

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760571

研究課題名(和文)三原色蛍光体の発光メカニズムの理論的解釈と透光性多結晶体シンチレータ材料への応用

研究課題名(英文)Theoretical understanding of emission mechanism in RGB luminescent phosphor and its application to transparent polycrystalline scintillator material

研究代表者

吉野 正人 (YOSHINO, Masahito)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10397466

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)：発光材料の励起から発光の過程におけるホスト-希土類イオン中での電子の遷移に伴うエネルギーの移動について理解するため、遷移スペクトルと希土類イオンまわりの構造について実験および理論計算による解析を行った。これより、発光や吸収とそのスペクトル変化に寄与する酸化物中の希土類サイトやその周りの構成元素の配置について調べた。また、シンチレータ材料のためのホスト酸化物組成やその透明多結晶化の方法の提案を行った。

研究成果の概要(英文)：Transition spectra and local structures around rare-earth ions are examined by experiments and theoretical calculations to understand the energy transfer associated with electron transition in host-rare earth system of luminescent materials during excitation and emission process. Rare-earth sites that contribute to emission or absorption are identified, and constituent ion arrangements that influence spectrum changes are discussed. Host oxide composition for scintillator material and the preparing process for transparent polycrystalline are proposed.

研究分野：材料物性

キーワード：蛍光体 シンチレータ材料 レーザ材料 希土類イオン 発光材料

1. 研究開始当初の背景

申請者は、構成元素の性質からバンドギャップが広くまた多くの希土類イオンを固溶することが期待できると考え SrY₂O₄ に注目し、Pr³⁺を添加した試料の評価をしたところ、真空紫外励起においてホスト SrY₂O₄ から Pr³⁺ へ励起エネルギーが効率よく移動（ホストによる吸収から希土類イオンへのエネルギー伝達）し、Pr³⁺ が強く発光する材料であることを初めて見出した。また、Pr³⁺ の 4f-5d 遷移の吸収帯による励起で緑と赤色の発光を同時に示し、試料作製条件によって赤色と緑色の発光強度比が変化すること、ホスト SrY₂O₄ はバンド間遷移で青色発光を示すことを見出した。

シンチレータおよびレーザ材料の研究開発は、単結晶が育成でき、その上で短蛍光寿命や高蛍光強度等の特性を持つ材料が対象になる。このため、単結晶育成の可否と実測スペクトルの良し悪しに第一の重きが置かれ、ホストと希土類イオン間のエネルギー授受の解析、ホスト材料と希土類イオンの組み合わせの検討が限定されている。そこで、こういった解析や議論を行うのに適した基本的な実験データが得られる材料が必要であると考え、SrY₂O₄ および関連した酸化物に希土類イオンを添加した材料を対象として、実験および理論計算を組み合わせた解析や検討を行うことを着想した。

2. 研究の目的

SrY₂O₄ および関連した酸化物に希土類イオンを添加した材料の蛍光体としての発光メカニズムを、実験と理論計算を組み合わせることで学術的に解析することを第一の目的とし、また、新しいシンチレータおよびレーザ材料への応用に関係する特性について調べること、透明多結晶の作製を試みることを第二、第三の目的とした。

3. 研究の方法

希土類イオン添加酸化物について作製条件（合成法、希土類イオン濃度、焼成温度・雰囲気等）の異なる試料を合成し、ホストによる吸収から希土類イオンへのエネルギー伝達について酸化物の構造と希土類イオンの占有サイトと電子状態の関係を調べる。このために、以下の3点について解析を行うことにした。

(1) 遷移スペクトルの測定と構造解析および理論計算

発光・励起・吸収スペクトル測定を行い、作製条件の違いに伴う、希土類イオンおよびホストによる吸収・発光波長および強度の違いの傾向をまとめる。構造解析と第一原理計算による電子状態の解析より、吸収および発光している希土類イオンのサイトの種類について調べる。

