



固相反応法によって作製したユーロピウムを添加した LiBaPO₄蛍光体の発光特性の評価

メタデータ	言語: jpn 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 木津, 駿斗, 前田, 幸治, 横山, 宏有, Kizu, Hayato メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/5875

固相反応法によって作製したユーロピウムを添加した LiBaPO₄ 蛍光体の発光特性の評価

木津 駿斗^{a)}・前田 幸治^{b)}・横山 宏有^{c)}

Luminescence Properties of Eu-doped LiBaPO₄ Prepared by Solid State Reaction

Hayato KIZU^{a)}, Kouji MAEDA^{b)}, Hirosumi YOKOYAMA^{c)}

Abstract

Eu-doped lithium barium orthophosphate (LiBaPO₄) phosphers were prepared by solid state reaction method using two kinds of phosphate raw materials. In the case of NH₄H₂PO₄ raw material, the synthesized sample was close to a single phase, and the lattice constants were depended on Eu contents. PL spectrum showed a broad peak about 520nm because of the Eu²⁺ ion. The PL intensity increased as the concentration of Eu increased. In the case of (NH₄)₂HPO₄ raw material, there were some impurity phases in the synthesized sample, and the emission intensity was weak. Stress stimulated luminescence was not observed both samples.

Keywords: Phosphate, Photoluminescence, Europium, X-ray

1. はじめに

蛍光体は、省エネルギーや新エネルギーなどの観点から興味を持たれ、多様化や高機能化に伴って、多色化や高輝度化が図られている。実用的には耐熱性、化学的安定性などが強く求められている。その蛍光体の作製において、希土類イオンの添加は長い歴史を持っている。近年、様々なユーロピウムイオン (Eu²⁺) 添加蛍光体と青色もしくは近紫外 LED の組み合わせによる白色 LED などが注目を浴びるようになった[1]。

Eu²⁺の発光の特徴は 4f₆5d₁→4f₇ 遷移に基づくブロードな発光を示し、かつ高い輻射遷移確率を持つことがあげられ、添加する母体材料によって発光ピーク波長が 300~650nm まで変化し、発光色としては紫色から赤色まで変化する[7]。一方、ユーロピウムを発光中心とするアルカリ土類アルミン酸塩結晶は、暗中で 10 時間後も視認できるほどの残光を示し、長残光蛍光体[9]としても利用され、近年では応力発光体としての報告もされている。

応力発光現象は mechanoluminescence (メカノルミネセンス) と呼ばれ、蛍光体と同様に母体結晶に発光中心 (遷移金属、希土類イオン) を添加することによって作製

される。応力発光のメカニズムは、応力発光体に励起光を照射すると、発光中心である希土類イオンが光を吸収し、伝導帯を經由して電子捕獲準位に励起された電子がトラップされる。トラップされた電子は力学的刺激を加えられ

ることで電子捕獲準位から解放される。解放された電子は伝導帯を再經由して正孔と再結合する。これが応力発光のメカニズムである。その他にも応力発光材料の共通の特徴として、結晶が変形しやすいフレキシブルな構造などが挙げられる。

これまで開発された応力発光体は、母体結晶としてアルミン酸塩やケイ酸塩を用いたものが主であり、中でも高輝度な応力発光を示すユーロピウムを添加したアルミン酸ストロンチウム SrAl₂O₄:Eu は AlO₄ 四面体の歪みやすいフレキシブルなフレーム構造を有している。これらの作製には、比較的高い焼成温度と長い焼成時間が必要となる。そこで、応力発光体や残光蛍光体としての応用用途の拡大を目指し、生体親和性が良く、低コストで合成可能なリン酸塩を用いた材料の開発が行われてきた[10]。しかし、得られたリン酸塩材料は母体結晶の種類が少なく、また応力発光強度も弱かったため、さらなる母体の探索が課題であった。

