

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810136

研究課題名(和文) Ce<sup>3+</sup>添加ガーネット蛍光体における光誘起電子移動を利用した蓄光特性の発現研究課題名(英文) Development of persistent luminescence phosphors utilizing light-induced electron transfer in Ce<sup>3+</sup>-doped garnet materials

研究代表者

上田 純平 (Ueda, Jumpei)

京都大学・地球環境学堂・助教

研究者番号：90633181

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)：近年、低環境負荷・省エネルギーといった利点から白色LEDが室内照明として急速に普及し始めている。一般に白色LEDは青色LEDと黄色蛍光体から構成されており、紫外光や紫光を含まない。よって、避難用標識等に使用される長残光蛍光体(蓄光材料)は、青色光によって蓄光できる必要がある。本研究において、既存残光蛍光体の特性に匹敵する青色蓄光可能な長残光蛍光体の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Recently, white LEDs have started to be widely used as an indoor illumination due to the high luminous efficacy, high energy saving and so on. In general, white LEDs are composed of blue LEDs and yellow phosphors, so that the white LEDs do not include UV and violet light. Therefore, persistent phosphors used as emergency signs in indoor environment should be charged by blue light. In this study, we successfully developed new blue light chargeable persistent ceramic phosphor, which has a comparable persistent property compared with well known SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu-Dy persistent phosphors.

研究分野：無機材料化学

キーワード：長残光蛍光体 蓄光材料 電子移動 希土類イオン 熱ルミネッセンス 電子トラップ

## 1. 研究開始当初の背景

近年、白色 LED(Light Emitting Diode)は、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、固体照明デバイスとして、白熱電球はもちろん蛍光管を置き換えつつある。一般的に普及している白色 LED は、青色 LED と黄色蛍光体で構成され、黄色蛍光体には主に  $Ce^{3+}$  を添加した  $Y_3Al_5O_{12}$  (Yttrium Aluminum Garnet, YAG) ガーネット結晶が使用されている。この Ce:YAG 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。

我々は、これまでに  $Ce^{3+}$  添加ガーネットの消光原因の研究に取り組み、Al を Ga で置換した  $Ce:Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$  の消光原因を、光伝導度測定から 5d 準位から伝導帯への電子移動によるものであると突き止めた。この 5d 励起準位からの電子移動による消光の証明は、高効率蛍光体の設計に新しい指針を与えるものになったが、反対にこの電子移動プロセスを利用する新規機能性材料の開発の着想に至った。

そこで、励起電子がある欠陥に捕獲されることで、励起したエネルギーを一時的に、保存する蓄光材料、また、それを発光として再び取り出す残光材料が実現可能ではないかと考えた。 $Ce^{3+}$  添加ガーネット蛍光体の残光に関しては、1969 年に観測の記述はあるが、残光物性評価や残光機構などの研究は報告されていない。我々は、実際に励起 5d 電子が、伝導帯と相互作用するガーネット蛍光体で緑色残光の発現に成功し、前述の電子移動プロセスが蓄光特性に影響することを見いだした。しかしながら、未だ局在励起電子準位(5d 準位)とホストの非局

在系電子構造(価電子帯・伝導帯)の関係が蓄光に与える影響や、電子トラップ種類やそのトラップ深さのガーネット組成との関係など、 $Ce^{3+}$  添加ガーネット蛍光体の蓄光・残光に関わる電子移動機構の全貌解明には至っていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、 $Ce^{3+}$  添加ガーネット蛍光体における、 $Ce^{3+}$  の 5d 励起準位、伝導帯、電子トラップ準位との相対位置関係のガーネット組成依存性と共ドーパント添加が与えるトラップ準位の変化とそのエネルギー位置、そして得られた知見から蓄光・残光材料の開発を目指す。

## 3. 研究の方法

$Ce^{3+}$  添加ガーネット蛍光体を作製し、5d 励起準位、伝導帯、電子トラップ準位の相対エネルギー関係の解明とガーネット結晶組成・共添加イオン種類による新規トラップ準位の解析を光学特性評価から行う。そして、それらが蓄光特性に与える影響を評価し、電子移動機構の解明と蓄光材料のマテリアルデザインの構築を行う。

## 4. 研究成果

図 1 に、 $Ce^{3+}$  単独添加  $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$  と  $Ce^{3+}$ - $Cr^{3+}$  共添加  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$  ( $x=2.5, 3, 3.5$ ) の熱ルミネッセンス(TL)グローブカーブを示す。 $Ce^{3+}$  単独試料においては、内因性欠陥に由来すると考えられる微弱な複数の TL グローブピークが観測されたが、 $Cr^{3+}$  を共添加することで、これら微弱なピークが消え、100 倍以上強い TL グローブピークが 1 本室温付近に現れた[22]。この結果より、 $Cr^{3+}$  が非常に優れた電子トラップとして働いていることが分かる。また、ガーネットホストの Ga 濃度を増加させると、TL グローブピーク温度が低温シフトした。TL

