

新規な無機蛍光体の開発を目指して

工学研究院物質工学研究系 教授 植田 和茂



はじめに

本学に着任してから永くなり、現在は着任当時の研究内容から随分異なる研究をしています。今回よい機会をいただきましたので、最近取り組んでいる研究をご説明いたします。着任した頃は酸化物や酸硫化物の透明導電体の研究を継続していましたが、透明導電膜で発光物質を挟んだ発光デバイスである無機エレクトロルミネッセンス(EL)に興味を持つようになりました。そこで、本学での新たな研究として、無機発光物質の研究を始めました。実用的な無機ELデバイスには、発光物質と

して硫化物を用いますが、化学的に安定な酸化物で発光させることを目指しました。しかし、そのような研究例は多くなく、自らもその分野の研究経験は無かったため、無機EL用に強くこだわらず、材料設計のしやすい希土類イオン添加ペロブスカイト型酸化物蛍光体を対象とし現在まで研究を続けています。

近い研究分野では、既に有機ELディスプレイが実用化され、最近ではハライドペロブスカイトが発光体や太陽電池として注目されているのに対し、酸化物蛍光体は鳴かず飛ばずで、正しく逆境の中にあります。しかしながら、酸化物の持つ化学的な安定性、耐熱性、耐候性は実用には非常に魅力的です。酸化物は以前のブラウン管TVやプラズマTV用の蛍光体に使われていましたし、蛍光灯用の蛍光体にも使われており、電子線や紫外線照射に耐久性があります。また、近い将来に蛍光灯を置

き換えるLED電球でもガーネット型YAG:Ce酸化物蛍光体を用いられており、200度近い温度でも高い発光効率を維持できています。現在我々が取り組んでいるペロブスカイト型酸化物蛍光体の中にもそれらに匹敵する物質が存在するものと信じて、新規物質の開発に挑んでいます。ここではその一例をご紹介します。

共添加によるサイト選択添加

希土類イオン添加ペロブスカイト型酸化物蛍光体では発光イオンとして希土類イオンを母体に添加します。母体のペロブスカイト型酸化物(ABO_3)はAとBの二つの陽イオンで構成され、結晶構造(図1)

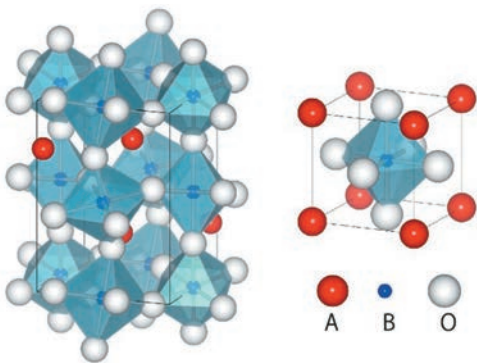


図1 ペロブスカイト構造
立方晶(右)、直方晶(左)

は理想的には立方体の形ですが、歪んだ立方体のものも多く、本稿では後者の構造をもつ $SrZrO_3$ 母体を対象にします。この時、AのSrイオンとBのZrイオンで周囲の対称性が異なります。希土類元素のEuを添加する場合、EuイオンはAまたはBイオンを置換しますが、Euイオンのサイズや電荷が元のイオンと異なる時は、意図した置換ができない場合があります。この場合、異なるサイズや電荷の影響を抑えるために、電荷を補償する別のイオンをEuイオンと一緒に添加します。この共添加の技術は古くから知られていますが、EuイオンがSrやZrイオンをどの程度置換するかについて詳細に調査されていませんでした。

実際に、赤色発光を示す三価のEuイオンがAサイトのSrやBサイトのZrイオンを置換するように単独添加した試料(Eu(A)やEu(B))と、それぞれ電荷補償するようにGa(B)やLa(A)を共添加した試料を作製してみました。Euイオンの位置を評価するために、EuのX線吸収を測定し、その吸収端の形状からどのイオンを置換したのか、解析

