

XAFS による Eu 賦活ケイ酸塩蛍光体の Eu 原子価の解析(3) Analysis of Eu Valence State for Eu Doped Silicate Phosphor by XAFS Measurements (3)

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

開発中の蛍光体 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4\text{:Eu}$ (略称 : LSS) 中の Eu 原子価について、XAFS 法で評価することにより発光強度を向上させるための合成法の改良を行ってきた。改良された合成法では、非発光準位を生成することなく Eu の還元量を増やすことが可能となり、大幅に発光強度を向上することができた。また耐久性試験後の蛍光体について XAFS 測定を行ったところ、発光強度の低下原因は Eu^{2+} 酸化による発光イオンの減少であることが分かった。

キーワード： 蛍光体、ユウロピウム、原子価、XAFS

背景と研究目的：

Eu^{2+} を発光イオンとするケイ酸塩蛍光体 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4\text{:Eu}$ (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が進められている。最優先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 Eu^{2+} 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 原子価は原料段階では 3 価であり、これを還元雰囲気で焼成して 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°C 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。そのため我々は LSS 中の Eu^{2+} 量を増やすための合成手法について様々な技術開発を行い、改良還元法(Improved Reduction Synthesis : IRS)により発光強度が大幅に向上することを見出した(SPring-8 実験課題 2010B1933)。そこで今回は IRS 法で合成した LSS 蛍光体中の Eu 原子価を XAFS 法により評価し、IRS 法合成条件と Eu^{2+} の還元率の関係について検証した。

また LSS 蛍光体の実用化に向けて耐久性に関する検討を開始し、加速劣化試験による発光強度の安定性について評価を始めた。その結果、LSS は現行黄色蛍光体である YAG:Ce に比べて発光強度の低下が大きく、何らかの劣化防止対策が必要なことが分かった。そこで蛍光体の表面にガスバリア性を有する薄膜をコーティングする対策を検討し、今回コーティング蛍光体中の Eu^{2+} 量の変化についても XAFS 法により調査を行った。

実験：

Eu L3-edge の XAFS 測定を行い、XANES 領域ピークのカーブフィッティングにより Eu^{2+} の割合を算出した。測定試料は、還元力強化のため特殊雰囲気焼成した LSS を用い、 Eu^{2+} の割合と発光強度の相関関係について調べた。また LSS の耐久性試験での劣化防止のため、蛍光体の表面をコーティングする検討を行っている。そこでコーティング量を変えた LSS の高温高湿試験を行い、発光強度の低下と Eu^{2+} 割合の関係についても調査を行った。

結果および考察：

(1) 合成法の違いによる発光特性の変化

これまでの検討により、LSS は合成法を変えることで Eu^{2+} 還元量を増やすことができるが、 Eu^{2+} 量を増やしても必ずしも発光強度は上がらない場合があった。この原因を調べるため蛍光量子収率と蛍光寿命の測定を行った。合成法の異なる蛍光体の蛍光寿命の減衰曲線を図 1 に、各種発光特性との関係をまとめたものを表 1 に示す。

仮焼後-IRS 法は、一度仮焼成してから IRS 法で還元焼成する手法であるが、これにより合成した蛍光体は Eu^{2+} の還元割合が 46% と低めにも関わらず、発光強度は 122 と最も高い。一方 Eu^{2+} の還元割合が同じ程度の 50% である PCS 合成法の蛍光体は、ほとんど発光せず、発光強度は 1/10 以下であった。このように Eu^{2+} の還元割合だけでは現象の説明がつかないものが、蛍光量子収率の測定を行うと、仮焼後-IRS 法が 0.74、PCS 法が 0.09 と大きく異なることが分かった。さらに発光の減衰曲線から蛍光寿命を求めたところ、仮焼後-IRS 法では平均蛍光寿命 $1.11 \mu\text{sec}$ であったが、PCS 法では平均蛍光寿命 $0.51 \mu\text{sec}$ と非常に減衰が早くなっていることが分かった。

さらに同じ IRS 法でも仮焼なしとありでは Eu^{2+} 還元割合は 0.70 と 0.46 で、仮焼なしのほうが還元反応はより進行する。一方で発光強度は 54 と 122 となっており、やはり Eu^{2+} 還元割合だけでは整理ができなかった。そこで蛍光特性のデータを測定すると、蛍光量子収率はそれぞれ 0.24、0.74 となっており、仮焼なしでは非常に発光効率が悪くなっている。さらに蛍光寿命は、仮焼なしは $0.81 \mu\text{sec}$ であり、仮焼ありの $1.11 \mu\text{sec}$ に比べて減衰の早い成分の生成が認められた。