(2) XANES による価数の解析

各種試料における希土類イオンの価数お

よびその存在割合 (3+/4+存在比) を、XANES 測定および解析により調べる。

(3) 理論計算による希土類イオンのまわりの局所構造の解析

試料間での希土類イオンまわりの配位環境の違い（配位イオン、イオン間距離等）を理論計算を用いて解析する。これらの結果を基に、エネルギー伝達、吸収・発光を発現する条件について考察する。

(4) 透明多結晶の作製

透明多結晶体の開発では、合成温度より少し融点が高い SiO₂ を微量に添加することにより、粒成長の制御、粒界における空孔の低減をさせ、透光性を向上させることがある。SiO₂ の融点よりも合成温度が低い場合には、融点が制御されたガラスを用いることを考察し、対象酸化物に添加することで透明多結晶を作製する。

4. 研究成果

(1) Ce 添加した Ba₃Y₂B₆O₁₅

SrY₂O₄ に構成元素に近い Ba₃Y₂B₆O₁₅ について注目し、Ce および Pr を添加した試料について発光、吸収特性を調べた。Ba₃Y₂B₆O₁₅ は可視から真空紫外にわたる広い波長で透過率が高いことが期待でき、特に Ce 添加した試料について紫外および真空紫外域での励起、発光スペクトルを解析することで、試料中の電子・正孔の移動について調べた。

出発物質の BaCO₃ と Y₂O₃ と CeO₂ を混合し、加圧成形した後、窒素気流中で焼成した。焼成後の試料に H₃BO₃ を混合した後、加圧成形してから窒素気流中で再度焼成することで Ba₃(Y_{1-x}Ce_x)₂B₆O₁₅ (x=0, 0.005, 0.010) を作製した。焼成後には窒素-水素混合気流中で還元処理を行った。励起・発光スペクトルは分子科学研究所極端紫外光研究施設(UVSOR) BL3B にて温度 10 K で測定を行った。XANES 測定はあいちシンクロトロン光センター-BL5S1 にて行った。また、結晶構造に基づいたクラスターモデルを構築し、相対論 DV-X α 法を用いて電子状態計算を行った。この結果から理論吸収スペクトルを求め、実験結果との比較を行った。

図 1 の左側に Ba₃(Y_{0.995}Ce_{0.005})₂B₆O₁₅ の励起スペクトルを示す。これより、励起のピークは 187 nm、261 nm、336 nm、356 nm、388 nm にあることが分かる。このピークのうち、187 nm のピークは Ba₃(Y, Pr)₂B₆O₁₅ の励起スペクトルとの比較から、ホストのバンド端の吸収に対応すると考えられる。また Ba₃Y₂B₆O₁₅ には 2 つの Y サイト (以下、Y1 と Y2) が存在しており、それぞれを Ce で置換した構造モデルでの計算より求めた理論吸収スペクトルの結果から、336 nm、356 nm のピークはそれぞれ Y1 サイトおよび Y2 サイトの Ce³⁺ の吸収であると考えられた。図 1 の右側に励起波長 187 nm、336 nm、356 nm で励起したときの発光スペクトルを示す。これより、ホストのバンド端への励起と Y1 サイトの Ce³⁺

(Ce_{Y1}) への励起では 437 nm、Y2 サイトの Ce³⁺ (Ce_{Y2}) への励起では 430 nm に発光を示すことが分かる。このことから、バンド端へ励起された電子は主に Y1 サイトの Ce³⁺に移動し、そこで発光に寄与していると考えられる。

図 2 に電子状態計算から得られたエネルギー準位を示す。ここではホストの価電子帯の上端を 0 eV とした。伝導帯の底は Y 4d と B 2p 軌道で構成されており電子は Y 4d と B 2p 軌道から Ce 5d 軌道へ移動していると考えられる。ホストの伝導帯の底と Ce 5d 軌道との相対的な位置関係は、Y1 サイト置換モデルでは Ce 5d 軌道の方が下にあるが、Y2 サイト置換モデルでは伝導帯の底の方が下にある。そのため伝導帯に励起された電子はより安定な Y1 サイトの Ce 5d 軌道へ移動したと考えられる。このことから、効率的な電子・正孔の移動には Ce 5d 軌道がホストの伝導帯に対して低いエネルギー準位にあることが有効であることが示唆された。Ba₃Y₂B₆O₁₅ は近年構造解析された物質であり、Ce および Pr 等を添加した遷移スペクトルおよびその解析の報告例はない。

