17p-F8-8

多元蛍光体の現状と将来展望

The State of The Art of Multinary Phosphors

東京化学研究所　°岡本慎二

Tokyo Kgaku Kenkyusho,　°Shinji Okamoto

E-mail: okamoto@tokyokagaku.co.jp

蛍光体はアルカリ土類などのカチオンと酸素などのアニオンにより母体を構成し、さらに発光中心と呼ばれる希土類イオンや遷移金属イオンを入れることにより、その母体や発光中心特有の発光を生み出している。このように現在知られているほとんどの蛍光体は多元系化合物である。このアニオン・カチオン・発光中心にどのような元素を選択するかによって、励起帯や結晶構造、母体の基礎吸収端や導電性などを変化させ、その結果、様々な励起源に適応する蛍光体を作り出せる。これは多元系化合物としての蛍光体の利点である。本講演では、それら元素の選択によってどのような特性の蛍光体ができるのか、を現在実用化されている蛍光体を中心に概説する。

・発光中心の選択

発光中心として先に記したように希土類イオンや遷移金属イオンなどがあるが、その励起帯・発光帯のエネルギーはイオンの種類によって異なっている。したがって励起源の種類によって使われるイオンも異なってくる。例えば、実用化されている青色 LED 用蛍光体に使われているのは、4f-5d 遷移エネルギーが希土類イオンの中ではもっとも低い Ce^{3+}や Eu^{2+}である。その代表的な実用蛍光体として、黄色蛍光体である $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ($YAG:Ce^{3+}$)や $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$などが挙げられる。逆に励起源が蛍光ランプや Xe エキシマ光のような紫外光の場合、Ce^{3+}や Eu^{2+}よりも 4f-5d 遷移エネルギーが高く、緑色の 4f-4f 遷移発光をする Tb^{3+}なども使われている。

・カチオンの選択

カチオンを別のイオンに置換することにより、発光中心周りの局所的な構造が変化し、その結果、発光波長が変わる。 先に記した青色 LED 用蛍光体である $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$を例に取ると、Sr サイトを Ba に置換していくと、Ba 置換量に応じて発光波長が黄色から徐々に緑色の短波長側にシフトしていく。また $YAG:Ce^{3+}$の場合、Ce^{3+}が入っている Y サイトを Gd^{3+}に置換すると発光波長が長波長側に、Lu^{3+}を置換すると短波長側にシフトする。また、Al サイトを Ga^{3+}に置換することでも短波長側にシフトしていく。

・アニオンの選択

アニオンの電気陰性度や共有結合性の違いにより、励起波長や発光波長が変化する。酸素よりも硫黄や窒素の方が電気陰性度は小さく、また共有結合性は大きくなる。そのため窒化物・硫化物中の希土類イオンの 4f-5d 遷移は、より長波長の光で励起でき、かつより長波長の発光をする。そこで酸化物では作製困難な、青色 LED 用赤色蛍光体が硫化物・窒化物を母体として開発されている。例えば $CaS:Eu^{2+}$や $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$などはすでに実用化されている。それとは逆に、紫外光のようなより短波長で励起する蛍光体は、化学的安定性がより高い酸化物母体が主に使われている。

© 2014 年　応用物理学会