

令和元年5月22日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06719

研究課題名(和文)母体の光吸収波長を利用した低温焼成新規高演色蛍光体材料の開拓

研究課題名(英文) Study on new phosphor materials for luminescence in long wavelength and absorption in broad region

研究代表者

奥野 剛史 (Okuno, Tsuyoshi)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授

研究者番号：70272135

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：省消費電力の照明や表示をえるために、新規蛍光材料の開拓が望まれている。とくに長波長の橙赤色を示す高効率かつ安定な材料が必要である。本研究では、反応性の高い硫黄を含んだ新しい蛍光材料を開発した。ランタン、イットリウム、ケイ素といった元素を用いた。発光イオンとしては、青色や黄色材料として知られているセリウムを用いた。光励起の場合の効率は最高で62%に達する。橙赤色の発光色を制御することができた。また、紫外光から緑色の間の広い波長範囲の光を励起に用いることができる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で用いたセリウムは、白色LEDにも使われている高効率の発光イオンである。しかし、橙赤色のような長波長で発光する例はこれまでほとんど知られていなかった。また、通常は酸素や窒素を含んだ化学物質が蛍光体として用いられており、高温高压等の特殊な条件が作製には必要である。本研究では、硫黄やその蒸気を用いることで、セリウムによる高効率の長波長発光をえることに成功した。作製条件や用いる材料の最適化により、いっそうの効率向上や高機能化、すなわち省消費電力への貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：New red or orange sulfide phosphors are studied. These phosphors including lanthanum, yttrium, and silicon were synthesized by solid state reaction under vacuum or sulfur vapor atmosphere. Optical centers are cerium ions, which are known as blue or yellow materials. Internal quantum efficiency was as high as 62%. Luminescence wavelength is controlled by the concentration of cerium. Optical absorption is realized from ultraviolet to green wavelength region.

研究分野：光物性実験、蛍光体科学

キーワード：蛍光体 希土類 発光 光材料 ランタノイド 光物性 硫化物 光機能性

1. 研究開始当初の背景

白色 LED (発光ダイオード) の実現に不可欠であったのは青色 LED であるが、高性能の無機蛍光体の開発も重要であった。蛍光イオンのセリウム(Ce^{3+}) を母体結晶の YAG (yttrium aluminum garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) にドーブした黄色蛍光体が通常用いられている。青色 LED で黄色蛍光体を励起し、青と黄色を混ぜて白色光源を実現している。しかし、あおみが強く照明としての演色性が低い。赤色蛍光イオンのユーロピウム(Eu^{3+})やサマリウム(Sm^{3+})などを用いた研究が精力的になされているが、波長範囲の狭いそれらのイオンの吸収波長は励起源の青色 LED の波長と一致しない。仮に一致させても、LED 使用中の温度上昇とともに青色 LED の波長が変化するために蛍光強度の低下を引き起こす。 Eu^{3+} や Sm^{3+} の吸収や発光は 4f 電子の内殻遷移であるため、 $5s^25p^6$ の閉殻で静電的に遮蔽されており、格子振動の影響を受けずに 1nm 程度の狭い波長幅となっている。蛍光体の吸収波長の制御がひとつの必須の課題となっている。

4f 電子遷移の狭い吸収波長幅の問題を克服するために、 Ce^{3+} を吸収のために用いることが試みられている。4f 電子を 1 個だけもつ Ce^{3+} の励起状態は、5d 準位であるため吸収の波長幅は広く、振動子強度も大きい。しかし、吸収イオンの Ce^{3+} から発光イオンの Eu^{3+} や Sm^{3+} へのエネルギー移動の効率を高めるといった困難な課題が追加され、エネルギー移動の機構は解明されていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、母体の光吸収波長を最大限に利用することのできる新規高演色蛍光体材料を開拓することである。母体で光励起された電子および正孔が、蛍光イオンへ捕獲されてエネルギー移動が良好に生じるための機構を解明する。エネルギー移動の効率が高まるために母体もつべき不純物準位の条件を明らかにする

