

Cr⁴⁺蛍光体におけるホスト結晶が及ぼす発光機能への影響

Influence of host crystals on the photophysical properties of Cr⁴⁺ phosphors

物材機構¹ ○中西 貴之¹, 広崎 尚登¹, 武田 隆史¹, 森田 孝治¹

NIMS¹ ○Takayuki Nakanishi¹, Naoto Hirosaki¹, Takashi Takeda¹, Koji Morita¹,

E-mail: NAKANISHI.Takayuki@nims.go.jp

【背景】本研究では近赤外ブロード白色 LED の実現に向け、結晶場に依存して発光機能が大きく変化する Cr⁴⁺(d²)賦活蛍光体の近赤外での広帯域発光機能に注目し、以下ホスト結晶中での発光機能について検討を行う。準安定状態にある Cr⁴⁺を結晶中に留めるためにはホスト結晶の選択とサイトエンジニアリングによる適切な物質設計の考慮が必要である。一例として Eu(2+または 3+)や Ce(3+または 4+)などの希土類イオンは蛍光体中で 2 つの異なる価数状態を持つことが可能である。これらの蛍光体中で複数の価数状態が共存している場合、それぞれの発光特性が著しく低下することが知られる。それゆえ蛍光体開発において価数の単一化は重要な項目となる。特に複数の価数状態を持つことができる遷移金属を活性イオンとして選択する場合、その共存する価数のバリエーションは希土類に比べてはるかに多い。例えば本研究で対象とする Cr イオンでは金属状態から 2 価から 6 価まで様々な価数が存在する。このため効率的な蛍光体を実現するためには、これらの価数を考慮することが最優先である。本報告では Cr⁴⁺を結晶中に安定化させることを目的に選定した四配位サイトのみで構成されたホスト結晶として Li₂MgGeO₄(LMGO)、Li₂MgSiO₄(LMSO)、および Li₂ZnSiO₄(LZSO)の異なるホスト結晶を選択し、そのホスト結晶の構成元素によって顕著に変化する様々な発光機能について議論を行う。

【実験・結果】試料として Cr 濃度を 1 mol%に固定した Li₂MgGeO₄(LMGO)、Li₂MgSiO₄(LMSO)および Li₂ZnSiO₄(LZSO)を固相反応法により合成した。大気中 1200°C 10 時間の焼成を行い 3% H₂-N₂ ガス雰囲気中で 700°C 3 時間の熱処理を行った。得られた試料は粉体 X 線回折測定と単結晶構造解析を行い結晶相の同定および詳細な構造情報を得た。次に得られた粉体に対し拡散吸収スペクトル測定を行い条件による価数変化を検討した。近赤外分光評価

システムを用いて励起/蛍光スペクトル測定、発光量子効率測定、寿命計測を行いその光物性の検討を行った。Fig. 1 に励起 650 nm で測定した発光スペクトルの例を示す。その発光スペクトルは赤色励起で 1170-1250 nm に発光ピークを持つ 1000-1600 nm におよぶブロードなスペクトルが得られた。この発光は SiO₄/GeO₄ の四面体サイトに置換した Cr⁴⁺の d-d 遷移(³T₂→³A₂)に帰属され、その発光強度は Cr⁶⁺および Cr⁵⁺が Cr⁴⁺への還元処理で量子効率の増大と共に著しく増大した。ホスト結晶の元素変更と熱処理による Cr 価数制御は、効率的な Cr⁴⁺蛍光体の設計指針として有用であり、広帯域 LED システムに応用可能である次世代光源開発に貢献できる重要な知見が得られた。

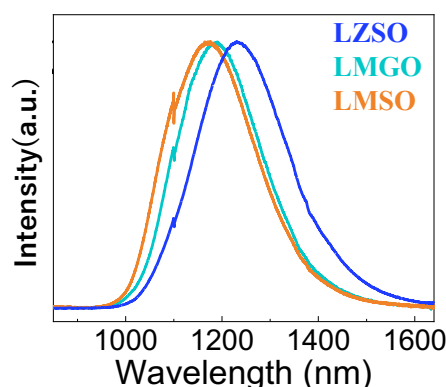


Fig. 1 PL-spectra of Li₂MgGeO₄, (LMGO), Li₂MgSiO₄ (LMSO) and Li₂ZnSiO₄(LZSO) under 650 nm-excitation.

※本研究成果一部は安全保障技術研究推進制度 (JPJ004596) の支援を受けたものである。