

希土類フリーZnO-LiGaO<sub>2</sub> 固溶蛍光体の合成と発光特性

井上幸司\*, 谷澤之彦\*, 藤原基芳\*

Synthesis and Luminescent Property of ZnO-LiGaO<sub>2</sub> (s.s.) Phosphors without Rare Earth

Koji INOUE, Yukihiko TANIZAWA and Motoyoshi FUJIWARA

In this study, the powders of ZnO and  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> were prepared from the metal organic compounds. (1-x)ZnO-x(LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub> (s.s.) were synthesized by heating at 1050 °C for 4 h in carbon bed. The XRD pattern of the compound powders was measured, and SEM images were observed. Since the diffraction peaks of LiGaO<sub>2</sub> were not detected in the obtained powders, 20 mass % of (LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub> seemed to be perfectly solved in ZnO. Furthermore, LiGaO<sub>2</sub> raised a bandgap of ZnO than MgO.

Key words: ZnO, Wide-Bandgap, Blue, Phosphor, Complex Phosphor, Rare Earth Free

## 1. はじめに

酸化亜鉛(ZnO)は、ワイドバンドギャップ半導体として知られ、また、バンドギャップを利用した発光特性が注目されている<sup>1-10)</sup>。現在、ディスプレイ用蛍光体の中で、紫外線や電子励起による発光を示す蛍光体として ZnS: Ag, Cl, ZnO:Zn や ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> などがあるものの、発光波長の最適化、有害性、短寿命などの諸課題があり、新規の蛍光体が求められている。これまでに、三重県工業研究所では、ZnO の Zn<sup>2+</sup>サイト (0.088 nm) にイオン半径が近い Mg<sup>2+</sup>イオン (0.086 nm) を強制固溶させることでバンドギャップをワイド化させることに成功し、発光色を緑から青色にシフトした新規で希土類フリーの青色蛍光体を開発した<sup>11)</sup>。これは、ディスプレイ用材料のみならず、太陽電池の変換効率向上を目的とした波長変換材料の技術として活かせるものと考えている。しかし、Mg<sup>2+</sup>イオンの固溶量を大きくするほどバンドギャップがワイド化して発光色がより青色化できるが、現在のところその固溶量の限界が約 12 mol%となっている<sup>12)</sup>。

Zn<sup>2+</sup>サイトにイオン半径が近い Mg<sup>2+</sup>イオンが

\* プロジェクト研究課

有利であるものの、固溶量をさらに増加できない要因は ZnO (六方晶系) と MgO (立方晶系) の結晶構造が異なるためである。

一般に、固溶体を形成させるには同じ結晶構造であることが求められる。ZnO と同じ六方晶系の酸化物として BeO が知られているが、有害な化合物であることから実用化の観点で不利となる。そこで、結晶学的に六方晶系に近い構造として三方晶系が知られていることから、ZnO のバンドギャップのワイド化に三方晶系の酸化物が期待できる。

そこで、本研究では、三方晶系の酸化物で希土類フリーの $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>に注目し、 $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>を ZnO に固溶させた化合物を合成し、その発光特性などを評価した。

## 2. 実験方法

## 2. 1 出発原料

本研究では出発原料として、亜鉛アセテート水和物 (Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 純度: 98 %), シュウ酸アンモニウム (NH<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COO) 純度: 99.9 %), リチウムアセテート (Li(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O) 純度: 99.9 %), ガリウムアセテート (Ga(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub> 純度: 99 %), ギ酸水和物 (HCOOH · 2H<sub>2</sub>O 純度: 98 %) を用

いた。

## 2. 2 ZnO および $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>の作製

亜鉛アセテート水和物およびシュウ酸アンモニウムを 1 : 1 (mol%)となるように蒸留水に溶解および調製し、共沈法により有機酸複塩を作製した。これを大気中において 700 °C で 2 時間焼成して ZnO 粉末を作製した。次に、リチウムアセテートおよびガリウムアセテートを 1 : 1(mol%)となるように蒸留水に溶解および調製し、あらかじめ調製しておいたギ酸水和物を添加してオートクレーブ法 (110 °C で 10 時間) で養生し、その後大気中において 700 °C で 2 時間焼成して $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>粉末を作製した。