3. 研究の方法

新しい赤色の硫化物蛍光体を作製する。硫黄蒸気下の固相反応法を用いる。焼成温度は 1050 以下とする。母体の吸収、生じる不純物準位、発光波長、発光の量子効率、各波長における発光減衰時間、熱蛍光、などを詳細に測定する。吸収波長領域は 350 nm から 450 nm の間に 20 nm 以上、室温での内部量子効率が 60%以上、発光波長は 630 nm 以上 670 nm 以下のものを得るように、母体を探索し、不純物準位を制御する。対象は硫化物に限定するものでなく、酸化物蛍光体の一部の原子を硫黄で置換したものなども試みる。

4. 研究成果

(1) セリウムイオンにより長波長で発光する硫化物蛍光体

希土類元素を反応性の高い硫化物材料に導入した新しい蛍光体材料を開発した。 $La_2S_3:Ce^{3+}$ では赤色、 $Y_4(Si_3S_4)_3:Ce^{3+}$ では橙色の発光を得ることに成功した。光励起の場合の効率は最高で 62% に達する。

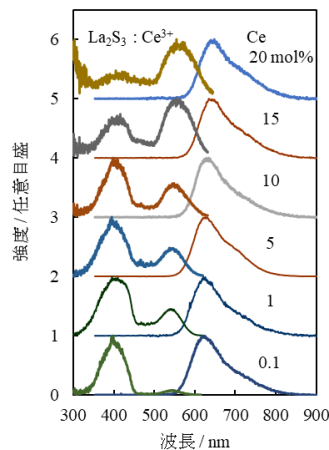


図 1 $La_2S_3:Ce^{3+}$ の発光 (右) および励起スペクトル (左)。 Ce^{3+} 濃度は 20 から 0.1mol%。

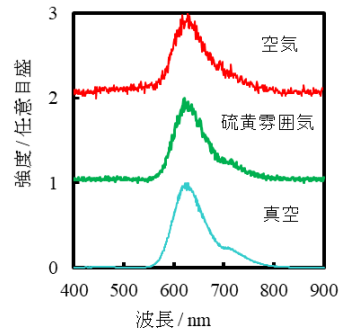


図 2 異なる雰囲気下で作製した $La_2S_3:Ce^{3+}$ の電子線励起発光スペクトル。

図 1 は、作製した $La_2S_3:Ce^{3+}$ の発光および発光励起スペクトルである。発光スペクトル測定の際には 325 nm のヘリウムカドミウムレーザーを用いた。励起スペクトルは、キセノンランプを分光したものを光源として発光ピーク波長の強度を検出した。図 1 より、550 nm から 800 nm の赤色領域に発光が生じていることがわかる。ピーク波長は、 Ce^{3+} 濃度が 0.1mol% から 20mol% に増加するとともに、620 nm から 650 nm まで長波長側にシフトしている。粉末 X 線回折を測定すると回折線が最大 0.3 度高角度側にシフトしていた。 Ce^{3+} の方が La^{3+} よりもイ

オン半径が 2.5%小さいことにより、正方晶 $14_1/acd$ の格子定数が 0.8%小さくなるのが原因である。 Ce^{3+} が隣の硫黄原子から受ける結晶場が増大し、上準位の $5d^1$ の分裂幅が大きくなり、下準位の $4f^1$ とのエネルギー差が小さくなることにより、赤色発光の長波長シフトが生じていると理解できる。

図 1 の励起スペクトルでは、500 nm から 650 nm の領域に Ce^{3+} の直接吸収による吸収バンドがみられる。加えて、350 nm から 450 nm の領域に La_2S_3 母体による吸収がみられる。特徴的なのは、 Ce^{3+} 濃度が 10mol% 以下の試料でいずれも、 Ce^{3+} の直接吸収よりも La_2S_3 母体による間接吸収の方が、 Ce^{3+} が強く発光していることである。母体から Ce^{3+} に高い効率でエネルギー移動が生じていることがわかる。発光の内部量子収率を、積分球を用いた測定装置（浜松ホトニクス、Quantaurus-QY）で測定すると、 Ce^{3+} 濃度が 1mol% のときに最大の 27% であった。励起光が 400 nm で La_2S_3 母体を励起したときに得られ、550 nm で Ce^{3+} を直接励起した場合には 18% であった。

