

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

### $\text{Eu}^{3+}$ Charge Transfer Band Research of Mixed Anion Compound for LED Lighting Phosphor Materials

大観 光徳<sup>1</sup>, 中本 広大<sup>1</sup>, 川島 美沙<sup>1</sup>, 石垣 雅<sup>1</sup>, 本間 徹生<sup>2</sup>, 吉松 良<sup>3</sup>  
K. Ohmi<sup>1</sup>, K. Nakamoto<sup>1</sup>, M. Kawashima<sup>1</sup>, T. Ishigaki<sup>1</sup>, T. Honma<sup>2</sup>, R. Yoshimatsu<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 鳥取大学, <sup>2</sup> (公財)高輝度光科学研究センター, <sup>3</sup> デンカ(株)

<sup>1</sup>Tottori University, <sup>2</sup>JASRI, <sup>3</sup>Denka

本研究では、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、 $\text{Eu}^{3+}$ の電荷移動状態 (Charge Transfer State : CTS)に着目し、酸窒化物系母体に  $\text{Eu}^{3+}$ 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蛍光体  $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}$  中の  $\text{Eu}^{3+}$ 付活状態を調べ、 $\text{NH}_3$  雰囲気中での合成や大気中低温アニールによる発光特性の向上の原因について考察したので報告する。

**キーワード:** 蛍光体, 白色 LED, 酸窒化物, 電荷移動状態

#### 背景と研究目的:

我々は酸窒化物系母体材料に  $\text{Eu}^{3+}$ を付活し、母体結晶のイオン結合性-共有結合性の度合いを変化させることで  $\text{Eu}^{3+}$ 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  $\text{N}_2$  雰囲気にて合成した Y-Si-O-N 系母体結晶に  $\text{Eu}^{3+}$ を付活した蛍光体において、近紫外領域に CTS と考えられる励起帯を有し、615 nm 付近にピークを持つ赤色発光を確認している。しかし、XAFS 測定の結果、 $\text{Eu}^{3+}$ に対して  $\text{Eu}^{2+}$ が多く存在しており、発光強度も低かった。そこで、 $\text{NH}_3$  雰囲気にて試料の合成を行った。一般的には、 $\text{N}_2$  雰囲気と比較して  $\text{NH}_3$  雰囲気は強還元雰囲気であるため、 $\text{NH}_3$  雰囲気中で合成した試料は  $\text{Eu}^{3+}$ に対して  $\text{Eu}^{2+}$ の存在比は大きくなると考えられている。しかし、発光特性を評価した結果、 $\text{N}_2$  雰囲気中で合成した試料に比べて  $\text{NH}_3$  雰囲気中で合成した試料の方が、 $\text{Eu}^{3+}$ の発光強度が約 9.4 倍に増加し、CTS 励起帯の長波長側の強度も増加した。さらに  $\text{NH}_3$  雰囲気中で合成した試料をアニールすることにより、さらに発光強度が増加することも確認している。一方、 $\text{N}_2$  雰囲気中で合成した試料の発光強度はアニールによりほとんど変化しなかった[1-4]。本稿では、これら  $\text{N}_2$  および  $\text{NH}_3$  雰囲気中で合成した試料の XAFS 測定結果について報告する。

#### 実験:

試料は固相反応法により作製した。原料として  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YF}_3$  (flux)を目的母体結晶  $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$  の化学量論組成比で秤量・混合した。Eu 濃度および flux 濃度は 1 mol%である。 $\text{N}_2$  雰囲気では 1550°C で 2 時間、 $\text{NH}_3$  雰囲気では 1350°C で 3 時間焼成を行い、その後 450°C で 10 時間大気アニールを施した。BL14B2 にて作製試料の 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ってペレット状に成型したものを透過法により測定した。測定は Eu の L<sub>III</sub>端を対象とした。

