

ユーロピウム賦活レアアース蛍光体の可視光励起発光

Visible light-stimulated luminescence of Eu-doped rare-earth phosphors

青木 香音
指導教員 高橋 昌男

東京工科大学大学院 工学研究科 サステイナブル工学専攻 材料物理化学研究室

キーワード：蛍光, 希土類元素, 共添加, 水熱合成, 可視光励起

1. 序論

希土類イオンによる発光は発光波長帯域が狭く、強い発光が得られる特徴を持つ。一般的に、真空紫外光や深紫外光領域の紫外線により、希土類イオンの強い発光が得られる。一方、エネルギー消費量低減の観点から、励起光の長波長化は発光デバイスにおける重要な課題の 1 つである。賦活剤として添加された Eu^{3+} イオンによる 610 nm の発光には 300 nm 以下の波長の励起光が必要であるが、Eu とともに他の希土類元素を共添加することで、励起波長がレッドシフトするという報告がある^[1]。

本研究では、母相に Gd_2O_3 や Y_2O_3 を用いて Eu を賦活剤にした赤色発光材料において、Eu 以外の希土類元素の共添加による励起波長の長波長化を目指して合成プロセスを検討した。

2. 実験

Gd_2O_3 または Y_2O_3 、 Eu_2O_3 と Sm_2O_3 を硝酸に溶解してこれらの希土類イオンを含む硝酸水溶液を調製した。調製した溶液に尿素を希土類イオンに対し 1600 mol% になるように添加し、20 分間攪拌した。攪拌後の溶液を 100°C で水熱処理し、前駆体を合成した（以降、「水熱処理のみ」と表す）。一部の硝酸水溶液には尿素を添加後に加熱還流を行い、得られた白濁した水溶液を水熱処理した（還流・水熱処理）。白濁した溶液の一部を濾別し、固体生成物を純水とエタノールで洗浄し 60°C で 24 時間乾燥させた（還流のみ）。水熱処理後の前駆体は吸引ろ過および純水とエタノールで数回洗浄した後、60°C

で 24 時間乾燥させた。乾燥させた前駆体を 1.5 時間所定の温度で焼成した。生成物の特性付けには、X 線回折図形、蛍光スペクトル、走査型電子顕微鏡像を用いた。

3. 結果と考察

Gd_2O_3 とともに Eu_2O_3 と Sm_2O_3 を出発原料とすることで $\text{Gd}_{0.96-x}\text{Eu}_{0.04}\text{Sm}_x$ の赤色発光材料が得られた。仕込み組成 $(\text{Gd}_{0.96-x}\text{Eu}_{0.04}\text{Sm}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.015$) で水熱処理をすると、白色粉末と透明なフィルム状の生成物が得られた。この生成物に紫外線を当てても赤色発光はしなかった。この前駆体を 800°C で 1.5 時間焼成することで、白色粉末と少し白くなったフィルム状の生成物が得られた。得られた焼成物に紫外線を当てると赤色発光が観測された。

母相を Y_2O_3 とした場合も Gd_2O_3 と同様に焼成前では紫外線を当てても赤色発光は見られないが、800°C で 1.5 時間焼成し、紫外線を当てると赤色発光が観測された。フィルム状の前駆体は 800°C の焼成によりフィルム状の形態を維持できなかった。

前駆体と焼成後の生成物の X 線回折測定を行ったところ、焼成後の生成物の結晶相はいずれも立方晶 In_2O_3 型構造であった。格子定数の精密化を行った結果、無添加の Gd_2O_3 では $a=1.08143$ nm で、 $(\text{Gd}_{0.945}\text{Eu}_{0.04}\text{Sm}_{0.015})_2\text{O}_3$ では $a=1.08175$ であった。還流後に焼成を行った試料では、Sm の共添加濃度と格子定数の間には相関が見られなかった。還流・水熱処理後に焼成を行った試料では、Sm の共添加量の増加とともに格子定数が大きくなった。Sm の共

