

(5) 光機能性セラミックス材料の開発

(5) - 1 新規蓄光・蛍光材料の開発

研究機関 九州大学大学院総合理工学研究院 森永健次、村田貴広
福岡県産業・科学技術振興財団 金 徳南

①研究の概要

蓄光体ではこれまでに緑色の残光を示す材料が実用化されている。蓄光体の更なる市場拡大のためには蓄光体によるフルカラー化が必要である。そこで本研究のフェーズⅠでは、主に新規赤色および青色蓄光材料の開発を行い、ブラックライト照射後、約 30min 赤色の残光を示す蓄光体を見出した。

近年、照明光の演色性を向上させるために色度が良好な赤色蛍光体の開発が切望されている。本研究のフェーズⅡでは、主に従来品よりも色度が良好な赤色の発光を示す蛍光体の開発を行い、従来品よりも赤色蛍光の色度が良好な蛍光体の組成開発に成功した。さらにフェーズⅡでは蓄光・蛍光特性に及ぼす粉体サイズ効果についても研究を行った。

②フェーズⅠの取り組み - 新規赤色蓄光体の開発 -

②-1 目的

1990 年代初頭、残光特性に優れた Eu^{2+} ドープアルカリ土類-アルミン酸塩系蓄光体が開発・実用化された。この材料はマトリクス組成に依存して残光色に変化し、特に $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ および $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ において光の三原色のうち緑色と青色の残光を得ることが可能となっている。 $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ドープアルカリ土類-アルミン酸塩系蓄光体の実用化を契機として、この蓄光体の残光機構の解明および更なる残光特性の向上や、新しい蓄光体の開発に関する研究が活発に行われるようになった。

蓄光体の特徴として、励起源である太陽光または蛍光灯の光エネルギーを蓄えることで励起光遮断後も残光が長時間持続する点が挙げられる。そのため、残光強度が高く、残光時間が長い蓄光体の開発が可能となれば、液晶のバックライトなど省エネルギータイプの光源として新たな利用価値を見出すことができる。また残光色として光の三原色が揃えば、蓄光体を利用した新しい省エネルギータイプの広告塔への応用も期待される。このような用途に対応するためには $100\text{mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上の残光輝度を 8 h に渡って維持することが要請される。しかしながら、著者らの知る限り、最も残光特性に優れている $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ドープアルカリ土類-アルミン酸塩系蓄光体でも $100\text{mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ に達するまでの残光時間はおよそ 2 h である。また、 $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ドープアルカリ土類-アルミン酸塩系蓄光体においては光の三原色である赤色の残光を示さないため、蓄光体を用いたフルカラー表示への応用に問題がある。従って、上記のような応用を行うためには $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ドープアルカリ土類-アルミン酸塩系蓄光体と同等以上の残光特性を示す赤色蓄光体の開発が必要となる。また、 $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ドープアルカリ土類-アルミン酸塩系蓄光体における青色残光の色度は良好ではなく、フルカラー化のためにはその改善も重要な課題となる。

本研究では、 Eu^{2+} 、 Dy^{3+} ドープアルカリ土類-アルミン酸塩系蓄光体では発現されていない赤色の残光を示す材料の開発を主たる目的として、赤色蛍光を示す代表的な種々のフッ化物・酸化物系の化合物およびガラスを調製した。その結果、Mn イオンドープ酸化物ガラス、 $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ および $\text{MgGeO}_3 : \text{Mn}^{2+}$ において赤色の残光を示した。本プロジェクトでは、その中で比較的良好な赤色残光特性を示した $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ および $\text{MgGeO}_3 : \text{Mn}^{2+}$ について新規赤色蓄光体の開発を行った。特に $\text{MgGeO}_3 : \text{Mn}^{2+}$ についてはフッ化物を添加によるオキシフルオライド系に組成を展開し、残光特性の向上についても検討を加えた。またこれと並行して青色蓄光体の開発についても行った。

②-2 実験方法

$\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ の原料には、市販の Y_2O_3 (高純度化学研究所製、99.9%)、 V_2O_5 (添川理化学製、99.9%)、 Eu_2O_3 (高純度化学研究所製、99.99%) を用いた。 Eu^{3+} についてはマトリクス of YVO_4 に対して Eu_2O_3 を添加した。これらの試薬を全体として 3g、所定の組成比になるよう秤量、混合した。これをアルミナルツボを用いて大気中、焼成温度・時間および Eu_2O_3 添加量をそれぞれ 1000-1500°C、1-15 h、2.5-20 mol% の範囲で変化させて試料を調製した。

Mn イオンドープ MgO-GeO_2 系化合物は一般的な固相反応によって調製した。 MgO-GeO_2 系には 3 つの化合物が存在するのでこれらをマトリクスとして用いた。Mn イオンは MnCO_3 で添加した。 MgF_2 と希土類酸化物はフラックスおよび賦活助剤として添加した。試料の調製には MgO 、 GeO_2 、 MnCO_3 、 MgF_2 、希土類酸化物の高純度試薬 (99.9~99.999%) を使用した。全量が 5 g となるように所定量各種試薬を計り取り、アルミナ乳鉢と乳棒で混合した。混合試薬を白金ルツボ中で大気中 1673K、1h 焼成した。焼成した試料をアルミナ乳鉢と乳棒で粉碎し、篩により 53-38 μm の粉体を蛍光および残光測定に用いた。

蛍光・残光スペクトルおよび残光の経時変化を室温にて蛍光分光測定装置 (F-4500、日立製作所製) および時間分解蓄光・蛍光特性評価システムを使用して波長 600-750nm の範囲で測定した。励起光源として蛍光測定にはキセノンランプを残光測定にはキセノンランプもしくはブラックライトをそれぞれ使用した。結晶相の同定には粉末 X 線回折装置を用いた。更に、Mn イオンドープ MgO-GeO_2 系化合物については化合物中に存在する欠陥準位を明らかにするため、EPR スペクトル測定およびグロー曲線測定を行った。

青色蓄光体の調製のために市販の純度 99.9%以上の試薬を用いた。青色残光を示す光アクティブイオンの候補として Ce^{3+} および Cu^+ について実験を行った。

②-3 結果

図 5-1-1 に Xe ランプ励起による YVO_4 の蛍光スペクトルおよび Xe ランプ励起遮断 30 s 後における 5.0 mol% Eu_2O_3 ドープ YVO_4 の残光スペクトルを示す。 Eu^{3+} をドープしていない YVO_4 は紫外線励起により 450nm 付近にピークをもつ青色蛍光を示した。 YVO_4 マトリクスに Eu^{3+} をドープすることにより、 YVO_4 の青色蛍光は消失し、 $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光

体と同様に、595nm 付近に Eu^{3+} による ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ の磁気双極子遷移とともに、620nm にピークを示す ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ の電気双極子遷移に基づく赤色残光を示した。この現象は、350–550nm の波長域において Eu^{3+} の ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 、 ${}^5\text{D}_2$ 、 ${}^5\text{D}_3$ 、 ${}^5\text{D}_4$ 各遷移および電荷移動吸収帯と YVO_4 の青色蛍光帯が重なるため、 YVO_4 の吸収したエネルギーが Eu^{3+} に移動することにより、 Eu^{3+} の遷移による赤色残光のみが得られたと考えられる。

次に、焼成時間・温度および Eu_2O_3 添加量を変化させて調製した各試料の減衰曲線を測定した。図 5-1-2 に一例として、 $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 蓄光体の残光強度と時間の関係を両対数で示す。図 5-1-2 より、初期強度が高いほど、また傾きが小さいほど残光時間が長くなることが示唆される。本研究では焼成時間・温度および Eu_2O_3 添加量を変化させて調製した各試料において、傾きの変化は 0.8–0.9 の範囲内であり、残光時間を支配する主たる因子は初期強度 I_0 であった。

蓄光体の残光特性は、マトリクス組成、焼成温度・時間・雰囲気、光アクティブイオンドーパ量のみならず蓄光体の粒径および粒子の形状にも依存する。粒径と蓄光体の残光特性の関係については明らかにされていないものの、一般に、粒径が大きいほど残光特性が良好になることが知られている。ここで、図 5-1-3 に一例として $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 蓄光体の SEM 写真を示す。本研究では合成条件を変化させて調製したいずれの試料においても粒径は 1 μm 以下で、図 5-1-3 に示したような形態であった。SEM 観察によって求めた粒子のサイズや形状に変化はみられなかったが、XRD 測定によって算出した結晶子径は調製条件によって変化した。そこで、以降の実験については焼成温度・時間および Eu_2O_3 添加量の最適化を行い、残光時間に及ぼす粒径の影響について結晶子径を用いて検討した。

図 5-1-4 に焼成時間 3h 一定として調製した 5.0mol% Eu_2O_3 ドープ YVO_4 蓄光体における焼成温度と残光時間の関係を示す。また XRD 測定から求めた YVO_4 の結晶子径も同時に示している。残光時間は 1100°C で最長となり、この焼成温度が最適であることが理解できる。また、焼成温度に対して残光時間および結晶子径は同様な変化を示し、結晶子径も 1100°C で最大値となった。図 5-1-5 に 1100°C および 1300°C で焼成した試料の XRD パターンをそれぞれ示す。1100°C で焼成した試料では図 5-1-5 (a) に示すように YVO_4 に一部 Y_2O_3 が混在していることが確認できる。これは Y^{3+} と Eu^{3+} の原子価が等しく、イオン半径が同程度であるためドーパした Eu^{3+} が Y^{3+} のサイトに置換固溶し、余剰となった Y^{3+} が Y_2O_3 として析出したためであると考えられる。焼成温度が 1100°C よりも高温になるにつれて YVO_4 の結晶子径は減少し、1300°C 以上の高温で焼成した全ての試料において図 5-1-5 (b) に示すように、 YVO_4 以外に $\text{Y}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ の結晶相が確認された。これは、高温における V_2O_5 の揮発による組成変動が原因であると推察される。従って、 $\text{Y}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ が生成されず、マトリクスである YVO_4 の結晶子径が最大となる 1100°C で焼成したときに残光時間が最長となったと考えられる。

図 5-1-6 に 5.0 mol% Eu_2O_3 ドープ YVO_4 蓄光体を 1100°C で調製したときの焼成時間と

残光時間および結晶子径の関係を示す。焼成時間の増加に伴い、残光時間および結晶子径ともに増加し、焼成時間 3 h を越えると両者ともほとんど変化しなかった。また、3 h 以上焼成した試料の XRD パターンを比較したが、いずれの試料も図 5-1-5 (a) と同様なパターンを示しており、 YVO_4 、 Y_2O_3 以外の結晶相は検出されなかった。よって、3 h 焼成すれば結晶子径が最大となり、十分残光特性の良好な $YVO_4: Eu^{3+}$ 蓄光体が調製できることがわかった。

上述の実験で得られたデータより、図 5-1-7 に示すように残光時間と結晶子径の関係を整理すると、焼成温度・時間によらず結晶子径が増大すると残光時間が長くなる傾向が得られた。本研究では SEM 観察で求まる結晶サイズは一定であったことから、結晶子径が残光特性を支配する因子の一つであることが理解できる。

図 5-1-8 に Eu_2O_3 ドープ量を変化させて 1100℃、3 h 焼成した YVO_4 試料における Eu_2O_3 ドープ量と残光時間の関係を示す。 YVO_4 試料の残光時間は Eu_2O_3 ドープ量が 12.5 mol% で最長となった。

多量にドープした Eu_2O_3 が YVO_4 結晶相に及ぼす影響について調べるために XRD 測定を行った。図 5-1-9 に一例として 5.0 mol%、12.5 mol% および 20.0 mol% Eu_2O_3 をドープした試料の XRD パターンを示す。 Eu_2O_3 ドープ量の増加に伴い YVO_4 の (200) 面の回折ピークは減少し、 Y_2O_3 の回折ピークが増加しているものの、 Eu_2O_3 等その他の化合物に対応するピークは検出されなかった。また、 YVO_4 の結晶子径は Eu_2O_3 添加量に依存せずほぼ一定であった。以上のことから、ドープした殆どすべての Eu^{3+} がドープ量に依存せず、 YVO_4 マトリクス相の Y^{3+} サイトに均一に置換固溶していると推察される。従って、焼成温度・時間の場合とは異なり、 YVO_4 試料の残光時間の Eu^{3+} ドープ量依存性に対して結晶子径の影響はないと考えられる。

一般に、希土類イオンドープ蛍光体は希土類イオン濃度が高くなるに従い、ある濃度以上では蛍光強度が減少する。濃度消光と呼ばれるこの現象は、蓄光体でも観測され、主に高濃度にドープされた希土類イオンどうしの距離が接近するために両者の間で励起エネルギーの授受が行われることによって生じる。 Eu_2O_3 ドープ量が 12.5 mol% を超えると残光時間が減少したことは濃度消光によって説明できる。しかしながら、通常、蛍光・蓄光材料にドープされる光アクティブイオン濃度は 1 mol% 未満であり、本研究のように YVO_4 マトリクスに Eu_2O_3 を 12.5 mol% まで多量にドープすることにより蓄光性が向上する材料について、著者らの知る限り報告例はない。

通常、希土類イオンをマトリクスに高濃度でドープすると、希土類イオンが凝集し、希土類イオンどうしの距離が接近する。これに対し、 YVO_4 へ高濃度にドープした Eu^{3+} は Y^{3+} サイトに置換固溶することで Eu^{3+} の凝集が抑制されていると推察される。さらに、 YVO_4 は結晶場パラメータが小さいため、比較的高濃度に希土類イオンをドープしても濃度消光が起こりにくい。実際にこの性質を利用して、 YVO_4 はマイクロチップレーザのマトリク

スとして用いられている。以上のことから、 YVO_4 は濃度消光を伴わず Eu^{3+} を高濃度ドーピングすることに適したマトリクスであるといえ、このマトリクスの特徴を活かすことで残光の初期強度が高まり、長時間赤色残光が持続したと考えられる。

以上のように、焼成温度・時間、 Eu_2O_3 ドープ量を最適化して得られた $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 蓄光体の残光時間は約 10 min であった。

