



青色蓄光可能な Ce^{3+} 添加ガーネット 透光性セラミック長残光蛍光体

上田 純平, 田部 勢津久

1. 長残光蛍光体

蛍光体とは、外部から何らかのエネルギー(光、電子線、放射線、応力、熱など)が与えられた時に発光する材料であり、通常、励起源が遮断されるとその発光は減衰、消失し、その蛍光寿命は長いものでもミリ秒の時間スケールである。しかしながら、残光蛍光体は、励起源を遮断後も数秒から十数時間といった長時間発光し続ける特異な性質を持った蛍光体である。この特異的な性質は、外部からの光エネルギーを材料が吸収し、材料内に生成した電子またはホールを、一時的に結晶内欠陥にトラップすることを起源を持つ。このキャリアトラップ状態は、材料が一時的に光エネルギーを蓄えていることになるので、しばしば蓄光過程と呼ばれる。蓄光過程においてトラップされた電子・ホールは、室温における熱エネルギーにより、長い時間をかけて徐々に開放され、発光中心で再結合することにより残光現象を示す。この特異な性質を持つ長残光蛍光体が、夜光塗料として、時計の文字盤や緊急避難用の標識等に広く用いられていることは、読者の皆様も一度は聞いたり、目にしたりしたことがあるであろう。

現在、市場に普及している長残光蛍光体のほとんどは、1993年頃に根本特殊化学の松澤らのグループが開発した $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ である¹⁾。松澤らは $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体に Dy^{3+} を共添加することで長残光特性が飛躍的に向上することを発見した。この長残光蛍光体の残光メカニズムについては、未だ完全には理解されておらず、開発から20年が経過した現在でも多くの研究者がメカニズムの解明に取り組んでいる。現在最も支持されている残光メカニズムは以下のようなものと考えられている。 Eu^{2+} の4f電子が紫外線照射により5d準位に励起され、5d準位の励起電子が伝導帯へ移動し、 Dy^{3+} 導入により生成された欠陥にトラップされる(図1)^{2)~8)}。

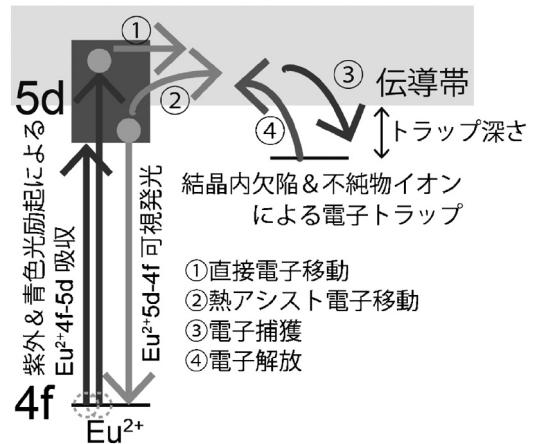


図1 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ 長残光蛍光体の残光メカニズム

Dy^{3+} イオン自身が電子トラップ中心になり、 Dy^{2+} に変化しているかどうかはまだ議論の最中で、よく分かっていない。しかしながら、本材料の発見以降、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ に限らず、他の Eu^{2+} 蛍光体に Dy^{3+} などの希土類イオンを共添加しても、残光特性を大きく向上させることがわかり、現在までに多くの $\text{Eu}^{2+}-\text{Ln}^{3+}$ (Ln^{3+} はランタニドイオン、主に Dy^{3+} か Nd^{3+}) 共添加長残光蛍光体が報告されている。例えば、優れた特性を示す長残光蛍光体として、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 510 \text{ nm}$)、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}-\text{Nd}^{3+}$ (440 nm)、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$)、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 470 \text{ nm}$) が挙げられる^{1),9)~12)}。しかしながら、近年、夜光塗料を使用する市場からの要求の高まりもあり、更なる特性の向上や新しい機能性の付加などが求められている。

