

[研究ノート]

新しいスズ酸塩蛍光体

竹本稔・野尻明日香・林綾香

応用化学科

New Stannate Phosphors

Minoru TAKEMOTO, Asuka NOJIRI and Ayaka HAYASHI

Abstract

Two stannates, $\text{K}_2\text{MgSn}_7\text{O}_{16}$ and $\text{Ca}_2\text{Sn}_2\text{Al}_2\text{O}_9$, were selected as host materials for phosphors, and new phosphors were synthesized for the first time. Bluish white fluorescence was observed under UV for Ti-doped stannate $\text{K}_2\text{Mg}(\text{Sn}_{7-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{16}$. The bluish white fluorescence was considered to be due to the charge transfer from O 2p to Ti 3d under UV. Yellow fluorescence was observed under UV for Mn-doped $\text{Ca}_2(\text{Sn}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{Al}_2\text{O}_9$, and long lasting afterglow was observed for a few tens of seconds. Mn ions were considered to be divalent states in the phosphors, and formation of oxygen deficiency though the substitution of Sn^{4+} by Mn^{2+} was considered to cause the long lasting afterglow.

Keywords: Phosphors, Stannate, Charge Transfer, Long Lasting Afterglow

1. はじめに

次世代の照明として急速に普及が進んでいる白色 LED や、暗所で自立発光する蓄光式誘導標識には蛍光体が使われている。これらの蛍光体のほとんどは、発光イオンとして希土類イオンを含んでいる。希土類元素は埋蔵量が少なく、産出国・地域も限定的である。そのため、希土類元素は近年需要の増加とともに安定的な確保が不安視されるようになってきた。そこで、我々は希土類イオンを含まない蛍光体の研究・開発を進めている。

蛍光体は通常、発光イオンとそれを収容するホスト物質から構成される。希土類イオンの代わりに我々は発光イオンとして 3d 金属イオンを選んだ。3d 金属イオンは希土類イオンと異なり、その発光特性はホスト物質中で配位環境の影響を受けることがある。例えば、 Mn^{2+} イオンは 4 配位のときは通常緑色の蛍光を発するが [1]、6 配位のときは赤色の蛍光を発することがある [2]。

ホスト物質についても比較的安定的に確保できる元素から構成される物質を選ぶべきと我々は考えている。そこでスズ酸塩をホスト物質として選び、研究を進めている。スズ酸塩をホスト物質とする蛍光体としては、Ca-(Sn,Ti)-Si-O 系化合物 [3]、具体的には、 $\text{Ca}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{SiO}_3$ 、 $\text{Ca}_3(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{Si}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_4$ などが報告されている。いずれも Ti^{4+} は 6 配位の Sn^{4+} サイトを占有し、青色の蛍光の原因となっている。本研究では 2 種類のスズ酸塩をホスト

物質に選んだ。1 つは $\text{K}_2\text{MgSn}_7\text{O}_{16}$ である。ホーランド型構造を有し、6 配位の Sn^{4+} サイトをもつことが明らかにされている [4]。青色蛍光体の開発をめざし、この Sn^{4+} サイトの一部を Ti^{4+} で置換した $\text{K}_2\text{Mg}(\text{Sn}_{7-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{16}$ の合成を試み、蛍光特性を調べた。もう 1 つは $\text{Ca}_2\text{Sn}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ である。Yamane ら [5]によって合成、構造が明らかにされた物質で、同じく 6 配位の Sn^{4+} サイトを持つ。赤色蛍光体の開発をめざし、この Sn^{4+} サイトの一部を Mn^{4+} で置換した $\text{Ca}_2(\text{Sn}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{Al}_2\text{O}_9$ の合成を試み、蛍光特性を調べた。

2. 実験方法

2.1 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{Sn}_{7-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{16}$ の合成

