

XAFS による Eu 賦活ケイ酸塩蛍光体の Eu 原子価の解析(2) Analysis of Eu Valence State for Eu Doped Silicate Phosphor by XAFS Measurements (2)

田所 大典^a, 島田 健^a, 梅田 鉄^a, 川上 義貴^a, 本間 徹生^b
Daisuke Tadokoro^a, Ken Shimada^a, Tetsu Umeda^a, Yoshitaka Kawakami^a, Tetsuo Honma^b

^a住友化学(株), ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aSumitomo Chemical Co., Ltd., ^bJASRI

種々の合成法で作成した Eu 賦活ケイ酸塩蛍光体について、XAFS 法により Eu 原子価の解析を行った。各合成法の Eu 還元率と発光強度との関係を調べることによって、それぞれの合成手法の長所と欠点について把握することができ、その結果蛍光体の発光強度を 60%以上向上させることに成功した。

キーワード： 蛍光体、Eu²⁺、原子価、XAFS

背景と研究目的：

Eu²⁺を発光イオンとするケイ酸塩蛍光体 Li₂SrSiO₄:Eu(略称：LSS)[1]は、その温度特性と演色性に優れた性能を有することから、実用化に向けて開発に取り組んでいる。最大の課題は発光強度の向上であり、そのために発光イオンである Eu²⁺の賦活量増加を目標に、各種合成条件の検討を行ってきた。Eu は原料段階では 3 価であり、これを還元雰囲気中で焼成して 2 価に還元する必要があるが、融点の制約から通常より大幅に低い約 800℃で還元焼成しなければならない。そのため Eu の還元反応が進行し難く、実際 XAFS 法により Eu の還元率を調べたところ、10~20%に留まっていることが確認された。そこで我々は LSS 中の Eu²⁺量を増やすための合成手法について技術開発を行い、通常の前駆体焼成法(Solid Phase Synthesis：SPS)に加えて、液相合成法(Liquid Phase Synthesis：LPS)、前駆体焼成法(Precursor Calcination Synthesis：PCS)を考案し、これら合成手法により作成した蛍光体の XAFS 測定を行って、合成手法と Eu²⁺還元率、発光強度との関係を調べてきた。その結果、LPS 法、PCS 法により Eu²⁺還元率を大幅に向上させることに成功したが、その一方で肝心の発光強度が向上しないという問題に直面した。そのため合成手法の更なる改良が必要と判断し、今回の実験では新たに気相固相合成法(Gas-Solid Phase Synthesis：GSS)、改良還元法(Improved Reduction Synthesis：IRS)の 2 つの手法を考案し、これら合成法によって実際に LSS の合成を行った。本実験課題ではこれら合成した LSS 中の Eu 原子価を XAFS 法により評価し、Eu²⁺への還元率が各合成法によりどう変化したかを検証することによって、それぞれの合成手法の特徴とその有効性を確認することを目的とした。

実験：

各種合成手法により合成した LSS をサンプルとして、Eu L_{III} edge の透過法による XAFS 測定を行った。Eu²⁺の標準試料としては青色蛍光体である BAM(BaMgAl₁₀O₁₇:Eu)を、Eu³⁺の標準試料としては Eu₂O₃を用い、カーブフィッティングにより Eu²⁺と Eu³⁺の割合を算出した。

結果および考察：

蛍光体合成方法として GSS 法、IRS 法を検討し、それぞれ合成時の条件を変えた数サンプルについて XAFS 測定を行った。GSS 法、IRS 法に加えて、以前合成した SPS 法、LPS 法、PCS 法の XANES スペクトルを重ね書きした結果を図 1 に示す。XANES スペクトルの低エネルギー側が Eu²⁺によるピーク、高エネルギー側が Eu³⁺によるピークと帰属される。図 1 から分かる通り、今回検討した GSS 法、IRS 法でも Eu²⁺の還元反応は進行し、従来の SPS 法に比べて Eu²⁺の割合を増加できることを確認した。XANES スペクトルのカーブフィッティングにより、Eu²⁺割合を定量評価した結果を図 2 に示す。PCS 法には及ばないものの、IRS 法でも 50%強の Eu を還元できてい