2. 長残光蛍光体の課題

長残光蛍光体に要求される課題のいくつかを次に挙げる。

- ①蓄光可能励起波長の長波長化
- ②残光色のバリエーション
- ③長残光輝度と残光時間の向上
- ④耐水性の向上

もちろん、実際の使用において、他にも多くの要求される課題があるが、我々は特にこれら①～④の課題に取り組んできた。①に関しては、現在までに報告されている優れた特性を示す長残光蛍光体は、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 510 \text{ nm}$) や $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$) などがあがるが、一般に紫外光や紫光励起による短波長の光において励起効率が高い¹³⁾。太陽光や蛍光灯の下では、紫外線や紫光を含んでいるため、既存長残光蛍光体は問題なく蓄光できていたが、近年、紫外線や紫光を全く含まない白色発光ダイオード(LED: Light Emitting Diode)が、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、蛍光灯を置き換えてつある。一般的に普及している白色LEDは、青色LEDと黄色蛍光体または赤+緑色蛍光体で構成されているため、蛍光灯の様に紫外線や紫の短波長成分を含んでいない。近年の室内照明の白色LEDへの移行により、長残光蛍光体に求められる特性として、白色LEDでの蓄光可能、つまり、青色光による蓄光が可能な長残光蛍光体の開発が求められている。また、屋外での使用を考えても、少しでも長波長の光で蓄光できた方がよい。なぜならば、太陽光スペクトルのピークは、500 nm 付近に位置しており、紫外線よりも青色や緑色光の方がはるかに強い放射強度を持つからである。②に関しては、現在までに実用化されている長残光蛍光体は、青緑と緑色しかなく、夜光塗料を使用する商品のデザイン性やマルチカラー化が与える情報量などを考えると、黄色や橙色、さらには赤色の実用長残光蛍光体の開発が望まれている。しかしながら、人間が持つ明視野や暗視野の視感度曲線を見てみると、明視野で働く錐体は555 nm にピークを、暗視野で働く桿体は505 nm にピークを持つため、視感度が落ちる赤色長残光蛍光体(例えば650 nm)は、緑色長残光に比べ10倍強く残光しないと人間の目には同程度の明るさに見えない(図2)。③と④に関しては、実用長残光蛍光体として使用を考えると、残光特性は高ければ高いほど良いし、耐水性も高い方がよい。以上の課題を踏まえて、比較的視感度が高い橙色から青緑色までの、発光色のバリエーションをホストカチオン組成制御で実現でき、青色領域に強い4f-5d許容遷移を有する Ce^{3+} 添加ガーネット蛍光体に着目した^{14),15)}。この Ce^{3+} 添加ガーネット蛍光体は、

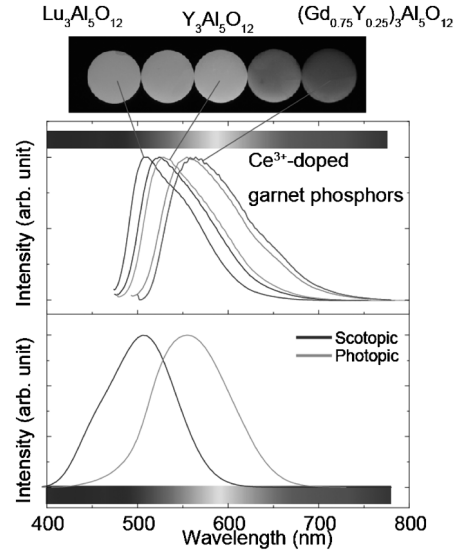


図2 (下)桿体細胞(Scotopic)と錐体細胞(Photopic)の視感度曲線と(上)青色励起における Ce^{3+} 添加ガーネット蛍光体の発光スペクトルバリエーションと発光の様子

高い化学的安定性と耐水性を持ち合せており、蛍光体として魅力的な特性を持つが、我々が $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ において残光発現の報告をするまでは、強い残光の報告は皆無であった¹⁶⁾。