#### 結果および考察:

Fig. 1 に作製試料, および 2 価の標準試料 (SCA), 3 価の標準試料 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) の XANES スペクトルを示す。2 価と 3 価の標準試料の吸収端 6969 eV, 6980 eV と見比べると、いずれの作製試料においても  $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$  が混在していることがわかる。Athena を用いた線形結合フィッティングにより  $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$  の存在比率を見積もった。その結果、 $\text{N}_2$  雰囲気中で合成した試料は、アニール前の  $\text{Eu}^{3+}$  の存在比が 62.4 %, アニール後は 67.7%であった。一方、 $\text{NH}_3$  雰囲気中で合成した試料は、アニール前が 83.7 %, アニール後では 99 %であった。すなわち、 $\text{NH}_3$  雰囲気中で合成した試料では  $\text{Eu}^{2+}$  と

Eu<sup>3+</sup>が混在しているなかで、大気アニールによってEu<sup>2+</sup>がEu<sup>3+</sup>へ酸化され、発光強度が増加したと考えられる。

Fig. 2 に NH<sub>3</sub> 雰囲気中で作製した試料の Eu-L<sub>III</sub> 吸収端における (a) 振動スペクトル及び (b) 動径構造関数の測定値と、Y<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> の Y<sup>3+</sup> サイトに Eu<sup>3+</sup> イオンが置換されたことを想定したシミュレーションの解析結果を示す。シミュレーションは単結晶構造解析により決定された構造データの局所構造から Artemis に実装されている FEFF プログラムを用いて行い、実測データとの比較をした。明確に EXAFS 振動が確認できるのは  $k$  が 9 Å<sup>-1</sup> 程度までであったため、 $k$ -range は 3-9 Å<sup>-1</sup> とし  $k^2$  は  $n=3$  とした。シミュレーションの際の散乱経路には単一散乱のみを選択した。R-range は 1.2-2.7 Å に設定し第一近接にのみフィッティングを行った。Figure 2 より、フィッティングは良好に行われていることが分かる。対応するパラメータは: R-Factor = 0.001, 振幅 amp( $S_0^2$ )=0.38, 吸収エネルギーのシフト enot( $\Delta E$ )=6.49, 標準二乗偏差 ss( $\sigma^2$ )=0.004 Å<sup>2</sup> である。以上の結果より、NH<sub>3</sub> 雰囲気中で作製した試料においては、Eu<sup>3+</sup>が目的相である Y<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> に置換されていると判断できる。一方、N<sub>2</sub> 雰囲気中で作製した試料においては Eu の多くが 2 価として存在しているため、明瞭な EXAFS スペクトルが得られなかった。

結果として、強還元雰囲気でありながら NH<sub>3</sub> 雰囲気中で作製した試料の方が N<sub>2</sub> 雰囲気の場合よりも発光強度が大きく、Eu<sup>3+</sup>の割合が高いことがわかった。また、NH<sub>3</sub> 雰囲気中で合成した試料はアニールにより Eu<sup>2+</sup>が酸化され、発光強度が向上したと考えられる。しかし、NH<sub>3</sub> 雰囲気においては試料中に 9 割を超える Eu<sup>3+</sup>が存在しているながらも発光強度は市販の La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu 蛍光体の 1/87 倍となっており、実用化という点に関してはまだまだ改善する必要がある。N<sub>2</sub> 雰囲気中で作製した試料において Eu が 2 価として存在している理由としては N 欠損をしていることが挙げられ、その電荷補償から Eu が 2 価状態で十分に安定化されていると考えられる。したがって、Y<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> 母体結晶においては窒素欠乏が 3 価の Eu の付活を阻害する要因となっている可能性は高いといえる。

今後は、新規母体として温度消光が少ないと予想される Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> に着目し、試料合成と XAFS 分析を進める予定である。