硫化物の粉末蛍光体試料は、これまでは酸化をふせぐために真空中で作製せねばならず、発光強度の再現性などの点で問題があった。二重つぼ法などいくつかの作製法を詳細に試みることにより、1 気圧の硫黄雰囲気中で赤色発光する良質の硫化物蛍光体を作製できた。電子線元素状態分析装置（日本電子、JXA-8530F）を用いて元素分析を行うと、1 から 5 micrometer 程度の粒子にほぼ一様に Ce が分布していた。電子線励起において生じる発光スペクトルを図 2 に示す。加速電圧は 20 kV、照射電流は 300 nA であった。空気中および硫黄雰囲気中で作製した場合でも、630 nm にピークをもつ赤色発光が生じた。真空封入により作製した試料の電子線励起および図 1 の光励起の発光と同じスペクトルが得られた。可視光ではなくて電子線で励起した際には、母体を強励起することになる。電子線励起においても、母体から赤色発光する Ce^{3+} にエネルギーが移動して発光が生じた。

$Y_4(Si_4S_{17})_3:Ce^{3+}$ も 1 気圧硫黄蒸気下で作製することができ、図 3 に示すように、電子線励起による橙色発光をえた。振動子強度が大きく吸収波長域の大きな Ce^{3+} を用いて、橙色や赤色という長波長の発光をえた報告は極めて限られている。発光強度の、電子の加速電圧依存を測定すると、作製雰囲気によりべきの依存性が異なった。母体への励起電子線深さが変化することが原因であると考えられる。作製方法の最適化や蛍光体試料表面の修飾により、硫化物材料のいっそうの安定化や高効率化、高機能化を試みる。

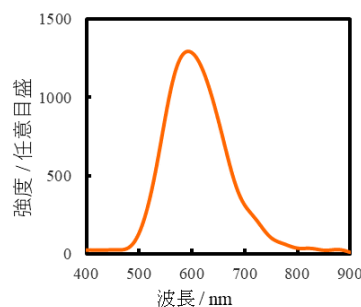


図 3 $Y_4(Si_4S_{17})_3:Ce^{3+}$ における電子線励起発光スペクトル。

(2) 複数の陽イオンサイトにはいることにより広波長域で発光するセリウム蛍光体

広い波長領域で発光する蛍光体 $(La, Y)_6Si_4S_{17}:Ce^{3+}$ を新しくえた。光材料を用いて演色性を向上させるためには、複数種類の発光イオンを用いたり、複数サイトに位置する蛍光体母体を用いたりする必要がある。 $(La, Y)_6Si_4S_{17}$ では Ce^{3+} は 3 種類の La のサイトに位置し、430nm から 700 nm の範囲に発光を示す。母体結晶は三斜晶系 (P-1) という低い対称性であり、発光波長領域を広げるのに寄与している。

固相反応法により、La に対する Ce の量が 0 から 0.2 までのものを作製した。Y を 0.1 加えることにより、粉末 X 線回折にて不純物相を示さない試料をえた。78K での詳細な選択波長励起発光スペクトルおよびその時間減衰を測定することにより、3 種の Ce^{3+} 発光を明瞭に分離することができた。典型的な減衰時間は 30 ns であった。ガウス関数による Ce^{3+} の発光バンドを用いて、広い波長領域の発光スペクトルを再現した。吸収波長は Ce の位置するサイトにより 300 nm から 500 nm の範囲に広く分布していた。

