

新規発光特性を示す複合酸化物ナノ蛍光体の合成

Synthesis of mixed oxide nanophosphor having specific luminescence property

京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻 助教 細川 三郎

Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Kyoto University, Saburo Hosokawa

1. 緒言

ナノ蛍光体は、透明な波長変換フィルムや電子線励起発光ディスプレイ等、広範な分野への応用が期待されている。そのため、蛍光体のナノ粒子化は盛んに研究されており、ナノ蛍光体にはバルク状蛍光体とは異なる特異な発光が観察できること等も報告されている¹⁾。このように、蛍光体のナノ粒子化は、新機能発現につながる分野であるといえる。

その中でも、イットリウムアルミニウムガーネット ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) はレーザーのホストマテリアルやシンチレーターとして広く利用されており^{2,3)}、YAG の単位格子は $16a$ (6 配位) および $24d$ (4 配位) サイトの Al 原子、 $24c$ (8 配位) サイトの Y 原子および $96h$ サイトの O 原子から構成されている。Y 酸化物および Al 酸化物から固相法で YAG を合成するには、 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上で長時間の焼成が必要であり⁴⁾、ナノ粒子の合成は困難である。一方、焼成温度が低い場合には $YAlO_3$ や $Y_4Al_2O_9$ などが副生する。そこで、より低い温度で単相の YAG を合成するために、共沈法や水熱法などの様々な方法での合成が研究されている^{5,6)}。

当研究室では、酢酸イットリウム四水和物およびアルミニウムトリイソプロポキシドを 1,4-ブタンジオール中でソルボサーマル反応 (グリコサーマル反応) させることにより、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ という低温で YAG ナノ結晶が直接合成できること⁷⁾、およびグリコサーマル合成直後の試料には酸素欠陥および Al 欠陥が多量に含まれることを報告している⁸⁾。このような欠陥構造に由来する材料が特異な発光を示すことも報告されている^{9,10)}。

そこで本研究では、グリコサーマル合成によって得られた欠陥構造を有する YAG ナノ結晶の発光特性および結晶構造を詳細に検討した。また、グリコサーマル合成可能な $Y_3Ga_5O_{12}$ (YGG) および YBO_3 の発光特性についても検討した。

2. 実験

YAG と YGG の合成の場合、オートクレーブ反応管内で酢酸イットリウム四水和物 12.6 mmol とアルミニウムトリイソプロポキシドあるいはトリスアセチルアセトナトガリウム 21.0 mmol を 1,4-ブタンジオール中 (75 ml) によく懸濁させたのち、この反応管をオートクレーブに仕込み、間隙にも少量の溶媒 (25 ml) を加えた。オートクレーブ内を窒素置換したのち、室温から $2.3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で $300\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温、2 時間反応させた。生成物は、メタノールで洗浄し風乾させた。得られた生成物は所定温度で焼成した。

また、 YBO_3 の合成の場合には、酢酸イットリウム四水和物 6.3 mmol とトリメトキシボラン 6.3 mmol を 1,4-ブタンジオール中に懸濁させ、 $315\text{ }^\circ\text{C}$ で 2 h 反応させた。

物性測定は X 線回折 (XRD)、蛍光測定 (PL 測定)、X 線吸収微細構造測定 (XAFS 測定) により行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に合成直後および $1000\text{ }^\circ\text{C}$ で焼成した YAG の XRD パターンを示す。いずれの試料でも単相の YAG のパターンのみが観測され、結晶子径は約 30 nm 程度であった。このことから、

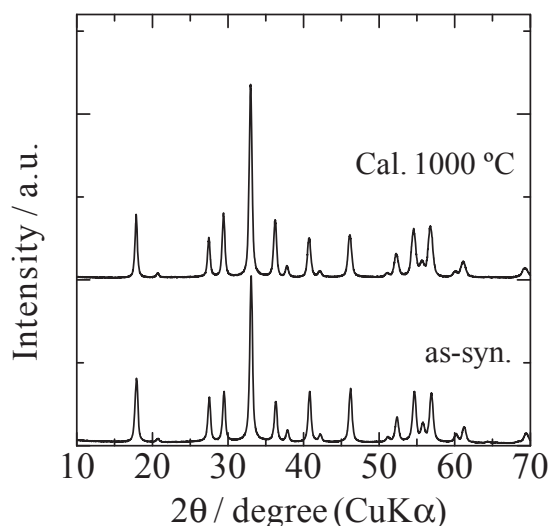


Fig. 1. XRD patterns of the as-synthesized product and calcined product at 1000°C.

