研究論文

CaSrSiO₄:Eu²⁺ 橙赤色蛍光体の発光特性におけるフラックス剤を用いた還元焼成の効果小向 哲史^{1*}, 横山 潤¹, 佐藤 泰史², 加藤 英樹³, 垣花 真人³¹住友金属鉱山(株)市川研究センター, 〒278-8588 市川市中国分 3-18-5.²岡山理科大学理学部化学科, 〒700-0005 岡山市北区理大町 1-1.³東北大学多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.Effects of Heat-treatment with a Flux under Reduced Atmosphere on Photoluminescence of Orange-red Emitting CaSrSiO₄:Eu²⁺ Phosphors.Tetsufumi KOMUKAI^{1*}, Jun YOKOYAMA¹, Yasushi SATO², Hideki KATO³ and Masato KAKIHANA³¹Ichikawa Research Center, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., 3-18-5 Nakakokubun, Ichikawa 272-8588, Japan.²Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University of Science, 1-1 Ridaicho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan.³Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

Received March 31, 2016; Revised May 25, 2016; Accepted May 28, 2016

ABSTRACT

The effects of heat-treatments with various conditions such as temperature, atmosphere and fluxing agents on photoluminescence properties of CaSrSiO₄:Eu²⁺ phosphors were investigated in detail. X-ray absorption fine structure of CaSrSiO₄:Eu²⁺ phosphors heat-treated at various temperatures revealed that the reduction from Eu³⁺ to Eu²⁺ in the precursor powder was effectively promoted at the temperatures higher than melting temperature of fluxing agent. We found that red shift of emission peak was caused by pre-heat-treatment under a reduced atmosphere. The effect of fluxing agents such as BaCl₂, SrCl₂, CaCl₂ on photoluminescence properties of CaSrSiO₄:Eu²⁺ phosphor was also examined. The results indicate that CaSrSiO₄:Eu²⁺ phosphor heat-treated using BaCl₂ flux shows high emission efficiency. We also recognized that the small amounts of Ba²⁺ was incorporated into CaSrSiO₄ lattice due to the ion exchange.

KEY WORDS

phosphor, CaSrSiO₄:Eu²⁺, heat treatment, reduction, flux

1 緒 言

近年, 白色 LED 照明による蛍光灯置き換えが加速しており, 照明用途としてより高演色な白色 LED が求められている. 通常の白色 LED は青色 LED と黄色蛍光体の組み合わせからなるが, 高演色型では橙～赤色蛍光体が併用される^{1,2)}. 実用的な橙～赤色蛍光体として (Sr,Ca)AlSiN₃:Eu²⁺ (SCASN) に代表される窒化物蛍光体³⁻⁵⁾ が挙げられるが, これらは原料および製造コストが高価であるためより安価な橙～赤色蛍光体が望まれている.

近年, 我々の研究グループでは, 水溶性のシリコン原料であるプロピレングリコール修飾シラン (Propylene Glycol-Modified Silane, 以下 PGMS) を用いた Eu²⁺ 賦活シリケート蛍光体の探索^{6,7)} を進めており, その中で比較的強い橙～赤

色発光を示す CaSrSiO₄:Eu²⁺ 蛍光体を報告した⁸⁾. 蛍光体の発光特性は, 発光イオンとして賦活した Eu²⁺ や Ce³⁺ の母結晶での価数の完全性により左右される. 例えば, Eu²⁺ は原料として Eu₂O₃ を用いるが, 還元焼成時において Eu³⁺→Eu²⁺ への完全な還元が求められ, それには原料粉末焼成時に添加されたフラックスが重要な役割を担うことが知られている⁹⁾.

そこで本研究では, 高輝度な橙赤色蛍光体 CaSrSiO₄:Eu²⁺ を合成するため, 還元焼成時におけるフラックスの役割を, 発光イオンである Eu²⁺ の還元状態から詳細に検討した.

2 実験方法

Fig. 1 に本研究で用いた CaSrSiO₄:Eu²⁺ の合成手順を示す. 工程は, ①前駆体合成, ②大気焼成, ③フラックス還元焼成, ④解砕・洗浄・乾燥の 4 つの段階に大別することができる. まず, ①の前駆体合成では, 原料粉末をスラリー状に

* Corresponding author, E-mail: Tetsufumi_Komukai@ni.smm.co.jp

Fig. 1 Flowchart of $\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ preparation using PGMS.

