

新規蛍光体材料における母体結晶中の発光中心イオンの  
配位環境および発光特性との関係中野裕美<sup>1)</sup>、紙本小夏<sup>1)</sup>、斎藤源生<sup>1)</sup>、山田鈴弥<sup>2)</sup>

1) 豊橋技術科学大学

2) デンカ (株)

キーワード：蛍光体、結晶構造、配位環境、価数変化

## 1. 測定実施日

2017年	6月28日	10時～18時30分	(2シフト)、BL6N1
2017年	7月12日	10時～18時30分	(2シフト)、BL5S1
2017年	9月26日	10時～18時30分	(2シフト)、BL5S1
2017年	10月13日	10時～14時	(1シフト)、BL6N1
2017年	11月15日	10時～14時	(1シフト)、BL5S1

## 2. 概要

新規蛍光体を合成し、発光特性をより向上させるため、組成と結晶構造を制御し、シンクロトロン (SR) 光を用いて測定し、発光中心イオンの配位環境と発光特性との関係性を調べた。

P 添加シリケート (C2S) 系を母体材料とした蛍光体材料については、BL6N1 を用いて、P、Si イオンについて、また BL5S1 を用いた XAFS 測定により、Eu イオンの配位環境を詳しく測定し、新たな知見を得ることができた。さらに、Li-(Nb,Ta)-Ti-O 系蛍光体については、BL5S1 を用いて、Ti、Nb、Ta イオンについて XANES により、主に価数変化に着目して、組成の変化と発光特性及び結晶構造の関係性を明らかにすることができた。ここでは、限られた紙面の関係上、P 添加 C2S 系蛍光体について詳しく報告する。

## 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る。蛍光体材料の主要用途は広く、照明のほかにも液晶 TV・モニター向けバックライト、車載用 (テールランプ、ブレーキランプ、室内灯、パネル etc) である。今後ますます用途が多様化し、さらに省エネ、低コスト、高演色、長寿命化実現のために、新材料開発には多くの研究者らによる競争が進み、産官学でも注目度の高い分野である。そのため、新規蛍光体材料開発及びその特性と発現メカニズム解明は、蛍光体の分野において、新材料設計における重要な知見となる。著者らは、新規蛍光体材料として、(Ba,Zn)-Al-O 系蛍光体<sup>1)</sup>、Li-(Nb,Ta)-Ti-O 系蛍光体<sup>2)</sup>、P 添加 C2S 系蛍光体<sup>3)</sup>など、数種の蛍光体材料の合成・研究を行ってきた。

今回は、C2S 系蛍光体について、結晶構造制御のために添加したイオン (P, Si) の価数変化による発光特性への影響を明確にすること。さらに、添加した賦活剤 (発光中心イオン) の配位環境を正確に把握し、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を主目的とし、研究を遂行した。

## 4. 実験内容

出発物質は、CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaHPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (>99.9%) を用い、(Ca<sub>2-x/2-y</sub>Eu<sub>y□x/2</sub>)(Si<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> (x = 0.06, y = 0.02) の組成式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・混合した。ボールミルによる粉砕・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 (φ5 mm) を入れて、アセトンを用い湿式混合をした。この混合粉末を十分に乾燥させた後、プレス成型をし、空気中において 1273 K で 8 時間焼成し、その後 1473 K で 4 時間熱処理した。これら

の試料を 97% Ar-3% H<sub>2</sub>還元雰囲気下にて、1473 K で 3 時間の還元処理を行い、Eu を 2 価に還元処理した。蛍光体は、分光蛍光光度計 (F-7000、HITACHI) により発光特性を測定した。さらに、XRD (RINT-2500、Rigaku)、SEM (SU8000、HITACHI)、TEM (JEM-2100F、JEOL)、XAFS (BL6N1、BL5S1、あいちシンクロトロン光センター) により、詳しく結晶構造・組織の評価・解析を行った。

## 5. 結果および考察

P 添加 C2S 蛍光体 (Ca<sub>1.98-x/2</sub>Eu<sub>0.02</sub>)(Si<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> は、270~350 nm 付近にブロードな励起スペクトルと、470~570 nm に Eu<sup>2+</sup>イオンによる発光スペクトルが発現する (Fig.1)。まず P 添加量を変化させた時の

