

2011B1976

BL14B2

## 無機蛍光体の室温合成の実用化 Inorganic Phosphor Preparation at Room Temperature

石垣 雅<sup>a</sup>, 亀井 真之介<sup>b</sup>, 上松 和義<sup>c</sup>, 戸田 健司<sup>a,b</sup>, 佐藤 峰夫<sup>a,c</sup>  
Tadashi Ishigaki<sup>a</sup>, Shinnosuke Kamei<sup>b</sup>, Kazuyoshi Uematsu<sup>c</sup>, Kenji Toda<sup>a,b</sup>, Mineo Sato<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>新潟大学超域学術院, <sup>b</sup>新潟大学自然科学研究科, <sup>c</sup>新潟大学工学部

<sup>a</sup> Center for Transdisciplinary Research, Niigata University, <sup>b</sup> Graduate School of Science & Technology, Niigata University, <sup>c</sup> Faculty of Engineering, Niigata University

放射光を用いた XAFS 分析にて、室温で原料を接触させて静置するだけで反応させた RbVO<sub>3</sub>:Eu および CsVO<sub>3</sub>:Eu 蛍光体の発光中心の価数評価を行った。Eu(ユウロピウム)を賦活した XANES 領域の測定では、通常の固相反応法で合成された蛍光体と同等でいずれの試料も Eu がすべて 3 価で存在する結果が得られ、固相反応法に変わるものと期待できることが確認された。

キーワード： RbVO<sub>3</sub>、CsVO<sub>3</sub>、蛍光体、XANES

### 背景と研究目的：

代表的なバナジウム酸塩蛍光体である YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> は高輝度を示す赤色蛍光体であり、液晶ディスプレイのバックライトである冷陰極蛍光管 (CCFL: Cold Cathode Fluorescent Lamp) やプラズマディスプレイなどに使用されている。また、Cs および Rb を含むバナジウム酸塩 CsVO<sub>3</sub> および RbVO<sub>3</sub> は母体発光を示す高効率な蛍光体材料であることは既に報告されている<sup>[1,2]</sup>。

我々は、若干量の水分の存在下で原料である粉末 Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> および Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を接触させるだけで粉末原料の間で固相反応が進行し、室温において結晶性のバナジウム酸塩 CsVO<sub>3</sub> および RbVO<sub>3</sub> が得られることを見出した<sup>[3]</sup>。室温で加熱なしに結晶質の複合酸化物を合成することは非常に稀であり、報告が無いといってもよい。無機蛍光体は粉末で用いるため、本合成法のように粉末のまま生成物が得られるメリットは非常に大きい。加熱なしに複合酸化物ができれば、これまで使われていたガス炉・電気炉を用いずに合成できることから、プロセスの簡略化だけではなく飛躍的な省エネルギーのプロセスとなる。実用化に向けて発光色の多色化のためにさまざまな条件で試料を合成し、その物性を調査している。今回は、発光色多色化のために発光中心の状態(価数)がどのようになっているのか、基礎的な調査を目的としている。一般的に、蛍光灯用蛍光体などでは Eu<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup> が発光中心として使われており、LED 用蛍光体では Ce<sup>3+</sup> が使われている。蛍光体の発光中心イオンの賦活濃度は、母体結晶中の構成元素に数 mol% 程度の量であり、通常の化学分析では難しい。また、実験室系の X 線回折装置などでも母体結晶中に固溶しているかを見極めることも難しいため、低濃度の対象元素にも有効な分析手段<sup>[4,5]</sup>である放射光 X 線による XAFS 測定を行い、発光中心の価数の調査を行った。

