub> Y <sub>6</sub> O <sub>12</sub> :Ce <sup>3+</sup> : Melt synthesis and photoluminescence study based on crystallographic analyses	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 1181 ~ 1189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.155	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 該当する
1. 著者名 Hasegawa Takuya, Nishiwaki Yoshinori, Fujishiro Fumito, Kamei Shinnosuke, Ueda Tadaharu	4. 巻 4
2. 論文標題 Quantitative Determination of the Effective Mn <sup>4+</sup> Concentration in a Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> :Mn <sup>4+</sup> Phosphor and Its Effect on the Photoluminescence Efficiency of Deep Red Emission	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 19856 ~ 19862
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b02798	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hasegawa Takuya, Tanaka Ryo, Ueda Tadaharu, Toda Kenji	4. 巻 -
2. 論文標題 Preparation of MGF phosphor by O2 postannealing and impact on luminescence properties and crystal lattice	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1111/jace.17222	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8件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 長谷川拓哉, 上田忠治, 戸田健司, 佐藤峰夫
2. 発表標題 酸化物結晶におけるEu <sup>2+</sup> およびCe <sup>3+</sup> 賦活赤色蛍光体の材料設計指針の提案
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川拓哉, 上田忠治
2. 発表標題 近紫外LEDからなる高演色白色LED照明のための蛍光および紫外線遮断の両機能を併せ持つ新規材料の創出
3. 学会等名 (第51回)照明学会全国大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Hasegawa, Tadaharu Ueda
2. 発表標題 BLUE EMISSION IN NEW VANADATE PHOSPHORS WITH GARNET STRUCTURE
3. 学会等名 Phosphor Safari 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川拓哉, 上田忠治, 戸田健司, 佐藤 峰夫
2. 発表標題 5d-4f遷移を利用した赤色酸化物蛍光体の発見と設計指針
3. 学会等名 第375回蛍光体同学会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長谷川拓哉, 西脇芳典, 藤代史, 上田忠治
2. 発表標題 ゾルゲル法により調製した赤色蛍光体Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> :Mn <sup>4+</sup> の蛍光特性とMn原子価状態
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長谷川 拓哉, 上田 忠治
2. 発表標題 新規バナジン酸ガーネット蛍光体の合成と蛍光物性
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 長谷川拓哉, 上田忠治, 戸田健司, 佐藤峰夫
2. 発表標題 酸化物結晶における4f-5d間遷移による赤色発光実現に向けた設計コンセプト
3. 学会等名 第35回希土類討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuya Hasegawa, Yoshinori Nishiwaki, Fumito Fujishiro, Shinnosuke Kamei and Tadaharu Ueda
2. 発表標題 Quantitative Determination of Effective Mn <sup>4+</sup> Concentration and its Influence on Photoluminescence Efficiency of Deep-red emission in Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> :Mn <sup>4+</sup>
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019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