水溶液合成プロセスを用いて合成した Eu²⁺賦活オルソシリケート蛍光体の 発光特性に対するカチオン組成の影響

Effect of cation ratio on the photoluminescence properties of Eu²⁺-activated orthosilicate phosphors prepared by solution techniques

岡山理大理¹, 東海大理², 九州シンクロトロン³, 東北大多元研⁴ 佐藤 泰史¹, 保田 理子¹, 冨田 恒之², 岡島 敏浩³, 垣花 眞人⁴

Okayama Univ. Sci¹, Tokai Univ.², SAGA-LS³, Tohoku Univ. IMRAM⁴ °Yasushi Sato¹, Riko Yasuda¹, Koji Tomita², Toshihiro Okajima³, Masato Kakihana⁴

E-mail: satoy@chem.ous.ac.jp

【諸言】高濃度に Eu²⁺を賦活したオルソシリケート[M₂SiO₄ (M = Ba, Sr, Ca)]は、青色光励起により強い 緑色~赤色発光を示す酸化物系蛍光体であり¹⁻²⁾、既存の窒化物系蛍光体に比べて簡便に合成できるこ とから白色 LED 用蛍光体として期待できる。これらの蛍光体の高輝度化には、試料の高純度化が必要 であり、水溶液法による試料作製が有効である。しかしながら、水溶液法で作製された蛍光体の発光 特性は従来の固相反応 (SSR) 法で合成した試料と比べて低く、また同条件で作製した試料においても 再現性が乏しい。そこで本研究では、高濃度の Eu²⁺を賦活したオルソシリケート蛍光体 (M₂SiO₄:Eu²⁺ (M = Ba, Sr, Ca)) について、水溶液法を用いて作製した試料の発光特性低下とその原因について検討した。

【実験操作】水溶液法による合成は、アモルファス金属錯体(AMC)法を用いた。クエン酸水溶液中にMCO₃(M = Ba, Sr, Ca)、Eu₂O₃を溶解し、1mol/L-Siに調整したプロピレングリコール修飾シラン(PGMS)溶液を添加し、150°Cで撹拌・ゲル化を行った。この際、PGMS添加量は、M_{2-x}Eu_xSi_vO₄にお

いて y=0.96~1.02 (y=1.00 が化学量論比)の範囲で調整した。得られたゲルを灰化し、さらに 1000[°] で 12 時間焼成し前駆体を得た。この前駆体粉末に BaCl₂·2H₂O をフラックス剤として湿式混合した後、 Ar-H₂ ガス流通下で 1200[°]C、4 時間還元焼成を行い、最終生成物を得た。なお、SSR 法により前駆体合 成した試料を同じ条件で焼成し、比較試料として用いた。

【実験結果】AMC 法および SSR 法で作製した試料は、XRD 測定の結果、いずれも単相のオルソシリ ケート相である事を確認した。Fig. 1 に AMC 法で作製した Ca₂SiO₄:Eu²⁺蛍光体の PL スペクトルを示す。 y=0.98 を最大に、Si 濃度の増加に伴い発光強度は低下した。y=1.01 試料では y=0.98 試料の発光強度の 約 20%、さらに y=1.02 試料での発光はほぼ観測できなかった。次に、Fig. 2 に AMC 法および SSR 法 を用いて作製した各 Si 濃度の試料の発光強度を示す。SSR 法では y=1.02 試料において発光強度はやや 低下するが、y=0.98~1.01 の試料では Si 濃度に関わらず発光強度はほぼ一定であり、AMC 法を用いて 作製した場合とは大きく異なることがわかる。この理由としては、前駆体時での各金属成分の分散性 が関係していると考えている。即ち、AMC 法では各試料の組成のばらつきは非常に小さく、最適値の y=0.98 付近の狭い組成範囲で最も高い発光を示すが、y=0.98 以外の試料はいずれも最適組成から外れ るため、発光強度は低下する。一方、SSR 法で作製した試料の組成のばらつきは AMC 法の場合に比べ て原理的にも大きくなるため、各試料の組成は最適濃度 (y=0.98) を中心に正規分布的な傾向をとるこ とが予想される。よって、SSR 法では発光強度はやや小さくなるものの、一定の発光強度を示す事が 考えられる。なお、当日は、Si 濃度の増加による発光特性低下の原因について、XAFS 法による測定 結果も用いて詳細に議論する。



Ca1.2Eu0.8SiyO4の励起・発光スペクトル



「作製した Fig. 2 AMC および SSR 法で作製した Ca₁₂Eu_{0.8}Si_yO₄の発光 スペクトルの Si 濃度依存性 (y = 0.98 - 1.02)

【参考文献】¹⁾ Sato et al., Angew. Chem., Int. Ed, 53 (2014) 7756,²⁾ Sato et al., Opt. Photon. J. 5 (2015) 326.

【謝辞】本研究の一部は、JSPS 科研費・基盤研究(A)・16H02391 および「物質・デバイス領域共同研究拠点」の共同研究プログラムの助成を受けたものです。