

# 発光素子応用に向けたチオシリケート蛍光体に関する研究

七井 靖

電気通信大学大学院 情報理工学研究科  
博士（工学）学位申請論文

2014年3月



# 発光素子応用に向けたチオシリケート蛍光体に関する研究

## 博士論文審査委員会

先進理工学専攻 准教授	奥野 剛史 (主査)
先進理工学専攻 教授	田中 勝己
先進理工学専攻 教授	一色 秀夫
先進理工学専攻 准教授	内田 和男
先進理工学専攻 准教授	中村 仁



著作権所有者

七井 靖

2014 年



# Abstract

For the reduction of power consumption of light-emitting devices, the importance of phosphor research is increasing. It is necessary to investigate new efficient phosphor materials for the applications, such as white light-emitting diodes (LED) or electroluminescence (EL) devices.

Phosphor materials including Si and rare-earth ions have been studied for use in various light sources and displays. In particular, thiosilicate phosphors have the advantage that a low temperature is necessary for fabrication, and various luminescence wavelengths from blue to infrared have been reported. In addition,  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$ ,  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4:\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Ca}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$  have been fabricated directly on a Si substrate. Phosphor materials have been used for emission layers of EL devices and solid-state laser media. The application of thiosilicate phosphors as light emitters on Si substrates should be examined.

$\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  has low internal quantum efficiency (IQE) due to concentration quenching between  $\text{Eu}^{2+}$  ions, and  $\text{Ca}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$  undergoes hydrolysis in air. The purpose of the thesis is to improve the internal quantum efficiency of phosphor layers on Si substrates using  $\text{Eu}^{2+}$ -doped barium thiosilicate phosphors and investigate novel rare-earth thiosilicate phosphor materials having high water resistance.

Structural and optical properties of barium thiosilicate ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$ ) powders are investigated for  $0 \leq x \leq 1$ . A monoclinic structure similar to  $\text{SrSi}_2\text{S}_5$  is maintained for the whole range of  $x$ . Green photoluminescence (PL) originating from the  $4f^65d-4f^7$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$  is obtained. The maximum IQE of 52% is found for  $x = 0.01$ . Green PL and EL are obtained from  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  fabricated on silicon substrate.

Novel yellow rare-earth thiosilicate phosphors  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  and  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  are invented. PL and photoluminescence excitation (PLE) spectra have broad profile, and originate from the transition between the ground 4f state of  $\text{Ce}^{3+}$  and the 5d state. The broad PLE spectra indicate that these phosphors are excited efficiently by near ultraviolet to blue light for white LEDs. The maximum IQEs of 39% ( $x = 0.1$ ) and 62% ( $x = 0.15$ ) are obtained. In addition, they have higher water resistance than other thiosilicate phosphors using alkaline-earth thiosilicates.



# 概要

省エネルギー化が求められている照明や発光素子，光通信などの分野において、より高い機能を持った蛍光体研究の重要性はますます高まっている．例えば 1996 年に白色 LED が実用化されて以来，白色 LED の方式に適合する蛍光体の研究開発が盛んに行われている．近年では酸化物や窒化物，酸窒化物を用いた蛍光体が注目され研究されている．しかし，材料による発光色の制限や作製時のコストの面での課題から，様々な発光色が得られ，かつ比較的安価に作製できる材料が求められている．また，Si 基板上に可視光域または光通信に適合する近赤外光域で発光する素子に関する研究も行われているが，蛍光体を用いた研究は少なく，より高効率な発光材料および素子が望まれている．

本研究では様々な発光素子への応用が可能な材料として，硫化物蛍光体化合物であるチオシリケート蛍光体に注目した．チオシリケート蛍光体はその組成にシリコン (Si) と硫黄 (S) を含んだ結晶について希土類元素を賦活した蛍光体であり，青色光域から赤色光域および  $1.5 \mu\text{m}$  の近赤外光域で発光することが報告されている．また， $1000^\circ\text{C}$  から  $2000^\circ\text{C}$  以上での焼成が必要な酸化物，窒化物および酸窒化物に比べて低温で合成できるため，作製も容易である．さらに，Si を組成に含むことから Si 基板表面に直接チオシリケート蛍光体を作製することが可能であり，蛍光体を用いた Si 基板上光源への応用も期待される材料である．

しかしながら，現在 Si 基板上への作製に成功しているチオシリケート蛍光体の内部量子効率は 2% と低効率であり，より高効率に発光するチオシリケート蛍光体の Si 基板上への作製が望まれる．また，既存のチオシリケート蛍光体では黄色光域から赤色域で発光する材料の安定性が低く，より高安定なチオシリケート蛍光体の探索も必要である．本研究では様々な発光素子へのチオシリケート蛍光体の応用に向けて，高効率で発光する  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  緑色蛍光体粉末および Si 基板上蛍光体層を作製し，それらの結晶構造および発光特性について評価した．さらに，Si 基板上  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体層を用いた無機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子の試作し EL スペクトルの測定を行った．また，高安定な新規チオシリケート蛍光体の探索を行うことで  $(\text{Gd},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体を見出し，結晶構造，発光特性および耐水性を評価した．

$(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体粉末は真空下での固相反応法により作製した．これまで属する空間群が不明であった  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  および  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  結晶について粉末 X 線回折 (XRD) 測定結果と  $\text{SrSi}_2\text{S}_5$  結晶との比較により，空間群  $C2$  に属する単斜晶系の結晶であることを明らかにした．XRD の結果からその格子定数を見積もり，イオン半径の違いから  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  に対して  $\text{EuSi}_2\text{S}_5$  の格子定数  $a, b, c$  はそれぞれ 2.4% ， 2.5% ， 2.9% 減少することを明らかにした．また， $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  結晶内に  $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$  アニオン構造が存在することを振動スペクトル測定によって示した．

$(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体粉末の発光 (PL) スペクトル，発光励起 (PLE) スペクトル，内部量子効率測定を行うことで発光特性の  $\text{Eu}^{2+}$  濃度依存性を明らかにした．いずれの試料でも  $\text{Eu}^{2+}$  の  $4f^65d-4f^7$  遷移による緑色発光が得られ，その内部量子効率は最大 52% に達した．また，PL ピーク波長の  $\text{Eu}^{2+}$  濃度依存性が 2 種のサイトの存在に起因することを時間分解 PL スペクトルと発光減衰測定から明らかにした．

さらに,  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体を Si 基板上へ作製する手法を確立し, それを用いた無機 EL 素子の試作した. その結果粉末試料と一致する緑色発光を示す EL スペクトルを得ることに成功し, チオシリケート蛍光体の Si 基板上光源への応用の可能性を示した.

希土類チオシリケートである  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  の高い化学的安定性に着目し, 希土類チオシリケートを用いた蛍光体母体結晶の探索を行った. 真空下での固相反応法による試料合成と XRD による評価から, 蛍光体母体結晶となりうる単斜晶系 (空間群  $P2_1/n$ ) の  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  の単相試料作製法の確立に成功し, 発光中心  $\text{Ce}^{3+}$  を賦活した  $(\text{Gd},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体を見出した.

PL スペクトル, PLE スペクトル, 内部量子効率測定を行うことで発光特性の  $\text{Ce}^{3+}$  濃度依存性を明らかにした. いずれの試料でも白色 LED の励起可能波長範囲 (365 nm から 470 nm) の励起光で  $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移による橙色発光が生じる. これら蛍光体の光吸収には  $\text{Ce}^{3+}$  の直接励起のみならず, チオシリケート母体結晶による間接励起も寄与していることを明らかにした. 間接励起における発光の内部量子効率は  $(\text{Gd},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  で最大 39% ,  $(\text{Y},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  で最大 62% に達した. この内部量子効率は蛍光体の蒸留水への浸漬前後でも変化が見られず, 本研究により高効率かつ高安定なチオシリケート蛍光体を実現するに至った.

さらに, PL および PLE スペクトル内に含まれる複数のスペクトル成分の存在を時間分解 PL スペクトル測定, 発光減衰曲線, 20 K での PL および PLE スペクトル測定により明らかにした.

# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	蛍光体とその応用	1
1.1.1	蛍光体研究の歴史 [1-3]	1
1.1.2	蛍光体の構成と応用分野	2
1.2	白色 LED	4
1.2.1	白色 LED の方式	4
1.2.2	白色 LED 用蛍光体に求められる条件	5
1.3	希土類イオンの発光	6
1.3.1	希土類イオンの励起状態 [5, 18]	6
1.3.2	結晶場理論 [19, 20]	7
1.3.3	母体結晶による発光波長の変化 [15, 21]	9
1.3.4	配位座標モデル	10
1.3.5	濃度消光 [7, 22, 23]	12
1.4	白色 LED 用蛍光体	13
1.4.1	酸化物蛍光体	13
1.4.2	窒化物蛍光体	13
1.4.3	酸窒化物蛍光体	14
1.4.4	その他の蛍光体	14
1.5	硫化物蛍光体	15
1.5.1	二元系蛍光体	15
1.5.2	多元系硫化物	15
1.5.3	硫化物蛍光体の課題	16
1.6	チオシリケート蛍光体	17
1.6.1	チオシリケート蛍光体の特徴	17
1.6.2	チオシリケート蛍光体の研究動向	18
1.7	本研究グループにおけるチオシリケート蛍光体に関する研究	19
1.7.1	Si 基板上へのチオシリケート蛍光体形成	19
1.7.2	チオシリケート蛍光体粉末の研究	22
1.8	本研究の目的	24
1.8.1	チオシリケート蛍光体応用の課題と解決策	24
1.8.2	目的	25
1.9	論文の構成	26

第 2 章	(Ba,Eu)Si <sub>2</sub> S <sub>5</sub> 蛍光体の作製と結晶構造評価	27
2.1	バリウムチオシリケートについて	28
2.2	試料作製	30
2.2.1	試料作製法	30
2.2.2	粉末 X 線回折 (XRD) による評価	31
2.3	BaSi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> の XRD パターンに対する指数付け	32
2.3.1	バリウムチオゲルマネート (Ba <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub> ) との比較	32
2.3.2	ストロンチウムチオシリケート (SrSi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ) との比較	34
2.4	Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> Si <sub>2</sub> S <sub>5</sub> の XRD パターンと格子定数の見積もり	35
2.4.1	Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> Si <sub>2</sub> S <sub>5</sub> の XRD パターン	35
2.4.2	Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> Si <sub>2</sub> S <sub>5</sub> の格子定数の見積もり	38
2.5	振動スペクトル測定による評価	41
2.5.1	チオシリケート結晶の Raman 散乱スペクトル	41
2.5.2	BaSi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> 結晶の振動スペクトル	42
2.6	第 2 章のまとめ	46
第 3 章	(Ba,Eu)Si <sub>2</sub> S <sub>5</sub> 蛍光体粉末の発光特性	47
3.1	測定系	48
3.1.1	フォトルミネッセンス (PL) スペクトル測定	48
3.1.2	発光励起 (PLE) スペクトル測定	48
3.1.3	内部量子効率	49
3.1.4	時間分解 PL 測定および発光減衰測定	50
3.2	PL および PLE スペクトルと内部量子効率の測定	51
3.2.1	PL および PLE スペクトル	51
3.2.2	Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> Si <sub>2</sub> S <sub>5</sub> の PL ピークシフトと内部量子効率の Eu 濃度依存性	53
3.3	PL ピーク波長の Eu 濃度依存性の解明	54
3.3.1	発光減衰時間	54
3.3.2	時間分解 PL スペクトルの PL ピークシフト	55
3.3.3	ガウス関数による時間分解 PL スペクトルの解析	57
3.3.4	発光減衰時間の見積もり	60
3.4	第 3 章のまとめ	62
第 4 章	Si 基板上 Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体の作製	63
4.1	Si 基板上 (Ba,Eu)Si <sub>2</sub> S <sub>5</sub> の作製	64
4.1.1	試料作製	64
4.1.2	走査型電子顕微鏡による評価	66
4.1.3	粉末 X 線回折による Si 基板上蛍光体層の評価	67
4.1.4	Si 基板上 (Ba,Eu)Si <sub>2</sub> S <sub>5</sub> 蛍光体の PL および PLE スペクトル	68
4.2	第 4 章のまとめ	69
第 5 章	新規希土類チオシリケート蛍光体母体結晶の探索	71
5.1	希土類チオシリケート母体結晶の選定	72

5.1.1	蛍光体母体結晶に用いるのに適した結晶と希土類イオンの条件	72
5.1.2	希土類チオシリケート結晶の報告例	72
5.1.3	希土類チオシリケート母体結晶候補の決定	73
5.1.4	希土類元素のイオン半径による結晶構造の変化	74
5.2	希土類チオシリケート結晶の作製法の確立	77
5.2.1	ガドリニウムチオシリケートおよびイットリウムチオシリケート結晶の試作	77
5.2.2	各試料の形態	78
5.2.3	ガドリニウムチオシリケートおよびイットリウムチオシリケートの XRD パターン	79
5.2.4	ランタンチオシリケート ( $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ ) の試作	81
5.2.5	各試料の形態	81
5.2.6	ランタンチオシリケートの XRD パターン	82
5.3	第 5 章のまとめ	84
第 6 章	$(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ および $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ の作製と結晶構造評価	85
6.1	試料作製	86
6.2	結晶構造評価	87
6.2.1	$(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ の XRD パターン	87
6.2.2	$(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ の XRD パターン	89
6.2.3	$(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ と $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ の格子定数の見積もり	91
6.3	第 6 章のまとめ	93
第 7 章	$(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ と $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ の発光特性	95
7.1	PL および PLE スペクトル	96
7.1.1	$(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ の PL および PLE スペクトル	96
7.1.2	$\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$ と $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ の反射スペクトル	98
7.1.3	$(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ の PL および PLE スペクトル	100
7.1.4	$\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$ と $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ の反射スペクトル	101
7.2	内部量子効率	102
7.3	PL および PLE スペクトルのピーク波長に関する議論	105
7.3.1	同じ Ce 濃度 $x$ での $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$ と $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$ との比較	106
7.3.2	Ce 濃度 $x$ 増加による PL および PLE スペクトルの変化	106
7.4	時間分解 PL スペクトル測定と発光減衰測定	107
7.4.1	時間分解 PL スペクトル	107
7.4.2	発光減衰曲線	109
7.4.3	発光減衰時間の Ce 濃度依存性	111
7.5	低温 PL および PLE スペクトル	112
7.5.1	PL スペクトルの励起光波長の決定	112
7.5.2	低温 PL および PLE スペクトル測定とスペクトル内の成分の分離	113
7.5.3	各発光成分におけるピーク波長の見積もり	115
7.6	第 7 章のまとめ	121
第 8 章	チオシリケート蛍光体の耐水実験	123

---

8.1	耐水実験方法 . . . . .	124
8.2	耐水実験結果 . . . . .	125
8.3	第 8 章のまとめ . . . . .	126
第 9 章	Si 基板上 (Ba,Eu)Si <sub>2</sub> S <sub>5</sub> 蛍光体層を用いた無機エレクトロルミネッセンス素子の試作	127
9.1	一般的な無機 EL 素子構造 . . . . .	128
9.2	Si 基板上 (Ba,Eu)Si <sub>2</sub> S <sub>5</sub> を用いた無機 EL 素子構造 . . . . .	130
9.3	EL スペクトル測定 . . . . .	132
9.4	第 9 章まとめ . . . . .	133
第 10 章	結論	135
10.1	(Ba,Eu)Si <sub>2</sub> S <sub>5</sub> 蛍光体に関する研究 . . . . .	135
10.2	新規希土類チオシリケート蛍光体に関する研究 . . . . .	136
10.3	無機エレクトロルミネッセンス素子の試作 . . . . .	138
10.4	まとめと今後の展望 . . . . .	139
参考文献		141

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 蛍光体とその応用

#### 1.1.1 蛍光体研究の歴史 [1-3]

蛍光体の存在自体は日本では藤原時代（平安中・後期）、海外では 17 世紀のイタリアで見い出されていたという記録が残っている。しかしながら、その研究が体系的に行われ始めたのは 19 世紀になってからである。

この背景には、「白い光」の開発競争がある。1666 年にニュートンが太陽の光を赤色から紫色までの色に分解する実験を通して、「白い光」は可視光域の様々な波長の光が混ざったものであることがわかった。当時の明かりといえば、ロウソクやオイルランプといった炎を利用した黄色い色をしており、照明と暖房と加熱調理の用途を持った炎は長年使われ続けていた。しかしながら、19 世紀に入り産業革命の時代になると人々は太陽光に近い「白い光」を求め始める。その理由の一つとして、紡績業の発展が挙げられる。微妙な色具合や織り具合を確認する必要がある紡績業では、黄色い光ではそれらの色は太陽光で照らされた時の色とは違って見えてしまう。そのため、当初は工場の屋根の形状を工夫し太陽光を取り入れやすくしていた。また、長時間工場を稼働させるためにも様々な事業で夜間出来るだけ明るい光が求められていた。「白い光」を得るための試みとして様々な方式が提案される中、後の蛍光体研究に一番影響を与えた発明はオーストリアに生まれたヴェルスバッハの白熱ガス灯である。1891 年に発売された当時、すでにガス配管のインフラが整っていたこともこの製品の普及を助けた要因であり「白い光」は人々にとってより身近なものになった。白熱ガス灯はガス灯の周りをマントルと呼ばれる希土類イオンを含んだ網目状構造で覆ったものである。ガス灯の黄色い光とガス灯の熱放射のエネルギーによって青く輝くマントルの光によって、白色光を作り出していた。このとき用いられた希土類イオンこそ、今後の蛍光体研究になくはない発光性イオンの一つであるセリウムだった。ヴェルスバッハは白熱ガス灯を作り出し世界に販売した事業家であると同時に、後の蛍光体研究に欠かせない分光学の発展や当時分離が困難だった希土類元素の分離法の確立を行った科学者でもあると言える。その一方、電気を用いた「白い光」の開発も行っており、それまで炭素フィラメントを用いて作られていた電球に金属フィラメントを用いることを発案したのもヴェルスバッハである。ただし、最終的に白熱電球の事業化で成功したのは米国のジェネラルエレクトリック社であり、後に白熱電球はガスによる灯りを駆逐することになる。

「白い光」がより身近なものとなったことで、より高効率に白い光を得る方法が模索され、19 世紀末に放電灯が開発された。放電灯はガスによる放電現象でガスを発光させる。このようなガスの放電を利用した灯りの開発競争はヨーロッパを中心に激しく行われていた。最終的にガスから出た光を蛍光体によって波長変換して白色を作り出す方式に絞られ、20 世紀前期に現在どこでも見られる蛍光灯の原型が作られ

た．この蛍光灯も最終的に事業として成功したのは米国であったが，蛍光体の元となる希土類の分離法や分析・評価法，蛍光体を用いた「白い光」の開発が昨今の蛍光体研究のルーツとなっていることは明らかであり，ヨーロッパの産業革命期が蛍光体研究の発端であると考えられる．また，様々な波長の光を組み合わせて「白い光」を作る手法は近年の白色 LED に至るまで継承されている．

「白い光」の開発が進む中，蛍光体を利用した発明がもう一つ現れた．それがいわゆる 1897 年にドイツのブラウンが開発した「ブラウン管」である．ブラウン管は電子線で蛍光体を励起させて光らせることで画面を表示している．19 世紀末から 20 世紀初頭にかけて，蛍光体の応用は蛍光灯やこのブラウン管に限られていた．

蛍光体の研究が爆発的に加速したのは第二次大戦後である．この理由として，蛍光体の持つ「目に見えない光を目に見える光に変換する」特長が軍事的に非常に広い用途があるということで各国がこぞって研究したことが挙げられる．また，この時期量子力学が発展したことも助けて研究が発展した．そして大戦が終結し，各国の研究成果が公開されることで一気に研究が世界的に発展していったのである．

その後も蛍光体の更なる高効率化を目指した紫外線励起用蛍光体の研究や，カラーテレビジョンに向けた電子線励起用蛍光体が非常に盛んに行われた．そして蛍光体が使用された製品が市場に出回ることで，より高効率で安価な蛍光体が求められるようになり，多くの材料に関する研究が進められた．ヨーロッパの産業革命に端を発した「白い光」の探求は未だ続いているのである．

