

高感度フォトン検出用のバナジウム酸塩化合物単結晶の育成

[1] 組織

代表者：松嶋 雄太
 (山形大学大学院理工学研究科)
 対応者：原 和彦
 (静岡大学電子工学研究所)
 分担者：
 高橋 秀明(山形大学大学院理工学研究科)
 佐藤 友樹(山形大学大学院理工学研究科)
 小南 裕子(静岡大学 大学院理工学研究科)

[2] 研究経過

本課題では、申請者がこれまで研究してきたバナジウム酸塩化合物蛍光体について、単結晶育成技術を開発することを目的とした取り組みを実施した。これまで粉末蛍光体として評価されてきたバナジウム酸塩化合物を単結晶化し、X線～紫外を高感度検出するための光学結晶として展開することを狙っている。最終的には単一フォトン検出に用いる受光結晶への応用を目指す。

バナジウム酸塩化合物蛍光体は、結晶中のバナジウム酸クラスター(VO_4 四面体)が発光中心として働くため、発光中心元素の添加を必要としない。 VO_4 四面体は結晶構造中で孤立しており、発光に関わる電子の遷移が局在化しているため高効率の発光が可能である。また、結晶を構成する VO_4 そのものが発光に関与し、吸収断面積が大きい上、いわゆる「濃度消光」という概念が存在しない。物質として非常に安定で、大気解放環境下での約一年にわたる紫外照射試験でも材料劣化を示さないなど、現状で実用されている各種シンチレーション結晶に比べて取扱いが格段に容易である。また、一連のバナジウム酸塩化合物は、組成に応じて励起帯および発光エネルギーが変化し、組成等の変化によりさまざまな特性の光学結晶の実現が可能である。他の酸化物に比べ低い温度領域で良質の単結晶が育成できるという利点もあり、①レア・アース不要、②物質として安定であり、取扱いが容易、③低環境負荷の条件で良質の単結晶が育成できる、を満たす新しい光学結晶が実現する。

本年度の取り組みでは、新しいシンチレーション結晶として期待される各種バナジウム酸塩化合物蛍光体において、良質な結晶が得られる育成条件を調査した。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

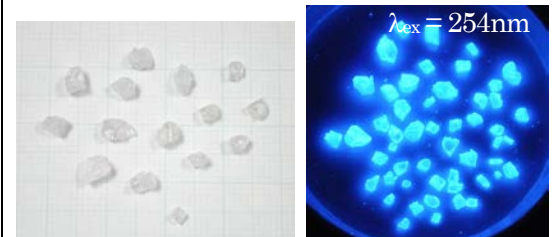
塩化バナジウム酸塩化合物($\text{Sr}_2\text{VO}_4\text{Cl}$, $\text{Ca}_2\text{VO}_4\text{Cl}$)に対して、原料の一部が結晶成長場となる自己フラックス法での結晶育成条件の検討を行った。また、 $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ に対しては、目的組成の前駆体粉末を溶解・徐冷することで単結晶性の試料の合成を試みた。最も条件検討が進んだ $\text{Ca}_2\text{VO}_4\text{Cl}$ 青色蛍光体では、最大で5mm角程度の大きさの単結晶性粒子の合成に成功した。いずれの試料もX線回折法により目的とする結晶相の単結晶であることを確認している。以下に、本年度の取り組みの成果をまとめる。

1. 単結晶性試料作製

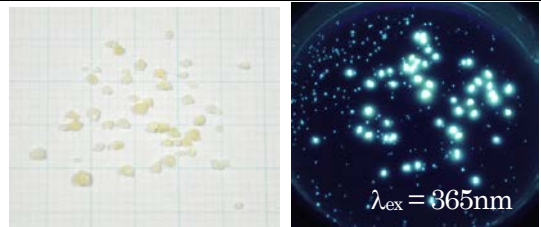
① $\text{Sr}_2\text{VO}_4\text{Cl}$ 【自己フラックス法】

原料	V_2O_5 , SrCl_2 (V: Sr = 1:8)
条件	原料粉末を880°Cで2h保持後、780°Cまで0.5°C/hの速度で徐冷(SrCl_2 の融点: 874°C)
備考	白金るつぼの底に、異なる組成の新規蛍光体結晶が生成
結晶の外観	

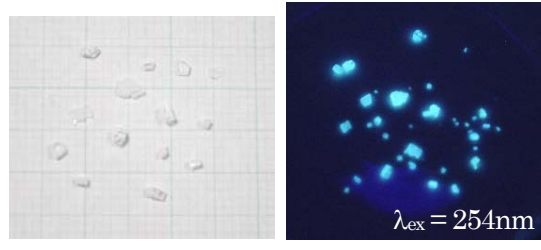
② $\text{Ca}_2\text{VO}_4\text{Cl}$ 【自己フラックス法】

