

還元ガスを用いない Ce³⁺ホウ酸塩系蛍光体の作製と発光中心の評価 Non-reduction Gas Synthesis for Ce-Doped Borate Phosphor and Valence Characterization

石垣 雅^a, 菊地 拓巳^a, 亀井 真之介^b, 上松 和義^a, 戸田 健司^a, 佐藤 峰夫^a
Tadashi Ishigaki^a, Takumi Kikuchi^a, Shinnosuke Kamei^b, Kazuyoshi Uematsu^a, Kenji Toda^a, Mineo Sato^a

^a新潟大学, ^b 日本大学
^aNiigata University, ^bNihon University

Ce³⁺を発光中心に持つような酸化物は通常、Ce⁴⁺原料を用い、還元ガス中で還元させることで発光中心を作り出す。本研究ではホウ酸塩系の母体中で還元ガスなしに Ce³⁺発光中心を生成させ、XAFS によってその原子価の評価を行った。作製した試料で 3 価の Ce が通常の 4 倍以上の 30%程度にもなる組成が存在することが判明した。

キーワード： 蛍光体、Ce³⁺、XAFS、ホウ酸塩

背景と研究目的：

自然界には Ce³⁺と Ce⁴⁺があり、天然鉱物は一般的に CeO₂ として Ce⁴⁺の状態が存在している。一方 Ce³⁺の発光特性として配位環境により近紫外から近赤外まで多彩な発光を示すこと、発光効率が高いことがあげられる。それゆえ、Ce³⁺賦活蛍光体は白色 LED やプラズマディスプレイなどの蛍光物質として広く使用されている。また、Ce³⁺賦活蛍光体の一般的な合成方法は、還元雰囲気下で 4 価の Ce 原料を還元することにより 3 価にさせて母体結晶に賦活させている。そのため H₂/Ar ガスや CO ガスなどの還元ガスの使用が必須であり、空気雰囲気中での合成例はあまり知られていない。しかし、いくつかの複合酸化物中ではセリウムは 3 価で安定であり、複合酸化物の原料と CeO₂ との反応では空気中でもセリウムの還元が起こると報告例[1,2]から、本研究では低コストで環境にやさしい空気雰囲気下での Ce³⁺賦活蛍光体の合成を目指すこと、Ce が 3 価で安定する配位環境の相関性を調査することを目的とし、特に母体結晶としてホウ酸(BO₃)ユニットを含む複合酸化物に注目し、空気雰囲気下で Ce³⁺を発光中心とする蛍光体の合成を試み、XAFS を用いて原子価の評価を行った。

実験：

試料の合成は通常の固相法で合成した。出発原料に H₃BO₃ と CeO₂、それぞれの母体結晶に必要なアルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩、SnO₂ を使用した。また、Ce を賦活させた試料と比較するため Eu₂O₃ を使用して、Eu を賦活させた試料も合成した。今回検証した母体結晶の晶系、賦活サイトの配位数、発光の有無を Table 1 に示した。各原料の所定量を秤量・混合した試料を乾燥し、成形したのち、空気雰囲気下で焼成した。焼成温度および焼成時間は各母体結晶に適した条件[3-13]で合成した。予め試料の特性評価として、粉末 X 線回折測定と PL 測定を行って目的物が主相で合成されたことを確認した。また、発光中心として活性なのは Ce³⁺であるので、試料中の割合を確認するために、数モル%の非常に低濃度であっても感度良く測定できる X 線吸収分光分析を BL14B2 で行った。予めよく砕いて所定量の窒化ホウ素とよく混合してペレット状にしたものを、イオンチャンバーを使った透過法用の測定試料として準備した。このときの測定範囲は、Ce L 端は 21.55°~18.7°、サンプリング間隔 0.00133°、積算時間 10ms、Eu L 端は 17.35°~15.0°、サンプリング間隔 0.00087°、積算時間 10ms だった。吸収端のジャンプが十分に確認できなかった試料については粉末試料をポリエチレンバッグに充填し、19 素子半導体検出器を用いた蛍光法で測定を行った。このときの測定時間時間は 430 s だった。標準試料として Ce³⁺は Ce(CH₃COO)₃・H₂O、Ce⁴⁺は CeO₂、Eu²⁺は EuS、Eu³⁺は Eu₂O₃ を測定した。