## 2. 3 ZnO-(LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub> 固溶体の作製

2. 2 節で合成した ZnO 粉末および $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>粉末を (1-x)ZnO-x(LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub> 固溶体 (x=0.00 ~ 0.20)になるよう秤量し、それぞれをアルミナ乳鉢で十分に混合した粉末を大気中において 1000 °C で 2 時間仮焼成した後、さらに炭素粉末中において 1050 °C で 4 時間熱炭素還元焼成して (1-x)ZnO-x(LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub> 固溶体粉末を作製した。

なお、一連の作業は、図 1 のフローのとおりである。

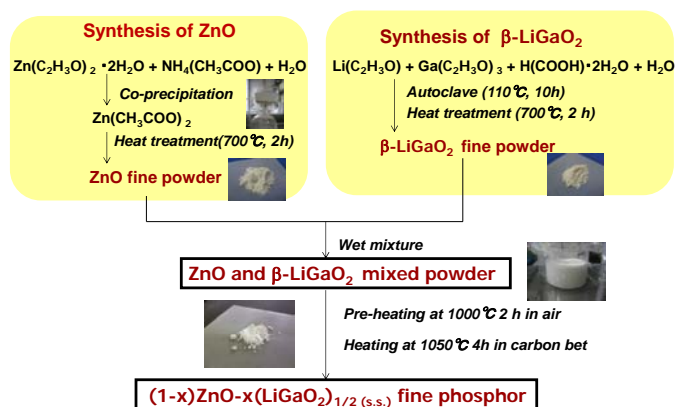


図 1 溶液調製のフロー図

## 2. 4 特性評価

### 2. 4. 1 結晶相同定

合成した粉末の結晶相同定を X 線回折 (X-ray Diffraction : XRD) 装置により行った。X 線回折装置には株式会社 桐リガク製 Ultima IV を用いた。

### 2. 4. 2 固溶量測定

歪みのない結晶格子に何らかのイオンが固溶すると、格子定数が変化し、それに伴い結晶相同定

結果のピーク位置も変位する。そこで、(1)式に示すブラッグの式及び(2)式に示す六方晶系の結晶構造における面間隔と格子定数の関係式を用いて結晶相回折結果から格子定数を求め、試料の固溶量の限界値を明らかにした。

$$\text{ブラッグの式: } d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

$d$  : 面間隔  
 $n$  : 整数 ( $n = 1, 2, 3 \dots$ )  
 $\lambda$  : 入射 X 線波長  
 $\theta$  : 入射 X 線角度

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

$d$  : 面間隔  
 $a, c$  : 結晶の格子定数  
 $h, k, l$  : ミラー指数

### 2. 4. 3 微細構造観察

試料の粒子形態について走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6510M 日本電子(株)製) により微細構造観察を行った。

本実験では、前処理として粉末を真鍮製の試料台 (Type-AB BSBM 日進 EM(株)製) にカーボン製の粘着シート (STR-9180 日進 EM(株)製) により付着、固定した。観察面には Pt 粒子をコーティングした。Pt 粒子のコーティングには、イオンコーター (JEOL-1600 Auto-fine-coater 日本電子(株)製) を用い、イオンスパッタ法により行った。

### 2. 4. 4 紫外線励起蛍光波形測定

合成した粉末を分光蛍光光度計 (F-4500 形 日立ハイテクノロジー(株)製) を用いて三次元波長測定により最も強い発光強度が得られる励起波長の特定、発光スペクトル測定により発光ピーク波長の測定を行った。分光計はキセノンランプ光源の光を励起分光器により分光してスリットを透過後に試料に照射、試料により放出された蛍光を蛍光分光器により分光、光電子増倍管でシグナルを増大させた後に検出器によって検出することで光学特性を測定した。

## 2. 4. 5 紫外可視分光測定

合成した蛍光粉末を分光蛍光光度計 (V-570 日本分光(株)製) を用いて紫外可視分光法により吸収スペクトルの測定を行った. 分光計はキセノンランプ光源の光をプリズムにより分光して透過後, 試料に照射した. 試料に照射される前後の光特性を検出器でスペクトル測定し, 吸収スペクトルを得た.

## 3. 結果と考察

### 3. 1 結晶相同定および格子定数の評価

ZnO および $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>を原料とし, 1050 °C で4時間還元焼成して(LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub>の添加量0 mol%-20 mol%の範囲で合成した試料の結晶相同定の結果を図2に示す.

