Ca₂(Si, P)O₄:Eu²⁺蛍光体の Al³⁺イオン添加による 発光特性と結晶構造変化の考察

紙本 小夏¹, 中野 裕美^{1,2*}

Changes in Crystal Structure and PL Property for Ca₂(Si, P)O₄:Eu²⁺ Phosphor by Addition of Al³⁺ Ion

Konatsu Kamimoto¹ and Hiromi Nakano^{1,2*}

Received 5 March 2020; Accepted 26 May 2020

In this work, we investigated the crystal structure and photoluminescence (PL) property of Ca₂(Si,P)O₄:Eu²⁺ phosphor doped with Al³⁺ ions. Changes in the crystal structure were evaluated via X-ray diffraction and X-ray absorption fine structure measurements. With increasing concentrations of Al and P ions, the crystal structure transforms from β to α_L phase. The emission color of phosphor changes from green to blue. However, Al ions exerted only a modest effect on the crystal structure and PL property of the material compared with the absence of Al ions.

Keywords: Solid state reaction, Photo luminescence property, Crystal structure, Phosphor, X-ray absorption fine structure.

1. 緒 言

近年、エネルギー問題への関心の高まりにより、低消費エネルギーかつ長寿命である白色 LED が急速に普及しており、その市場規模は、今後ますます拡大すると予想されている。中でも、蛍光体材料の市場を牽引している LED 照明用や、液晶 TV、モニター向けバックライト、車載用としての需要の拡大が予想される。市場の拡大とともに、蛍光体材料に求められる特性も多岐にわたる。そのため、新規蛍光体の合成や、発光特性と発現メカニズムの解明は、産業界において重要な知見となる。

Ca₂SiO₄ (C2S) を主成分とする固溶体は、ポルトランドセメントクリンカーなどの主要構成鉱物の一つであり、純粋な C2S には、常圧下において、α、α_H、α_L、β、γ の 5 種の多形が存在する。純組成の C2S では、高温相を室温まで保持することはできないが、適切な安定剤を添加することによりそれらを安定化することができる。宇田

川らは、Ca₂SiO₄ の Ca²⁺ を Sr²⁺ または Ba²⁺ で置換することにより、Ca-O 原子間距離を拡張させることで、高温相を室温でも安定化できることを報告している[1]。一方、福田らは、Ca₂SiO₄ の Si⁴⁺ を P⁵⁺ に置換することにより、高温相の α_L の安定化に成功している[2]。現在、液相法や水系ゲル-凍結乾燥法などを用い、Ca²⁺ を Sr²⁺ または Ba²⁺ で置換した蛍光体については多く報告されているが、P⁵⁺ による置換をした C2S を母相とする蛍光体については著者らが最初に報告した[3–6]。P 添加 C2S を母体材料に、発光中心イオンとして Eu²⁺ を添加した蛍光体を固相法により合成し、結晶構造と組成を制御し、それらと発光特性の関係を明確にする研究に取り組んできた。これまでに、1473 K~1773 K での熱処理や Eu²⁺ の過剰添加により結晶構造を制御し、結晶場を変化させることで、青色~黄色に発光する蛍光体の合成に成功した[3–6]。また、P イオンの添加が α_L の安定化に寄与する要因は、XAFS 測定により、Si サイトに置換した P の価数が、5 価から 4 価側に変化し、イオン半径が大きくなったためであることを明らかにした[7]。Eu²⁺ を発光中心イオンとする蛍光体は、母体結晶の結晶場により、さまざまな発光色を示すことが知られている。具体的に、Eu-O 距離が小さくなるほど青色側に発光波長がシフトする。

そこで、今回は Ca₂(Si, P)O₄:Eu²⁺ 蛍光体の Si⁴⁺ サイトに、イオン半径の大きい Al³⁺ を添加することにより結晶構造を変化させ、Al 添加がおよぼす発光波長への影響と結晶構造変化を研究した。得られた蛍光体材料は、XRD や

1 豊橋技術科学大学大学院 工学研究科 応用化学・生命工学専攻
(〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)
Department of Applied Chemistry and Life Science, Toyohashi
University of Technology
(1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi, Aichi 441-8580, Japan)

