

異種混合アニオン化合物を母体とする蛍光体の Eu^{3+} 電荷移動状態の 調査と照明用蛍光体への応用

Eu^{3+} Charge Transfer Band in Mixed Anion Compounds for LED Lighting Phosphor Materials

大観 光徳¹, 中本 広大¹, 川島 美沙¹, 石垣 雅¹, 本間 徹生², 吉松 良³, 永山 凌¹,
植田 翔伍¹, 猿田 航己¹

K. Ohmi¹, K. Nakamoto¹, M. Kawashima¹, T. Ishigaki¹, T. Honma², R. Yoshimatsu³, R. Nagayama¹,
S. Ueda¹, N. Saruta¹

¹鳥取大学, ²(公財)高輝度光科学研究センター, ³デンカ(株)

¹Tottori University, ²JASRI, ³Denka

我々は現在市販されている白色 LED の発光効率を向上させるため、 Eu^{3+} の電荷移動状態 (CTS) に着目し、酸窒化物系母体に Eu^{3+} を付活することで青色波長域に CTS 励起帯を有する赤色蛍光体の開発を検討している。本稿では XAFS 測定結果より、酸窒化物系母体 $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ において母体のバンドギャップによる CTS エネルギー予測の妥当性及び今後の課題について報告する。

キーワード： 蛍光体、白色 LED、酸窒化物、電荷移動状態

1. 背景と研究目的

我々は、酸窒化物系母体材料に Eu^{3+} を付活し、イオン結合性-共有結合性の度合いを変化させることで Eu^{3+} の電荷移動状態 (CTS) による青色励起と赤色発光の実現を目指している。これまでの研究成果として、La-O-F-S 系母体に Eu^{3+} を付活した蛍光体において、母体のバンドギャップと Eu^{3+} の CTS の間に強い相関があることを確認している[1-4]。本課題では $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}^{3+}$ に着目し、吸収特性を評価した結果、 $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 母体のバンドギャップから予測される CTS エネルギー値よりも低エネルギー側にブロードな吸収が観測された。この吸収は Eu^{2+} によるものと考えられるが、試料中に Eu^{2+} が存在しているという確証はない。そこで、XAFS 測定により試料中の Eu 価数状態を調査することでこの吸収の起源を明らかにし、母体のバンドギャップによる CTS エネルギー予測がこの母体材料にも適用できるのか確認する必要がある。本稿では XANES 解析を行い、試料中の Eu の価数状態を調査することにより $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 母体での CTS エネルギー予測の妥当性を検証した。

2. 実験

出発材料として Y_2O_3 、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 Eu_2O_3 を化学量論比に従い秤量し、固相反応法により N_2 雰囲気中、 1550°C で 2 時間焼成を行うことで $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ ($x=0.01, 0.02, 0.04$) を作製し、BL14B2 にて XAFS 測定を行った。試料は BN によって希釈し、圧縮錠剤成型器によりペレット状に成型したものをイオンチャンバーと自動サンプルチェンジャーを用い透過法で測定した。測定は Eu の L_{III} 端を対象とした。

3. 結果および考察

試料の XRD パターンから目的物である $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の生成、および PL スペクトルから Eu^{3+} による赤色発光をそれぞれ確認している。Figure 1a) に作製試料の PL 及び PL 励起 (PLE) スペクトルを、Figure 1b) に作製試料の拡散反射スペクトルを示す。Figure 1a) より 310 nm 付近にピークを持つ励起帯が確認できる。Figure 1b) より Eu 無付活試料のスペクトルから、250~290 nm 付近に母体のバンド端吸収を確認できる。また、290~380 nm 付近に確認できる吸収は母体のバンド端吸収より低エネルギー側に存在し、且つ Eu 無付活試料においては確認できないことから CTS 吸収だといえる。つまり、Figure 1a) より確認できる励起帯は CTS によるものだといえる。この CTS は母体のバンドギャップにより予測した CTS エネルギー値とほぼ一致する[1-4]。一方で

380~570 nm 付近に確認できる吸収は Eu 無付活試料において確認できないことから CTS もしくは Eu^{2+} による吸収だと推測されるが、現時点ではどちらかであるかは判別できない。

Figure 2 に作製試料および $\text{SCA}(\text{Eu}^{2+})$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{Eu}^{3+})$ の XANES スペクトルを示す。Figure 2 より、6970 eV と 6975 eV 付近に吸収端があり、Eu 濃度を変化させて作製した全ての試料において Eu の 2 価と 3 価が共存していることが分かる。Eu 添加濃度と Eu^{2+} と Eu^{3+} の存在比に関係性は見られない。