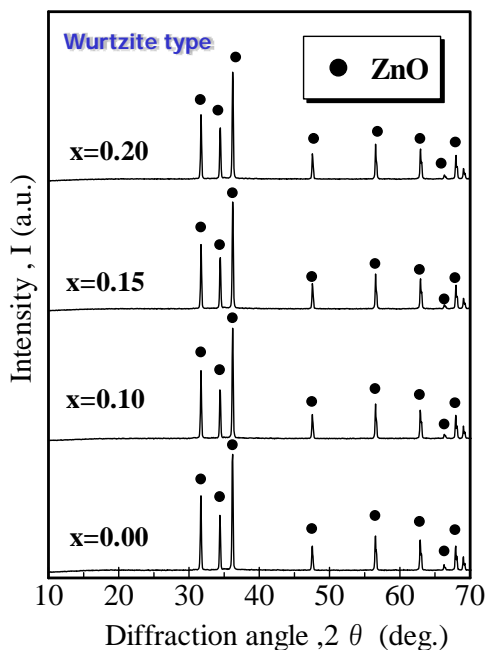


図 2 1050 °C で熱炭素還元焼成した (1-x)ZnO-x(LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub> 固溶体の粉末 XRD パターン

この結果から, 全ての焼成条件において六方晶系の ZnO の結晶相が確認された. また, ZnO および $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>が原料であることから, 未固溶の $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>が残留する可能性があったが, $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>は析出されなかった. よって, ZnO に(LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub>が 20 mol%以上固溶できることが明らかとなった.

図3に XRD 測定結果から式(1), (2)を用いて算

出した六方晶系 ZnO の a 軸および c 軸格子定数と (LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub> 添加量の関係を示す.

この結果によると, a 軸は $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>の添加量が大きくなると格子定数が短くなり, c 軸は $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>の添加量が大きくなると長くなった. よって, 出発原料として ZnO および $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>を用いて合成した場合,  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>を ZnO に十分固溶させることができた.

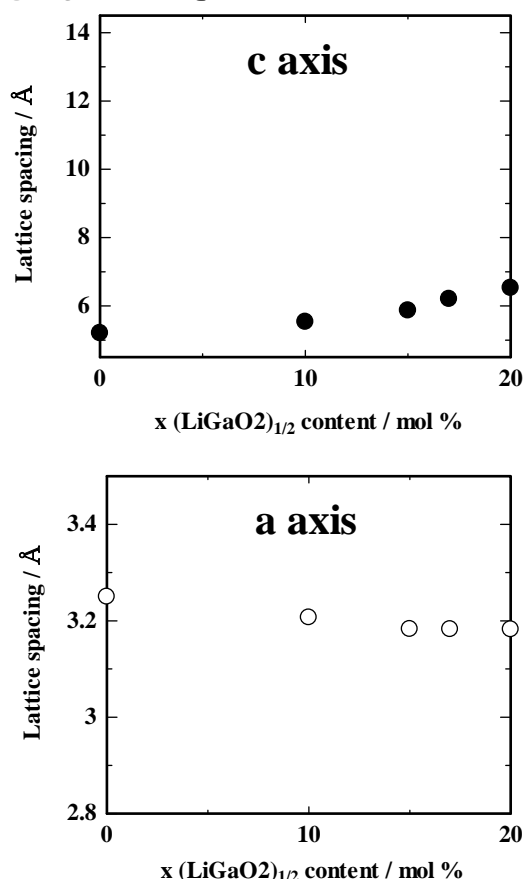


図 3 1050 °C で熱炭素還元焼成した (1-x)ZnO-x(LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub> 固溶体における LiGaO<sub>2</sub> 添加量に対する a 軸長 (左) および c 軸長 (右) の変化

この結果によると, a 軸は $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>の添加量が大きくなると格子定数が短くなり, c 軸は $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>の添加量が大きくなると長くなった. よって, 出発原料として ZnO および $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>を用いて合成した場合,  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>を ZnO に十分固溶させることができた.

なお, これまで Mg<sup>2+</sup>を ZnO に固溶させた結果<sup>12)</sup>では固溶量限界が約 12 mol%であったことから, ZnO のワイドバンドギャップ化にはカチオン価数の観点で $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>が有効であることが明らかとなった.