Mn イオンドーピング Mg_4GeO_6 、 Mg_2GeO_4 、 MgGeO_3 系化合物の蛍光および残光特性の組成依存性を調べた。図 5-1-10 に 254nm 励起による Mn イオンドーピング Mg_4GeO_6 、 Mg_2GeO_4 、 MgGeO_3 系化合物の蛍光スペクトルを示す。 Mg_4GeO_6 にドーピングした Mn イオンでは、 Mn^{4+} の ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 遷移に基づき 600-700nm にわたって 605、625、630、660 nm 4 つに分裂した比較的シャープなスペクトルを示した。

Mn イオンドーピング Mg_2GeO_4 および MgGeO_3 試料では、 Mn^{2+} の ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 遷移に基づき、それぞれおよそ 640 nm、670 nm にピークを持つブロードな蛍光スペクトルを示した。以上のように蛍光スペクトルの波形より、添加された Mn イオンの原子価は Mg_4GeO_6 中では Mn^{4+} であるのに対して、 Mg_2GeO_4 および MgGeO_3 中では Mn^{2+} で存在していると判断される。

次に、これら 3 つの試料について、励起光源にブラックライトを使用して残光性の有無を調べた。図 5-1-11 に $\text{Mg}_4\text{GeO}_6 : \text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{GeO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MgGeO}_3 : \text{Mn}^{2+}$ 試料についてブラックライト照射停止 10 s 後の残光スペクトルを示す。ブラックライト照射時間は 1 min で一定とした。ブラックライト照射停止後の $\text{Mg}_4\text{GeO}_6 : \text{Mn}^{4+}$ 試料では残光が確認されなかった。 $\text{Mg}_2\text{GeO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ および $\text{MgGeO}_3 : \text{Mn}^{2+}$ 試料では、蛍光スペクトルと同様な波形の残光スペクトルを示した。3 つの試料の中では、 $\text{MgGeO}_3 : \text{Mn}^{2+}$ 試料において最も良好な残光強度を示した。

最も良好な残光強度を示した $\text{MgGeO}_3 : \text{Mn}^{2+}$ 試料について MgO に対してフラックスとして MgF_2 を 0-10 mol% まで置換添加した試料を調製し、残光強度に及ぼす MgF_2 添加効果を調べた。図 5-1-12 に $\text{MgGeO}_3 : \text{Mn}^{2+}$ 試料の残光の初期強度と MgF_2 添加量の関係を示す。ここで残光の初期強度についてはブラックライト照射停止 10 s 後の残光スペクトルのピーク波長である 670 nm における強度とした。図中には、5 回測定を行った残光の初期強度の最大値-最小値をエラーバーで示し、平均値をプロットした。 MgF_2 無添加の試料に比べ、 MgF_2 を添加することによって残光の初期強度が増大した。初期強度が最大となった 6 mol% MgF_2 を添加した試料では無添加の試料に比べ、約 65 倍残光強度が高くなった。

フラックス添加によって残光強度が増大した 6 mol% MgF_2 添加 $\text{MgGeO}_3 : \text{Mn}^{2+}$ 試料に、各種希土類酸化物 Ln_2O_3 を 0.05 mol% ドープし、残光特性に及ぼす影響について調べた結果を図 5-1-13 に示す。 Yb_2O_3 ドープ試料では希土類酸化物無添加の試料に比べ、残光の初期強度がおよそ 3 倍高くなった。一方、 Yb_2O_3 以外の希土類酸化物をドーピングした試

料では、希土類酸化物無添加の試料に比べ、残光の初期強度が 1/10 以下となった。

本研究で最も残光の初期強度が高い値を示した MgF_2 添加 $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$ 試料の残光時間について調べた。図 5-1-14 に MgF_2 添加 $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$ 試料におけるブラックライト照射停止後からの残光強度の経時変化を両対数で示す。測定条件については、励起光源のブラックライトを試料に 1 min 照射し、照射停止 10 s 後からの残光強度を初期値とした。本研究で開発した MgF_2 添加 $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$ 赤色蓄光体の残光時間は暗所中目視によりおよそ 30 min 程度であった。

Ce^{3+} ドープ青色蓄光体について実験を行った。 Ce^{3+} の 5d 準位は 3 価希土類イオンの中で最も低い、4f 励起準位との間隔が大きいため、一般に発光効率がよく、母体に依存して近紫外部から近赤外部まで、多彩な発光を示す。発光波長の母体依存性は、 Ce^{3+} の 5d 準位の結晶場による分裂に起因するものである。また、希土類イオンの中でも $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ と高原子価に変化しやすいイオンである。(1) 光照射により高原子価に変化する光アクティブイオンと、(2) 電子をトラップする何らかの欠陥準位が存在するマトリクスを組み合わせることにより蓄光性が発現すると考えられる。 Ce^{3+} は (1) を満足するイオンであると考えられる。さらに (2) に相当するマトリクスとして、GeE'センターと呼ばれる一種の酸素欠損型欠陥が生成することが知られている GeO_2 系を選択した。また、 P_2O_5 の添加により Ce^{3+} を安定させることが報告されていることより、 P_2O_5 もマトリクス組成に加えた。その他に、実用蛍光体として用いられている Ce^{3+} をドープした蛍光体を調製し、その残光特性について調べた。しかしながら、 Ce^{3+} は紫外域にしか発光を示さず、その強度も弱いという問題があり、さらに残光も全く示さなかった。これより、 Ce^{3+} は青色蓄光体の光アクティブイオンとしては適していないと考え、次に Cu^+ について検討を行った。

通常 Cu イオンは Cu^+ および Cu^{2+} の原子価を示す。固体中における Cu^+ は、 $3s^9 4s \rightarrow 3d^{10}$ 遷移による 400~500nm を中心とした幅広い発光帯を示す。よって、マトリクス組成により Cu^+ は青色の発光を示すことが可能である。一方、 Cu^{2+} は可視から近赤外域に吸収帯を示すため、 Cu^{2+} の共存は Cu^+ の発光効率を低下させる要因となる。この Cu^+ を蓄光型蛍光体の光アクティブイオンとして用いる場合、前述のように (1) を満足するためにも Cu^+ を安定にする必要がある。そこで Al_2O_3 の添加により CuAlO_2 が生成し、 Cu^+ を安定にすることが報告されているため、マトリクスに Al_2O_3 を添加した。さらに、(2) に相当するマトリクスとして GeO_2 系および還元熔融によって生成した 6 配位の Ca^{2+} に囲まれた O^{2-} 空孔が存在する $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスなどの欠陥が生成するマトリクスを選択した。さらに、 P_2O_5 の添加により 450nm 付近にピークを持つ発光が得られることから、 P_2O_5 を添加した試料の調製も行った。そして、実用蛍光体である $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Cu}^+$ 試料についても調製し、これらの蛍光および残光特性を調べた。

GeE'センターを生成する GeO_2 系に Cu^+ をドープした試料では、微弱な蛍光しか現れなかった。残光においては、全く観察されなかった。欠陥が生成されることが知られている

65CaO-35Al₂O₃系ガラス試料においては、500nm にピークを持つ緑色の発光を示し、残光も確認された。しかし、この試料においては緑色の発光しか示さない。そこで、(Sr, Mg)₃(PO₄)₂:Cu⁺ 実用蛍光体に用いられている P₂O₅ を添加したところ、450nm 付近にピークをもつ青色発光を示す蛍光体を得られたものの、残光は示さなくなってしまった。このことより、65CaO-35Al₂O₃系ガラスに生成された欠陥が P₂O₅ の添加により消滅してしまったのではないかと考えられる。さらに、酸素欠陥の生成が報告されている 40SrO-30Al₂O₃-30SiO₂ 還元ガラスに Cu イオンを添加した試料においても、微弱な残光が確認されたが、500nm にピークを持つ緑色発光しか得られなかった。

②-3 考察

YVO₄ に Eu³⁺ を高濃度ドーピングすることで、Eu³⁺ の ⁵D₀ → ⁷F₂ 遷移に基づく赤色残光が得られることを見出した。次に、YVO₄:Eu³⁺ 蓄光体における残光性発現について考察する。

一般に残光性発現に要請される条件として、(1) 紫外線励起による電子 e⁻ と正孔 h⁺ の生成、および (2) マトリクス中に (1) で生成した e⁻ もしくは h⁺ をトラップする欠陥の存在が挙げられる。光アクティブイオンである Eu³⁺ は紫外線照射によって Eu³⁺ 周囲の酸素イオンから 4f 軌道に 1 個の電子が移動した電荷移動状態となる。この状態変化を光化学反応と捉えれば、紫外線照射によって Eu³⁺ が Eu²⁺ 類似の電子状態となり h⁺ が生成すると考えることができる。また、マトリクスの YVO₄ はバナジウムが複数の原子価をとることが可能で、揮発性が高いため、酸素欠損型欠陥を生成しやすい化合物である。YVO₄ に存在する酸素欠損型欠陥の種類については明らかにされていないが、残光性発現には電子捕獲型の酸素欠陥が関与していると推察される。従って、YVO₄:Eu³⁺ は上記 2 つの条件を満たしているため、蓄光性が発現したと推察される。以上の考察をまとめ、YVO₄:Eu³⁺ 蓄光体における残光性発現機構を Kröger-Vink の記号を用いて次のように説明することができる。

YVO₄:Eu³⁺ 蓄光体に紫外線を照射すると、Eu³⁺-O²⁻間で電荷移動状態となり、電子と O₂p バンドの正孔あるいは O⁻不純物準位が生成する。



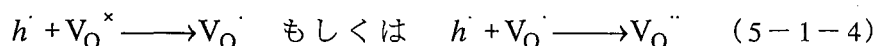
生成した e' は Eu³⁺ へ移動し、Eu²⁺ 類似の電子構造を有する Eu イオンに変化する。



さらに、酸素イオンサイトから正孔が脱離し、



YVO₄ に存在する酸素欠損型欠陥にトラップされる。



紫外線照射中は式 (5-1-1) - (5-1-4) の反応により励起光のエネルギーを蓄えることができる (蓄光過程)。

紫外線照射を停止すると、室温における熱励起によって酸素欠損型欠陥にトラップされた h^{\cdot} が解放され、Eu³⁺ へ移動した e^{-} と再結合し、励起状態の Eu³⁺ が生成される。最終的に Eu³⁺ の ⁵D₀ → ⁷F₂ 遷移に基づく赤色発光を示して基底状態に輻射緩和する。酸素欠損型欠陥にトラップされた h^{\cdot} が熱励起によって徐々に解放されることで長時間赤色発光を示すことができる (残光過程)。

Mn イオンドープ MgO-GeO₂ 系において赤色蓄光体の探索を行った結果、マトリクスに MgGeO₃ を用い、Mn²⁺ をドープした化合物において残光性が発現することを見出した。さらに、MgGeO₃:Mn²⁺ に MgF₂ および Yb₂O₃ を添加した MgF₂ 添加 MgGeO₃:Mn²⁺, Yb³⁺ 試料において、暗所中目視で 30 min 程度の残光を示した。そこで、Mn イオンの原子価とマトリクス中の欠陥に着目し、Mn イオンドープ MgO-GeO₂ 系赤色蓄光体の残光機構について考察する。

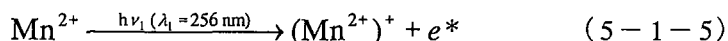
まず、光アクティブイオンである Mn イオンの原子価について考察する。本研究では Mg₄GeO₆ にドープした Mn イオンのみ Mn⁴⁺ であった。これは、MgO 量が多いためマトリクスの塩基度が高くなり高原子価である Mn⁴⁺ が生成したものと考えられる。この Mn⁴⁺ は紫外域において Mn⁴⁺ → Mn³⁺ の変化に対応する電荷移動吸収しか示さない。よって Mg₄GeO₆:Mn⁴⁺ 試料では Mn⁴⁺ から e^{-} を放出することはできないために残光を示さない結果になったと推察される。一方、Mg₂GeO₄ および MgGeO₃ 試料中における Mn イオンは MgO 量が少ないため、低原子価である Mn²⁺ が生成し、特に MgO 量が最も少ない MgGeO₃:Mn²⁺ 試料ではより Mn²⁺ が安定に存在していると考えられる。この Mn²⁺ は紫外線励起により Mn²⁺ → Mn³⁺ に変化する光化学反応を起こす可能性が指摘されている。つまり、MgO 量の最も少ない MgGeO₃:Mn²⁺ 試料では Mg₂GeO₄:Mn²⁺ 試料に比べ、Mn²⁺ がより多く存在しているため紫外線を照射するとより多くの e^{-} が放出されるため、残光特性が良好であったと推察される。

次に、マトリクスの GeO₂ 系について考察する。GeO₂ 系では、Ge E' センターと呼ばれる一種の酸素欠損型欠陥が生成することが知られている。GeO₂ は空気中においても、1500 K 以上の高温では sub-oxide である GeO が熱力学的に安定となる。この GeO の熱力学的安定性が酸素欠損型欠陥である Ge E' センター生成の駆動力となっている。本研究

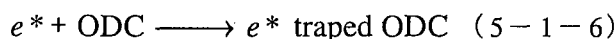
では 1673 K で試料を調製していることから同様に Ge E' センターが生成し、この欠陥が紫外線照射によって生成した e^- をトラップする働きがあるものと推定される。Ge E' センター濃度が高くなれば、 e^- をトラップする量も増加することとなり、結果として残光強度が増大することが期待される。そこで、この欠陥の存在を調査するために、Mn イオンをドーピングしていないマトリクス化合物の EPR 測定を行った。その結果、最も高い残光強度を示した MgGeO_3 試料においてのみ GeO_2 ガラスに存在する Ge E' センター類似の酸素欠損型欠陥が検出された (図 5-1-15)。

ここで、Ge E' センターに及ぼす MgO 添加効果に着目する。MgO- GeO_2 系において、MgO 量の増加に伴い系内の塩基度が高くなるため、Ge E' センター生成の駆動力となる低原子価の GeO 生成が抑制される。よって、MgO 量の最も少ない $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ 試料において e^- トラップとして機能する酸素欠損型欠陥が最も多く生成することで残光強度が高い値を示し、MgO 量の最も多い $\text{Mg}_4\text{GeO}_6:\text{Mn}^{4+}$ 試料では、酸素欠損型欠陥が生成されないために残光を示さなかったものと推察される。以上の様に、残光特性に寄与する e^- を放出する Mn^{2+} と放出された e^- をトラップする酸素欠損型欠陥が共に最も多く存在している $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ 試料において良好な残光特性を示したものと考えられる。