原料	V_2O_5 , CaCl_2 (V: Ca = 1:8)
条件	原料粉末を750°Cで2h保持後、650°Cまで0.33°C/hの速度で徐冷(CaCl_2 の融点: 772°C)
結晶の外観	

③ Ba₂V₂O₇ 【熔融・徐冷法】

原料	Ba ₂ V ₂ O ₇ ※V ₂ O ₅ を3倍希釈NH ₃ aqに溶解し、酢酸バリウム水溶液 (BaCO ₃ + 5倍希釈酢酸)を滴下して前駆体沈殿を調製 (pH~9)。
条件	1000°Cで24hの熱処理後、700°Cまで1.25°C/hで徐冷
結晶の外観	

④ Sr系新規蛍光体

条件	①Sr ₂ VO ₄ Clに同じ。 白金るつぼの底に生成した結晶
結晶の外観	

2. Sr系新規蛍光体物質の合成

Sr₂VO₄Cl単結晶を合成する過程で、目的物質とは異なる結晶性粒子が得られた。UV照射($\lambda_{ex} = 254$ nm)に対し緑色の蛍光を示し(図1)、粉末X線回折パターンデータベースに登録されていない新規物質であることがわかった。単結晶X線回折法にて、空間群および格子定数を決定した。

表1 新規蛍光体の空間群および格子定数

空間群	C222 (斜方晶系)
格子定数	a = 8.254(4), b = 13.937(7), c = 4.128(2)

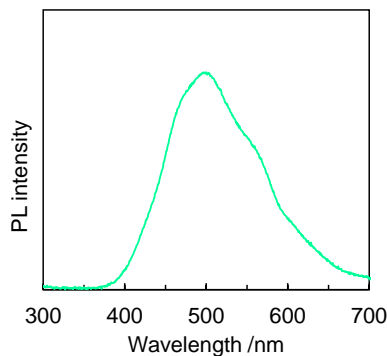


図1 構造・組成未知の新規バナジウム酸塩化合物蛍光体の蛍光スペクトル ($\lambda_{ex} = 254$ nm)

(3-2) 波及効果と発展性など

当研究室が保有する材料合成技術を発展させ、単結晶性の粗大粒子を育成することに成功した。課題として、①結晶の大型化に伴い失透する、②核生成密度が高く、肝心の一粒子の成長速度が低い、などが残されており、シンチレーション結晶として特性を評価するためには、更に良質な単結晶を育成する必要があることが分かった。今後、これらの単結晶性試料の特性を詳細に評価し、フォトン検出用受光結晶としての応用へ向けた取り組みを展開する。

また、単結晶育成実験の中で新規のバナジウム酸塩化合物蛍光体を得られるなど、単結晶育成が新材料探索手法としての展開も可能であることが分かった。この新規物質については、単結晶X線回折データは収集済みで、今後組成決定を経て物質および結晶構造を解明する予定である。

現在、本課題の内容も含め、「レアアースフリー3d遷移金属蛍光体の開発」研究を展開しており、研究会・シンポジウム等を通じて研究者ネットワークが拡大している。静岡大学原和彦教授、小南裕子准教授、山形大学北浦守らと研究連携し、科学研究費補助金基盤(B)(申請中)をはじめ各種研究プロジェクトの採択を目指している。

[4] 成果資料

(1) Y. Matsushima, A. Sato, H. Takahashi, “Rare-earth-free full-color phosphors using 3d transition metals for the luminescent centers”, Phosphor Safari 2015 in Niigata, 2015年7月27-30日, 招待講演 I-18 (2015).

(2) Y. Matsushima, A. Sato, H. Takahashi, “Rare-earth-free full-color phosphors using 3d transition metals for the luminescent centers”, CMCee 11, 2015年6月14-19日, 口頭発表 T3-S2-014-2015 (2015).

(3) 佐藤茜, 高橋秀明, 小南裕子, 原和彦, 松嶋雄太, “バナジウム酸塩化合物系レア・アースフリー蛍光体の発光色を決定する因子の解明”, 第28回 DV-Xα研究会, 2015年8月5-7日, ポスター発表 P-1 (2015).

(4) 高橋秀明, 小南裕子, 原和彦, 松嶋雄太, “鉄を発光中心に用いた赤色蛍光体の合成”, 日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム, 2015年9月16-18日, 口頭発表 3NO6 (2015).

出張報告

氏名：松嶋 雄太

所属：山形大学 大学院理工学研究科 物質化学工学専攻

期間：2016年3月8日(火)～3月9日(水)

用務先：静岡大学 電子工学研究所

用務内容：薄膜・単結晶試料の特性評価

主たる対応者：原 和彦 静岡大学 電子工学研究所教授