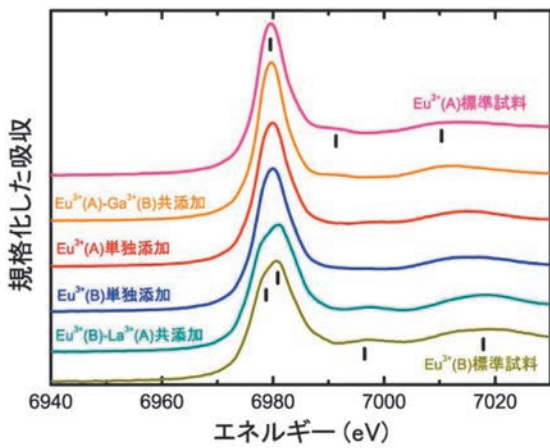


表 AまたはBサイト位置のEu³⁺イオンの割合

試料 (意図した添加位置)	Eu ³⁺ (A) (実際の添加位置)	Eu ³⁺ (B) (実際の添加位置)
Eu ³⁺ (A) 単独添加	0.682	0.318
Eu ³⁺ (B) 単独添加	0.568	0.432
Eu ³⁺ (A)-Ga ³⁺ (B) 共添加	0.996	0.004
Eu ³⁺ (B)-La ³⁺ (A) 共添加	0.060	0.940

図2 各試料のX線吸収スペクトルとEu位置の解析結果

しました(図2)。単独添加した試料では、Eu(B)添加を意図しても、半分も置換できていないことが判明しました。一方、共添加試料では、

いずれのサイトでも、9割以上置換できたことがわかり、共添加の技術が重要であることを再認識しました。**サイト依存発光と発光効率**
共添加により意図通りのサイト選択添加を確認できましたので、Eu(A)とEu(B)の各サイトからの発光を観察できるようになりました。逆に、既報の多くは単独添加であるため、Eu(A)とEu(B)が混合しており、また試料の作製条件でその割合が変わるので、正確な情報は得られず、間違った報告も少なからずあるので注意が必要です。
発光測定では、Eu(A)とEu(B)をそれぞれ直接励起して、図3のような発光スペクトルを得ました。いずれの試料も赤色の発光を示し、596 nm と 614 nm に特徴的な二つの強い発光ピークが現れます。しかし、Eu(A)とEu(B)では、そのスペクトル形状が異なり、Eu(A)では右側のピークが、Eu(B)では左側のピークが強くなります。この違いは、Eu(A)とEu(B)の対称性の違いに由来するもので、理論的にも裏付けられています。このような明瞭な

サイト依存発光が得られたのは、正確なサイト選択添加が共添加により実現できたお陰です。
正確なサイト選択添加から得られたもう一つの成果はEu(B)からの発光強度が増大したことで、予想外のものでした。Eu(B)からの左側の発光ピークは、磁気双極子遷移に帰属され、一般的に弱い発光です。増大した原因はまだ十分に解明できていませんが、電子双極子遷移に由来するEu(A)からの発光よりも約25倍強い発光が得られました。このEu(B)の発光効率は予想以上に高く、外部量子効率は50%を超えることがわかりました。市販蛍光体の外部量子効率が約80%以上であるためまだまだ不十分ですが、ペロブスカイト型酸化物蛍光体の中ではトップクラスの発光効率です。Eu(B)単独添加試料では、Eu(A)とEu(B)が混在しているため、ピーク形状も異なり、発光強度も共添加試料ほど増大しません。励起エネルギーがEu(A)に移るため、発光効率が低下していると考えられ、共添加によりEu(B)の割合を高くすることが発光増大に肝要だとわかりました。

今後の展望
蛍光体の応用先としては、照明やディスプレイ分野が主になり、今回ご紹介したEu³⁺添加蛍光体も母体を半導体性ものに替えて無機LEDデバイスへの応用を調査しています。一方、蛍光体はエネルギー分野にも貢献でき、太陽電池用の波長変換材料や量子切断蛍光体の開発が行われています。今回の研究で、発光イオンの添加サイトの制御技術が重要であることがわかりました。この技術を利用し、更なる新規蛍光体を開発したいと考えています。

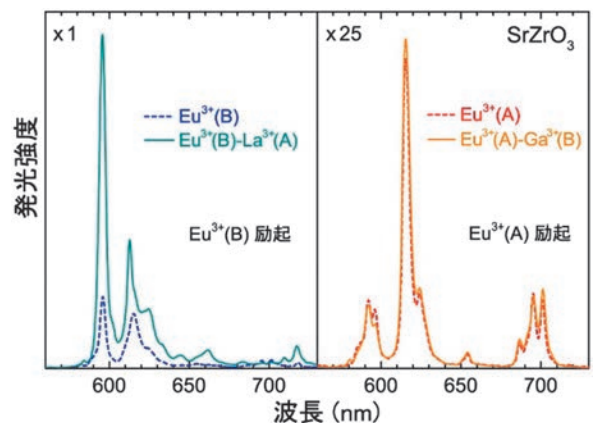


図3 各試料の発光スペクトル