

課題番号 P-4

マイクロ波照射により合成された Mn^{2+} -賦活 $Zn_{2-x}Mg_xSnO_4$ 蛍光体微粒子の電子線励起発光特性

[1] 組織

代表者：北浦 守
(山形大学理学部)
対応者：原 和彦
(静岡大学電子工学研究所)
分担者：伊藤 稔
(信州大学工学部)
福井一俊、岩井浩紀
(福井大学工学部)
金吉正実
(信越化学工業株式会社)
小南裕子
(静岡大学電子工学研究所)

[2] 研究経過

電子線励起向けの蛍光体の開発では、発光の強度増大や色純度の向上に関する条件に加えて、低抵抗化、化学的安定性の向上、微粒子化などの条件が要求される。これらの条件を満足するためには、導電性を有するワイドギャップ半導体の微粒子を合成し、これに発光イオンを効率よく賦活すればよい。一方、ディスプレイの高精細化には蛍光体の微粒子化が必要であるが、液相合成により作製した蛍光体微粒子ではサイズ減少に伴って発光イオンが密集するために濃度消光がおこり発光強度が減少する問題が指摘されている。この問題を改善するには、何らかの方法で発光イオンを微粒子中に均一に分散できればよい。そこで本研究では、透明導電膜の材料として注目される Zn_2SnO_4 をベースに Mg^{2+} を加えた $Zn_{2-x}Mg_xSnO_4$ に Mn^{2+} などの発光イオンを賦活した蛍光体微粒子を電磁波照射下において合成し、高導電性かつ化学的耐性を有する電子線励起用蛍光体微粒子の開発を行った。

まず、 ZnO 、 MgO 、 SnO_2 、 $MnCO_3$ の混合粉末に電磁波照射を行って $Zn_{2-x}Mg_xSnO_4:Mn$ 蛍光体を様々な Mg 混成比(X)に対して合成した。マイクロ波を用いた場合には試料表面にプラズマが生じ不均一な加熱になってしまったため、ミリ波を使って合成を行った。ミリ波合成は、福井大学遠赤外領域研究開発

センターにおいて行った。ミリ波合成して得られた蛍光体微粒子の形状や大きさを走査型電子顕微鏡(SEM)により、組成および結晶性を粉末エックス線回折(XRD)測定により、それぞれ評価した。次に、得られた蛍光体試料の発光特性を、紫外線励起下における発光(PL)スペクトルおよび電子線励起下におけるカソードルミネッセンス(CL)スペクトル測定により評価し、より良い特性を示す合成条件を見出した。また、上記の分光測定と平行して直流四端子法による抵抗率測定を行って導電性の変化も追跡したが、焼結体試料であるために抵抗が高くなりすぎて測定できなかった。最後に、 Mn^{2+} イオンの固溶量と環境場に関する状況を調べるために、室温で X バンド電子スピン共鳴(ESR)測定を行った。

PL および CL 測定から得られた結果を、導電性の向上および発光特性の観点から検討して、問題点の洗い出しを行った。また、ESR 測定の結果から Mn^{2+} イオンの置換サイトに関する解釈について議論し、その占有サイトの選択的制御性について意見交換を行った。なお、研究の打ち合わせはいずれも静岡大学電子工学研究所において行った。

[3] 成果

(3 - 1) 研究成果

本研究を通じて得られた成果を以下に要約する。

ミリ波合成では、数ミクロンサイズの均一な球状粒子が得られた。このような均一な蛍光体微粒子は電気炉合成によって得られなかった。波長の長い電磁波を用いた合成では粒子自身が発熱するために均一な加熱が可能になるといわれてきたが、これを実際に立証した。

最も高い導電性を持つ $Zn_2SnO_4:Mn$ 蛍光体では期待通りに室温で Mn^{2+} 発光が観測されなかった。また、 Zn^{2+} サイトを Mg^{2+} イオンで置換していくと Mn^{2+} 発光強度が次第に増大し、 $Mg_2SnO_4:Mn^{2+}$ において最も高くなる事を見出した。

ミリ波合成した $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}$ を電気炉合成した試料と比較したところ、PL および CL とともに強度増大することを見出した。ESR 測定の結果から、ミリ波合成による発光増大現象は、主として結晶性の向上とともに Mn^{2+} イオンが効果的に取り込まれるためであり、部分的には表面における励起光の散乱が抑えられて効果的に光励起されるためであることを明らかにした。

$\text{Zn}_{(2-x)}\text{Mg}_x\text{SnO}_4:\text{Mn}$ において組成変化による発光強度の変化を ESR 測定で追跡したところ、四配位 Mg^{2+} サイトを占める Mn^{2+} イオンの減少とともに緑色 Mn^{2+} 発光が選択的に減少する事を見出した。一方、同時に観測される六配位サイト Mn^{2+} イオンの信号は組成変化に対してほとんど変化しなかった。

(3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトでは蛍光体母材の導電性向上を図ることを目的として研究を行ってきた。その研究過程において期待される波及効果と発展性を以下に列挙する。