以上の考察をまとめ、 $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ における残光機構を図 5-1-16 に示す。 $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ に $h\nu_1$ の紫外線 ($\lambda_1 = 254 \text{ nm}$) を照射すると、 Mn^{2+} が光酸化されて電子 e^* を生成し、 Mn^{3+} 類似の電子構造を持った $(\text{Mn}^{2+})^+$ に変化する。

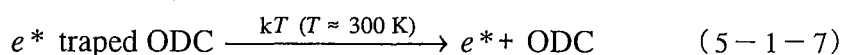


生成した e^* は伝導帯に放出され、その一部がマトリクス中の Ge E' センター類似の酸素欠損型欠陥 ODC にトラップされる。



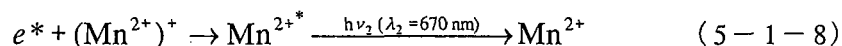
紫外線照射中は式 (5-1-5)、(5-1-6) の反応により励起エネルギーを蓄光することができる (蓄光過程)。

紫外線照射を停止すると、 e^* をトラップした欠陥準位が比較的浅いため熱励起によって e^* がトラップ準位から解放される。

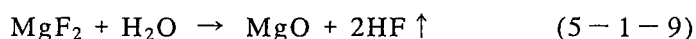


解放された e^* は $(\text{Mn}^{2+})^+$ と再結合し、励起状態の Mn^{2+*} となり、最終的に ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 遷

移に基づく残光 $h\nu_2$ ($\lambda_2 = 670 \text{ nm}$) を示して基底状態に輻射緩和する (残光過程)。



次に $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ の残光特性に及ぼす MgF_2 添加効果について考察する。図 5-1-12 に示した MgF_2 を添加した各試料の XRD 測定を行った結果、 MgF_2 を 10mol%まで添加した試料においてさえ MgF_2 等のフッ素化合物に対応するピークは観測されず、 MgF_2 無添加の試料と同様に MgGeO_3 単相の XRD パターンを示した。このことから、 MgF_2 によって系内に持ち込まれた F イオンは何らかの形で系外に放出されたものと推定される。 MgF_2 からのフッ素の揮発については、主として大気中に含まれる水蒸気と次式の反応によって起こると考えられる。



さらにフラックス添加による酸素欠損型欠陥に及ぼす影響について調査するために、 MgF_2 無添加および MgF_2 添加 MgGeO_3 試料の EPR スペクトルを比較したところ、 MgGeO_3 に MgF_2 を添加することにより酸素欠損型欠陥に対応するスペクトルの強度が増大していることが明らかとなった (図 5-1-15)。これは、式(5-1-9)の反応が関与して酸素欠損型欠陥の生成が促進されたものと推察される。このことから、 MgF_2 添加は、粒子増大と e^- をトラップする働きのある酸素欠損型欠陥生成促進の相乗効果によって、残光の初期強度が大幅に向上したものと考えられる。

最後に Yb_2O_3 添加効果について考察を加える。図 5-1-13 に示したように、希土類酸化物をドーピングした試料の中で、 Yb_2O_3 のみが残光特性向上に寄与した。 Yb_2O_3 以外の希土類イオンを共添加した試料では、 Mn^{2+} と希土類イオン間で励起されたエネルギーの授受が行われ、結果的にエネルギーロスを引き起こし、希土類イオン無添加の試料よりも残光強度が低下したものと考えられる。一方 Yb_2O_3 は他の希土類イオンと異なり、赤外領域に ${}^2\text{F}_{7/2} - {}^2\text{F}_{5/2}$ 間の遷移しか存在しない。このような特有のエネルギー準位を持つ Yb_2O_3 は、紫外線励起による Mn^{2+} の光酸化や赤色発光を阻害することのない希土類イオンであるといえる。また希土類イオンの中で Yb^{3+} は Eu^{3+} に次いで 2 価状態 Yb^{2+} になりやすい性質がある。そのため、 Yb^{3+} が Yb^{2+} 類似の電子構造をとることで $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ によって放出された e^- をトラップすることが可能であると推定される。よって、 Yb_2O_3 は Yb^{3+} の示すシンプルな 4f 電子のエネルギー準位と 2 価状態の安定性を兼ね備えているために e^- トラップとして有効に機能しているものと推察される。

これらの考察をより詳細に検討するために、基本組成 $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ に対して MgF_2 また

は Yb_2O_3 を添加した試料を調製し、各試料の欠陥準位をグロー曲線測定によって調べた。基本組成である $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ 試料では 300K よりも低温側と高温側でトラップされた電子が熱励起によって解放されることが分かった。この基本組成に MgF_2 または Yb_2O_3 を加えることで、電子をトラップするエネルギーレベルが変化し、いずれの場合も 300K でトラップされた電子が熱励起によって解放されるように欠陥準位が変化した。さらに、 MgF_2 と Yb_2O_3 を共添加した試料では両者の相乗効果によってトラップ準位が 300K に変化するのみならずトラップされる電子数が増大することで蓄光時間が改善されることを明らかにした (図 5-1-17)。

Ce^{3+} および Cu^+ を青色発光の光アクティブイオンとして青色蓄光体の開発を行った。しかしながら、 Ce^{3+} はマトリクス組成を変化させても紫外領域でしか発光を示さなかった。一方、 Cu^+ はマトリクス組成により青色発光を示したので、同時にそのマトリクス中に欠陥が生成されなければ青色の残光は示さないと考えられる。よって今後は、 Cu^+ が青色発光を示しかつ欠陥が生成するようなマトリクスの探索が必要である。また、母体自身が青色発光を示す CaWO_4 の蓄光性発現についても、今後検討していく必要がある。

③ フェーズ II の取り組み

— 新規赤色蛍光体の開発および蓄光・蛍光特性に及ぼす粉体サイズ効果 —

③-1 目的

現在照明に使用されている蛍光灯は、水銀による 254 nm 紫外線を励起源とし、光の三原色である赤、緑、青の 3 つの蛍光を示す蛍光体とを組み合わせ、白色光を発生している。そのため演色性の良い白色光を得るには赤、緑、青それぞれに色度の良好な蛍光体が必要不可欠である。しかしながら赤色に関しては、色度の良い蛍光体がなくその解決が求められている。これまでに実用化された代表的な照明用赤色蛍光体としては、3 価 Eu イオンをドープした Y_2O_3 および 4 価 Mn イオンをドープした Mg_4GeO_6 が挙げられる。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ は輝度が非常に高いため現在最もよく使用されているものの、蛍光スペクトルのピーク波長が 611 nm にあり、目視ではオレンジ色に近い赤色蛍光を示すので赤色蛍光の色度が悪いといった問題があり、その改善が求められている。一方、 $\text{Mg}_4\text{GeO}_6:\text{Mn}^{4+}$ の蛍光は比較的高い強度で蛍光スペクトルのピーク波長が 660 nm にあり、輝度・色度共に優れているものの、ゲルマニウムが高価であるため汎用されていない。そこで本プロジェクトでは、高輝度で $\text{Mg}_4\text{GeO}_6:\text{Mn}^{4+}$ と同等の色度値を示す赤色蛍光体を開発することを目的とした。

さらに、フェーズ II では蓄光・蛍光特性に及ぼす粉体サイズ効果についても検討を加えた。光機能性セラミックスにおける光の透過、吸収、反射、散乱、および蛍光・蓄光特性に及ぼす粒子径は重要な因子である。さらに近年のランプおよびディスプレイの高演色性、高精細化に伴い、利用される蛍光体の粒径は数 μm からサブ μm へと微細化の要請が高まっている。しかしながら、蛍光体の粒径が減少するに従い蛍光強度が劣化していくことに対して解決されておらず、蛍光体分野においてはこの蛍光強度に及ぼす粉体サイズ効果を

明らかにすることが強く望まれている。そこで、我々のグループでは粉体のサイズを結晶子径、一次粒子径、二次粒子径に分類して、粒径と残光特性および蛍光強度の関係を調べた。

③-2 新規赤色蛍光体の組成設計

蛍光体の開発は光アクティブイオンとマトリクスとの組み合わせが重要な要素となる。そこでまず、マトリクスにドーピングする光アクティブイオンについて検討を行った。赤色蛍光を示す光アクティブイオンの候補としては、希土類イオンである Eu^{3+} および Pr^{3+} 、もしくは遷移金属イオンである Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Cr^{3+} が挙げられる。その中で本プロジェクトでは、マトリクス組成を最適に設計することで良好な色度の赤色蛍光が期待できる Mn^{2+} を光アクティブイオンとして選択した。 Mn イオンは 2 価から 7 価の原子価をとることができるため、光アクティブイオンとして Mn イオンを用いる場合、 Mn^{2+} のみをマトリクス効果によって固定化する原子価の制御が重要となる。

次にマトリクス組成の検討を行った。 Mn^{2+} は、マトリクスの組成に応じて発光のピーク波長が 490 nm から 750 nm まで変化する。発光のピーク波長の組成依存性を支配する因子としては、 Mn^{2+} が置換する陽イオン半径およびその配位数が挙げられる。置換する陽イオンのイオン半径が小さく、配位数が 6 配位の場合、発光は赤色側へシフトする。この条件を満たすように結晶構造中に Mn^{2+} よりもイオン半径が小さい Mg^{2+} を含み、酸素配位数が 6 配位である化合物を検討した結果、コランダム構造をとる $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ および $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ をマトリクスとして選択した。これらの化合物中において Mg^{2+} サイトに Mn^{2+} が置換すると考えると、 Mg^{2+} のイオン半径は Mn^{2+} よりも小さく、その配位数は 6 配位となり Mn^{2+} による赤色蛍光が期待できる。

③-3 蛍光体の合成プロセスの検討

本研究を始めるにあたって、微細な蛍光体粉末を合成するプロセスについて検討した。微粉体合成法としては気相法、液相法、固相法に大別される。プラズマ CVD などによる気相法では微細な粉体を合成できるが、合成条件を確立することに多くの基礎実験を必要とする。気相法に対して液相法は比較的容易に微細な粉体を合成することができる。液相法の中でもゾル-ゲル法は均一で球状粉体を比較的容易に製造可能であるものの、コストに問題がある。そこで、本研究の当初ではコストに関して比較的問題にならない硝酸塩などを利用した共沈法による蛍光体微粉体の合成を試みた。しかしながら、マトリクスとドーピングする光アクティブイオンを所望の濃度で同時かつ均一に沈殿させることが困難であった。従って、以降の報告では主に従来通り固相反応を利用して蛍光体を合成し、蓄光・蛍光特性に及ぼす粉体サイズ効果について調査した。

③-4 実験方法

図 5-1-18 に試料の調製方法を示す。試料の調製方法については、原料試薬を所定の組成比となるよう秤量・混合し、白金ルツボを用いて大気中 1200℃ から 1650℃ の温度範囲で

1h から 7h 焼成を行った。還元雰囲気での焼成は、98%Ar-2%H₂ 混合ガス中、アルミナルツボを用いて行った。焼成後の試料を粉碎し、篩い分けにより 53 ~ 38 μm に粒径を揃え測定用試料とした。試料の評価については、蛍光分光光度計 (F-4500 型、日立製作所製) および時間分解蓄光・蛍光特性評価システムを用いて蛍光および励起スペクトルの測定、粉末 X 線回折法 (RINT-1400 型、CuK α 、40 kV、100 mA、理学電機製) により結晶相の同定、EPR (ES-RE2X 型、日本電子分光製) により Mn イオンの電子状態の評価、色彩輝度計 (BM7-Fast 型、暗所中、励起波長 254 nm、視野角 2°, TOPCON 製) を用いて色度の測定を行った。測定した色度は国際照明委員会 (CIE) によって数値化・規格化がなされている XYZ 表色系 (図 5-1-19) により評価した。

蓄光・蛍光特性に及ぼす粉体サイズ効果に用いた試料について次に示す。蓄光材料として SrAl₂O₄:Eu²⁺、Dy³⁺ を選択した。一次粒子のサイズを変化させるために焼成温度、時間、およびフラックスの種類を変化させて蓄光材料を調製した。残光特性の測定については、調製した試料に励起源として市販の白色蛍光灯の光を 180s 照射した後、時間分解蓄光・蛍光測定装置を用いて 450-600nm の波長域における 10s 後の残光スペクトル測定を行った。励起源遮断後の残光スペクトルのピーク (520nm) における残光強度の経時変化を測定し、減衰曲線を求めた。本装置で実測した残光強度が 100(a.u.) ではおよそ 100mcd·m⁻² に相当し、本研究ではこの強度に達するまでの時間を残光時間とした。蛍光材料として 1mol% ドープ 20Na₂O-80SiO₂ ガラスを選択した。マトリクスにガラスを用いることにより結晶子径の効果を見捨てることのできる。熔融法によりガラス試料を調製し、アルミナ乳鉢で粉碎後、粉体を篩い分けして粉体サイズの異なる試料を調整した。また、溶液から直接粒径の小さいガラス試料も作製し、製造プロセスが与える蛍光特性に及ぼす効果についても検討した。これら試料の 254nm 励起による蛍光スペクトルを時間分解蓄光・蛍光測定装置により測定した。

③-5 結果

はじめに、赤色蛍光体の開発に関する結果について以下に説明する。

Mg₄Ta₂O₉:Mn²⁺ を 254 nm で励起したときの蛍光スペクトルおよびそのピーク波長である 659 nm における励起スペクトルを図 5-1-20 に示す。蛍光スペクトルでは Mn²⁺ の ⁴T₁ → ⁶A₁ 遷移に基づき、659 nm にピークを持ち 600 nm から 800 nm に広がるブロードな波形を示した。また励起スペクトルでは 280 nm にピークを持ち 200 nm から 400 nm に広がる波形を示した。この Mg₄Ta₂O₉:Mn²⁺ を現在蛍光体の励起源として用いられている 254 nm 紫外線で励起した場合、励起スペクトルのピーク波長である 280 nm 紫外線で励起した場合のおよそ 5 割程度の蛍光強度しかないことが分かった。