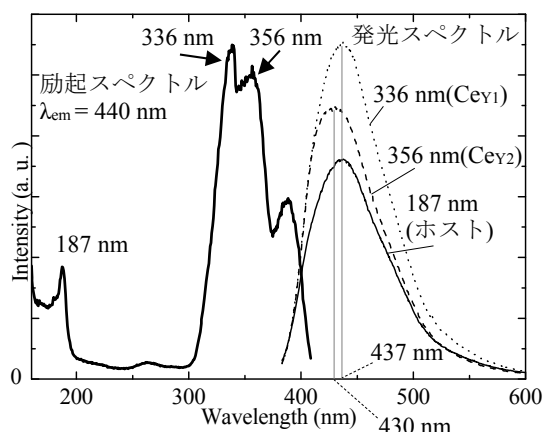


図 1 Ba₃(Y_{0.995}Ce_{0.005})₂B₆O₁₅ の (左) 励起スペクトル (右) 発光スペクトル

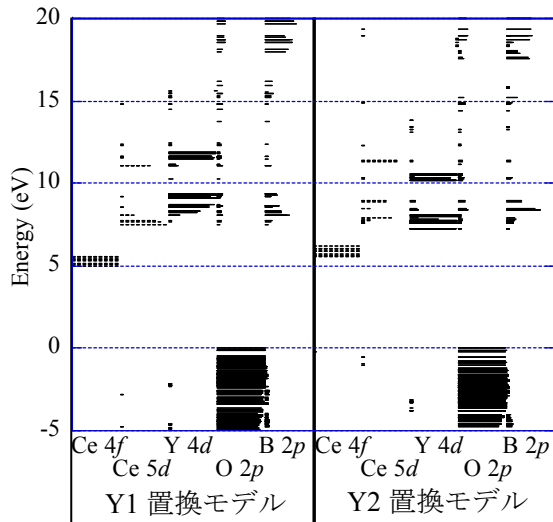


図 2 エネルギー準位図 (左) Y1 置換モデル (右) Y2 置換モデル

ここで、還元処理前の試料では発光をほとんど示さなかったが、還元処理後には上記のような発光を示した。この還元処理前後での Ce の価数の変化を調べるために XANES 測定と解析を行ったところ、還元処理前には Ce⁴⁺ が支配的であったところ、処理後には Ce³⁺ が支配的となっていることが確認できた。

Ba₃Y₂B₆O₁₅ はホウ素を含んでおり、また合成時にホウ素源を最後に加えているため、余剰に加えたホウ素源によって粒界にガラス状の酸化ホウ素を生成させ透明多結晶を作製することを期待している。本研究期間では、余剰のホウ素源は加えず、合成後の Ba₃Y₂B₆O₁₅ の放電プラズマ焼結により透明多結晶の作製を試みたが透明な試料は得られなかった。今後は、適切な焼成プロセスおよび焼成後のアニール条件の検討とあわせて余剰ホウ素を加えた場合についても検討を行う。透明多結晶作製の検討として添加物を含んだ酸化物の例として Sc 添加 SrTiO₃ の焼成を実施し、焼成温度、粒度などの検討を行い、透明性向上に対して基礎的な情報が得られたため、今後、他の酸化物系に適用できるように検討を進める。

(2) Nd 添加したガーネット構造酸化物

レーザ材料等において励起光の吸収バンドがブロードになることが高機能化につながる場合がある。ここでは、発光材料の励起光吸収特性という点でこれに注目し、酸化物中に添加された Nd³⁺ 周りの環境が複数種混在することで起こる吸収ピークの重ね合わせによる吸収バンドのブロード化を検討した。そのために、組成を変化させたガーネット構造酸化物をホスト材料として、組成変化が吸収バンドのブロード化に及ぼす影響について調べた。

