



# 新規蛍光体材料における発光中心イオンの配位環境及び価数制御と発光強度向上の取り組み

東出淳志, 安藤将太, 白川典輝, 中野裕美  
豊橋技術科学大学

キーワード：蛍光体, XAFS, Ce 価数

## 1. 背景と研究目的

新規蛍光体材料の母体材料として独自の材料をデザインし、研究を進めてきた。その中で、過去には  $\text{Eu}^{2+}$  を発光中心イオンとした P 添加  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (以下: C2S) 蛍光体において、熱処理条件により試料の外側では  $\text{Eu}^{2+}$  由来の緑色発光、切断面の内側では  $\text{Eu}^{3+}$  由来の赤色発光を示す、コアシェル型の構造を報告した<sup>1)</sup>。

今回、P 添加 C2S を母体材料とし、 $\text{Ce}^{3+}$  を発光中心イオンとした新規蛍光体を合成し、C2S:Ce 蛍光体の熱処理を高温で実施した際、発光強度が低下する原因が試料内部の Ce 価数にあると考えた。そこで、C2S:Ce 蛍光体の試料内部の Ce 価数を明らかにし、発光特性、結晶構造、Ce 価数の関係性を議論することである。

## 2. 実験内容

$(\text{Ca}_{1.91}\text{Ce}_{0.04}\square_{0.05})(\text{Si}_{0.94}\text{P}_{0.06})\text{O}_4$  ( $\square = \text{vacancy}$ ) の組成に基づき秤量し、十分に粉碎・混合した後、プレス成型し、汎用電気炉や加圧ガス雰囲気炉を用いて焼成した。その後、熱処理および還元処理を行った。得られた蛍光体は X 線回折 (RINT-2500, Rigaku)、分光蛍光光度計 (F-7000, HITACHI)、シンクロトロン放射光 (BL11S2, あいちシンクロトロン光センター) を用いて結晶構造、発光特性、Ce 価数について評価・解析を行った。蛍光体試料については、ペレット内部と外部の Ce 価数を測定するため、試料を切断・研磨し、得られた試料を粉碎、BN と混合し、透過法で測定した。標準試料は、 $\text{Ce}^{3+}$  として  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を、 $\text{Ce}^{4+}$  として  $\text{CeO}_2$  を使用した。また、線形結合フィッティングには Athena を用いた。

## 3. 結果および考察

発光特性変化を検討するため、熱処理温度 1673 K にて C2S:Ce 蛍光体を合成した。Fig. 1 に  $\text{Ce}^{3+}$  および  $\text{Ce}^{4+}$  標準試料と、試料外部を C2S:Ce (No. 1)、内部を C2S:Ce (No. 2) とし、XANES スペクトルを示す。Athena による解析の結果、 $\text{Ce}^{3+}$  率は試料外部で 95.4%、内部で 92.7% を示し、Ce は試料内部まで還元されていた。先行研究のようなコアシェル型の構造にはならず、高温での熱処理における発光強度の低下は、Ce 価数ではなく、他の要因であることが明らかになった。

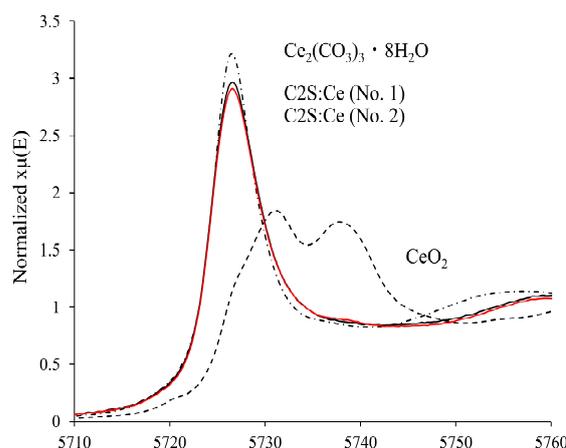


Fig. 1  $\text{Ce}^{3+}$  および  $\text{Ce}^{4+}$  の標準試料と C2S:Ce 蛍光体の Ce  $L_3$ -edge XANES スペクトル

## 4. 参考文献

1. H. Nakano, N. Yokoyama, H. Bannno, K. Fukuda, *Mate. Res. Bull.* 83, (2016) 502-506