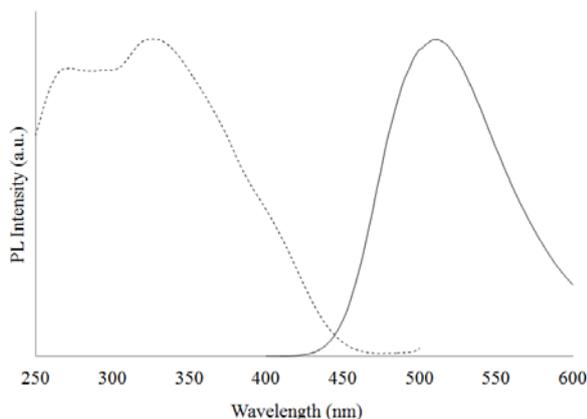


Fig. 1 P 添加 C2S 蛍光体の励起発光スペクトル

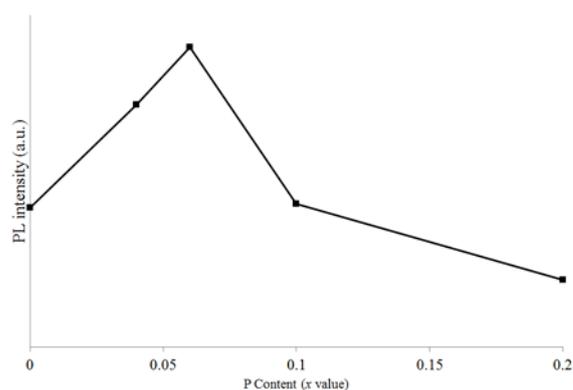


Fig. 2 (Ca<sub>1.98-x/2</sub>Eu<sub>0.02</sub>)(Si<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> 蛍光体の P 添加量と発光強度の関係

発光強度 (Fig. 2) と結晶構造 (Fig. 3) の変化について検討した。

Fig. 2 の結果より、P の添加量が 0.06 の時 (Ca<sub>1.95</sub>Eu<sub>0.02</sub>)(Si<sub>0.94</sub>P<sub>0.06</sub>)O<sub>4</sub> に発光強度が最大値を示した。母体の結晶構造変化は、X 線回折図 (Fig. 3) より考察した。P が無添加の場合には、シリケート蛍光体は、β相を示したが、添加量の増大とともに α'<sub>L</sub>相に変化した。発光強度が最大値を示したものは、α'<sub>L</sub>相と β相の混相であり、リートベルト解析の結果、β相が 75.3 mol%、α'<sub>L</sub>相が 23.5 mol%、残り 1.2 mol%

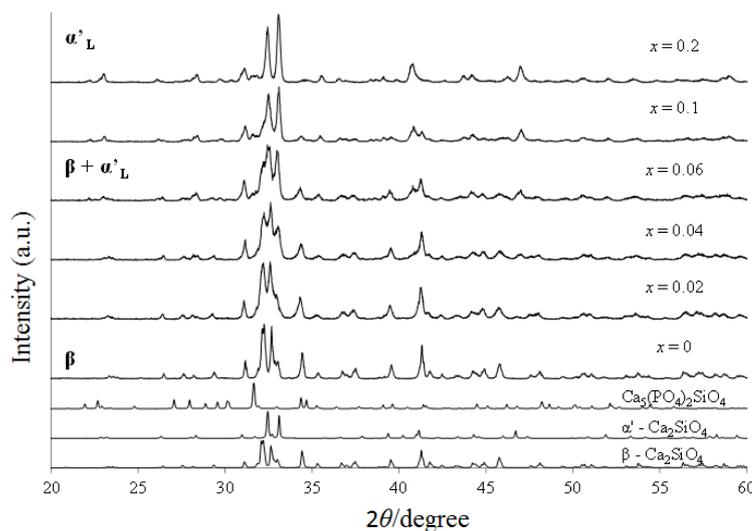


Fig. 3 (Ca<sub>1.98-x/2</sub>Eu<sub>0.02</sub>)(Si<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> 蛍光体の P 添加量と結晶構造の関係

が不純物相の Ca<sub>5</sub>P<sub>2</sub>SiO<sub>12</sub>である事が分かった。また、TEM 観察の結果 (Fig. 4)、α'<sub>L</sub>相と β相の界面ではわずかに格子ひずみが生じ、P の添加量が 0.06 の時最大値を示した理由として、ひずみの存在が、発光強度向上に影響を与えたと結論付けた。

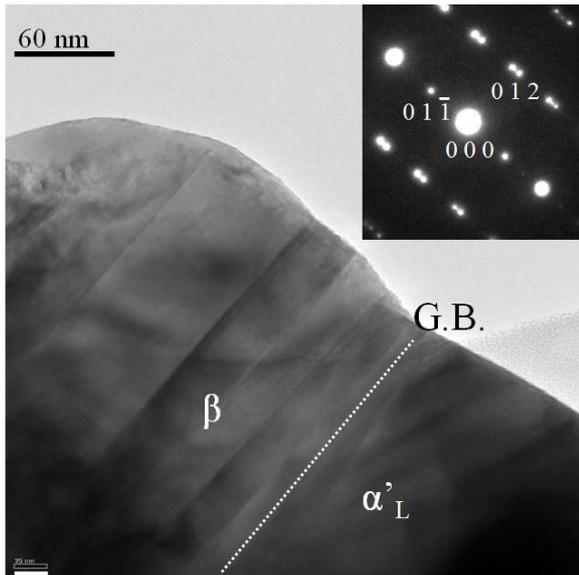


Fig. 4  $(\text{Ca}_{1.95}\text{Eu}_{0.02})(\text{Si}_{0.94}\text{P}_{0.06})\text{O}_4$  蛍光体の  $\alpha'_L$  相と  $\beta$  相の界面の TEM 写真と制限視野回折図 ( $\beta$  相では双晶が観察される)

