

ユウロピウム付活アルミン酸ストロンチウム蛍光体の合成

日大生産工 〇森 健太郎 日大生産工 大坂 直樹
日大・理工 小嶋 芳行 日大・理工 遠山 岳史

1 まえがき

近年、発光ダイオード (LED) や液晶ディスプレイなど広い分野で希土類蛍光体が用いられている。その中でも、アルミン酸塩を母体結晶とする蛍光体の特徴は、各種希土類元素の付活によって様々な蛍光特性の発現が報告されている点である。アルミン酸塩の一種である $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ も様々な蛍光特性の報告がされており、 Mn^{2+} イオンを付活することでプラズマディスプレイ用の蛍光体としても用いられている。アルミン酸塩の一般的な合成方法として固相法が用いられるが、高温の反応プロセスが必要であり、生成物の組成も不均一であるなど、様々な問題点が存在する。ゾル-ゲル法は液相反応のため生成物の均一性が高く、低温度での合成が可能であり、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ の合成法として報告例もある²⁾。付活剤としては Eu を用いた蛍光体は多くの報告例があり、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ を母体結晶、 Eu^{2+} イオンを付活剤とした蛍光体の報告もある¹⁾。しかし、 Eu^{2+} イオンは還元剤を用いて Eu^{3+} イオンからの還元が必要である。 Eu^{3+} イオンを $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ に付活させた赤色蛍光体の報告例は少なく、蛍光特性に及ぼす結晶性の影響についての報告例も少ない。さらに、一般的な蛍光体の励起波長は紫外線領域とするが、近年普及の広がる白色LEDの演色性の向上のため、励起波長が380nmからの可視光領域により近く、より長波長側の赤色を発光する蛍光体が求められている。励起波長が可視光領域付近となる蛍光体として、 Eu^{3+} イオンと O^{2-} の間で起こる電荷移動状態 (CTS: Charge Transfer State) を利用した $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ の報告もある。本研究では、より長波長側に励起帯を有する、 Eu^{3+} イオンを付活した $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ を母体結晶とする赤色発光蛍光体をゾル-ゲル法にて合成することを目的とする。そして、 Eu^{3+} イオンの添加量および焼成温度が与える蛍光特性への影響について検討を行った。

2 実験方法および測定方法

硝酸ストロンチウム3.34g、硝酸アルミニウム九水和物11.48gおよび尿素27.30gをそれぞれ加えた混合溶液40mLを調製した。初期 Eu/Sr 原子比が0.03~0.05となるように酸化ユウロピウムを添加後、80°Cで16時間以上撈拌を行い、ゲル状の Eu^{3+} 付活アルミン酸ストロンチウムを得た。この試料を水洗およびろ過した後、管状炉を用いて、800~1200°Cの空気雰囲気下で2時間焼成後、粉碎を行い、 Eu^{3+} 付活アルミン酸ストロンチウムを得た。得られた試料のキャラクタリゼーションはX線回折装置 (リガク製 Multi Flex) を用いて行い、蛍光特性は分光蛍光光度計 (日立製 F-4500) を用いて検討した。得られた励起・発光スペクトルの相対発光強度の算出には、 CaWO_4 に254nmの励起光を照射した際の422nmの発光強度を用いた。

3 実験結果および検討

1000°Cの空気雰囲気下で焼成を行って得られた Eu^{3+} 付活アルミン酸ストロンチウムのX線回折図形は、 Eu/Sr 原子比の値に関わらずブロードであり、母体結晶は非晶質であった。図1に焼成温度1000°Cにおいて、 Eu/Sr 原子比を変化して得られた Eu^{3+} 付活アルミン酸ストロンチウム蛍光体の励起・発光スペクトルを示す。いずれの条件においても254nm付近をピークとする Eu^{3+} のCTSによる遷移が吸収として確認され、613nmをピークとする Eu^{3+} イオンの ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 遷移による赤色発光が確認された。また、発光強度は Eu/Sr 原子比の増加に伴い増加し、 Eu/Sr 原子比0.04において最大となり、それ以上では低下した。このため、 Eu/Sr 原子比0.04を最適値とした。

