

フッ化硫化物系母体材料を用いた赤色蛍光体

Red phosphors based on fluorosulfide host materials

鳥取大学大学院 工学研究科¹, TEDREC²○景山 洋至¹, 光本 怜司¹, 大観 光徳^{1,2}Yoji Kageyama¹, Ryoji Mitsumoto¹, Koutoku Ohmi^{1,2}Tottori Univ.¹, TEDREC²Tel: (0857)31-6700 E-mail: ohmi@ele.tottori-u.ac.jp

【背景】

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、赤色蛍光体を加えられており、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 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照明光として有効でない。そこで、青色波長域のみに励起帯をもち、かつシャープな赤色発光を示す蛍光体が求められている。

これらの要求を満たす発光中心として Eu^{3+} があるが、その励起帯は電荷移動状態(CTS)であるため、母体によって励起波長域が大きく異なる。CTS 励起帯が長波長側(近紫外領域)にある赤色蛍光体として $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ が知られている。 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ の結晶構造を Figure 1 に示す。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^{2-} 面と、共有結合性の S^{2-} 面に挟まれた層状構造を持っている。現在、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ よりも CTS 励起帯が長波長側にある赤色蛍光体の報告例はない。本研究では、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ と類似した結晶構造をもつフッ化硫化物系化合物に着目し、青色領域のみに励起帯をもち、かつ Eu^{3+} によるシャープな赤色発光を目指すべく、母体材料を探索した。本稿では $\text{Y}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ について報告する。

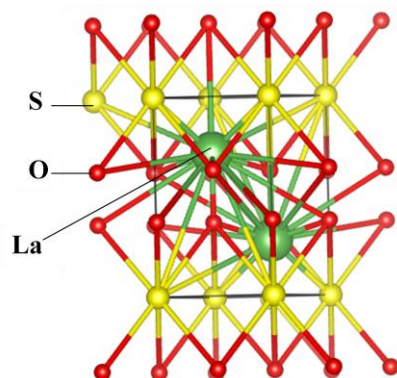
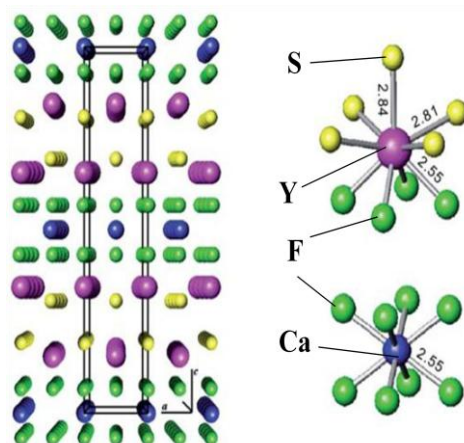
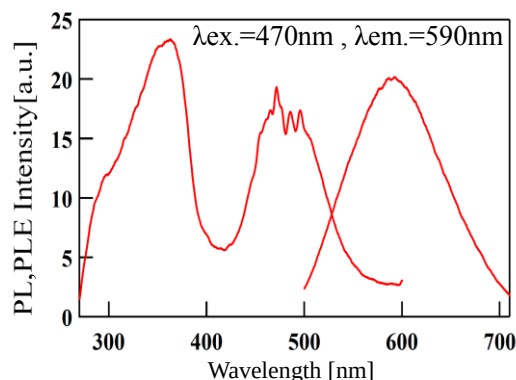
【実験方法】

出発材料に $\text{YF}_3, \text{Y}_2\text{S}_3, \text{CaF}_2, \text{CaS}, \text{CeF}_3, \text{EuF}_3, \text{S}$ を用い、固相反応法で Ar 雰囲気中、 1000°C 、1 時間焼成することにより $\text{Y}_{1.99}\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{A}_{0.01}$ ($\text{A} = \text{Ce}, \text{Eu}$) を作製した。

【実験結果と考察】

Figure 2 に $\text{Y}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ の結晶構造を示す。F イオン、 S^{2-} イオンによる層状構造を有しており、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ と類似した構造であることが分かる。Figure 3 に作製した $\text{Y}_{1.99}\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Ce}_{0.01}$ の PL, PLE 励起(PLE)スペクトルを示す。590 nm 付近に発光ピークが見られ、これは過去の報告例とも一致する[1]。 Ce^{3+} 発光のピーク波長は長いものでも $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ の 540 nm 程度であることから、 $\text{Y}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 母体はかなり強い結晶場と共有結合性を持っていると考えられる。 $\text{Y}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 母体への Eu 添加も検討したが、全く発光は観測されなかった。原因として、Eu が母体に取り込まれていない、または Y サイトではなく Ca サイトに Eu^{2+} として置換されている可能性が考えられるが、詳細は不明である。当日は、他のフッ化硫化物系母体材料についても議論する予定である。

[1] Teng-Ming Chen, et al., ISSN-L 1883-2490/19/1737, (2012)

Fig.1 Crystal structure of $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ Fig.2 Crystal structure of $\text{Y}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ Fig.3 PL, PLE spectra of $\text{Y}_{1.99}\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Ce}_{0.01}$