2 豊橋技術科学大学 教育研究基盤センター
(〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)
Cooperative Research Facility Center, Toyohashi University of
Technology
(1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi, Aichi 441-8580, Japan)

* Corresponding Author hiromi@crfc.tut.ac.jp

XAFS 測定を行い、結晶構造や局所構造と発光特性の関係を考察したのでここに報告する。

2. 実験方法

出発物質は、 CaCO_3 (99.99%, 関東化学), SiO_2 (98%, キシダ化学), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%, 和光純薬), Al_2O_3 (99.0%, 関東化学), Eu_2O_3 (99.9%, 高純度化学研究所) を用い, $(\text{Ca}_{1.98}\text{Eu}^{2+}_{0.02})(\text{Si}_{1-(x+y)}\text{P}_x\text{Al}_y)\text{O}_4$ ($0.02 \leq x, y \leq 0.20$) の組成式に基づいて秤量した。その後、遊星型ボールミル (PULVERISETTE6, Frisch Japan Co., Ltd.) を使ってアセトンによる湿式混合をし、十分に乾燥させた後、ペレット状 (20 mmφ) にプレス成型した。このペレットを、電気炉で 1073 K で 5 時間仮焼後、加圧ガス雰囲気電気炉 (FTV-150P-10, FULL-TECH FURNES Co., Ltd.) にて、0.35 MPa の加圧下で 1273 K で 6 時間焼成した。加圧ガス雰囲気電気炉は、汎用電気炉に比べ短時間で均質の合成ができるため[8]、汎用電気炉と併用した。その後、電気炉にて 1473 K で 4 時間熱処理し、室温まで冷却した。最後に、 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ にするために、これらの試料を水素還元炉 (FT-01VAC-1630, FULL-TECH FURNES Co., Ltd.) で、97% Ar -3% H_2 還元雰囲気下にて、1473 K で 3 時間の還元処理を行った。得られた蛍光体は、X 線回折 (XRD, RINT-2500, Rigaku Co., Ltd.), 分光蛍光光度計 (F-7000, Hitachi High-Tech Science Co., Ltd.), X 線吸収分光 (XAFS, BL6N1, BL1N2, あいちシンクロトロン光センター) を用い、発光特性、組織、構造について評価・解析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Al イオン添加が結晶構造と発光特性におよぼす影響

まず、Al イオン添加が結晶構造におよぼす影響を検討した。Fig. 1 に $(\text{Ca}_{1.98}\text{Eu}^{2+}_{0.02})(\text{Si}_{1-(x+y)}\text{P}_x\text{Al}_y)\text{O}_4$ 蛍光体の XRD パターンを示す。Al イオンの添加量 (y) を 0.02~0.2 と

変化させ、P イオンの添加量 (x) も同量で変化させ、価数バランスを取った。母体の結晶構造は、 $x, y = 0.02 \sim 0.1$ では β 相を示し、 $x, y = 0.15$ では β 相と α'_L 相の混相、 $x, y = 0.2$ では α'_L 相の単相から構成されていた。

Fig. 2 に、参照データとして、P イオンのみ添加した $(\text{Ca}_{2-x/2-y}\text{Eu}^{2+}_{0.02}\square_{x/2})(\text{Si}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$ 蛍光体の XRD パターンを示す[4]。P⁵⁺イオンのみを入れた場合、Ca サイトにチャージバランスのために空孔サイトを考慮した組成式になっている[4]。Ca²⁺, Eu²⁺, P⁵⁺, Si⁴⁺, Al³⁺イオンのイオン半径は、シャノンの報告[9]から 6 配位の場合、それぞれ 1.0 Å, 1.17 Å, 0.38 Å, 0.4 Å, 0.535 Å である。C2S は、大きいイオン半径の元素を添加することにより、高温相の α'_L 相が室温でも得られることが報告されている[2,10]。Eu の添加量と、シリケート母材の結晶構造と発光特性の関係については報告があり[5,11]、今回は Eu イオンの添加量は 2 at% と少ないため、結晶構造変化に与える影響は小さい[4]。P イオンの添加が α'_L 相の生成に寄与する理由は、XAFS 測定により、Si サイトに置換した P の価数が 5 価から 4 価側に変化し、イオン半径が大きくなったためであることを明らかにしている[7]。Fig. 1 と Fig. 2 を比較すると、Al イオンを添加したにもかかわらず、結晶構造変化に大きな差は見られなかった。

