

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：特別研究促進費
 研究期間：2008
 課題番号：20900142
 研究課題名（和文） 高次構造による電子状態と波面の制御を利用した高機能希土類発光体の開発
 研究課題名（英文） Development of functional rare-earth phosphors with control of electronic state and wave-front by nanoscopic structures
 研究代表者
 栗田 厚 (KURITA ATUSI)
 関西学院大学・理工学部・教授
 研究者番号：70170082

研究成果の概要：

希土類イオンを発光中心とする発光体を固相反応によって作製する際に、不純物を加えると発光強度が顕著に増加する現象について、その機構を調べた。 Y_2O_3 、と Eu_2O_3 を原料として焼成して試料を作製する際に ZnO などの不純物を加えると、母体と発光中心添加物との拡散反応が促進され、それによって発光強度が増加することが明らかになった。一方、母体として Gd_2O_3 を使用すると、 ZnO を加えることによって結晶構造が立方晶から単斜晶に変化し、得られた $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 発光体の量子収率は高く、発光ピークが長波長の 623nm 付近にあるため、色純度の高い発光体として利用できる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,300,000	0	2,300,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	2,300,000	0	2,300,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：発光、希土類、固相反応、結晶構造、不純物効果

1. 研究開始当初の背景

本研究は、希土類材料の光反応と、それが微粒子状であることによって生じる光散乱現象を中心に据え、微粒子の界面反応、電子に対する量子サイズ効果も利用して、パノスコピック構造の光機能の可能性を明らかにすることを目的とする。具体的には、ランダム媒質において生じる多重散乱光の干渉による光メモリー効果の原理を応用し、これと希土類材料の永続的ホールバーニング効果、レーザー発振などを合わせて、高機能・高密度メモリーの実現のための原理の実証を目

指す。今まで、高度な機能をもつ光学素子の大多数は、均質な、または精密に制御されたミクロな構造をもつ光学材料を必要とした。本研究は、ランダム媒質に特有の高度な光機能を追及する点に特色があり、今まであまり重視されなかったランダム媒質の光機能の可能性を示すという意義があると考えられる。

2. 研究の目的

希土類イオンや遷移金属イオンを発光中心とする発光体は、不純物を加えて作製する

と、発光強度が顕著に増加する場合がある。例えば、Eu³⁺を添加した SnO₂ 蛍光体に 50 mol% の Mg²⁺ を付加することによって、発光強度が約 6 倍に増加したという報告がある。Y₂O₃:Eu³⁺ 蛍光体においては、ZnO などの不純物を加えると、発光強度が増大することが知られている。Zn を加えた場合の発光効率の向上については、導電性の増加(CL の場合) や結晶性の改善によると考えられているが、実用研究が先行し、詳しい機構は明らかになっていない。そこで我々は、焼成によって試料を作製し、発光特性と X 線回折の測定を行ってその機構を調べた。

3. 研究の方法

試料は、粉末原料から固相反応によって作製した。母体に Y₂O₃ または Gd₂O₃、希土類添加物の原料に Eu₂O₃ を用いた。希土類セスキ酸化物(Ln₂O₃) の結晶構造は温度によって変化し、Eu₂O₃ と Gd₂O₃ は室温では C 型(立方晶) が安定であり、それぞれ約 1100°C、1300°C 以上で B 型(単斜晶) に転移する。一方 Y₂O₃ は 2000°C 以上に温度を上げて C 型(立方晶) を維持する。母体としての Gd₂O₃、添加物としての Eu₂O₃ は、立方晶のままのものと、あらかじめ焼成して単斜晶に転移させたものの両方を用い、結晶構造の違いによる影響を調べた。ZnO 付加の効果을明らかにするため、異なる量の ZnO を加えた試料を空气中で 5 時間、1200°C で焼成し、発光スペクトル測定、X 線回折測定を行った。