今回の XAFS 測定の結果、Figure 1b) に観測された 380~570 nm 付近の吸収は CTS によるものではなく Eu^{2+} によるものである可能性はかなり高いと考えられる。その理由は、 $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ には 4 つの Y サイトが存在しているが、ほぼ等価であるため Y サイトに置換された Eu^{3+} の CTS 励起帯および吸収帯は 1 つだけ観測されると考えられるからである。このことより、 $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 母体において、バンドギャップから予測される CTS エネルギー値と実際の CTS エネルギー値は近いと考えられる。一方で、その後の実験から、作製試料の目的結晶相の生成割合と PL 発光強度に相関性がなく、むしろ非晶質な試料の発光強度が高いことを確認している。従って Figure 1a) において観測される CTS は目的相の Y サイトに置換された Eu^{3+} によるものと考えにくい。今後、 Eu^{3+} がどこに置換され、どのような配位環境で存在しているのか調査する必要がある。また、作製試料中の Eu^{3+} の XANES スペクトル強度の割に発光強度が低いため、発光に寄与していない Eu^{3+} が存在していると考えられ、試料の作製条件を再考する必要がある。

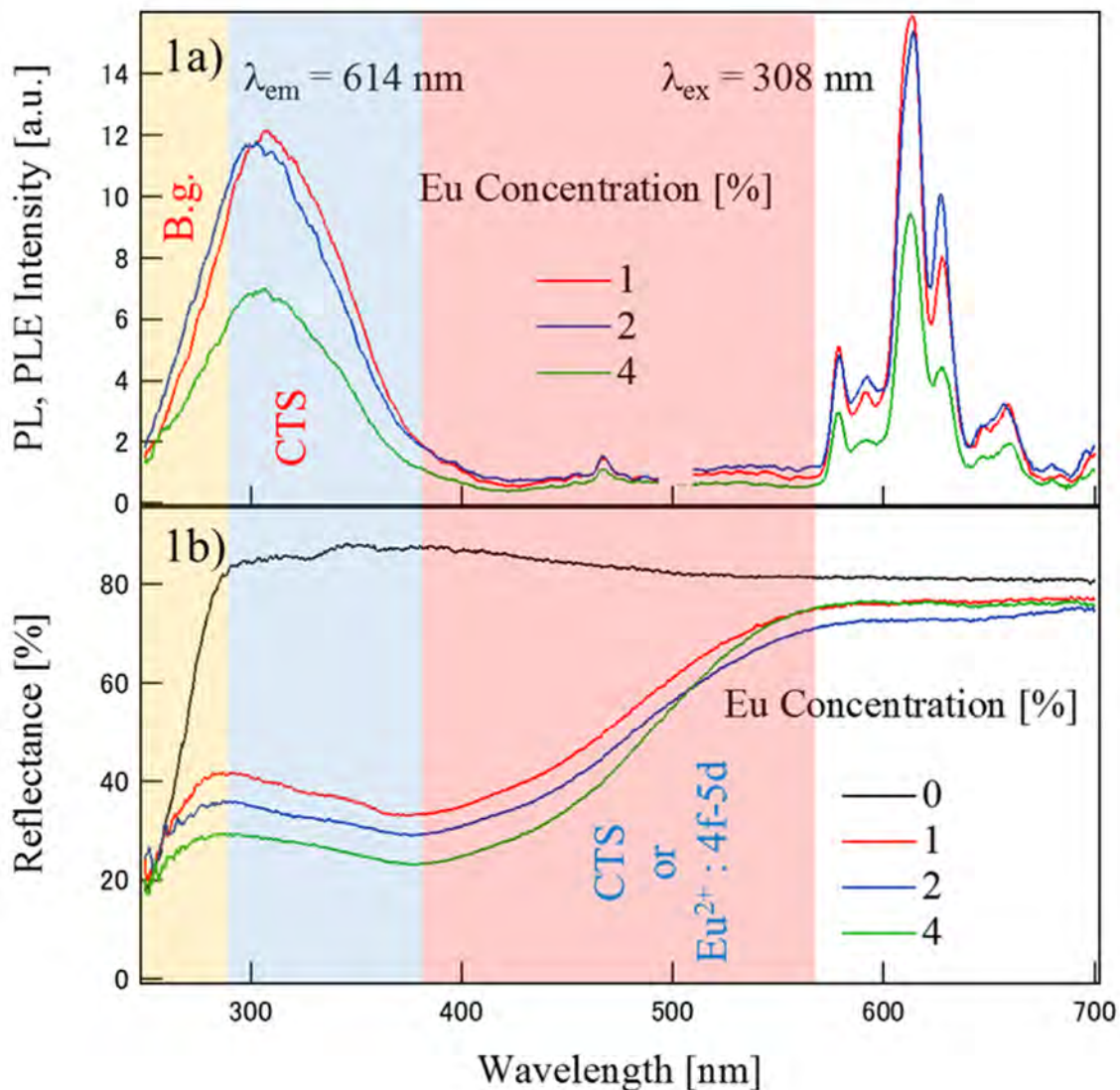


Fig.1 作製試料の 1a) PL、PL 励起スペクトルおよび 1b) 拡散反射スペクトル