次に、Al イオン添加が発光特性におよぼす影響を検討した。Al, P 添加量と励起・発光スペクトルの関係を Fig. 3 に示す。Al, P イオンの添加量の増加に伴い、発光波長は短波長側にシフトし、発光色は緑色から青色に変化した。

そこで、Al イオン添加による効果を確認するため、Al イオンのみを添加した $(\text{Ca}_{1.98}\text{Eu}^{2+}_{0.02})(\text{Si}_{0.94}\text{Al}_{0.06})\text{O}_{3.97}$ 蛍光体と P イオンのみを添加した $(\text{Ca}_{1.95}\text{Eu}^{2+}_{0.02}\square_{0.03})(\text{Si}_{0.94}\text{P}_{0.06})\text{O}_4$ 蛍光体について、結晶構造および発光特性を比較した。各蛍光体の XRD パターンを Fig. 4 に示す。P イオンのみを添加した蛍光体では、 β 相に加えて α'_L 相が出現したが、Al イオンのみを添加した蛍光体は、 β 相で構成されていた。P イオンのみを添加した蛍光体につい

Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Ca}_{1.98}\text{Eu}^{2+}_{0.02})(\text{Si}_{1-(x+y)}\text{P}_x\text{Al}_y)\text{O}_4$ phosphors with various compositions

Fig. 2 XRD patterns of $(\text{Ca}_{2-x/2-y}\text{Eu}^{2+}_{0.02}\square_{x/2})(\text{Si}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$ phosphors with $x = 0, 0.06$ and 0.2 [4]

Fig. 3 Excitation and emission spectra of $(\text{Ca}_{1.98}\text{Eu}^{2+}_{0.02})(\text{Si}_{1-(x+y)}\text{P}_x\text{Al}_y)\text{O}_4$ phosphors with various compositions

では、リートベルト解析により各相の構成比率を計算しており、 β 相 75.3 mol%, α'_L 相 23.5 mol%, 不純物相として $\text{Ca}_2\text{PSiO}_{12}$ が 1.2 mol% であった[4]。Fig. 5 に、励起・発光スペクトルの比較を示す。この結果より、Al イオンの有無で比較すると、発光波長に変化がないことがわかった。励起スペクトルの変化は、添加量により形成する β 相と α'_L 相の比率の違いが顕著であり、結晶場の違いに起因している。また、Al イオンのみを添加した試料は発光強度が低くなった。これまでの研究で、発光強度の向上には、 β 相と α'_L 相が一定の割合で共存し、界面でのひずみやそれにより配位環境が発光強度向上に寄与することがわかっている[5]。このことから、Al イオンのみを添加した試料は、 β 相のみから構成されているため、発光強度が低くなったと考察した。

Fig. 6 に、Al イオンおよび P イオンの添加量が 0.2 の時の発光スペクトルを、P イオンのみ添加した場合[4]と

Fig. 4 XRD patterns of C2S phosphors doped with 6 at% Al ion and/or P ion

x	y	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]
0.06	0	328	518
0.06	0.06	324	517
0	0.06	330	518

Fig. 5 Excitation and emission spectra of C2S phosphors doped with 6 at% Al ion and/or P ion

Fig. 6 Emission spectra of C2S phosphors doped with 20 at% P ion in (a), P and Al ions in (b)

比較をして示す。強度については、測定年度が異なるために比較はできない。しかし、いずれも 493 nm 付近に最大値を示した。Si サイトに、大きいイオン半径の Al イオンを 20 at% 添加しても、発光波長の短波長側へのシフトの効果は見られなかった。