$(La, Y)_6Si_4S_{17}$ の結晶構造によると、Ce(La)と S との配位数には、7、8、9 の 3 通りある。 $(La, Y)_6Si_4S_{17}:Ce^{3+}$ においても、 Ce^{3+} の発光波長と配位数とを結びつける Van Uitert の経験則によくしたがっていることが明らかになった。また、これまでに報告していた $Gd_4(Si_4S_{17})_3:Ce^{3+}$ や $Y_4(Si_4S_{17})_3:Ce^{3+}$ でも同じ経験則が成り立つことがわかり、酸化物やハロゲン化物だけでなくシリコン硫化物まで含んだ包括的な Ce^{3+} 発光波長の経験則であると理解することができる。有用な発光波長をえるための指針を確立することができた。

(3) セリウムによる発光を増大させる試み

性能の高い蛍光体に用いられる Ce^{3+} を含んだ材料の発光波長と発光効率を制御して向上させることを試みた。青から近紫外の蛍光体 $SrAl_2O_4:Ce^{3+}, Ga^{3+}$ では、2 通りの方法で Ga^{3+} の添加を試みた。Sr, Al, Ce, Ga を含んだ原料を同時に混合して作製する方法とは異なり、母体 $SrAl_2O_4$ を作製した後に Ga^{3+} を加える方法では、発光が 20 倍増強された。粉末 X 線回折とラマン散乱測定を行うと、格子定数を保ったまま 0-Al-O の変角振動の周波数が高波数にシフトしたことがわかった。Ga 添加により導入されたはずみが発光増強をもたらしている可能性がある。

硫化物については、 $SrY_2S_4:Ce^{3+}$ が新しい赤色蛍光体であることを見いだした。600 nm に発

光ピークをもつ。Ce³⁺ から赤色発光が生じる例は極めて限られている。Gd³⁺ を添加することにより量子効率が 1.9 倍に増大した。20K での詳細な励起波長依存発光スペクトルを測定することにより、SrY₂S₄ の 3 種の Sr サイトにある Ce³⁺ が強度比を変化させながら赤色発光を生じていることがわかった。

(4) 蛍光体母体とランタノイドイオンとの間のエネルギー移動

ランタノイドイオン(Ln³⁺)を導入したイットリウムチオシリケート(Y₄(SiS₄)₃)蛍光体を作製し、励起および消光の過程とその温度依存について議論した。Ln³⁺としては、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、テルビウム、ジスプロシウム、エルビウム、ツリウムを用いた。Y₄(SiS₄)₃母体のみを試料も作製して比較した。母体の吸収は 300 nm から 400 nm の領域に生じた。Ln³⁺イオンの直接吸収は、たとえばテルビウムの場合には 487 nm から 491 nm という狭い波長範囲であった。Ln³⁺の発光の内部量子効率は、母体で光吸収させた場合には 11%から 54%であった。一方 Ln³⁺イオンを直接光励起した場合には、1.1%から 65%の値であった。振動子強度の大きな 4f-5d 遷移のセリウム以外は、Ln³⁺イオンを直接に光励起した場合よりも、母体結晶を間接的に光吸収させた場合の方が 1.5 倍から 10 倍大きな値であった。Ln³⁺イオンを光励起した場合には非発光性のもも励起されること、そして、母体から発光性の Ln³⁺イオンへのエネルギー伝達効率が極めて高いこと、が示唆される結果となった。

300K から 500K の範囲で時間分解発光スペクトルを測定した。テルビウムの場合には、母体で光励起されてテルビウムにエネルギーが移る前に、母体内で不純物準位にエネルギーが移り熱に返還された。そのためにテルビウムではとくに高温にて十分な発光強度が得られないことがわかった。一方プラセオジウムの場合には、母体内で熱に返還される前にプラセオジウムが励起され、以降は 1 microsecond の時定数で発光が減衰した。母体内の不純物イオンと Ln³⁺のエネルギー準位の位置関係により、励起緩和過程が異なることを示した。

Ln³⁺を導入した Y₄(SiS₄)₃ 蛍光体および Ln³⁺を含まない Y₄(SiS₄)₃ 母体において、詳細な光学測定を行った。バンドギャップを超えるエネルギー (325nm) あるいはバンドギャップ未満のエネルギー (442nm) の光を用いて励起した場合のスペクトルを測定した。結果を比較することにより、母体の不純物準位に関して詳細に検討した。450 nm から 800 nm の波長領域に幅広の発光スペクトルとして生じた。