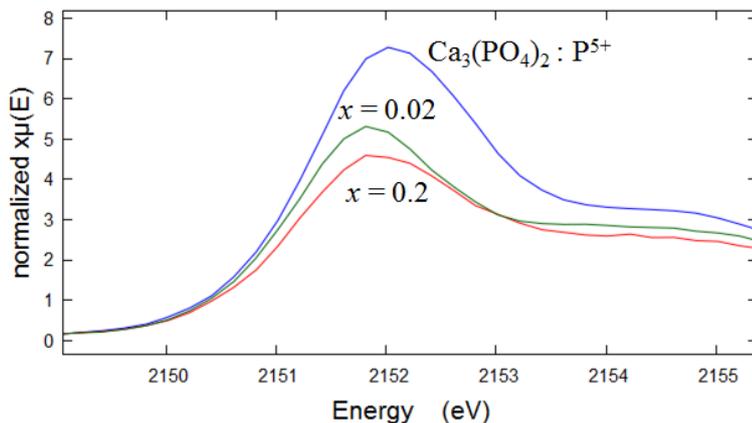


Fig. 5  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  の  $\text{P}^{5+}$  イオンの標準試料と  $(\text{Ca}_{1.98-x/2}\text{Eu}_{0.02})(\text{Si}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$  蛍光体の P の XAFS データ

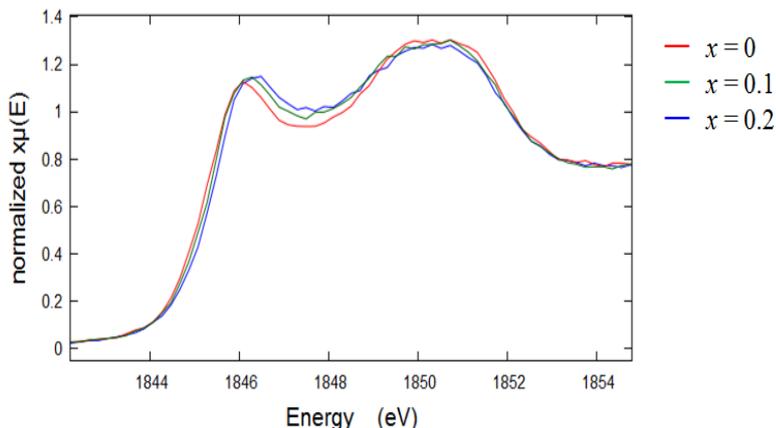


Fig. 6  $(\text{Ca}_{1.98-x/2}\text{Eu}_{0.02})(\text{Si}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$  蛍光体の Si の XAFS データ

レーションを行った。シリケートの  $\beta$  相には 10 配位の Ca (1) サイトと 8 配位の Ca (2) サイトがあり、通常 Eu の添加量が少なきときには Ca (1) サイトを占有し、緑色に発光することが報告されている<sup>2)</sup>。そこで、P 添加蛍光体  $(\text{Ca}_{1.95}\text{Eu}_{0.02})(\text{Si}_{0.94}\text{P}_{0.06})\text{O}_4$  の場合について、Ca (1) サイトへ Eu が置換した場合の

一般的に、高温相である  $\alpha'_L$  相を安定化させるためには、よりイオン半径の大きい元素を置換させる。しかし、今回の場合、 $\text{Si}^{4+}$  と  $\text{P}^{5+}$  イオン半径を比較すると、 $\text{Si}^{4+}$  イオン半径が 0.04 nm に対し、 $\text{P}^{5+}$  イオン半径は 0.031 nm と小さい。これでは、大きなセルサイズの  $\alpha'_L$  相を安定化できる理由にならない。そこで、BL6N1 のビームラインで P の価数について蛍光 XAFS 測定を行い、検討した。この結果を Fig. 5 に示す。 $\text{P}^{5+}$  の標準試料  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  の測定結果では、2152.1 (eV) に対し、 $\text{P}^{3+}$  の標準試料  $\text{Ca}_3\text{PO}_3$  では、2151.2 (eV) とエネルギーが小さい方にシフトする。今回の蛍光体試料については、2151.8 (eV) を示しており、シリケート中の Si サイトに置換した P イオンの価数は 5 価ではなく、価数の少ない 4 価側にシフトしており、そのためイオン半径が大きくなったことで、 $\alpha'_L$  相を安定化したと結論づけた。これは SR 光によってしか得られなかった新発見である。