4. 研究成果

図 1 に、立方晶の Eu₂O₃ から作製した Y₂O₃:Eu³⁺ の発光スペクトルの ZnO 添加による変化。

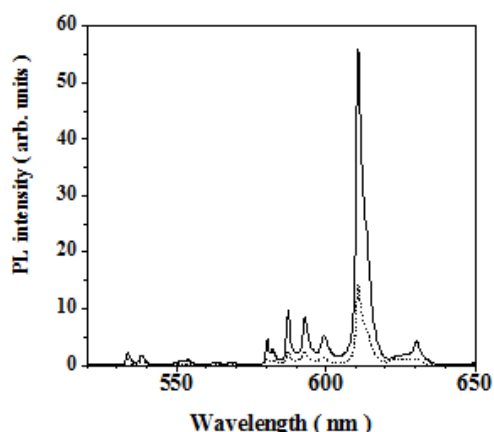


図 1 : Y₂O₃:Eu³⁺ の発光スペクトルの ZnO 添加による変化。点線は ZnO 無添加、実線は ZnO 1mol% 添加。

る変化を示す。発光の測定においては、関与する過程ができるだけ単純になるように、波長 396nm で Eu³⁺ の f-f 遷移を直接励起した。この場合、発光強度の変化の原因として、母体結晶からのエネルギー伝達効率の違いなどは除外できる。図から、ZnO を 1 mol% 加えるだけで、Eu³⁺ による発光強度が約 3 倍に増加していることがわかる。SEM 像の測定から、粒度は ZnO 添加によって顕著な変化は無く、粉末 X 線回折ピークの幅から、結晶性の変化も見られなかった。また、ZnO の融点は焼成温度より高いため、融剤としての働きもしていないと考えられる。Y₂O₃:Eu³⁺ の X 線回折における Y₂O₃ (222) 面のピーク位置は、ZnO の付加量が増えるにつれて、低角側へシフトし、立方晶の Eu₂O₃ の回折ピーク (28.4°) に近づいた。これは、Y₂O₃ の Y が半径の大きな Eu によって置換されることによって生じていると考えられる。一方、Y₂O₃ のみの試料においては、ZnO を加えても、ほとんどシフトが起こらなかった。つまり、このシフトは Eu₂O₃ と ZnO の両方を含む試料でのみ顕著に起きる。また、各試料には立方晶の Eu₂O₃ の回折ピークが観測され、ZnO の付加量を増やすとともに、Eu₂O₃ の回折ピーク強度は減少することがわかった。ZnO の回折ピークも観測されたが、焼成前と後で回折強度に変化が見られず、ZnO は Y₂O₃ にほとんど添加されていないことを示している。

Y₂O₃ に入った Eu³⁺ の量は、近接した Eu³⁺ 間の交差緩和による発光強度変化からも知ることができる。Y₂O₃:Eu³⁺ の 534nm の発光ピークは ⁵D₁→⁷F₁ 遷移によるもので、一方 611nm の発光ピークは ⁵D₀→⁷F₂ 遷移によるものであるが、Eu³⁺ の濃度が増すと Eu³⁺ イオン間のエネルギー移動により、⁵D₁ 準位の分布数が減少する。その結果、611nm の発光ピークに対する 534nm の発光ピークの強度比が減少する。ZnO 付加によるこの比の変化は、X 線回折ピークのシフトとよく対応した。これらの結果から、ZnO を加えていない試料では一部の Eu₂O₃ は Y₂O₃ に入らずに残っているが、ZnO を加えることにより、Y₂O₃ 中での Eu³⁺ の濃度が増加し、それが発光強度増大の主要な原因であると考えられる。Y₂O₃ 中での Eu³⁺ の濃度は、より長時間またはより高温で焼成すれば増加すると考えられるが、ZnO を加えずに 1200°C で 24 時間、または 1500°C で 5 時間焼成した試料よりも、ZnO 5 mol% を加えて 1200°C で 5 時間焼成した試料の方がより強い発光が得られた。

一方、単斜晶の Eu₂O₃ を原料に用いて Y₂O₃:Eu³⁺ を作ると、その発光スペクトルは原料の単斜晶 Eu₂O₃ の発光スペクトルとほぼ同じであり、Eu³⁺ は Y₂O₃ に添加されず、Eu₂O₃ のまま存在していることがわかる。Y₂O₃ は立方晶であるので、単斜晶の Eu₂O₃

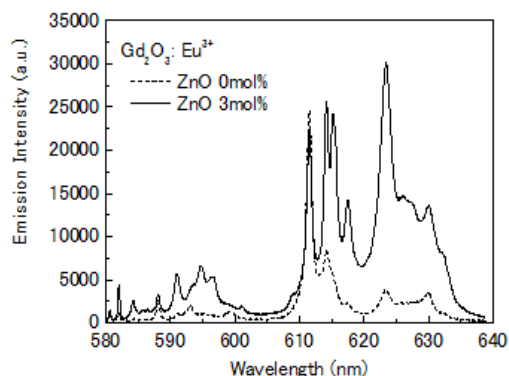


図2: ZnO 添加による Gd_2O_3 (立方晶)+
 Eu_2O_3 (単斜晶 1 mol%)の発光スペクトルの変
化。立方晶(黒色ピーク)から単斜晶(灰色ピー
ク)への変化が見られる。

とは結晶構造が異なるため、 Y_2O_3 に取り込まれにくいと考えられる。この場合でも、 ZnO を加えると、 Eu^{3+} の Y_2O_3 への添加は顕著に進んだ。したがって、 Eu_2O_3 と Y_2O_3 の固相反応は Eu_2O_3 の結晶構造に依存し、 ZnO それを助ける触媒のような役割をしていると考えられる。