### 実験：

蛍光体の発光色の多色化を行うために、希土類発光中心を導入した試料を作製する。作製条件によりこの試料の発光イオンの価数状態の差異を確認するために、CsVO<sub>3</sub> および RbVO<sub>3</sub> に Eu を賦活した試料の Eu の XANES の測定を Spring-8 の BL14B2 で行った。なお、通常法との比較のため、500°C、1 時間で焼成した通常固相法の試料を準備し、Eu の XANES を測定した。試料は予め良く砕いて所定量の窒化ホウ素と混合してペレット状にしたものを透過法用に準備した。また、これとは別に粉末試料をポリエチレンバックに充填して蛍光法用の試料とした。実験では、先ずイオンチャンバーを使った透過法による測定を試みたが、吸収端のジャンプが十分に測定できなかったため、19 素子半導体検出器を用いた蛍光法にて測定を行った。これにより時間の制約のため申請した試料のほとんどを再測定(複数回測定)することとなり、また Tb は測定エネルギー域が離れていたため装置条件変更にかかる時間が長くなり、全ての試料を測定することができなかった。また Ce を賦活した試料の測定では、Ce-L<sub>III</sub> 吸収端の XANES 領域が V-K 吸収端の EXAFS 領域と重なり、解析に不十分な測定となった。

結果および考察：

試料は、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  (または  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) と  $\text{V}_2\text{O}_5$  を量論比で乾式混合し、 $20^\circ\text{C}$  の実験室内に 24 時間以上放置したものを使用した。放置中に空気中の水分を吸収し、 $\text{RbVO}_3$  (または  $\text{CsVO}_3$ ) へと変化する。この試料の X 線回折の詳細な結果は、成果報告書(課題番号 2011B1985)に詳細は譲るが、単相で合成できていることを確認した。また蛍光特性は、特開 2011-16670 に示すようなデータが得られており、400-700 nm の幅広い白色発光が観測されている。このような事前実験のデータを基に実験を行った。

XANES 測定による結果を図 1 に示す。Eu-L<sub>III</sub> 吸収端は 6.98 keV 付近にある。測定したデータを見ると、7.01 keV 付近のピークにおいて、室温大気に放置した試料の方が電気炉焼成した試料に比べて、やや低エネルギー側に測定されているものの、 $\text{CsVO}_3$  および  $\text{RbVO}_3$  にかかわらず、室温・大気中に放置して反応させた試料でも、電気炉・大気中  $500^\circ\text{C}$  で熱処理した試料でも、ほぼ同様のピークが観測された。図 2 に示すように  $k^3\chi$  の挙動は、どの  $\text{CsVO}_3$  や  $\text{RbVO}_3$  などの作製試料も波数  $5 \text{ \AA}^{-1}$  程度まではほぼ同じであった。さらに詳しく見ると波数  $5 \text{ \AA}^{-1}$  以上の領域でも  $500^\circ\text{C}$  焼成の試料同士と本合成法で作製した試料同士は比較的類似していた。併せて、 $2 < k < 8 \text{ \AA}^{-1}$  のフーリエ変換により得られた動径構造関数(図 3)のデータでも、第一近接の距離はどの試料も  $1.8 \text{ \AA}$  程度でありほぼ同じであったが、データの質が悪く、詳細な微細構造の解析をするに十分なデータが得られなかったが、これらのことから、本実験の試料作製法は、通常の固相法による焼結プロセスと比べて、賦活した Eu 周囲の局所的構造はほぼ同じと考えられる。

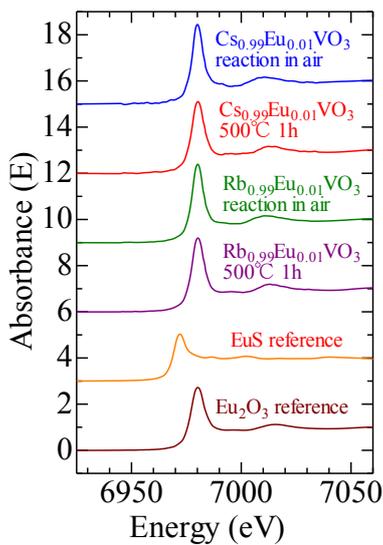


図 1.  $\text{CsVO}_3:\text{Eu}$ ,  $\text{RbVO}_3:\text{Eu}$  の Eu-L<sub>III</sub> XANES スペクトル (EuS は  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  は  $\text{Eu}^{3+}$  の参照試料)