このように蛍光量子収率と蛍光寿命の解析から、PCS 法や IRS 法（仮焼なし）では Eu^{2+} の緩和過程として非発光準位が生成するため、 Eu^{2+} 量が増えても発光強度が上がらないことが分かった。XAFS による Eu^{2+} 還元割合の解析とともに、各種蛍光特性の分析も組み合わせることで、発光強度についての理解が深まると考えられる。

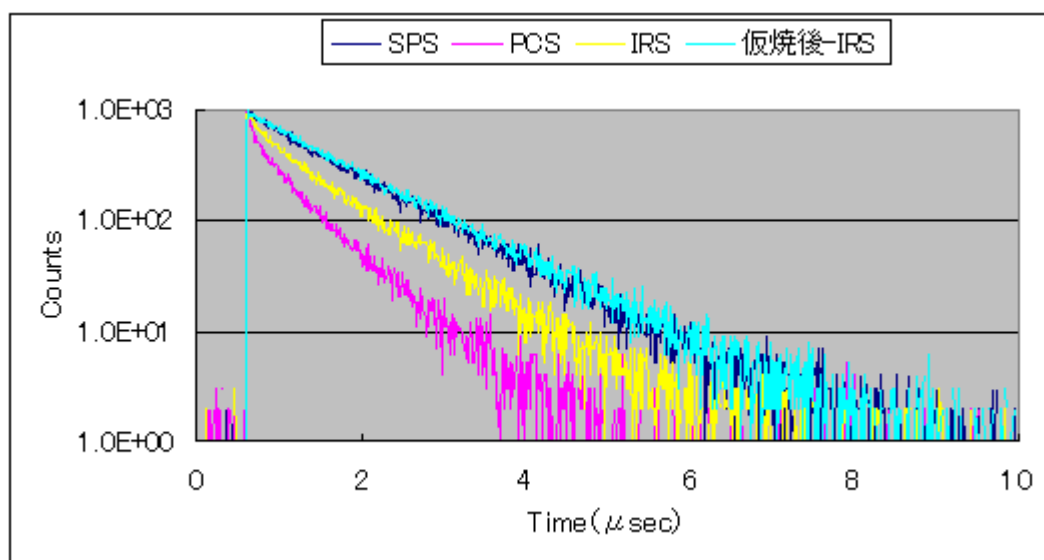


図 1. 合成法の異なる蛍光体の蛍光寿命測定結果

表 1. 合成法の異なる蛍光体の蛍光特性

合成法	発光強度 (a.u.)	Eu^{2+} / Total Eu	蛍光量子収率	平均蛍光寿命 (μs)
SPS	72	0.12	0.63	1.07
PCS	10	0.50	0.09	0.51
IRS	54	0.70	0.24	0.81
仮焼-IRS	122	0.46	0.74	1.11

SPS : Solid Phase Synthesis

PCS : Precursor Calcination Synthesis

IRS : Improved Reduction Synthesis

(2) 改良還元(IRS)法による発光強度と Eu^{2+} 量の関係

仮焼後-IRS 法により合成した LSS は、蛍光量子収率も高く、発光強度向上に効果があることが分かったため、合成条件を変えて最適化の検討を行っている。そこで合成条件を変えた LSS を XAFS 法により測定し、算出した Eu^{2+} 割合と発光強度との関係について調べた(図 2)。その結果、

LSS 中の Eu^{2+} の割合が増えるに従って発光強度も向上する傾向を示すことが分かった。このことは仮焼後-IRS 法では、発光強度の低下をもたらす非発光準位を生成すること無く、発光強度は主に LSS 中の Eu^{2+} 還元量に依存することを示している。したがって Eu^{2+} の還元量を増やすような方向で、各種合成条件を検討していけば良いことが示唆された。

