

## La-O-C-N系複合アニオン化合物の低温創製と蛍光材料への応用

### Low temperature preparation of mixed-anion compounds in the La-O-C-N system and their application to phosphors

水原 彩華

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：希土類酸化物, ジオキシシアナミド, 蛍光, 薄膜, 耐候性

#### 1. 序論

エレクトロルミネッセンス(EL)デバイスや発光ダイオード(LED)などは、照明や表示の分野での省エネ化をもたらす、サステイナブル社会の実現には欠かせない電子デバイスである。現在までに、多くのEL材料が報告されているが、いまだに発光体の輝度や発光寿命といった課題が存在する。希土類元素を発光イオンに用いると、発光帯幅が狭く発光寿命が長くなる利点がある。一方、希土類酸化物は大気中の水により表面層が容易に水酸化物に得変化し耐水性の面で課題がある。 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ を母材として用いることで、耐水性の課題を解決できると考え、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ を母材として用い、賦活剤として希土類イオンを用いることで赤色、青色、緑色の蛍光体の作製とその薄膜化を試みた。薄膜の作製には、一般的に、スピコート法や高温真空中での電子ビーム蒸着、スパッタリング、ソルゲル法などが用いられるが、スプレー熱分解法を用いることで、これらの方法より薄膜作製時のコストや消費エネルギーが低減すると考えた。

#### 2. 実験

2.1 粉末合成 ランタンと賦活剤用の希土類元素(Ce, Pr, Sm, Eu, Tb)を含む水溶液をアンモニア水でpH調整して得られる共沈殿物を吸引ろ過し、 $150^\circ\text{C}$ で乾燥することで前駆体粉末を合成した。合成した前駆体粉末に炭素源、窒素源となる尿素を所定量加え、乳鉢を用いて十分に混合し、アルミナ

ボート上、窒素ガス気流中、 $800^\circ\text{C}$ で所定時間の焼成を行った。焼成後、約 $40^\circ\text{C}$ になるまで、窒素ガス気流下で徐冷を行い、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ;Ln 蛍光体を合成した。

2.2 薄膜作製 希土類塩の水溶液に所定量の尿素を加えたものをアトマイザーに入れ、所定の基板温度に保ったシリコン基板上にスプレーすることで、シリコン基板上に $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ;Ln 蛍光体薄膜の作製を検討した。所定量の溶液をスプレー後、基板温度を保ったまま所定時間保持した。一部の試料は窒素ガス気流中でポストアニーリングを行った。

#### 3. 結果と考察

3.1 粉末合成 窒素気流中での焼成において $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ 単相が生成するための焼成条件を、尿素の添加量、焼成温度、焼成時間をパラメータとして検討した。生成物のX線回折測定の結果、前駆体に対して3.3等量の尿素の添加、 $800^\circ\text{C}$ 、2時間の焼成により、正方晶 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ 単一相を合成できることを見出した。また、添加希土類元素(Ln)としてCe, Pr, Sm, Eu, Tbを用いた $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ;Lnの合成では、正方晶 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ 型の生成物単相を得るためには尿素の添加量を調整する必要がある。焼成温度と時間は単相 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ が得られた条件を用いた。Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Tb-CeまたはPr-Ceを添加希土類元素として用いて焼成した合成物のXRDパターンも正方晶 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ 型の回折パターンと一致し

た。また、Ln の添加により、回折ピークは高角度側にずれており、さらに、希土類元素の添加量が増えるほど回折ピークから算出した格子定数は小さくなった。添加した希土類イオンのイオン半径は  $\text{La}^{3+}$  イオンのイオン半径よりも小さく、添加希土類原子が La 席を置換固溶していると考えた。

紫外可視吸収スペクトルには 250 nm 付近に吸収端が観測された。Tauc プロットから求めた  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  のバンドギャップ値は 4.7 eV であった。Ln 添加した  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ;Ln 試料では、長波長側に吸収ピークが観測された。