### 1.1.2 蛍光体の構成と応用分野

無機化合物蛍光体材料は発光中心と呼ばれるものと，それを添加する絶縁体または半導体母体結晶とで構成されている．発光中心には，イオンの電子遷移を利用したものと半導体中の電子と正孔の再結合を利用したものがある．前者の発光中心の例としては不完全 4f 電子殻を持つ希土類イオン (主に  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ )，不完全 3d 電子殻を持つ遷移金属イオン (主に  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  など)，s<sup>2</sup>-sp 軌道間遷移により発光するイオン (主に  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) などが挙げられる．後者については， $\text{ZnS}:\text{Cu,Al}$  [4] や  $\text{ZnO}:\text{Zn}$  [1] などが挙げられる．蛍光体材料の一般的な表記法は，母体結晶  $A_xB_y$  の中に発光中心  $C$  を導入して蛍光体とする場合母体結晶  $A_xB_y$  と発光中心  $C$  の間にコロンを入れて  $A_xB_y:C$  と記す．

また，デバイス応用の際にはその励起方法として主に以下の 3 つが用いられる [5]．応用の際にはそれぞれの励起方法に適した材料を選出することが重要である．

#### フォトルミネッセンス (Photoluminescence : PL)

ある波長の光を蛍光物質などに照射すると別の波長の光を放出する．このように光を蛍光物質などに照射することで発光するためフォトルミネッセンスと呼ばれている．蛍光灯や蓄光塗料，白色 LED，プラズマディスプレイパネルなどはこの現象を利用したものである．

#### カソードルミネッセンス (Cathodeluminescence : CL)

物質に電子線 (陰極線) を照射することによっても発光が得られる．これをカソードルミネッセンスという．カソードレイチューブ (CRT) ディスプレイやフィールドエミッション (FED) ディスプレイはこれを利用したものである．

#### エレクトロルミネッセンス (Electroluminescence : EL)

物質に電圧を加えると発光する．これをエレクトロルミネッセンスという．無機化合物蛍光体を用いた EL は高電場 EL と呼ばれ，数十～数百 V の電圧を用いて発光層に 1 MV/cm 程度の高電界を加える手法である．この場合，母体結晶もしくは蛍光体を分散させたマトリクス内で加速された電子が発光中心に衝突し，発光中心となる原子またはイオンを励起している．

図 1.1.1 に蛍光体の一例と励起機構別の応用例を示す．この中で，特に非常に多くの研究がなされている応用分野の 1 つとして白色 LED 用蛍光体が挙げられる．近年、液晶ディスプレイ等の薄型ディスプレイのバックライト光源や一般照明用光源は、省電力、高効率、および長寿命という特長を持つ白色 LED 光源に置き換わりつつあり、今後、白色 LED の市場は急激に拡大していくと予測されている [6] ．

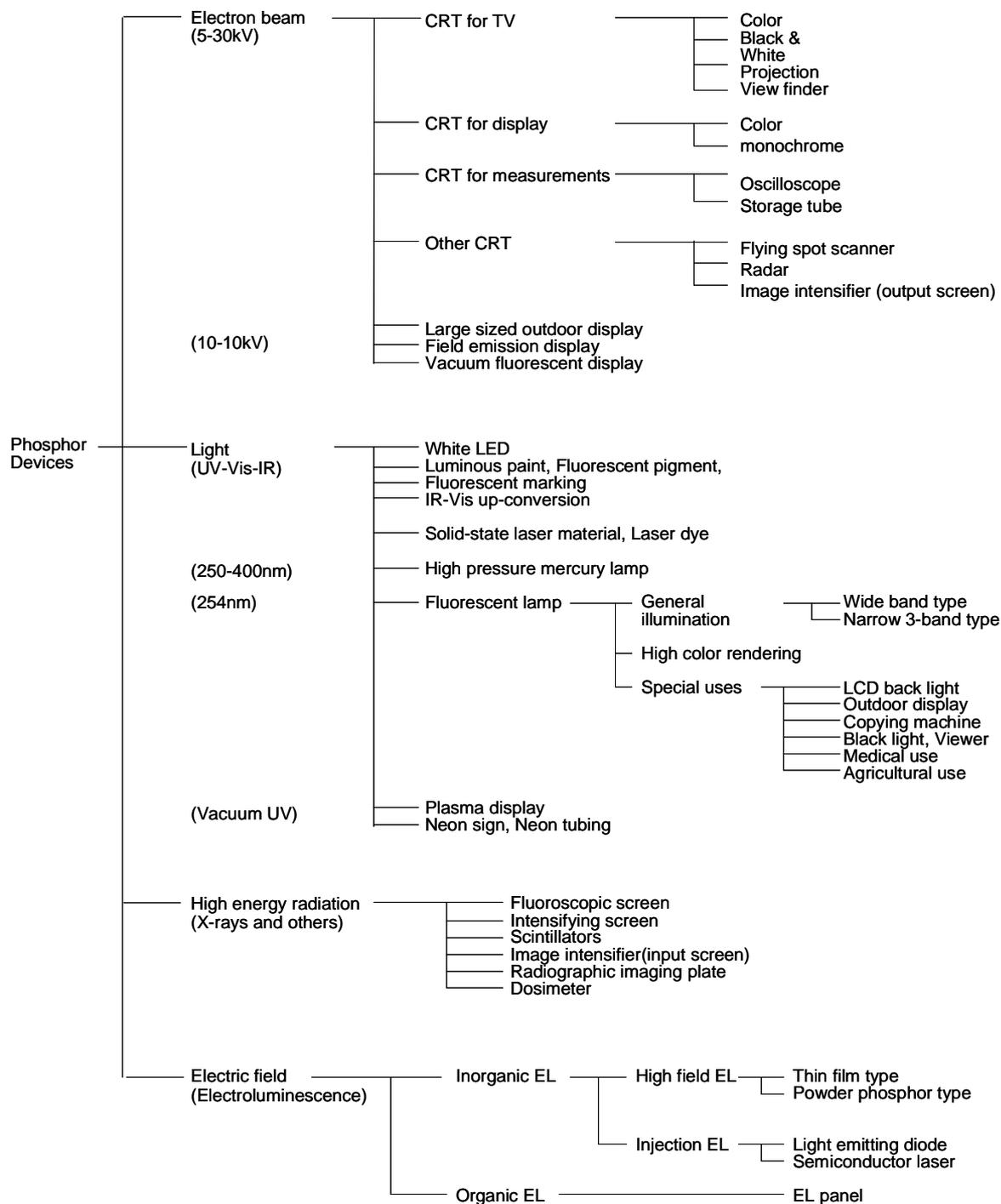


図 1.1.1 励起源ごとの蛍光体の応用例 [1]

## 1.2 白色 LED

### 1.2.1 白色 LED の方式

1993年に日亜化学工業(株)がInGaN系青色発光ダイオード(LED)の実用化に成功した[7]。これによりLEDで光の三原色(赤, 緑, 青)を得られるようになり, これら3色をまとめた「白色LED」が実現した。しかし, 3色それぞれの駆動電圧や温度特性が異なることから, 1つの材料からなるLED白色光源には至らず, その実現が望まれた[8]。その後, 1996年に同社から青色LEDと黄色発光 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (イットリウムアルミニウムガーネット=YAG)蛍光体を組み合わせ, 補色関係を利用した白色LEDが実用化された[9, 10]。発表当時の発光効率 $51\text{ lm/W}$ であり, 主に携帯電話の液晶バックライト光源として用いられた。その後, 多くの改良が加えられ性能は著しく向上し, 発光効率は $150\text{ lm/W}$ にまで達し, ついに2009年にはLEDの性能向上と低コスト化の進展から, 各社からLED電球の販売が開始された。また, 軽薄短小, 高効率, 高信頼性, 低電圧駆動などの白色LEDの特長から自動車業界でも用いられるようになり, 現在ではインテリア, エクステリア共に主流となりつつある。

図1.2.1に蛍光体を用いる方式の白色LED素子の概略図を示す。図1.2.1(a)は青色LEDに黄色蛍光体を組み合わせた方式であり, 初めて白色LEDが実用化されたときに用いられていた方式である。青色LEDチップからの青色光の一部を黄色蛍光体が吸収し, 黄色発光することで混色により白色光を放出する。現在発売されている白色LEDのほとんどがこの構造である。ただし, この方式では赤色域の発光強度が低くなることが多く, 演色性が低下してしまうことがある。そのため, 黄色蛍光体に赤色蛍光体を加えて演色性を改善した素子も存在する[11]。図1.2.1(b), (c)は近紫外～青色LEDに複数の蛍光体を組み合わせた方式である。この方式では照明用途での演色性改善やLED製造時の色調均一性, 液晶バックライトの色再現範囲であるNTSC(National Television Standards Committee)比を改善しやすい[7]。ただし, 近紫外光域のLEDを用いる場合はLEDから放出される光をすべて蛍光体で可視光に変換する必要があり, 前者の方式に比べると効率が低くなる。また, 数種類の蛍光体を用いるため, それらの温度特性, 寿命特性に大きな差があると素子としての品質が低下してしまう。蛍光体間での発光の再吸収による発光色の角度依存性なども問題になることがあり, 今後素子構造および蛍光体材料両方で改善が必要である。

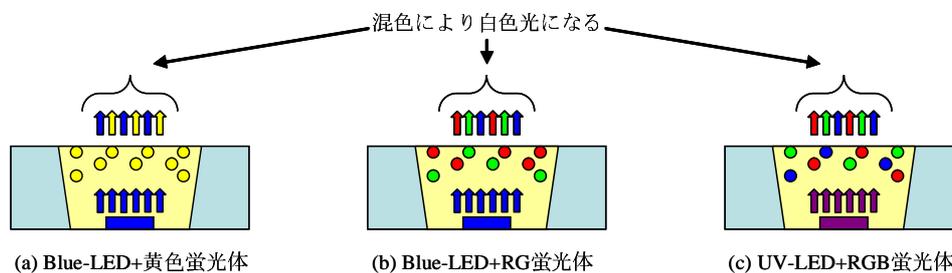


図 1.2.1 蛍光体を用いた白色 LED

### 1.2.2 白色 LED 用蛍光体に求められる条件

以下に白色 LED に用いられる蛍光体に求められる条件を挙げる [12] .

- 励起用 LED や他の混ぜ合わせた蛍光体の発光と合わさり、白色光となること。白色光の評価には一般演色指数 (Color Rendering Index: CRI) がよく利用される。これは白昼の太陽光を 100 とした指数であり、高演色性の照明用白色 LED では 90 以上の値が要求される。
- 波長変換過程における量子効率が高いこと。YAG:Ce 系の蛍光体では 90% 以上の値が報告されている [13] .
- 励起用の LED の発光スペクトルと蛍光体の励起スペクトルが十分重なること。すなわち、近紫外～青色光 (365 nm～470 nm 程度) で効率よく励起できること。
- 発光減衰時間が早いこと。LED の発光に対して応答が早いことが求められる。
- LED チップ周りの温度上昇に伴う発光効率減少が小さいこと。LED は駆動時に発光部の温度が 450 K 程度まで上昇する [14] .
- 耐光性、耐熱性、化学的安定性が高いこと。

これに加え、白色 LED の用途によっても求められる発光スペクトルや励起スペクトルは異なる。また、製造コストが安価であることも実用に供することを考慮すれば求められる。このような条件を満たすような蛍光体の探索は数多く行われており、様々な特性を持つ多元系化合物を母体結晶とした蛍光体が報告されている [15]。新材料の高速探索手法についても研究されている。例えば、垣花らの研究グループの鉍石の組成にヒントを得る蛍光体材料の高速探索手法 [16] や、戸田らの研究グループの集光炉によるメルト合成法を用いた蛍光体材料の高速探索手法などがある [17]。

現在実用化、または有力視されている材料としては、希土類イオンである 2 価のユーロピウムイオン ( $\text{Eu}^{2+}$ ) または 3 価のセリウムイオン ( $\text{Ce}^{3+}$ ) を発光中心に用いた酸化物 (アルミネート, シリケートなど), 窒化物, 酸窒化物蛍光体が報告されている。

## 1.3 希土類イオンの発光

具体的な蛍光体を示す前に、希土類イオンの発光、特に発光中心として多用される  $\text{Eu}^{2+}$  および  $\text{Ce}^{3+}$  イオンの発光について説明する。

### 1.3.1 希土類イオンの励起状態 [5, 18]

希土類元素のうち、不完全 4f 電子殻を持つセリウム (Ce) からイッテルビウム (Yb) は結晶内では陽イオンとして振る舞い、基底状態の 4f 電子が励起状態に遷移することで励起光を吸収し、その後基底状態に戻るときに発光する。励起状態のエネルギー準位は 4f 不完全殻内を占有する電子数によって決定するため、各元素はそれぞれ固有の発光を示す。4f 軌道内に  $n$  個の電子を持つ希土類イオンを考えると、その励起状態のうち母体結晶とキャリアのやり取りをしないものは 2 つ存在する。1 つは 4f 軌道内で Hund 則を破った状態になる  $4f^n$  励起状態と、4f 軌道から外殻の 5d 軌道に電子が遷移する  $4f^{n-1}5d$  励起状態である。前者の励起状態への遷移を 4f 軌道内遷移 ( $4f^n-4f^n$ )、後者の遷移を 4f-5d 軌道間遷移 ( $4f^n-4f^{n-1}5d$ ) と呼ぶ。

4f 軌道内遷移に起因する吸収・発光スペクトルは、異なる母体結晶内に添加してもシャープなスペクトルがほとんどストークスシフトすることなく、ほぼ一定の波長に表れる。これは外殻の  $5s^25p^6$  電子による遮蔽効果によって、結晶内の他のイオンの影響が小さくなることに起因する。これは 3 価の Ce~ Yb イオンすべてで観測される。また、この遷移過程は同殻内での遷移なので、電気双極子遷移において禁制遷移である。ただし、実際は結晶内では結晶場の影響によって一部許容になるため、遷移確率は小さいものの起こりうる遷移である。そのため発光減衰時間も長くなる。

一方、4f-5d 軌道間遷移に起因する吸収・発光スペクトルはブロードな形状を示すと共に添加した母体結晶によって大きく異なり、両者の間のストークスシフトも大きい。これは 5d 軌道が  $5s^25p^6$  殻外に位置するため、その準位のエネルギーが結晶内の周りのイオンの影響で変化するためである。また、この遷移過程は 4f 軌道と 5d 軌道間の遷移であるので、電気双極子遷移において許容遷移となり、その遷移確率は大きく、減衰も早い。この遷移も Ce~Yb イオンで確認できるが、特に励起状態と基底状態とのエネルギー差が近紫外光域から可視光域に位置するイオンが  $\text{Ce}^{3+}$  および  $\text{Eu}^{2+}$  である。

4f-5d 軌道間遷移に起因する吸収・発光に表れる特徴は後述の結晶場理論および配位座標モデルでよく説明することが出来る。この特徴は本研究論文の議論に密接に関わるため、次項よりその詳細を示す。

## 1.3.2 結晶場理論 [19, 20]

結晶場理論とは、結晶内において遷移金属イオンや希土類イオンを陰イオンが囲んでいるとき、d 軌道のエネルギーにどのように影響するかを取り扱った解析法である。d 軌道は 5 つの軌道 ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{3z^2-r^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) からなっているが、これらは 2 つのグループに分けることができる。1 つのグループは  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{3z^2-r^2}$  ( $e_g$  軌道) で、この 2 つの軌道は軸方向に大きな電子分布密度を持っている。もう 1 つのグループは  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  ( $t_{2g}$  軌道) であるが、これらの軌道の電子は軸方向ではなく軸と軸の間に多く分布している。

ここで例として、下の図 1.3.1 のような遷移金属イオンまわりの正八面体配位子場について結晶場理論を適用する。気相において孤立した遷移金属イオンの 5 個の d 軌道は縮退している。この金属イオンの

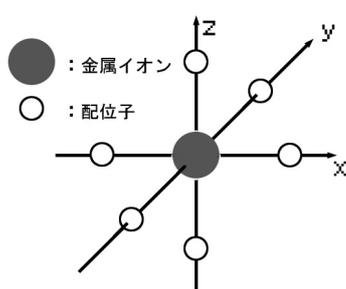


図 1.3.1 正八面体配位子場 (6 配位)

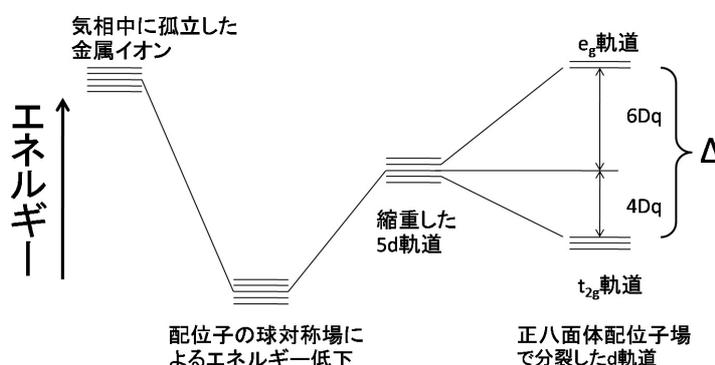


図 1.3.2 正八面体配位子場による d 軌道エネルギーの分裂

まわりを陰イオン (負電荷) が球対称的に取り囲むと、一般的には金属イオンは正に帯電しているため静電的相互作用によって系全体は大きく安定化する。しかし、金属イオンの軌道の電子とこの負電荷との反発の結果、すべての軌道のエネルギーはいくぶん増大する。この状態では d 軌道は縮退したままである。今回図 1.3.1 のように、中心金属イオンを原点にとり、6 個の配位子が中心金属イオンを原点にとって  $\pm x$ ,  $\pm y$ ,  $\pm z$  軸方向に結合している状態を考える。この状態において配位子は  $x$ ,  $y$ ,  $z$  軸方向に張り出している  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{3z^2-r^2}$  軌道と強く相互作用して、電子間の反発のためにこれらの軌道のエネルギーは上げられる。一方、 $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  軌道は結合している配位子の中間の領域へ向かって張り出しているため、電子間反発は小さく、これらはエネルギー的に安定化する。その結果、図 1.3.2 のように  $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道は分裂する。このとき  $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道はすべてのエネルギー変化はすべて加え合わせると 0 になるという重心則を満足しなければならないため、 $e_g$  がより高いエネルギー準位に押し上げられた分だけ  $t_{2g}$  軌道のエネルギーは低下する。

$d^n-d^n$  遷移により発光する遷移金属 ( $Mn^{2+}$  など) や、 $f^{n-1}d-f^n$  遷移により発光する一部の希土類 ( $Eu^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  など) においてその発光波長や励起波長が母体結晶によって大きく異なるのは、配位子の種類や配位子との距離および位置関係が母体結晶ごとに異なるためである。

次に図 1.3.1 のような正八面体配位構造を持つ結晶の中に希土類イオンの  $\text{Eu}^{2+}$  または  $\text{Ce}^{3+}$  を添加する場合を考える．希土類イオンは正八面体構造の中心の元素を置換しており，配位子との距離は結晶の格子定数によって変化する．そのときの  $\text{Eu}^{2+}$  および  $\text{Ce}^{3+}$  の 4f-5d 軌道のエネルギー準位の模式図を図 1.3.3 および図 1.3.4 にそれぞれ示す．結晶の格子定数が小さくなるとき，希土類イオンと配位子との距離は短くなる．このとき，希土類イオンの受ける結晶場の大きさは増加するため，結晶場分裂幅  $\Delta$  は大きくなる．その結果， $4f^n$  基底状態と  $4f^{n-1}5d^n$  第一励起状態間のエネルギー差は小さくなる． $\text{Eu}^{2+}$  および  $\text{Ce}^{3+}$  は  $4f^{n-1}5d^1$  第一励起状態から  $4f^n$  基底状態への遷移に伴い発光するので，その発光波長は長波長側にシフトする（レッドシフト）．一方，結晶の格子定数が大きくなるとき，希土類イオンと配位子との距離は長くなり，結晶場分裂幅  $\Delta$  は小さくなるため，発光波長は短波長側にシフトする（ブルーシフト）．