これまでは室温における測定が主であったが、550K まで温度範囲を広げることができており、温度消光の起源に関する情報を得た。母体のバンドギャップよりもエネルギーの大きな短波長で光励起したときには、温度を上げることにより発光強度が室温の強度の 1%にまで小さくなる場合があった。一方バンドギャップより小さな長波長を用いて Ln³⁺イオンを直接励起した場合には、強度低下が 30%に抑えられる場合があった。また、時間分解発光スペクトルにおいて、母体からの幅広のスペクトルと、Ln³⁺からの波長範囲の狭いスペクトルを分離して議論できた。母体の発光は 20 ns で減衰するのに対して、プラセオジウムの発光は 590 ns という長い減衰時間を示した。一方テルビウムの場合には 34 ns と、母体と同程度の値であった。その他の実験結果も含めて考察することにより、プラセオジウムやエルビウムでは、母体の不純物準位に影響されずに比較的高温まで母体励起で発光強度が保たれることがわかった。一方テルビウムやジスプロシウムでは、母体に影響されて Ln³⁺発光が高温で弱くなってしまおうという結果になった。母体の不純物準位が Ln³⁺からの発光におよぼす影響について、試料作製と詳細な光学測定により明らかにできた。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

(1) 信学技報 IEICE Technical Report EID2018-12 (2019-01) pp.89-92

「低速電子線励起用新規橙赤色硫化物蛍光体の開発」 査読無

奥野剛史、中川康弘、志村佳熙、七井靖、佐藤義孝、御園生敏行

(2) Journal of Physics D: Applied Physics, vol51, no13 (4 April) 135103-1-8 2018

/ DOI 10.1088/1361-6463/aaaf5e

Broad luminescence of Ce³⁺ in multiple sites in (La,Ce,Y)₆Si₄S₁₇ 査読有

Yasushi Nanai, Hayato Kamioka and Tsuyoshi Okuno

〔学会発表〕(計 16 件)

(1) 中村 裕貴、奥野 剛史

「亜鉛を含むシリコン硫化物蛍光体膜の作製と評価」

応用物理学会 (2019 春) 東京工業大学大岡山キャンパス、目黒区 (東京都) 2019 年

2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 12a-PB4-1 応用物理学会 (2019.3)

(2) 黒川 郁弥、奥野 剛史

「II-Y₂S₄ 蛍光体の発光波長制御」

応用物理学会 (2019 春) 東京工業大学大岡山キャンパス、目黒区 (東京都) 2019 年

2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 12a-PB4-2 応用物理学会 (2019.3)