グリコサーマル合成した試料において、1000°C焼成では過度な焼結が進行していないことが認められた。

Fig. 2 に各温度で焼成した試料の励起・発光スペクトルを示す。合成直後の試料に 355 nm の励起光を照射したところ、432 nm にピークトップをもつブロードな発光が観測された。励起スペクトルでは、315 nm と 355 nm 付近にピークが観測された。400°C で焼成した試料では、発光強度は 2 倍程度大きくなり、励起スペクトルでは 255 nm と 365 nm 付近にピークが観測された。一方、600°C で焼成した試料では発光強度は大幅に減少し、800°C 以上で焼成した試料ではほとんど発光を示さなかった。また、市販の YAG においても本発光は観察されなかった。

Table 1 に各温度で焼成した試料のリトベルト解析結果を示す。合成直後の試料では酸素

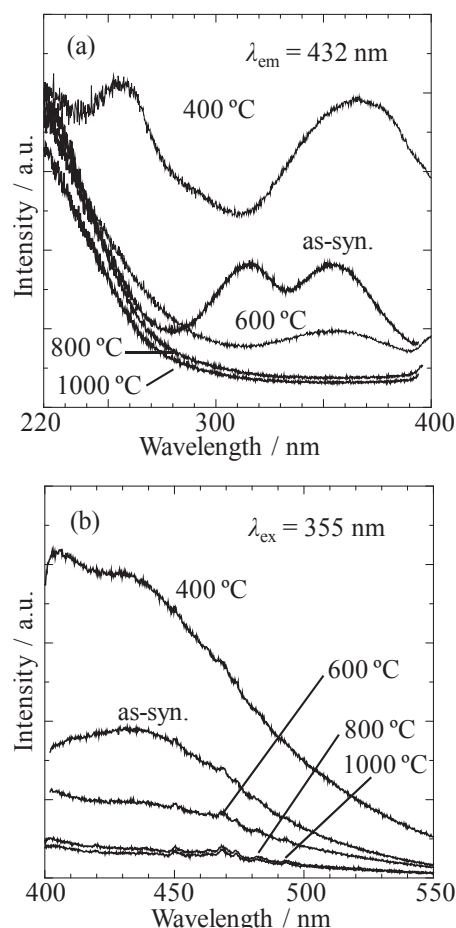


Fig. 2. (a) Excitation and (b) emission spectra of the as-synthesized product and the products calcined at various temperatures.

欠陥および Al 欠陥 (24d サイト) が多量に含まれているが、600°C で焼成することでそれらの量が大幅に減少し、800°C 以上で焼成することで大部分が消失していることが認められた。600°C 以上で焼成した試料では Y イオンが Al(16a) サイト (6 配位) へ置換されていた。また、リトベルト解析より求めた各試料の Y/Al 比を見ると、焼成温度が高くなるにつれ

Table 1. Results of Rietveld analysis of the samples calcined at various temperatures.

Sample	Site occupancy								Unit cell parameter (Å)	Y/Al	$R_{wp} / \%$	S		
	96h		16a			24d							24c	
	O	Al	Y	Al	Y	Y	Al	Y					Al	
as-syn.	0.855	1	0	0.613	0	0.706	0.294	12.136	0.449	4.9	1.14			
400 °C	0.868	1	0	0.648	0	0.728	0.272	12.151	0.459	4.13	1.01			
600 °C	0.956	0.874	0.126	0.881	0	0.867	0.133	12.162	0.596	5.63	1.15			
800 °C	0.971	0.839	0.16	0.939	0	0.895	0.105	12.176	0.625	5.36	1.23			
1000 °C	0.997	0.815	0.185	0.991	0	0.966	0.034	12.18	0.695	5.63	1.15			

てその値が大きくなった。ICP測定より求めたY/Al比は0.70であり、Yリッチな組成を有していることが認められた。この値は1000℃で焼成した試料のY/Al値とよく一致した。これらの結果から、合成直後の試料では一部のY種はアモルファス状態で存在しており、このアモルファスなY種が焼成によりYAGの結晶格子中に次第に組み込まれると推測される。この時、一部のY種はAl(16a)サイトへ置換される。その結果、Al(16a)サイトへYイオンが置換されたYAGが得られ、それと同時に酸素欠陥サイトが解消されたものと考えられる。