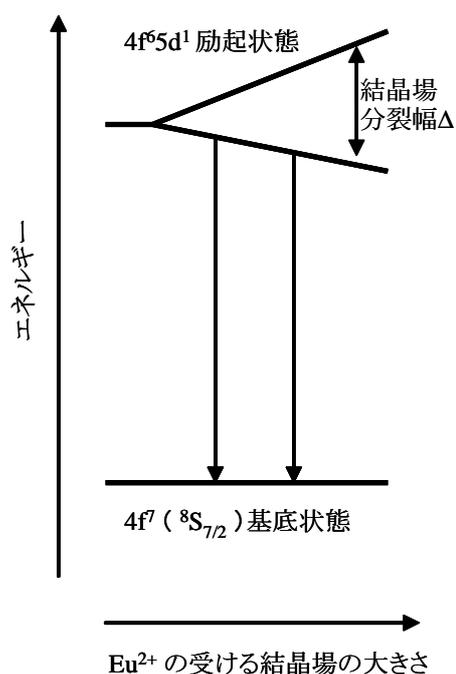


図 1.3.3  $\text{Eu}^{2+}$  の受ける結晶場の大きさの変化に対する  $4f^6 5d^1$  励起状態の結晶場分裂幅の変化．

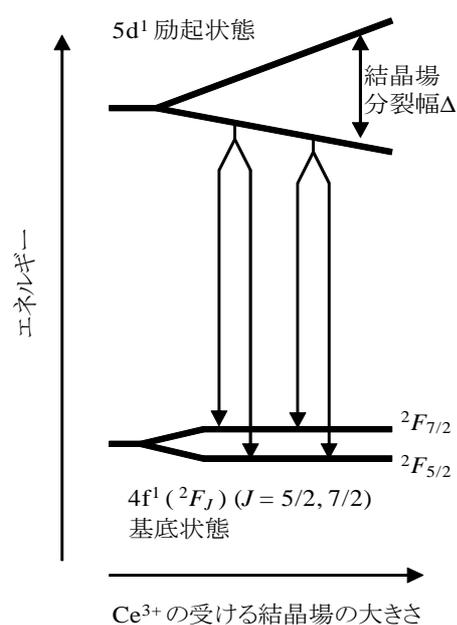


図 1.3.4  $\text{Ce}^{3+}$  の受ける結晶場の大きさの変化に対する  $5d^1$  励起状態の結晶場分裂幅の変化．

## 1.3.3 母体結晶による発光波長の変化 [15, 21]

1.3.2 項で d 軌道の結晶場分裂および結晶場の大きさの変化に起因した  $\text{Eu}^{2+}$  および  $\text{Ce}^{3+}$  の発光波長の変化について触れた。ここでは、さらに細かく  $\text{Eu}^{2+}$  や  $\text{Ce}^{3+}$  などの 4f-5d 軌道間の電子遷移に伴う励起および発光に対して母体結晶が与える影響についてまとめた。

$\text{Ce}^{3+}$  や  $\text{Eu}^{2+}$  の 5d 軌道のエネルギーを決めるのは配位子との静電相互作用である。その影響を電子の動径座標にのみ依存する部分と角度依存性のある部分に分けて考えると、 $\text{Eu}^{2+}$  の場合図 1.3.5 のように描ける。なお、図 1.3.5 では電子の動径波動関数に対するものを便宜上「角度に依存しない静電相互作用」と示した。結晶場の形状は立方対称の結晶場とそれに弱い正方対称結晶場が加わった場合を仮定した。角度依存性のある部分は結晶場による摂動で決定され、動径座標にのみ依存する部分 (図 1.3.5 内  $\epsilon_M$ ) は d 電子による配位子との結合の共有結合性が影響する。

結晶場が強ければ強いほど結晶場分裂幅  $10Dq$  は増加し、その結果  $5d(t_{2g})$ -4f 軌道間のエネルギー幅が狭くなる。これにより発光波長はレッドシフトすることになる。また、弱い正方対称結晶場が加わった場合には、5d 軌道のエネルギー準位はさらに分裂し、その分発光波長のレッドシフトが起こるのである。つまり結晶場と発光波長の関係は配位子の価数や配位子との距離および位置関係によって定まると言える。

一方、共有結合性は結晶内での 5d 軌道の結晶場分裂の重心を決める要素であると言える。遷移金属イオンについて、溶液中での吸収スペクトルから配位子の電気陰性度が小さいほど 3d 軌道のエネルギーの重心が低下することが知られている。この結果は共有結合性が増加して電子間の反発力が減少し、 $\epsilon_M$  が減少するためだと解釈されており、希土類イオンの 5d 軌道についても同じ理由でその重心が低下する。ここで酸化物内および硫化物内の  $\text{Eu}^{2+}$  の発光波長を例にとって見てみると、酸化物内では紫～青色 (対称性が低い結晶場の場合のみ緑～橙) で発光するのに対して硫化物内では例外なく緑～赤色で発光する。この傾向は結晶場の強さないし非対称性では説明できず、共有結合性が高いことに起因すると考えられる。

電気陰性度を O, N, S について比較すると、Pauling の尺度で 3.44, 3.04, 2.58 であり、この順に共有結合性が増加する。また、母体結晶が酸窒化物のとき N/O 比が大きいと発光波長は長波長側にシフトすることが知られている。

その他発光波長を決めるものとしてストークスシフト (励起光波長と発光波長の間の差) があり、ストークスシフトの大小は配位子の動ける余地がどれくらいあるかで決まる。

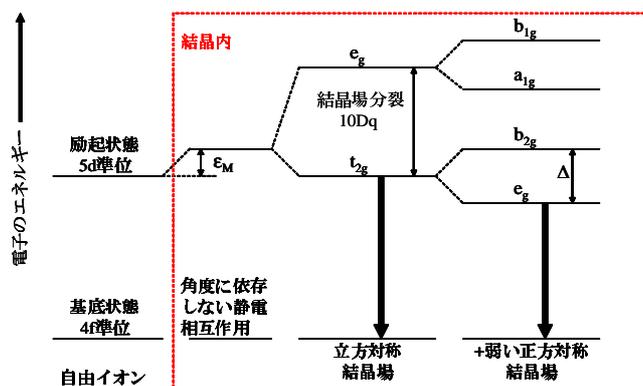


図 1.3.5 自由イオンと結晶内イオンの電子エネルギー準位の模式図

### 1.3.4 配位座標モデル

$\text{Eu}^{2+}$  や  $\text{Ce}^{3+}$  の 4f 軌道と 5d 軌道間の電子遷移に起因したブロードな PL, PLE スペクトルや励起波長と発光波長間の大きなストークスシフトを理解するには格子の振動の影響を考える必要がある。それを議論する際によく用いられるのが配位座標モデルである。

#### 配位座標モデル

1. 発光イオンとその再近接イオンのみを取り出し独立した分子として扱う
2. その分子のある特定の振動を考え、その変位を配位座標とする
3. 配位座標の変位を横軸に分子の全エネルギー（電子 + イオンのエネルギー）を描いたポテンシャル曲線で各状態を表し、光学的性質を論ずる。

ここでは簡単のため、二原子分子モデルを考え実際に基底状態、励起状態のポテンシャル曲線を書く。まず、図 1.3.6 のような二原子分子を考える。ここでは茶色の球と黄色の球をそれぞれ結晶中の  $\text{Eu}^{2+}$  イオンおよび陰イオンとみなして、それらの一次元振動について考える。また、イオン同士の結合力はフックの法則に従うと仮定した。それぞれのイオンについて運動方程式を立てると、(1.3.1), (1.3.2) 式のように書ける。

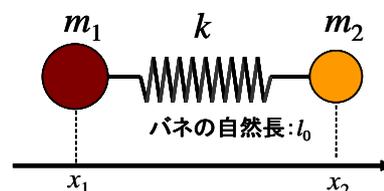


図 1.3.6 二原子分子モデル

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = kx \quad (1.3.1)$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -kx \quad (1.3.2)$$

ただし  $x$  はバネの伸びを表し、 $x = x_2 - x_1 - l_0$  である。これらに換算質量  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  を導入すると (1.3.3) 式が導かれる。また、ポテンシャル  $U$  は  $U = -\int F dx$  で表されるため、求めるポテンシャル曲線は (1.3.3) 式より (1.3.4) 式が得られる。このときバネの伸び  $x$  を配位座標とする。

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \quad (1.3.3)$$

$$U = \frac{1}{2} kx^2 + C \quad (C = \text{Const.}) \quad (1.3.4)$$

次に  $\text{Eu}^{2+}$  のエネルギー状態をポテンシャル曲線に当てはめて考える。 $\text{Eu}^{2+}$  の基底状態および励起状態を基底状態の最小点が 0 になるようにそれぞれポテンシャル曲線で書くと、(1.3.5), (1.3.6) 式のようになる。

$$\text{(基底状態)} \quad U_g = \frac{1}{2} K_g Q^2 \quad (1.3.5)$$

$$\text{(励起状態)} \quad U_e = \frac{1}{2} K_e (Q - Q_0)^2 + U_0 \quad (1.3.6)$$

ここで  $Q$  は配位座標、 $K_g$ ,  $K_e$  は結合の力の定数、 $Q_0$  は励起状態での振動の平衡位置、 $U_0$  は定数である。このように基底状態と励起状態で力定数や振動の平衡位置が変化するのは、 $\text{Eu}^{2+}$  が励起状態になると 4f 軌道から 5d 軌道に電子が一つ移り、それが結晶場の影響を強く受けることに起因している。これは今回のモデルでは基底状態と励起状態でイオン間を結ぶバネが変わったことに相当する。

図 1.3.7 に 0K における  $\text{Eu}^{2+}$  の励起・発光過程の概略図を示す．まず，基底状態 A の  $\text{Eu}^{2+}$  は励起光を吸収して励起状態 B に励起される．このとき，Frank-Condon 原理を適用して，電子遷移の間に核の位置は変化しないものとする．発光の確率は高くても  $10^9\text{s}^{-1}$  であるのに対し，格子振動を起こしてエネルギーを失う確率は  $10^{12} \sim 10^{13}\text{s}^{-1}$  である．そのため励起状態 B に移った  $\text{Eu}^{2+}$  は格子緩和により励起状態 C まで緩和される．発光は励起状態 C から基底状態 D への遷移の間で起こり，格子緩和により  $\text{Eu}^{2+}$  は基底状態 D から基底状態 A に戻る．以上をまとめると，

- A → B : 励起
- B → C : 格子緩和
- C → D : 発光
- D → A : 格子緩和

この B → C および D → A の格子緩和過程が発光励起スペクトルと発光スペクトルの間のストークスシフトの原因になっている．

次に図 1.3.8 に室温における励起・発光過程の概略図を示す．室温の場合では，ポテンシャル曲線に沿った格子振動の影響を考慮しなければならないので発光励起スペクトルおよび発光スペクトルに広がり  $\Delta E_{\text{ex}}$ ,  $\Delta E_{\text{lu}}$  が出る．これが発光励起スペクトルや発光スペクトルに広がりがある理由の一つである．さらに， $\text{Eu}^{2+}$  の励起状態は 5d 軌道の結晶場分裂により複数存在することが予想されるため，発光励起スペクトルは発光スペクトルよりさらにブロードになっていることが多い．また，励起状態において E 点に達したとき，E → A の格子緩和による非輻射遷移過程が発生する．この格子振動に由来した非輻射遷移過程による失活を濃度消光という．このとき E → A となる確率  $N$  は (1.3.7) 式で表される．

$$N = s \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \quad (1.3.7)$$

このとき  $s$  は頻度因子， $k_B$  はボルツマン定数， $\Delta U$  は活性化エネルギーである．

ここまでの記述は単純な一次元モデルであったが，スペクトル幅やストークスシフトなどの実験事実を理解するには役立つモデルである．ただし，一次元モデルでは基本的に説明は定性的なものであり，より厳密には多次元モデルを必要とする．また，このモデルは古典的な取り扱いであり，実際にはエネルギー準位は E 点で交差せず反発するような形状を取る．しかしながらそのエネルギー差は非常に小さく，状態間の遷移が起こる．

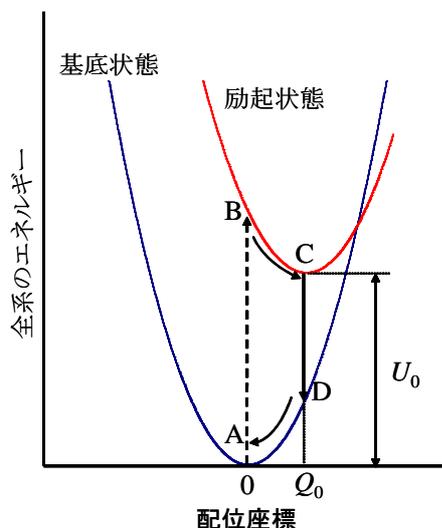


図 1.3.7 0 K における  $\text{Eu}^{2+}$  の励起・発光過程

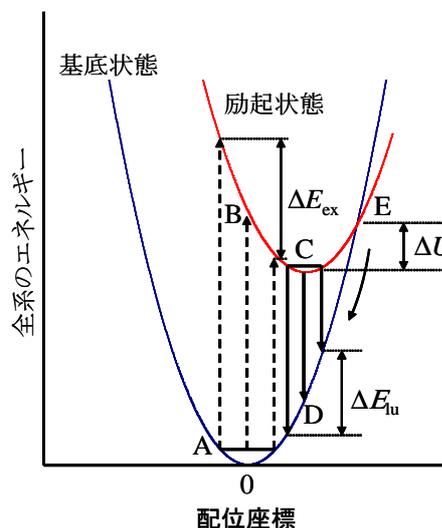


図 1.3.8 室温における  $\text{Eu}^{2+}$  の励起・発光過程

### 1.3.5 濃度消光 [7, 22, 23]

遷移金属イオンや希土類イオンがお互い接近した位置に存在する場合，励起エネルギーがイオン間を移動することで無輻射失活が起こる．これは金属イオン間のエネルギー移動の一種であり，濃度消光と呼ばれる．

濃度消光には交差緩和や励起移動による非輻射中心（キラ）への励起エネルギーの移動が原因だと考えられている．図 1.3.9 にイオン間の濃度消光過程の概要図を示す．励起移動が起きると，励起エネルギーが結晶内のイオン間を回遊（マイグレーション）することにより，非輻射中心へトラップされる確率が上がり，発光効率が低下する．また，交差緩和では本来発光してもらいたい準位からその他の準位へのエネルギーの散逸が起こることによって発光効率が減少してしまうのである．例えば，図 1.3.9 の  $l \rightarrow g$ ， $m \rightarrow g$ ， $n \rightarrow g$  準位間での遷移により発光する発光中心において，その遷移に伴って  $n$  準位や  $m$  準位にいる電子がさらに高エネルギーの準位に非輻射的に励起されてしまう場合などである．

このような濃度消光はイオン間の距離に依存して起こる．共鳴伝達と呼ばれるエネルギー移動の機構に従う場合，例えば電気双極子遷移による遷移では交差緩和の確率はイオン間の距離を  $R$  として  $R^{-6}$  に比例するとされている [24]．そのため，母体結晶内のイオン濃度を減らすなどしてイオン間の距離を離すことが必要になってくる．

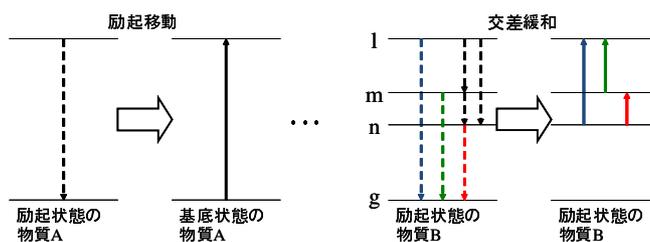


図 1.3.9 イオン間の濃度消光過程

## 1.4 白色 LED 用蛍光体

### 1.4.1 酸化物蛍光体

表 1.4.1 および表 1.4.2 に酸化物蛍光体の一例を示す．これらは紫外～青色光で励起できる蛍光体である．焼成温度は YAG 系蛍光体では 1500°C，シリケート系蛍光体では 1200°C 程度が必要となる．原材料は大気中で比較的安定なものが多いので製造コストは低い．一方，酸化物蛍光体は赤色域の発光を得にくいことが短所である．また，発光中心として 2 価のユーロピウムを選択する場合，原材料は 3 価のユーロピウムを含む化合物を用いることがほとんどである．そのため，還元雰囲気下での焼成が必要であったり，3 価のユーロピウムの残留による発光強度の低下などの問題もある．

表 1.4.1 青色光で励起発光する蛍光体

化学組成	発光色	参考文献
$Y_3(Al,Ga)_5O_{17}:Ce$	黄	[25]
$(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$	緑	[25]
$Sr_2SiO_4:Eu$	黄	[26]
$(Ba,Sr)_2SiO_4:Eu$	緑	[27]
$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$	緑	[28]
$CaSc_2O_4:Ce$	緑	[29]
$Ca_8MgSi_4O_{16}Cl_2:Eu$	青緑	[30]
$SrAl_2O_4:Eu$	緑	[31]
$Sr_2Al_{14}O_{25}:Eu$	青緑	[32]

表 1.4.2 紫外～近紫外光で励起発光する蛍光体

化学組成	発光色	参考文献
$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$	青	[33]
$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu,Mn$	青～緑	[34]
$(Sr,Ba)_3MgSi_2O_8:Eu,Mn$	青～赤	[35]

### 1.4.2 窒化物蛍光体

表 1.4.3 に代表的な窒化物蛍光体を示す．窒化物蛍光体は酸化物蛍光体では難しい赤色域の発光を得られる蛍光体として注目が集まり，そのうちのいくつかは実用に供されている．しかしながら合成条件は酸化物と比べても非常に複雑な工程を必要とする．原材料としては  $Ca_4N_4$ ， $Sr_3N_2$ ， $Si_3N_4$ ， $AlN$ ， $EuN$  などを用いるが，大気中では不安定で危険な材料もあるため不活性雰囲気下での扱いが必要である．また，焼成は窒素雰囲気下または還元雰囲気中 1～10 気圧にて 1400～2000°C で行わなければならない [7]．

表 1.4.3 窒化物蛍光体.

化学組成	発光色	参考文献
$Ca_2Si_5N_8:Eu$	赤	[36]
$Sr_2Si_5N_8:Eu$	赤	[36]
$Ba_2Si_5N_8:Eu$	赤	[36]
$SrYSi_4N_7:Eu$	緑	[37]
$BaYSi_4N_7:Eu$	緑	[37]
$LaSi_3N_5:Eu$	赤	[38]
$CaAlSiN_3:Eu$	赤	[39]

### 1.4.3 酸窒化物蛍光体

表 1.4.4 に代表的な酸窒化物蛍光体を示す．この系の蛍光体として有名なものは Si-Al-O-N (サイアロン) 系蛍光体である [40]．サイアロン系材料はエンジン部品や耐熱材料として実績がある頑丈な材料であり，耐久性，温度特性ともに良好である [41]．一方，やはりこの系でも前述の窒化物蛍光体と同様に製造に複雑な工程を必要とするため非常に高価な蛍光体材料である．

表 1.4.4 酸窒化物蛍光体.