次に、P 添加により Si イオン側に及ぼす影響について、Si の蛍光 XAFS 測定を行った (Fig. 5)。この結果、P が無添加の時と比較し、P 添加量が高い場合には、エネルギーが高い側に少しシフトし、配位環境の変化が生じている事が分かる。イオン価数の高い P イオンが置換されることにより、Si サイトのチャージや配位にも影響を及ぼすことは容易に想像でき、Fig. 6 の結果によってもその予想が裏付けられた。

さらに、Ca サイトに置換された Eu イオンについて、BL5S1 により、Eu イオンの XAFS 測定および、シミュ

シミュレーション結果と測定結果を比較・検討した。その結果、Fig. 7に示すように、Ca (1) サイトに Eu を置換させた計算プロファイルと測定結果が近いことから、10 配位の Ca サイトに Eu が置換することが明らかになった。

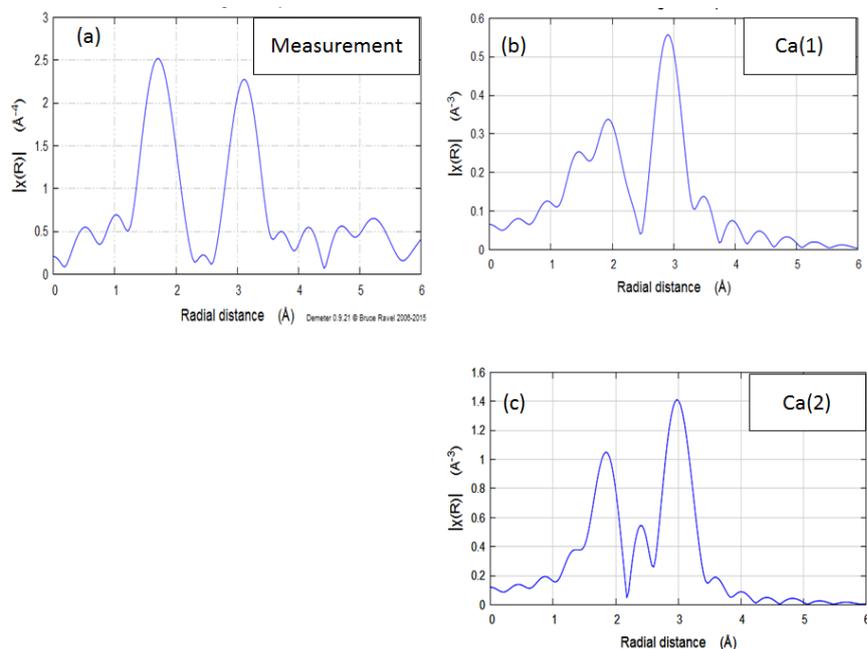


Fig. 7 (a)  $(\text{Ca}_{1.95}\text{Eu}_{0.02}\square_{0.03})(\text{Si}_{0.94}\text{P}_{0.06})\text{O}_4$  蛍光体の Eu イオンの XAFS、(b) Ca (1) サイトに Eu を置換させた計算プロファイル、(c) Ca (2) サイトに Eu を置換させた計算プロファイル

## 6. 今後の課題

今回、SR 光を用いて、P 添加 C2S 蛍光体の結晶構造と発光特性の関係性をより明らかにでき、予想以上の新知見を得ることができた。今後は、得られた知見を活かし、新材料設計にフィードバックしながら、より発光特性の良い蛍光体材料の合成と、正確な結晶構造データの情報発信をしたいと考えている。

今後の課題としては、より正確な XAFS データを取得するために、できるだけ均質性の高い材料を合成することが必要になる。そのために、電気炉以外の新たなプロセッシング技術の活用を検討している。

## 謝辞

本研究遂行において多大なご助言を賜りました、SR 光センターの田渕雅夫教授、東博純様、ビームライン BL5S1 及び BL6N1 のスタッフの皆様にご心から感謝申し上げます。

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謝意を表す。

## 参考文献

- 1) F. Shohei, A. Okuzumi, H. Nakano, *J. Soc. Powder Tech. Jpn.*, 53(5) (2016) 276-280.
- 2) H. Nakano, S. Furuya, K. Fukuda, S. Yamada, *Mater. Res. Bull.* 60 (2014) 766-770.
- 3) H. Nakano, N. Yokoyama, H. Banno, K. Fukuda, *Mater. Res. Bull.* 83, (2016) 502-506.