

フッ化硫化物を母体とする希土類蛍光体の電荷移動状態の調査と 照明用蛍光体への応用

Charge Transfer State Study of Rare Earth Fluorosulfide Compounds for Lighting Applications

石垣 雅^a, 岡田 将大^a, 吉松 良^{a,b}, 本間 徹生^c, 大観 光徳^a
Tadashi Ishigaki^a, Masahiro Okada^a, Ryo Yoshimatsu^{a,b}, Tetsuo Honma^c, Kotoku Ohmi^a

^a鳥取大学, ^b電気化学工業(株), ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aTottori Univ., ^bDenkikagakukogyo Co., Ltd., ^cJASRI

フッ化硫化物系母体材料におけるイオン性-共有結合性の度合いを変化させることで, CTS による青色励起の実現を目指した. 蛍光励起スペクトルの 250 nm 付近のバンドは, イオン性の強い La(I)サイトに置換された Eu による CTS 励起帯であると推測される. また, 光学吸収スペクトルより 400~500 nm 付近に Eu 濃度に依存した吸収が見られることから, これは共有結合性の強い La(II)サイトに置換された Eu による CTS 吸収であると推測できる. 2 種類の La サイトはそれぞれに Eu が置換されており, CTS の起源となっていると示唆された.

キーワード: 希土類, フッ化硫化物, CTS 励起帯, EXAFS

背景と研究目的:

今日の LED 照明の主流は青色 LED+黄色蛍光体による疑似白色光で, 特定メーカーによる特許の制限があるとともに, 要素となる光波長が 2 波長で演色性に難がある. この技術的課題を克服するために, Eu^{2+} を発光中心に持つ窒化物や酸窒化物などの蛍光体を使った 3 波長型 LED が開発されている. しかし, これらの蛍光体の発光は幅広いスペクトルのため, 従来の蛍光灯に比べ演色性が劣るとともに, 発光が蛍光体の吸収帯に重なり, いわゆる自己吸収を生じ発光効率を低下させる要因となっている. 発光効率向上のための根本的な解決法は, 例えば励起帯 charge transfer state(CTS)を青色光にシフトさせ, 青色のみで励起された Eu^{3+} の線スペクトル型の発光をする赤色発光蛍光体を開発することである. 線スペクトル型の発光を利用できれば吸収帯と発光帯の重なりが抑制され, 演色性の優れた光源となり, 発光効率の飛躍的向上が期待できる. 我々は, Eu^{3+} の電荷移動状態(CTS)に着目し, 青色波長域に CTS 励起帯を有する赤色蛍光体の開発を検討している. 一般的に, 母体の共有結合性が強いほど CTS 励起エネルギーが低くなると考えられており, 現在最も長波長域に CTS 励起帯を有する赤色蛍光体として $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ が報告されている[1]. 前回の実験(2014B1647)では Eu を付活した各種の希土類酸フッ化硫化物の XAFS 測定を行った. 測定により 2 価, 3 価, 混合原子価の母体をおおよそ特定することができ, 原子価特定の基礎となるデータを取得することができた. しかし Eu 付活量が低いため, 母体元素によっては $\mu\text{t} > 0.1$ を下回る試料もかなりあり, 複数の試料で測定を断念した. これらの試料のうち 1 つについて 8 時間の積算測定を行ったところ, 吸収端のジャンプが十分な測定となった. また, 母体希土類元素の選択によって Eu 吸収端の裾に干渉してしまうことも判明した. 本研究では, 酸化フッ化硫化物系母体材料におけるイオン性-共有結合性の度合いを変化させることで, CTS による青色励起の実現を目指した. 本稿では $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ と類似した結晶構造を有する $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}^{3+}$ を作製し, 発光特性の評価, 及び Eu^{3+} の局所構造解析を行った.

実験:

出発原料として粉末の LaF_3 , La_2O_3 , La_2S_3 , EuF_3 を用いた. これらの粉末を乳鉢で混練し, 固相反応法によって Ar 雰囲気中, 780°C で 3 時間焼成を行うことにより, $(\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_3\text{OF}_3\text{S}_2$ を作製した[2]. 作製した試料粉末は, メノウ乳鉢で十分に粉碎した 200 mg の粉末試料を直径 10 mm の圧縮錠剤成型器に入れ, 20 MPa で 5 分加圧し成型した. この際チッ化ホウ素などの充填材は用いていない. 成型した試料は BL14B2 ビームラインにて 19 素子半導体検出器を用い蛍光法により EXAFS

測定を行った。いずれの試料もテスト測定を行い、標準物質以外は数時間～10時間程度の積算を行った。これは、測定対象元素 Eu の濃度が数%と非常に希薄で、測定回数を増やす必要があったためである。