(3) 久島 大輝、奥野 剛史

「青色励起可能な赤色発光リン酸塩蛍光体の発光特性」

- 応用物理学会 (2019 春) 東京工業大学大岡山キャンパス、目黒区 (東京都) 2019 年
2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 12a-PB4-4 応用物理学会(2019.3)
- (4) 柿野 良太郎、奥野 剛史
「ボールミルを用いた BaMoO₄:Eu³⁺ の作製」
- 応用物理学会 (2019 春) 東京工業大学大岡山キャンパス、目黒区 (東京都) 2019 年
2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 12a-PB4-7 応用物理学会(2019.3)
- (5) 渡部 勇太、奥野 剛史
「CaAl₂O₄:M, Ga³⁺ (M=Ce³⁺, Eu²⁺) 蛍光体の発光特性」
- 応用物理学会 (2019 春) 東京工業大学大岡山キャンパス、目黒区 (東京都) 2019 年
2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 12a-PB4-14 応用物理学会(2019.3)
- (6) 富田 一光、奥野 剛史
「Zn₃(PO₄)₂:Mn²⁺, Ga³⁺ の熱蛍光特性と燐光減衰曲線の評価」
- 応用物理学会 (2019 春) 東京工業大学大岡山キャンパス、目黒区 (東京都) 2019 年
2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 12a-PB4-18 応用物理学会(2019.3)
- (7) 奥野剛史、中川康弘、志村佳熙、七井靖、佐藤義孝、御園生敏行
「低速電子線励起用新規橙赤色硫化物蛍光体の開発」
- 電子情報通信学会 発光型 / 非発光型ディスプレイ合同研究会 鹿児島大学 群元キャンパス、
鹿児島市 (鹿児島県) EID24 信学技報 IEICE Technical Report EID2018-12(2019-1) pp.89-92
(2019.1.24-25)
- (8) 保木 渉馬、奥野 剛史、青野 瑞樹、七井 靖
「Ca₂Si₄:Eu²⁺, Er³⁺ 蛍光体の残光特性」
- 応用物理学会 (2018 春) 早稲田大学西早稲田キャンパス、新宿区 (東京都) 2018 年
2018 年第 65 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 17p-P1-9 応用物理学会(2018.3)
- (9) 須田 順子、神垣 良昭、奥野 剛史
「赤色蛍光体 CaAlSiN₃:Eu²⁺ の低 Eu²⁺ 濃度における青色発光の検討」
- 応用物理学会 (2018 春) 早稲田大学西早稲田キャンパス、新宿区 (東京都) 2018 年
2018 年第 65 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 19p-G204-8 応用物理学会(2018.3)
- (10) 佐々木 智徳、奥野 剛史、極檀 紘希
「発光色の調整可能な CaM₂O₄:Eu³⁺ (M = Sc, In) 蛍光体の発光特性」
- 応用物理学会 (2018 春) 早稲田大学西早稲田キャンパス、新宿区 (東京都) 2018 年
2018 年第 65 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 19p-P9-12 応用物理学会(2018.3)
- (11) 中川 康弘、奥野 剛史、七井 靖
「La₂S₃:Ce³⁺ の赤色カソードルミネッセンスおよびフォトルミネッセンス」
- 応用物理学会 (2018 春) 早稲田大学西早稲田キャンパス、新宿区 (東京都) 2018 年
2018 年第 65 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 19p-P9-13 応用物理学会(2018.3)
- (12) Yasushi Nanai, Hayato Kamioka, and Tsuyoshi Okuno
“Broad luminescence of Ce³⁺ in multiple sites in (La,Ce,Y)₆Si₄S₁₇ phosphor”
International Symposium of Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future
Earth October 28-30, 2017 1P-44 Abstracts p136 Tokyo, Japan
- (13) 極檀紘希、奥野剛史、七井靖
「青色蛍光体 SrAl₂O₄:Ce³⁺ における Ga 添加による発光向上」
- 応用物理学会(2017 春) パシフィコ横浜、横浜市 (神奈川県) 2017 年
2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 16p-P7-6 応用物理学会(2017.3)
- (14) 青野瑞樹、奥野剛史、七井靖
「Sr₂Si₄:Eu²⁺, Ln³⁺ 蛍光体の発光および残光特性」
- 応用物理学会(2017 春) パシフィコ横浜、横浜市 (神奈川県) 2017 年
2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 16p-P7-9 応用物理学会(2017.3)
- (15) 満澤隆太郎、鈴木洋介、奥野剛史、七井靖
「Y₄(Si₄)₃:Ln³⁺ 蛍光体の温度特性およびエネルギー緩和過程」
- 応用物理学会(2017 春) パシフィコ横浜、横浜市 (神奈川県) 2017 年
2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 16p-P7-10 応用物理学会(2017.3)
- (16) 滝沢健太、奥野剛史、七井靖
「2 価、4 価イオン共添加 Y₂O₂S:Eu³⁺ 蛍光体の熱蛍光特性」
- 応用物理学会(2017 春) パシフィコ横浜、横浜市 (神奈川県) 2017 年
2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 16p-P7-11 応用物理学会(2017.3)

[その他]

- (1) 物理教育 vol66 no3 184-187 (2018).
「ブレッドボードを用いた光通信実験の回路工作授業」 査読有
奥野剛史、菅野敦史

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。