電磁波を用いた蛍光体合成はこれまでも行われていた。しかし、合成可能かどうかには主眼が置かれていたため、蛍光体微粒子の形態・サイズ・結晶性の制御性は検討されていなかった。本プロジェクトでは、これらの点を検討し、特定の物質に対して電磁波合成が電気炉合成によりも優れていることを明らかにした。これにより、高温高压や特殊雰囲気が必要とするなど、従来、電気炉では合成困難であった蛍光体を比較的簡単に得ることができると期待される。現在のところ、周波数の最適化などクリアすべき問題が数多く存在しているが、極低周波電磁波と物質の相互作用を探求するサイエンスの側面と物質合成の手法を開発するエンジニアリングの側面から注目されるのは間違いないであろう。

蛍光体母材の導電性の向上のためにはキャリアのドーピングが必要不可欠であるが、これにより母体材料中には伝導電子のバンド間遷移およびバンド内遷移の競合によるプラズマ振動が生ずる。このプラズマ振動が量子化されたプラズモンが持つ電気双極子モーメントを発光イオンにトランスファーできれば、発光強度をより高めることが可能となる。一方、プラズモンの光学応答は粒子サイズに敏感であるので、粒子サイズをナノレベルで制御してプラズモンを長時間持続できれば、より発光強度の増大を図ることができる。以上のことから、本プロジェク

トでは、今後、「蛍光体」「電磁波合成」「プラズモニクス」で培われてきた科学技術を融合させたナノ蛍光体超格子の開発を推進して、新しいナノ複合科学の一分野を開拓してゆきたい。

[4] 成果資料

- (1) M.Kitaura, S.Tani, S.Mitsudo, K.Fukui:
“Photoluminescence enhancement in manganese-doped magnesium stannate phosphors synthesized by millimeter-wave irradiation”, Rad. Meas. (オンライン掲載).
- (2) M.Kitaura, S.Tani, S.Mitsudo, K.Fukui:
“Characterization of zinc magnesium stannate phosphor fine particles synthesized by electromagnetic wave heating”, J. Vac. Sci. Technol. B (in press).
- (3) 北浦 守: “四価金属イオンを共賦活した $\text{YPO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体における発光の特性改善”, 映像メディア学会誌 63, 1418-1422 (2009).
- (4) T. Nagura, H. Kominami, Y. Nakanishi, and K. Hara,
“Investigation of the Fabrication Parameters Affecting the Cathodoluminescence Property of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ Green Phosphors”, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 092302-1-5 (2009).
- (5) K. Nishida, A. Ohnishi, M. Kitaura, M. Sasaki, Y. Kuriyama: “Optical Absorption of CdI_2 Single Molecule and Clusters Incorporated into zeolite Na-FAU”, J. Phys. Soc. Jpn. 78, 104704-1-5 (2009).
- (6) M. Itoh, D. Iri, and M. Kitaura:
“Is Auger-free luminescence present in CeF_3 ?”, J. Lumin. 129, 984-987 (2009).
- (7) M. Fujita, M. Itoh, H. Mitani, Sangeeta, and M. Tyagi:
“Exciton transition and electronic structure of PbMoO_4 crystals studied by polarized light”, Phys. Sta. Sol. B 247, 405-410 (2010).
- (8) M. Itoh and T. Aoki:
“Observation of polarized luminescence from Jahn–Teller split states of self-trapped excitons in PbWO_4 by time-resolved spectroscopy”, J. Phys.: Condens. Matter 22, 045503 1-10 (2010).
- (9) O. Arimoto, M. Watanabe, T. Tsujibayashi, J. Azuma, M. Kamada, H. Itoh, and M. Itoh:
“Photostimulated detection of Radiation defect produced by VUV light in BaF_2 ”, Rad. Meas. (オンライン掲載).
- (10) M. Suzuki, S. Sawai, K. Fukui, K. Nagamatsu, H. Amano: “Photoluminescence and excitation spectrum of Mg-doped p-type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ”, Phys. Stat. Sol. (c) 6 (2009) s759-s762.

出張報告（特別教育研究経費を使用した場合について，全員分記載して下さい）

氏名：北浦 守
所属：山形大学理学部
期間：2009/9/24～9/25
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究プロジェクトによる試料評価実施
主たる対応者：原 和彦

氏名：岩井 浩紀
所属：福井大学工学部
期間：2009/9/24～9/25
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究プロジェクトによる試料評価実施
主たる対応者：原 和彦

氏名：福井 一俊
所属：福井大学工学部
期間：2009/12/15～12/16
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同プロジェクトによる試料の作製とディスカッション
主たる対応者：原 和彦

氏名：北浦 守
所属：山形大学理学部
期間：2009/12/14～12/17
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究プロジェクトによる試料の評価とディスカッション
主たる対応者：原 和彦

氏名：岩井 浩紀
所属：福井大学工学部
期間：2009/12/15～12/16
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究プロジェクトによる試料の評価とディスカッション
主たる対応者：原 和彦

以上