ピーク温度は、トラップから電子（または、ホール）を解放させるためのエネルギーに比例し、Hoogenstraaten 法による解析[25]から、トラップ深さは、 $x=2.5$  の  $0.92\text{eV}$  から  $x=3.5$  の  $0.67\text{eV}$  まで変化することが分かった。このトラップ深さのエネルギー変化は、伝導帯下端のエネルギーシフトと対応しているため、トラップが作るエネルギー準位は、ホスト材料に関係なく一定で、伝導帯下端エネルギーが変化することによって、トラップ深さが変化していると考察された(図 8 内挿図参照)。

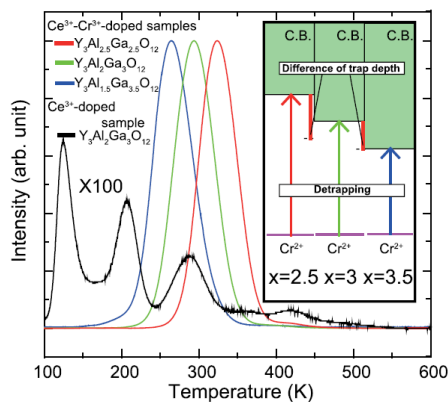


図 1.  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$  共添加試料と  $\text{Ce}^{3+}$  単添加試料の熱ルミネッセンスグローカーブ[22]

図 2 に  $460\text{nm}$  の青色光を 10 分間照射した後の残光減衰曲線を示す。Ce-Cr 共添加試料は、非常に強い長残光を発現しており、 $\text{Ce}^{3+}$  単添加  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  と比較すると、Ce-Cr 共添加  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  は、5 分後において約 4000 倍の残光強度を有することが分かった。なお、強励起下において  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$  粉末と本セラミックス試料を比較すると、 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$  は 60 分程度まではより強い残光強度を示した。

また、減衰曲線の特性は、トラップ深さにより変化させることができ、トラップ深さが浅いと、残光初期強度が

強くなる代わりに、残光時間は短くなる。一方、トラップ深さが深いと、残光初期強度が弱くなり、残光時間は長くなる。このように、本残光蛍光体は、残光初期強度と残光時間の特性をガーネット母体組成で制御できるという特徴を持つ。

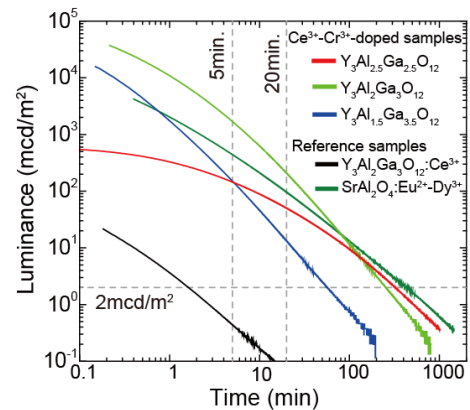
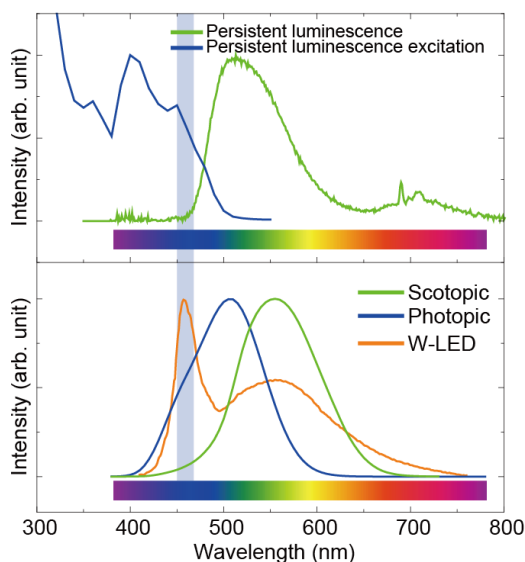


図 2.  $\text{Ce}^{3+}$  単添加試料と  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$  共添加試料の長残光減衰曲線[22]