化学組成	発光色	参考文献
$\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z:\text{Ce}$	青	[42]
$\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$	黄緑	[43]
$\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$	黄緑	[43]
$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$	青緑	[43]
$\text{Ca}_x(\text{Si},\text{Al})_{12}(\text{O},\text{N})_{16}:\text{Eu}$	黄～橙	[44–47]
$(\text{Si},\text{Al})_6(\text{O},\text{N})_8:\text{Eu}$	緑	[48]
$\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}$	青緑	[49]
$\text{SrSi}_5\text{SiO}_2\text{N}_7:\text{Eu}$	青緑	[49]

### 1.4.4 その他の蛍光体

上記のように，酸化物蛍光体は赤色域で発光させづらく，赤色域で発光する窒化物は製造にコストがかかるという問題がある．赤色域まで発光を示し，酸化物，窒化物，酸窒化物に比べて比較的低温で合成できる蛍光体として、硫化物蛍光体が数多く報告されている．その焼成温度は高くても 1050°C 前後であり，特殊で高価な焼成設備は必要としない．また，その発光色は青～赤色まで網羅している．そのため，硫化物蛍光体は低コストで様々な発光色を実現する材料として注目されている．次節では現行の硫化物蛍光体について紹介する．

## 1.5 硫化物蛍光体

硫化物蛍光体は主にカソードレイチューブ (CRT) ディスプレイおよび EL 素子の発光層として多くの実績を持つ蛍光体である。この節ではこれまでに報告されている主要な硫化物蛍光体について紹介する。

### 1.5.1 二元系蛍光体

二元系硫化物蛍光体の母体結晶として有名なものは ZnS およびマグネシウム硫化物，アルカリ土類金属硫化物である。表 1.5.1 に主要な蛍光体材料を示す。ZnS は Cu や Ag などごく少量添加することによって，ZnS バンド内にドナー準位、アクセプタ準位が形成され発光する。青色蛍光体 ZnS:Ag および緑色蛍光体 ZnS:Cu, Al 蛍光体は CRT カラーディスプレイ用蛍光体として用いられていた [1]。また，ZnS を用いた蛍光体は無機 EL 素子材料としても有名である。特に Cu を不純物として用いた ZnS は分散型無機 EL 素子用蛍光体として非常に効率よく発光する [1]。これは蛍光体表面に導電性の高い Cu<sub>2</sub>S 線状結晶が析出し，効果的に蛍光体に高電界が印加されるためである [1]。MS (M=Mg, Ca, Sr, Ba) を母体結晶とした蛍光体も多数報告されている。CaS:Eu, SrS:Eu およびその固溶体である Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>S:Eu は LED で励起可能な赤色蛍光体として注目されている [50-53]。

### 1.5.2 多元系硫化物

二元系以上の硫化物蛍光体としてよく研究されているのは IIaIIIb<sub>2</sub>-S<sub>4</sub> 系蛍光体である。IIa はアルカリ土類金属、IIIb は Ga, Al, In, Y などであり，これら硫化物を母体結晶として 2 価のユーロピウムや 3 価のセリウムを添加して蛍光体とする。表 1.5.2 に主要な蛍光体を示す。これらの蛍光体は近紫外から青色域に励起帯を持ち，可視光域で発光するため，白色 LED 用蛍光体としても考慮に入れることができる。ただし，IIIb=In の蛍光体については発光効率はあまり良くない [12]。

また，これらの材料は薄膜型無機 EL 素子の発光層への応用に非常に期待がかかっている [21, 54-58]。特に BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu 蛍光体は高輝度な青色発光を示す材料として報告され [57, 58]，フルカラー無機 EL ディスプレイに向けて大きく前進するきっかけとなった。

表 1.5.2 多元系硫化物蛍光体

表 1.5.1 二元系硫化物蛍光体			表 1.5.2 多元系硫化物蛍光体		
蛍光体組成	発光色	参考文献	材料	発光波長 (Eu <sup>2+</sup> 添加)	参考文献
ZnS:Cu	青～緑	[1]	BaAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	467-473 nm	[59-61]
ZnS:Ag	青	[1]	SrAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	495 nm	[61]
ZnSCu,Al	緑	[1]	CaAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	516 nm	[61, 62]
ZnS:Cu,Cl	青	[1]	BaGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	493 nm	[63]
(Zn,Cd)S:Ag	青～橙	[1]	SrGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	534 nm	[64]
ZnS:Mn	橙	[1]	CaGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	565 nm	[65]
MgS:Eu	橙	[1]	BaIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	663 nm	[66]
CaS:Eu	赤	[1]	SrIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	614 nm	[66]
SrS:Eu	橙	[1]	CaIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	731 nm	[66]
BaS:Eu	黄	[1]	BaY <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	614 nm	[21]
			SrY <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	628 nm	[21]
			CaY <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	720 nm	[21]

### 1.5.3 硫化物蛍光体の課題

硫化物蛍光体に限らず，蛍光体応用を考える上で重要な要素として，その化学的安定性が挙げられる．硫化物や一部のアルカリ土類金属を含む蛍光体母体結晶は湿気に弱く，化学的安定性が低いと言われている．様々な発光デバイスに蛍光体を応用することを考えると，この特徴は改善すべき点であり，新規蛍光体を探索する上でも発光効率と同時に考慮しなければならない．なお無機 EL 素子に関しては，その素子構造から発光層は絶縁層によって封止される．そのため素子作製中の取り扱いには注意が必要ではあるものの，材料の安定性についてはそれほど重要視されない．

化学的安定性の低い蛍光体の劣化を抑制することを目的として，蛍光体表面をより安定な化合物でコーティングする研究も行われている [67–72]．一方で，材料自体の化学的安定性を高めるための研究，例えば母体結晶の構成元素の選択を行うなどの研究はほとんど行われていない．多元系硫化物蛍光体で有望な材料のうち，チオガレート系の蛍光体は比較的安定性が高く，チオアルミネート系の蛍光体は安定性が低いという報告がある [12]．硫化物蛍光体の応用や既存材料の安定性向上の観点からも，IIaIIIb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 系以外の多元系硫化物蛍光体に関する研究も行うことが必要である．次節では IIaIIIb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 系蛍光体とは異なる硫化物蛍光体材料群であるチオシリケート系蛍光体について示す．

## 1.6 チオシリケート蛍光体

IIaIIIb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 系の硫化物蛍光体について多くの報告がなされる一方、他の多元系硫化物に関する報告はほとんどなされていない。そのような硫化物蛍光体の研究動向の中、他に報告されている蛍光体材料群として、チオシリケート系蛍光体がある。

### 1.6.1 チオシリケート蛍光体の特徴

表 1.6.1 に報告されているチオシリケート蛍光体をまとめた。チオシリケート結晶は結晶内に Si-S の結合を持つ多元系硫化物であり、それに希土類元素であるユーロピウムやセリウムを発光中心として添加することで蛍光体を作製する。その特徴として以下のものが挙げられる。

#### チオシリケート蛍光体の特徴

1. 焼成温度が他の Si 系蛍光体に比べて低温である
2. 母体結晶と発光中心の選択によって青色～赤色および近赤外域での発光を得られる
3. 硫化物全体に言えることだが、化学的安定性が酸化物、窒化物に比べて低い

焼成温度は前述の酸化物、窒化物および酸窒化物に比べると低く、Eu<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> に関しては 700°C 程度でも作製することが可能である。現在、報告されているチオシリケート蛍光体材料を表 1.6.1 に示す。発光波長域は Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> の青色から Ca<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> および Eu<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> の赤色と幅広く、それらを組み合わせることによって単一材料群で白色発光を実現することが出来る。

表 1.6.1 チオシリケート蛍光体

母体結晶	賦活剤	λ/ nm	備考	Ref.
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Eu <sup>2+</sup>	488	弱い発光が見られる	[73]
Na <sub>4</sub> SiS <sub>4</sub>	Eu <sup>2+</sup>	460		[73]
	Ce <sup>3+</sup>	436		[73]
Mg <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>	Eu <sup>2+</sup>	660		[74]
Ca <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>	Eu <sup>2+</sup>	565	[Eu]<1mol%	[75]
	Eu <sup>2+</sup>	660	[Eu]>1mol%	[75]
	Ce <sup>3+</sup>	475		[76]
CaEuSiS <sub>4</sub>	Eu <sup>2+</sup>	614		[75]
Sr <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>	Eu <sup>2+</sup>	545		[74]
	Ce <sup>3+</sup>	466		[74]
SrSi <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Eu <sup>2+</sup>	490		[73]
Ba <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>	Eu <sup>2+</sup>	495		[73] [76]
	Ce <sup>3+</sup>	435		[73] [76]
BaSi <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Eu <sup>2+</sup>	505		[73] [76]
	Ce <sup>3+</sup>	508		[73] [76]
Ba <sub>3</sub> SiS <sub>5</sub>	Eu <sup>2+</sup>	-	室温では発光しない	[77]
Eu <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>		577		[75]
	Er <sup>3+</sup>	1540	Er <sup>3+</sup> に起因する他の発光ピークも見られる	[78]

## 1.6.2 チオシリケート蛍光体の研究動向

ここではチオシリケート蛍光体に関する研究動向を示す。

### 1970 年代の研究例

チオシリケート蛍光体は古くは 1971 年の Avella らによる  $M_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) および  $\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sr}_2\text{SiS}_4:\text{Ce}^{3+}$  のカソードルミネッセンス (CL) の報告 [74] や 1975 年の Olivier らによる  $\text{Na}_4\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{S}_5:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$  の CL の報告 [73] がある。励起源が電子線である理由は主にテレビジョンへの応用のために陰極線管 (Cathode Ray Tube : CRT) による励起を想定されて研究されたためである。しかし、この後近年に至るまでチオシリケート蛍光体の目立った報告はなされなかった。

### 白色 LED 向けの蛍光体としての研究

1996 年に LED と蛍光体を組み合わせた白色 LED 方式が現れ、急速にその市場が拡大を始めた。それに合わせて、近紫外～青色域で発光する LED で励起可能な蛍光体の研究が盛んに行われ、チオシリケート蛍光体も再び注目されることとなる。Smet らは  $(\text{Ca}, \text{Eu})_2\text{SiS}_4$ ,  $\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$  or  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{BaSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}^{2+}$  or  $\text{Ce}^{3+}$  のフォトルミネッセンス (PL) 特性を明らかにし、380 nm で発光する近紫外 LED とチオシリケート蛍光体で構成される白色 LED について報告を行った [76]。また、 $\text{Ca}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$  に 3 価の希土類を共添加した際の残光現象についても報告を行っている [79]。他にもチオシリケート蛍光体粉末に関する報告がいくつかなされている。Parmentier らによって  $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $(\text{Mg}, \text{Ca})_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$  の結晶構造および発光特性について報告がなされている [80, 81]。大観らは  $\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Ce}^{3+}$  蛍光体粉末について、その発光効率改善のためにアルミニウム (Al) 共添加による電荷補償を行った結果を報告している [82–84]。また、垣花らにより液相合成を利用した新規組成のチオシリケート蛍光体の報告も行われている。これも白色 LED への応用を想定した研究である [85–88]。参考文献 [86] により、新規結晶相である  $\text{CaBaSiS}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体が報告された。

### 無機 EL 素子への応用研究

一方、無機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子について高輝度青色発光材料の研究も盛んに行われていた。その中で大観らによって青色蛍光体  $\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Ce}^{3+}$  を用いた無機 EL 素子が報告された [77, 89]。また、大観らやシャープ株式会社は  $\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Ce}^{3+}$  を用いた無機 EL 素子に関する特許を取得している [90, 91]。しかしながら、他のチオシリケート蛍光体については報告がなされていない。

### 本研究グループの研究

我々の研究室においては、硫黄によるシリコン基板エッチングと気相液相固相法 (Vapor Liquid Solid method : VLS method) [92] を用いた希土類添加シリコンワイヤの作製を試みる過程で、ドット状のユーロピウムチオシリケート ( $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$ ) を Si 基板上に直接成長させることに成功した。この研究成果から、我々の研究室では Si 基板上へのチオシリケート蛍光体層の作製およびチオシリケート蛍光体粉末の結晶構造および発光特性解明に関する研究を開始した。次節ではこれら研究の動機とこれまでの成果を示す。

## 1.7 本研究グループにおけるチオシリケート蛍光体に関する研究

### 1.7.1 Si 基板上へのチオシリケート蛍光体形成

#### Si 基板上発光材料形成の研究

Si 基板上に発光材料，発光素子を作製する研究はいくつか行われている．特に Si 基板上への光素子集積化を目指したシリコンフォトンクスへの応用を想定した発光素子および光増幅器の報告も行われている [93]．シリコンフォトンクスで用いる光の波長はシリカ系導波路の最低損失波長である  $1.5 \mu\text{m}$  帯が好ましく，これは希土類元素のエルビウム ( $\text{Er}^{3+}$ ) のエネルギー準位間の遷移で得られる発光と適合している．現在は Er を発光中心として含むエルビウムシリケート ( $\text{Er}_2\text{SiO}_5$ ) および  $\text{Er}_2\text{SiO}_5$  のエルビウムサイトをイットリウム (Y) で置換することで濃度消光を抑制した  $(\text{Y,Er})_2\text{SiO}_5$  結晶を用いた Si 基板上光増幅器の研究が行われている [94–98]．他にも半導体を用いた発光素子が考案されている [99, 100]．

一方，可視光域で発光する材料の報告は多くない．バルク Si のバンドギャップは  $1.1 \text{ eV}$  ( $1.1 \mu\text{m}$ ) なので，可視発光中心を添加しても母体であるバルク Si にエネルギーが散逸してしまい可視発光中心から高効率な発光は得られない．可視発光を示す Si 系材料としては Si ナノ粒子や多孔質 Si などが挙げられるが，いずれも化学的安定性，発光効率の点で難がある．もし，高効率な可視発光を示す Si 系発光材料を Si 基板上に作製できれば，幅広い波長域を利用した新規デバイスの考案が可能となる．

#### Si 基板上発光材料としてのチオシリケート蛍光体応用の利点

そこで我々が注目したのがチオシリケート系蛍光体である．蛍光体を利用する利点としては，発光波長の制御が半導体よりも容易であることと，自発光デバイスとしても応用可能な点が挙げられる．蛍光体の発光波長制御は母体結晶に添加する発光中心を変更することによっても可能なので，同一母体で近紫外から赤外域まで幅広い波長制御が行える．これは半導体光源では成しえない特長である．また，蛍光体は光励起による発光 (PL) はもちろんのこと電界励起によるエレクトロルミネッセンス (EL) や固体レーザー媒質として用いることで自発光デバイスにもなり得る．そのため Si 基板上での結晶成長制御が可能となれば，EL 発光素子や Si 基板上固体レーザーなど光源としての応用が期待できる．

現在発光中心を用いたものでは  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  [101] や  $\text{EuSiO}_3$  または  $\text{Eu}_2\text{SiO}_4$  [102] が報告されているが，複雑な薄膜作製装置や  $1000^\circ\text{C}$  以上での焼成が必要である．一方，チオシリケート蛍光体は  $700^\circ\text{C}$  程度でも合成できることが我々の研究で明らかになり，より低温での合成が可能な材料である．さらに，チオシリケート母体結晶は，例えば  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  のように Si と S を組成に含んでおり，Si 基板上の一部を反応させることで容易に基板上に蛍光体構造を作製できる．

#### Si 基板上への $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$ の一様形成

我々はまず， $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  を Si 基板上に一様に作製することを目的として，真空蒸着法と焼成を組み合わせ  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  蛍光体層を Si 基板上に作製した [103]．作製手順を図 1.7.1 に示す．まず，原材料の一つである硫化ユーロピウム ( $\text{EuS}$ ) を Si 基板上に真空蒸着する．蒸着した Si 基板を硫黄粉末とともに石英管内に  $10^{-2} \text{ Pa}$  で真空封入したものを  $650^\circ\text{C}$  または  $1050^\circ\text{C}$  で焼成することで Si 基板上に一様に蛍光体層が形成される．粉末 X 線回折による評価と粉末試料との発光特性の比較の結果，Si 基板上に作製された蛍光体層は  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  であることが確認された．

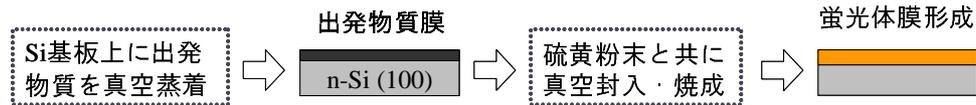


図 1.7.1 Si 基板上への蛍光体層形成までの流れ

### Si 基板上チオシリケート蛍光体の発光

出発物質の真空蒸着による試料作製法は他のチオシリケート蛍光体においても適用することができ、これまでに  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  に加えて  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4:\text{Er}^{3+}$  および  $\text{Ca}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体層の Si 基板上への形成に成功している [78, 103, 104] . 図 1.7.2 に  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  および  $\text{Ca}_2\text{SiS}_4$  の PL スペクトル, 図 1.7.3 に  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4:\text{Er}^{3+}$  の PL および発光励起 (PLE) スペクトルを示す . いずれの試料も蛍光体粉末と同様の発光スペクトルを示している .  $\text{Ca}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$  においては二つの Ca サイトを Eu が置換していることに起因していると考えられている 560 nm および 660 nm 付近の発光ピークが確認された . また,  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4:\text{Er}^{3+}$  については  $\text{Er}^{3+}$  の発光ピーク波長について PLE スペクトルを測定したところ,  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  の PLE スペクトルと一致していた . これは  $\text{Eu}^{2+}$  によって  $\text{Er}^{3+}$  が間接励起されていることを表しており,  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  が他の発光中心を蛍光増感するのに適した母体結晶であることが明らかになった . 図 1.7.4 に  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4:\text{Er}^{3+}$  の赤外 PL スペクトルを示す . 1.5  $\mu\text{m}$  をはじめとする  $\text{Er}^{3+}$  の 4f 軌道内遷移に起因する発光スペクトルが得られ, 効率よく  $\text{Er}^{3+}$  が発光していることが明らかになった . 以上の成果により, 可視光領域での発光はもちろんのことシリカ系導波路に適した赤外発光を示す蛍光体のシリコン基板上での形成に成功したといえる .

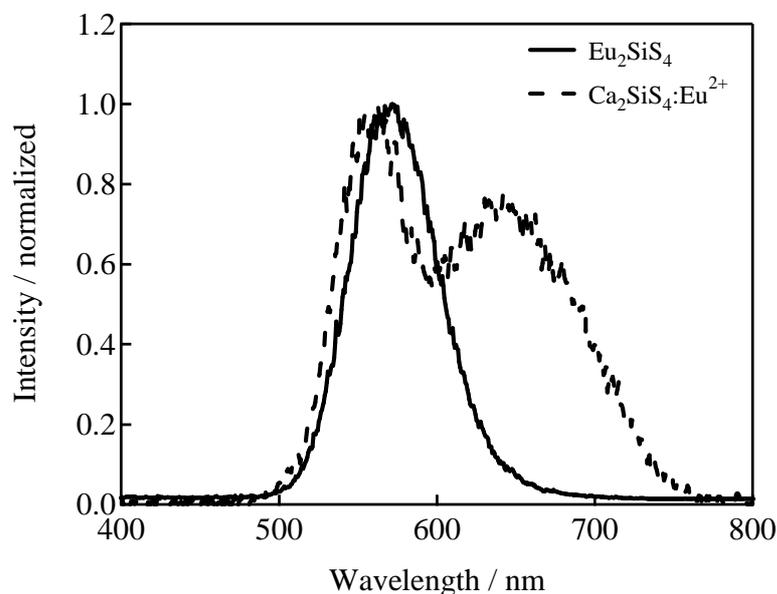


図 1.7.2 Si 基板上に作製した  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  および  $\text{Ca}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$  の PL スペクトル . 励起光 : He-Cd レーザー 325 nm .

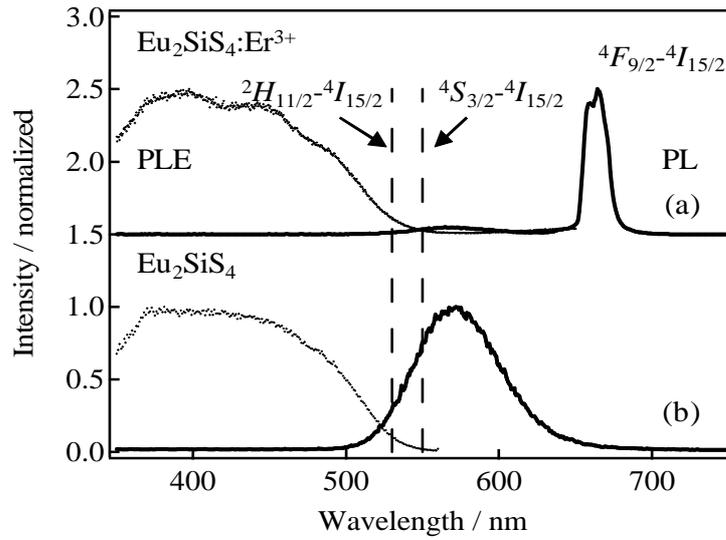


図 1.7.3 シリコン基板上に作製した (a)  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4:\text{Er}^{3+}$  と (b)  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  の可視光域 PL および PLE スペクトル . PL スペクトルの励起光 : He-Cd レーザー 325 nm . PLE スペクトルのモニター波長はそれぞれ PL スペクトルのピーク波長 .

