

(様式第4号)

実施課題名※無機蛍光体の XAFS による発光中心の価数評価

English: Emission center characterization of inorganic phosphor by XAFS analysis

著者氏名 石垣 雅

English: ISHIGAKI TADASHI

著者所属 新潟大学 研究推進機構 超域学術院

English: Center for Transdisciplinary Research, Niigata university

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

希土類発光の無機蛍光体は、現在その発光中心の原料の確保が大きな課題となっている。このため、少量の発光中心を有効に使うためには、蛍光体内での発光イオンの状態を調査する必要がある。このため XAFS による無機蛍光体の発光中心の価数評価を行った。

(English)

Providing rare earth source for the inorganic phosphor materials are the big issue of mineral resources. Making efficient use of small amount of rare earth is very important for the phosphor development. In this study, emission center characterization of inorganic phosphor by XAFS analysis is reported.

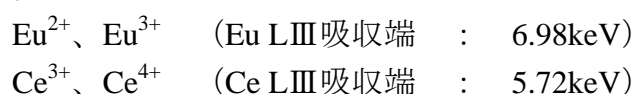
2. 背景と研究目的：

我々の研究グループではこれまで希土類を発光中心に持つ新規無機蛍光体の合成・評価の研究を行ってきた。発光効率や輝度の観点から、f-d 遷移を起源とする発光が有効であることから、特に Ce^{3+} や Eu^{2+} を発光中心とする新規蛍光体の合成を行った。通常 Ce や Eu はそれぞれ $4+$ や $3+$ の高原子価状態が安定であるため、原料も高原子価状態のものを使用し、これを還元することで、目的とする低原子価の発光中心を得る。また、最近では Mn のような遷移金属を発光中心とするような蛍光体も研究対象にしており、これも $2+$ と $4+$ の 2 種類の発光中心となりうる状態をとる。しかし、これら混合原子価状態のとりうる発光中心では高輝度・高効率の蛍光体を得られない。そのため、蛍光体中の異なる原子価を持つ発光中心が存在することを特定できれば、発光中心の原子価を制御できる合成法を模索する上での足掛かりとなる。例えば、今回測定を行う $SrAl_2O_4:Eu^{2+}Dy^{3+}$ は実用化されている長残光蛍光体であるが、今回の測定により混合原子価状態にあることが確かめられれば、 Eu の原子価を制御することによる蛍光体の発光強度の増加が期待できる。また、蛍光体の発光中心は非常に濃度が薄く、価数の化学分析ができないため、XAFS 分析による同定が必要である。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

一般に蛍光体の発光中心は置換元素に対して 1~5mol%で、化合物組成に対してはさらに1ケタ程度低くなることもあり、非常に低濃度であるという特徴がある。原子価評価の手法は、さまざまな手法があるが、この低濃度の原子価を評価する方法は XAFS 測定をする以外にはあまり有効な手段がない。本課題では、蛍光体の発光中心という非常に低濃度のイオンの価数の評価を行い、蛍光体作製条件による差異を調査し、高輝度・高効率の蛍光体作製条件の最適化のための知見を得ることを目的とした。

特に本課題では、どのような発光中心が、低濃度の原子価を区別できるかを XANES 領域の測定を透過法で行った。透過法で十分なデータが得られない場合は、蛍光法で測定を行った。測定条件は



で行った。

測定対象試料は $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Tb}$ 長残光蛍光体であるが、この蛍光体は作製時に還元雰囲気を用いて行う。これは発光に関与するイオンが Eu^{2+} であるため、通常に存在する Eu 原料酸化物が Eu_2O_3 の 3 価の原料であり、これを還元するために還元雰囲気が必要となる。この還元雰囲気を、5% H_2/Ar 、炭素による電気炉中での CO 還元、炭素によるマイクロ波中での CO 還元の 3 種類の試料を比較した。

また、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 黄色蛍光体(YAG)についても作製法による Ce^{3+} の状態の違いを調査した。この蛍光体の場合には、発光イオンが Ce^{3+} であり、原料は CeO_2 の 4 価である。この蛍光体については、固相反応法で合成した蛍光体と、熔融・急冷法により作製した試料を比較した。(双方とも H_2 5vol%/Ar で合成)

これらの試料を合成した後、所定の割合でBN粉末と混合し、透過法用の試料を1軸加圧成型器でペレットを作製した。また、蛍光法用の試料はポリエチレン製の袋に試料粉末のままセットした。

