

# 新奇層状複合アニオン化合物を母材とした新規蛍光体の開発

岩佐祐希<sup>1</sup> 萩野拓<sup>1</sup> 山ノ井航平<sup>2</sup>

1 産業技術総合研究所

2 大阪大学レーザー科学研究所

## INTRODUCTION

LED や半導体レーザーのめざましい発展に伴い、白色光源への応用が期待されている。白色光源には青色LEDと黄色発光を示すYAG:Ce蛍光体を組み合わせた2波長方式や、緑色(~520 nm)と赤色(~630 nm)に発光する蛍光体を組み合わせた3波長方式が用いられる。励起光源の出力性能が向上するに伴い、高出力プロジェクターや車載用照明などのデバイスが開発されている。このような高出力用途の応用では励起光の強度が増大した際に蛍光体の発光強度が飽和する、輝度飽和と呼ばれる現象が起こることが実用化の妨げとなっている。高出力用途の蛍光体には発光寿命が短く、高い発光効率を実現できる蛍光体が求められる。

発光中心元素のなかでも、Ce<sup>3+</sup>やPr<sup>3+</sup>の5d-4f遷移による発光は数10ナノ秒の非常に速い発光をもち、高速応答が求められるシンチレータ材などに応用されてきた。これらの発光は発光中心元素が受ける結晶場の影響を強く受けるため、母材中にユニークな結晶場を持つサイトを作り出すことができれば、従来の酸化物、フッ化物といった単純な化合物では得られなかった発光特性を示すことができると予想される。

本研究では母材として、複数のアニオンを含んだ層状複合アニオン化合物に着目した。これらの物質群は複数のアニオンに囲まれた多様なカチオンサイトを設計できることに加え、低次元の結晶構造に由来する秩序・無秩序構造を生み出すことができる[1]。これにより、特異なカチオンサイトの結晶場を用いた蛍光体に利用した例も報告されている。我々のグループでは、新規化合物としてペロブスカイト構造に由来する層状酸塩化物 Sr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>Cl および Sr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> を報告しており[2]、1つの物質中で複数のカチオン環境を有していることを見出してきた。本研究では、この層状無機化合物を母材にCe<sup>3+</sup>をドープした際の発光特性についての新規蛍光体材料開発を行った。

## METHOD

化合物の合成は固相反応法を用いて行った。SrCO<sub>3</sub>, SrCl<sub>2</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>を原料に使い、Srサイトに対して1-10%のCeが置換するような化学量論比で秤量を行った。混合した試料は加圧式錠剤成型器を用いて1 ton/cm<sup>3</sup>の圧力をかけ、ペレット状に加工した。Ceの価数を調整するため、焼成は、大気中焼成

と還元雰囲気であるN<sub>2</sub>雰囲気焼成とH<sub>2</sub>雰囲気焼成の3通り行った。合成後、XRDで構造の相同定を行った。発光特性の測定は、分光蛍光光度計(FP-8500、日本分光)を使用して測定した。

## RESULT

図1にCeを5%ドープした試料のXRDパターンを示す。シミュレーションパターンと同等のパターンが得られ、不純物による目立ったピークも見られなかった。これらの結果よりCeをドープしたSr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>ClおよびSr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>が合成可能であり、出発組成により2つの物質の結晶構造を制御できることを確認した。Ceの濃度が10%に近づくとSr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>ClにSr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>が混合することが分かった。