Y₃Al₅O₁₂ (YAG) の Al サイトにイオン半径の異なるイオンを置換した Y₃M_xAl_{5-x}O₁₂ (M=Sc, Ga) (x=0, 1, 2) をホスト材料として、Nd³⁺ を 1 mol% の濃度で添加した試料を固相反応法で作製した。各試料の吸収スペクトル(拡散反射法)とフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを測定した。また、YAG の Y サイトを Nd で、Al サイトを Sc で置換した構造モデルの構造最適化計算を VASP コードを用いて行った。

YAG の一般式は(C)₃(A)₂(D)₃O₁₂ であり、作製した試料において、Nd は(C)サイトの Y と置換し、Sc や Ga は(A)サイトの Al と置換していることがリートベルト解析からわかった。図 3 に各試料の吸収スペクトルを示す。ここで、LD と示したのは、Nd:YAG レーザで用いられる励起波長 808 nm と同じ波長の半導体レーザであり、図ではそのスペクトルを比較として示している。これらより、ホスト材料の組成を変化させても、808 nm の吸収ピークの大きなブロード化は確認できなかった。構造モデルとして、同一組成であるが Nd 周りの環境が異なるセルを構築して構造最適化計算を行ったところ、それらの格子エ

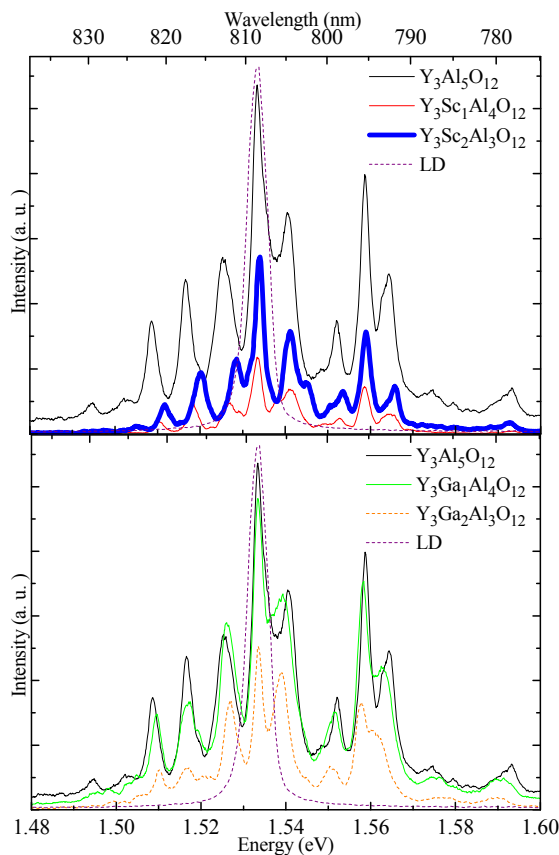


図 3 Nd 添加 $Y_3M_xAl_{5-x}O_{12}$ の吸収スペクトル
 (上) 1 mol% Nd: $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ ($x=0, 1, 2$)
 (下) 1 mol% Nd: $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}$ ($x=0, 1, 2$)

エネルギーを比較すると 0.02 %以下の差しかなかった。これより、組成変化させることで Nd 周りの環境は複数種混在していると考えられる。その一方で上記のとおり組成変化により吸収バンドのブロード化が確認できなかったのは、それら複数環境における Nd 周りの局所構造間の差が小さいことが原因であると考えられる。また、Al サイトを置換することで吸収強度は弱くなっているが、 $x=1$ の場合を比較すると、Sc で置換した試料においては、吸収強度が大きく減少しているのに対し、Ga で置換した試料においては、僅かに減少しただけであることがわかる。Al と Ga, Sc のイオン半径を比較すると、 $Al^{3+}/Ga^{3+}=0.89$ 、 $Al^{3+}/Sc^{3+}=0.76$ となる。イオン半径が近いこと、Ga で置換した試料での Nd 周りの環境は YAG と類似しており、吸収強度の減少も僅かであったと考えられる。