3 実験結果および考察

3.1 ドープした Eu の還元状態の確認

焼成過程において、原料として添加した Eu^{3+} が Eu^{2+} へ効率的に還元される適切な温度領域を確認するため、仮焼粉にフラックスとして 20 wt% の BaCl_2 を添加し、 $\text{Ar-4\%H}_2$ 流通下で様々な温度 (973, 1173, 1373 K の 3 点) で還元焼成を行ない、 $\text{Ca}_{0.925}\text{Sr}_{0.925}\text{Eu}_{0.15}\text{SiO}_4$ を作製した。そして、各試料の X 線吸収微細構造 (XAFS) を測定し、各温度で還元焼成した試料に含まれる Eu の価数を評価した。ここで、水洗の影響を除外するために、フラックス還元焼成を行った各試料を水洗することなく測定に供した。Fig. 2 に各試料の Eu L_3 -edge の XANES スペクトルを示す。焼成温度 973 K の場合、6982 eV 付近に非常に強いピークが観測されることから試料中の Eu の多くは Eu^{3+} であることがわかる。一方、 Eu^{2+} に帰属される 6974 eV 付近のピークは非常に弱く、試料中の Eu^{2+} はごく僅かに含まれる程度であった。これに対して、焼成温度 1173 K および 1373 K の試料では、 Eu^{2+} に帰属されるピークが非常に強く、 Eu^{3+} に帰属されるピークは僅かに確認できる程度であった。また、両試料ともにフラックスの溶融に伴う焼結体の収縮が確認された。 BaCl_2 単体の融点は 1235 K であることから、両試料については、焼成温度の上昇に伴い、蛍光体成分との共晶反応によって融点低下が起こり、液相を介した Eu^{2+} の拡散と母結晶への効率的なドーピング、さらに結晶成長の促進が生じたものと考えられる。

また、Fig. 3 に各温度で還元焼成した試料の X 線回折パターンを示す。主相は CaSrSiO_4 母相 ($\alpha'_1\text{-CaSrSiO}_4$ 構造、空間群: $Pna2_1$) であり、 Eu_2O_3 は $2\theta = 28.5^\circ$ 付近のピークにより確認できる。 $2\theta = 29.3^\circ$ 付近の小さなピークは完全には同定できなかったが、 BaCl_2 が水和または蛍光体成分と僅かに反応した相であると推定される。X 線回折パターンより、焼成温度上昇に伴う CaSrSiO_4 母相の結晶性向上と未反応 Eu_2O_3 の消失が確認でき、先に示した XAFS 測定の結果とも一致していることがわかった。以上のことから、試料の還元焼成時の温度は 1373 K 以上が適切であり、これ以後、特に断りが無い限り 1473 K とした。

Fig. 2 Eu L_3 -edge XANES spectra of $\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}$ samples heat-treated with BaCl_2 flux (20 wt%) at 973, 1173 and 1373 K under $\text{Ar-4\%H}_2$ gas flow.

した後、2M-Si になるように調整した PGMS 溶液 (PGMS の作製方法は既報¹⁰⁾を参照) を添加しペースト化する。そしてこれをよく攪拌することで加水分解反応を促進させてゲル化させた後、乾燥・解砕して前駆体とする。次に②の大気焼成は、前駆体中の PGMS に由来する有機物や各種炭酸塩を分解して酸化物 (以下、仮焼粉) を得る工程である。さらに③のフラックス還元焼成では、仮焼粉にフラックスを添加し、還元雰囲気中で焼成することで、原料として添加した Eu^{3+} を Eu^{2+} へ還元し、さらに母結晶にドーブさせ、最終的に蛍光体粒子を結晶成長させる。そして、④の解砕・洗浄・乾燥では、還元焼成で得られたセラミックス焼結体を解砕した後、フラックスの残留成分を除去するため、水やエタノール中で粉末を攪拌することで洗浄し、最終的に乾燥を経て蛍光体粒子を得る。このようにして得られた蛍光体粉末は、蛍光分光光度計 (日本分光・FP-6500) を用いて、455 nm 励起における発光スペクトルを測定するとともに、発光ピーク波長 (Em), 発光スペクトル半価幅 (FWHM), 吸収率, 外部量子効率 (External Quantum Efficiency), 内部量子効率 (Internal Quantum Efficiency) をそれぞれ測定した。なお、本研究において、測定した各試料の発光スペクトル強度は、同条件で測定した市販の黄色蛍光体 YAG:Ce^{3+} (P46, 化成オプト) の発光強度で規格化したものを用いている。また、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーのビームライン (BL-9C) を使用して、透過法により各試料の X 線吸収微細構造 (XAFS) を測定し、試料に含まれる Eu の価数を評価した。