ることが分かった。

一方、発光強度に関しては LPS 法と PCS 法で合成した LSS は発光強度がむしろ低下する傾向があったが、今回検討した GSS 法、IRS 法では発光強度の向上が見られ、最大で 60% の発光強度の向上を達成することができた(図 3)。この理由については、PCS 法と LPS 法では、その製法上 LSS 蛍光体構成元素以外の元素が混入する可能性が高く、これら異種元素が非発光のトラップ準位を形成して発光を妨げているのではないかと考えている。一方の GSS 法と IRS 法については、LSS 構成元素以外の元素が混入する可能性を極力抑えた合成方法となっており、このため非発光トラップ準位が生成し難く、発光強度の向上につながったと考えている。

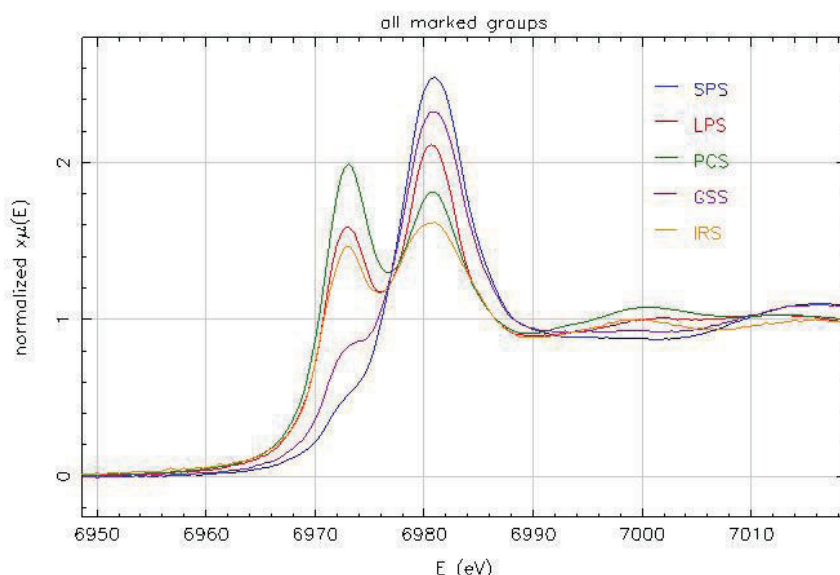


図 1. 各種合成法により合成した蛍光体の Eu L_{III} Edge XANES スペクトル

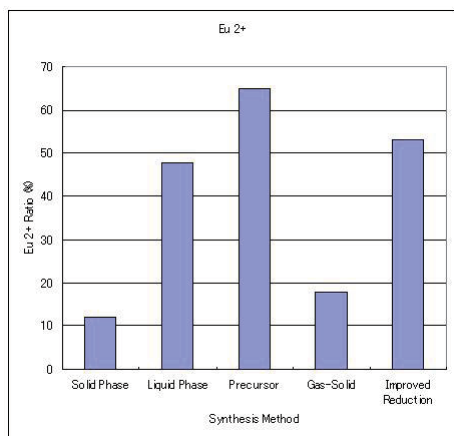


図 2. 各種合成法により合成した蛍光体の Eu²⁺ 還元率

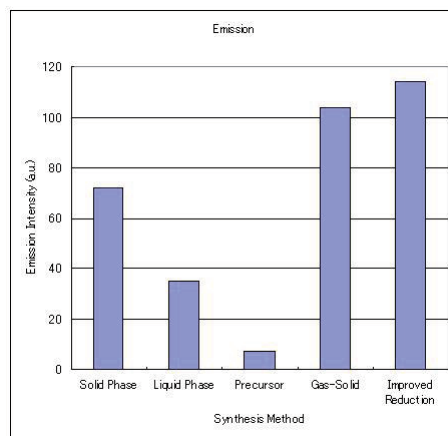


図 3. 各種合成法により合成した蛍光体の発光強度

今後の課題：

GSS 法と IRS 法については、焼成条件を最適化することによって、さらに発光強度を上げることができると考えている。そこで焼成条件変更試料について XAFS 法によるデータを蓄積し、焼成条件と Eu 価数、発光強度の関係を整理し、条件最適化を図っていきたいと考えている。また蛍光体の経時劣化挙動についても検討を行い、酸素、水分、温度、時間等のパラメーターにより劣化挙動がどう変化するか、発光強度と Eu 価数の関係について調べていく。

参考文献：

- [1] K. Toda, Y. Kawakami, S. Kousaka, Y. Ito, A. Komeno, K. Umematsu, and M. Sato, *IEICE Trans. Electron. E.* **89-C**, 1406 (2006).