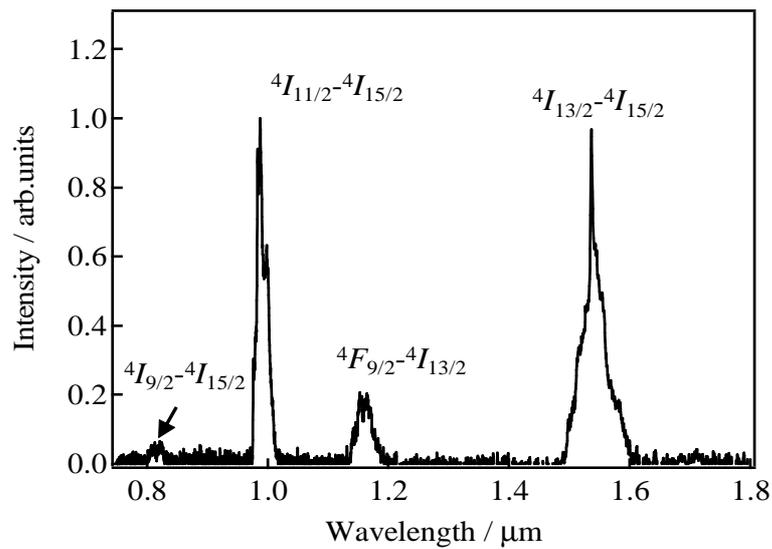


図 1.7.4 Si 基板上に作製した  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4:\text{Er}^{3+}$  の赤外 PL スペクトル . 励起光 : Ar レーザー 488 nm .

## 1.7.2 チオシリケート蛍光体粉末の研究

### チオシリケート蛍光体粉末の研究を行う意義

Si 基板上にチオシリケート蛍光体を作製することに加えて、その対象の粉末試料についても合わせて研究を行うことが必要である。チオシリケート材料は近年蛍光体の利用場面の拡大に伴って研究がなされているが、他の蛍光体に比べれば圧倒的に報告例が少ない材料である。そのため Si 基板上にチオシリケート蛍光体の作製を行っても参考文献と比較するだけでは十分な評価は行えない。例えば、Si 基板上に作製した蛍光体層の粉末 X 線回折パターンは信号が微弱になったり、選択配向によって特定のミラー指数に対応する回折線のみが観測されたりする。粉末試料を作製し、全体の回折パターンおよびそれらに対応するミラー指数が判明していれば評価は容易になる。また、蛍光体には最適な発光中心濃度が存在する。粉末試料も作製してその濃度を特定しておくことによって、効率よく発光する蛍光体層を作製することができる。

以上の観点から  $\text{Eu}_2\text{Si}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{Si}_4:\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_4:\text{Eu}^{2+}$  粉末試料についても作製し、Si 基板上蛍光体層との比較を行うことでその結晶構造や発光特性を評価した [78, 103, 104]。

### $(\text{Ba},\text{Eu})_2\text{Si}_4$ 蛍光体粉末の作製と評価

$\text{Eu}_2\text{Si}_4$  の Eu をバリウム (Ba) で置換した  $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Si}_4$  蛍光体粉末を作製し評価した [105]。x は Eu 濃度を表す。これは、前述の  $\text{Eu}_2\text{Si}_4$  および  $\text{Ca}_2\text{Si}_4$  に替わる母体結晶として、バリウムチオシリケートを用いるためである。 $\text{Eu}_2\text{Si}_4$  は  $\text{Eu}^{2+}$  間のエネルギー伝達に起因する濃度消光の影響により、内部量子効率が 1% 未満になってしまう [103]。また、 $\text{Ca}_2\text{Si}_4$  は安定性が低いため取り扱いが容易ではなく、応用するのは難しい。比較的化学的安定性が高く [106]、かつ高効率に発光することが報告されているバリウムチオシリケートを母体結晶とした蛍光体が報告されている。そのため、この蛍光体を用いれば高効率かつ安定な蛍光体層を作製できると考えられる。

同時に、 $(\text{Ba},\text{Eu})_2\text{Si}_4$  蛍光体粉末自体の特性も興味深い。 $\text{Eu}_2\text{Si}_4$  と  $\text{Ca}_2\text{Si}_4$  との混晶についてその結晶構造と発光特性の変化は報告されている [75]。一方  $\text{Ba}_2\text{Si}_4$  に 2 価のユーロピウムを添加した  $\text{Ba}_2\text{Si}_4$  については報告があるものの、 $\text{Eu}_2\text{Si}_4$  と  $\text{Ba}_2\text{Si}_4$  との混晶の報告は無く、その結晶構造や発光特性を解明すれば発光波長制御や Eu 濃度の最適化につながる。

図 1.7.5 および図 1.7.6 に  $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Si}_4$  蛍光体にブラックライトを照射した際の写真を示す。また、図 1.7.7 および図 1.7.8 に各 Eu 濃度における PL スペクトルと PLE スペクトルを示す。 $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Si}_4$  結晶の格子定数は Eu 濃度 x の増加に伴い減少することがわかった。また、その結晶構造は  $0 \leq x \leq 0.6$  では斜方晶 (空間群  $Pnma$ )、 $0.7 \leq x \leq 1$  では単斜晶 (空間群  $P2_1/m$ ) をとることが明らかになった。これに伴い、結晶場による  $\text{Eu}^{2+}$  の 5d 準位の結晶場分裂幅が増加し、発光波長が 490 nm から 570 nm までレッドシフトした。また、 $x = 0.01, 0.02$  では内部量子効率が 40% であることが明らかになった。以上のように、結晶構造および発光特性の Eu 濃度依存性を明らかにすることに成功した。また、 $\text{Ba}_2\text{Si}_4:\text{Eu}^{2+}$  の内部量子効率は今回初めて報告され、試料作製法をさらに改善することによって白色 LED にも応用可能な蛍光体になりうることを改めて示すことが出来た。



図 1.7.5  $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}SiS_4$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.05$ ) の発光 (励起光: ブラックライト 365 nm).

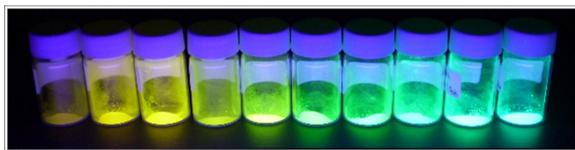


図 1.7.6  $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}SiS_4$  ( $x = 0.1 \sim 1$ ) の発光 (励起光: ブラックライト 365 nm).

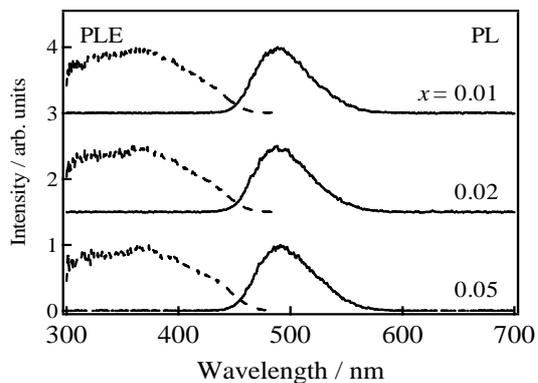


図 1.7.7  $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}SiS_4$  の PL および PLE スペクトル ( $x = 0.01, 0.02, 0.05$ ). PL スペクトルの励起光: He-Cd レーザー 325 nm. PLE スペクトルのモニター波長はそれぞれ PL スペクトルのピーク波長である.

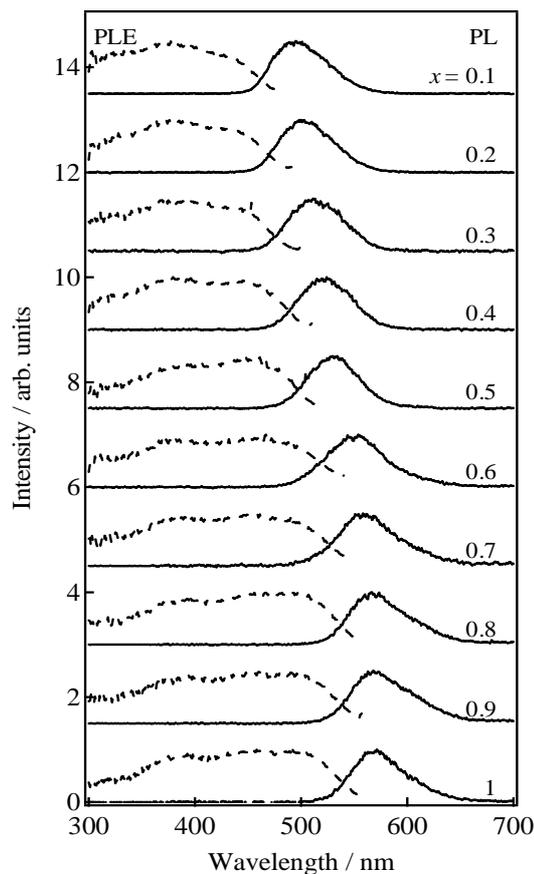


図 1.7.8  $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}SiS_4$  の PL および PLE スペクトル ( $x = 0.1-1$ ). PL スペクトルの励起光: He-Cd レーザー 325 nm. PLE スペクトルのモニター波長はそれぞれ PL スペクトルのピーク波長である.

## 1.8 本研究の目的

### 1.8.1 チオシリケート蛍光体応用の課題と解決策

これまでに本研究グループでは  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$ ,  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$  を Si 基板上に一樣に作製することに成功した。また,  $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{SiS}_4$  蛍光体粉末の発光特性について詳細に報告を行った。その結果から, チオシリケート蛍光体は Si 基板上に作製できる無機 EL 素子の発光層および白色 LED 用蛍光体として応用可能な材料であるといえる。しかしながら, それら発光素子へのチオシリケート蛍光体の応用には解決すべき課題がある。1 つは Si 基板上チオシリケート蛍光体層の発光効率の改善, もう 1 つは化学的安定性の改善である。

#### Si 基板上チオシリケート蛍光体層の発光効率改善

Si 基板上のチオシリケート蛍光体層の発光効率の改善に関しては, 前述の通り発光効率の低い  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  および化学的安定性の低い  $\text{Ca}_2\text{SiS}_4$  に替わる母体結晶として, バリウムチオシリケート結晶を母体結晶とした蛍光体を Si 基板上に作製することで解決を図る。バリウムチオシリケートは他の効率の良い発光を示すカルシウムチオシリケートやストロンチウムチオシリケートを母体結晶とした蛍光体より化学的安定性は高いので, 扱いやすい材料だと考えられる。また,  $(\text{Ba},\text{Eu})_2\text{SiS}_4$  蛍光体の内部量子効率は最高 40% 程度まで達するため, 高効率発光も期待できる。

ただし, バリウムチオシリケート蛍光体は異なる組成を持つ  $\text{Ba}_2\text{SiS}_4$  と  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  を母体結晶に用いたものが報告されており [73, 79], Si 基板上にどの組成のバリウムチオシリケートが作製されるかは不明である。また,  $(\text{Ba},\text{Eu})_2\text{SiS}_4$  蛍光体粉末がそうであったように,  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体粉末についても詳細な報告はなされていない。よって, Si 基板上へのバリウムチオシリケート蛍光体層の作製を進めると同時に,  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体粉末についても詳細な調査が必要である。

#### 化学的安定性の改善

一般的に硫化物蛍光体は化学的安定性に欠けることから敬遠されがちな材料である。多元系硫化物蛍光体に関してはチオガレート系は安定性が比較的良好であると報告されている。現在報告されているチオシリケート蛍光体の化学的安定性はチオアルミネート系蛍光体よりは高いという報告がなされているが, チオガレート系材料には及ばない [12]。高効率に発光するチオシリケート蛍光体の中ではバリウムチオシリケート母体結晶は安定性が高いと報告されている [106] が, マグネシウムチオシリケート, ストロンチウムチオシリケート, カルシウムチオシリケートの安定性が低く, 本研究グループで試作した  $\text{Ca}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体は大気中に 4 ヶ月放置した結果, 分解し蛍光体としての性能が失われてしまった。安定性の低い母体結晶を用いた蛍光体は, 黄 ~ 赤色で効率よく発光する材料であり, これらに替わる新規母体結晶の探索は発光素子, 特に白色 LED への応用を視野に入れると必要不可欠である。

この課題については新規希土類チオシリケート結晶を母体結晶とした蛍光体の作製を行い解決を図る。希土類チオシリケート結晶を母体結晶とするのには理由がある。前述のように希土類チオシリケートである  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  は発光効率が濃度消光の影響により 1% 程度と低い。しかしながら, 室温で蒸留水に 1 日浸漬しても結晶構造と発光特性を維持できるほどに耐水性が高いことが我々の研究で明らかになった。そのため, 化学的性質の似る他の希土類元素を用いてチオシリケート母体結晶を作製できれば, その安定性はこれまでに報告されている主にアルカリ土類金属を含むチオシリケート母体結晶に比べて格段に向上する

見込みがある。

## 1.8.2 目的

以上の課題と解決策を鑑みて、チオシリケート蛍光体が有望な新しい蛍光体であることを示すことを目的とする。すなわち、既存の酸窒化物に比べて低温で作製が可能であり、かつ、発光効率や波長選択性の面でそれらと同程度以上の性能をとりうることを示す。そして、Si 基板上に蛍光体層を形成することができるため、Si 基板上への新たな発光素子応用も可能であること提示する。Si 基板上への発光素子応用は、酸窒化物では極めて困難で研究もなされていないと思われる。具体的には以下の3点を達成する。

### (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体粉末の結晶構造および発光特性の評価と解明

まず、詳細な報告がなされていない (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体粉末の作製法を確立する。Ba と Eu のさまざまな濃度比の試料を系統的に作製し、その結晶構造を明らかにする。それら (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体粉末のフォトルミネッセンス特性を解明し、発光材料としての有用性を評価する。

### Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体を用いた Si 基板上蛍光体層の発光効率改善

真空蒸着法と真空下での焼成を組み合わせ、Eu<sup>2+</sup> を発光中心としたバリウムチオシリケート蛍光体を Si 基板上へ作製する。作製条件の最適化を行い、結晶構造と発光特性を評価することでバリウムチオシリケート蛍光体の組成を明らかにする。さらに、Si 基板上にバリウムチオシリケート蛍光体を発光層とした無機エレクトロルミネッセンス素子を試作し、エレクトロルミネッセンススペクトルを得る。

### 高安定な新規希土類チオシリケート蛍光体の探索とその結晶構造および発光特性の評価

チオシリケート蛍光体において、(Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> よりも安定性が高く、かつ、吸収や発光の波長選択性を高めるために、蛍光体母体結晶となり得る新しい希土類チオシリケート結晶の探索を行う。希土類チオシリケート結晶に発光中心を添加した新しい蛍光体を見出し、その結晶構造を明らかにする。その発光特性を評価し、有用性を評価する。さらに、新規に作製した希土類チオシリケート蛍光体の耐水性を評価し、既存のチオシリケート蛍光体よりも化学的安定性が向上していることを実証する。

## 1.9 論文の構成

本論文は全 10 章で構成される。第 1 章では現行の蛍光体材料とその諸特性を示すとともに、本研究で用いる硫化物蛍光体、特にチオシリケート蛍光体について他の材料との比較を交えて言及した。また、チオシリケート蛍光体を用いた過去の研究を示すとともに、本研究グループで達成した先行研究と今後の課題を挙げ、その解決策を示した。

第 2 章から第 4 章にかけて Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体に関する研究成果を示す。第 2 章では  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  多結晶試料の作製法を確立するとともに、その空間群と格子定数を明らかにする。さらに、 $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体粉末を作製し結晶構造の Eu 濃度依存性について  $(\text{Ba},\text{Eu})_2\text{SiS}_4$  蛍光体との比較も交えて議論する。第 3 章では  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体のフォトルミネッセンス特性について発光スペクトル、発光励起スペクトル、内部量子効率測定を行い、 $(\text{Ba},\text{Eu})_2\text{SiS}_4$  蛍光体との比較を行う。また、それらの Eu 濃度依存性について時間分解フォトルミネッセンススペクトル測定結果から議論する。第 4 章では Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体層の Si 基板上への作製法を確立し、粉末 X 線回折の結果からその蛍光体層が  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体で構成されていることを示す。

第 5 章から第 8 章にかけて新規希土類チオシリケート蛍光体に関する研究成果を示す。第 5 章では希土類チオシリケート結晶の報告例を挙げ、それらの結晶構造を示すとともに、蛍光体母体結晶となり得る結晶の選定を行う。母体結晶候補となった結晶について作製法の確立を行い、蛍光体母体結晶として有力な単斜晶系の  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  結晶を見出すまでの過程を示す。第 6 章では  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  結晶についてセリウムイオン ( $\text{Ce}^{3+}$ ) を賦活した  $(\text{Gd},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体の作製法の確立を行う。また、その結晶構造の Ce 濃度依存性について粉末 X 線回折パターンの結果から議論する。第 7 章では  $(\text{Gd},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体のフォトルミネッセンス特性について発光スペクトル、発光励起スペクトル、内部量子効率を測定し、蛍光体材料としての有用性を評価する。また、発光特性の Ce 濃度依存性について時間分解フォトルミネッセンススペクトル測定および低温での発光スペクトル測定結果から議論を行う。第 8 章では  $(\text{Gd},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  の耐水性を内部量子効率の変化から評価し、既存のチオシリケート蛍光体材料との比較を行う。

第 9 章では、Si 基板上チオシリケート蛍光体層の発光素子応用の可能性を示すために  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体層を持つ Si 基板を用いた無機エレクトロルミネッセンス素子構造を考案し、その試作を行う。さらに、作製した無機エレクトロルミネッセンス素子のエレクトロルミネッセンススペクトルを測定し、フォトルミネッセンススペクトルと比較を行う。

第 10 章には本研究の結論と今後の展望について示す。

### 試料の表記について

本論文では同一構成元素であっても、異なる組成比のチオシリケート材料を扱っている。組成比の確定していない試料または複数の組成を含んだ意味で表記するときには片仮名を用いて表す（例. バリウムチオシリケート）。それに対して、組成比まで確定した材料は組成式を用いて表す（例.  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{SiS}_4$  など）。

## 第 2 章

# (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体の作製と結晶構造評価

本章では,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 粉末の作製法を確立する. 粉末 X 線回折の結果を  $\text{SrSi}_2\text{S}_5$  結晶のそれと比較し, 回折パターンに指数付けを行うことで  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  結晶の属する空間群を明らかにする.  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  結晶の格子定数を見積もり, 格子定数の Eu 濃度  $x$  依存性について議論する. さらに, Raman 散乱スペクトル, 赤外吸収スペクトル測定の結果から  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  結晶内には局所構造として  $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$  アニオン構造が内包されていることを示す.