Fig. 3 XRD patterns of CaSrSiO₄:Eu samples heat-treated with BaCl₂ flux (20 wt%) at 973, 1173 and 1373 K under Ar-4%H₂ gas flow.

Fig. 4 Emission and excitation spectra of Ca_{1-x/2}Sr_{1-x/2}EuxSiO₄ phosphors (x = 0.1–0.9) heat-treated with 20 wt%BaCl₂ flux at 1473 K under Ar-4%H₂ gas flow.

3.2 Eu置換量の変化に対する発光特性の評価¹¹⁾

3.1において得られた最適な還元焼成条件を用いて、Ca_{1-x/2}Sr_{1-x/2}EuxSiO₄ (x = 0.1–0.9) を作製した。その結果、いずれの試料もEu添加量に関わらず主相はα'-CaSrSiO₄構造であった。また、x = 0.1–0.7の試料については単相試料であったものの、x = 0.8および0.9の試料においては、未確認の回折ピークが確認され、不純物の存在が示唆された。続いて、Fig. 4に、これらの試料の励起・発光スペクトルを示す。いずれの試料も波長600 nmを超える波長域に最大発光波長を有するEu²⁺の4f⁶5d¹→4f⁷遷移によると思われる橙赤色のブロードな発光を示した。この特異な橙赤色発光はα'-CaSrSiO₄構造内に存在する多面体体積の大きいSr(n)サイトと小さいCa(n)サイト (いずれもn = 1–3) のうち、Ca(n)サイトに置換したEu²⁺からの発光によるものと考えられる¹¹⁾。また、Eu量増加に伴い、発光ピーク波長は610 nmから639 nmまで系統的にレッドシフトした。Eu量増加がEu²⁺イオン周囲の配位環境を歪ませることで結晶場分裂幅が大きくなり、5d軌道のエネルギーが低下することによりレッドシフトを生じた可能性がある¹²⁾。また、最近、Wenらは、(Sr,Ba)₂SiO₄:Eu²⁺のEu濃度を変化させて発光特性を調査し、さらに密度汎関数(DFT)法を用いてEu²⁺のf軌道およびd軌道の電子状態密度を計算し、Eu²⁺イオンが隣合ったアルカリ土類サイトを占めたときに、相互作用によってd-f軌道のエネルギー差が

Table 1 Absorption, external and internal quantum efficiencies of Ca_{1-x/2}Sr_{1-x/2}EuxSiO₄ phosphors (x = 0.1–0.9) heat-treated with BaCl₂ flux (20 wt%) at 1473 K under Ar-4%H₂ gas flow.

x	Abs	EQE	IQE	Em	FWHM
	%			nm	
0.1	84.1	54.9	65.2	610	120
0.3	89.5	55.1	61.6	622	124
0.5	90.9	54.3	59.8	630	127
0.7	91.1	51.8	56.8	639	128

Fig. 5 Eu L₃-edge XANES spectra of Ca_{0.85}Sr_{0.85}EuxSiO₄ (x = 0.3) samples.

小さくなることを示し、このことをレッドシフトの一因と説明している¹³⁾。CaSrSiO₄:Eu²⁺においても同様の説明ができる可能性がある。なお、x = 0.8および0.9の試料については、発光強度が大きく減少した。この原因としては、試料内の不純物に存在に加え、Euの還元不足が原因として挙げられる。Table 1に各試料の吸収率、外部および内部量子効率を示す。Eu添加量の増加に伴い、吸収率は増加する一方で、外部および内部量子効率は僅かに低下した。これは、Euの増加に伴い試料に照射された励起光が効果的に吸収されるが、同時にEuイオン間での発光エネルギーの回遊が発生しやすくなることから、外部および内部量子効率は低下したものと解釈できる。