結果および考察：

まず、Ceの賦活サイトや晶系などが異なったさまざまな母体結晶(No. 1-6)で検証し、空気雰囲気中でCeが3価で安定する条件を探索した。Ce³⁺がアルカリ土類の2価のサイトに賦活されることは、これまでの研究でわかっていた。PL測定で発光強度の比較を行った結果、CaサイトにCeとNaを賦活したCa_{2.94}Ce_{0.03}Na_{0.03}(BO₃)₂がもっとも強度が大きかった。また、SrサイトにCeを賦活した試料(No. 3-5)では、Sr₃(BO₃)₂がもっとも強度が大きく、次いでKSr₄(BO₃)₃、NaSr₄(BO₃)₃という結果だった。Ca_{2.97}Ce_{0.03}(BO₃)₂、NaBa_{3.96}Ce_{0.04}(BO₃)₃は発光しなかった。次に、すべての試料中のCe³⁺の割合を確認するためにX線吸収分光分析を行った。No. 6 (NaBa_{3.96}Ce_{0.04}(BO₃)₃)はBaの吸収端(K:37.5 keV, L_{III}:5.25 keV)がCeと近いために測定できなかった。Fig.1で示すようにNo. 1~5の試料でCeのL_{III}端5.72 keVに吸収ピークを確認し

Table 1. Details of host materials

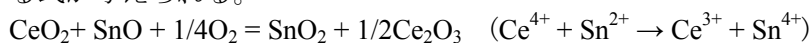
*Coordination number of dopant site

た。Ce³⁺の場合は5.726 keV、Ce⁴⁺の場合は5.730 keVと5.736 keVにピークを観察した。Ce⁴⁺に2か所ピークがあるのは、配位子の空孔が生成して電子の移動が起こっているからである[14]。そこで、生成物中のCe³⁺の割合をathenaで解析した(Table 2)ところ、各試料でCe³⁺が存在していることがわかった。また、No. 1, 2の結果からNaをCeと共に賦活することでCe³⁺の割合が増加することがわかった。一方で、No. 3-5の結果からCe³⁺の割合の違いはあまり

No.	sample	crystal structure	*c.n.	luminescence
1	Ca _{2.97} Ce _{0.03} (BO ₃) ₂	trigonal	8	×
2	Ca _{2.94} Ce _{0.03} Na _{0.03} (BO ₃) ₂	trigonal	8	○ purple
3	Sr _{2.97} Ce _{0.03} (BO ₃) ₂	trigonal	8	○ green white
4	NaSr _{3.96} Ce _{0.04} (BO ₃) ₃	cubic	6,8	○ green white
5	KSr _{3.96} Ce _{0.04} (BO ₃) ₃	orthorhombic	7,8	○ green white
6	NaBa _{3.96} Ce _{0.04} (BO ₃) ₃	cubic	6,8	×
7	Ca _{0.99} Ce _{0.01} Sn(BO ₃) ₂	trigonal	8	○ purple
8	Sr _{0.99} Ce _{0.01} Sn(BO ₃) ₂	trigonal	8	○ purple
9	Ca _{2.97} Eu _{0.03} (BO ₃) ₂	trigonal	6	○ red
10	Sr _{2.97} Eu _{0.03} (BO ₃) ₂	trigonal	8	○ red
11	NaSr _{3.96} Eu _{0.04} (BO ₃) ₃	cubic	6,8	○ red
12	KSr _{3.96} Eu _{0.04} (BO ₃) ₃	orthorhombic	7,8	○ red
13	NaBa _{3.96} Eu _{0.04} (BO ₃) ₃	cubic	6,8	○ red
14	Ca _{0.99} Eu _{0.01} Sn(BO ₃) ₂	trigonal	8	○ red
15	Sr _{0.99} Eu _{0.01} Sn(BO ₃) ₂	trigonal	8	○ red