化学量論比になるように、 K_2CO_3 、 MgO 、 SnO_2 及びルチル型 TiO_2 を秤量、混合した。アルミナるつぼに移し、大気中で焼成した。Uheda ら [4]の方法を参考にして、昇温速度は $3\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ とし、 600°C 、 900°C 、 1150°C でそれぞれ 5 時間保持したのち、 $3\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ で室温まで冷却した。

2.2 $\text{Ca}_2(\text{Sn}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{Al}_2\text{O}_9$ の合成

化学量論比になるよう、 CaCO_3 、 SnO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Mn_3O_4 を秤量、湿式した。大気中で 1300°C 、6 時間保持して焼成した。その後、エタノール中で粉碎・混合を行い、大気中で 1400°C 、6 時間保持して焼成した。

2.3 試料のキャラクタリゼーションと蛍光特性の測定

得られた試料の粉末 X 線回折測定(RINT2500VHF、Rigaku)を行い、生成相の同定を行った。分光蛍光光度計 (FP-8300、JASCO)を用いて、蛍光特性の測定を行った。スペクトルは副標準ハロゲンランプを用いて補正した。

3. 結果および考察

3.1 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{Sn}_{7-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{16}$

粉末 X 線回折図形を図 1 に示す。比較のため、Sharma ら [6]による結晶構造データからシミュレーションした回折パターンも示す。シミュレーションパターンとの比較から、いずれの試料においても $\text{K}_2\text{MgSn}_7\text{O}_{16}$ に相当する回折ピークが出現していることが確認され、 $\text{K}_2\text{MgSn}_7\text{O}_{16}$ 相が主相として生成したことがわかる。また全ての試料に $\text{K}_2\text{MgSn}_7\text{O}_{16}$ 相以外の結晶相が検出された。これについては現時点で同定できていない。

波長 254nm の紫外線の下ですべての Ti^{4+} 導入試料は青白色の蛍光を発した。 Ti^{4+} を導入していない試料($x = 0$)では目視で蛍光は確認されなかった。図 2 に 3 次元蛍光スペクトルの測定結果を示す。この図ではさまざまな波長の励起光に対して放出される、さまざまな波長の蛍光の強度が等高線で表されている。 $x = 0$ では、励起波長 200 nm 付近で 300 ~ 450 nm の範囲で蛍光が現れている。一方、 $x = 0.05$ には上記の蛍光に加えて励起波長 255 nm、発光波長 470 nm を中心とする幅広い波長範囲で蛍光を発していることが確認された。前者で見られた蛍光は宿主物質のそれであろう。後者で見られた蛍光については、その他の Ti 導入試料でも同様の蛍光が確認できた。このためこの後者の蛍光は Ti によるものであるといえる。

励起波長を 255nm とした蛍光スペクトルを図 3 に示す。 Ti^{4+} を導入した試料では 400 nm ~ 700 nm の広い波長範囲で蛍光を発した。 $x = 0.05$ まで蛍光強度が増加し、 $x = 0.05$ を超えると強度が減少している。これらのスペクトルから色度を見積もり、表 1 にまとめる。いずれの試料においても青白色であると評価される値となり、青白色の蛍光という目視による観察結果と一致する結果が得られている。

試料中の蛍光を発する物質としては次の 2 つの可能性が考えられる。1 つは本研究の目的通り、 Ti^{4+} が導入された $\text{K}_2\text{MgSn}_7\text{O}_{16}$ 相である。もう 1 つは Ti^{4+} が導入された未同定の不純物相である。図 3 に示したように $x = 0.05$ を超えると蛍光強度は減少している。前者の場合、これは蛍光体で一般的に見られる濃度消光であると考えられる。後者の場合、未同定の不純物相のピーク強度が x の増加とともに減少する傾向が見られた(図 1)。 x の増加により未同定の不純物相の蛍光特性が向上し、しかしその不純物相が減少すれば、蛍光強度の組成依存性を説明できる可能性がある。不純物相の同定、ならびに Ti^{4+} がいずれの相に存在するのか確認する必要がある。

