

(様式 2)

## 学位論文の概要及び要旨

氏 名 吉松 良 印

題 目 白色LED用新規酸窒化物および複合アニオン(S,O,F)化合物蛍光体に関する基礎的研究

### 学位論文の概要及び要旨

近年、白色LED(Light Emitting Diode)の急速な普及により、ディスプレイや照明といった用途だけでなく、さらに高出力デバイスに向けた展開が進んでいる。そのため、LED用蛍光体には発光効率が高く、かつ、温度特性(温度上昇に伴う発光強度の維持)が良好なことが強く求められる。さらに最近では、 $\text{Eu}^{2+}$ 付活蛍光体の中では狭帯域赤色発光で温度特性の良い $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ が発見されており、青色励起可能な赤色ライン発光を示す $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ が注目されている。 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ をLEDバックライトとして利用することで従来の赤色蛍光体である $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ と比べて高い輝度を達成できることなどが報告されているが、フッ化物であるため長期安定性に対して課題がある。

白色LEDでは、蛍光体の励起に対して可視領域である青色光や近紫外光が用いられることから、一般的に広帯域かつ強い光吸収が可能であるような $\text{Eu}^{2+}$ イオンや $\text{Ce}^{3+}$ イオンのf-d遷移や、 $\text{Eu}^{3+}$ イオンの電荷移動状態(Charge Transfer State: CTS)の利用が重要となる。そこで本研究では、 $\text{Eu}^{2+}$ 酸窒化物青色蛍光体および $\text{Eu}^{3+}$ 付活複合アニオン(S,O,F)蛍光体の合成とその励起発光特性に関する基礎的研究を実施した。

単粒子診断法によって新しい結晶構造を有する蛍光体として発見された酸窒化物蛍光体( $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ )に関して、合成と評価を行った。蛍光体は、発光中心である $\text{Eu}^{2+}$ イオンの4f-5d遷移に基づくブロードな吸収と青色発光を示し、その発光波長はBa比である組成比xの増加に伴って短波長側へシフトし内部量子効率が劇的に向上することがわかった。x = 1では、外部量子効率が68%となっており十分に実用性のある青色蛍光体と考えられる。なお、Ba比が少ないSrリッチ組成では内部量子効率が低い反面、 $\text{Eu}^{2+}$ 吸収ではない母体自身の吸収が強く観測された。この際、外部量子効率は内部量子効率から予想される差にまで至らない結果となった。この要因を探るため、様々な発光特性について調べた。熱ルミネッセンス測定により、Srリッチ組成では欠陥準位が多く存在することが明らかになった。さらに、吸収率・内部量子効率・外部量子効率および蛍光寿命測定によって得られた発光を定量的に詳しく解析することにより、母体内に形成された準位が吸収した一部を $\text{Eu}^{2+}$ イオンへ伝達し結果的に発光に至る、これまで報告例のない励起発光過程が存在することが分かった。なお、母体内準位の形成要因は、結晶構造解析により単斜晶のSr型結晶に於ける双晶による結晶同士の接合界面に生じたもの、との結論に至った。

CTSを利用した蛍光体では $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ が良く知られ、CTS励起帯が波長400nm付近まで達しており、既存の蛍光体では最も長波長側にある。CTS励起帯のエネルギー(波長)位置は母体の共有結合性によってシフトするが、実験的または予測的研究はあるものの $\text{La}_3\text{O}_3\text{F}_3\text{S}_2$ 母体におけるCTS励起帯は報告がないことから、本研究では第一原理計算を利用してCTS励起帯エネルギーの予測手法について研究した。Laベース複合アニオン化合物( $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{LaFS}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaOF}$ ,  $\text{LaF}_3$ )について第一原理バンド計算および相対論DV-X $\alpha$ 法を実行し、Laを中心元素とした第一近接モデルクラスターを作成してLa, O, F, Sの有効電荷を求めた。その結果、母体バンドギャップとLa有効電荷が良い相関を示すことが明らかとなった。実験的に、母体バンドギャップと $\text{Eu}^{3+}$ のCTSエネルギーが線形関係にあることが先行研究により調べられており、本研究では $\text{Eu}^{3+}$ のCTSエネルギーとLa有効電荷との間に相関があることを明らかにし、予測手法として用いた。新規 $\text{Eu}^{3+}$ 付活酸フッ化硫化物蛍光体では、 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}$ に着目し、その母体中における $\text{Eu}^{3+}$ のCTS励起帯のエネルギー位置について上記相関手法を用いて予測した。さらに、 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 母体に $\text{Eu}^{3+}$ イオンを付活した蛍光体を合成し、励起・発光特性について調べ予測の検証を実施した。 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}$ では波長400~550nmにEu添加濃度に依存した吸収帯が観測され、波長260nm付近には $\text{Eu}^{3+}$ の4f<sup>6</sup>-4f<sup>6</sup>遷移の発光に基づく励起帯が観測された。 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ は共有結合性の強いLaサイトとイオン性の強いLaサイトが存在しており、計算予測と実験結果から、波長400~550nmの吸収は共有結合性Laサイト、波長260nm付近の励起帯はイオン性Laサイトに置換した $\text{Eu}^{3+}$ のCTSに帰属するものと考えられた。本手法は、これまで経験的・定性的であった材料開発に対して定量的な予測値を与えることが可能な有用なツールであると考えられる。