次に Mg₄Ta₂O₉:Mn²⁺ と従来品である Y₂O₃:Eu³⁺ および Mg₄GeO₆:Mn⁴⁺ の色度を測定した結果を図 5-1-21 および表 5-1-1 に示す。Y₂O₃:Eu³⁺ では x=0.630、y=0.365 であったのに対し、今回作製した Mg₄Ta₂O₉:Mn²⁺ の色度値は x=0.713、y=0.287 であった。

これは良好な色度を示す $\text{Mg}_4\text{GeO}_6 : \text{Mn}^{4+}$ の $x=0.711$ 、 $y=0.289$ とほぼ同じ値であり、色度については目標値を達成する赤色蛍光体を得ることができた。

一方、Mn イオンをドーブした $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ では組成設計通りの赤色蛍光は見られなかった。図 5-1-22 のようにおよそ 400 nm にピークを持つ蛍光しか得られなかった。これは Mn イオンをドーブしていないマトリクスのみの場合でも同様な蛍光が得られたことから、この材料に紫外線を照射しても Mn イオンからの蛍光を示さずにマトリクスからのみ蛍光が生じたと考えられる。

次に良好な赤色蛍光を示した $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9 : \text{Mn}^{2+}$ 試料の調製条件の最適化を行った。焼成時間を 3 時間、MnO 添加量を 0.1mol% で一定とし、焼成温度を変化させたときの赤色蛍光強度を図 5-1-23 に示す。焼成温度を 1200℃ から 1500℃ まで上昇させるにつれて赤色蛍光強度も上昇したが、1500℃ 以上で焼成しても赤色蛍光強度にはほとんど変化が見られなかった。次に焼成温度を 1500℃、MnO 添加量を 0.1mol% で一定とし、焼成時間を変化させた時の赤色蛍光強度を図 5-1-24 に示す。赤色蛍光強度は焼成時間によらずほぼ一定となった。最後に焼成温度を 1500℃、焼成時間を 1 時間で一定とし、MnO の添加量を変化させた時の赤色蛍光強度の変化を図 5-1-25 に示す。MnO の添加量が 0.1mol% の時、赤色蛍光強度は最大となり、それ以上 MnO を添加すると蛍光強度が減少した。以上より $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9 : \text{Mn}^{2+}$ の最適焼成条件は焼成温度 1500℃、焼成時間 1 時間、MnO の添加量 0.1mol% であった。

図 5-1-20 に示したように $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9 : \text{Mn}^{2+}$ を 254 nm 紫外線で励起した場合、280 nm 紫外線で励起したときのおよそ 5 割の蛍光強度しか示さなかった。そこで 254 nm 紫外線を吸収し、そのエネルギーを Mn^{2+} へ伝達することで更に赤色蛍光強度を上昇させるために、希土類イオンおよび金属イオンの添加を行った。希土類イオンは、0.1 mol%、金属イオンは 0.01、0.1、1.0 mol% となるようそれぞれ添加した。その結果を図 5-1-26 および 5-1-27 に示す。いずれの希土類イオンおよび金属イオンを添加しても励起スペクトルに変化は見られず、赤色蛍光強度の増加は見られなかった。

さらに、原料中にも含まれている Mg イオンの低融点化合物である MgF_2 を選択し、オキシフルオライド系に組成を展開し、蛍光強度の向上について検討を加えた。その結果を図 5-1-28 に示している。 MgF_2 の添加量を 1~6 mol% まで変化させたが、赤色蛍光強度に上昇は見られなかった。

$\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ にドーブした Mn イオンは低原子価である Mn^{2+} が赤色蛍光を担っている。従って、焼成雰囲気酸素分圧を低下させればより Mn^{2+} が生成させることで蛍光強度の増大が予想される。そこで図 5-1-29 に示すように還元雰囲気中で焼成した $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9 : \text{Mn}^{2+}$ 試料の蛍光特性の結果を示す。1h の焼成では、大気中で焼成した場合とほぼ同じ赤色蛍光強度であったが、5h の焼成では赤色蛍光強度が低下した。

次に、蓄光・蛍光特性に及ぼす粉体サイズ効果について調査した結果を示す。

SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺蓄光材料にフラックスを添加することで残光時間が改善された。フラックスの種類を変化させた試料では、フラックスに B₂O₃ を用いたものがもっともよい残光時間を示し、序で、Li₂CO₃、CaSiO₃、Al(PO₃)₃であった(図 5-1-30)。さらに、B₂O₃ を添加した試料の焼成温度・時間を変化させて調製した結果、1500℃、3h がもっとも良好な残光時間を示した。種々条件を変化させて調製した試料の XRD パターンから算出した結晶子径に差はみられなかった。そこで、SEM 観察によって決定した一次粒子径と残光時間の関係を調べた結果、フラックスの種類や焼成条件によらず、蓄光材料の一次粒子径の減少にともない残光時間が劣化する傾向を示した(図 5-1-31)。

Eu³⁺ドープ 20Na₂O-80SiO₂ ガラス試料のバルク体を粉砕により粒径を細かくし蛍光強度を測定した。粒径は 100 μm から 3 μm まで調整した。粒径が小さくなるに従い蛍光強度は減少した。ここで、液体状態から直接 1-5 μm の試料を調製し、蛍光強度を測定した。粉砕によって得られた試料と直接微粒子を作製した試料ではほぼ粒径が同じであった場合、その蛍光強度に差はみられなかった。

③-6 考察

以上のように Mg₄Ta₂O₉ では Mn²⁺による赤色蛍光が得られたのに対し、Mg₄Nb₂O₉ では Mn イオンからの赤色蛍光は見られなかった。このことについて結晶構造の面から考察を行った。図 5-1-32 に Mg₄Ta₂O₉ と Mg₄Nb₂O₉ の XRD パターンを示す。どちらも共に同様なコランダム構造(図 5-1-33)の XRD パターンを示した。Mg₄Ta₂O₉ の場合、Mn²⁺とも同様なコランダム構造をとることができるため、Mn²⁺は Mg²⁺と容易に置換できたものと考えられる。その結果、Mg₄Ta₂O₉ では赤色蛍光が得られたと考えられる。一方、Mg₄Nb₂O₉ では、Mn²⁺とコランダム構造をとることができず、Mn²⁺は Mg²⁺と置換することができなかったと考えられる。その結果、Mg₄Nb₂O₉ では赤色蛍光が得られなかったものと考えられる。

化合物中での Mn イオンの存在サイトが違えば Mn イオンの電子状態に違いが見られると考え、EPR 測定を行った。その結果を図 5-1-34 に示す。Mg₄Ta₂O₉ と Mg₄Nb₂O₉ では Mn イオンの EPR スペクトルの波形に違いが見られた。スペクトルの同定はできていないが、Mn イオンの電子状態に違いがあり、Mn イオンが存在しているサイトが違っているという推定を支持する結果が得られた。

次に、焼成条件や Mn イオンの添加量を変えることで Mg₄Ta₂O₉:Mn²⁺試料の赤色蛍光強度が変化したことについて、添加した Mn イオンの redox に基づいて考察を加える。通常 Mn イオンは主に Mn²⁺-Mn³⁺の redox を示す。遷移金属イオンをあるマトリクス中に添加した場合、その原子価を決定する因子として、(1) 焼成温度、(2) 焼成雰囲気酸素分圧、(3) 遷移金属イオンドープ量、(4) マトリクス組成の塩基度、が挙げられる。(1) と (2) については焼成時の温度上昇および酸素分圧低下に伴い、遷移金属イオンは低原子価が安定となる。(3) については一般的に、添加量の増大に伴い高原子価が安定となることが知られているが、その redox を支配する機構については明らかではない。(4) につい

ては、マトリクス組成に応じて変化する遷移金属イオンの添加場としての塩基度によって原子価が決定される。本研究では $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ でマトリクス組成を固定したので、(1) - (3) の因子に基づいて $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{2+}$ 試料の赤色蛍光強度に及ぼす焼成温度の影響について考察する。

因子(1)より、焼成温度が高くなるほど遷移金属イオンの原子価は低原子価が安定となる。よって 1500°C よりも低温側では温度の上昇に伴い、ドーピングした Mn イオンにおいて Mn^{2+} の割合が増加し、赤色蛍光強度が上昇したものと考えられる。 1500°C 以上の温度ではドーピングした Mn イオンはほぼ全て Mn^{2+} として存在するため、焼成温度によらず赤色蛍光強度は一定値を示したと考えられる。

因子(2)より、 $0.1\text{mol}\%$ 以下の MnO ドーピング量では添加した Mn イオンは全て Mn^{2+} となっていると考えられ、添加量の増加と共に赤色蛍光強度は上昇している。添加量が $0.1\text{mol}\%$ 以上になるとドーピングした Mn イオンにおいて Mn^{3+} の割合が増加し、赤色蛍光強度が低下したものと考えられる。

③-7 成果の達成度

以上のように、フェーズ I では新規蓄光材料の開発、フェーズ II では新規赤色蛍光材料の開発および蓄光・蛍光特性に及ぼす粉体サイズ効果に関する研究を中心に行った。

蓄光材料の開発においては、蓄光体の市場拡大のため赤色の残光を示す蓄光体の開発に取り組んだ。ねらい通り、色度が良好な赤色の残光を示す蓄光体の開発は達成できた。開発した赤色蓄光体を市場調査した結果、実用化のためには残光強度および残光時間の向上が指摘された。これら蓄光特性を向上させるために組成改良に取り組んだものの、市場の要請を満足できるまでには至らなかった。

赤色蛍光材料の開発においては、当初の目的通り、色度が良好な赤色発光を示す蛍光体の開発に成功したものの、輝度を向上させる必要がある。

蓄光・蛍光特性に及ぼす粉体サイズ効果については、従来報告されている通り、粒径が細くなるにつれて残光時間および蛍光強度が減少する結果しか得られなかった。

③-8 今後の課題

市場調査の結果、蓄光材料の開発では、省エネルギー型の新しい夜間広告塔へ蓄光材料を応用するためには、残光強度 $100\text{mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ に達するまでの残光時間を 8h 以上まで持続可能な赤、緑、青、それぞれの蓄光体の開発を行う必要がある。

赤色蛍光体の開発では、今回開発した $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{2+}$ の紫外線吸収特性を改善するための組成改良が不可欠である。

ナノオーダーの蓄光・蛍光体で従来品と同等以上の特性を得るためには、微粉体と光の相互作用を解明し、微細な蛍光体を調製するプロセッシングの開発が重要である。

③-9 フェーズ III への取り組み

上述の課題を克服するために、大学で基礎研究を継続して行っていく。

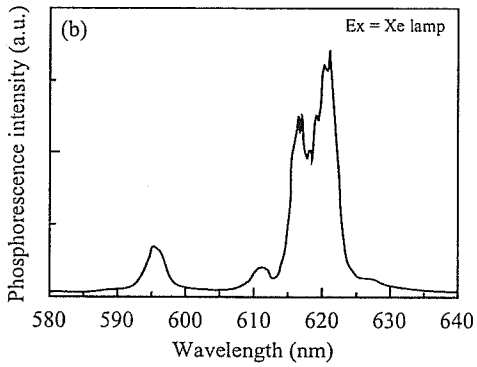
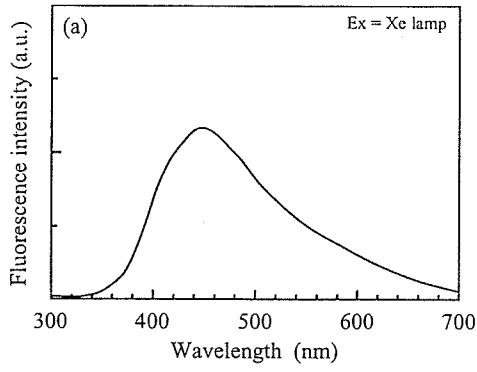


図 5-1-1 (a) YVO_4 の蛍光スペクトル
(b) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ の残光スペクトル

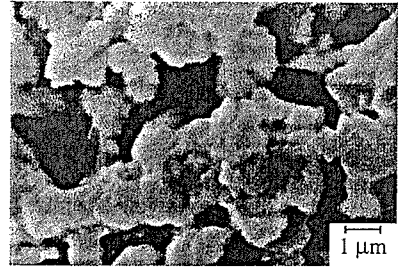


図 5-1-3 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蓄光体のSEM像

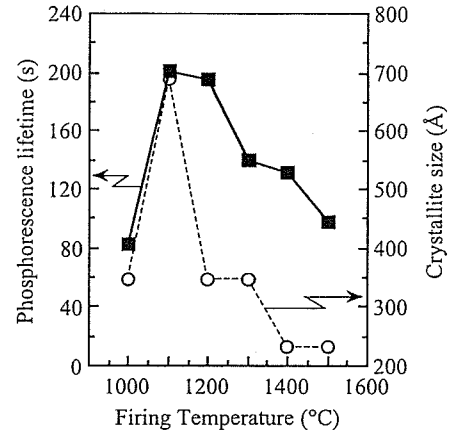


図 5-1-4 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蓄光体における
焼成温度と残光時間および
結晶子径の関係

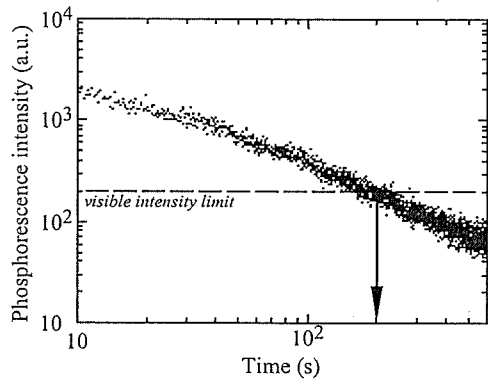


図 5-1-2 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蓄光体の残光強度
の減衰曲線

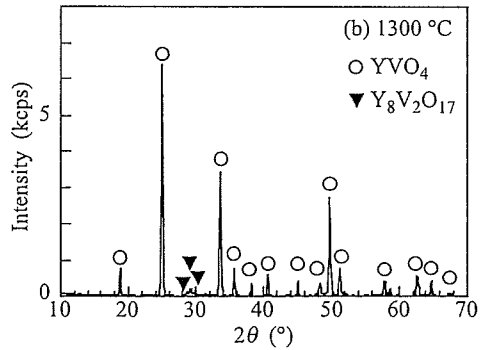
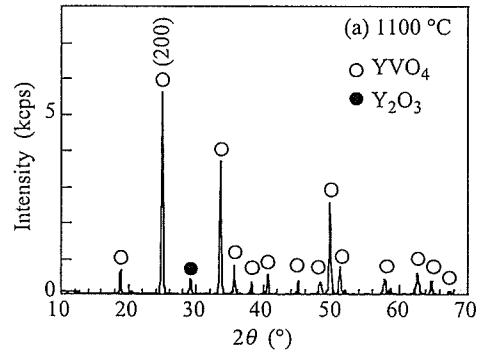