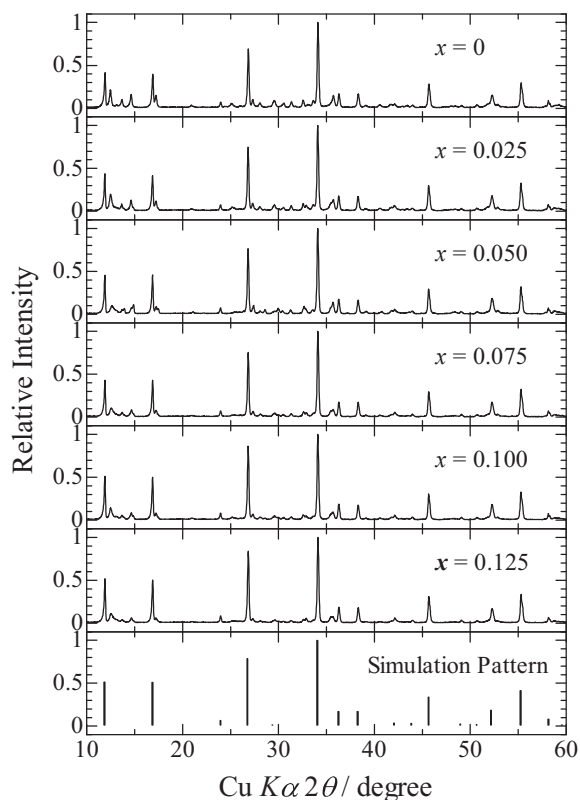


図 1 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{Sn}_{7-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{16}$ の粉末 X 線回折パターン、および $\text{K}_2\text{MgSn}_7\text{O}_{16}$ のシミュレーションパターン

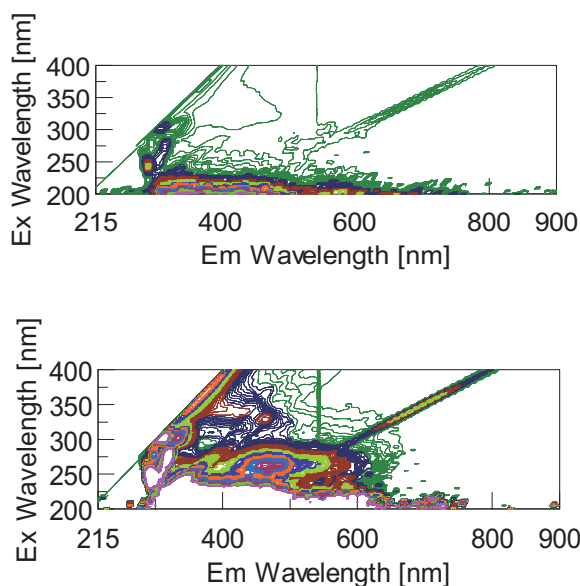


図 2 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{Sn}_{7-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{16}$ の 3 次元蛍光スペクトル
(上) $x = 0$ 、(下) $x = 0.050$

3.2 $\text{Ca}_2(\text{Sn}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{Al}_2\text{O}_9$

粉末 X 線回折測定の結果、主生成物が $\text{Ca}_2\text{Sn}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ 相であることが確認できた。 x を変えて合成した結果、 $x = 0.008$ のとき最も強い蛍光を示した。そこで以下、 $x = 0.008$ の試料について、実験結果を述べる。