### 3. 2 微細構造観察

1050 °C で熱炭素還元焼成した ZnO-(LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub> 固溶体粉末の微細構造観察結果を図 4 に示す。

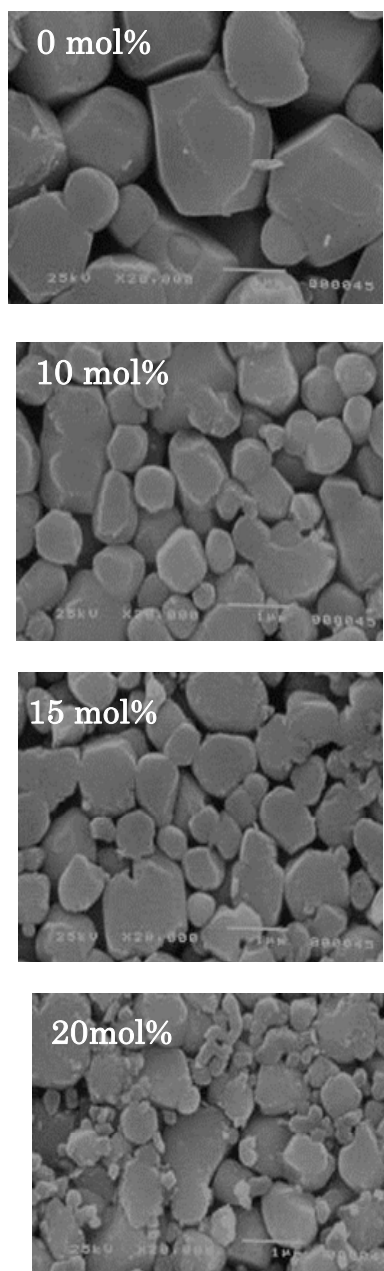


図 4 1050 °C で熱炭素還元焼成した (1-x)ZnO-x(LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub> 固溶体粉末の SEM 写真

β-LiGaO<sub>2</sub> を添加していない SEM 写真 (0 mol%) では ZnO の自形である六方晶系が明確に観察された。そして、β-LiGaO<sub>2</sub> の添加量が大きくなるほど、ZnO の結晶成長が抑制される傾向がみられた。これは、β-LiGaO<sub>2</sub> は 2 種類のカチオン

を有した酸化物であり、六方晶系の構造に近い三方晶系であっても結晶構造が複雑となるため結晶の形態が崩れたものと推察される。

図 5 に 1050 °C で熱炭素還元焼成した ZnO-(LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub> 固溶体粉末の発光測定結果を示す。

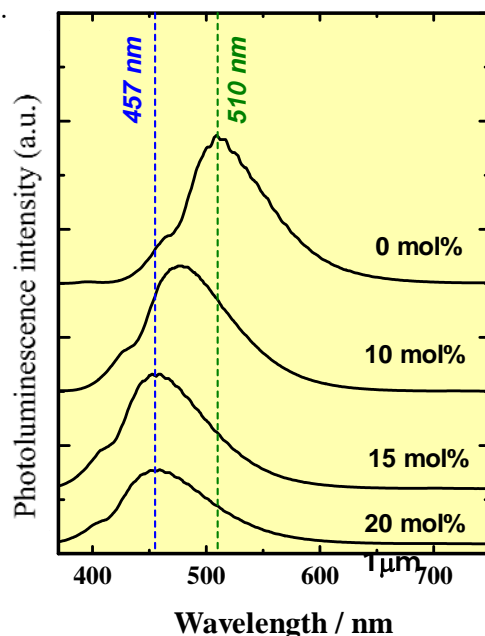


図 5 1050 °C で熱炭素還元焼成した (1-x)ZnO-x(LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub> 固溶体粉末の紫外線励起による発光スペクトル

この結果から、全ての条件において ZnO の酸素欠陥に起因する 450-510 nm 付近を頂点とするブロードな蛍光ピークが確認された。

さらに、図 6 に蛍光ピーク波長と MgO および (LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub> 添加量の関係を示す。