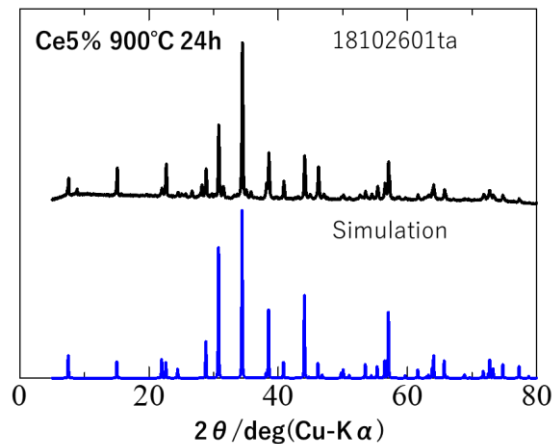


図1 Ce5%をドープしたSr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>のXRDパターン

次に図2にSr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>の励起発光スペクトルを示す。大気中、N<sub>2</sub>中で焼成した試料は、350 nmの紫外で励起すると、Ce<sup>3+</sup>の5d-4f遷移によるブロードな発光が400~600 nm(ピーク470 nm)で観測された。Ce5%試料の発光強度は大気中焼成に比べN<sub>2</sub>焼成の試料が高いため、大気中試料ではCeの一部が発光を示さないCe<sup>4+</sup>となっていることが考えられる。H<sub>2</sub>中で焼成した試料は発光のピーク波長が低エネルギー側へシフトしたスペクトルを示した。これは、より還

元的な H<sub>2</sub> 中で焼成したことにより、複数のカチオンサイトへ Ce が置換されたためであると考えられる。

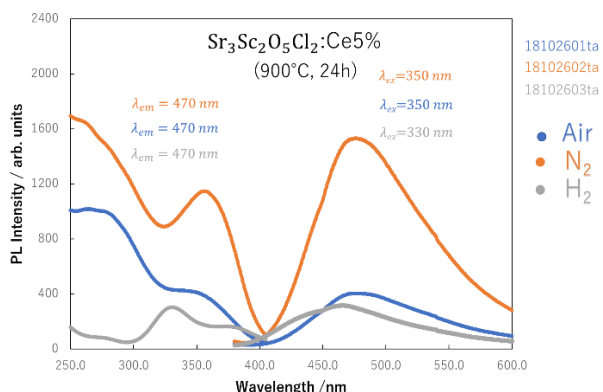


図 2 焼成雰囲気による励起発光スペクトルの比較

次に、結晶構造の違いによる励起発光スペクトルを比較した。図 3 に Sr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>Cl (青) および Sr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (赤) の励起発光スペクトルを示す。いずれの試料も発光を示すことが分かった。発光波長はほぼ同一であったが、励起スペクトルはピーク位置が Sr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>Cl の方が短波長であることが分かった。同様な発光スペクトルを示すことから、酸素と塩素が配位した Sr サイトに Ce が置換していることが示唆される。また、Sr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>Cl および Sr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> 中での Ce-O 距離を比較するとそれぞれ 2.57Å、2.56Å であり、距離が短い Sr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> では結晶場分裂が増大したことによって、励起波長が低エネルギー側に現れたと考えられる。

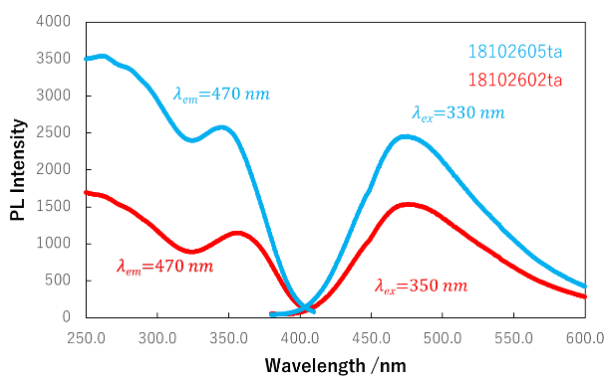


図 3 Sr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>Cl (青) および Sr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (赤) の励起発光スペクトルの比較

以上より、新規層状酸塩化物 Sr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>Cl および Sr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> に Ce をドーピングすることでの 400~600 nm にかけての Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移によるブロードな発光が観測された。焼成雰囲気を制御することで発光効率および発光波長を制御できることを見出した。

今後は、これらの化合物の発光寿命を測定することと、Ce 以外の発光中心を用いることで他の発光波長を示す化合物を合成することを目指す。

## ACKNOWLEDGEMENT(S)

本研究は大阪大学レーザー科学研究所の共同利用・共同研究「2019B2-IWASA」および科研費 18J01627 のもとに実施された。

## REFERENCE(S)

- [1] H. Kageyama, *et al.*, *Nat. Commun.* **2018**, 9 (1).  
 [2] Y. Su, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2018**, 57 (9), 5615–5623.