図 3 に  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$  に  $460\text{nm}$  の励起光を 5 分間照射し遮断後 5 分後の残光スペクトルと 5 分後の残光強度を励起波長でプロットした残光励起スペクトルを示す。残光スペクトルのピークは、 $505\text{nm}$  付近に位置し、残光色としては緑色になる。残光波長は、暗視野と明視野ともに感度の高い波長域であるため、視認性の高い夜光塗料になり得る。また、残光励起スペクトルにおいては、 $380\text{nm}$  から  $500\text{nm}$  の波長範囲に、強い蓄光可能な励起バンドが観測された。このバンドは、 $\text{Ce}^{3+}$  の  $4f$  基底準位から最低  $5d$  励起準位 ( $5d_1$ ) に帰属することができる。よって、蓄光過程は、 $\text{Ce}^{3+}$  の励起電子が伝導帯を介して電子トラップに移動していることを強く示唆している。また、白色 LED (青色 LED +  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ ) の発光スペクトルと残光励起スペクトルを比較すると、青色 LED の  $460\text{nm}$  のピーク付近に、励起バンドを有していることから、本長残光蛍光体は、青色 LED から構成される白色

LED 照明下においても蓄光可能であることが分かる。SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>-Dy<sup>3+</sup>は紫外線照射後の残光特性は優れるものの、近年普及著しい白色 LED 照明下では特性が劣るといふ問題点が指摘されていたが、本材料は LED ランプの主成分波長である青色光での蓄光が可能であり、次世代の室内照明用の長残光蛍光体としての応用が期待できる。



**図 3. (上)Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup>蛍光体における残光と残光励起スペクトル、(下)明視野、暗視野の視感度曲線と白色 LED (W-LED)の発光スペクトル**

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 4 件)

**Jumpei Ueda**, Pieter Dorenbos, Adrie J. J. Bos, Keisuke Kuroishi and Setsuhisa Tanabe, "Control of electron transfer between Ce<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> in the Y<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> host via conduction band engineering", *Journal of Material Chemistry C* **3**, 5642 (2015) 査読有  
<http://dx.doi.org/10.1039/c5tc00546a>

Jian Xu, **Jumpei Ueda**, Keisuke Kuroishi, and Setsuhisa Tanabe,

"Fabrication of Ce<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup>-co-doped yttrium aluminium gallium garnet transparent ceramic phosphors with super long persistent luminescence", *Scripta Materialia* **102**, 47 (2015) 査読有

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.01.029>

**Jumpei Ueda**, Keisuke Kuroishi, and Setsuhisa Tanabe, "Yellow persistent luminescence in Ce<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup>-codoped gadolinium aluminum gallium garnet transparent ceramics after blue-light excitation", *Applied Physics Express* **7**, 062201 (2014) 査読有

<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.7.062201>

**Jumpei Ueda**, Keisuke Kuroishi, and Setsuhisa Tanabe, "Bright persistent ceramic phosphors of Ce<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup>-codoped garnet able to store by blue light", *Applied Physics Letters* **104**, 033519 (2014) 査読有

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4868138>

[学会発表](計 4 件)

○**Jumpei Ueda**, "New Bright and Long Persistent Ceramic Phosphors of Ce<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup> Codoped Garnet by Blue Light Excitation", *Phosphor Global Summit 2015* (San Francisco, March 16, 2015) 招待講演

○**Jumpei Ueda**, Keisuke Kuroishi, Setsuhisa Tanabe, "Yellow persistent luminescence in Ce<sup>3+</sup>-doped Gd<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> ceramics with metal codopant", *6th Int'l Conf. on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications*

(ICOOPMA 2014) (Leeds, July 27-31, 2014)

○**Jumpei Ueda**, Keisuke Kuroishi, Setsuhisa Tanabe, "New bright and long persistent ceramic phosphors of Ce<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup> codoped garnet by blue light excitation", *The 17th International Conference on Luminescence (ICL'14)*, (Wroclaw, July 13-18, 2014)

○**Jumpei Ueda**, Sestuhisa Tanabe, "Band gap engineering and persistent luminescence in Ce<sup>3+</sup>-doped garnets", The 4th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, IL91, Gdansk, Poland (July 14-19, 2013) 招待講演

〔産業財産権〕  
出願状況(計 1件)

名称：蛍光体、及び蛍光体の製造方法  
発明者：上田純平、黒石景友、田部勢津久  
権利者：国立大学法人京都大学  
種類：特許  
番号：特願 2013-273573  
出願年月日：2013年12月27日 (金)  
国内外の別：PCT出願済み

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.talab.h.kyoto-u.ac.jp/index.html>  
<http://jumpeiueda.populr.me/home>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

上田 純平 (UEDA, Jumpei) 京都大学・地球環境学堂・助教 研究者番号：90633181