

植物栽培用光源への応用を目指した蛍光体の開発

徳島文理大学理工学部ナノ物質工学科

國本 崇

Development of phosphor materials for plant cultivation light source

Takashi Kunimoto

Dept. of Nano Material and Bio Engineering, Tokushima Bunri University

1. はじめに

近年農業分野において光の積極的な利用が進められている。その代表は完全人工光型の植物工場である。植物工場は、気象変化に依存しない安定生産、容易な病害虫管理、衛生面、特定栄養素の付与など多くの利点があり、注目を集めている。植物は光合成により成長するだけでなく、光応答によりその生活環を作っており、効率よい植物生産を行うためには光環境を整えることが重要である。この意味で人工栽培のキーデバイスは照明光源である。蛍光灯を用いた閉鎖型施設ができ、近年ではLEDがこの分野に持ち込まれた事で植物工場の開発や経営が活性化した。LEDは高効率光源であるが輝点が小

さく点光源に近い。大面積で大光束を確保するには、アレイ化しなければならず光源コストが高い。一方蛍光灯は、安価で大面積を照射可能な比較的効率が低い光源で広く用いられているが、植物工場でもヒトの視覚にあわせて一般照明として作られたものを転用しているため、植物栽培に適したスペクトルとはなっておらず、また水銀を用いるため今後の利用が難しい。植物工場の更なる発展には、拡散性を備える植物栽培専用の安価な高輝度光源が必要である。我々は、(1) 光合成/光応答にマッチしたスペクトルを持ち、(2) 光合成反応に合わせたパルス幅と繰り返し周期、(3) 高輝度拡散光、という特長を持つ大面積光源の開発を検討している。蛍光体を用いた薄型の外部電極型放電光源がこれらの要件を満たす一つの候補である。水銀フリーの要件からXe放電ランプが対象となるため、Xe放電による真空紫外線によって励起可能な蛍光体の開発を行った結果の一部を紹介する。

〒769-2193

香川県さぬき市志度 1314-1

TEL 087-899-7233

FAX 087-894-4201

E-mail: kunimoto@fe.bunri-u.ac.jp

2. Xe 放電励起青色／深赤色発光蛍光体

母体は励起光の真空紫外光による劣化が少ないことが必要であるため、酸化物、特にケイ酸塩を選択した。発光中心は、青～深赤色域までをカバーし、マイクロ秒の発光減衰時間が得られる Eu^{2+} が好ましいが、酸化物母体で深赤色発光を示すものがほとんどない。一方酸化物母体中では Mn^{2+} 付活で赤～深赤領域に発光を示す蛍光体が多数ある¹⁾。このため青色域は Eu^{2+} 、赤～深赤領域には、一般には減衰時定数が長くパルス発光には不利であるが Mn^{2+} を、それぞれ発光中心に選んだ。この要件を満たす蛍光体として図1に示すような Merwinite 構造を持つ $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 母体²⁾ に、Eu と Mn を共添加した蛍光体 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu,Mn}$ を本研究のターゲット材料とした。この $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu,Mn}$ は紫外線～近紫外線励起によって青色および深赤色域に発光を示すことが報告されている^{3,4)}。Eu 単独付活の $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ は真空紫外線励起で青色発光を示す蛍光体として報告されており⁵⁾、Sr サイトを Ba で部分置換したものがプラズマディスプレイ用蛍光体として検討されたことから Xe 放電励起が可能であることが示唆される。

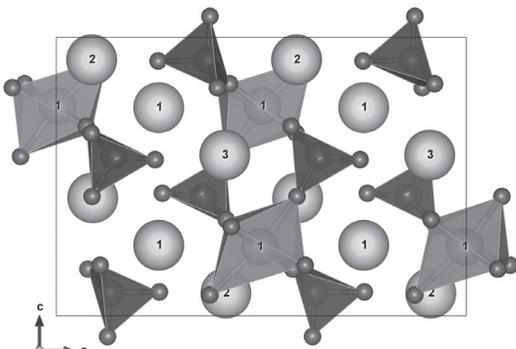


図1 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ の結晶構造。VESTA⁶⁾ で描画。 SiO_4 四面体、 MgO_6 八面体で構成される層内と層間に Sr サイトが存在する。

