

# 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 Band Research of Fluorosulfide Rare Earth Phosphor for LED Lighting Materials

石垣 雅<sup>a</sup>, 大観 光徳<sup>a</sup>, 吉松 良<sup>a,b</sup>, 本間 徹生<sup>c</sup>  
Tadashi Ishigaki<sup>a</sup>, Kotoku Ohmi<sup>a</sup>, Ryo Yoshimatsu<sup>a,b</sup>, Tetsuo Honma<sup>c</sup>

<sup>a</sup>鳥取大学, <sup>b</sup>電気化学工業(株), <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Tottori Univ., <sup>b</sup>DENKA, <sup>c</sup>JASRI

幅広い励起帯・発光帯は、白色化が容易である一方、不要なバンド間での電子遷移を介在するため、発光効率を低下させる。理想的な白色照明には適当な幅の励起帯により励起し、十分な強度の3原色の線スペクトルが求められる。本研究ではEu<sup>3+</sup>電荷移動状態(CTS)励起帯に着目し、青色波長域のみに励起帯を有し、且つシャープな赤色発光を示す蛍光体の作製を目指し、酸素-フッ素-硫黄をアニオンとする化合物を合成し検討を行った。

**キーワード：** 電荷移動状態(CTS)、酸フッ化硫化物、XANES

### 背景と研究目的：

一般的な白色LEDは青色LEDと青色励起可能な黄色蛍光体とを組み合わせることで白色光を得ているが、赤色成分不足のため演色性が悪い。この問題を改善するため、赤色蛍光体に加えられており、CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>等が実用化されている。しかし、この蛍光体は近紫外～橙色領域にかけて幅広い励起帯があり、黄色蛍光体からの発光も吸収するので効率低下の一因となる。また、深赤色の発光成分は視感度が低いため照明光として有効でない。そこで我々は、近紫外～青色波長域で励起可能なEu<sup>3+</sup>の電荷移動状態(CTS)励起帯を有する赤色蛍光体の研究を行ってきた。現在、CTS励起帯が最も長波長側(近紫外領域)にある赤色蛍光体としてLa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>が知られている。La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Sは発光中心の置換サイトであるLaサイトがイオン性の強いO<sup>2-</sup>面と、共有結合性のS<sup>2-</sup>面に挟まれた層状構造を有している[1]。またCTS励起帯は、母体の共有結合性によって励起波長域が大きく異なることが知られている。

本研究では、アニオン元素の組み合わせによりEu<sup>3+</sup>中心の配位環境、特にイオン性-共有結合性の度合いを制御することで、CTS励起帯による近紫外～青色励起の実現を目指して酸フッ化硫化物系母体材料の探索を行った。La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Sと同様な層状構造を有する母体材料としてYFS[2], La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>に着目した。La<sup>3+</sup>イオンに挟まれたO<sup>2-</sup>, Fイオン層, S<sup>2-</sup>イオン層による層状構造を有しており、La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Sと同様な構造となっている。本稿では、La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, YFSにEuを付活した蛍光体の作製及び評価を行ったので報告する。

### 実験：

YFS:Euは出発原料にYF<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub>を用い、固相反応法でAr雰囲気中、900°C、1時間焼成することで作製した。La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>:Euは出発原料にLaF<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub>を用い、固相反応法でAr雰囲気中、800°C、1時間焼成することで作製した。La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Euは出発原料にLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とLa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>とEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、固相反応法でAr雰囲気中、1100°C、1時間焼成することで作製した。

XANES測定はSPRING-8 BL14B2にて、備え付けのイオンチャンバーと測定試料交換の"sample catcher system"を使い、YFS:EuとLa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:EuはEu-L<sub>III</sub>を透過法で室温にて測定を行った。測定試料は吸収係数を算出した上で、予め窒化ホウ素と所定量を十分に混合し、φ10 mmの圧粉体としてポリエチレンバックに封入して準備した。吸収端でのジャンプが小さいLa<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>:Eu試料では、窒化ホウ素を混ぜずにペレットにし、19素子SSDを用いて蛍光法にて行った。試料へのX線照射時間は予備実験による照射で決定した。なお、Eu<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>の標準試料はそれぞれ市販のSr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:EuとEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた。蛍光分光測定はOxford OPTICOOLを用いて5~300 Kの範囲で