Eu/Sr 原子比0.04において、合成時の焼成温度を変化して得られた蛍光体のX線回折図形を図2に示す。焼成温度1000°Cまでは前述の通

Synthesis of Europium Doped Strontium Aluminate Phosphor

Kentaro MORI, Naoki OSAKA, Takeshi TOYAMA and Yoshiyuki KOJIMA

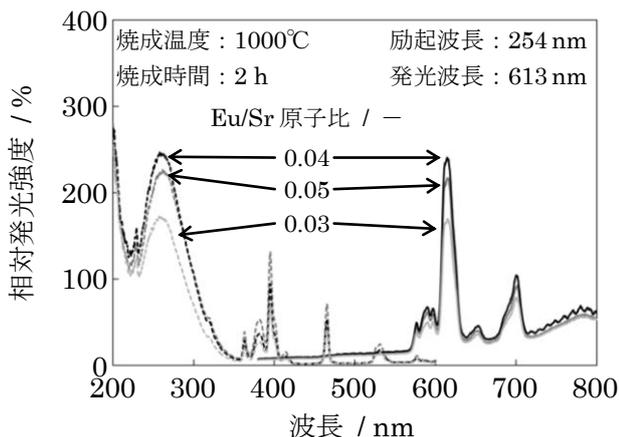


図1. Eu/Sr 原子比を変化させて得られた蛍光体の励起・発光スペクトル

り非晶質であったが、1100°C以上においてJCPDSカード(26-976)の $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ に一致したピークが得られ、母体結晶が結晶性の $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ であることが確認された。さらに、焼成温度の上昇に伴い、各ピーク強度は増加した。なお、ユウロピウム化合物などの副生成物の生成は確認されず、この蛍光体の母体結晶は $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ の単一相であることが確認された。

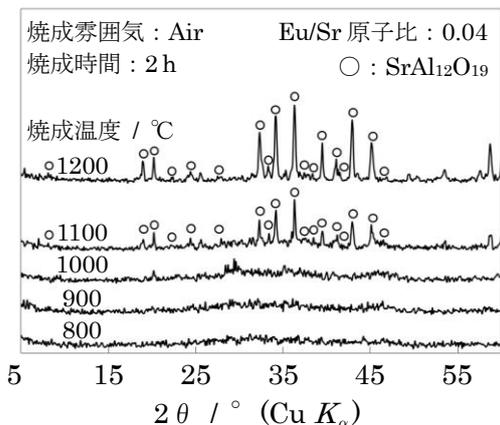


図2. 焼成温度を変化させて得られた蛍光体のX線回折図形

得られた蛍光体の蛍光特性について励起スペクトルより検討した結果、母体結晶が非晶質として生成する1000°Cまでの試料では、図1と同様の励起・発光スペクトルが得られ、焼成温度による蛍光特性の大きな変化は観察されなかった。図3に焼成温度1000°C以上にて得られた蛍光体の励起スペクトルを示す。焼成温度1100°C以上においては、 Eu^{3+} のCTSによる励起ピークが長波長側にシフトすることが確認され、1200°Cでは励起ピーク波長は306 nmとなった。306 nmを励起波長とした場合の発光スペクトルは、613 nmの発光ピークの他に、非晶質状態ではショルダーとして観測された

680 nmの発光ピークの強度の増加が観察された。これより、1000°C以上において、より長波長側の赤色の発光ピークを示す蛍光体となったことが確認された。なお、1000°C以上にて得られた蛍光体の発光スペクトルは発表にて示す。

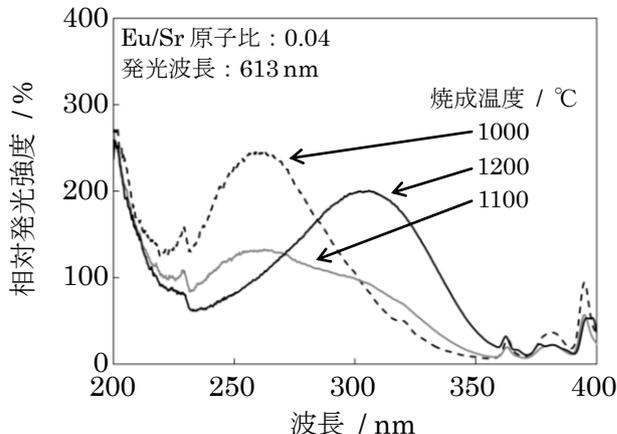


図3. 焼成温度を変化させて得られた蛍光体の励起スペクトル

5 まとめ

本研究では、 Eu^{3+} 付活アルミン酸ストロンチウム蛍光体の蛍光特性に与える Eu^{3+} イオンの添加量および焼成温度の影響について主に検討を行った結果、以下の結果が得られた。

- 1) 得られたアルミン酸ストロンチウム蛍光体は、 Eu^{3+} イオンを発光中心とした赤色を示す蛍光体であり、その最適Eu/Sr原子比は0.04であった。
- 2) 母体結晶である $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ は焼成温度1000°Cまでは非晶質であったが、それ以上の焼成温度では、結晶性を示した。
- 3) 母体結晶の結晶性の向上に伴い、励起帯が長波長側へシフトし、発光スペクトルは、より長波長側の赤色を示すピーク強度が増加した。

「参考文献」

- 1) Marcos V. dos S. Rezende et al, "Optical properties of Pr and Eu-doped $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$: A theoretical study", *Optical Materials*, 48 (2015) p.105-109.
- 2) V. Singh et al. , "Preparation, luminescence and defect studies of Eu^{2+} -activated strontium hexa-aluminate phosphor prepared via combustion method", *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) p.2589-2594.