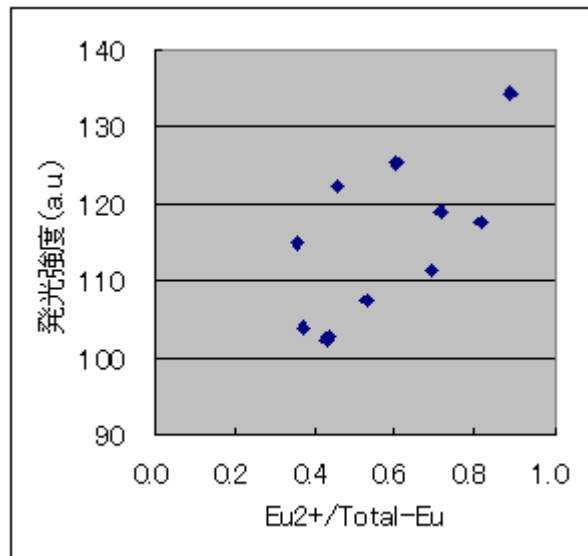


図 2. LSS 中の Eu^{2+} 割合と発光強度との関係

(3) 表面コーティング手法の開発

LSS の耐久性試験を行ったところ、1000hr で初期輝度の 40% まで発光強度が低下することが分かった(図 3)。そのため蛍光体表面にガスバリア性を有した薄膜をコーティングし、耐久性向上を目指す検討を開始した。まず暫定条件でコーティングを実施したところ、やはり劣化は起こるものの、1000hr で初期輝度の 60% を維持する試料が得られた。そこでこのコーティング蛍光体について XAFS 測定を行い、蛍光体中の Eu^{2+} 量の変化について調べ、発光強度との関係をプロットしたところ、図 4 に示すデータが得られた。発光強度の低下とともに Eu^{2+} 量の減少が見られており、劣化の原因は蛍光体中の Eu^{2+} が酸化されて発光イオンが減少するためであると考えられる。

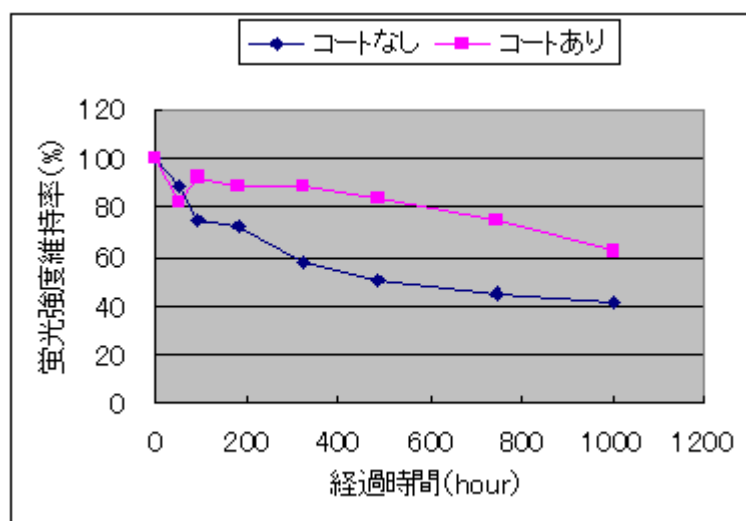


図 3. コーティング蛍光体の耐久性試験結果

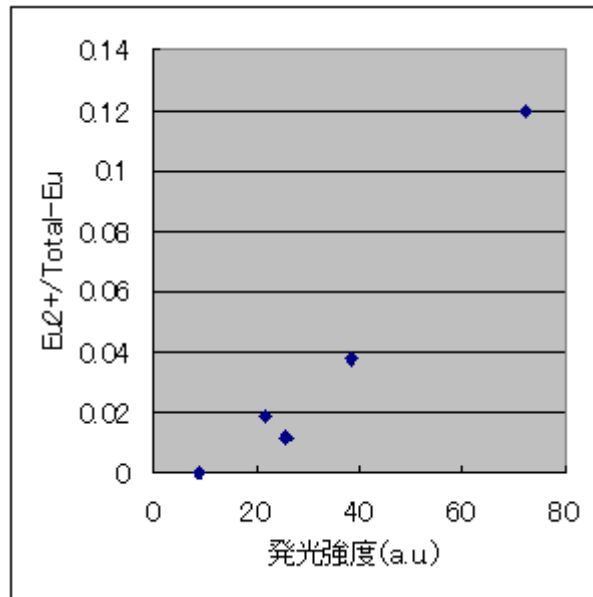


図4. 耐久性試験前後のLSSの発光強度とEu²⁺割合の相関

今後の課題：

発光強度については、IRS 合成法によるLSS 蛍光体の合成条件を最適化し、さらに高輝度化を目指す。また耐久性については、LSS 中のEu²⁺酸化により発光強度の低下が起きていることが分かったため、蛍光体表面のコーティング検討に着手した。今後は劣化反応についてさらに詳細に解析を行い、その知見を生かして最適なコーティング方法を見出し、実用化に向けて開発を続ける予定である。

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).