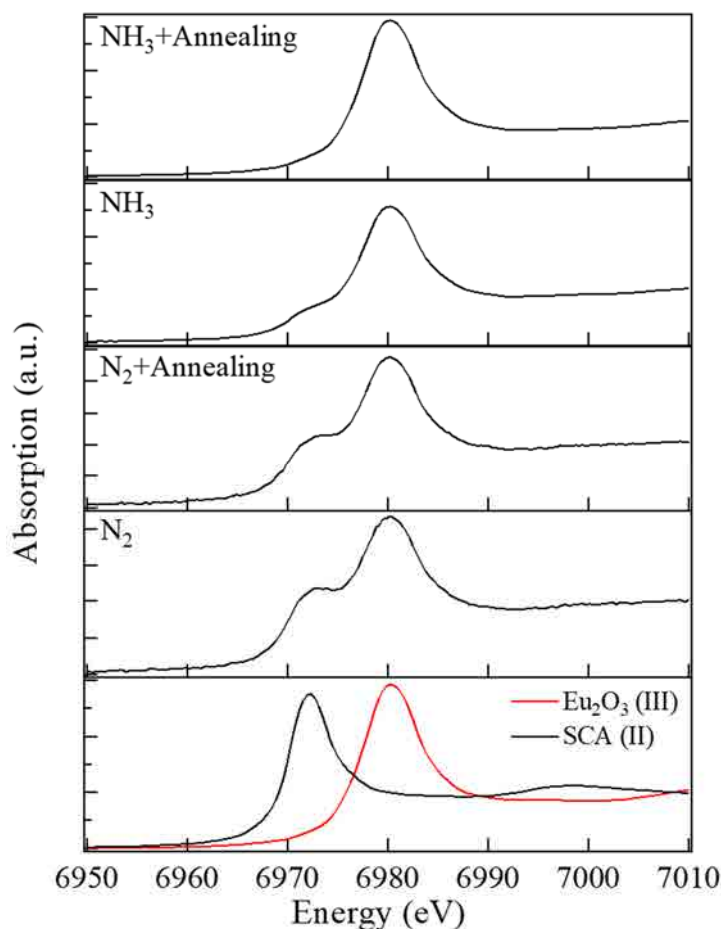


Fig. 1 作製試料および Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (SrBaCa)<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>:Eu<sup>2+</sup> (SCA) の XANES スペクトル

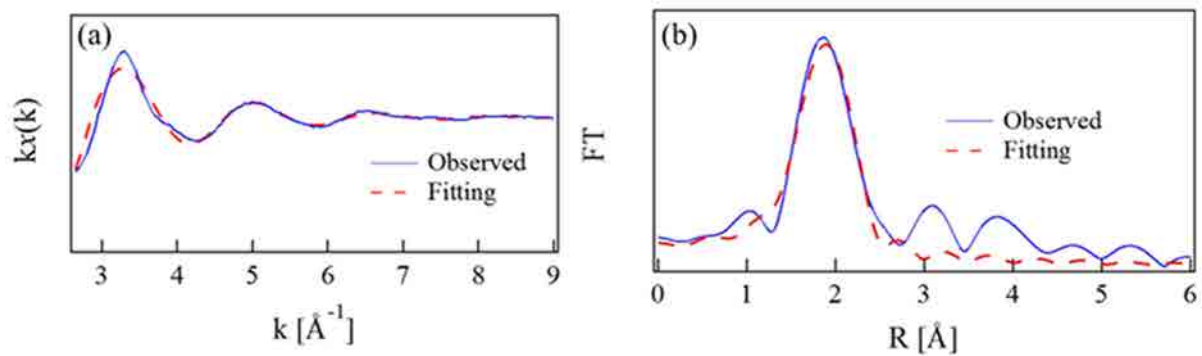


Fig. 2  $\text{NH}_3$  雰囲気中で作製した試料の Eu-L<sub>III</sub>端における (a) 振動スペクトル及び (b) 動径分布関数

参考文献：

- [1] 岡田将大 修士学位論文 “Eu<sup>3+</sup>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<sup>3+</sup>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“La<sub>6</sub>O<sub>2</sub>F<sub>8</sub>S<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>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).