図 5-1-5 (a) 1100°C, (b) 1300°C で焼成した
 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蓄光体のXRDパターン

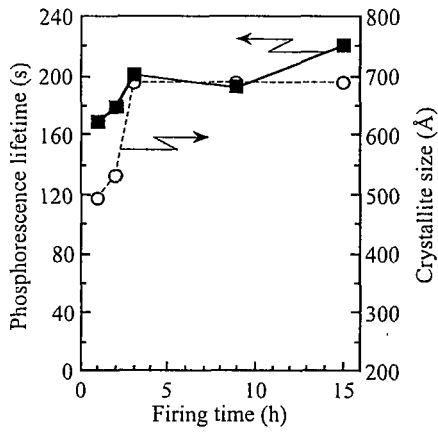


図5-1-6 YVO₄:Eu³⁺ 蓄光体における焼成時間と残光時間および結晶子径の関係

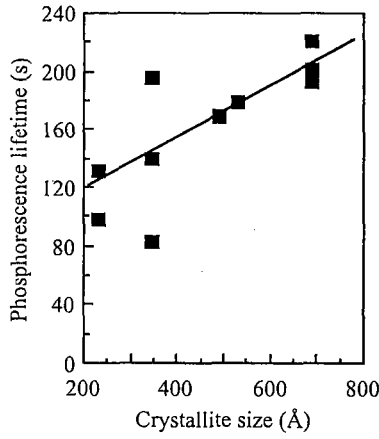


図5-1-7 YVO₄:Eu³⁺ 蓄光体における残光時間と結晶子径の関係

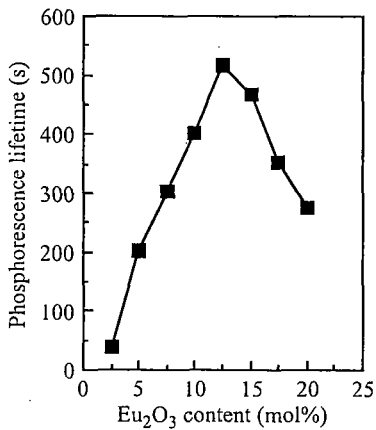


図5-1-8 YVO₄:Eu³⁺ 蓄光体におけるEu₂O₃ドープ量と残光時間の関係

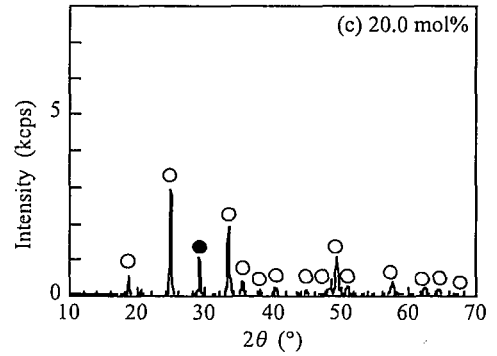
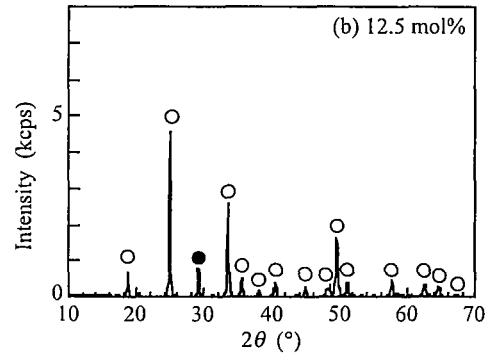
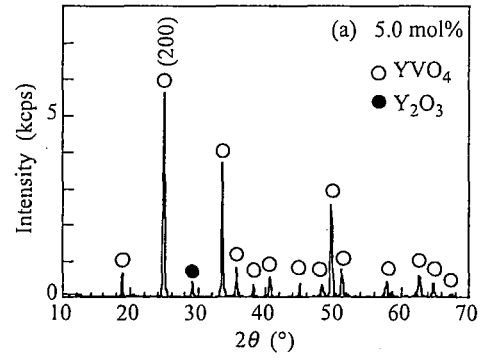


図5-1-9 (a) 1100°C, (b) 1300°Cで焼成したYVO₄:Eu³⁺ 蓄光体のXRDパターン

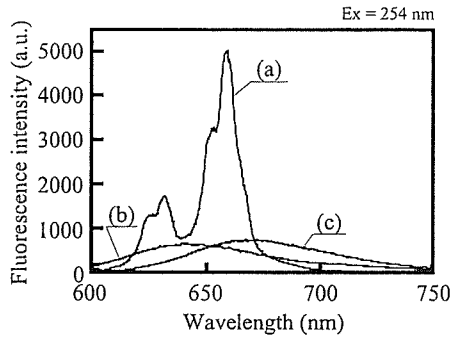


図 5-1-10 MnイオンをドーピングしたMgO-GeO₂系化合物の蛍光スペクトル (a) Mg₄GeO₆, (b) Mg₂GeO₄, (c) MgGeO₃

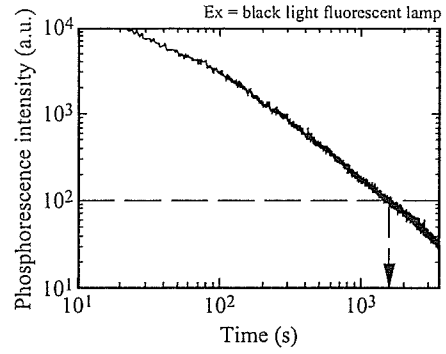


図 5-1-14 MgF₂添加 MgGeO₃:Mn²⁺, Yb³⁺の残光曲線

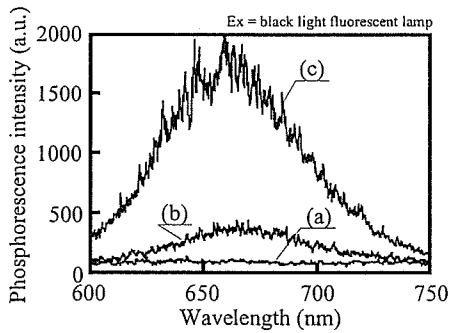


図 5-1-11 MnイオンをドーピングしMgO-GeO₂系化合物の残光スペクトル (a) Mg₄GeO₆, (b) Mg₂GeO₄, (c) MgGeO₃

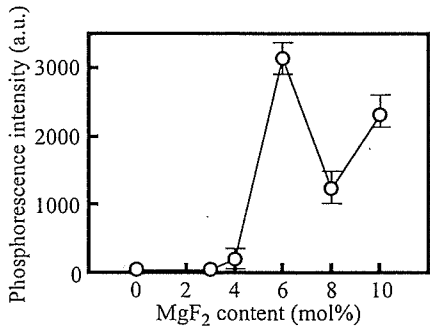


図 5-1-12 MgGeO₃:Mn²⁺における残光の初期強度とMgF₂添加量の関係

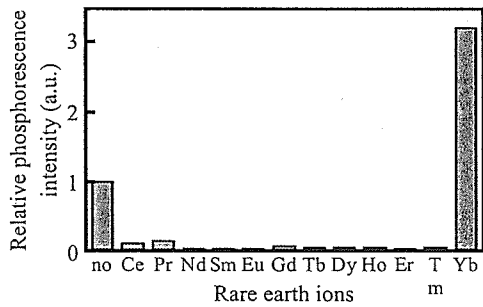


図 5-1-13 MgGeO₃:Mn²⁺の残光初期強度に及ぼす希土類酸化物の添加効果

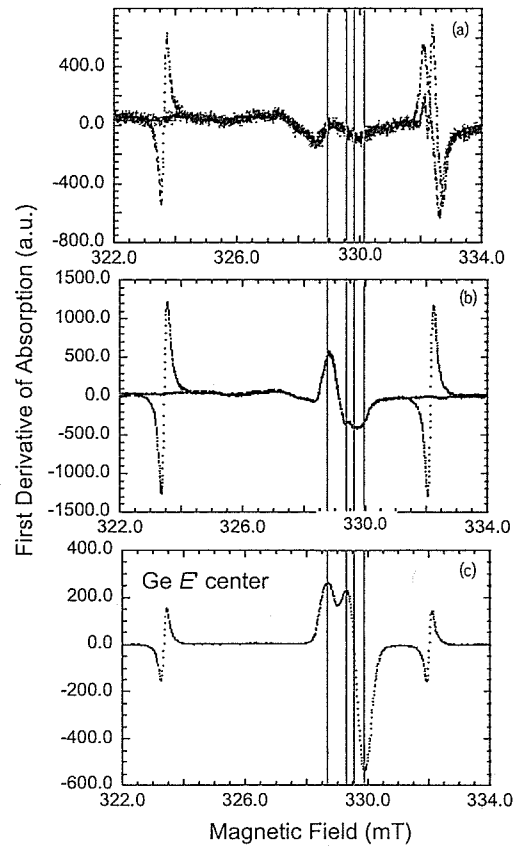


図 5-1-15 マトリックスのみのEPRスペクトル(a) MgGeO₃, (b) MgGeO₃+MgF₂, (c) GeO₂ ガラス

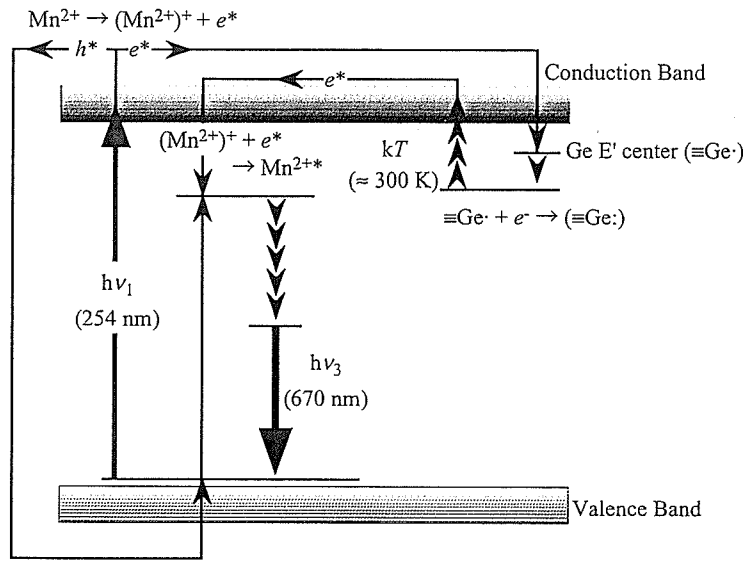


図 5-1-16 MgF₂ 添加 MgGeO₃:Mn²⁺, Yb³⁺ の蓄光機構

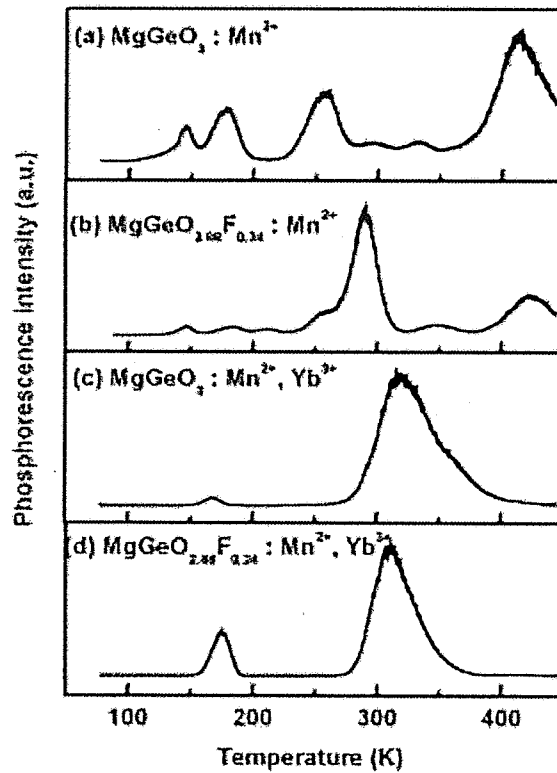


図 5-1-17 赤色蓄光体のグロー曲線
 (a) MgGeO₃:Mn²⁺
 (b) MgF₂ 添加 MgGeO₃:Mn²⁺
 (c) MgGeO₃:Mn²⁺, Yb³⁺
 (d) MgF₂ 添加 MgGeO₃:Mn²⁺, Yb³⁺

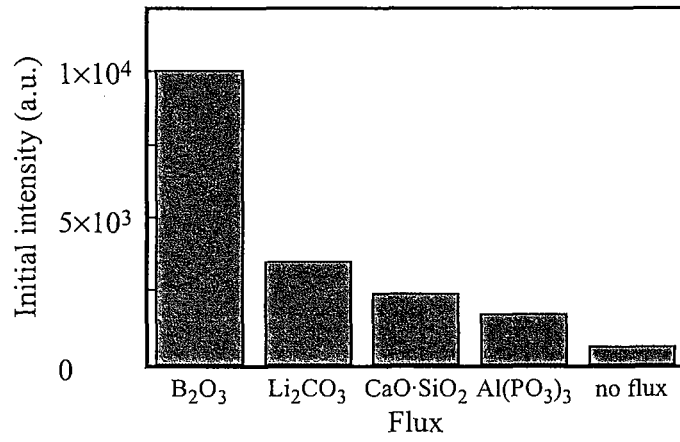


図5-1-30 SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺蓄光体の残光初期強度に及ぼすフラックス添加効果

