

白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 ○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)は幅広く用いられている。特に白色LEDは家庭用の照明を始め、使用用途は多岐に渡るため需要は高い。その白色発光の仕組みは、一般的に青色LEDで青色を発し、その青色を励起波長とし、黄色発光する蛍光体との組み合わせで白色とする方法が用いられている。しかし、この方法で得られた白色光は、赤色成分が不足するため演色性の不足が欠点として挙げられている。その対策として挙げられている方法は、光の三原色である赤・緑・青色をそれぞれ発光する蛍光体を用いて白色を得る方法である。しかしこの方法でも、3種類の蛍光体間でそれぞれの光を吸収してしまう発光効率の低下や複数の蛍光体を用いることによるコストが問題視されている。このため、単一の蛍光体から白色発光を得るための開発が求められている。このような蛍光体の中で母体結晶と付活剤、それぞれの発光を合わせて白色を得るものや、複数の発光中心を用いて白色を得る蛍光体の報告例はあるが、1種類の付活剤から白色発光を得る蛍光体の報告例はほとんどない。本研究では、蛍光体の母体結晶としても報告例の多いアルミン酸ストロンチウムの1つ、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ をゾル-ゲル法を用いて合成し^{1),2)}、付活したEuイオンを異なる価数で母体結晶中に混在させ、それぞれのイオンから得られる発光色を合わせて白色を得ることを目的とし、付活剤の添加量と焼成温度が及ぼす蛍光特性への影響について検討を行った。

2. 提案手法

本研究で提案する1種類の付活剤から白色発光を得るための手法としては、母体結晶内に付活したEuイオンを一部だけ還元し、異なる価数のEuイオンを母体結晶内に混在させることで、 Eu^{2+} イオンから得られる青～緑色、 Eu^{3+} イオンから得られる赤色の発光色を組み合わせ、白色発光を得る手法である。この手法により、付活剤を多種類用いることなく白色光を得られれば、合成法の簡便化・効率化が可能であると考えられる。

3. 実験方法および測定方法

硝酸ストロンチウム6.68g、硝酸アルミニウム九水和物11.48gおよび尿素54.60gをそれぞれ加えた混合溶液80mLを調製した。初期Eu/Sr原子比が0.02～0.08となるように酸化ユウロピウムを添加後、80℃で16時間以上撹拌を行い、 Eu^{3+} 付活アルミン酸ストロンチウムゲルを得た。この試料を水洗およびろ過した後、400℃で2時間加熱、その後、管状炉を用いて、1100～1400℃の空気雰囲気下で2時間焼成後、粉碎を行い、Eu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)および輝度計(トプコンテクノハウス製 BM-7A)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、YAG:Ceに455 nmの励起光を照射した際の550 nmの発光強度を用いた。

4. 実験結果および検討

図1に焼成温度1300℃において初期Eu/Sr原子比を変化させて得られた試料のX線回折図形を示す。いずれの初期Eu/Sr原子比の条件においても、生成物は主にJCPDSカード(26-976)の $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ に一致するピークが得られた。付活剤として添加したEuの化合物に由来する化合物のピークは確認されなかったことから、添加したEuイオンは生成物の結晶中に取り込まれたと考えられる。つまり、得られた試料は $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ を母体結晶とし、Euイオンが付活された生成物であると考えられ、これらの試料の蛍光特性に関して検討を行った。

図2に初期Eu/Sr原子比を変化させて得られた試料の発光スペクトルを示す。励起波長365 nmに対し、 Eu^{3+} イオンの $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 遷移を示す589 nmおよび $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移を示す612 nmなどの橙～赤色を示す発光ピークがそれぞれ確認された。さらに、490 nm付近に Eu^{2+} イオンの $4f \rightarrow 6d$ 遷移を示す青～緑色の発光ピークも確認された。これより、得られた試料

Synthesis of Europium Doped Strontium Aluminate Phosphor of White-emitting

Kentaro MORI, Naoki OSAKA, Takeshi TOYAMA and Yoshiyuki KOJIMA

がEuイオンを発光中心とした蛍光特性を持つことが確認された。さらに、得られた発光ピークが、異なる価数のEuイオンに由来するピークであることから、付活したEuイオンが、空気雰囲気下の焼成により一部還元されたことが確認された。これにより、蛍光体から得られる発光色は、それぞれの発光色を混合した色として観察されることが推測された。