3.2 XANES 測定による蛍光体の局所構造解析

蛍光体の各元素周辺の局所構造解析を行い、Al イオン添加による結晶構造変化を考察した。あいしんクロトン放射光のビームラインを使用し、P, Al, Eu イオンの X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を行い、価数変化、XANES ピーク変化を詳しく評価・解析した。金属の酸化数が増加すると、吸収端の位置が高エネルギー側にシフトすることが知られている[12]。一般に局所構造が類似した化合物に対する XANES スペクトル形状および見かけの吸収端エネルギーは、似たものになる[13]。また、広いエネルギー範囲で時間をかけて XAFS 測定を行うことにより、配位子や対称性が異なる化合物のスペクトル形状から局所構造の解析やシミュレーション結果

Fig. 7 XANES spectra of P K-edge for $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ as standard and Al, P-doped C2S phosphors

Fig. 8 XANES spectra of Al K-edge for Al, P-doped C2S phosphors

と測定結果から置換サイトを推察することもできる[5]。

これまでの研究で、 $(\text{Ca}_{1.98-x/2}\text{Eu}^{2+}_{0.02}\square_{x/2})(\text{Si}_{0.94}\text{P}_x)\text{O}_4$ 蛍光体の Si^{4+} サイトに置換された P^{5+} イオンは、価数の小さい 4 価側に変化していることがわかった[7]。P と Al イオンの共添加の場合、結晶構造の変化が大きい理由として、P イオンの価数が 4+側から 5+側に戻り、P イオンのイオン半径が小さくなったのではないかと考えた。Fig. 7 に、 P^{5+} の標準試料 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)、Al, P イオンを 0.02 添加した試料、P イオンを 0.02 添加した試料の P の XANES スペクトルを示す。蛍光体から得られたピークは、 P^{5+} の標準ピークよりも低エネルギー側にシフトしており、どちらの蛍光体試料についても、P イオンの価数に変化はないことがわかった。

次に、P イオンの添加による Al 価数の変化を調べた (Fig. 8)。P イオンが 4 価側にシフトしたままであるなら Al の価数変化が起こるのではないかと考えた。Al と P イオンを添加した試料と Al のみ添加した蛍光体を用いて、Al の K-edge の XANES 測定を行った。その結果、P イオンの有無による XANES スペクトルの変化はなかった。

P 添加 C2S 材料の場合、 $(\text{Si,P})\text{O}_4$ の四面体構造が結晶構造の骨格を形成し、P 添加量の増加により四面体の傾斜が変化し、結晶構造変化をすることが X 線回折-リートベルト解析により報告されている[2,6]。蛍光体の場合、四面体の間に Ca サイトがあり、そこに Eu が置換している。上記の結果より、Al が置換した場合にも、四面体の

Fig. 9 XANES spectra of Eu M-edge for Al, P-doped C2S phosphors

傾斜角度を変化させることにより結晶構造を維持し、Euの配位環境に影響を与えていると考えられる。

そこで、Caサイトに置換しているEu M-edgeのXANESを測定し、Al添加による局所構造に変化がないかを確認した。Pイオンを0.06添加した試料、AlおよびPイオンを、0.06と0.2添加した試料の測定結果をFig. 9に示す。Alイオンを添加した試料は、1131～1135 eV付近のピーク強度が低下しており、EuのXANESピークに影響をおよぼしていることが確認できた。また、Al, Pイオンを0.06と0.2添加した試料を用いて、添加量によるEuのXANESピークへの影響についても調べた結果、Alイオンを0.2添加した試料は1131～1135 eV付近のピーク強

度が低下し、さらに、1129 eV付近のピークも低下していた。これらの結果より、1131～1135 eV付近のピークの変化は、Al, Pイオンの添加量に影響し、1129 eV付近のピークの変化は、 α'_L/β 比率に影響していると推察した。これらの結果より、Al, Pの添加によりEuの配位環境に変化が生じ、添加量によって色度や強度が変化したことがわかった。