3. Ce^{3+} 添加ガーネット蛍光体

Ce^{3+} 添加 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Yttrium Aluminum Garnet, YAG)黄色蛍光体に代表されるガーネット蛍光体は、その優れた光学特性と材料の化学的安定性から汎用的な白色LEDに広く用いられている。ガーネット結晶は、一般に $\{\text{A}\}_3\{\text{B}\}_2(\text{C})_3\text{O}_{12}$ の化学式で記述でき、8配位12面体{A}サイト、6配位8面体[B]サイト、4配位4面体(C)サイトを有する(図3)。YAG: Ce^{3+} 蛍光体は、8配位12面体サイトを置換した Ce^{3+} の5d-4f許容遷移を発光中心として利用しており、その励起スペクトルピークが青色LEDの発光波長460 nmに合致し、550 nm 付近にピークを持つ非常にブロードな発光を示し、残光も示さないために、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。また、図2にも示したが、ホストカチオン組成を変化させることで、 Ce^{3+} 発光色も制御できる特徴を持つ。しかしながら、YAG: Ce^{3+} 黄色蛍光体は、高い量子効率(~90%)を有しているが、母体組成のAlを一部Gaに置換することにより、量子効率や消光温度が低下する。この量子効率の低下の原因は、これまで明らかではなかったが、我々は $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}$

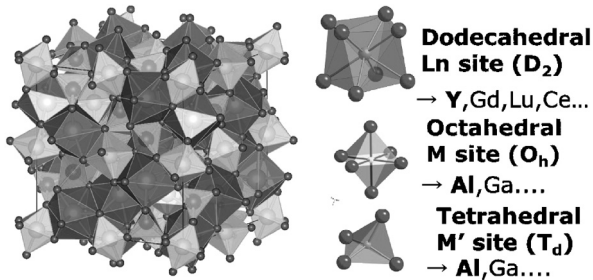


図3 ガーネット結晶構造とカチオンサイト

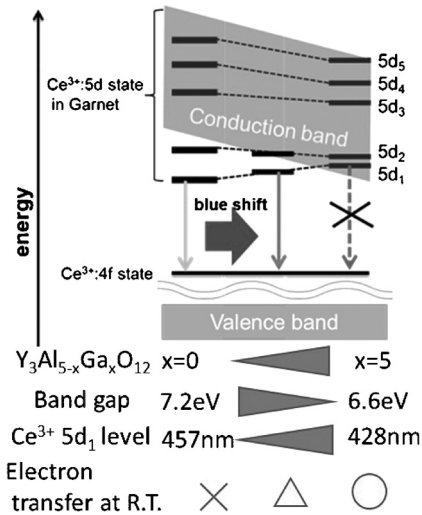


図4 Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce³⁺のエネルギー準位図

Ga_xO₁₂:Ce³⁺ 蛍光体において光伝導度測定を行い、Ga 濃度増加によって伝導帯が低エネルギーシフトすることにより Ce イオンの励起 5d 準位からホストの伝導帯へ電子が移動する光イオン化による消光であることを証明した(図4)¹⁷⁾。この電子移動による消光は、白色 LED 用蛍光体にとっては、致命的な問題であるが、長残光蛍光体においては、この電子移動こそが残光機構の一端であり、この知見から一連の Ce³⁺ ガーネット長残光蛍光体の開発に至った^{16),18)~20)}。ここでは、エネルギー準位の細かな議論や残光蛍光体設計については、紙面の関係で説明を省くことにする。

4. Ce³⁺-Cr³⁺ 共添加ガーネット透光性セラミック蛍光体

我々は、独自の材料設計指針に基づき、2013年に Ln₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce³⁺-Cr³⁺ (Ln=Y, Lu, Gd)において、青色蓄光が可能で、青緑色から黄色までの残光色を持つ半透光性セラミックス蛍光体の開発に成功した(図5)。なお、この残光色のバリエーションは、ガーネットホスト