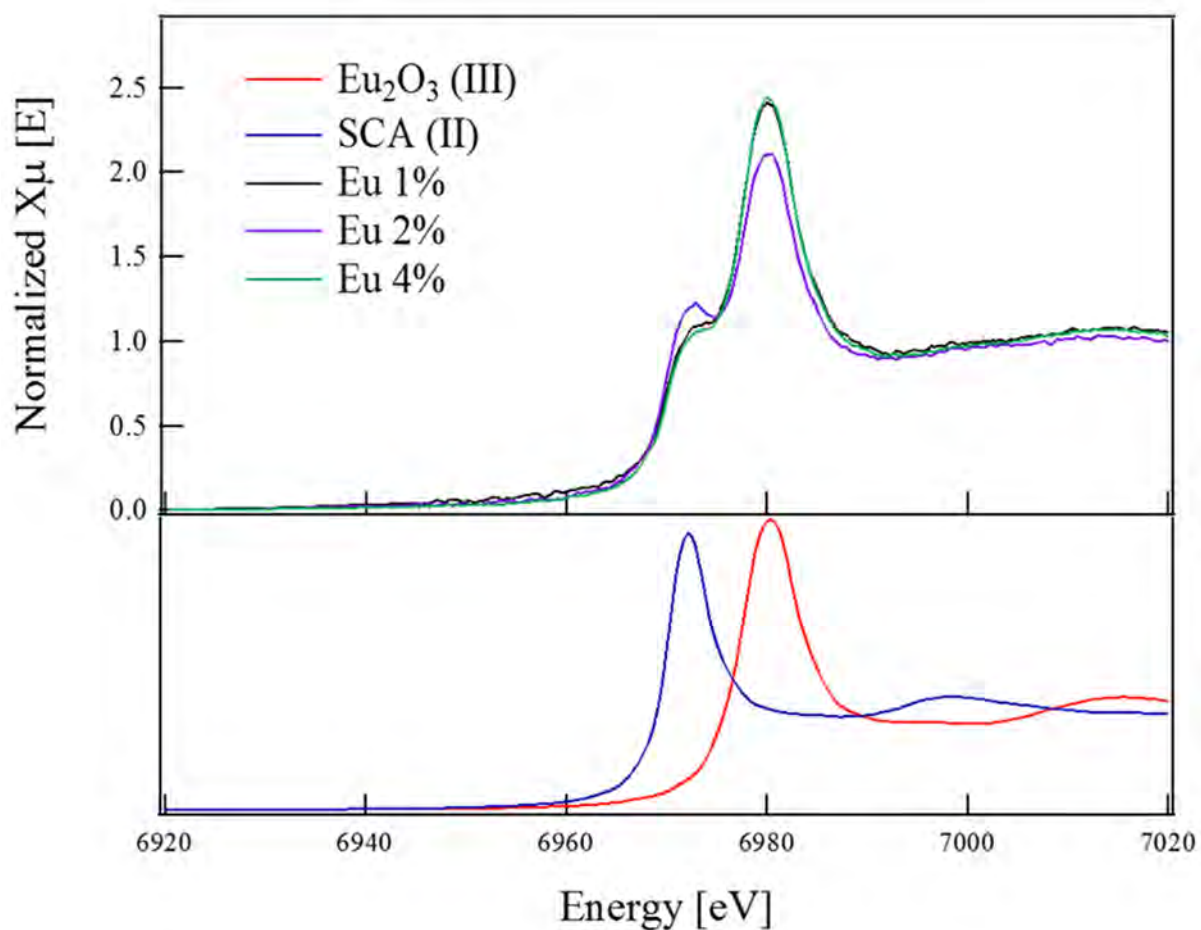


Fig.2 作製試料および Eu_2O_3 、 $(\text{SrBaCa})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ (SCA) の XANES スペクトル

参考文献

- [1] 岡田将大“ Eu^{3+} 発光中心の電荷移動状態(CTS)に関する研究-(LaGd)-O-F-S 及び Y-Si-O-N 系赤色蛍光体-(2017)
- [2] 岡田将大、石垣雅、吉松良、大観光徳“(LaGd)-O-F-S 及び Y-Si-O-N 系母体中における Eu^{3+} 発光中心の電荷移動状態”発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会 EID31 (2017)
- [3] R. Yoshimatsu, M. Okada, T. Ishigaki, S. Watanabe, T. Honma, and K. Ohmi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 56, 0332601 (2017).
- [4] 岡田将大、加藤聖也、石垣雅、吉松良、大観光徳“ $\text{La}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{S}_3:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体における電荷移動状態(CTS)励起帯”第 63 回応用物理学会春季学術講演会 21a-S423-1 (2016)