

赤色発光する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

現在実用化されている白色LEDは、青と黄色の光を合わせることで白色を発している。そのため、赤色成分の不足による低演色性が欠点として挙げられる。それに対し、光の三原色を用いて白色を発する方法が提案されている。光の三原色である青・緑・赤の中で赤色を発する蛍光体は他の二色を発する蛍光体と比較し、発光強度などの蛍光特性が劣るため、開発が求められている。蛍光体の種類として、希土類蛍光体が広い分野で用いられており、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 SrAl_2O_9 も様々な蛍光特性の報告がされており¹⁾、 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。しかしながら、 SrAl_2O_9 自体の蛍光特性についての報告はほとんどない。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、 SrAl_2O_9 の合成法として報告例もある²⁾。添加剤としてEuを用いた蛍光体は多くの報告例があり、 SrAl_2O_9 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 SrAl_2O_9 に付活させた赤色蛍光体の報告例は少なく、蛍光特性に及ぼす影響についての報告例も少ない。本研究では、新たな赤色蛍光体の開発のため、ゾル-ゲル法にて合成した SrAl_2O_9 自体の蛍光特性およびその蛍光特性の向上を目的とし、合成時の焼成温度や Eu^{3+} イオンを添加することによ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0~0.06となるように酸化ユウロピウムを添加後、80°Cで16時間以上攪拌を行い、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、400°Cで2時間加熱、その後、管状炉を用いて、1000~1400°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

図1に初期Eu/Sr原子比0において焼成温度を変化させて得られた試料のX線回折図形を示す。焼成温度1000°Cでは非晶質であるが、1100°C以上では、主にJCPDSカード(26-976)の SrAl_2O_9 に一致するピークが得られた。しかし、副生成物の Al_2O_3 も確認された。得られた試料の蛍光特性を検討した結果、非晶質を示した焼成温度1000°Cの試料は蛍光特性を示さなかった。しかし、結晶性を示した焼成温度1100°C以上の試料では、それぞれから同様の蛍光特性が得られた。代表として、図2に初期Eu/Sr原子比0および焼成温度1400°Cにおいて得られた試料の励起・発光スペクトルを示す。励起波長300nmに対し、590nm,613nmおよび680nm付近にピークが得られたことから、赤色の発光を示すことが確認された。これより、