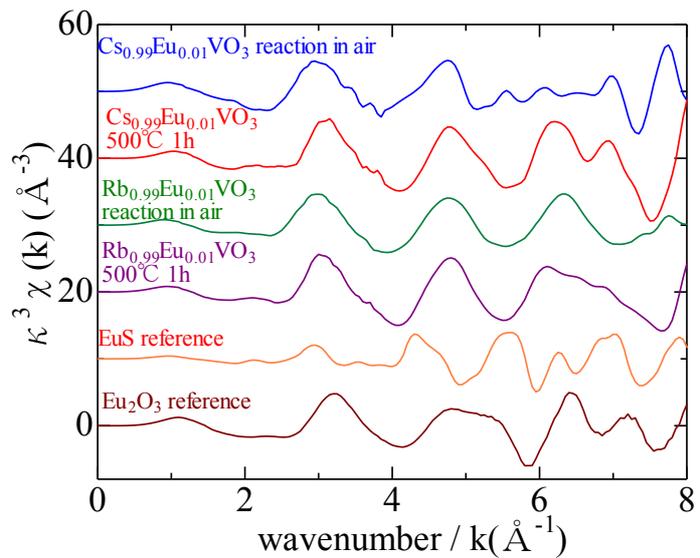


図 2. EXAFS 領域の波数と  $k^3\chi$  の算出結果

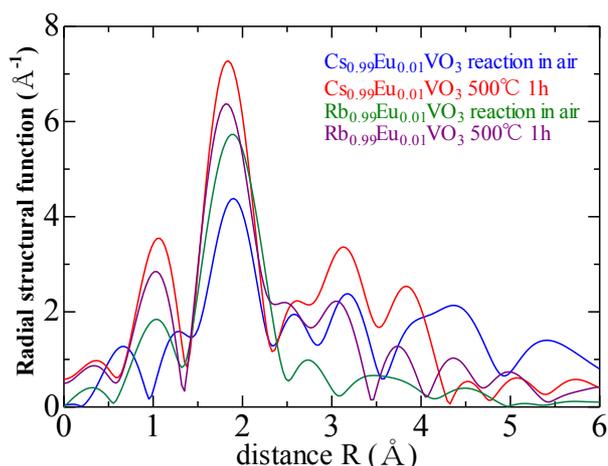


図 3. CsVO<sub>3</sub>:Eu、RbVO<sub>3</sub>:Eu の動径構造関数

Eu は 2+ と 3+ の価数をとることができる。2 価の基準物質である EuS と 3 価の基準物質である Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較しても、作製試料の吸収端は 3 価である Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の吸収端と同じエネルギー位置にあり、作製試料中に含まれる Eu は全てが 3+ であることが分かった。蛍光体としての発光強度と Eu の L<sub>III</sub> 端のピークとの関連性は見られなかった。別途測定した発光スペクトルによれば、RbVO<sub>3</sub> (または CsVO<sub>3</sub>) の VO<sub>4</sub> 由来の発光が幅広なスペクトルで強力であった。Eu<sup>3+</sup> を添加した試料は、600-620 nm 付近に肩が現れており、f-f 遷移による発光も発現していると考えられるが、更なる詳細な実験が必要である。

#### 今後の課題：

Eu は 3 価での発光も示すが、2 価での発光も興味深い。現在、添加する水分の pH を変化させるなど、合成条件と価数の変化についての関連性を調査できるよう検討しているところである。

#### 参考文献：

- [1] T. Nakajima et al., *Nature Materials*, **7**, 735 - 740 (2008).
- [2] M. Sayer: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **1**, 269-277 (1970).
- [3] 特開 2011-16670
- [4] 太田俊明 編、X 線吸収分光法、アイピーシー(2002).
- [5] I. Hirose et al., *J. SID.*, **12**, 269 - 273(2004).

©JASRI

(Received: April 5, 2012; Accepted: March 8, 2013; Published: June 28, 2013)