近年、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を含むオルトリン酸塩 ABPO₄ (A=Li⁺, Na⁺, B=Sr²⁺, Ba²⁺) が熱安定性[2]を有する母体結晶であるとして注目され、LiBaPO₄ 蛍光体は白色 LED への用途が期待されている。その構造は PO₄ を骨格とし、空隙が大きく、歪みやすい性質を持っている[3]ので、残光蛍光体や応力発光体の結晶として期待できる。そこで、本研究ではオルトリン酸塩を母体とした蛍光体を二種の原料を用いて作製し、光学特性の評価を行った。

a) 電気電子工学専攻大学院生

b) 電子物理工学科教授

c) 電子物理工学科助教

2. 実験

2.1 試料作製

試料は純度がそれぞれ 99.9%の炭酸バリウム(BaCO_3)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、炭酸リチウム(Li_2CO_3)と二種のリン酸の原料として純度が 99.9%のリン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、リン酸水素二アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)を用いた。化学量論比に即して Eu 濃度 $x=1\sim 7\text{mol}\%$ 、モル濃度比が $\text{Li}:\text{Ba}:\text{Eu}:\text{PO}_4=1:1-x:x:1$ となるよう秤量した。フラックスとしてホウ酸(H_3BO_3)を使用した。内径 10 mm の石英ガラス管を、セミコクリーン及び純水で超音波洗浄を行い、それぞれ試料を混合粉砕し石英ガラス管に詰め、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ で 3~5 時間空气中で仮焼きした後取り出し、粉砕後還元雰囲気ガス(95%Ar+5%H₂)を流しながら、 $1000\sim 1150^\circ\text{C}$ で 3~5 時間本焼きを行った。完成したサンプルを光学測定用に紙やすりで研磨を行い、測定試料とした。応力発光用サンプルは焼成後の試料を粉砕し接着剤と混ぜ、ガラス板に厚さ約 0.2mm 塗布し真空引きすることで厚膜サンプルを作成した。接着剤はエポクリヤー(コンシ株式会社)を用いた。

2.2 評価方法

評価は X 線回折(XRD)測定、フォトルミネッセンス(PL)測定、応力発光測定を行った。XRD では PANalytical X'Pert XRD を用いて、X 線の波長を 1.5406 (Å)、加速電圧 45kV、X 線管電流 40mA の条件の下、粉末回折法で測定を行った。PL は He-Cd レーザー(波長 325 nm, 4 mW)を励起光源、370nm ロングパスフィルターを使用し、室温で発光スペクトルの測定を行った。応力発光強度は励起光源としてブラックライトを 1 分照射し、励起光遮断後 60 秒後にピエゾアクチュエーターで 3Hz の応力を印加し、発光をデジタルカメラで撮影し、画像処理により発光強度を測定した。残光も同様に解析した。

3. 実験結果

3.1 結晶の同定

$\text{LiBa}_{0.99}\text{PO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ の XRD パターンを図 1 に示す。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 原料の試料は目標とする LiBaPO_4 (ICCD#14-0270) 相に近いが、 30° 付近の XRD のピークが分裂した。似たような二種の格子定数の物質が混合したか、格子の歪みにより対称性が下がった可能性がある。一方、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 原料の試料の場合、目標とする LiBaPO_4 (ICCD#14-0270)相を含んでいるが、 $\text{Li}_2\text{BaP}_2\text{O}_7$ (ICCD#01-076-5387)相や不明相を含む多相であることがわかった。この結果、単相を作製するのに適した原料は $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ であった。

