



# 白色 LED 開発のための新規蛍光体におけるEu イオンの 3+から2+への価数変化と局所構造

中野裕美<sup>1)</sup>、古谷彰平<sup>1)</sup>、横山宣幸<sup>1)</sup>、山田鈴弥<sup>2)</sup>

1) 豊橋技術科学大学、2) デンカ(株)

## 1. 測定実施日

2016年	8月2日	10時～18時30分	(2シフト)	BL5S1
2016年	11月22日	10時～18時30分	(2シフト)	BL5S1
2016年	12月2日	10時～18時30分	(2シフト)	BL5S1

## 2. 概要

今回、新規蛍光体材料として① $\text{Ca}_{2-x/2}(\text{Si}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4\text{:Eu}$  ② $\text{Zn}_2(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_4\text{:Eu}$  の合成・研究を行った。シンクロトロン光(ビームライン BL5S1)を用いて、Eu イオンの価数状態は  $L_3$ -edge の XANES により、また局所構造については  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  の動径構造関数を EXAFS 測定とシミュレーション値から、それぞれ知見を得ることができ、蛍光体の発光特性と結晶構造の関係を明らかにすることができた。ここでは紙面の関係上、②についてのみ報告する。

## 3. 背景と研究目的

白色 LED は、この 20 年間で著しい発展を遂げ、市場規模は拡大傾向が続き、今や産業界をリードする分野であり、蛍光体材料研究が進んでいる。最近では、多様化する用途に応じて新規蛍光体材料開発の新たな展開に期待がかかっている。ZnO は、ワイドギャップ半導体として知られているが、種々の金属添加により高輝度蛍光体が合成され、フラットパネルディスプレイ用として注目されている<sup>1)</sup>。Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> は、半導体材料として広く応用されているが蛍光体への応用はまだ少なく、Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 蛍光体は、水熱合成法による報告がある<sup>2)</sup>。一方、Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> については、ゾル-ゲル法により Eu、Er、Tm を添加したナノ結晶化の研究が報告されているが、蛍光体特性については議論されていない<sup>3)</sup>。

今回、著者らは新規蛍光体母体材料として、 $Zn_2(Ti_xSn_{1-x})O_4$ 固溶体に着目した。固溶体を母体材料に使うメリットとして、最適組成を容易に検討できることが挙げられる。固相法において反応性を向上させるため、遊星型ボールミルを使用し、出発原料粉末の粒子サイズをできるだけ微細化することを試みた。結果として遊星型ボールミルで得られる最少サイズにまで初期粒子を粉砕・混合することにより、Sn比率の高い蛍光体では、 $Eu^{3+}$ イオンの4f-4f遷移による赤色蛍光体を合成することができた。さらに、初期粒子サイズや組成を変えることにより、発光色が変化した。蛍光体では、結晶構造と発光特性は密接な関係にあることより、組成の違いや反応性の差により生じた発光色の差を、シンクロトロン放射光、XRD等による詳細な解析を用いて、結晶構造のサイト工学的観点から詳しく考察した。

#### 4. 実験内容

出発物質は、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Eu_2O_3(>99.0\%)$ を用い、 $(Zn_{1.96}Eu_{0.04})(Ti_xSn_{1-x})O_4(0 \leq x \leq 1.0)$ の組成比に基づいて秤量した後、遊星型ボールミル (PULVERISETTE6, FRITSCH) を使って粉砕・混合を行なった。ボールミルによる混合は、ジルコニア製容器 (80 mL) に原料粉末とジルコニアボール (2 mmφ, 0.65 mmφ, 0.1 mmφ 以下) を入れて、エタノールにより数時間の粉砕・混合を行なった。この混合粉末を十分に乾燥させた後プレス成形をし、1073 K で2時間熱処理後、1473 K で焼成時間を変えて (3 - 27 時間) 焼成を行なった。得られた蛍光体は、分光蛍光光度計 (F-7000, HITACHI)、XRD (RINT-2500, Rigaku)、SEM (SU8000, HITACHI)、を用い、発光特性及び組織観察を行った。また、シンクロトロン放射光 (あいちシンクロトロン光センター) の BL5SI において、蛍光 XAFS 法では検出器としては7素子 SSD を用い、Eu の LIII の吸収端に注目して XAFS 測定を行った。

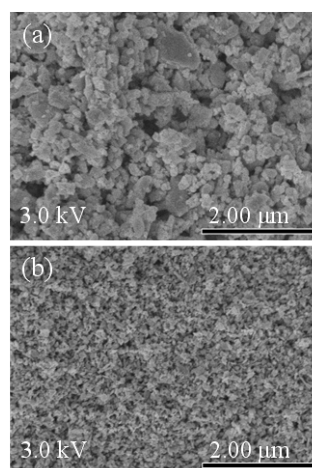


Fig. 1 SEM images of  $(Zn_{1.96}Eu_{0.04})(Sn_{0.7}Ti_{0.3})O_4$ , (a)  $d_{50} = 0.524 \mu m$  and (b)  $d_{50} = 0.080 \mu m$

