

アンモニア雰囲気中で合成した Eu^{3+} 付活 Y-Si-O-N 赤色蛍光体Eu³⁺ doped Y - Si - O - N red phosphors synthesized in NH₃ atmosphere鳥取大学¹, 徳島文理大学²○(M1) 中本 広大¹, (B) 川島 美沙¹, 石垣 雅¹, 國本 崇², 大観 光徳¹Tottori Univ.¹, Tokushima Bunri Univ.²○K. Nakamoto¹, M. Kawashima¹, T. Ishigaki¹, T. Kunimoto², K. Ohmi¹Tel: (0857)31-6700 E-mail: ohmi@eecs.tottori-u.ac.jp

1. 背景

白色 LED の発光特性は蛍光体の発光スペクトルに依存する。そのため、ディスプレイ用途では 8K 用の映像フォーマット Rec. ITU-R BT.2020 が提示され、この色域をカバーする蛍光体が求められる。したがって、次世代赤色蛍光体の発光特性としては視感度の良い赤色領域(Rec. 2020 表色系; 色度座標 $x=0.708$, $y=0.292$) にシャープな発光を示し、他の蛍光体の発光を多段吸収せずに青色領域のみに励起帯を有する必要がある。

これらの要求を満たす発光中心として Eu^{3+} があり、我々は Eu^{3+} の電荷移動状態(CTS)に着目してきた。CTS は母体結晶の共有結合性が強いほど低エネルギーにシフトするため、共有結合性の強い母体結晶に Eu^{3+} を付活することにより上記の要求特性を満たす蛍光体の実現を達成できると考えられる。

これまで La-O-F-S 系母体材料を検討し、青色領域での CTS 吸収を確認している[1]。しかし発光には至らず、更なる母体探索が必要となった。そこで本研究では、新たな母体材料として酸窒化物 Y-Si-O-N に着目し、電気陰性度の観点から、O/N 比を変化させることで母体結晶のイオン性-共有結合性の制御を検討した。酸窒化物では Eu^{2+} 発光中心が主流であり、多くの蛍光体が探索・開発されてきたが、 Eu^{3+} の実用例および報告例は殆どない。本稿では、NH₃ 雰囲気焼成にて酸窒化物 $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ への Eu^{3+} 付活、ならびに大気アニールによる発光特性の向上について報告する。

2. 実験方法

出発原料として Y_2O_3 , Eu_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 , YF_3 (flux)を用い、固相反応法で作製した。このとき、Eu 濃度および flux 濃度を 1 mol% とし、仕込み比が $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4=0.5$, 1(Stoichiometry), 1.5 となるように作製した。また、焼成条件は 1 次焼成(1st)を NH₃ 雰囲気, 1350°C, 3h とし、2 次焼成(2nd)を大気雰囲気, 450°C, 10h とした。

3. 実験結果と考察

Figure 1 に作製試料(仕込み比 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4=1$)の X 線回折(XRD)パターンを示す。主として目的相 $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の生成を確認できるが、不純物ピークもいくつか確認できる。また、アニール前後での回折ピークの違いは殆ど見られない。

Figure 2 に作製試料(仕込み比 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4=1$)の PL, PL 励起(PLE)スペクトルを示す。両試料とも近紫外領域に CTS によると考えられるブロードな励起帯を有しており、615 nm 付近に Eu^{3+} のシャープな発光を確認できる。また、アニールにより励起スペクトルのピーク位置や形状が変化していることが分かる。

Figure 3 に波長積分した Eu^{3+} 発光量 (励起波長 365 nm) の $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 比依存性を示す。アニールにより発光量が大幅に増加していることが分かる。また 1 次焼成のみでは、 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4=1$ のときに発光量が最も低くなるのに対し、アニール後では最大となっており、アニールの有無で $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 比依存性が真逆であることが分かる。以上のことから、アニールによって新たな Eu^{3+} 発光中心が出現し、その Eu^{3+} がアニール前とは異なる配位環境に存在していると考えられる。また 1 次焼成のみの試料では、不純物相が多く生成している試料ほど Eu^{3+} の発光が強くなっており、目的相に Eu^{3+} が置換された可能性は低いと考えられる。現時点で不純物相の同定はできておらず、PL 発光の起源は不明である。

合成雰囲気を N_2 に変えると全く異なる結果が得られており、当日はその詳細も報告する。

4. 参考文献

[1] 岡田将大他, 第 63 回春季応物予稿 21a-S423-1 (2016).

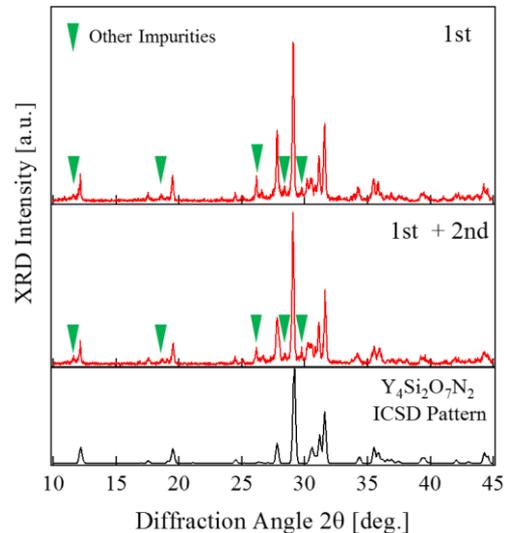


Fig. 1 XRD patterns

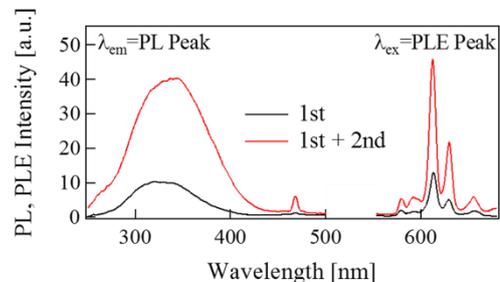
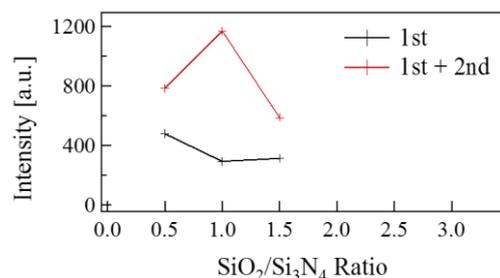


Fig. 2 PL and PL excitation spectra

Fig. 3 PL intensity dependences of $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ ratio