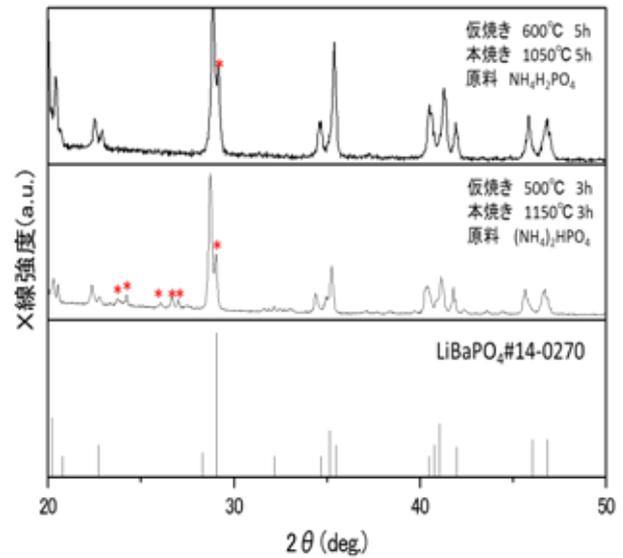


図 1. $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ の XRD パターン

3.2 格子定数の変化

$\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}$ の結晶構造は、斜方晶のすき間の空間に、発光中心であるユーロピウムイオンがバリウムイオンと置換した形となっている[3]。 $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}$ の a 軸の格子定数の変化の様子を図 2 に示す。 LiBaPO_4 の格子定数の値は、 $a=8.7326$ (Å), $b=5.2002$ (Å), $c=8.6229$ (Å)である[6]。原料が $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の試料は Eu 濃度に従って文献の値よりも格子定数が大きくずれている傾向が見られるのに対し、原料が $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の試料の場合は格子定数の変化があまり大きく見られない結果となった。

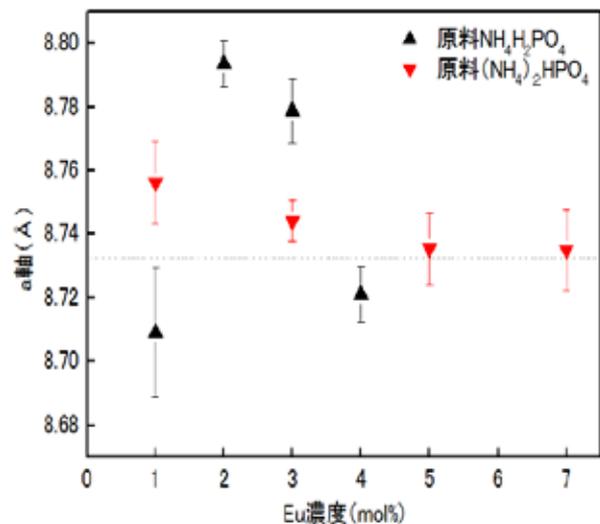


図 2. Eu 濃度による a 軸の格子定数の変化

3.3 PL スペクトル波形

両原料の $\text{LiBa}_{0.99}\text{PO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ の PL スペクトルを図 3 に示す。両原料の試料から、スペクトルの 520 nm 付近に $4f \rightarrow 4f_65d_1$ の Eu^{2+} のブロードなスペクトルを観測した[5]。しかし、600 および 700nm 付近に Eu^{2+} とは異なるピークも観測された。これらの起源は不明である。

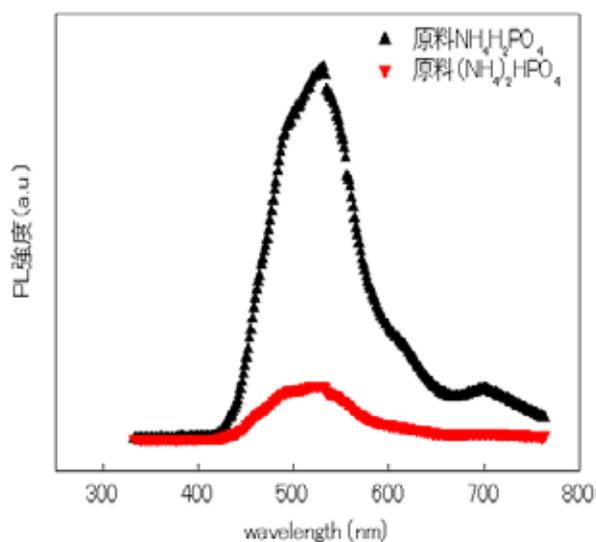


図 3. 両原料で作製した PL スペクトル違い

3.4 原料の違いによる PL 面積強度変化

両原料の PL 面積強度の比較を図 4 に示す。 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 原料の試料は 3 mol% で PL 強度が最大になり、その後減少した。これは濃度消光の可能性がある。濃度消光とは発光イオン添加量が高濃度になると蛍光が弱くなっていく現象のことであり、これは発光イオン同士の相互作用によるもので、励起状態同士のイオン間のエネルギー移動によって生じる。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 原料の試料と比べて PL 強度は低かった。この理由は XRD の結果で示した異相が不純物として働いていたことが考えられる。