## 5. 結果および考察

Table 1 Atom positional of  $\text{Zn}_2(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_4$ <sup>4)</sup>

Atom	OX	Site	x	y	z	SOF
Zn1	+2	8b	0.375	0.375	0.375	1
Zn2	+2	16c	0	0	0	0.5
Sn/(Ti)	+4	16c	0	0	0	0.5
O	-2	32e	0.2416	0.2416	0.2416	1

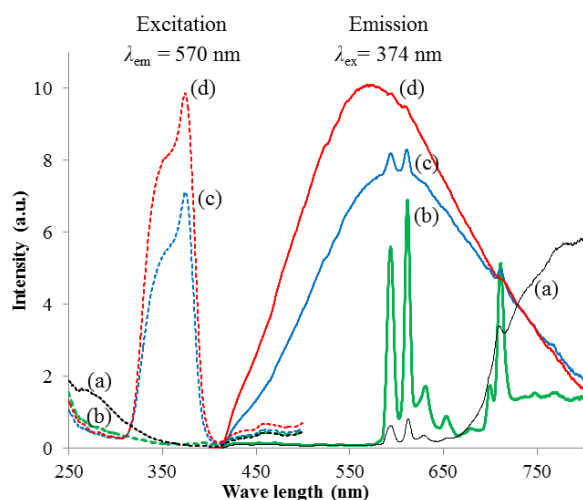


Fig. 2 Emission and excitation spectra of  $(\text{Zn}_{1.96}\text{Eu}_{0.04})(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_4$ . (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.3$ , (c)  $x = 0.7$  and (d)  $x = 1.0$

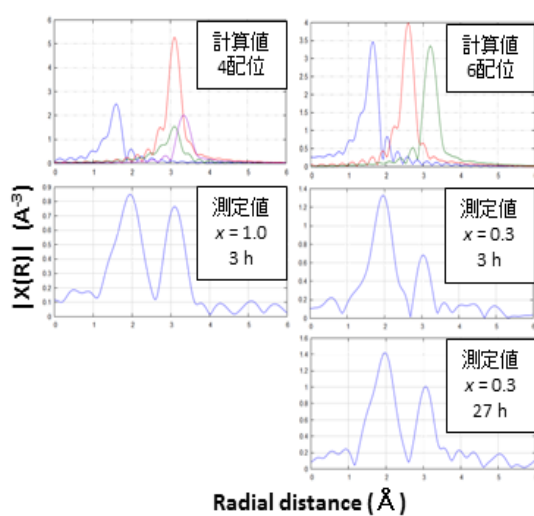


Fig. 3 EXAFS data of  $(\text{Zn}_{1.96}\text{Eu}_{0.04})(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_{4\pm\delta}$ .

まず、粉体の初期粒子サイズと発光特性の関係について検討した。 $(\text{Zn}_{1.96}\text{Eu}_{0.04})(\text{Sn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_4$ の組成比に基づいて原料を秤量し、遊星型ボールミルでの粉碎・混合条件(ボールサイズ、回転数、粉碎時間)を変化させることにより、様々な粒子サイズの粉体を準備した。SEMにより代表的な粉体の粒子形状を観察した結果をFig. 1に示す。5 mmφや2 mmφのような比較的大きなボールを用いて短時間で粉碎した粉体は、平均粒子サイズが約0.50 μm程度であった。それに対して、0.1 mmφ以下の小さいビーズを用いて長時間粉碎することにより、平均粒子サイズが約0.08 μmの粉体を作製することに成功した。

次に、蛍光体の母体組成の違いによる発光特性を比較した。 $(\text{Zn}_{1.96}\text{Eu}_{0.04})(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ )の組成比に基づいて原料を秤量し、初期粒子サイズが約0.08 μmとなる条件で初期粉末を作製した。これらの粉体を用いて作製した蛍光体の励起・発光スペクトルをFig. 2 ( $\lambda_{\text{ex}} = 374 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$ )に示す。その結果、Snの比率が高い組成の蛍光体は、 $\text{Eu}^{3+}$ イオンの4f-4f

遷移による赤色発光を示した。これに対し、Ti比率が高い組成の蛍光体は、母体結晶による黄色発光を示した。Ti比率が高い場合にも赤色発光が観察されたが、Sn比率が高くなると母体結晶発光が消える傾向を示した。この理由については、Table 1に示すように、Euの固溶サイトには8bと16cとがあり、TiとSnのイオン半径の差により、サイトもしくは占有率が変化することに起因すると考えられる。Tiが多い時には16cサイトにEuは入りにくいいため、Znサイトの欠損により母体発光を示すと考えられる。一方で、Snが多い時は16cサイトにもEuが入り、母体結晶の欠損を減らすことで赤色発光のみを示したと考えられる。Euイオンの配位環境の変化など詳細な解析について、EXAFSを用いた測定・解析を行った。ATHENAによる動径構造関数の計算値と測定値をFig. 3に示す。その結果、 $(\text{Zn}_{1.94}\text{Eu}_{0.04})\text{TiO}_4$ のように、Euが4配位に入ることにより、Znサイトに欠陥を形成して黄色発光をしたことを支持する結果を得ることができた。また、Snが多くなると6配位のサイトにも入り、 $(\text{Zn}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})(\text{Ti}_{0.3}\text{Sn}_{0.68}\text{Eu}_{0.02})\text{O}_4$ のように母相の欠陥量が減り、赤色発光を示した実験事実と一致する結果となった。