行い、拡散反射スペクトルは日本分光製 FP-6500 に積分球 ISF-513 を設置して測定した。

**結果および考察：**

YFS:Eu, La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>:Eu, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu のそれぞれの Eu の XANES 測定の結果を図 1 に示す。6970 eV 付近のピークは Eu<sup>2+</sup>に起因するピークであり、6980 eV 付近のピークは Eu<sup>3+</sup>に起因するピークである。これらの吸収スペクトルを標準物質と比較し、表 1 にそれぞれの試料に含まれる価数の割合を算出した結果を示す。この結果によれば、La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu > La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>:Eu > YFS:Eu の順に Eu<sup>3+</sup>の含有量が多く、Eu<sup>2+</sup>の割合が少ないことが分かる。これはそれぞれの母体の基礎吸収端の大小関係の順に一致する。このことから、バンドギャップが大きく(イオン性結合が強く)なるほど Eu が 3 価イオンとして母体に取り込まれ、バンドギャップが小さい(共有結合性が強い)ほど Eu が 2 価のイオンとして母体中に存在していることが示唆される。これにより La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> は La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S よりも共有結合性が強く、かつ Eu が 3 価イオンで母体に取り込まれている。つまり、La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>:Eu は CTS 励起帯による長波長励起が期待できる母体材料と考えられる。この、La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>:Eu の蛍光発光特性の調査を行ったところ、図 2 のように 624 nm にピークをもつ Eu<sup>3+</sup>のシャープな発光が確認でき、この発光は測定温度降下に伴って強度が弱くなっていることが分かった。また、5 K では 390 nm にピークをもつブロードな発光が見られたが、発光起源は現状不明である。さらに、図 3 のように拡散反射スペクトルを測定した。250~400 nm 付近の吸収は Eu 濃度に依存しないことから母体による吸収であり、PLE スペクトルにおけるブロードな励起帯は母体励起帯であると推測される。また、400~500 nm 付近の濃度に依存する反射率を持つ吸収帯は CTS によると考えられる。このことから、La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> は La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu よりも長波長領域に CTS による吸収帯を有していることが示唆された。しかし、吸収は起こるものの CTS 励起準位が低いことで非輻射緩和が起こってしまっていると考えられる。

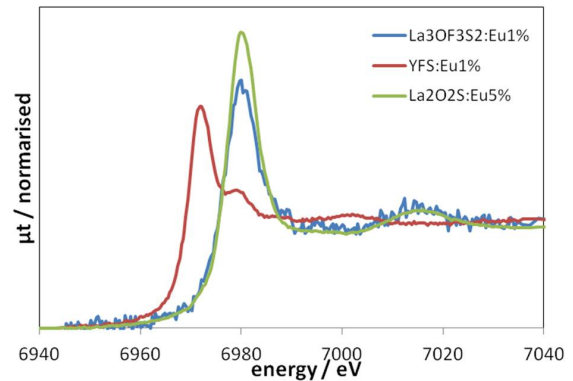


図 1. Eu L<sub>III</sub>XANES スペクトル

表 1. Eu イオンの価数の割合

	吸収端 [nm]	Eu <sup>3+</sup> [%]	Eu <sup>2+</sup> [%]
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu	280	97	3
La <sub>3</sub> OF <sub>3</sub> S <sub>2</sub> :Eu	370	85	15
YFS:Eu	420	20	80

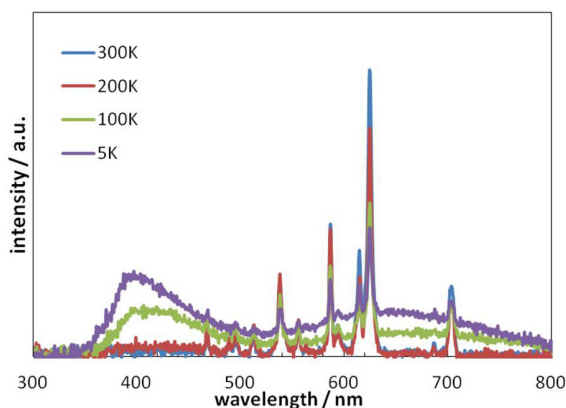


図 2. 250 nm 励起下での La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の PL スペクトルにおける温度依存性

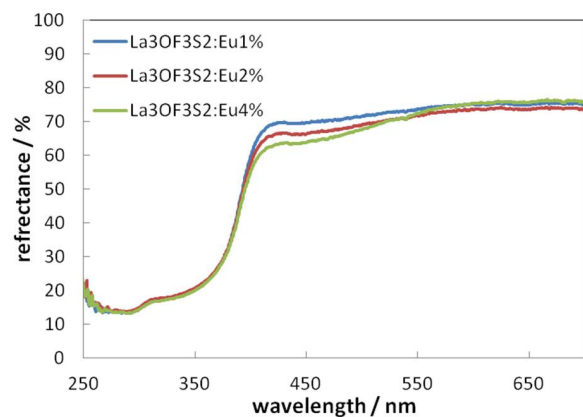


図 3. La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の Eu 賦活濃度による拡散反射スペクトルの依存性

**参考文献：**

[1] Yun-Chen Wu, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 3195–3199 (2011).  
 [2] Damien Pauwels, et al., *Solid State Sciences* **4**, 1471–1479 (2002).