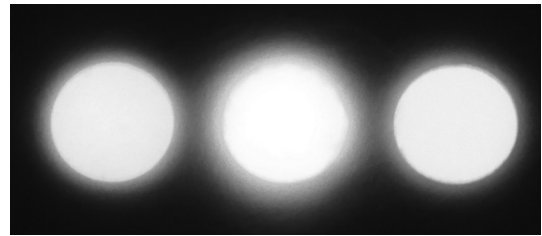


図5 Ln₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺-Cr³⁺の残光の様子、左から Lu₃Al₂Ga₃O₁₂(青緑色)、Y₃Al₂Ga₃O₁₂(緑色)、Gd₃Al₂Ga₃O₁₂(黄色)

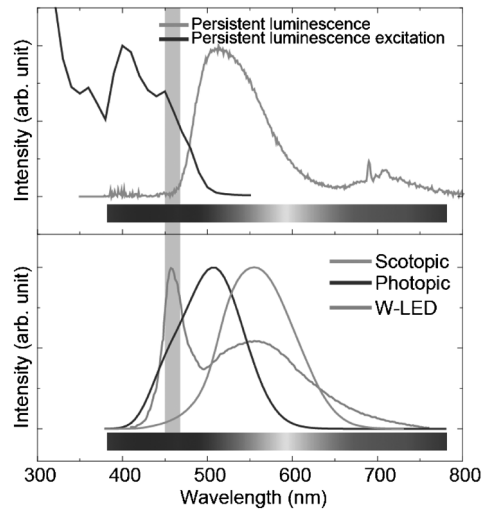


図6 (上)Y₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺-Cr³⁺ 蛍光体における残光と残光励起スペクトル、(下)明視野、暗視野の視感度曲線と白色 LED (W-LED)の発光スペクトル

組成を変化させることにより、Ce³⁺の結晶場分裂が変化したためである。図6に Y₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺-Cr³⁺ に 460 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 nm 付近に位置し、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 nm ~ 500 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、Ce³⁺の 4f 基底準位から最低 5d 励起準位(5d₁)に帰属することができる。よって、蓄光過程は、Ce³⁺の励起電子が伝導帯を介して電子トラップに移動したと考えることができる。また、白色 LED(青色 LED+YAG:Ce³⁺)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 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。また、300 W のキセノンランプを 460 nm のバンドパスフィル

ターで分光した励起源を5分間 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ セラミックスに照射した後の、5分後の残光輝度は $208 \text{ mcd}/\text{m}_2$ であり、同じ条件で測定した $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ (根本特殊化学, GLL300FFS) の粉末をパッキングしたものより強い残光輝度を示した。非常に限定的な条件下ではあるが、既存残光体に匹敵する特性を示したことから、用途によっては非常に有用な長残光蛍光体に成り得ると考えられる。なお、この高い残光輝度は、本セラミックスが半透光性であるために、バルク内部まで効率的に励起された影響もあると考えられる。粉末の試料においては、励起光の散乱が表面で強く起こるため、試料の厚みを厚くしてもすぐに残光輝度は飽和してしまうが、半透光性セラミックスは光散乱の影響が小さいため、内部まで励起光が到達することで、体積で残光輝度を稼ぐことができる。実際に、本セラミック試料を粉末にして、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ 粉末と比較してみると、残光輝度は $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ 粉末よりも弱くなったことから、体積による効果であると判断できる。