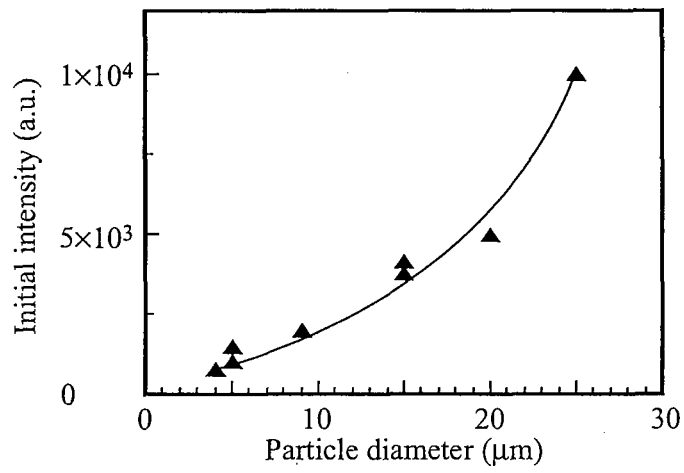


図5-1-31 SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺蓄光体の残光初期強度と一次粒子径の関係

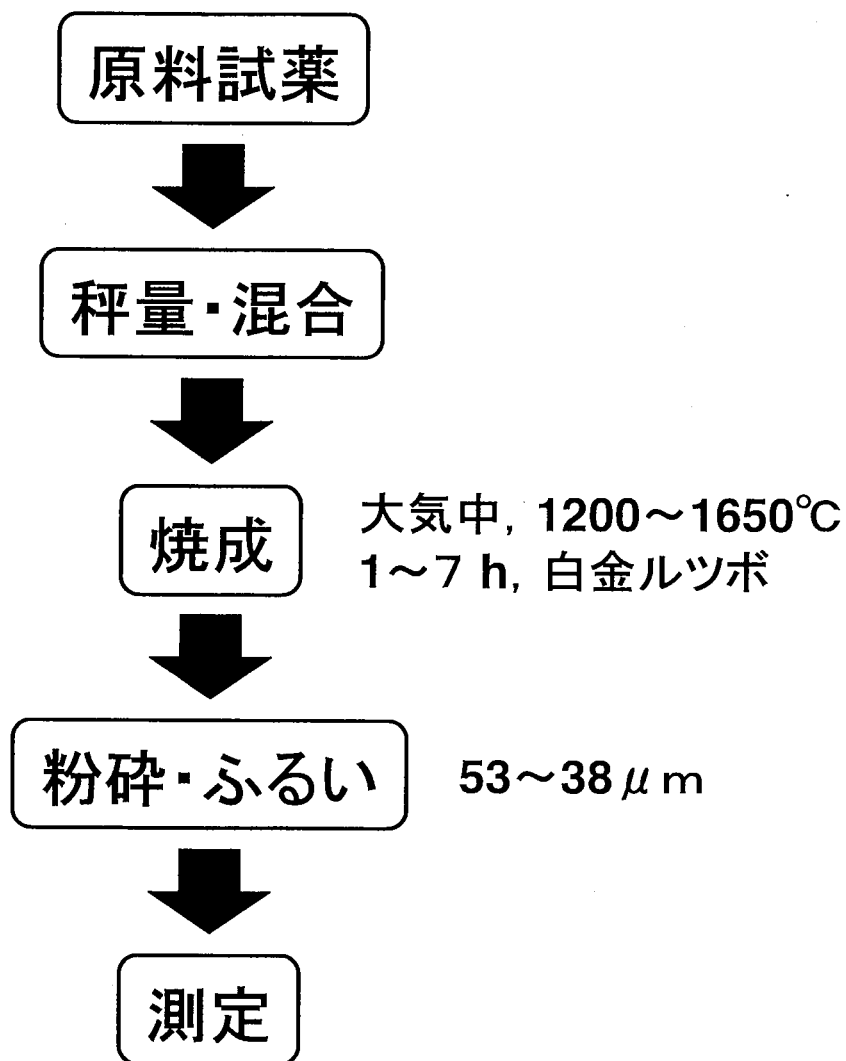


図5-1-18 試料調製方法

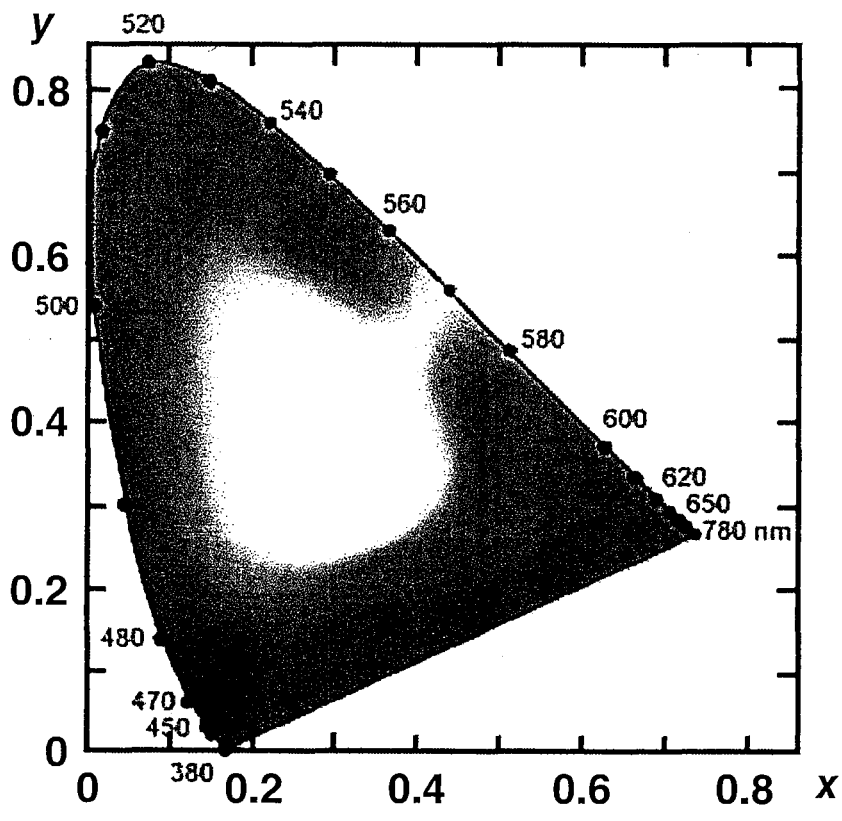


图5-1-19 XYZ表色系色度图

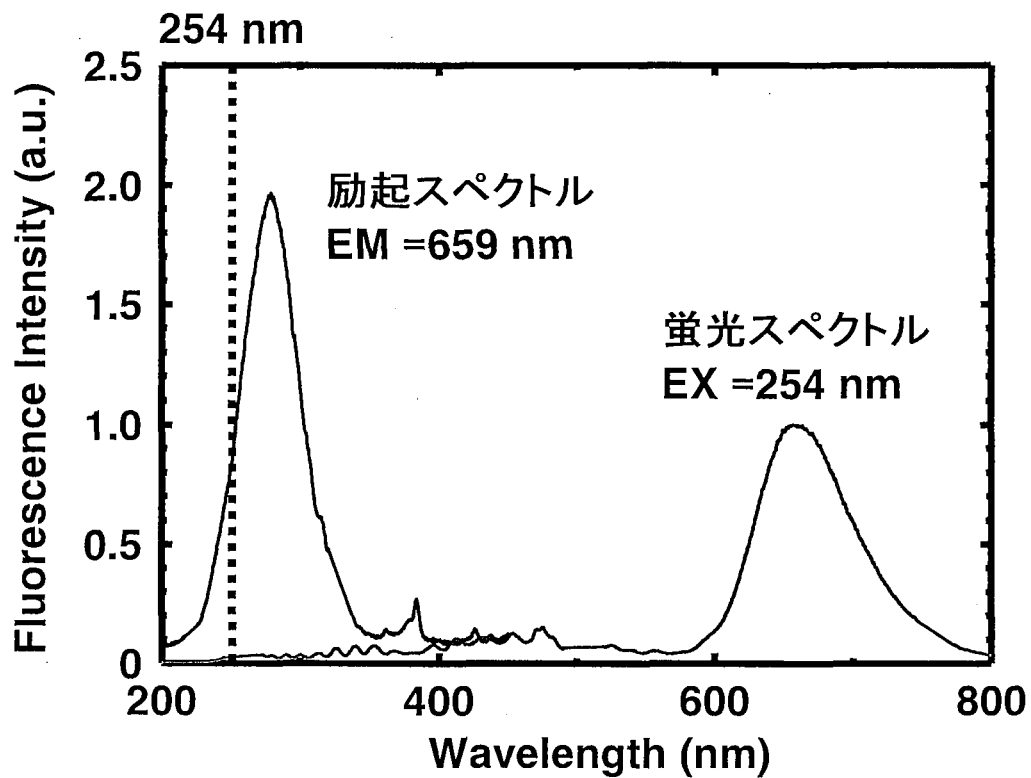


図5-1-20 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{2+}$ の蛍光および励起スペクトル

焼成条件: 1500°C , 1 h, 大気中
 MnO 添加量0.1 mol%

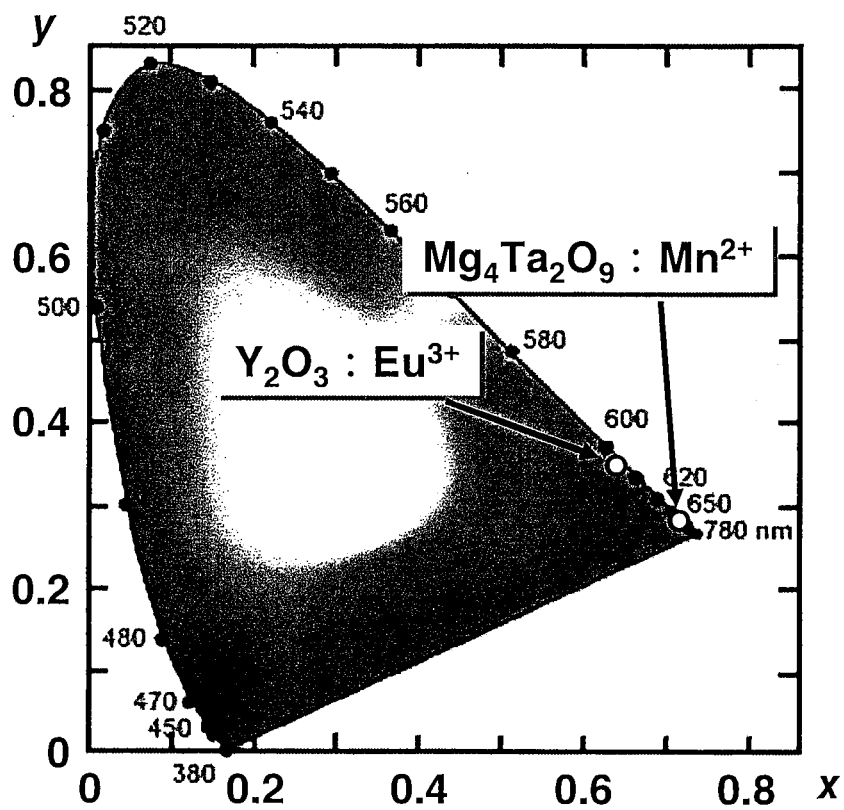


図5-1-21 赤色蛍光体の色度

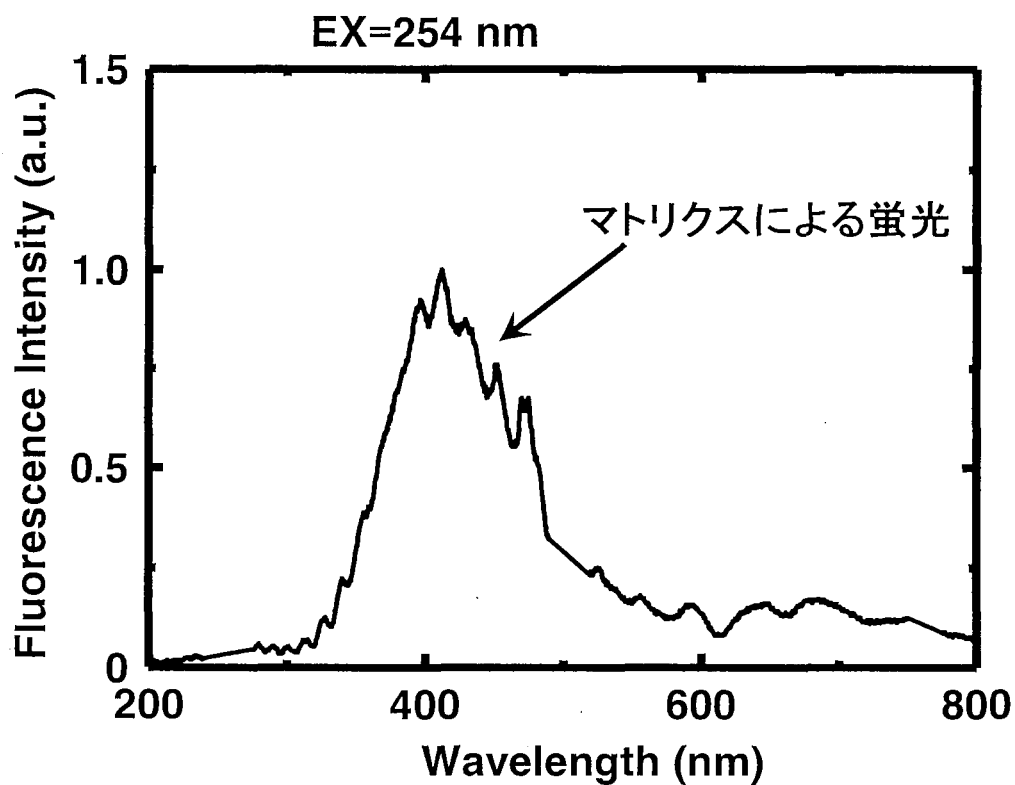


図5-1-22 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{2+}$ の蛍光および励起スペクトル

焼成条件: 1500°C, 1 h, 大気中
MnO添加量0.1 mol%

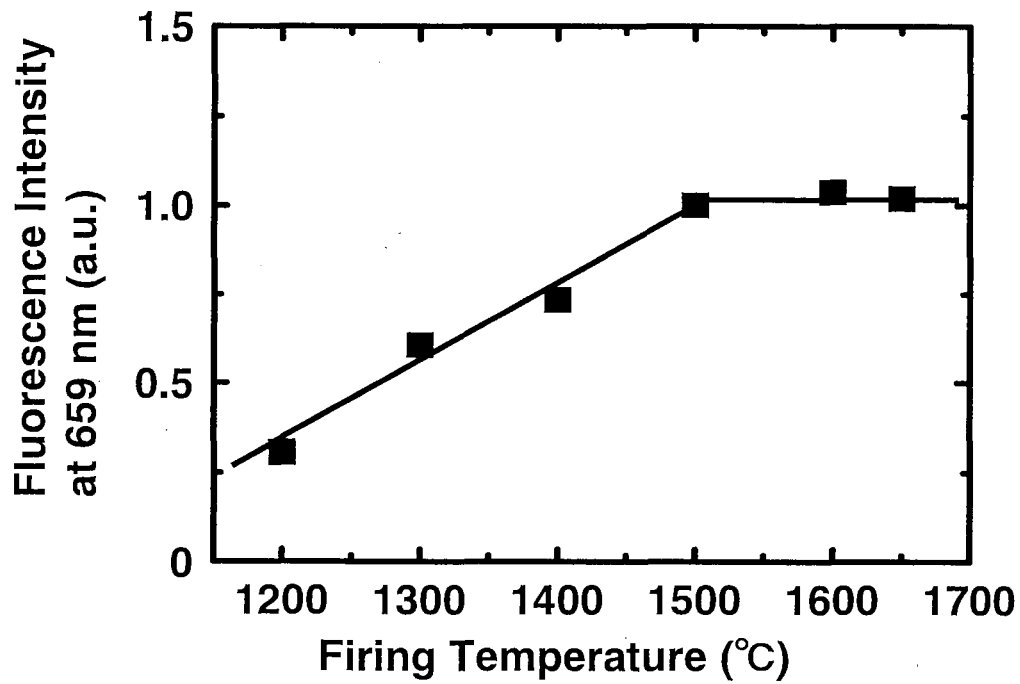