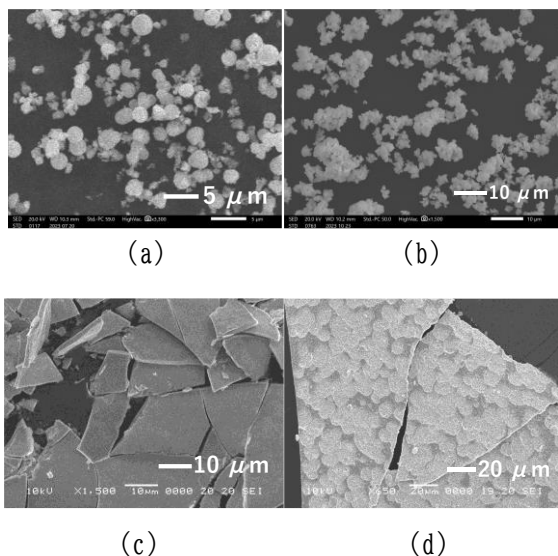


図 1 $(\text{Gd}_{0.945}\text{Eu}_{0.04}\text{Sm}_{0.015})_2\text{O}_3$ の微細構造。焼成温度 800°C 、焼成時間 1.5 h。(a)水熱処理のみ;(b)還流・水熱処理;(c)水熱処理で得られたフィルム状の前駆体;(d)(c)の焼成後。

添加量の増加に伴う格子定数の増加は、 Gd^{3+} イオンよりもイオン半径が大きい Eu^{3+} イオンや Sm^{3+} が Gd^{3+} イオン席を置換固溶した結果と考えた。還流だけでは Eu^{3+} や Sm^{3+} を Gd^{3+} イオン位置に置換固溶できず、水熱処理により反応が進み置換固溶したのではないかと考えた。

図 1 は 800°C で焼成した生成物の SEM 像である。図 1(a)より水熱処理のみでは球形の粒子が観察された。還流・水熱処理を行うと、球形粒子ではなく、より細かい粒子が凝集したような形態であった(図 1(b))。フィルム状の前駆体生成物は平滑な表面をもち(図 1(c))、焼成することで表面の平滑さ

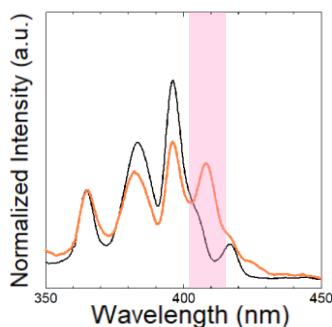


図 2 Gd_2O_3 (水熱処理のみ)の励起スペクトル。

オレンジ: $(\text{Gd}_{0.945}\text{Eu}_{0.04}\text{Sm}_{0.015})_2\text{O}_3$

黒: $(\text{Gd}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})_2\text{O}_3$ 。(Em 611 nm)。

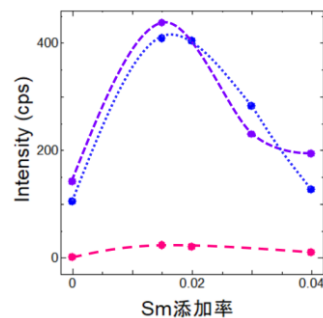


図 3 800°C 焼成後の生成物 ($\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$) の蛍光強度 (Em:611 nm, Ex:408 nm)。ピンク:水熱処理のみ、青:還流のみ、紫:還流・水熱処理。

が無くなりでこぼこになった(図 1(d))。

試料の蛍光スペクトルから、254 nm の励起波長で 611 nm 付近に発光が観測された。発光波長 611 nm における励起スペクトルを測定したところ図 2 に示すように 300~400 nm でいくつかのピークが観測された。365 nm, 380 nm, 396 nm の励起光では、Sm を共添加した試料よりも Eu のみを添加した試料のほうが強い蛍光が観測された。一方、Sm を共添加したことにより、励起波長 408 nm (図 2 の赤枠) では Sm 共添加試料のほうが Eu のみを添加した試料よりも強い蛍光が観測された。図 3 から水熱処理のみ、還流のみ、還流・水熱処理をしたどの合成プロセスでも Sm を 1.5% 共添加した試料で強い蛍光が観測された。中でも、還流・水熱処理の合成プロセスでもっとも強い蛍光が観測された。

母相を Y_2O_3 とした生成物では、前駆体合成プロセスによらず 800°C 焼成後の生成物の XRD 反射ピークは Y_2O_3 の反射ピークと一致していた。

Y_2O_3 を母相とした生成物の蛍光スペクトル測定を行ったところ、 Gd_2O_3 の試料と同様に 408 nm の励起光による 611 nm の発光が観測された。水熱処理のみではあまり発光強度は強くはなく、還流プロセスのほうが発光強度は強く、また、Sm を 1.5% 共添加したときが最も強い発光を示し、 Gd_2O_3 と同様の結果が得られた。

4. 参考文献

1)X. Wu, S. Hu, C. Tan, Y. Liu, Opt. Comm. , 328 (2014) 23.