Fig. 3に各温度で焼成した試料のY K-edge XANESスペクトルを示す。また、 $Y_3Al_5O_{12}$ (Yは8配位)、 $Y_4Al_2O_9$ (Yは6および7配位) および Y_2O_3 (Yは6配位) 標準試料のスペクトルも併せて示す。標準試料のスペクトルより、Yイオンの配位数が減少するほど、ポストエッジの低エネルギー側のピーク強度は減少し、高エネルギー側のピーク強度は増加することが認められた。この結果から、Y-O配位数が減少すると、系統的にXANESのポストエッジが変化することが認められた。次に、各温度で焼成した試料のXANESスペクトルでは、焼成温度が高くなるにつれて、低エネルギー側のピーク強度は減少し、高エネルギー側のピーク強度は増加することが認められた。特に、600℃で焼成した試料でこの変化は顕著となった。すなわち、

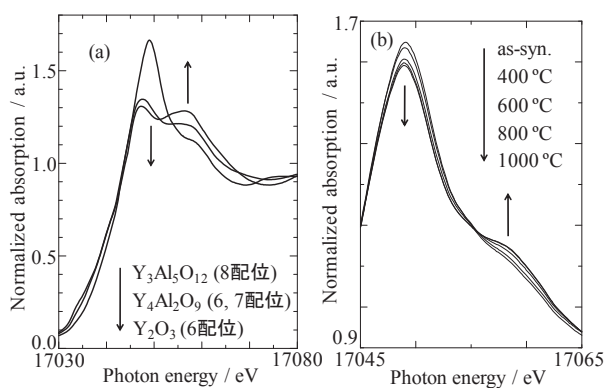


Fig. 3. Y K-edge XANES spectra of (a) the Y reference compounds: $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_4Al_2O_9$ and Y_2O_3 and (b) as-synthesized product and calcined products at various temperatures.

焼成温度が高くなるにつれて、YがAl(16a)サイト(6配位)へ置換されていくことが示唆された。この結果はリートベルト解析の結果と良く一致していた。

以上の結果から、焼成温度が600℃程度において結晶構造の再構築が起き、その際に酸素欠陥が消失しているものと考えられる。また、特異な発光の強度は、リートベルト解析より求めた酸素欠陥の割合と相関があることが認められた。このことから、本発光は酸素欠陥に起因するものであることが推測される。

Chakrabartiは、YAGに中性子線を照射後、ガンマ線を照射することにより、酸素欠陥由来の蛍光を発するYAGが得られることを報告している¹⁰⁾。Fig. 2で観測された発光の波長域は、Chakrabartiの報告にあるものとはほぼ一致している。すなわち、グリコサーマル法により得られたYAGでは、このような特殊な処理を施すことなく特異な発光を示すことが示された。

グリコサーマル反応におけるYAGの生成機構¹¹⁾を示す(Fig. 4)。この生成機構中には欠陥を解消させる機構が存在せず、反応が急速に進行することから、生成した欠陥が結晶内部に含まれたまま結晶成長が進行すると考えられる。その結果、結晶中に多量の酸素欠陥を含んだYAGが生成したものと推測される。

これらの結果を受けて、グリコサーマル合成して得られるYと13族元素で構成される複合酸化物の合成と発光特性について検討した。YとGaの元素を用いてグリコサーマル反応させると、YAGと同じ結晶構造を有するYGGが

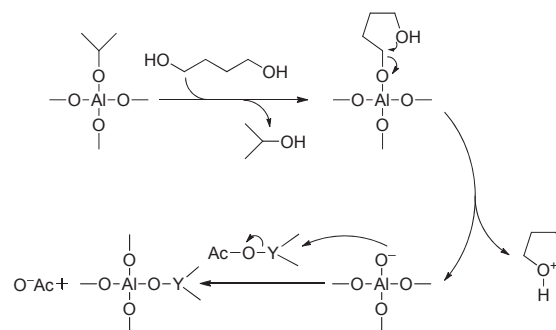


Fig. 4. Possible reaction mechanism of glycothermal reaction.