3. 合成した $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu,Mn}$ 蛍光体の発光特性

Sr サイトに Eu を Mg サイトに Mn をそれぞれ置換するように仕込み、 1400°C 、 H_2/N_2 雰囲気下で、固相反応により蛍光体粉末を合成した。この蛍光体は Eu^{2+} による吸収と青色発光、さらに Eu^{2+} から Mn^{2+} へのエネルギー伝達により Mn^{2+} の赤～深赤色発光が得られることが明らかになっており^{3,4)}、我々が合成した試料においてもフォトルミネッセンス (PL) 測定の結果、 458nm 付近に Eu^{2+} の発光バンド、 680nm 付近に Mn^{2+} の発光バンドが観測され (図2)、それぞれのピークでモニタした PL 励起 (PLE) スペクトルは何れも Eu^{2+} の $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ 遷移に基づく吸収が観測されており、Mn 発光は $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}$ のエネルギー移動によって得られていることが確認できる。このエネルギー移動は Eu^{2+} の青色発光バンドと、 Mn^{2+} の ${}^6\text{S} \rightarrow {}^4\text{G}$ 吸収線のスペクトル重なりによる共鳴移動に基づく

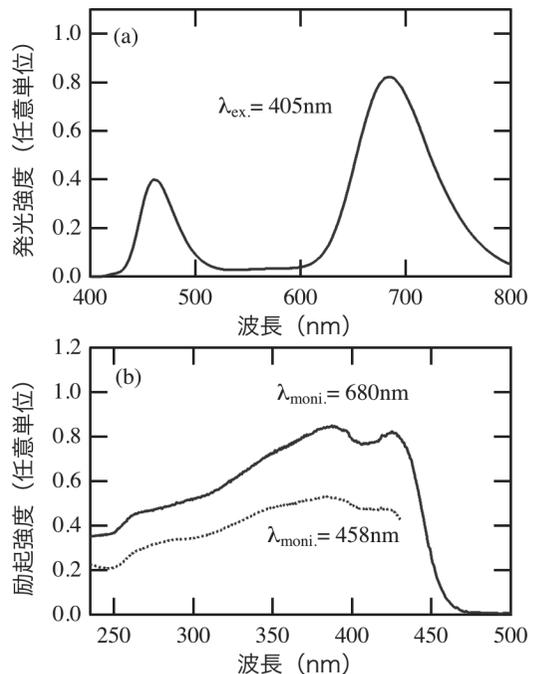


図2 合成した $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu,Mn}$ 蛍光体粉末の (a) PL, (b) PLE スペクトル。

が、アルカリ土類を Ba や Ca に置き換えたものを含めて既報の Eu および Mn の添加量は様々^{3,4,7-9)}で、移動メカニズムの解析もまちまちである。我々は Eu/Mn 量に対して Mn 発光強度を最大化するように最適化を進めているが、高輝度化には Eu-Mn 間の相互作用に関する知見が必要となる。この情報を得るため電子スピン共鳴 (ESR) による解析を試みた。

図3に $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8\text{:Eu,Mn}$ の典型的な高周波 ESR スペクトルを示す。磁場マーカーとして入れた DPPH の吸収の高磁場側に一本のローレンツ型の幅広い吸収が観測された。Eu²⁺, Mn²⁺ ともに希薄にドーブした系ではゼロ磁場分裂と超微細構造によって多数の吸収線が現れるが¹⁰⁻¹³⁾、高濃度添加された系では、磁気双極子相互作用によるブロード化¹⁴⁾と交換相互作用による運動先鋭化¹⁴⁾が起こり一本の幅広い吸収にマージされる¹⁵⁾。Eu (2%) および Mn (5%) を単独で仕込んで合成した試料でも図の矢印の位置にそれぞれ微細構造が全く無い一本の幅広い吸収が見られており、これらの試料の添加量ですでに交換相互作用がイオン間に働いていることが示唆される。また Eu と Mn を共添加した試料の吸収ピークは図3のように Mn と Eu をそれぞれ単独添加した試料の共鳴磁場の間にある。このことから Eu と Mn の間にも交換相互作用が働いていることが示唆される。これら