この半透光性セラミックスは、直線透過率が数%~50%程度で、レーザー用の透光性セラミックスよりも光散乱要因が多い状態とみることができる。透光性セラミックスは、径数十 μm の微結晶からなる多結晶体であるにもかかわらず、粒内、または粒界に存在する散乱要因を極限まで取り除くことで、単結晶と同等の透光性を有する。さらに、単結晶と比較すると優れた均一性と機械的特性を持つため、特にレーザー用の媒体として盛んに研究されている。我々のグループも、2009年頃から白色LED用の蛍光体応用に向けた Ce^{3+} 添加ガーネット透光性セラミック蛍光体を報告してきた^{14),15),21)}。これまでの研究から、一般に透光性の実現には、光学等方性を有する立方晶系の材料が有利とされており、立方晶系を有するガーネット透光性セラミックスの報告は多数ある^{22)~24)}。よって、本残光蛍光体も立方晶系ガーネットであるために透光性セラミックスの作製が可能である。しかしながら、一般の長残光蛍光体に目を向けると、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ は単斜晶系、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ は菱面体晶系であるように、立方晶系を有する長残光蛍光体はほとんど存在しないため、本材料はバルク全体を透明にして体積で残光輝度を稼ぐことができる非常に稀な長残光蛍光体といえる。実際に作製した透光性 $\text{Ce}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 添加ガーネットセラミック長残光蛍光体を図7に示す。本透光性セラミックスは、市販の酸化物試薬を遊星ボールミルで粉碎・混合し、その粉末をペレット成形した後、真空焼結するという簡便な方法で作製

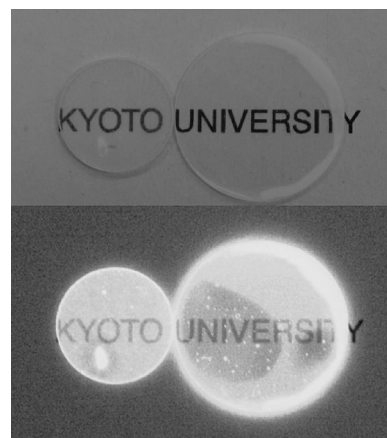


図7 $\text{Ce}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 共添加ガーネット透光性セラミックスの(上)外観と(下)残光の様子

した。本試料は、共沈法などの方法によって作製されたサブミクロンサイズの酸化物粉末から作製される透光性セラミックスと比較すると、透過率は十分ではないが、バルク内部まで蓄光するという点に関しては、十分に達成される透過率である。これらの試料に青色光の励起光を照射すると、バルク全体にわたって蓄光することができ、バルク全体で残光を示していることが分かる。なお、透光性セラミック長残光蛍光体においても、同試料の粉末状態における長残光減衰曲線との比較から、透光性セラミックの方が強い残光輝度を有することを報告している²⁵⁾。また、透光性であるために、試料下の文字を暗闇においても見ることができる。このユニークな特徴は、今後何らかの応用に展開できるのではないかと期待している。

5. 今後の展望

Ce^{3+} 添加ガーネット蛍光体は、古くから研究されてきた材料であるが、 Cr^{3+} 共添加で強い残光を示したように、まだまだ知られていない特性がきっとあると考える。今後 $\text{Ce}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 共添加ガーネット残光蛍光体の残光メカニズムの解明を通して、本長残光蛍光体の特性の向上や新たな光機能性材料の開発を進めたいと考えている。また、透光性セラミック長残光蛍光体の報告は、筆者らが知る限り、我々のグループ以外に報告はなく、研究は始まったばかりである。透光性セラミックスの厚みや透過率を制御することで、どこまで残光輝度を高くできるかは、非常に興味があるところであり、現在サイズの大きな透光性セラミック蛍光体の開発に取り組んでいる最中である。近い将来、本長残光蛍光体がどこかで実