3.3 予備還元焼成の影響

Fig. 5にCa_{0.85}Sr_{0.85}EuxSiO₄ (x = 0.3) 試料のEu-L₃edgeのXANESスペクトルを示す。3.2の結果より、この試料は比較的長波長側で強い橙赤色発光を示す試料であるが、XANESスペクトルより試料内には僅かであるがEu³⁺の残存が確認された。このことを踏まえて、次にCaSrSiO₄結晶に取り込まれるEu²⁺の還元状態を促進させるため、x = 0.3試料を用いて焼成条件の見直しを行った。Table 2に様々な焼成条件下で作製した試料の発光特性を示す。大気下773 Kで焼成した後、さらにAr-4%H₂ガスやArガスのみの雰囲気下で予備焼成を行った試料の発光波長は、通常の場合(大気による予備焼成のみ)で焼成した試料に比べて、明らかなレッドシフトが確認できる。また、これらの試料の吸収率は、大気焼成の場合に比べて増加していることもわかった。これらの結果から結晶内に取り込まれたEu²⁺濃度の増加が予想され、予備焼成も含めた焼成時の酸素の影響が発光特性に関与することが予想される。

Table 2 Photoluminescence properties of $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.85}\text{Eu}_{0.30}\text{SiO}_4$ ($x = 0.3$) samples heat-treated at various conditions.

Calcination		Pre-heat treatment		Heat treatment with flux		Abs.	EQE	IQE	Em	FWHM
K	atmosphere	K	atmosphere	K	atmosphere		%		nm	
1273	Air	—	—	1473	Ar-4%H ₂	89.5	55.1	61.6	622	124
〃	〃	—	—	1573	〃	90.8	57.5	63.3	625	125
773	〃	1273	Ar-4%H ₂	〃	〃	91.4	54.3	59.4	629	127
〃	〃	〃	Ar	〃	〃	91.4	57.6	63.0	628	126

3.4 フラックス種類とその量の影響

最後に3種類のフラックス剤 (CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2) を用いて焼成を行い, フラックス剤と発光特性との関係を検討した. Table 3に各フラックスで焼成処理した $\text{Ca}_{0.925}\text{Sr}_{0.925}\text{Eu}_{0.150}\text{SiO}_4$ ($x = 0.15$) 試料の発光特性を示す. この結果, フラックス剤として20 wt% BaCl_2 を用いた試料の発光特性が最も高いことがわかる. この原因を検討するため, 各フラックス剤により処理した試料の組成をICP発光分析により求めた. Fig. 6には各フラックス剤を用いた場合の組成分析結果を示す. フラックス処理に伴い, 各試料の組成は, 仕込み組成に比べて変化していることが確認され, フラックス剤と蛍光体の間でカチオン成分 (Ba , Sr , Ca , Eu) の交換反応が示唆された. 特に BaCl_2 に比べて SrCl_2 や CaCl_2 を用いた場合, 仕込み時に対する Eu 濃度の著しい減少が確認できる. 加えて, CaCl_2

を用いた場合, 仕込み時に比べて Sr 濃度は減少する一方, Ca 濃度は増加していることがわかる. そしてこれらの傾向は, CaCl_2 ならびに SrCl_2 フラックスの添加量の増加に伴い大きくなることもわかった. 以上のことから, フラックス処理に伴う組成変動が発光特性に影響していることが明らかになった. これに対して, BaCl_2 をフラックス剤に用いた場合, 20 wt% 添加した場合においても仕込み組成に対する Eu 濃度の変動は, 低添加量の CaCl_2 や SrCl_2 の場合に比べて小さい. この原因として, Ba^{2+} のイオン半径¹⁴⁾ (1.52 Å, CN = 10) が Sr^{2+} (1.36 Å, CN = 10) や Ca^{2+} (1.23 Å, CN = 10), Eu^{2+} (1.35 Å, CN = 10) のイオン半径に比べて大きく, 還元焼成時にカチオン間での交換反応による組成変動が起こり難いことが考えられる. また, フラックス剤の融点は BaCl_2 (m.p.: 1235 K) に比べて SrCl_2 (m.p.: 1146 K) および CaCl_2 (m.p.: 1045 K) の方が低い. このため, 昇温の段階で, 3.1で議論したように Eu の還元が起こり難い低温領域において前駆体とフラックス剤との溶解と結晶成長が発生したことも要因として挙げられる.