得られ、YとBの組み合わせでは、Varterite構造を有する YBO_3 が得られた (Fig. 5)。YGGおよび YBO_3 の結晶子径は40-50 nm程度であった。また、いずれの試料においても発光は認められ、YGGの発光強度はYAGや YBO_3 に比べ極めて高いことが認められた (Fig. 6)。 YBO_3 の結晶構造はYAGやYGGの結晶構造と異なるにもかかわらず、発光が認められた。すなわち、本発光は結晶構造に依存していないことが示された。

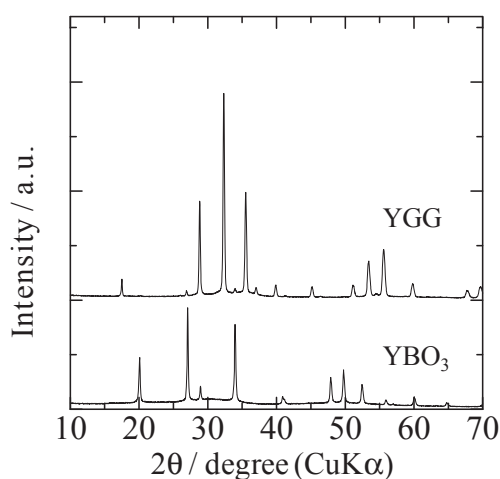


Fig. 5. XRD patterns of the as-synthesized YGG and YBO_3 .

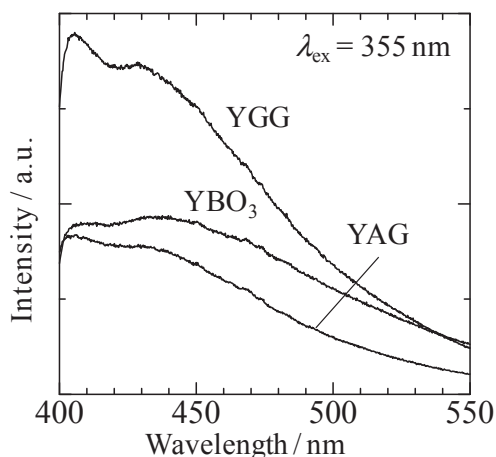


Fig. 6. Emission spectra of YAG, YGG, and YBO_3 calcined at 400 °C.

4. 結論

グリコサーマル法により得られたYAGでは、市販のYAGに中性子線とガンマ線を照射して得られるYAGと同様の発光が観察された。しかし、グリコサーマル合成したYAGを高温で

焼成することで、発光は消失した。リートベルト解析およびXAFS測定より、600 °C以上の焼成によりY-O配位数が減少し、YがAl(16a)サイトへ置換されていくことを確認した。この結晶構造の再構築の際に、酸素欠陥が消失していることも認められた。つまり、グリコサーマル法により得られたYAGの発光中心は、酸素欠陥サイトに由来するものと考えられる。

グリコサーマル合成して得られるYと13族元素で構成されるYGGと YBO_3 の発光特性についても検討したところ、YGGの発光強度はYAGや YBO_3 に比べ極めて高いことを見出した。

5. 謝辞

本研究を進めるにあたり、援助頂きました財団法人近畿地方発明センターに篤く御礼申し上げます。

6. 参考文献

- 1) H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, W. Cai, *Adv. Func. Mater.* 20 (2010) 561.
- 2) L. Wen, X. Sun, Z. Xiu, S. Chen, C.T. Tasi, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2681.
- 3) A. Ikesue, I. Furusato, K. Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 225.
- 4) I. Warshaw, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 434.
- 5) X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang, H. Cui, *Opt. Mater.* 25 (2004) 407.
- 6) Y. Hakuta, K. Seino, H. Ura, T. Adschiri, H. Takizawa, K. Arai, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2671.
- 7) M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1452.
- 8) S. Hosokawa, Y. Tanaka, S. Iwamoto, M. Inoue, *Adv. Sci. Tech.* 45 (2006) 691.
- 9) D. Kan, T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kan, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa, M. Takano, *Nature Chem.* 4 (2005) 816.
- 10) K. Chakrabarti, *J. Phys. Chem. Solids* 9 (1988) 1009.

11) M. Inoue, T. Nishikawa, H. Otsu, H. Kominami, T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1173.

7. 研究成果発表

- 1) 細川三郎、上垣内啓介、井上正志、第6回セラミックス協会関西支部 学術講演会、O-09.
- 2) 久井一駿、細川三郎、井上正志、セラミックス協会 2012年 年会、1P-187.