Synthesis of red-emitting europium activated strontium aluminate phosphor

Kentaro MORI, Naoki OSAKA, Takeshi TOYAMA and Yoshiyuki KOJIMA

SrAl₁₂O₁₉自体が蛍光特性を持つことが示唆された。

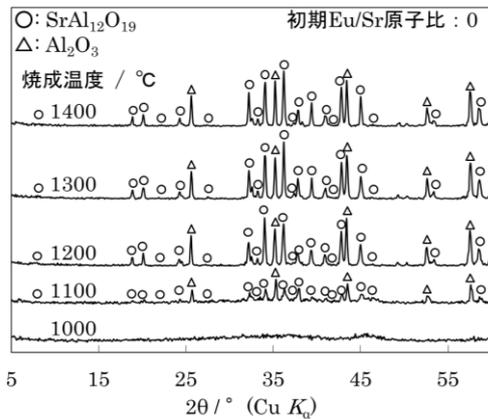


図1. 焼成温度を変化させて得られた試料のX線回折図形

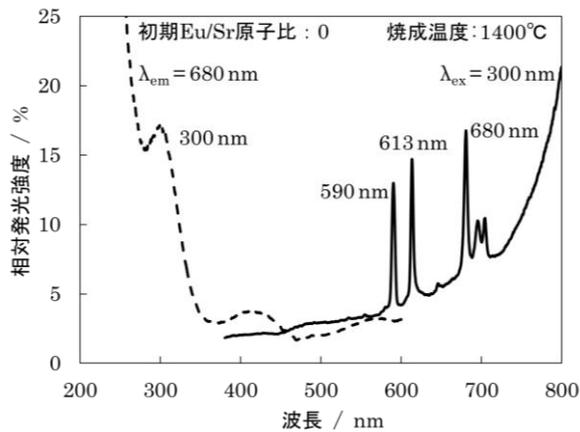


図2. 焼成温度 1400°C得られた蛍光体の励起・発光スペクトル

さらに、初期Eu/Sr原子比0~0.06に変化させ、1400°Cで合成した試料のX線回折図形より、初期Eu/Sr原子比0においては、副生成物のAl₂O₃が確認されたが、初期Eu/Sr原子比0.02において、Al₂O₃の生成を示すピーク強度は減少し、0.04以上では副生成物は確認されずSrAl₁₂O₁₉単一相が得られた。これより、Eu³⁺イオンの添加によって、SrAl₁₂O₁₉単一相が得られたことが確認された。

図3にEu³⁺イオン添加の有無による発光スペクトルの比較を示す。Eu³⁺イオンの添加より、初期Eu/Sr原子比0において確認された各発光ピークの強度が著しく増加したことが確認された。しかし、新たな発光ピークは確認されなかった。また、初期Eu/Sr原子比の変化に伴う613nmの発光ピーク強度を比較した場合、初期Eu/Sr原子比の増加に伴って発光ピーク強度は増加し、初期Eu/Sr原子比0.04において最大となり、それ以上では減少した。これより、

Eu³⁺イオンは母体結晶であるSrAl₁₂O₁₉の蛍光特性を向上させる働きをする補助剤としての役割を果たすことが示唆された。また、その最適値は初期Eu/Sr原子比0.04であった。

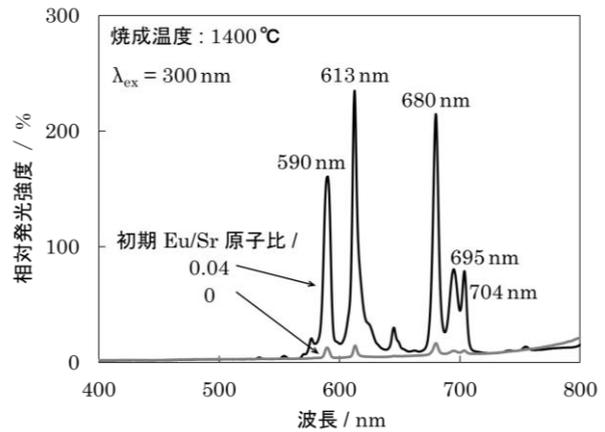


図3. 初期Eu/Sr原子比の変化によるSrAl₁₂O₁₉蛍光体の発光スペクトル比較

5 まとめ

本研究では、Eu³⁺付活アルミン酸ストロンチウム蛍光体のSrAl₁₂O₁₉の母体結晶自体の蛍光特性およびEu³⁺イオンの添加が及ぼす蛍光特性へ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) Eu³⁺イオン無添加において、SrAl₁₂O₁₉を母体結晶とした場合、焼成温度1000°Cまでは非晶質であり蛍光特性も示さないが、1100°C以上では結晶性を示し、励起波長300nmに対して赤色を示す複数の発光ピークを示した。
- 2) Eu³⁺イオンを添加した場合、焼成温度1400°Cにおいて、無添加では副生成物Al₂O₃が確認されたが、Eu³⁺イオンを添加によりSrAl₁₂O₁₉単一相が得られ、母体結晶由来の各発光ピーク強度は大幅に増加した。

「参考文献」

- 1) Marcos V. dos S. Rezende et al, "Optical properties of Pr and Eu-doped SrAl₁₂O₁₉: A theoretical study", Optical Materials, 48 (2015) p.105-109.
- 2) V. Singh et al. , "Preparation, luminescence and defect studies of Eu²⁺-activated strontium hexa-aluminate phosphor prepared via combustion method", Journal of Solid State Chemistry, 179 (2006) p.2589-2594.