一方で、1064 nm 付近の PL スペクトルでは吸収強度に対応せず、Ga 置換で $x=1$ の場合に YAG よりも発光強度が大きく、最大強度になった。また、Sc 置換では $x=1$ の場合の発光も $x=2$ の場合と同程度であった。1064 nm の発光は、 ${}^4F_{5/2}$ に励起された電子が非輻射で ${}^4F_{3/2}$ に遷移した後の ${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_{11/2}$ 遷移である。置換量が $x=1$ の試料の発光強度が $x=2$ に比して高い原因は、 $x=1$ の場合に Nd の占有するサイトの対称性が低下したためと考えられる。 $4f$ 殻内遷移は禁制であるが、希土類イオンが結晶

中に添加されることで、遷移が許容され、サイトの対称性が低下するほど、発光強度も増加する可能性がある。

ここで作製した試料においては、ホスト材料の組成変化による吸収バンドのブロード化は確認できなかった。今後、空孔を導入することで、結晶中にある複数種の Nd 周りの環境の差が大きなホスト材料の作製を検討する。

(3) Pr 添加した SrY_2O_4 と BaY_2O_4 の比較

作製条件が異なる試料で三原色の発光を示した Pr 添加 SrY_2O_4 において、510 nm あたりの緑色発光と 650 nm あたりの赤色発光の発光強度比の制御について検討するため、同様な構造をもつ BaY_2O_4 に Pr を添加した試料を作製し、その発光強度比等を調べた。 SrY_2O_4 と同様な傾向として大気中で焼成した試料において発光強度は全波長において小さいが、緑色発光がより抑えられていた。また、窒素-水素混合気流中で焼成した場合には、 SrY_2O_4 と比較すると相対的に赤色発光が大きいことがわかった。これらより、物質間の Pr サイトの違いと Pr^{4+} の存在による吸収量の違いがあると思われるが、今後、局所構造および吸収スペクトルの解析を行い、Sr サイトの置換効果について調べることを検討している。 Pr^{3+} の $4f$ 殻内遷移における発光ピーク強度比はこれまでエネルギーレベル間での励起および緩和過程で議論がされているため、本研究で得られた構成元素および希土類イオンサイトに関する結果と併せて考察を行うことで議論の進展が見込まれると考えている。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 4 件)

① 渡邊真太、吉野正人、山田智明、長崎正雅、中谷真人、尾上順、小笠原一禎、第一原理計算と分光実験による複合酸化物中への希土類イオンの添加効果解析、第 356 回蛍光体同学会講演会、2015 年 2 月 13 日、機械振興会館 (東京都・港区)

② 堀田元樹、吉野正人、渡邊真太、山田智明、長崎正雅、Ce 添加 $Ba_3Y_2B_6O_{15}$ の遷移スペクトル測定と解析、平成 26 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2014 年 12 月 6 日、名古屋工業大学 (愛知県・名古屋市)

③ 渡邊真太、長井仁史、吉野正人、小笠原一禎、山田智明、長崎正雅、Analysis of Optical Properties and Local Structures for Lanthanides doped $Y_3Sc_2Al_3O_{12}$ 、Research Center for Coordination Molecule-based Devices "Searching for New Molecular Magnetic Compounds" 2013 Symposium on Coordination Compounds as Molecular Magnetic Materials、2013 年 10 月 12 日、関西学院大学 (兵庫県・三田市)

④長井仁史、吉野正人、渡邊真太、山田智明、長崎正雅、ガーネット構造酸化物に添加したNd³⁺の吸収特性に及ぼすホスト組成の影響、第73回応用物理学会学術講演会、2012年09月12日、愛媛大学・松山大学（愛媛県・松島市）

〔その他〕

ホームページ等

<http://enemat.nucl.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉野 正人 (YOSHINO, Masahito)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10397466