一方、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 原料の試料は Eu 濃度に伴いスペクトルは変化せず PL 強度の増大を確認した。Guifang らの結果によると、 $\text{LiBa}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{2+}$ ($x=0.005 \sim 0.07$) では Eu 濃度の増加に伴い、ピーク位置がシフトせず、PL 強度が増大していた[10]。これは本研究の PL 測定の結果と類似している。これらの PL の違いは、原料によると思われる。原料に NH_4 基が二つ入った試料は異相が多く、PL 強度が弱いことから、リン酸塩の固相反応法として現在の作製条件は適していないと思われる。

3.5 応力発光・残光

どちらの原料の試料も応力を印加したときに発光を観測することが出来なかった。また、残光についても 1 秒の

オーダーの蛍光寿命のものは観測されなかった。

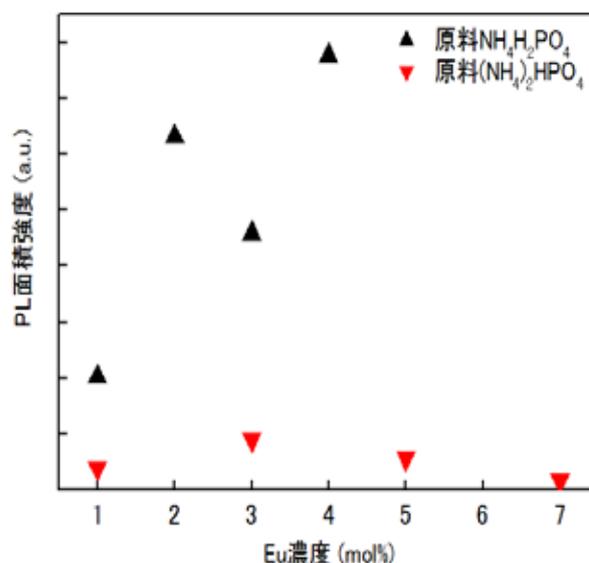


図 4. 両原料で作製した Eu 濃度の PL 面積強度の変化

4. 結論

ユーロピウムを添加したオルトリン酸塩蛍光体の原料の違いによる発光特性の違いを調べた。その結果、 NH_4 基を 1 つだけ含む $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の方が、XRD 測定で単相に近く、発光強度が高い蛍光体が得られた。この材料は応力発光や残光も期待されたが今回作成した条件では確認できなかった。

参考文献

1. Z.C. Wu, J.X. Shi, J. Wang, M.L. Gong, Q. Su J. Solid State. Chem., 179, 2356–60, 2006.
2. R.R. Patil, S.V. Moharil, Phys. Stat. Solids, 187, 557–562, 2001.
3. Suyin Zhang, Yosuke Nakai, Taiju Tsuboi, Yanlin Huang, Hyo Jin Seo, Chem. Mater., 23(5), 1216–1224, 2011.
4. S. P. Puppalwar, S. J. Dhoble, Luminescence, 30(6), 745–750, 2015.
5. J. Holsa, J. Hogue, M. Lastusaari, and J. Niittykoski, J. Alloys Comp., 323–324, 601–604, 2001.
6. B. Louati, K. Guidara, Science and Engineering, 177, 11, 838–843, 2012.
7. 足立吟也, 希土類の科学, 化学同人, 896, 1999.
8. YZ Wang, LI Pan-lai, WANG Yun-zhu, YANG Zhi-ping, Chinese Luminescence, 32(7), 665–669, 2011.
9. Chun Che Lin, Zhi Ren Xiao, Guang-Yu Guo, Ting-Shan Chan, Ru-Shi Liu, J. Am. Chem. Soc., 132(9), 3020–3028, 2010.
10. Guifang Ju, Yihua Hu, Li Chen, Yahong Jin, Zhongfu Yang, Mater. Res., 29(4), 519–526, 2014.