なく、発光強度とCe³⁺の割合の相関はなかった。以上のことから、Ce³⁺はアルカリ土類の2価のサイトにNaで電荷補償されたCaサイトを含む母体結晶中でより安定化すると考えられる。Ceと同様にEuの還元が空気雰囲気合成でおこるかを確認するためにEuを賦活させた試料(No. 9-15)のX線吸収分光分析を行った。Fig. 2で示すようにNo. 9~15の試料でEuのL_{III}端6.98 keVに吸収ピークを確認した。Eu²⁺の場合は6.973 keV、Eu³⁺の場合は6.981 keVにピークを観察した。すべての試料(No. 9-15)でEu³⁺のピークが確認されたが、Eu²⁺のピークはほとんど確認されなかった。以上のことから、Eu³⁺は非常に安定であり、Ceのように空気雰囲気合成で還元しにくいことが裏付けられた。

次に、Snの還元力を利用してCeを3価に還元させるためにSnを母体結晶中に含むMSn(BO₃)₂(M=Ca, Sr)の実験を行った。事前のPL測定を行った結果、CaサイトにCeを賦活したCa_{0.99}Ce_{0.01}Sn(BO₃)₂が発光強度は大きかった。X線吸収分光分析を行ったところ、Fig. 3が示すように3価と4価の吸収端が確認できた。生成物中のCe³⁺の割合をathenaで解析(Table 2)したところ、Snを母体結晶に含まない試料中のCe³⁺の割合が2~8%であることに対して、Ca_{0.99}Ce_{0.01}Sn(BO₃)₂ではCe³⁺の割合が32%、Sr_{0.99}Ce_{0.01}Sn(BO₃)₂ではCe³⁺の割合が27%であることがわかった。以上のことから、Snを含む母体結晶の生成においてCeが3価になる割合が大きくなることがわかる。これは、原料である4価のSnが焼成時に一部2価になり、Ceの電子を奪って、自身は4価に戻ることでMSn(BO₃)₂が生成したと考えられる。熱力学のデータ[15]からこれらの反応機構を証明する式が与えられる。



上式が示すようにCe⁴⁺と等モルのSn²⁺があるならΔG<0となり、自発的に反応が進行し、Ce³⁺とSn⁴⁺になることが証明できる。また、Caサイトのほうがイオン半径は近いので、より多くのCeが固溶され、Ce³⁺の割合が多かったと考えられる。

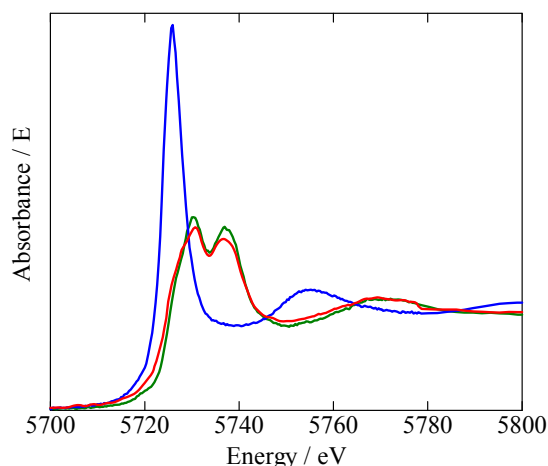


Fig.1. Ce L_{III}-edge XANES spectra of No.2

Table 2. Ce³⁺ and Ce⁴⁺ ratio of samples

sample	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺
Ca _{2.97} Ce _{0.03} (BO ₃) ₂	0.023	0.977
Ca _{2.94} Ce _{0.03} Na _{0.03} (BO ₃) ₂	0.087	0.913
Sr _{2.97} Ce _{0.03} (BO ₃) ₂	0.071	0.929
NaSr _{3.96} Ce _{0.04} (BO ₃) ₃	0.068	0.932
KSr _{3.96} Ce _{0.04} (BO ₃) ₃	0.086	0.914
Ca _{0.99} Ce _{0.01} Sn(BO ₃) ₂	0.321	0.679
Sr _{0.99} Ce _{0.01} Sn(BO ₃) ₂	0.270	0.730

