



新規蛍光体材料における Ce イオンの価数変化

東出淳志, 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

我々はいままで、独自の母体材料である P 添加 Ca_2SiO_4 （以下：C2S）を用いた新規蛍光体の研究を進めてきた。過去にこの母体材料を用いた C2S:Eu^{2+} 蛍光体において、炉冷による熱処理を実施することで発光強度が向上することを報告¹⁾しており、 C2S:Ce^{3+} 蛍光体でも同様の結果が得られた。この蛍光体は、 Ce^{3+} を発光中心イオンとするため、 Ce^{3+} 率が発光強度に影響を及ぼす。Ce を空气中で焼成すると Ce^{4+} に酸化してしまうため、 Ce^{3+} 発光のためには還元処理を必要としている。しかしながら、この蛍光体を急冷により熱処理をすることで、還元処理をせずとも青色発光を示すことを確認した。

そのため、今回は C2S:Ce^{3+} 蛍光体を 1673 K で炉冷および急冷により作製し Ce 価数を明らかにするとともに、発光強度、結晶構造との関係性を議論することを目的とした。

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、十分に粉砕・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、1673 K で炉冷および急冷の熱処理を行った。X 線回折 (SmartLab, 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。Ce- L_3 edge XANES は得られた試料を粉砕、BN と混合し、透過法で測定を行った。標準試料は、 Ce^{3+} として $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を、 Ce^{4+} として 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

熱処理温度 1673 K における炉冷および急冷の Ce^{3+} 率を比較し、その結果を Fig. 1 に示す。Ce イオンは価数が変化しやすく、炉冷による熱処理では Ce^{3+} 率が 12.7% と低い値を示した。一方で、今回作製した 1673 K の急冷による熱処理を実施した試料では、 Ce^{3+} 率 78.3% と顕著な差が確認され、発光強度についても同様であった。炉冷により作製した蛍光体は、 Ce^{3+} 率が低いことで還元処理前は発光しない。しかしながら今回の還元処理を用いない、急冷を用いた蛍光体試料の作製により、共添加剤の適用範囲が広がることを期待される。

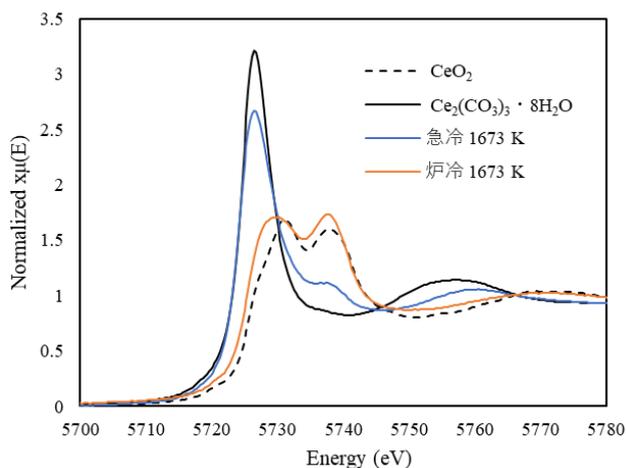


Fig. 1 Ce^{3+} および Ce^{4+} の標準試料と C2S:Ce^{3+} 蛍光体の炉冷および急冷における Ce L_3 -edge XANES スペクトル

4. 参考文献

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