## 2.1 バリウムチオシリケートについて

本節では研究対象したバリウムチオシリケートについて、より詳細な情報を示す。バリウムチオシリケート結晶は以下の三種類が報告されている。括弧内は硫化バリウム (BaS) および二硫化シリコン (SiS<sub>2</sub>) の擬二元系とした場合の両者の比率を表しており、下に行くほど BaS の占める比率が多い。

- BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (BaS:SiS<sub>2</sub> = 1 : 2, 空間群 不明)
- Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> (BaS:SiS<sub>2</sub> = 2 : 1, 空間群 *Pnma* [107])
- Ba<sub>3</sub>SiS<sub>5</sub> (BaS:SiS<sub>2</sub> = 3 : 1, 空間群 *Pnma* [108])

表 2.1.1 および図 2.1.1 に Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>, 表 2.1.2 および図 2.1.2 に Ba<sub>3</sub>SiS<sub>5</sub> の属する空間群, 格子定数, 結晶構造をそれぞれ示す。BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> および Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> は蛍光体母体結晶として報告がなされているが, Ba<sub>3</sub>SiS<sub>5</sub> は発光中心を添加しても発光を示さない [77]。

表 2.1.1 Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> の結晶構造データ [107] .

crystal system	orthorhombic
space group	<i>Pnma</i>
$a / \text{\AA}$	8.9304
$b / \text{\AA}$	6.7821
$c / \text{\AA}$	12.0106

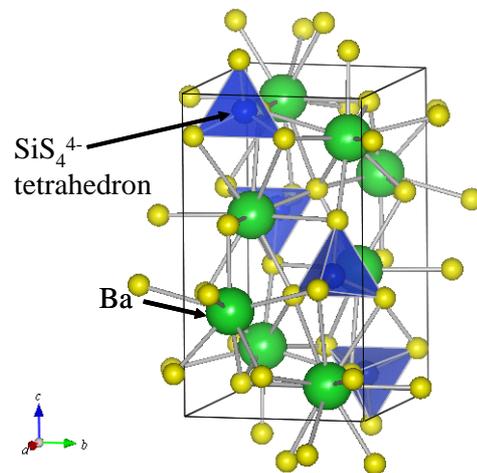


図 2.1.1 Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> の結晶構造

表 2.1.2 Ba<sub>3</sub>SiS<sub>5</sub> の結晶構造データ [108] .

crystal system	orthorhombic
space group	<i>Pnma</i>
$a / \text{\AA}$	12.121
$b / \text{\AA}$	9.527
$c / \text{\AA}$	8.553

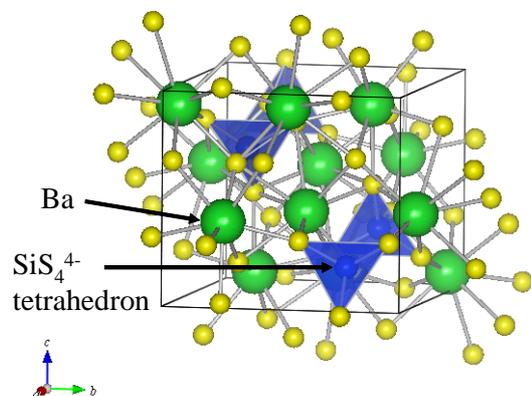


図 2.1.2 Ba<sub>3</sub>SiS<sub>5</sub> の結晶構造

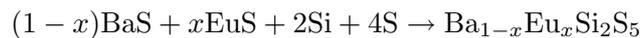
本研究の先行研究により,  $\text{Ba}_2\text{SiS}_4$  と  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  の混晶である  $(\text{Ba},\text{Eu})_2\text{SiS}_4$  蛍光体については 1.7 節に示した通り詳細な報告を行った. 一方,  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  に  $\text{Eu}$  を添加した蛍光体については蛍光体材料として報告はなされているものの [73, 79], その発光特性および結晶構造の  $\text{Eu}$  濃度依存性などについては全く議論がなされていない. また,  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  はその空間群, 原子座標など結晶構造に関する情報が明らかにされておらず, 粉末 X 線回折結果についてもこれまで報告されていない. そのため試料を作製しても結晶構造に関して議論することはできない. 以上のような先行研究の状況から, 類似構造をとる結晶を探索し, それと比較することで評価を行う必要がある.

## 2.2 試料作製

### 2.2.1 試料作製法

まず (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 粉末の作製方法を示す．粉末試料は原材料を真空封入した石英管内で固相反応させて作製した．原材料には硫化バリウム (BaS)，硫化ユーロピウム (EuS)，単体のシリコン (Si) および硫黄 (S) を用いた．今回の試料作製を真空下の閉管内で合成を行う理由は主に硫化物材料の酸化を防止することにある．また，原材料の硫黄は沸点が低く焼成温度下ではガスになるため，閉管であるほうが試料作製を容易に行える．他の硫黄源としては二硫化シリコン (SiS<sub>2</sub>) や硫化水素 (H<sub>2</sub>S) も考えられる．しかし，SiS<sub>2</sub> は非常に不安定な化合物であり，大気中の水蒸気と反応して H<sub>2</sub>S を放出しながら酸化シリコンに変化してしまう [109, 110]．そのため，原材料として利用するのは容易ではない．H<sub>2</sub>S については，他のチオシリケート蛍光体作製の報告で用いられているものの人体に有害なガスであり，使用には専用の装置が必要である．

原材料は，蛍光体試料が以下の化学反応式に従って合成されると仮定して BaS:EuS:Si:S = 1-*x*:*x*:2:4 の割合で秤量した．*x* は Eu 濃度を表している．具体的な原材料の量は，例えば *x* = 0 のとき BaS: 150 mg, Si: 50 mg, S: 114 mg とした．



秤量の際に Si 粉末は 20% 過剰に測り取り，原材料に加えた．これは，Si を過剰に加えることによって原材料を完全に反応させられるという報告がいくつかのチオシリケート材料でなされているためである [75, 105]．組成比通りに秤量して作製した (Ca,Eu)<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> 粉末でも原材料 CaS の残留が確認され，粉末内に SiO<sub>2</sub> が存在していることが報告されている [75]．完全には明らかにされてはいないものの，この現象は何らかの理由で原材料 Si の一部が酸化してしまうことが原因だと考えられる．

秤量した原材料を混合，攪拌して石英管内に 10<sup>-2</sup> Pa で真空封入しアンブルを作製した．このとき用いた石英管は内径 9 mm であり，試料毎にアンブル長が 150 mm 程度になるように真空封入を行った．焼成はアンブルを箱型電気炉内で加熱することで行った．作製条件を決定するために，まず *x* = 0 について，850°C で 24 h 加熱を行い，その後アンブルを大気中に取り出して急冷することで試料を作製した．作製した試料の粉末 X 線回折パターンを測定したところ，Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> 相と Si のピークに加え，未知の回折線が多数確認された．このパターンは原材料および Ba<sub>3</sub>SiS<sub>5</sub> と異なるものであり，BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 由来するものだと考えられる．次に Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> および Si を除くことを目的として，850°C で 24 h 焼成したものを再焼成した．再焼成は一度試料を粉碎して硫黄 50 mg を加え，再び石英管内に 10<sup>-2</sup> Pa で真空封入して 850°C で 48 h 加熱，その後アンブルを大気中に取り出すことで急冷した．急冷中はアンブルをアルミニウムトレイ上に放置し，石英管は室温に戻るまで 5 分程度を要する．図 2.2.1 にその焼成条件を示した．また，上述の粉末 X 線回折の結果は次項であらためて説明する．

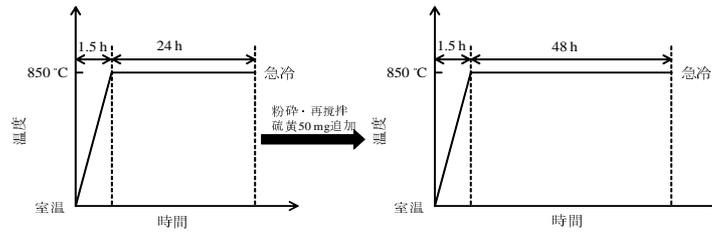


図 2.2.1  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  粉末作製の焼成条件．焼成時試料粉末は石英管内に  $10^{-2}$  Pa で真空封入した．

### 2.2.2 粉末 X 線回折 (XRD) による評価

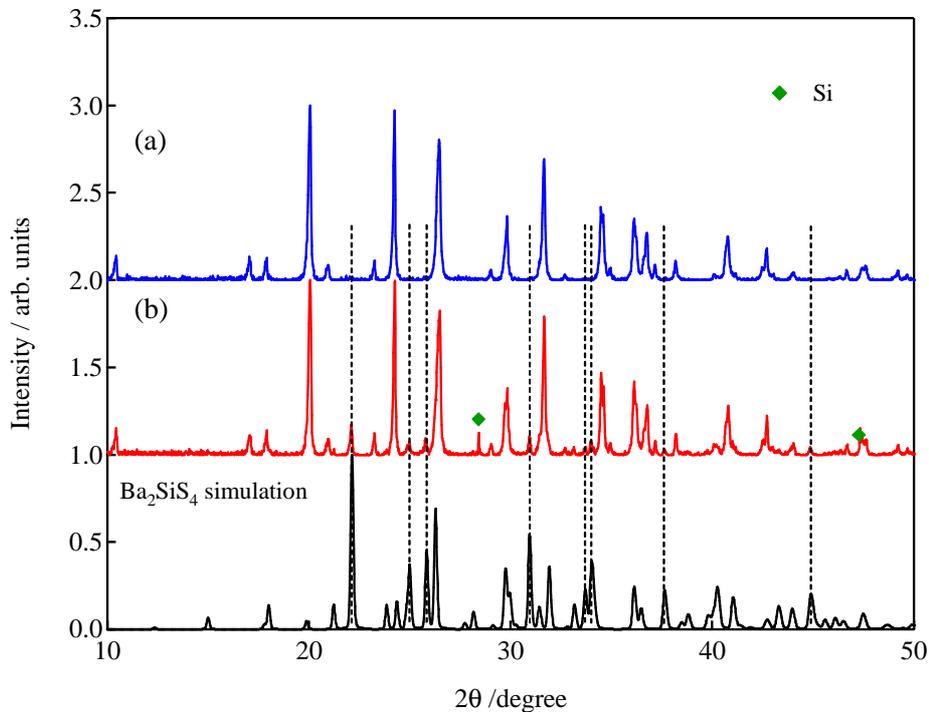


図 2.2.2 焼成回数の異なるバリウムチオシリケート結晶粉末の粉末 X 線回折 (XRD) パターン．(a) 焼成回数 2 回，(b) 焼成回数 1 回．下に  $\text{Ba}_2\text{SiS}_4$  の XRD シミュレーションパターンを示した．回折線強度は各パターンの最大値で規格化してある．

図 2.2.2 に焼成回数を変えて作製したバリウムチオシリケート結晶の XRD パターンを示す．測定には本学研究設備センターの設備である粉末 X 線回折装置 (Rigaku 社 Rint2000) を用い，X 線源には Cu-K $\alpha$  線を使用した．図 2.2.2(a) は焼成回数 2 回，図 2.2.2(b) は 1 回の試料の結果を示している．図の下に  $\text{Ba}_2\text{SiS}_4$  の XRD パターンシミュレーションの結果を示す．(b) の 1 回焼成した試料では同定できない回折パターンに加えて， $\text{Ba}_2\text{SiS}_4$  に由来するピーク (図中破線) および Si に由来するピークも表れていた．一方 (a) の 2 回焼成した試料ではそれらのピークは消失しており，(b) でも見られた未知のピークのみが観測された．よって，2 回焼成した試料の回折線はすべて  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  に帰属するものであると考えられる．以上より， $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  粉末の作製には図 2.2.1 に示した焼成条件を用いることとした．試料の Eu 濃度は  $x = 0 - 1$  の範囲で変化させて作製した．

## 2.3 BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の XRD パターンに対する指数付け

BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> は未だ結晶構造が明らかになっていない結晶である．そこで本研究では，BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> と類似の結晶構造をとると考えられる材料を参考にして BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> に由来する回折パターンの指数付けを行う．BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> と類似の結晶構造をとる候補として，バリウムチオゲルマネート (Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub>) [111] とストロンチウムチオシリケート (SrSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) [85] が挙げられる．

### 2.3.1 バリウムチオゲルマネート (Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub>) との比較

まず Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> の結晶構造と BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> との比較を行った結果を示す．Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> を類似結晶の候補として選出した理由は，チオゲルマネート結晶とチオシリケート結晶の結晶構造に類似性が見られるためである．例えば，チオゲルマネート結晶の Ca<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> [112] や Mg<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> [113] は，チオシリケート結晶の Ca<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> と Mg<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> と同じ空間群に属している [75, 80, 114]．そのため，BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub>(Ba<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub>) と Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> は同じ組成比を持っているため，両者は同じ結晶構造をとっている可能性がある．表 2.3.1 および図 2.3.1 に Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> 結晶の結晶構造データと結晶構造をそれぞれ示す．Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> は空間群 *Fd3m* または *Fd3* に属する立方晶系の結晶であり，その格子定数は  $a = 14.899 \text{ \AA}$  だと報告されている [111]．また，Ge と S は Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> 構造を取っている．

表 2.3.1 Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> の結晶構造データ [111]．

crystal system	cubic
space group	<i>Fd3m</i> or <i>Fd3</i>
$a / \text{\AA}$	14.899

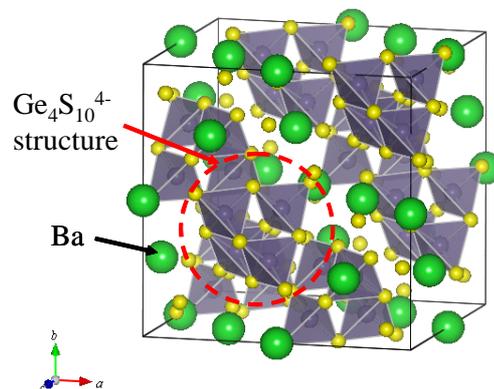


図 2.3.1 Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> の結晶構造．

BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の回折パターンと比較するために，Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> の結晶構造パラメータを用いて XRD パターンのシミュレーションを行った．シミュレーションソフトとして RIETAN2000 [115] を用いた．シミュレーションを行うに際し，以下の項目を実施した．

- 化学種として，Ba<sup>2+</sup>，S および Ge<sup>4+</sup> の代わりに Si<sup>4+</sup> を入力．
- 空間群の指定では，*Fd3m* では A-227-2，*Fd3* では A-203-2(Int. Tables の巻: 'A' or 'I')-(空間群の番号)-(設定番号) を入力．
- BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> を立方晶と仮定し，図 2.2.2(a) の回折パターンから算出した格子定数  $a = 14.68 \text{ \AA}$  を Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> の値の代わりに入力．
- 原子座標は Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> で報告された値 [111] をそのまま入力し，各等方性熱原子変位パラメータは”1”とした．

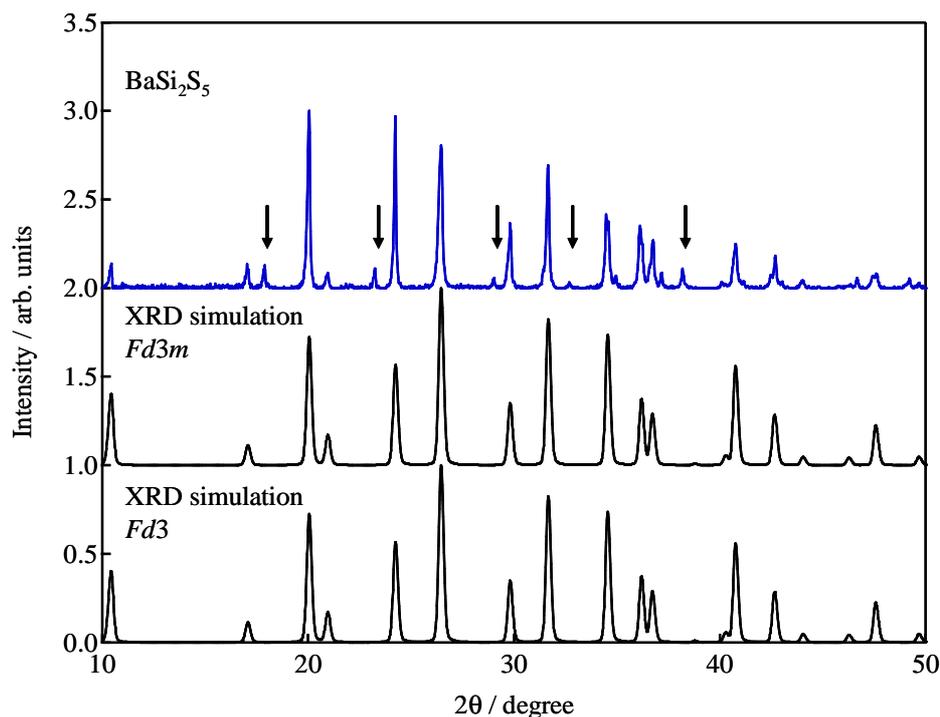


図 2.3.2 バリウムチオシリケートと Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> との XRD パターン比較．回折線強度は各パターンの最大値で規格化してある．

図 2.3.2 に BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の XRD パターンと Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> の結晶構造データを用いてシミュレーションした回折パターンを示す．両者を比較すると，Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> の回折ピーク位置では BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> でも回折線が見られた．しかし，Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> に存在する  $2\theta = 17.9^\circ, 23.26^\circ, 29.04^\circ, 34.96^\circ, 38.18^\circ$  (図 2.3.2 中の矢印) などのピーク位置にはピークが存在していなかった．以上の結果から，BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の属する空間群は Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> で報告された *Fd3m* または *Fd3* とは異なる結晶構造を取っていると考えられる．

### 2.3.2 ストロンチウムチオシリケート (SrSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) との比較

ストロンチウムチオシリケートでも SrSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> と Sr<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> の異なる組成比を持つ結晶が報告されている。Sr<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> は単斜晶系 (空間群  $P2_1/m$ ) であることが報告されている [116]。SrSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> についてはその結晶構造が明らかにされていなかったが、近年垣花らの研究グループのよってその空間群が  $C2$  であることが報告された [85]。垣花らの報告 [85] では各元素の原子座標までは明らかにされていなかったが、回折パターンと各回折線に対応するミラー指数および SrSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の格子定数が報告されており、 $a = 17.5917 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.1647 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.8462 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 70.6590^\circ$  であった。その回折パターンを本研究により得られた BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> のそれと比較したところ、ピーク位置がシフトしていること以外よく一致しており、同一の結晶構造を取っている可能性が高い。

そこで、SrSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の回折パターンを参考にして、BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の XRD パターンへ指数付けを行った。さらに、その結果を用いて BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の格子定数と回折ピーク位置を計算することでその指数付けに矛盾が無いか確かめた。図 2.3.3 にその過程を示す。指数付けは参考文献 [85] に示されていたものと BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の回折パターンを比較して行った。次に、指数付けしたピークのうちミラー指数 (040), (004), (800) に対応するピーク位置から格子定数を計算した。計算には Bragg の回折条件である式 (2.3.1) および単斜晶系の面間隔  $d$  と格子定数の関係式である式 (2.3.2) を用いた。

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.3.1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (2.3.2)$$

まず、 $\beta$  の値は初期値として SrSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の  $\beta = 70.6590^\circ$  を入力して格子定数  $a, b, c$  を得た。その後実験データと比較して、より実験値に近くなるように  $\beta$  を更新することにして  $a, b, c$  を再計算することを繰り返して、最終的な  $a, b, c, \beta$  の値を決定した。

図 2.3.4 に最終的に決定した格子定数と、それを用いて計算した回折線ピーク位置および主要な回折線に対応するミラー指数を示す。計算により求めた回折線ピーク位置は実験で得られた回折線と良く一致を示しており、このことから BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の属する空間群は SrSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> と同様の  $C2$  であることが明らかになった。

BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の格子定数  $a, b, c$  は SrSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> で報告されたものよりそれぞれ 2.2%, 2.1%, 2.0% 増加していた。これは Ba<sup>2+</sup> のイオン半径が Sr<sup>2+</sup> のそれと比べて 13% 大きいことに起因すると考えられる [117]。

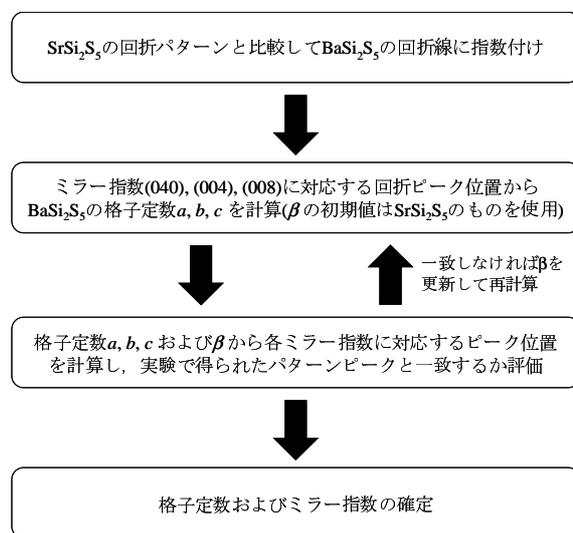


図 2.3.3 BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の指数付けおよび格子定数の算出。

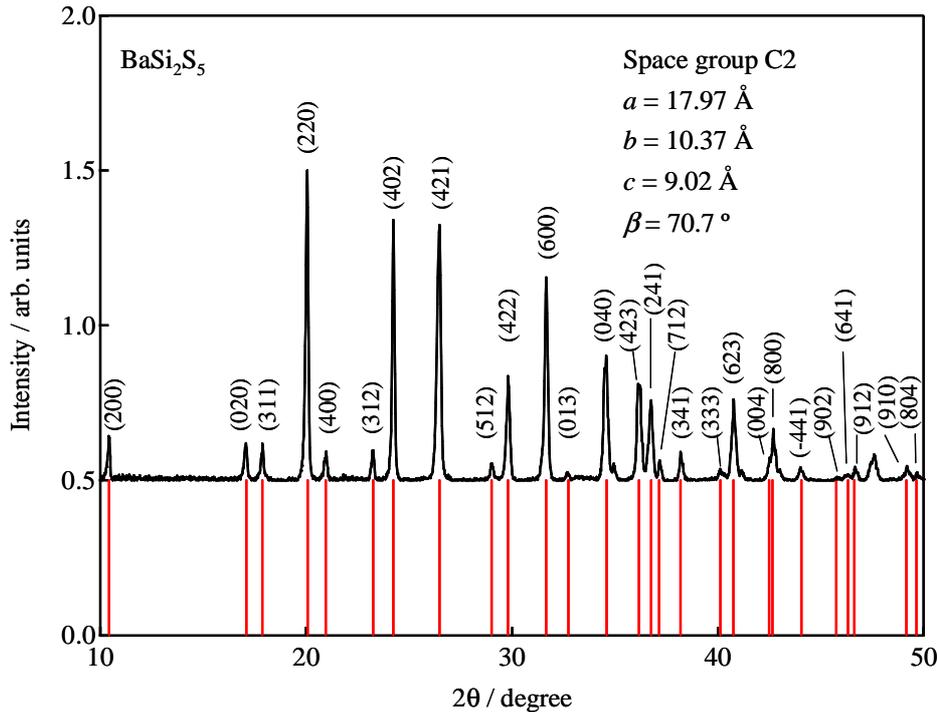


図 2.3.4 BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の XRD パターンピーク位置の計算と指数付け．回折線強度については今回の手法では計算できないので一定の値を用いている．

