

# 白色 LED 用リン酸塩蛍光体 $\beta$ - $\text{SrP}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ の局所構造と発光特性の調査 Analysis of $\beta$ - $\text{SrP}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white LEDs

石垣 雅, 佐藤 夏希, 清水 寛之, 上松 和義, 戸田 健司, 佐藤 峰夫  
Tadashi Ishigaki, Natsuki Sato, Hiroyuki Shimizu, Kazuyoshi Uematsu, Kenji Toda, Mineo Sato

新潟大学・超域研究機構  
Center for Transdisciplinary Research, Niigata University

これまでにリン酸塩蛍光体の  $\beta$ - $\text{SrP}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$  は原料に燐酸アンモニウムを使用することで、還元ガスを必要としないプロセスで合成できることを提案したが、その際の発光中心の価数がどのようになっているのかを調査した。

キーワード： リン酸塩、蛍光体、 $\text{Eu}^{2+}$

## 背景と研究目的：

$\text{Eu}^{2+}$  をドープした  $\beta$ - $\text{SrP}_2\text{O}_6$  は近紫外光によって励起され、青色発光を示す材料であることから近紫外 LED と赤・緑・青の蛍光体を組み合わせて白色を得る白色 LED 用の青色蛍光体として有望である[1]。しかし既報においては、 $\beta$ - $\text{SrP}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$  の合成に水素の爆発限界を超える、水素濃度 10 vol% の窒素と水素の混合ガスを用いており、安全性に問題がある。我々のこれまでの研究で、 $\beta$ - $\text{SrP}_2\text{O}_6$  母体中では還元ガスをを用いず空気中で焼成することで  $\text{Eu}^{3+}$  が  $\text{Eu}^{2+}$  に容易に還元されることを確認した。現段階では発光強度の面で実用材料に劣っており、更なる改善が必要である。発光特性の評価により、付活した全ての Eu が二価の状態に還元されているわけではなく、一部三価として存在していることが判明している。そのため、母体中の  $\text{Eu}^{3+}$  を全て  $\text{Eu}^{2+}$  に還元することができれば、発光強度の向上を見込むことができる。そこで、Eu 付活濃度を変えて合成したサンプルの Eu の価数を XAFS によって評価し、Eu がどの程度還元されているかを推測し、物性向上の指針とすることを目的とした。

## 実験：

サンプルとして、Sr に対して Eu を 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 mol% ドープした  $\beta$ - $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{P}_2\text{O}_6$ ,  $\beta$ - $\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{P}_2\text{O}_6$ ,  $\beta$ - $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{P}_2\text{O}_6$ ,  $\beta$ - $\text{Sr}_{0.96}\text{Eu}_{0.04}\text{P}_2\text{O}_6$ ,  $\beta$ - $\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{P}_2\text{O}_6$  を作成し、測定を行なった。また、二価の Eu の標準試料として EuS を、三価の Eu の標準試料として  $\text{EuCl}_3$  を用いた。

## 結果および考察：

サンプルの XANES 領域の吸収を測定したところ[図 1]、全てのサンプルにおいて二価および三価の標準試料と同じ位置に吸収スペクトルが現れた。このことから、全てのサンプルにおいて Eu は二価と三価の両方の状態で存在することがわかった。いずれも  $\text{Eu}^{3+}$  のピークの方が  $\text{Eu}^{2+}$  のピークよりも強度が大きく、 $\text{Eu}^{3+}$  が多く残存していることが推察される。標準試料のピーク強度をそれぞれ 1 とした場合の各サンプルのピーク強度は、二価のピークではそれぞれ 0.434, 0.246, 0.232, 0.206, 0.203 であり、三価のピークではそれぞれ 1.10, 1.12, 1.16, 1.06, 1.11 であった。三価のピークでは濃度との相関関係は見られなかったが、二価のピークでは濃度が増えるにつれ、強度が下がる傾向があることがわかった。このことから、Eu 濃度が高くなっても Eu が還元される量は増えず、 $\text{Eu}^{3+}$  の量だけがが増えていくものと考えられる。また、各サンプルの PL 発光強度を比較してみると、 $\text{Eu}^{2+}$  の青色発光は Eu 濃度 2 mol% で最大となり、それ以降は低下していく。また、 $\text{Eu}^{3+}$  の赤色発光は、Eu 濃度が増えるにしたがって上昇する。この結果からも、Eu 濃度が増えると  $\text{Eu}^{3+}$  の量が増えていることが推測される。以上のことから、サンプル中には  $\text{Eu}^{3+}$  が多く残存しており、 $\beta$ - $\text{SrP}_2\text{O}_6$  母体中では  $\text{Eu}^{2+}$  が少量でも高い発光強度を示すことがわかった。また、Eu 濃度と還元の進行の起こりやすさには関連性が無いことが分かった。しかし、残存している  $\text{Eu}^{3+}$  を  $\text{Eu}^{2+}$  に還元することで、より発光強度を高めることのできる可能性が示唆された。

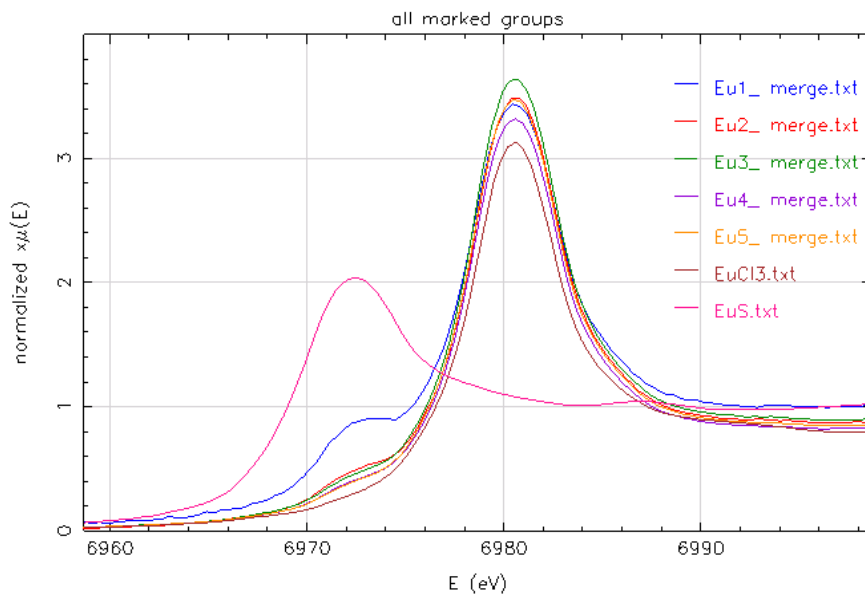


図 1.  $\beta$ - $\text{SrP}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 試料の XANES 領域の吸収測定結果

**今後の課題：**

さらに条件を変えてサンプルの合成を試み、Eu の還元に大きく寄与する条件を追求していく予定である。

**参考文献：**

- [1] H. A. Höpfe, Eur J Inorg Chem, 2009, 21, 3127-3130
- [2] N.Sato et al., 216<sup>th</sup> ECS Meeting Oct. 2009