次に、3 - 27 時間まで焼成時間を変えて焼成した蛍光体を作製した。焼成時間の異なる $(\text{Zn}_{1.96}\text{Eu}_{0.04})(\text{Ti}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})\text{O}_4$ 、 $(\text{Zn}_{1.96}\text{Eu}_{0.04})\text{TiO}_4$ の励起・発光スペクトルをそれぞれFig. 4に示す。その結果、 $(\text{Zn}_{1.96}\text{Eu}_{0.04})(\text{Ti}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})\text{O}_4$ 、 $(\text{Zn}_{1.96}\text{Eu}_{0.04})\text{TiO}_4$ ともに焼成時間を長くすることで450 - 650 nmの波長範囲内の発光強度が低下し、700 - 800 nmの赤外領域の強度が向上する傾向を示した。Tsaiらは $\text{Zn}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体を大気中で作製し、 $\text{Eu}^{3+}$ が $\text{Eu}^{2+}$ に還元されたと報告している<sup>5)</sup>。そこで、 $\text{Eu}^{3+}$ が焼成中に $\text{Eu}^{2+}$ に還元された可能性を検討した。シンクロトロン光によるXANES測定を行い、母体中のEuの価数を検討した結果、 $(\text{Zn}_{1.96}\text{Eu}_{0.04})(\text{Ti}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})\text{O}_4$ 、 $(\text{Zn}_{1.96}\text{Eu}_{0.04})\text{TiO}_4$ のどの試料からも $\text{Eu}^{2+}$ を確認することはできなかった。よって、これらの蛍光体の長時間焼成によるピークシフトは $\text{Eu}^{3+}$ が $\text{Eu}^{2+}$ に還元されたことによるものではないと結論付けた。このピークシフトの要因は、長時間熱処

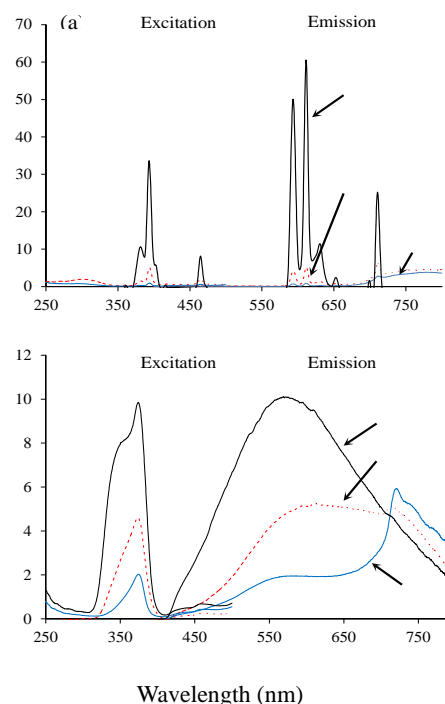


Fig. 4 Emission and excitation spectra of  
(a)  $(\text{Zn}_{1.96}\text{Eu}_{0.04})(\text{Sn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_4$  and  
(b)  $(\text{Zn}_{1.96}\text{Eu}_{0.04})\text{Ti}_{1.0}\text{O}_4$

理を行うことで、Euの固溶サイトに変化が生じ、母体の欠損状況が変化したことに起因すると考えられる。

## 6. 今後期待される効果・波及インパクト

今回得られた蛍光体の詳細な結晶構造と発光特性の関係については、今後の新材料設計において有益な情報となり、シンクロトロンによる測定・解析技術が、蛍光体分野にも浸透することが期待できる。

謝辞：本研究遂行においてご協力を賜りました、SRセンターの東博純様、田淵雅夫教授、ビームライン BL5S1 のスタッフの皆様から感謝申し上げます。また本研究の一部は、科学研究費 基盤 (c) No. 16K06721) からの研究助成により遂行したので記して敬意を表す。

## 参考文献

- 1) Inoue, K., M. Shoyama, M. Murayama and Y. Torii: Japanese Patent Application No. 2005-50456.
- 2) Fu, Z., H. K. Yang, B. K. Moon, B. C. Choi and J. H. Jeong: *Current Appl. Phys.*, **9**, 1360-1364 (2009).
- 3) Mrzek, J., L. Spanhel, M. Surynek, M. Potel and V. Matejec: *J. Alloys and Comp.*, **509**, 4018-4024 (2011).
- 4) Jeyadheepan, K. and C. Sanjeeviraja: "Preparation and Crystal Structures of Some Compounds: Powder X-Ray Diffraction and Rietveld Analysis", *Journal of Chemistry*, **2014**, 1-6 (2014).
- 5) Y. Chen, Y. Chang, B. Tsai: *Materials Transactions.*, **45**, No. 5, 1684-1686 (2004).