## 2.4 Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の XRD パターンと格子定数の見積もり

前節で BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> が空間群 C2 に属することが明らかになった．本節ではまず Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ( $x = 0-1$ ) の XRD パターンについて，先行研究 [105] で報告した Ba<sub>2(1-x)</sub>Eu<sub>2x</sub>Si<sub>4</sub> との比較を踏まえて示す．また，XRD のから Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の各 Eu 濃度  $x$  での格子定数の見積もりを行う．

### 2.4.1 Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の XRD パターン

図 2.4.1 に Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の XRD パターンを示す．図の一番下に EuSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ( $x = 1$ ) と比較するために Eu<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> の XRD パターンシミュレーション結果を示す．図 2.4.1 を見ると，Eu 濃度が増加するにつれてその回折線が高角度側へシフトしていることがわかった．Bragg の式から，一般的に同一の結晶構造を保ったまま格子定数（ある回折面の面間隔  $d$ ）が小さくなると，その面からの回折線は高角度側にシフトする．今回の試料では，Ba<sup>2+</sup> イオンよりイオン半径が 15% 小さい Eu<sup>2+</sup> [117] が BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 結晶内の Ba サイトを置換すると考えられ，その結果，回折線は全体的に高角度側にシフトしたと考えられる． $x = 0.01 \sim 0.9$  の試料では，すべての回折線はこのピークシフトによって説明できるので，(Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 単相試料の作製に成功したといえる．

一方， $x = 1$  の試料では，Eu<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> の回折線も見られた．しかしながら，BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> と同様の結晶構造に起因する回折線も見られることから，EuSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> も生成されていることは明らかである．Eu<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> は単斜晶系（空間群  $P2_1/m$ ）の結晶構造をとることが報告されているが [118]，BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> や SrSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> と同様の結晶構造をとる EuSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 結晶はこれまで報告がなされておらず，本研究によって初めてその存在が明らかになった．

図 2.4.2 は Ba<sub>2(a-x)</sub>Eu<sub>2x</sub>SiS<sub>4</sub> の XRD パターンである．図 2.4.2 に示した Ba<sub>2(1-x)</sub>Eu<sub>2x</sub>SiS<sub>4</sub> の XRD パターンでは， $x = 0.6$  および  $x = 0.7$  で結晶構造自体が変化していた．このとき，Eu 濃度の増加に伴い，Ba<sub>2(1-x)</sub>Eu<sub>2x</sub>SiS<sub>4</sub> の結晶構造は Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> 型の斜方晶系 (空間群 *Pnma*) から Eu<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> 型の単斜晶系 (空間群 *P2<sub>1</sub>/m*) に変化していた．一方，本研究で作製された Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ではこのような結晶構造の変化は  $x = 1$  まで起こらなかった．このことから，BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 型の結晶構造は Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> や Eu<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> などの結晶構造に比べて Ba サイト，Eu サイトを占有するイオンのサイズに鈍感であることが予想される．

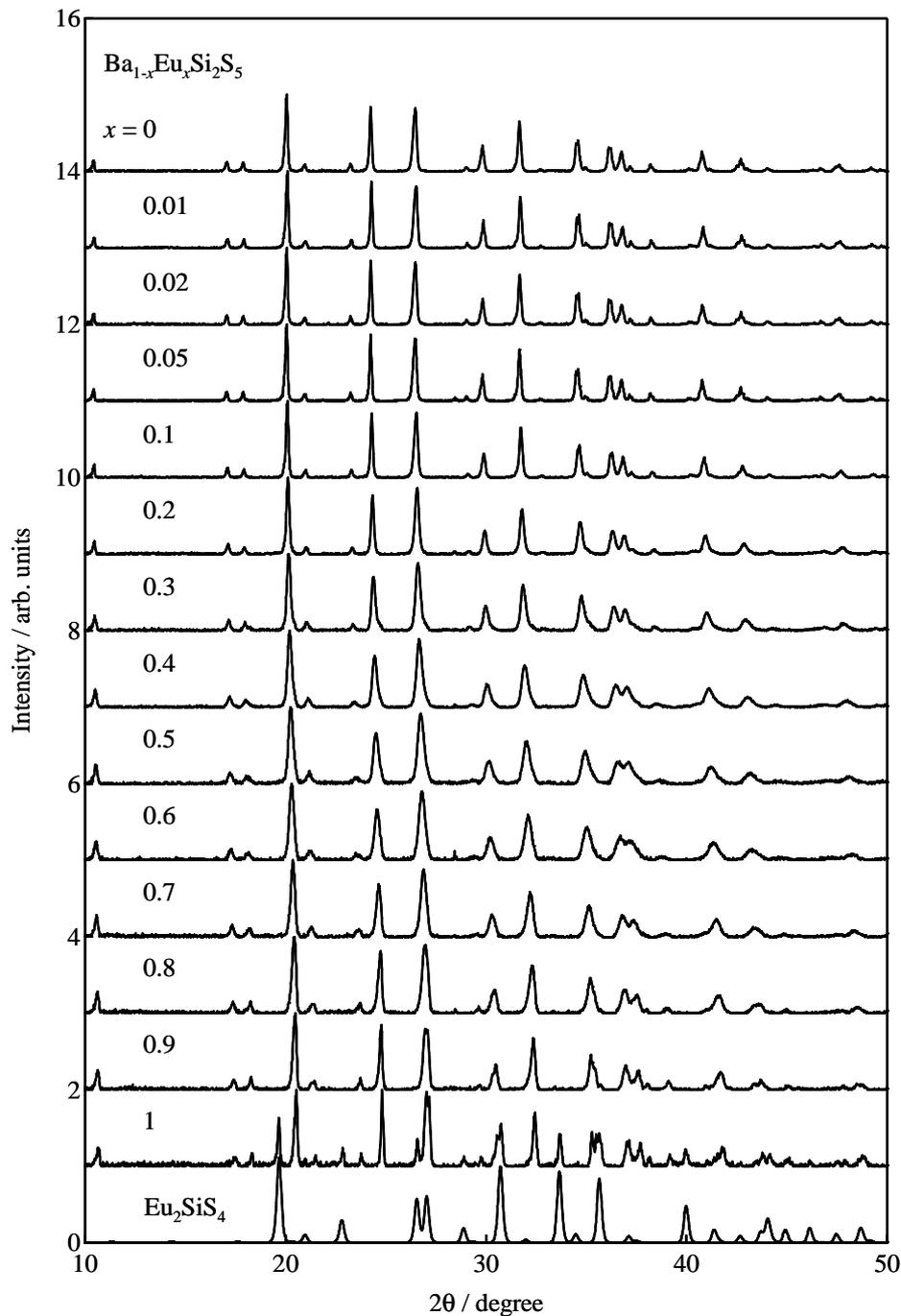


図 2.4.1 Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の XRD パターン．一番下に Eu<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> の XRD パターンシミュレーション結果を示した．全試料の回折線強度はそれぞれの最大値で規格化を行った．

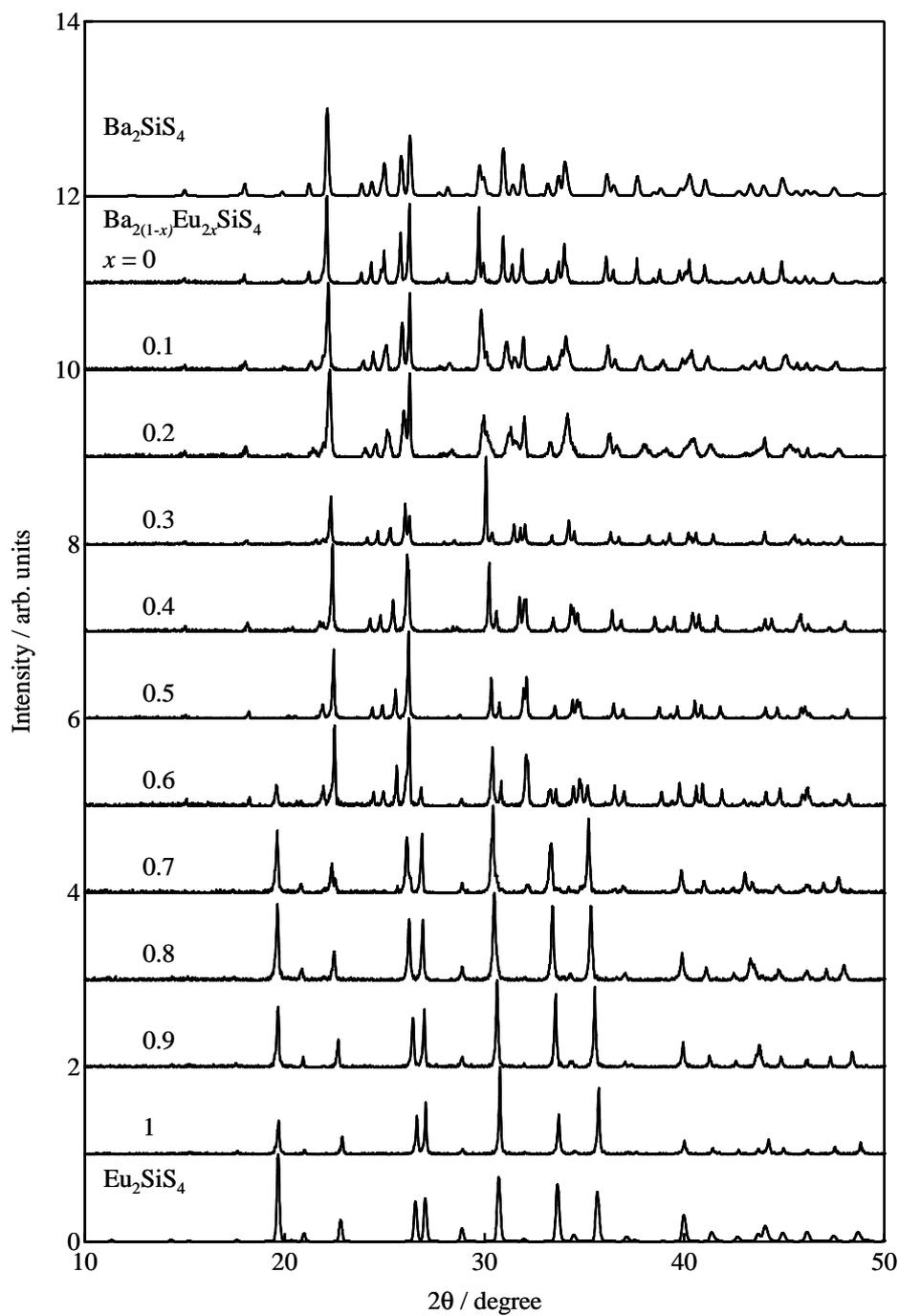


図 2.4.2  $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{SiS}_4$  の XRD パターン．一番上に  $\text{Ba}_2\text{SiS}_4$ ，一番下に  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  の XRD パターンシミュレーション結果を示した．全試料の回折線強度はそれぞれの最大値で規格化を行った．

## 2.4.2 Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の格子定数の見積もり

表 2.4.1 に Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の XRD パターンから求めた格子定数を示す．格子定数の見積もりには 2.3.2 節の図 2.3.3 で示したものと同様の手法を用いた．表 2.4.1 の一番下には EuSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> と比較するために SrSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の格子定数を一緒に示す．また，図 2.4.3 は Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の格子定数  $a, b, c$  および体積を Eu 濃度に対してプロットしたものである．比較のため，表 2.4.2 には Ba<sub>2(1-x)</sub>Eu<sub>2x</sub>Si<sub>4</sub> の格子定数も示す．

EuSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> と SrSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の格子定数は 0.4% 以内で一致していることが明らかになった．これは Eu<sup>2+</sup> と Sr<sup>2+</sup> のイオン半径が近い値であることに起因する [117]．例えば，8 配位の場合のイオン半径は Eu<sup>2+</sup> では 1.25 Å，Sr<sup>2+</sup> では 1.26 Å である．図 2.4.3 より，見積もった Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の格子定数  $a, b, c$  は Vegard 則に従うような単調な変化を示している．本論文における組成比  $x$  は原料の仕込み量であったが，石英管に真空封入して熱処理した作製法であること，および，Ba と Eu の揮発性は高くないことと合わせて考えると，作製された試料の  $x$  の不確かさは 10% 以下とみなしてよいであろう．表 2.4.1 および図 2.4.3 において，より精度の高い格子定数の精密化には各ミラー指数に対応する回折強度の情報も必要であり，今後 Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 結晶の原子座標を精密化することで達成できると考えられる．Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の Eu 濃度が  $x = 0$  から  $x = 1$  に増加するにつれて，その格子定数  $a, b, c$  はそれぞれ 2.4% ，2.5% ，2.9% 減少しており，その変化は等方的である．

一方，Ba<sub>2(1-x)</sub>Eu<sub>2x</sub>Si<sub>4</sub> における Eu 濃度変化による格子定数の変化は異方的である．斜方晶系をとる Ba<sub>2(1-x)</sub>Eu<sub>2x</sub>Si<sub>4</sub> ( $x = 0-0.6$ ) では，Eu 濃度増加における格子定数の減少は  $a$  軸および  $c$  軸方向で顕著に起こるが  $b$  軸方向はほとんど変化がない．表 2.4.2 に示したように，Eu 濃度が  $x = 0$  から  $x = 0.6$  まで変化する範囲で Ba<sub>2(1-x)</sub>Eu<sub>2x</sub>Si<sub>4</sub> の  $a$  軸と  $c$  軸はそれぞれ 3.5% と 2.0% 減少していた．しかし，表 2.4.1 に示したように Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> では  $x = 0$  から  $x = 0.6$  の範囲で各格子定数は 1.2-1.4% 減少するにとどまっていた．

Ba<sub>2(1-x)</sub>Eu<sub>2x</sub>Si<sub>4</sub> の格子定数変化の異方性については，Eu<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> 結晶内の Eu サイト同士の位置関係から説明を行った [105]．Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> における等方的な格子定数変化に関しては，BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> と EuSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> が共に同じ空間群  $C2$  をとることから妥当といえるかもしれない．

表 2.4.1 粉末 X 線回折の結果から見積もった Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ( $x=0-1$ ) の格子定数 .

$x$	Space group	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / ^\circ$	Reference
0	$C2$	17.97	10.37	9.02	70.7	
0.1	$C2$	17.94	10.35	8.99	70.7	
0.2	$C2$	17.9	10.35	8.98	70.7	
0.3	$C2$	17.87	10.32	8.97	70.7	
0.4	$C2$	17.83	10.31	8.94	70.7	
0.5	$C2$	17.8	10.27	8.9	70.7	
0.6	$C2$	17.74	10.25	8.89	70.7	
0.7	$C2$	17.69	10.19	8.88	70.7	
0.8	$C2$	17.62	10.15	8.85	70.8	
0.9	$C2$	17.58	10.14	8.84	70.8	
1	$C2$	17.54	10.12	8.84	70.8	
SrSi <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	$C2$	17.59	10.16	8.85	70.66	[85]

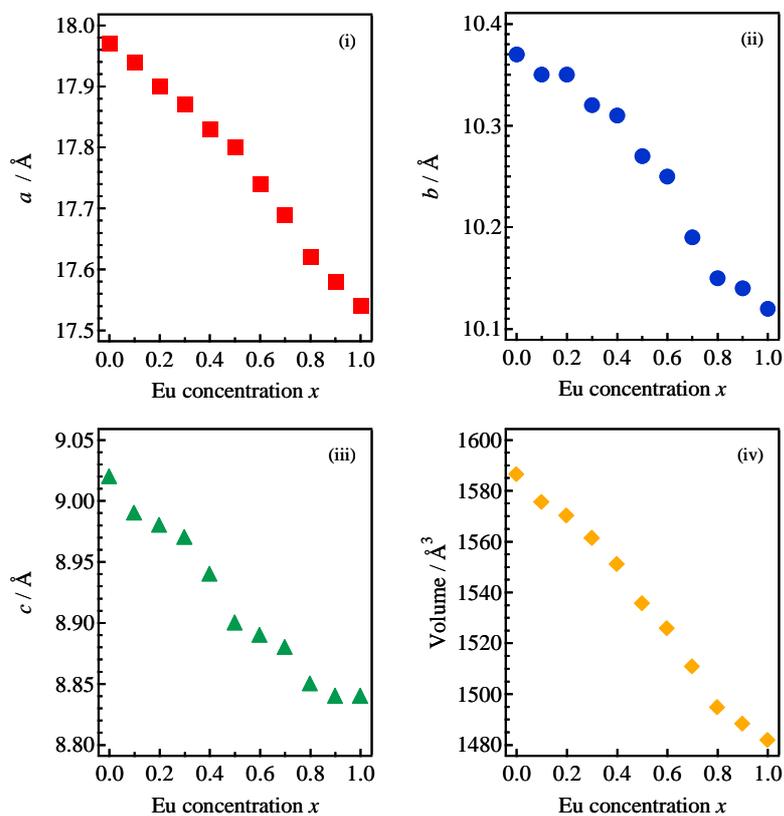
図 2.4.3 粉末 X 線回折の結果から見積もった  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Si}_2\text{S}_5$  の格子定数 (i)  $a$  , (ii)  $b$  , (iii)  $c$  および (iv) 体積 .

表 2.4.2 粉末 X 線回折の結果から見積もった Ba<sub>2(1-x)</sub>Eu<sub>2x</sub>SiS<sub>4</sub> ( $x=0-1$ ) の格子定数 .