上記の議論に基づき, まず Ar 雰囲気ですべて還元焼成を行い, 続いて BaCl_2 添加量を40 wt%まで増加させた条件で還元焼成を行って長波長発光を維持したままで量子効率を向上できないかを試みた. Table 4にこの条件で作製した $\text{Ca}_{0.925}\text{Sr}_{0.925}\text{Eu}_{0.300}\text{SiO}_4$ ($x = 0.30$) 試料の発光特性を Table 2の試料と比較して示す. 40 wt% の BaCl_2 を添加した試料では, 量子効率が最も高く, 吸収率も高いものが得られた. このことから結晶成長が十分に進行しており, また, Eu^{2+} の還元

Table 3 Photoluminescence properties of $\text{Ca}_{0.925}\text{Sr}_{0.925}\text{Eu}_{0.15}\text{SiO}_4$ ($x = 0.15$) samples heat-treated using various fluxes.

flux	Abs	EQE	IQE	Em	FWHM
		%		nm	
20 % BaCl_2	87.1	53.0	60.8	614	120
5 % SrCl_2	84.5	44.0	52.2	615	118
10 % SrCl_2	85.7	49.6	57.9	616	117
20 % SrCl_2	86.8	40.2	46.3	614	117
5 % CaCl_2	84.2	43.5	51.7	615	121
10 % CaCl_2	84.6	47.8	56.5	617	124
20 % CaCl_2	83.6	30.3	36.3	617	138

Fig. 6 Compositional changes of $\text{Ca}_{0.925}\text{Sr}_{0.925}\text{Eu}_{0.15}\text{SiO}_4$ ($x = 0.15$) samples heat-treated using various fluxes.

Table 4 Photoluminescence properties of Ca_{0.925}Sr_{0.075}Eu_{0.15}SiO₄ (x = 0.15) samples heat-treated using 20 and 40 wt% BaCl₂ fluxes.

BaCl ₂	Calcination	Pre-heat treatment		Heat treatment with flux		Abs.	EQE	IQE	Em	FWHM
wt %	K	K	atmosphere	K	atmosphere		%		nm	
20	1273	—	—	1473	Ar-4%H ₂	89.5	55.1	61.6	622	124
20	773	1273	Ar	1573	〃	91.4	57.6	63.0	628	126
40	773	1273	Ar	1473	〃	91.0	59.0	64.8	619	124

ドープも十分に進行していると想定される。一方で、発光波長はフラックス量 20 wt% のものより短波長側にシフトした。Eu²⁺ 賦活アルカリ土類オルソシリケート蛍光体においては Ba 比率が大きいくほど発光が短波長化する傾向が知られている¹⁵⁾。フラックス増加による結晶成長によって量子効率は向上するが、同時に Ba 置換量が多くなることで短波長シフトが生じたと考えられ、目的とする発光特性に応じて、組成およびフラックス添加量を適性に選定してゆくことが重要なことが分かった。

4 ま と め

CaSrSiO₄:Eu²⁺ 橙赤色蛍光体の高輝度化を図るため、フラックスを用いた還元焼成条件について詳細に検討を行った。まず、還元焼成下における Eu²⁺ の母相への置換は、フラックスである BaCl₂ の溶融に伴い Eu³⁺ から Eu²⁺ への還元反応と結晶成長が急激に進行し、1373 K 以上での焼成温度で行う必要があることがわかった。また、Eu²⁺ 置換量の増加に伴い、発光波長の長波長化が確認され、予備焼成時での還元焼成を含む適切な焼成条件の選択が Eu²⁺ の置換に影響することを確認した。さらに 3 種類のフラックス (BaCl₂, SrCl₂, CaCl₂) を用いて、発光特性と組成変動の関係を検討したところ、BaCl₂ を用いた場合、仕込み組成に比べて試料組成の変動が少なく発光特性も比較的良好であることがわかった。この原因として、まず母相に含まれる Ca²⁺, Sr²⁺, Eu²⁺ に比べてフラックス成分の Ba²⁺ のイオン半径が比較的大きいことがカチオン間での交換反応を阻害すること、また BaCl₂ の融点 Eu の還元に適した温度領域であることが原因として挙げられる。