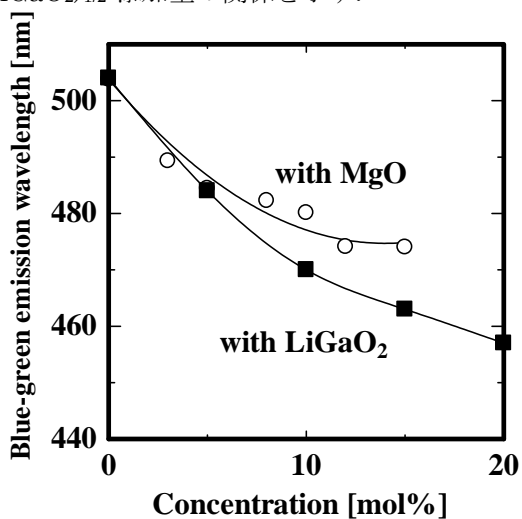


図 6 1050 °C で熱炭素還元焼成した ZnO 系に対する MgO および LiGaO<sub>2</sub> 添加量に対する発光ピーク波長の変化

この結果によると、全ての焼成温度で酸化マグネシウムを添加していない試料に比べて添加した試料の発光ピーク波長が低波長側にシフトしていることが確認できる。

一般に、本実験で  $Zn^{2+}$  に  $Li^+$  および  $Ga^{3+}$  が置換するように、母体試料の原子にそれよりも原子径が小さい原子が置換固溶すると、格子が歪み、図 3 の結果 (a 軸の変化) で示されたように原子同士の原子間距離が小さくなる。すると、原子間距離が小さくなったことで隣接する原子同士の電子軌道の反発が強まり、それに伴い隣接する原子間のエネルギー準位の差も広がる<sup>8-10)</sup>。このように、 $ZnO$  に  $\beta\text{-LiGaO}_2$  が固溶すると  $ZnO$  のバンドギャップが広がるため、発光ピーク波長が低波長化したものと考えられる。

次に、図 7 で作製した粉末の透光性を評価するために、光吸収スペクトル結果を図 7 に示す。

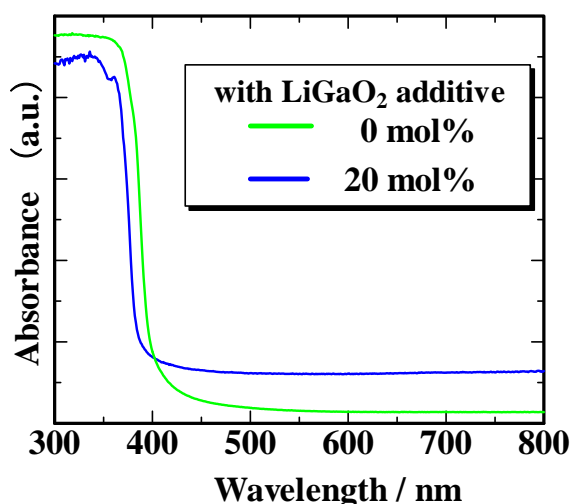


図 7 1050 °C で熱炭素還元焼成した  $(1-x)ZnO-x(LiGaO_2)_{1/2}$  固溶体粉末の光吸収スペクトル

$ZnO$  および  $(LiGaO_2)_{1/2}$  を 20 mol% 固溶させた試料は吸収端が 400nm 近傍に観測され、 $ZnO$  のバンドギャップ (3.2 eV(387nm)) に起因することがわかる。そして、 $\beta\text{-LiGaO}_2$  を固溶させるとその吸収端が低波長化することがわかった。

これも  $\beta\text{-LiGaO}_2$  が  $ZnO$  に固溶されることによって、 $ZnO$  のバンドギャップがワイド化されて、吸収波長が高エネルギー化 (低波長化) された証拠と考えられる。