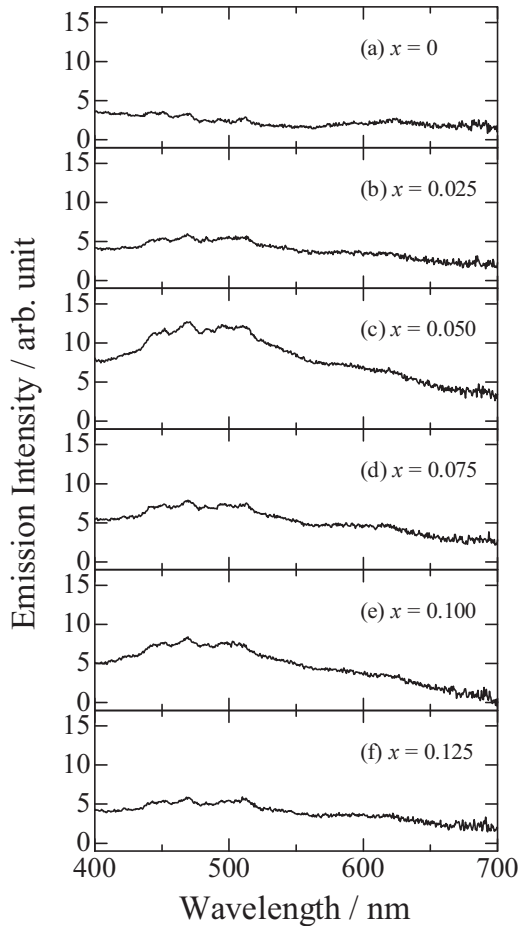


図 3 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{Sn}_{7-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{16}$ の蛍光スペクトル
(励起波長 : 255 nm)

表 1 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{Sn}_{7-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{16}$ の蛍光の色度

試料	色度	
	x	y
0.025	0.27	0.29
0.050	0.26	0.29
0.075	0.27	0.29
0.100	0.24	0.28
0.125	0.27	0.29

$x = 0$ の試料では発光が確認できなかった。 $x = 0.008$ の試料については波長 254nm の紫外線の下で黄色の蛍光が確認された。さらに目視で数十秒間確認できる長い残光が観察された。図 4 に Mn 置換試料の励起・蛍光スペクトルを示す。励起波長 225 nm で発光強度が最大となり、そのときの蛍光波長は 560 nm であった。スペクトルは幅広い単一のピークであった。 Mn^{4+} は励起状態 ${}^2\text{E}_g$ (${}^2\text{G}$) から基底状態 ${}^4\text{A}_{2g}$ (${}^3\text{F}$) への遷移に伴い赤色の蛍光を発する。 ${}^2\text{E}_g$ のエネルギーは配位子場の影響を受けにくい [7]。つまり熱振動の影響を受けにくく、線幅は比較的狭い。このため格子振動と結合した遷移が室温でも分離して観測され、スペクトルには微細構造が現れる [8]。一方、 Mn^{2+} は励起状態 ${}^4\text{T}_{1g}$ (${}^4\text{G}$) から基底状態 ${}^6\text{A}_{1g}$ (${}^6\text{S}$) への遷移に伴い蛍光を発する。 ${}^4\text{T}_{1g}$ のエネルギーは配位子場の影響を受けやすい [7]。つ

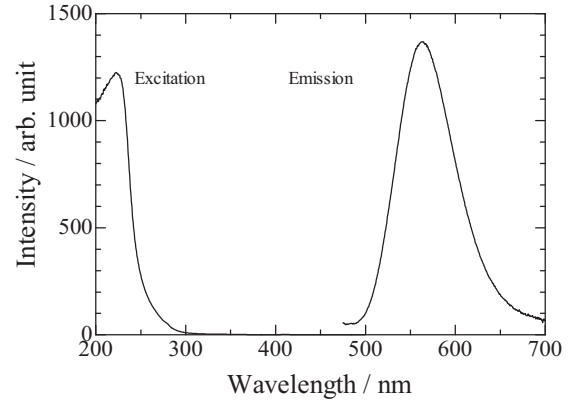


図 4 $\text{Ca}_2(\text{Sn}_{1.992}\text{Mn}_{0.008})\text{Al}_2\text{O}_9$ ($x = 0.008$) の励起スペクトル(蛍光モニター波長 : 560 nm) と蛍光スペクトル(励起光波長 : 225 nm)。