4. 結 言

$\text{Ca}_2(\text{Si}, \text{P})\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体に、 Si^{4+} イオン半径の大きい Al^{3+} イオンを添加することにより、母体結晶の結晶場を変化させ、発光特性への効果を検討した。 $(\text{Ca}_{1.98}\text{Eu}^{2+}_{0.02})(\text{Si}_{1-(x+y)}\text{P}_x\text{Al}_y)\text{O}_4$ の組成式に基づき、 x, y を当量添加した結果、Al, P添加量の増加に伴い、 α'_L 相比率が増加し、発光波長は緑色から青色に変化した。しかし、発光波長のシフト量は、 $x=0.2$ の時でも、Pイオン添加のみの蛍光体の場合とほぼ同等であった。また結晶構造の α'_L 相の形成においても、Alイオン添加の寄与が低い傾向が見られた。シンクロトロン放射光によるP, Al, EuのXANES測定を行い、各元素に関わる局所構造を解析した。その結果、PイオンやAlイオンの価数変化は起こっていないことがわかった。Al, P添加によりEu M-edgeのXANESスペクトルに顕著な差が観察された。このことより、Euの配位環境の変化が、蛍光体の発光波長や強度の変化に寄与したと結論づけた。

References

- [1] S. Udagawa, K. Urabe, T. Yano, Ca_2SiO_4 no takei no anteikakikou, Sementogijutunenpou 34 (1980) 65–69.
- [2] K. Fukuda, I. Maki, S. Ito, T. Miyake, Structural change in phosphorus-bearing dicalcium silicates, J. Ceram. Soc. Japan 105 (1997) 117–121.
- [3] S. Furuya, H. Nakano, N. Yokoyama, H. Banno, K. Fukuda, Enhancement of photoluminescence intensity and structural change by doping of P^{5+} ion for $\text{Ca}_{2-x/2}(\text{Si}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ green phosphor, J. Alloys Compd. 658 (2016) 147–151.
- [4] H. Nakano, N. Yokoyama, H. Bannno, K. Fukuda, Enhancement of PL intensity and formation of core-shell structure in annealed $\text{Ca}_{2-x/2}(\text{Si}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor, Mater. Res. Bull. 83 (2016) 502–506.
- [5] H. Nakano, K. Kamimoto, N. Yokoyama, K. Fukuda, The effect of heat treatment on the emission color of P-doped Ca_2SiO_4 phosphor, Materials 10 (2017) 1000.
- [6] H. Nakano, S. Ando, K. Kamimoto, Y. Hiramatsu, Y. Michiue, N. Hirosaki, K. Fukuda, Incommensurately modulated crystal structure and photoluminescence properties of Eu_2O_3 - and P_2O_5 -doped Ca_2SiO_4 phosphor, Materials 13 (2020) 58.
- [7] H. Nakano, K. Kamimoto, G. Saito, S. Yamada, Shinki keikoutai zairyou ni okeru botai kesshoutyuu no hakkoutyuushin ion no haiikannyou oyobi hakkoutokusei tonokannkei, 2017nendo aishiSR seikakoukai mushouriyoujigyou seikahoukokusho (2018) No.2017P4101. [in Japanese]
- [8] H. Nakano, K. Kamimoto, T. Yamamoto, Y. Furuta, Rapid sintering of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ solid solution by air pressure control and clarification of its mechanism, Materials 11 (2018) 987.
- [9] B. R. D. Shannon, Revised effective ionic raddi and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Actsa Cryst. A32 (1976) 751.
- [10] K. Fukuda, I. Maki, S. Ito, Structure change in strontium oxide-doped dicalcium silicates, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 2577.
- [11] Y. Sato, K. Kato, M. Kobayashi, T. Sasaki, D-H. Yoon, M. Kakihana, Tailoring of deep-red luminescence in $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, Angew. Chem. Int. Ed. 53 (2014) 7756.
- [12] T. Nakagome, N. Izumi, Structural analysis of $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$ solid solution by XAFS and X-ray Rietveld methods, Denki Kagaku 66 (1998) 727. [in Japanese]
- [13] T. Yamamoto, A. Yukimoto, X-sen kyusyu supekutoru ni okeru mikakezyou no Kagakusifuto wo riyousita hankeikenteki kassuhyouka, Bunseki Kagaku 62 (2013) 555. [in Japanese]