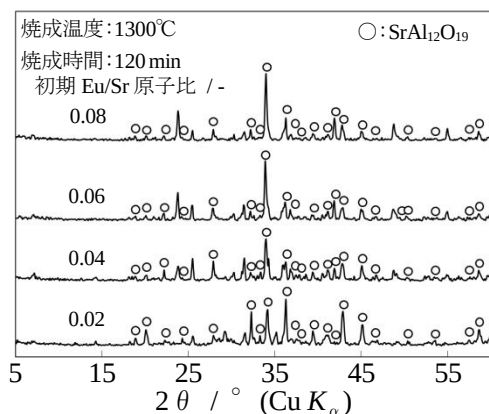


図 1. 初期 Eu/Sr 原子比を変化して得られた蛍光体の X 線回折図形

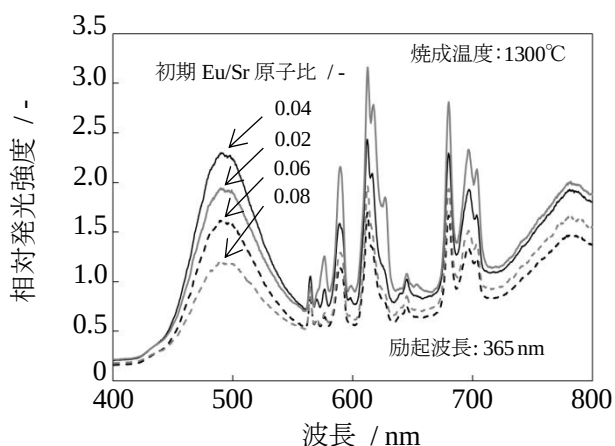


図 2. 初期 Eu/Sr 原子比を変化して得られた蛍光体の発光スペクトル

得られた試料に、紫外線(UV)ランプを用いて365 nmのUVを照射した際に得られたCIT色度図の座標より、初期Eu/Sr原子比0.02, 0.04, 0.06, 0.08の順に、それぞれ(0.49, 0.35), (0.44, 0.35), (0.46, 0.35), (0.50, 0.35)に対応した発光色が得られた。これは、初期Eu/Sr原子比0.02から0.04において、赤色を含んだ白色からより白色へ近づき、それ以上の初期Eu/Sr原子比では赤色へと発光色が変化したことを示している。これより、異なる価数のEuイオンを混在させた蛍光体の発光色は、初期Eu/Sr

原子比を変化させることで、発光色が変化することが確認された。

さらに発光色を白色へ近づけるため、焼成温度を変化させて検討を行った。図3に焼成温度を変化させて得られた試料の発光スペクトルを示す。励起波長365 nmに対し、得られた発光スペクトルでは、焼成温度の上昇に伴い、Eu²⁺イオンの発光である490 nm付近のピーク強度が上昇した。また、これらの試料のUVランプで365 nmのUVを照射した際のCIT色度図の座標からは、1400°Cにて最も白色に近い発光色の座標(0.36, 0.35)が得られた。

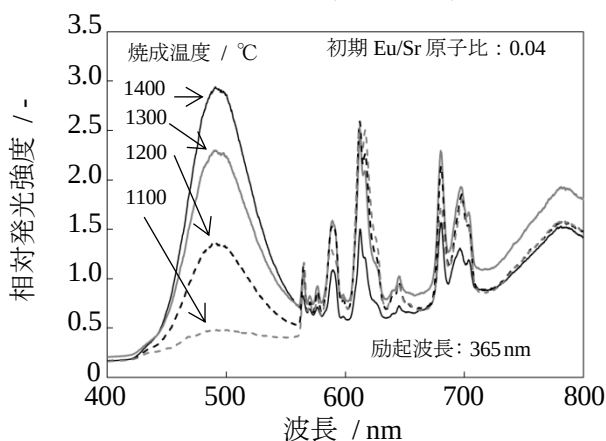


図 3. 焼成温度を変化して得られた蛍光体の発光スペクトル

5. まとめ

本研究では、Eu付活アルミン酸ストロンチウム蛍光体の初期Eu/Sr原子比および焼成温度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) 空気雰囲気下での焼成によって、母体結晶中のEuイオンが還元され、価数の異なる発光中心が混在する蛍光体を得られた。
- 2) 合成条件：初期Eu/Sr原子比0.04、焼成温度1400°Cにおいて、365 nmのUVの照射に対して最も白色に近い発光が観測される蛍光体を得られた。

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.