結果および考察：

固相法により作製した試料の粉末 X 線回折により、目的物である $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ (Figure.1 のように結晶学上の 2 種類の La サイトが存在する)の生成を確認した。

Figure.2a に作製試料の PL(photoluminescence) 励起 (PLE: photoluminescence excitation)スペクトルを、Figure.2b に作製試料の拡散反射スペクトルをそれぞれ示す。Figure.2a に見られる 250 nm 付近の励起帯は、イオン性の強い La(I)サイトに置換された Eu による CTS 励起帯であると推測される。また、Figure.2b より 400～500 nm 付近に Eu 濃度に依存した吸収が見られることから、これは共有結合性の強い La(II)サイトに置換された Eu による CTS 吸収であると推測できる。

Figure.3 製試料の Eu L_{III} 吸収端における動径構造関数を示す。

XAFS 解析・シミュレーションソフトウェアパッケージ”Ifeffit”に収録されている”Artemis”により、晶構造データベース ICSD#95692[2] の $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 結晶構造パラメータを元にシミュレーション計算を行った。算出された La(I)及び La(II) サイトにおける動径構造関数(Figure.3 下図)より、2 Å 付近のピークは La(I)サイトに、2.5 Å 付近のピークは La(II)サイトにそれぞれ特有のピークであることが分かる。Figure.3 上図から明らかのように、作製試料において両ピークとも確認できることから、2 種類の La サイトそれぞれに Eu が置換されていると結論づけられる。

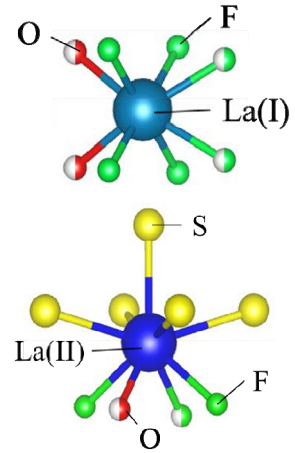


Figure.1. La サイトの配位

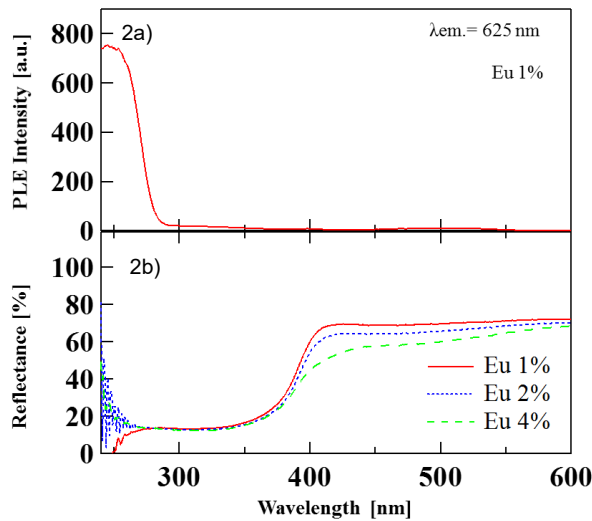


Figure.2a. 作製試料の PL 励起(PLE)スペクトル
2b. 作製試料の拡散反射スペクトル

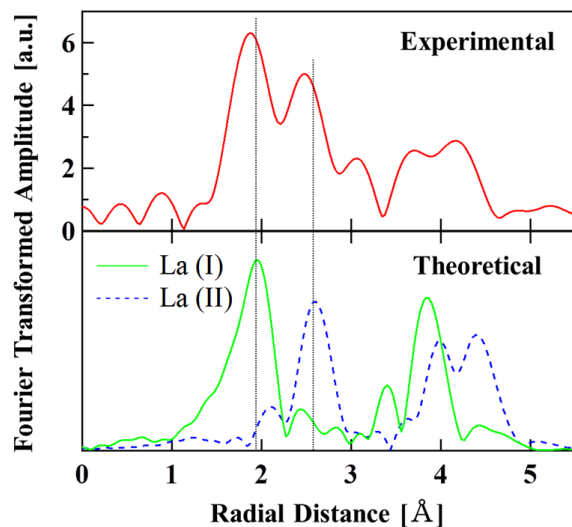


Figure.3. La(I)及び La(II)サイトにおける動径構造関数

今後の課題：

CTS による吸収帯の長波長シフトは認められたが、実用上の観点から考えれば、発光中心の濃度が十分でないため発光強度が微弱である点が課題となっている。発光中心の高濃度賦活を可能にし、室温付近での発光強度が十二分になるよう合成法をさらに工夫する必要があると考えている。

参考文献：

[1] H. Forest, A. Cocco, H. Hersh, *J. Lumin.* **3**, 25 (1970).
[2] D. Pauwels et al., *Solid State Sciences*, **4**, 1471 (2002).