つづいて、立方晶または単斜晶の結晶構造をとる Gd_2O_3 を母体とした $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 蛍光体に、 ZnO を付加し、その母体結晶の構造による ZnO の効果の違いについて調べた。 Gd_2O_3 は、約 $1300^\circ C$ 以下では立方晶が安定であり、市販の粉末は立方晶であるが、 $1500^\circ C$ で焼成すると単斜晶となる。単斜晶の Gd_2O_3 に単斜晶 Eu_2O_3 を添加した場合、 ZnO を 1mol%加えるとスペクトル形状は変わらずにの発光強度が約 4 倍に増大し、その原因は Y_2O_3 の場合と同様に、 ZnO によって Eu の添加が促進されたためであることがわかった。一方、立方晶の Gd_2O_3 に単斜晶 Eu_2O_3 を加えた場合は、 ZnO の添加によって、立方晶から単斜晶への結晶構造が変化することが、発光スペクトル形状および XRD 形状の変化から見られた。図 2 に発光スペクトルを示す。単斜晶構造の $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ は、発光ピークが $623nm$ 付近にあり、 $611nm$ に発光ピークを持つ $Y_2O_3:Eu^{3+}$ よりも色純度の高い蛍光体として利用できる。量子収率は、 $396nm$ で励起した場合、 Eu_2O_3 1 mol%の試料で約 60%であった。図 3 に示すように、X線回折の測定から、 ZnO を加えない場合でも、高濃度の Eu_2O_3 を添加すれば単斜晶への変化は起きるが、 Eu_2O_3 濃度を 30 mol%にしても、 Eu_2O_3 1 mol% + ZnO 5 mol%を加えた場合よりも変化は少ないことがわかる。焼成温度の $1200^\circ C$ では、立方晶の Gd_2O_3 が安定

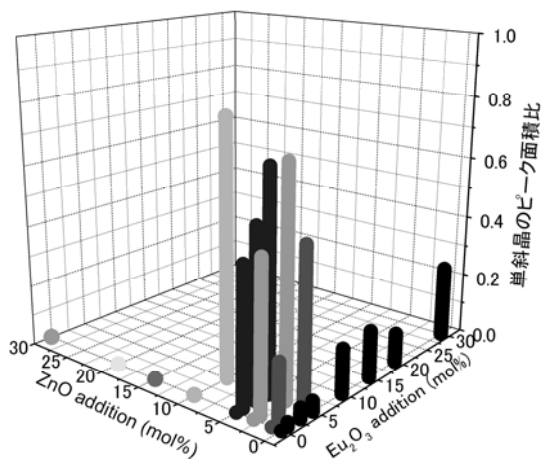


図3: 立方晶の Gd_2O_3 に異なる量の単斜晶
 Eu_2O_3 と ZnO を加えて焼成した試料の XRD
における、単斜晶に変化した Gd_2O_3 の面積比

であるが、少量の Eu_2O_3 と ZnO を加えることにより、低温で結晶の形態が制御されることになる。また、 ZnO のみを立方晶の Gd_2O_3 に加えた場合は、単斜晶への変化は起きない。したがってこの場合も、 ZnO は Eu_2O_3 の効果を助ける働きをしていると見ることができる。

希土類蛍光体を固相反応によって作製するときに ZnO などの不純物を加えると、母体と発光中心添加物との反応が促進されることが明らかになった。これは、より低温またはより短時間の焼成で高効率の蛍光体を得られることを意味する。また、 Gd_2O_3 においては、微量の ZnO によって結晶の形態を制御する可能性が示された。今後は、固相反応の促進以外の不純物の効果、すなわち、短波長の紫外光励起や電子線励起からの発光過程や、液相反応によって蛍光体を作製した場合などに対する ZnO およびその他の不純物の役割を明らかにし、高効率の蛍光体を得るための不純物の利用法を確立することが必要である。

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 1 件)

1. M. Tanaka, Y. Miyako, K. Nishigaki, A. Kurita, H. Hanzawa, "Effects of ZnO Addition on Doping of Eu^{3+} ions into Y_2O_3 ", *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 11 (2008) J61-J63 査読あり

〔学会発表〕（計 1 件）

1. A. Kurita, T. Sakamoto, M. Tanaka,
"Effects of ZnO addition on the
luminescence properties and the
crystal structure of rare-earth doped
Y₂O₃ and Gd₂O₃", The 15th
International Conference on
Luminescence and Optical
Spectroscopy of Condensed Matter
(LYON, FRANCE - 7 July, 2008)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗田 厚 (KURITA ATUSI)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：70170082

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者