次に、図 5 の発光スペクトルから CIE (色度座標) の結果を図 8 に示す。

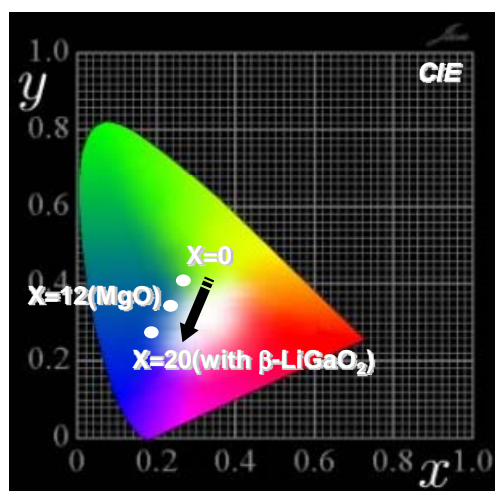


図 8 1050 °C で熱炭素還元焼成した  $(1-x)ZnO-x(LiGaO_2)_{1/2}$  固溶体粉末の発光スペクトルから算出した CIE 結果

CIE 結果から、 $ZnO$  に  $\beta\text{-LiGaO}_2$  を固溶させることで緑色発光から青色発光へブルーシフトすることがわかる。これは、 $Mg^{2+}$  が  $ZnO$  に固溶するメカニズムと同様であり、バンドギャップが大きい  $\beta\text{-LiGaO}_2$  (5.6 eV<sup>13)</sup> が  $ZnO$  (3.2 eV<sup>10)</sup> に固溶されることで  $ZnO$  のバンドギャップが広がって、緑色発光から青色発光へ低波長化 (ブルーシフト) したと考えられる<sup>14)</sup>。

#### 4. まとめ

本実験では有機酸複塩を利用して  $ZnO$  および  $\beta\text{-LiGaO}_2$  を予め調製し、それらを使って  $ZnO-(LiGaO_2)_{1/2}$  固溶体を合成し、その特性評価を行った。

- (1) 共沈法およびオートクレーブ法を駆使することで、 $ZnO$  および  $\beta\text{-LiGaO}_2$  を合成できた。
- (2)  $ZnO$  および  $\beta\text{-LiGaO}_2$  を原料とし、それらを熱炭素還元焼成することで  $\beta\text{-LiGaO}_2$  を  $ZnO$  に固溶させ、青色で発光する蛍光体を合成できた。
- (3) 本手法では  $MgO$  よりも  $\beta\text{-LiGaO}_2$  の方が  $ZnO$  のバンドギャップをよりワイド化できた。

#### 謝辞

本研究の一部は、環境省 地域の技術シーズを活用した再エネ・省エネ対策フェーズビリティ調査委託業務 (環境・エネルギー関連技術の集積による地域の低炭素社会づくり等の促進のためのフェーズビリティ調査) の下で行われました。感謝



の意を表します。

### 参考文献

- 1) 竹内学：“表面技術”. 56, 5, p252 (2005)
- 2) 長祥隆：“セラミック工学ハンドブック【第2版】[応用]”. 日本セラミックス協会. p99 (2002)
- 3) 財団法人経済産業調査会：“鉱物便覧 平成14年度版 “. p134 (2003)
- 4) 結晶工学ハンドブック委員会編：“結晶工学ハンドブック”. p730 (1971)
- 5) 長祥隆：“セラミックス工学ハンドブック【第2版】[基礎]”. 日本セラミックス協会. p252 (2002)
- 6) 橋本忍：“セラミックスパウダーの形状制御に関する研究”. 新東技報 (2001)
- 7) E. M. Levin et al.：“Phase diagrams for Ceramists”. Am. Ceram. Soc., Fig. 2067, p4149 (1969)
- 8) A. Ohtomo et al.：“Structure and optical properties of ZnO/Mg<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub> superlattices”. Appl. Phys. Lett., 75, p980 (1999)
- 9) T. Makino et al.：“Band gap engineering based on Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O and Cd<sub>y</sub>Zn<sub>1-y</sub>O ternary alloy films”. Appl. Phys. Lett., 78, p1237 (2001)
- 10) A. Ohtomo et al.：“Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub> as a widegap semiconductor alloy”. Appl. Phys. Lett., 72, p2466 (1998)
- 11) 井上幸司ほか：“青色系蛍光体用酸化亜鉛系固溶体及びその製造方法並びに青色系蛍光体及びその製造方法”. 特願 2005-50456 (2005)
- 12) K. Inoue et al.：“Chemical preparation and photoluminescence of partially MgO-substituted ZnO powders”. J. Mater. Sci., 41, p1269 (2006)
- 13) T. Omata et al.：“Novel wide band gap alloyed semiconductors, x(LiGaO<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub>-(1-x)ZnO and fabrication of their thin films”, Sci. in China Ser. E-Tech. Sci., 52, p111 (2009)
- 14) T. Omata et al.：“Structural variation and optical properties of ZnO-LiGaO<sub>2</sub> pseudo-binary system”, J. Solid State Chem., 188, p92 (2012)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源としています。)