用化されることを期待している。

■謝辞

本文中の実験データは、京都大学 人間・環境学研究科において行われたものであり、当時大学院生の黒石景友氏に謝意を表する。

引用文献

- 1) T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and Y. Murayama : *J. Electrochem. Soc.*, **143**, p2670 (1996)
- 2) H. Takasaki, S. Tanabe and T. Hanada : *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**, p322 (1996)
- 3) P. Dorenbo : *J. Electrochem. Soc.*, **152**, p107 (2005)
- 4) F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M. H. Whangbo, A. Garcia and T. Le Mercier : *Chem. Mater.*, **17**, p3904 (2005)
- 5) F. Clabau, X. Rocquefelte, T. Le Mercier, P. Deniard, S. Jobic and M. H. Whangbo : *Chem. Mater.*, **18**, p3212 (2006)
- 6) F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M.-H. Whangbo, A. Garcia and T. Le Mercier : *Solid State Sciences*, **9**, p608 (2007)
- 7) T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari and J. Niitykoski : *The Journal of Physical Chemistry*, **B 110**, p4589 (2006)
- 8) J. Ueda, T. Nakanishi, Y. Katayama and S. Tanabe : *Phys. Stat. Sol.*, **C9**, p2322 (2012)
- 9) Y. Aoki, M. Ishikawa, Y. Hirata, H. Sasai, T. Oishi and N. Takeuchi : *Patent* Vol. 1997208948 (Japan, 1997)
- 10) Y. Lin, Z. Tang and Z. Zhang : *Mater. Lett.*, **51**, p14 (2001)
- 11) Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang and C. W. Nan : *Appl. Phys. Lett.*, **81**, p996 (2002)
- 12) Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang, X. Wang and J. Zhang : *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, p1505 (2001)
- 13) A. J. J. Bos, R. M. van Duijvenvoorde, E. van der Kolk, W. Drozdowski and P. Dorenbo : *J. Lumin.*, **131**, p1465 (2011)
- 14) S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka and Y. Fujimoto : *Opt. Mater.*, **33**, p688 (2011)
- 15) S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka and Y. Fujimoto : *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **18**, p102005 (2011)
- 16) J. Ueda, K. Aishima, S. Nishiura and S. Tanabe : *Appl. Phys. Express*, **4**, 042602 (2011)
- 17) J. Ueda, S. Tanabe and T. Nakanishi : *J. Appl. Phys.*, **110**, 053102 (2011)
- 18) J. Ueda, K. Aishima and S. Tanabe : *Opt. Mater.*, **35**,

p1952 (2013)

- 19) J. Ueda, K. Kuroishi and S. Tanabe : *in Proc. SPIE 8987, Oxide-based Materials and Devices V*, p89870L (2014)
- 20) J. Ueda, K. Kuroishi and S. Tanabe : *Appl. Phys. Lett.*, **104**, p101904 (2014)
- 21) S. Nishiura and et. al. : *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **1**, 012031 (2009)
- 22) A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata and K. Yoshida : *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, p1033 (1995)
- 23) J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori and Y. Yajima : *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, p2395 (2000)
- 24) J. Lu, M. Prabhu, J. Xu, K.-i. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii : *Appl. Phys. Lett.*, **77**, p3707 (2000)
- 25) J. Ueda, K. Kuroishi and S. Tanabe : *Appl. Phys. Express*, **7**, 062201 (2014)

〈著者紹介〉

上田 純平(うえだ じゅんぺい)

2012年 京都大学大学院 人間・環境学研究科 博士課程修了

同年4月 京都大学大学院 人間・環境学研究科 助教

2014年 デルフト工科大学 客員研究員
蛍光体、長残光蛍光体の研究に従事

2011年 日本セラミックス協会 JCerSJ 優秀論文賞(共同受賞),
2013年 応用物理学会 講演奨励賞



田部 勢津久(たなべ せつひさ)

1988年 京都大学大学院 工学研究科
工業化学専攻修士課程修了

1990年 同博士課程中退

1990年 京都大学教養部 化学科 助手

1992年 同総合人間学部 自然環境学科
助手に配置換

1993年 京都大学博士(工学)取得

1996年 米国 NJ 州立ラトガース大学セラミックス材料工学科
客員研究員

2001年 京都大学総合人間学部 自然環境学科 助教授
同大学院 人間・環境学研究科 助教授, 准教授を経て2008年に教授

JST さきがけ研究員. Rennes 大学客員教授

2012年 国際ガラス委員会(ICG) W.E.S. Turner 賞, 2009年
日本セラミックス協会学術賞, 2003年 丸文研究奨励賞,
2002年 日本希土類学会足立賞, 1998年 日本化学会進歩賞