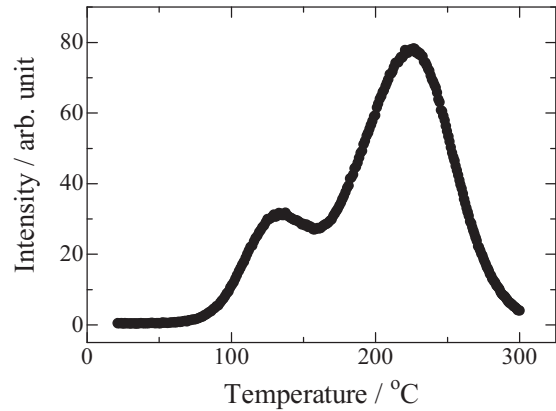


図 5 $\text{Ca}_2(\text{Sn}_{1.992}\text{Mn}_{0.008})\text{Al}_2\text{O}_9$ ($x = 0.008$) のサーモルミネッセンス

まり格子振動の影響を受けやすく、線幅は広い。このため、格子振動と結合した遷移を室温では分離して観測することは困難になり、スペクトルには微細構造は現れない [2, 9]。したがって、発光イオンは Mn^{4+} ではなく Mn^{2+} ではないかと推測される。

光励起された電子を捕獲する欠陥が存在すれば蛍光体は長い残光を示す。欠陥に捕獲された電子は熱エネルギーによって解放されるため、長残光性を示す蛍光体は光励起しなくても加熱することによって発光する。これをサーモルミネッセンスという。図 5 に励起光を遮断した状態でのサーモルミネッセンスを示す。温度を上げていくと 130°C と 225°C で発光した。このことから電子を捕獲する欠陥が存在し、かつ 2 種類存在することが示唆される。

$\text{Ca}_2\text{Sn}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ の Sn^{4+} サイトが Mn^{2+} で置換されたとすると電気的中性条件のため、 $\text{Ca}_2(\text{Sn}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{Al}_2\text{O}_{9-x}$ のように酸素欠損が生じている可能性がある。酸素欠損は正の電荷を帯び、光励起された電子を捕獲することができる。よって、サーモルミネッセンスにより存在が示唆される 2 種類の欠陥のうちの 1 つはこの酸素欠損ではないかと考えている。

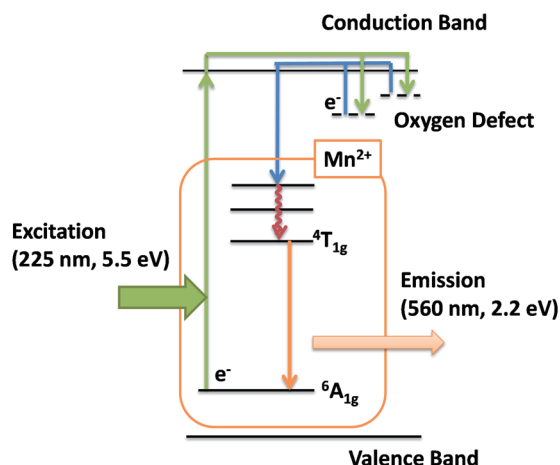


図 6 $\text{Ca}_2\text{Sn}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ に導入された Mn^{2+} の発光および長残光性発現のメカニズム

$\text{Ca}_2\text{Sn}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ に導入された Mn^{2+} の発光および長残光性発現のメカニズムについて、Hosono ら [10] や Iwasaki ら [11] によって提案されたメカニズムを参考にして推測し、図 6 に示す。励起光により Mn^{2+} から電子が放出され、 Mn^{2+} は、より正に帯電した $(\text{Mn}^{2+})^+$ となり、電子は伝導帯まで励起される。この電子は酸素欠損などの欠陥サイトに捕獲される。この捕獲された電子が長残光性発現の原因となる。捕獲された電子は室温程度の熱エネルギーで伝導帯へ再び励起され、 $(\text{Mn}^{2+})^+$ と結合する。これによりエネルギーの高い、つまり励起状態の Mn^{2+} が生成する。いくつかの無輻射遷移過程を経て、最終的に励起状態 4T_{1g} から基底状態 6A_{1g} へ遷移する過程で発光する。