文 献

- 1) K. Bando, K. Sakano, Y. Noguchi, Y. Shimizu: "Development of High-bright and Pure-white LED Lamps", *J. Light & Vis. Env.*, **22** (1998) 2-5.
- 2) Y. Fukuda, I. Mitsuishi, S. Nunoue: "New Green-Emitting Sialon-Based Phosphor for White LEDs", *Toshiba Rev.*, **64** (2009) 60-63.
- 3) K. Uheda, N. Hirotsaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, H. Yamamoto: "Luminescence Properties of a Red Phosphor, CaAlSiN₃:Eu²⁺, for White Light-Emitting Diodes", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9** (2006) H22-H25.
- 4) H. Watanabe, H. Wada, K. Seki, M. Itou, N. Kijima: "Synthetic Method and Luminescence Properties of Sr_xCa_{1-x}AlSiN₃:Eu²⁺ Mixed Nitride Phosphors", *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008)

F31-F36.

- 5) Y. Q. Li, J. E. J. van Steen, J. H. W. van Krevel, G. Botty, A. C. A. Delsing, F. J. DiSalvo, G. de With, H. T. Hintzen: "Luminescence properties of red-emitting M₂Si₅N₈:Eu²⁺ (M = Ca, Sr, Ba) LED conversion phosphors", *J. Alloys Compd.*, **417** (2006) 273-279.
- 6) M. Kakihana, J. Kim, T. Komukai, H. Kato, Y. Sato, M. Kobayashi, Y. Takatsuka: "Exploration of New Phosphors Using a Mineral-Inspired Approach in Combination with Solution Parallel Synthesis", *Opt. Photo. J.*, **3** (2013) 5-12.
- 7) T. Komukai, Y. Takatsuka, S. Tezuka, H. Kato, M. Kakihana: "Luminescence properties of BaZrSi₃O₉:Eu synthesized by an aqueous Solution Method", *J. Lumin.*, **158** (2015) 328-332.
- 8) S. Tezuka, Y. Sato, T. Komukai, Y. Takatsuka, H. Kato, M. Kakihana: "Eu²⁺-Activated CaSrSiO₄: a New Red-Emitting Oxide Phosphor for White-Light-Emitting Diodes", *Appl. Phys. Express*, **6** (2013) 072101.
- 9) S. Tezuka, H. Kato, Y. Takatsuka, M. Kakihana: "Effect of SrCl₂ and BaCl₂ addition on high luminescence property of (Sr,Ba,Eu)₂SiO₄ yellow phosphor", *Rare Earths*, **58** (2011) 74-75.
- 10) Y. Suzuki, M. Kakihana: "Preparation of Water Soluble Silicon Compound and its Application for Synthesis of (Y,Ce,Gd)₂SiO₅ Blue Emission Phosphor", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117** (2009) 330-334.
- 11) T. Komukai, J. Yokoyama, Y. Takatsuka, Y. Sato, H. Kato, M. Kakihana: "Effect of Eu²⁺ Concentration on Photoluminescence Properties of Red-Emitting SrCaSiO₄:Eu²⁺ Phosphors", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Submitted.
- 12) K. A. Denault, J. Brgoch, M. W. Gaultois, A. Mikhailovsky, R. Petry, H. Winkler, S. P. DenBaars, R. Seshadri: "Consequences of Optical Bond Valence on Structural Rigidity and Improved Luminescence Properties in Sr₃Ba_{2-x}SiO₄:Eu²⁺ Orthosilicate Phosphors", *Chem. Mater.*, **26** (2014) 2275-2282.
- 13) D. Wen, H. Kuwahara, H. Kato, M. Kobayashi, Y. Sato, T. Masaki, M. Kakihana: "Anomalous Orange Light Emitting Sr₂SiO₄:Eu²⁺ Phosphors for Warm White LEDs", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (2016) 11615-11620.
- 14) R. D. Shannon: "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta. Crystallogr.*, **A32** (1976) 751-767.
- 15) T. L. Barry: "Fluorescence of Eu²⁺- Activated Phases in Binary Alkaline Earth Orthosilicate Systems", *J. Electrochem. Soc.*, **115** (1982) 1181-1184.