254 nm の紫外線照射により、Eu もしくは Sm を添加した試料では赤色、Tb 添加もしくは Ce と Tb を共添加した試料では緑色の発光が観測された。これらの試料の分光蛍光光度測定の結果を図 1 に示す。励起光の波長は、Sm 添加試料では 252.8 nm、Eu 添加試料では 286.0 nm、Tb 添加試料では 272.6 nm、Ce と Tb を共添加した試料では 215.0 nm である。図 1 では添加元素による発光波長の比較のために最大強度で規格化してプロットした。

Sm 添加試料では、564 nm 付近に強い発光ピークが、600 nm 付近に弱い発光ピークが観測された(図 1(a))。Sm<sup>3+</sup> の f-f 遷移において、それぞれ  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$  磁気双極子遷移、 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  磁気および電気双極子遷移に帰属した。しかし、既報<sup>[1]</sup>では 600 nm 付近の発光強度が最も強くなっているが図 1(a)

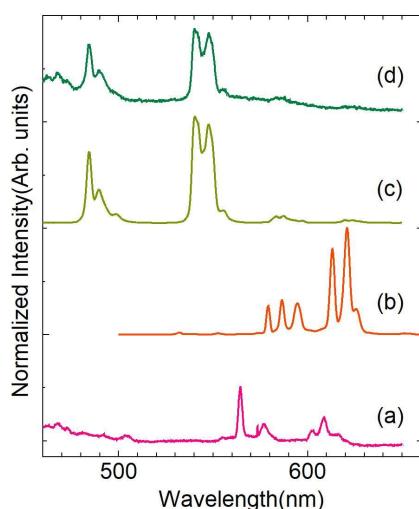


図 1  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ;Ln の蛍光スペクトル。Ln = (a)Sm、(b)Eu、(c)Tb、(d)Tb+Ce。

では 564 nm 付近の発光強度が最も大きく、検討中である。

Eu 添加試料では、620 nm 付近に強い発光が、590 nm 付近にやや弱い発光が観測された(図 1(b))。これらはそれぞれ、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  電気双極子遷移、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  磁気双極子遷移に基づく遷移に帰属した。

Tb 添加試料では、540 nm 付近に強い発光が、また 490 nm 付近にやや弱い発光が観測された(図 1(c), 図 1(d))。これらは Tb<sup>3+</sup> イオンの f-d 遷移であり、それぞれ、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  遷移に帰属した。

さらに、SEM-EDS 分析によって添加率を求めたところ、Eu 添加試料でも Tb 添加試料でも生成物中の添加元素の濃度は仕込み組成よりも低いことがわかった。現在、生成物中の添加元素の濃度と発光強度の関係を調べている。

3.2 薄膜作製 調製した前駆体水溶液を用い、スプレー熱分解法を適用した薄膜化を試みている。200℃に設定した基板上に噴霧後、400℃の窒素ガス雰囲気中で 1 時間の後焼成により、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  型の生成物が得られた。生成物の結晶性が低いため、ポストアニリング温度を増加し 600℃にすると  $\text{La}_2\text{O}_3$  が生成した。

Eu 添加前駆体溶液を用いた薄膜作製では、280℃の基板温度で赤色の発光(励起紫外線: 254 nm)を示す薄膜が得られた。分光蛍光光度測定の結果、600 nm 付近の発光ピークが観測された。作製した薄膜の XRD 図形から、 $\text{La}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$  型の化合物<sup>[2]</sup>が生成していることがわかった。 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  型化合物と  $\text{La}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$  型化合物の生成条件や薄膜化の詳細な条件を検討している。

#### 4. 参考文献

[1] I.Khan, G.Rooh, R.Rajaramakrishna, N.Srisittipokakun, H.J.Kim, K.Kirdsiri, J.Kaewkhao, Spectrochim.Acta A Mol. Biomol., 214(2019)14

[2] R.Srinivasan, S.Tragl, H.-J.Meyer, Z.Anorg.Allg.Chem., 631(2005)719