図5-1-23 焼成温度と赤色蛍光強度の関係

焼成条件: 1 h, 大気中
MnO添加量0.1 mol%

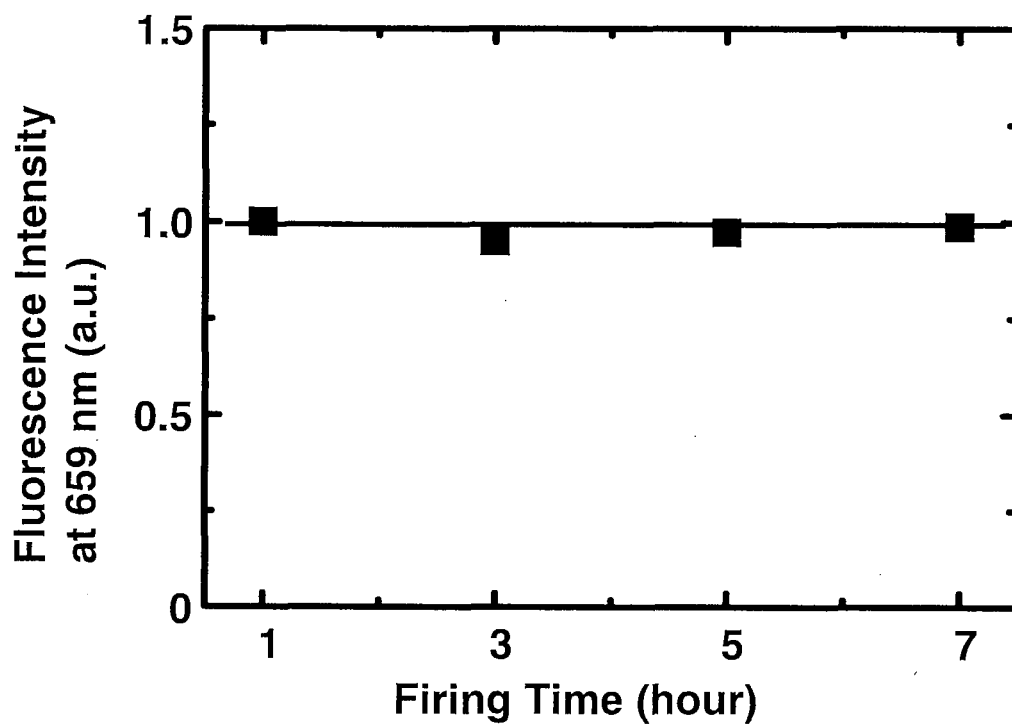


図5-1-24 焼成時間と赤色蛍光強度の関係

焼成条件: 1500°C, 大気中
MnO添加量0.1 mol%

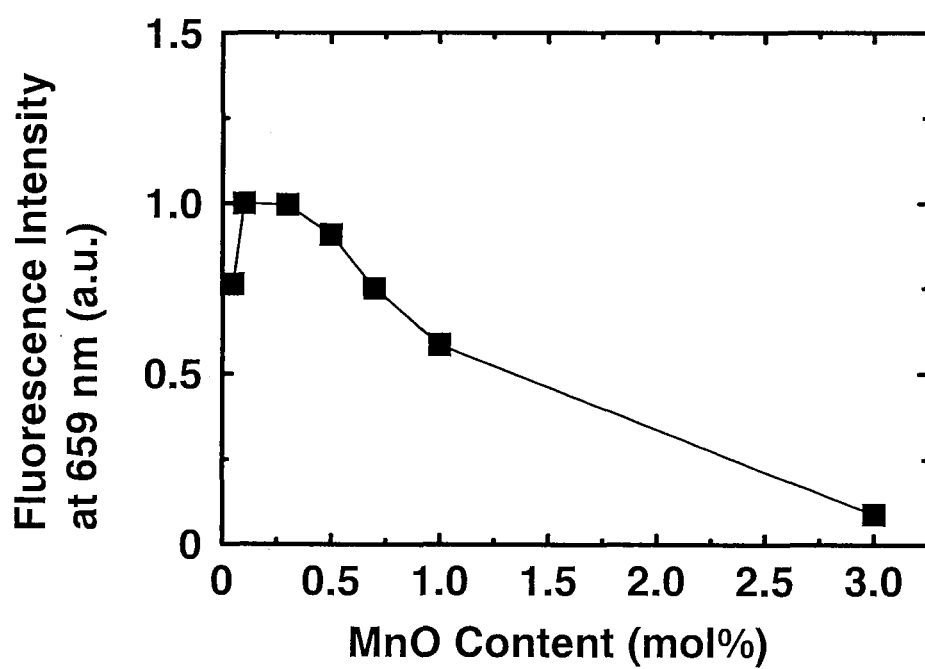


図5-1-25 MnO添加量と赤色蛍光強度の関係
焼成条件: 1500°C, 1 h, 大気中

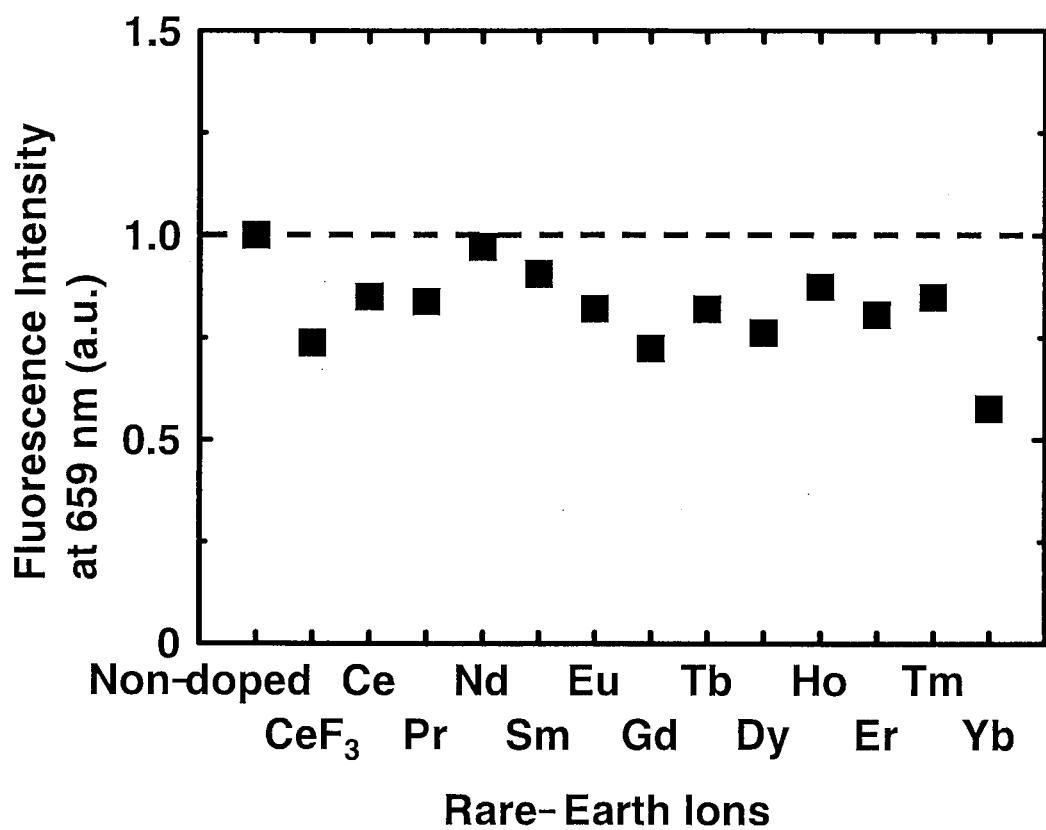


図5-1-26 希土類イオン添加効果

焼成条件: 1500°C, 1 h, 大気中
MnO添加量0.1 mol%

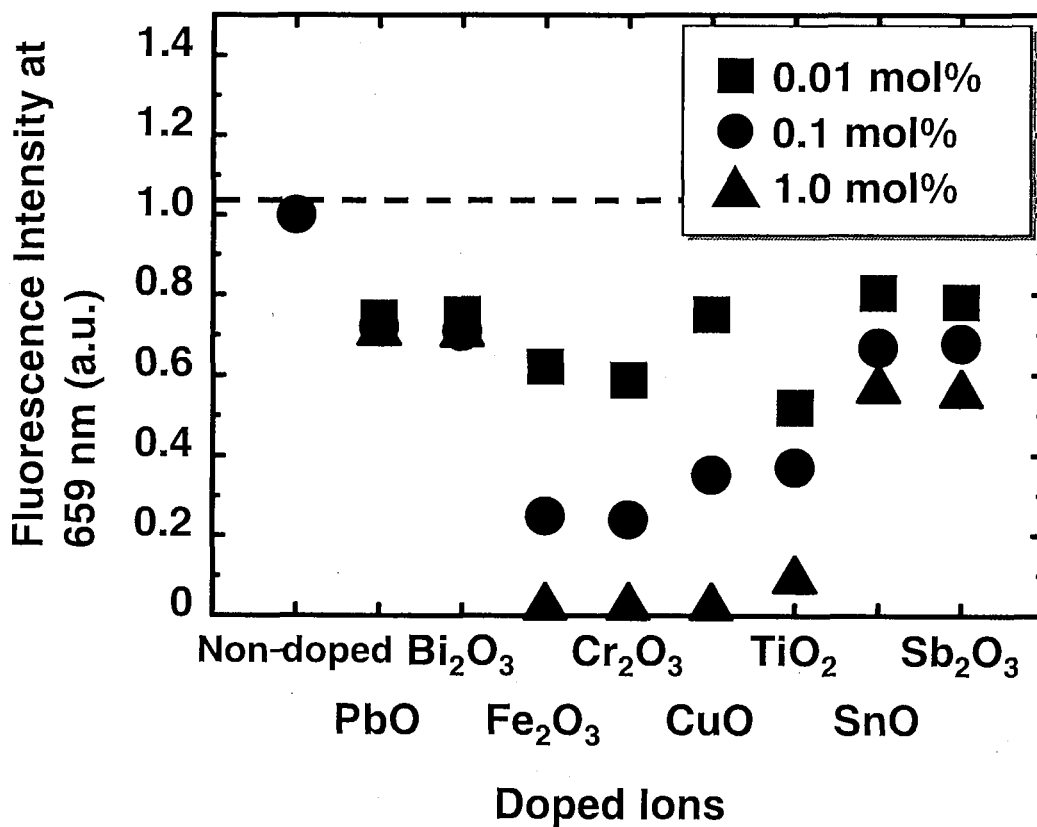


図5-1-27 金属イオン添加効果
 焼成条件: 1500°C, 1 h, 大気中
 MnO添加量0.1 mol%

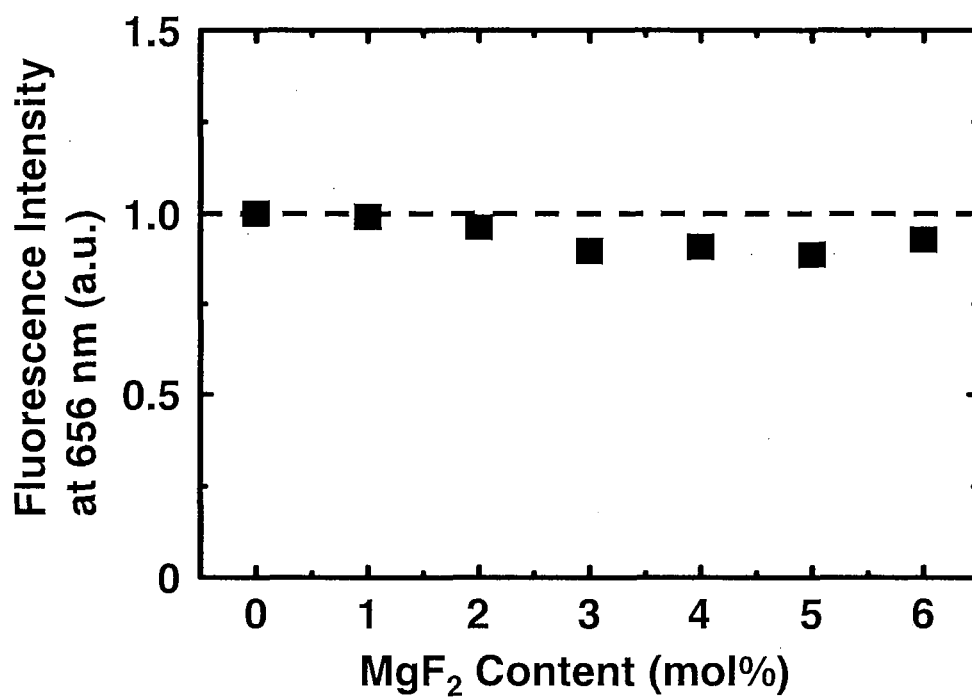


図5-1-28 MgF₂添加効果
焼成条件: 1500°C, 1 h, 大気中
MnO添加量0.1 mol%

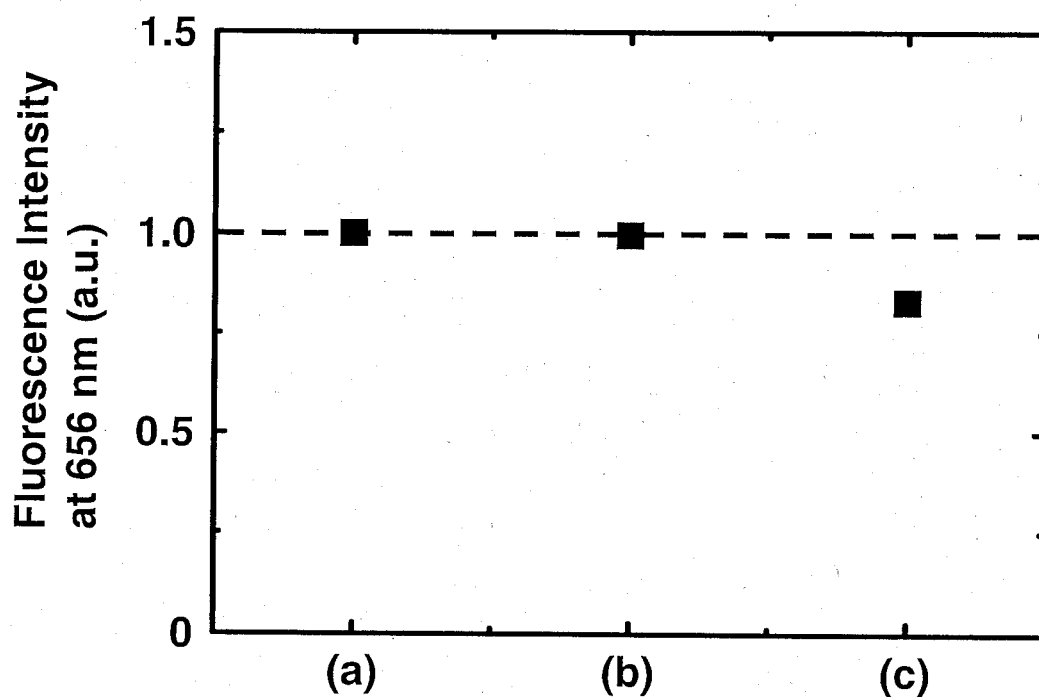


図5-1-29 還元雰囲気の影響

焼成条件:(a)1500°C, 1 h, 大気中

(b)1500°C, 1 h, 98%Ar-2%H₂

(c)1500°C, 5 h, 98%Ar-2%H₂