現在、長残光性蛍光体は高輝度蓄光式誘導標識に応用されているが、発光イオンとして Eu^{2+} が採用されている。このため発光色は緑色、あるいは青色に限られている。発光輝度は劣るものの、黄色というこれまでとは異なる発光色で長残光を示したことは注目に値する。

4. まとめ

2 種類のスズ酸塩 $\text{K}_2\text{MgSn}_7\text{O}_{16}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Sn}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ に発光イオンを導入して新しい蛍光体を合成することを試みた。前者では青白色の蛍光が観測された。ただし、その蛍光が、同時に生成した未同定の不純物相に由来する可能性は現時点では完全に否定できず、不純物相の同定など更なる研究が必要である。後者では黄色の蛍光、さらに数十秒に渡って目視で確認できる長残光性を示した。いずれの蛍光体も比較的安定的に確保できる元素から構成されていることも注目すべき点である。本研究ではいずれも発光イオンを

1 種類しか導入していない。第 2、第 3 の発光イオンを導入して、発光色の調整、多色化が可能だと考えている。

参考文献

- [1] B. Lei, B. Li, X. Wang, and W. Li: Green emitting long lasting phosphorescence (LLP) properties of $\text{Mg}_2\text{SnO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ phosphor, *J. Lumin.* 118, 173 (2006).
- [2] G. Che, C. Liu, X. Li, Z. Xu, Y. Liu, and H. Wang; Luminescence properties of a new Mn^{2+} -activated red long-afterglow phosphor, *J. Phys. Chem. Solids* 69, 2091 (2008).
- [3] S. Abe, H. Yamane, and H. Yoshida: Synthesis and Photoluminescence of Ca-(Sn,Ti)-Si-O compounds, *Mater. Res. Bull.* 45, 367 (2010).
- [4] K. Uheda, A. Horiuchi, H. Takizawa, and T. Endo: Synthesis and Crystal Structure of Novel Hollandite Compounds $\text{A}_x\text{Mg}_{x/2}\text{Sn}_{8-x/2}\text{O}_{16}$ (A = K, Rb, and Cs), *J. Porous Mater.* 6, 161 (1999).
- [5] H. Yamane, S. Abe, R. Tu, and T. Goto: A ramsayite-type oxide, $\text{Ca}_2\text{Sn}_2\text{Al}_2\text{O}_9$, *Acta Cryst.* E66, i72 (2010).
- [6] N. Sharma, J. Plévert, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, and T. J. White: Tin Oxides with Hollandite Structure as Anodes for Lithium Ion Batteries, *Chem. Mater.* 17, 4700 (2005).
- [7] Y. Tanabe and S. Sugano: On the Absorption Spectra of Complex I, *J. Phys. Soc. Jpn* 9, 753 (1954).
- [8] T. Murata, T. Tanoue, M. Iwasaki, K. Morinaga, T. Hase: Fluorescence Properties of Mn^{4+} in $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ compounds as red-emitting phosphor for white LED, *J. Lumin.* 114, 207 (2005).
- [9] C. J. Duan, A. C. A. Delsing, and H. T. Hintzen: Photoluminescence Properties of Novel Red-Emitting Mn^{2+} -Activated MZnOS (M = Ca, Ba) Phosphors, *Chem. Mater.* 21, 1010 (2009).
- [10] H. Hosono, T. Kinoshita, H. Kawazoe, M. Yamazaki, Y. Yamamoto, and N. Sawanobori: Long Lasting Phosphorescence Properties of Tb^{3+} -Activated Reduced Calcium Aluminate Glasses, *J. Phys. Condens. Mater.* 10, 9541 (1998).
- [11] M. Iwasaki, D. N. Kim, K. Tanaka, T. Murata, and K. Morinaga: Red Phosphorescence Properties of Mn Ions in $\text{MgO} - \text{GeO}_2$ Compounds, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4, 137 (2003).