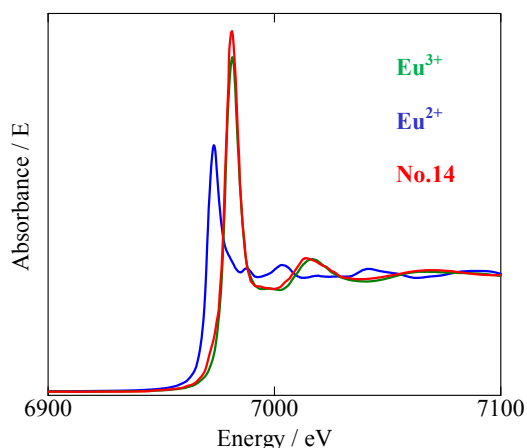


Fig.2. Eu L_{III}-edge XANES spectra of No.14

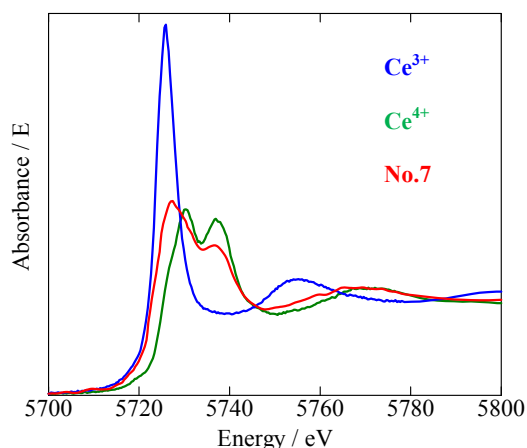


Fig.3. Ce L_{III}-edge XANES spectra of No.7

結論：

空気雰囲気において Ce³⁺賦活蛍光体の合成に成功した。置換サイトを電荷補償することで Ce が 3 価の状態に安定しやすくなったことがわかった。また、Sn を含む母体結晶に Ce を賦活させることでより多くの Ce³⁺を空気雰囲気合成で安定化させることができた。Eu に関しては、空気雰囲気下では還元しにくいことがわかった。

参考文献：

- [1] 吉村昌弘, 東京工業大学博士論文, p.208~220, 1970
- [2] 足立吟也 他, 希土類の材料技術ハンドブック, p.851~862, 2008
- [3] Kokh, A.E., et al., *Neorganicheskoi Khimii*, **49**, 1078 (2004)
- [4] Wu, L., et al., *Inorg. Chem.*, **44**(18), 6409 (2005)
- [5] Wu, L., et al., *Inorg. Chem.*, **45**(7), 3042 (2006)
- [6] Wei, Z.F., et al., *J. Alloys Compd.*, **327**, 10 (2001)
- [7] Vegas, A., et al., *Acta Cryst. B*, **31**, 1416 (1975)
- [8] *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte*, 111 (1986)
- [9] *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Beilagen, Abt. A*, **68**, 288 (1934)
- [10] Effenberger, H. and Zemann, J., *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Beilagen, Abt. A*, **69**, 1 (1935)
- [11] Kawano, T. and Yamane, H. *J. Alloys Compd.*, **490**, 443 (2010)

- [12] Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques, 266, 1046, (1968)
- [13] Vicat, J. and Aleonard, S. Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie, 72, 1949-100, (1977)
- [14] A. Bianconi, et al., Phys. Rev. B, 35, 806 (1987)
- [15] Fried Sauert, et al., *Thermochemical Data of Pure Substances*, **383**, 1403 (1989)