MnO添加量0.1 mol%

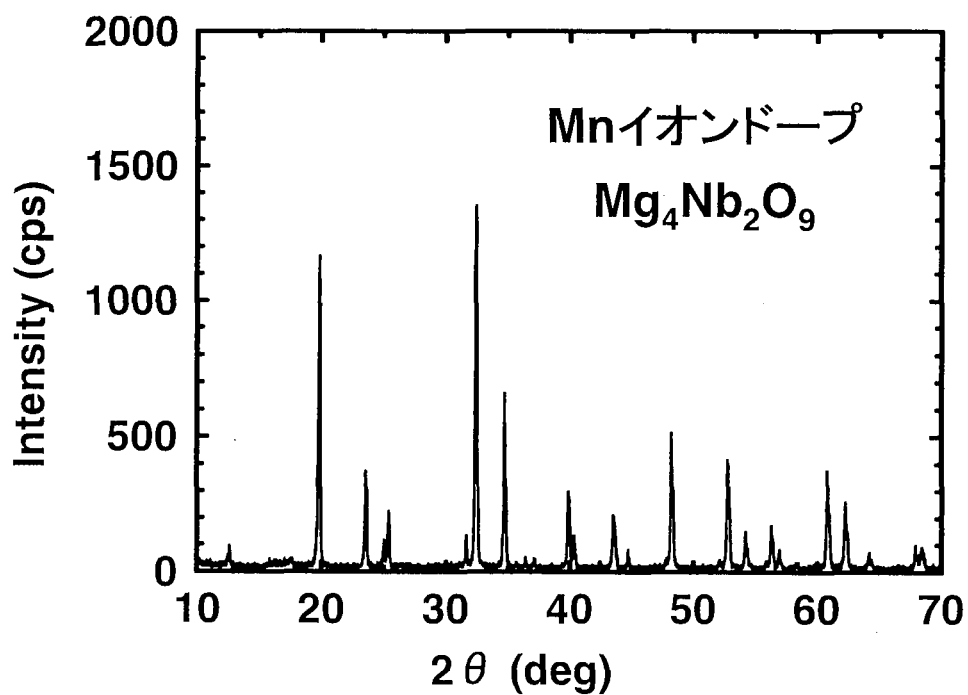
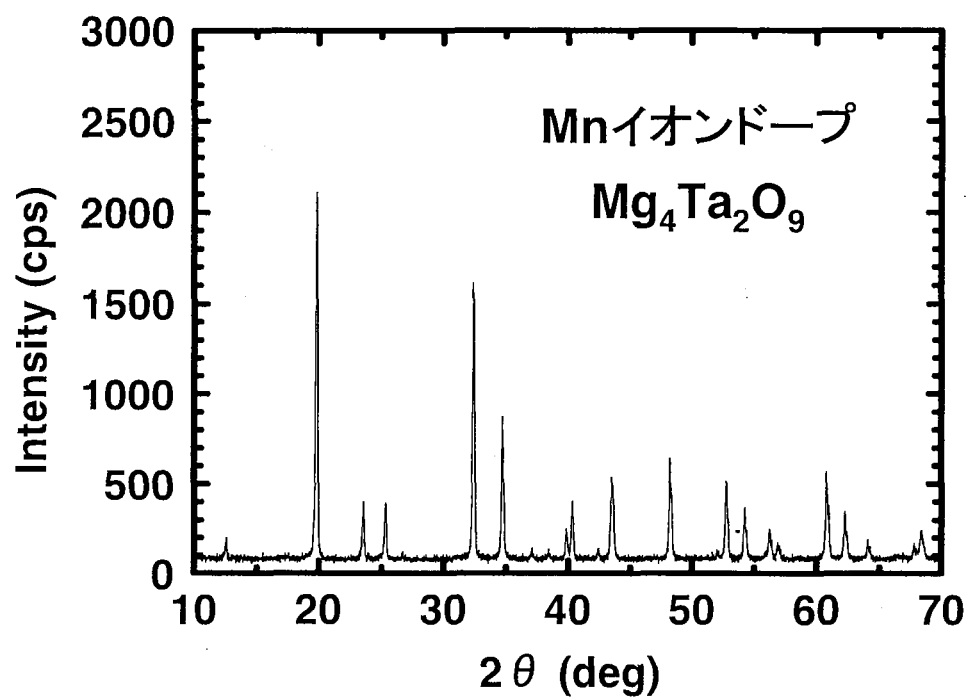


図5-1-32 MnイオンドープMg₄Ta₂O₉
Mg₄Nb₂O₉のXRDパターン

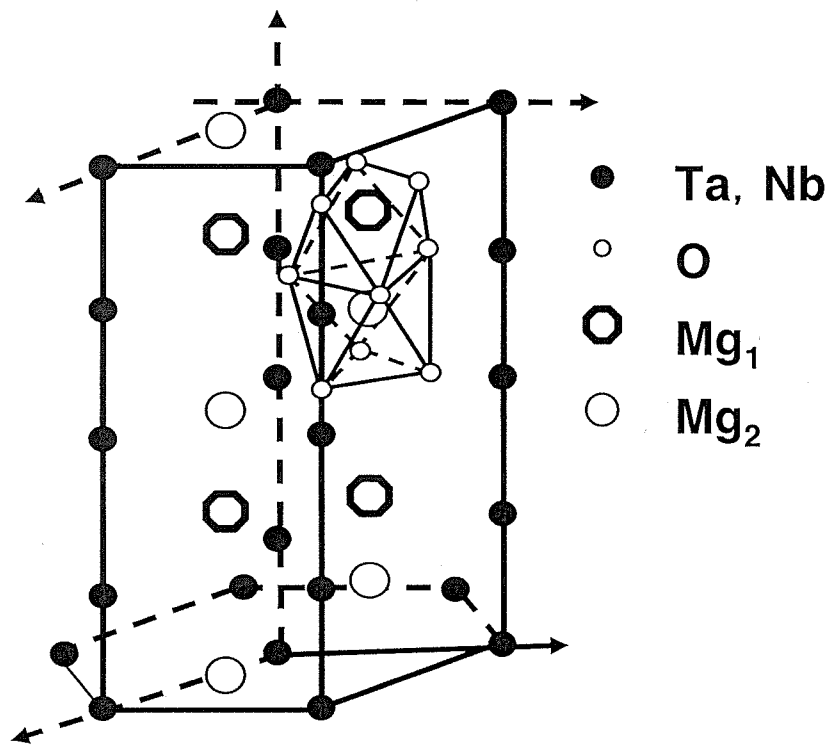
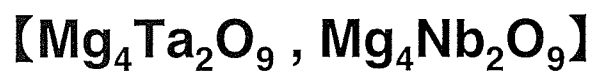


図5-1-33 コランダム構造図

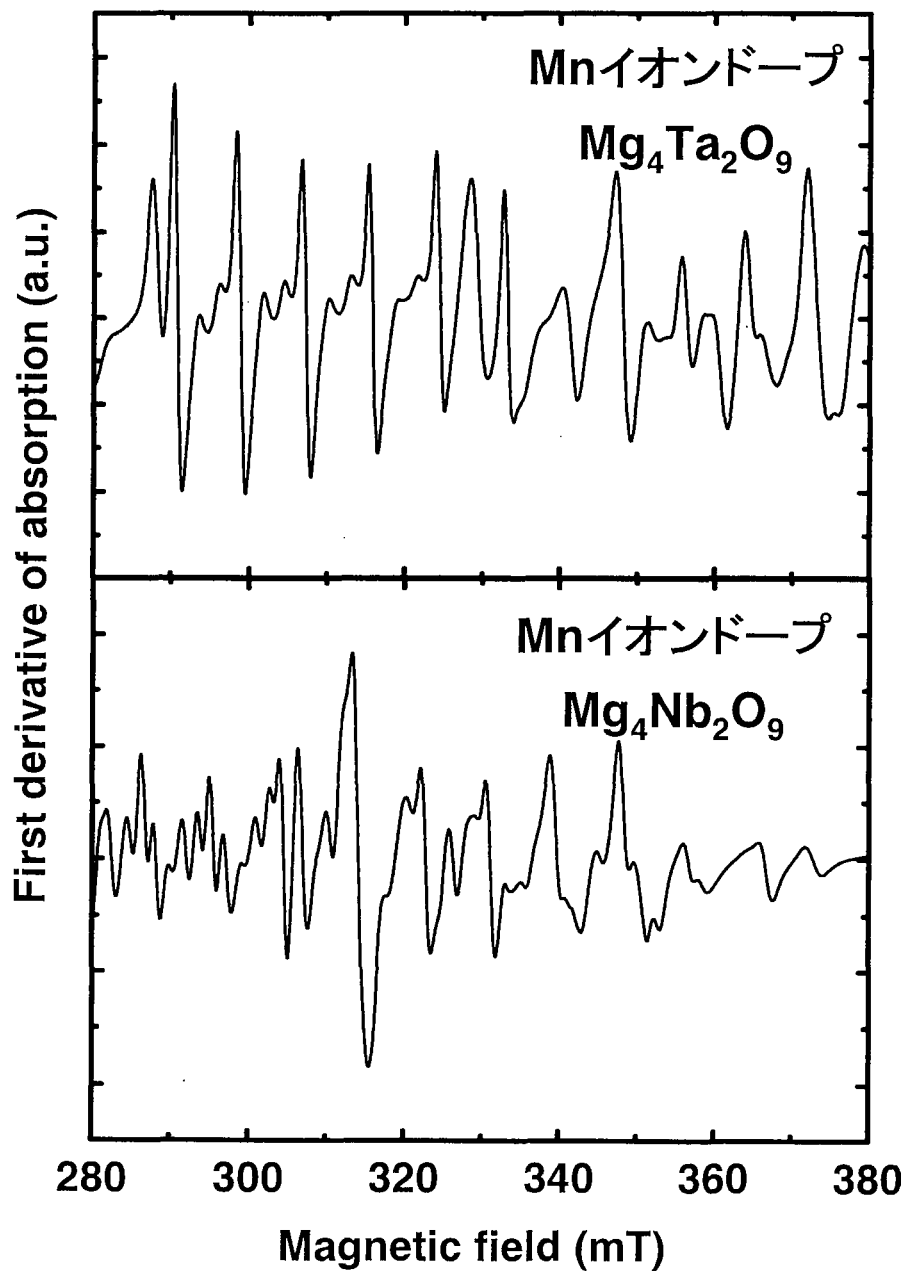


図5-1-34 Mnイオンドーピング $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$
 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ のESRスペクトル

表5-1-1 赤色蛍光体の色度

Composition	x	y
$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$	0.630	0.365
$\text{Mg}_4\text{GeO}_6 : \text{Mn}^{4+}$	0.711	0.289
$\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9 : \text{Mn}^{2+}$	0.713	0.287