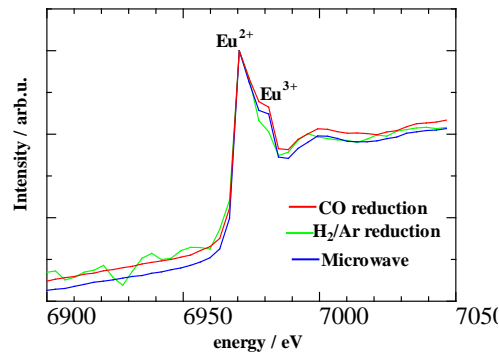


測定に用いた試料の例

4. 実験結果と考察

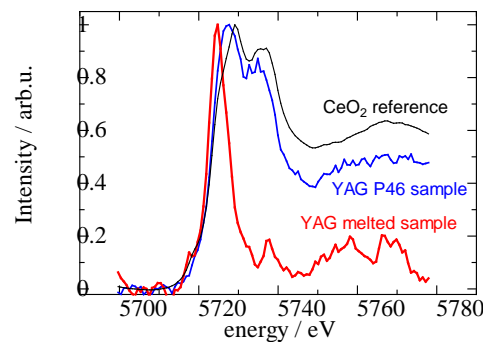
測定は、どの試料も困難を極め、X線照射時間を長くしても透過法では測定をすることができなかつた。これは、測定対象とするイオン濃度が小さいこと、またX線の量(フラックス)が不十分ことが原因であると思われる。このため、全ての試料は蛍光法で測定を行った。蛍光法での測定も繰り返し積算を行い、X線照射時間は30分以上要した。

i) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Tb}$ 長残光蛍光体の場合



測定した試料は $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}1\%,\text{Tb}1\%$ である。検出感度・分解能が不十分であったが、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Tb}$ の場合、測定した3つの試料とも還元により Eu^{2+} が生成していることが分かった。また、原料の Eu^{3+} も残存していることが判明した。効率的に Eu 原料を使うためには残存の Eu^{3+} の量を減らすことが求められる。

ii) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 黄色蛍光体(YAG)の場合



測定した試料は $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}3\%$ である。前述の $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Tb}$ 長残光蛍光体の場合に比べて比較的測定が良く行えた。 CeO_2 原料を測定したところ Ce^{3+} と Ce^{4+} が混在していることが分かった。YAG P46 は市販の蛍光体であるが、これに比べて熔融・急冷で作製した試料のほうが相対的に Ce^{3+} の割合が大きいことが判明した。熔融状態の $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ は固相反応状態に比べ、還元ガスを吸収しやすく、 Ce^{4+} が Ce^{3+} へと還元されやすいことが推測される。 CeO_2 を原料としてこの蛍光体を合成する場合、熔融・急冷による作製法は効率的に発光イオンである Ce^{3+} を作ることができることが示唆された。

5. 今後の課題：

本課題では、トライアルユースということで非常に限られたビームタイムで実験を行ったため、測定不十分な点が多い。蛍光体母体の種類によって吸収が顕著に見られる試料と、見られない試料があることも判明している。これらはアンプのゲインによる調整によっても改善せず測定に疑問を残す結果となった。積算回数を増やすことによって、測定精度の向上を行いたい。これにより得られたデータによって、それぞれか数の違うイオンのおおよその割合を求めるなど、ある程度定量的な議論のできるデータ収集に努めたい。

6. 論文発表状況・特許状況

未定

7. 参考文献

Nakano Tomoyuki, Yoshitaka Kawakami, Akira Komeno, Kazuyoshi Uematsu, Tadashi Ishigaki, Kenji Toda, Mineo Sato, Journal of Luminescence, 129(12) 2009, 1654-1657

Ho Li Ngee, Tomoki Hatsumori, Kazuyoshi Uematsu, Tadashi Ishigaki, Kenji Toda, Mineo Sato, Physics Procedia, 2(2009), 171-183

Tadashi Ishigaki, Hitomi Mizushina, Kazuyoshi Uematsu, Nobuhiro Matsushita, Masahiro Yoshimura, Kenji Toda, Mineo Sato, Materials Science and Engineering: B, 173(2010)109-112

Tadashi Ishigaki, Tomoki Hatsumori, Tatsuya Sakamoto, Kazuyoshi Uematsu, Kenji Toda, Mineo Sato, physica status solidi (c), submitted

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

- ・ 蛍光体
励起エネルギーを照射することで発光する物質。蓄光体や、蛍光灯の蛍光剤などが代表
- ・ 熔融急冷法
酸化物の合成法の1つ。ガラスのように熔融し、融液を急冷することによって試料を得る方法