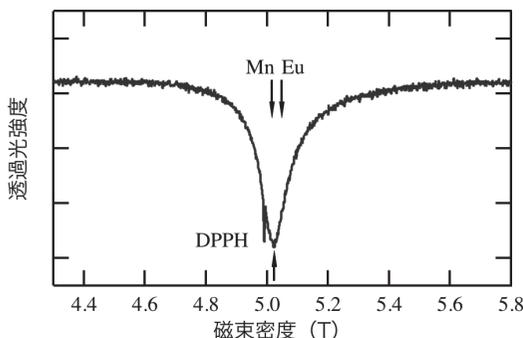


図3 合成した $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8\text{:Eu,Mn}$ 蛍光体粉末の高周波 ESR スペクトル (@140GHz). DPPH ($g=2.003$) は磁場マーカー。パルス強磁場中で透過法により神戸大分子フォトサイエンス研究センターにて測定。

の交換相互作用で結合したイオンペアは発光時定数が減少することが知られており¹⁶⁾、発光強度に影響を与えるとともに、パルス発光を行う際に有利に働くことから、相互作用の大きさの解析を行うための実験を進めている。

4. 試作光源

図4に我々が合成した $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8\text{:Eu,Mn}$ 蛍光体粉末を用いて試作した Xe 放電パネル (10kHz パルス放電) の発光スペクトルを示す。スペクトル形状は PL とほぼ同じである。比較的強い発光が得られており、母体により吸収されたエネルギーの発光中心への伝達と、Eu から Mn へエネルギー伝達した後、Mn は比較的高速に発光緩和し、飽和が起こっていないことが示唆される。光合成感度曲線の青色域および赤色域と十分な重なりを持ち、かつフィトクロムの吸収がある遠赤色域にも発光があることから、植物栽培用光源として期待が持てる。

5. おわりに

植物栽培用光源への使用を意図した我々の粉末蛍光体の開発例を紹介した。試作光源は小規模栽培で効果を検討しているところである。文中ではガラスとの関わりには触れなかったが、紹介した光源以外でも、植物栽培において蛍光体はフォトルミネッセンスにより適切な波長成

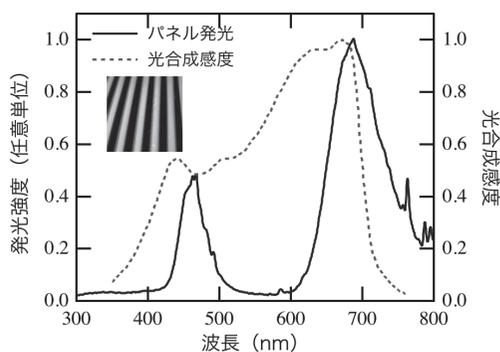


図4 合成した $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8\text{:Eu,Mn}$ 蛍光体粉末を用いたパネルの発光スペクトル。挿入図は発光像 (チューブを並べているため明部と暗部がある)。(合) 紫光技研の栗本健司氏の協力により作製。

分へと変換する材料として使われる。屋内外に関わらず蛍光体の封止材もしくは結晶化ガラスとして使用する可能性も指摘されている。この分野への興味を持っていただけると幸いである。

参考文献

- 1) W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor Handbook 2nd. ed., CRC Press (2007) 183.
- 2) Y. Yonesaki et al., J. Solid State Chem. 182 (2009) 547.
- 3) T. L. Barry, J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 381.
- 4) Y. Umetsu et al., J. Electrochem. Soc. 155 (2008) J193.
- 5) S. Okamoto et al., Electrochem. Solid State Lett. 11 (2008) J47.
- 6) K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 41 (2008) 653.
- 7) J. S. Kim et al., Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 3696.
- 8) J. S. Kim et al., J. Appl. Phys. 84 (2004) 2931.
- 9) L. Sun et al., J. Mater. Sci. 26 (2015) 2647.
- 10) T. Nakamura et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94 (1998) 3009.
- 11) T. Kunimoto et al., Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 042402.
- 12) M. Kitaura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 6691.
- 13) D. L. M. Goodgame et al., Dalton Trans. 1 (2003) 34.
- 14) 伊達宗行, 「電子スピン共鳴」, 培風館 (1978).
- 15) T. H. Yeom et al., J. Appl. Phys. 79 (1996) 1004.
- 16) C. R. Ronda and T. Amrein, J. Lumin., 69 (1996) 245; A. P. Vink et al., J. Electrochem. Soc. 148 (2001) E313.