$x$	Space group	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / ^\circ$	Reference
Ba <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>	<i>Pnma</i>	8.93	6.78	12.01		[107]
Ba <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>	<i>Pnma</i>	8.93	6.79	12.02		
0.01	<i>Pnma</i>	8.91	6.78	12.00		
0.02	<i>Pnma</i>	8.93	6.78	11.99		
0.05	<i>Pnma</i>	8.87	6.78	11.98		
0.1	<i>Pnma</i>	8.90	6.78	11.98		
0.2	<i>Pnma</i>	8.80	6.79	11.94		
0.3	<i>Pnma</i>	8.77	6.79	11.89		
0.4	<i>Pnma</i>	8.71	6.79	11.83		
0.5	<i>Pnma</i>	8.66	6.79	11.79		
0.6	<i>Pnma</i> ( <i>P2<sub>1</sub>/m</i> )	8.62	6.79	11.77		
0.7	<i>P2<sub>1</sub>/m</i> ( <i>Pnma</i> )	6.51	6.63	8.42	108.6	
0.8	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	6.51	6.63	8.34	108.6	
0.9	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	6.51	6.61	8.27	108.4	
Eu <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	6.51	6.59	8.22	108.4	
Eu <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	6.52	6.60	8.22	108.4	[118]

## 2.5 振動スペクトル測定による評価

BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の類似結晶である SrSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> では、その原子座標が報告されていない。また、BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の単結晶作製は行っておらず、その原子座標を明らかにするまでは至っていない。そこで、本節では BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 結晶の Raman 散乱スペクトルおよび赤外吸収スペクトルを測定し、結晶内の局所構造を探る。Raman 散乱スペクトル測定には、本学研究設備センターの設備である顕微ラマン散乱スペクトル測定装置 (Jasco NRS-3100) を用いた。レーザー光源には蛍光体からの蛍光を抑えることを目的として、装置備え付けの近赤外半導体レーザー (ピーク波長 785 nm) を用いた。赤外吸収スペクトルの測定には本学研究設備センターの設備である高速応答 FT-IR (Thermo Scientific 社, Nicolet 6700) を用いた。

### 2.5.1 チオシリケート結晶の Raman 散乱スペクトル

硫化シリコンおよびいくつかのチオシリケート結晶に関して、その振動スペクトルの報告が行われている [119–123]。例えば、Cu<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub> 結晶では図 2.5.1 に示す SiS<sub>4</sub><sup>4-</sup> 構造に起因した Raman 散乱スペクトルが顕著に現れることが報告されている [120]。SiS<sub>4</sub><sup>4-</sup> 構造は歪んだ四面体構造をとり、その全対称伸縮振動が特に強く観測される。これは Si-S 間距離が他の陽イオンと S 間の距離に比べて近いためだと考えられる。このような Raman 散乱スペクトルは同じく SiS<sub>4</sub><sup>4-</sup> 構造を持つ硫化シリコン結晶でも観測されている [122]。また、この SiS<sub>4</sub><sup>4-</sup> 構造の Si-S 間平均距離は 2.11 Å 程度になり、これが含まれるチオシリケート結晶からは、近い波数に SiS<sub>4</sub><sup>4-</sup> に起因する Raman 散乱ピークが観測される。例えば、Cu<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub> 結晶では 428 cm<sup>-1</sup> [120]、SiS<sub>2</sub> 結晶では 430 cm<sup>-1</sup> [122] にそのピークが観測されている。

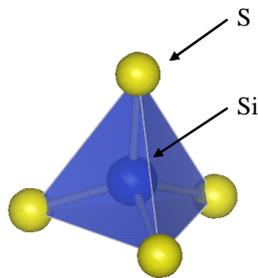


図 2.5.1 SiS<sub>4</sub><sup>4-</sup> アニオン構造

本研究グループで用いている Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>, Eu<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> にも SiS<sub>4</sub><sup>4-</sup> 構造が含まれていることが報告されているが [107, 118]、その Raman 散乱スペクトルは報告されていない。そのため、BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> との比較を行うことも考えて、これらの Raman 散乱スペクトルの測定を行った。図 2.5.2 にそれぞれの Raman 散乱スペクトルを示す。Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>, Eu<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> のすべての試料で 400 cm<sup>-1</sup> 付近に強いピークが現れ、それぞれ 422.8 cm<sup>-1</sup>, 410.0 cm<sup>-1</sup>, 405.8 cm<sup>-1</sup> であった。これらは Cu<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub> や SiS<sub>2</sub> で観測されたピーク位置に近く、SiS<sub>4</sub><sup>4-</sup> 構造に起因する信号である可能性が高い。また、イオン半径の大小関係は Ba<sup>2+</sup> > Eu<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> であり、Raman ピークシフトの値もその順で低波数側へシフトしていた。これは、よりイオン半径の大きいカチオンと一緒に結晶内に存在する場合、SiS<sub>4</sub><sup>4-</sup> 構造が圧縮されてしまうことに起因すると考えられる。実際に原子座標の報告されている Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> と Eu<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> 内の SiS<sub>4</sub><sup>4-</sup> 構造の Si-S 平均距離を計算すると、それぞれ 2.101 Å と 2.114 Å である [107, 118]。

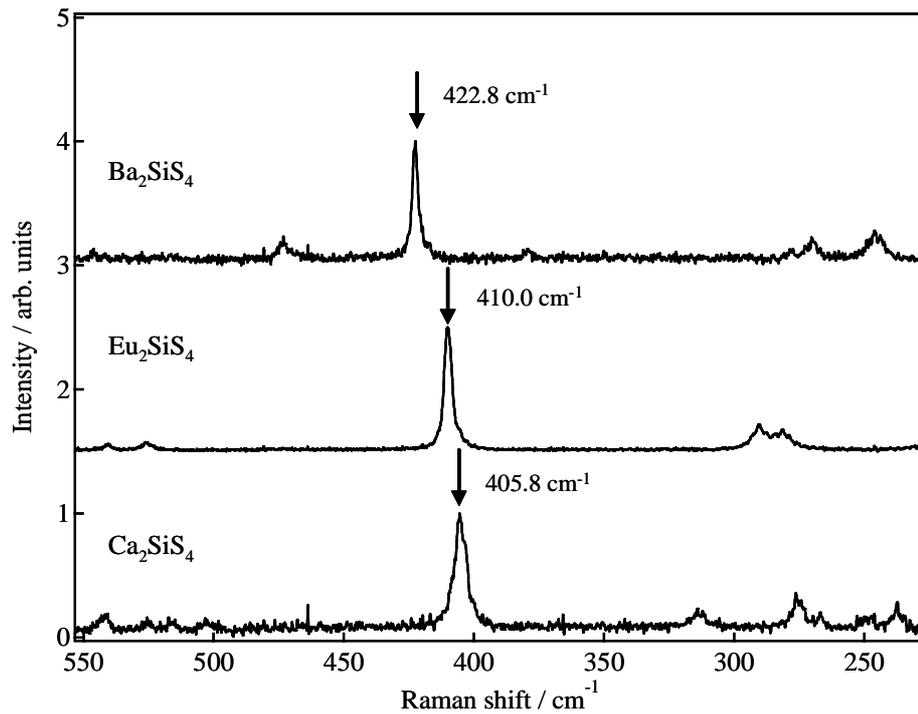


図 2.5.2 Ba<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>, Eu<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> のラマン散乱スペクトル．SiS<sub>4</sub><sup>4-</sup> 構造の全対称伸縮振動に起因するピークに矢印と波数を示した．

## 2.5.2 BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 結晶の振動スペクトル

一方, BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の Raman 散乱スペクトル, 赤外吸収スペクトルをそれぞれ図 2.5.3 と図 2.5.4 に示す．図 2.5.2 と比較しても, そのスペクトルは大きく異なっていた．このことから, BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 結晶内には SiS<sub>4</sub><sup>4-</sup> 以外の Si-S 構造が含まれていると予想される．ここで結晶内の Si と S の存在比から, Si と S のとる構造の候補として Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> 構造を挙げられる．これは Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> 構造内の Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> の Ge サイトを Si に置き換えた構造で, Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> と一緒に Na<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub> 結晶でもその存在が報告されている [111] ．

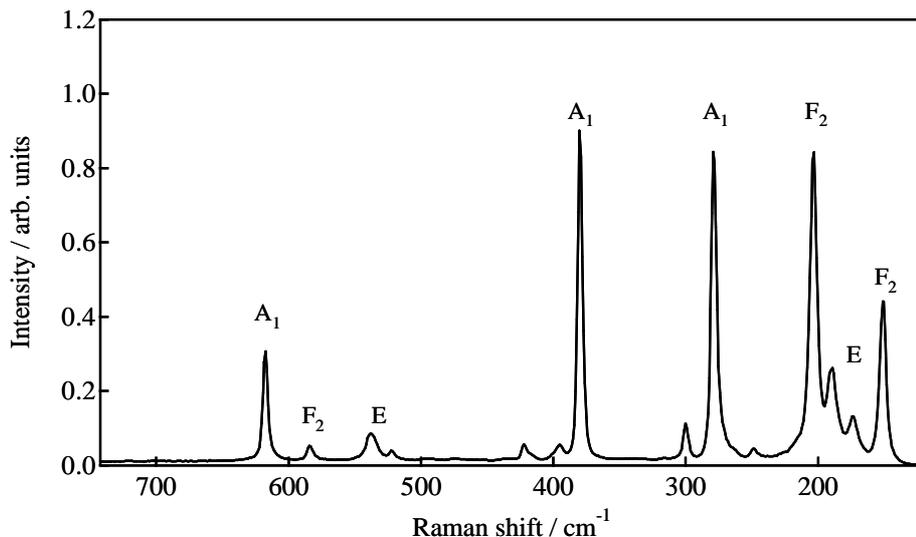


図 2.5.3 BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の Raman 散乱スペクトル．Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> の振動に起因するピークにラベルをつけた．レーザー光源には半導体レーザー (785 nm) を用いた．

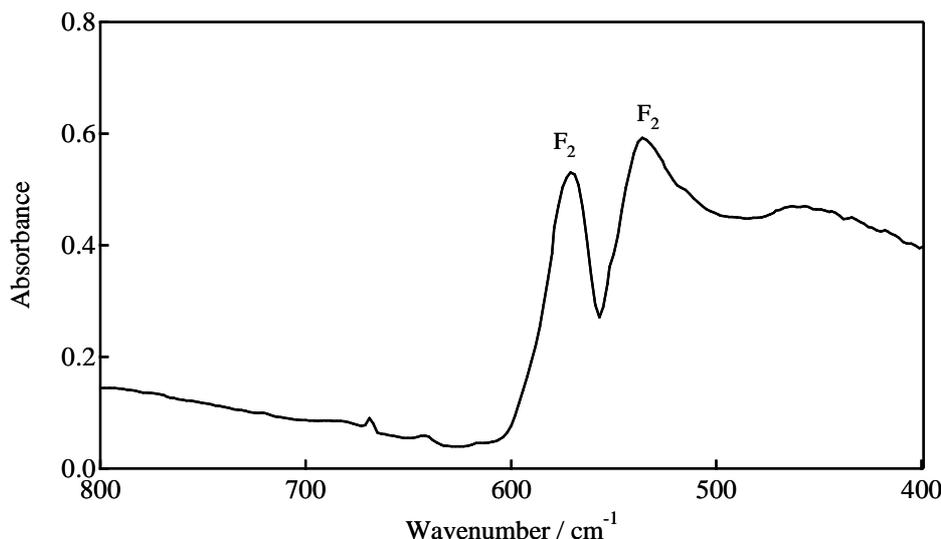


図 2.5.4 BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の赤外吸収スペクトル．Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> の振動に起因するピークにラベルをつけた．

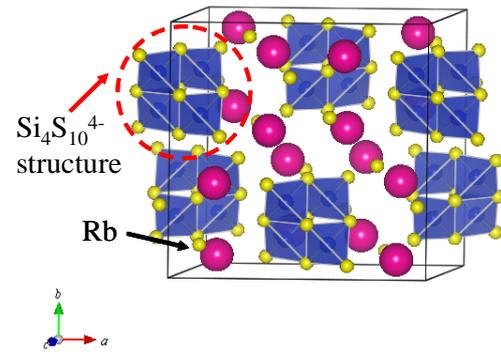
ルビジウムチオシリケート (Rb<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub>) 結晶において、Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> 構造の振動スペクトルが報告されている [123]．表 2.5.1 および図 2.5.5 に Rb<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub> の結晶構造データおよび結晶構造を示す．Rb<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub> 結晶は単斜晶系 (空間群 *C2/c*) をとり、Si と S で構成されるアニオン構造として図 2.5.6 に示す Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> 構造を含んでいる．また、参考文献 [123] では、Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> 構造を点群 T<sub>d</sub> に属する構造と仮定した場合の振動スペクトル解析を行っており、このとき振動の自由度  $\Gamma(T_d)$  は式 (2.5.1) のようになる [123]．

$$\Gamma(T_d) = 3A_1(R) + 3E(R) + 3F_1(-) + 6F_2(IR, R) \quad (2.5.1)$$

Rb<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub> ではこの Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> 構造に起因する振動スペクトルが主に観測されていた．その Raman 散乱スペクトルと IR スペクトルと比較することで BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> のスペクトルにラベル付けを行い、表 2.5.3 および表 2.5.4 に示した．また、表 2.5.2 および 2.5.3 に各振動モードに対応した両者のピーク波数を示し

表 2.5.1 Rb<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub> の結晶構造データ [123].

crystal system	cubic
space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	15.106
<i>b</i> / Å	15.164
<i>c</i> / Å	9.031
$\beta$ / °	105.67

図 2.5.5 Rb<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub> の結晶構造 .

た．図 2.5.3 に示した BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の 152.0 cm<sup>-1</sup> から 617.9 cm<sup>-1</sup> の間に表れた 8 本のラマン散乱ピークは，Rb<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub> のそれとよく似ており，Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> 構造が含まれていることを示唆している．IR スペクトルについても同様であり，振動スペクトル測定から BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 結晶内のアニオン構造として，Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> 構造が含まれることが明らかになった．このアニオン構造が含まれるチオシリケート結晶として報告されていたのはアルカリ金属イオンを含む Na<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub> および Br<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub> のみであり [111, 123]，今回アルカリ土類金属を含むチオシリケートで初めてこの構造を含む結晶を見出した．

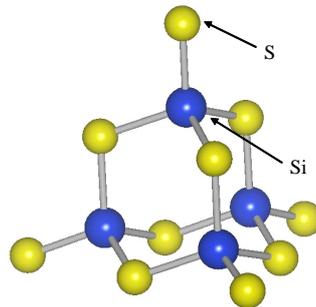
図 2.5.6 Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> アニオン構造

表 2.5.2 実験で得られた  $\text{Rb}_4\text{Si}_4\text{S}_{10}$  [123] および  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  のラマン散乱ピーク波数とそれらに対応する  $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$  構造に帰属する振動モード .

Symmetry	$\text{Rb}_4\text{Si}_4\text{S}_{10}$ [123]	$\text{BaSi}_2\text{S}_5$
$E$	84.5 $\text{cm}^{-1}$	
$F_2$	141.3 $\text{cm}^{-1}$	152.0 $\text{cm}^{-1}$
$E$	156.5 $\text{cm}^{-1}$	175.2 $\text{cm}^{-1}$
$F_2$	191.4 $\text{cm}^{-1}$	204.7 $\text{cm}^{-1}$
$A_1$	264.1 $\text{cm}^{-1}$	279.8 $\text{cm}^{-1}$
$F_2$		
$A_1$	368.1 $\text{cm}^{-1}$	380.8 $\text{cm}^{-1}$
$F_2$		
$F_2$		
$E$	535.2 $\text{cm}^{-1}$	538.7 $\text{cm}^{-1}$
$F_2$	605.3 $\text{cm}^{-1}$	584.4 $\text{cm}^{-1}$
$A_1$	629.7 $\text{cm}^{-1}$	617.9 $\text{cm}^{-1}$

表 2.5.3 実験で得られた  $\text{Rb}_4\text{Si}_4\text{S}_{10}$  [123] および  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  の赤外吸収スペクトルとそれらに対応する  $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$  構造に帰属する振動モード .

Symmetry	$\text{Rb}_4\text{Si}_4\text{S}_{10}$ [123]	$\text{BaSi}_2\text{S}_5$
$F_2$	520.0 $\text{cm}^{-1}$	535 $\text{cm}^{-1}$
$F_2$	611.6 $\text{cm}^{-1}$	570 $\text{cm}^{-1}$

## 2.6 第 2 章のまとめ

第 2 章では Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 粉末試料の作製条件を決定した。また, SrSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の XRD パターンと比較を行うことによって, BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 結晶が単斜晶系 (空間群 *C2*) に属する結晶であることを初めて明らかにし, Eu 濃度  $x$  の変化に伴う格子定数の変化を議論した。さらに, ユーロピウムチオシリケート結晶の新規結晶構造である EuSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の存在を初めて確認した。

Raman 散乱スペクトルおよび赤外吸収スペクトルから, BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 結晶にはアニオン構造 Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> が含まれていることを明らかにした。BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 結晶の原子座標について明らかにすることは出来なかったが, 格子定数や内包されるアニオン構造に関する情報を得ることができた。今後の研究で BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の単結晶試料の作製に成功すれば, それらの情報と合わせて原子座標を精密化することが可能になると思われる。

## 第 3 章

# (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体粉末の発光特性

本章では,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  ( $0.01 \leq x \leq 1$ ) 蛍光体粉末の PL スペクトルおよび PLE スペクトル測定の結果を示す. また, その内部量子効率および発光ピーク波長の Eu 濃度依存性について議論する. 発光ピーク波長の Eu 濃度依存性が結晶内に存在する異なる 2 つの Ba(Eu) サイトを占有する  $\text{Eu}^{2+}$  の発光強度比変化に起因するものであることを時間分解 PL スペクトル測定および発光減衰測定から解明する.

## 3.1 測定系

### 3.1.1 フォトルミネッセンス (PL) スペクトル測定

図 3.1.1 に PL スペクトルの測定系を示す．励起光には He-Cd レーザー (325 nm, 20 mW) を用いた．レーザー光はミラーで反射させて試料表面に当たるように調整し，試料の発光は 2 枚の平凸レンズを用いて分光器内に導いた．その際，励起光を遮断するために分光器の前に色ガラスフィルタ (L37, L39) を挿入し，検出器の飽和を防ぐために適宜減衰フィルタ (ND1 ~ ND50) を挿入した．粉末試料は Si 基板上にのせてアセトンで固定し測定を行った．

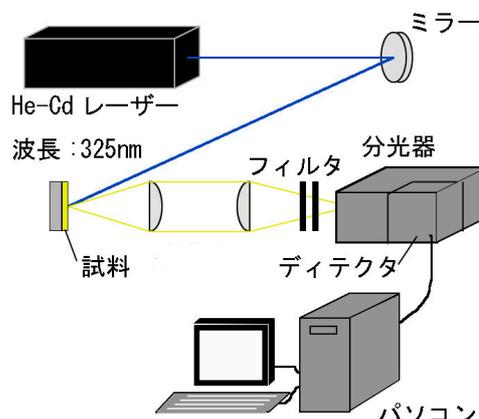


図 3.1.1 PL スペクトル測定系．

### 3.1.2 発光励起 (PLE) スペクトル測定

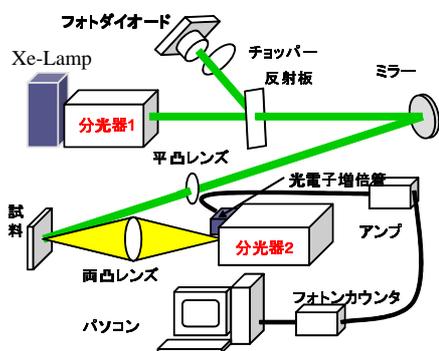


図 3.1.2 PLE スペクトル測定系．

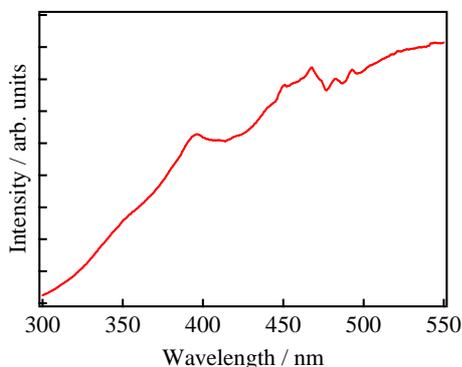


図 3.1.3 キセノンランプのスペクトル．

PLE スペクトルとは，横軸に励起光波長，縦軸に検出波長における試料の発光強度をプロットしたものであり，蛍光性希土類イオンの吸収遷移エネルギーや試料の吸収端などの情報を得ることができる．図 3.1.2 は PLE スペクトルの測定系である．励起光には Xe-アークランプ使用し分光器 1 を通して単色光とした．励起光の一部は石英板を用いてフォトダイオードに入射させた．これはキセノンランプのスペクトルに見られる図 3.1.3 のような光源強度の波長依存性を最終的に得られる PLE スペクトルから除くためである．励起光はミラーで反射し試料に当たるように調節した．その際平凸レンズを用いて試料に当たる励起光の範囲を制限した．試料の発光は両凸レンズで集光し分光器 2 に入射させた．分光器 2 では検出波長を適宜設定し，光電子増倍管に導くことで発光強度を得る．PLE スペクトルは分光器 2 の検出波長を固定し，分光器 1 の波長をある範囲で動かして測定した．

### 3.1.3 内部量子効率

内部量子効率  $\eta_{\text{int}}$  とは  $\eta_{\text{int}} = (\text{発光時に放出した光子数}) / (\text{吸収した光子数})$  で表される。本研究では内部量子効率の測定に積分球を有する本学研究設備センターの設備である絶対量子収率測定装置(浜松ホトニクス C11347-01)を用いた。この装置では、まず測定試料を設置しない場合の励起光強度を測定する。その後、試料を積分球内に設置して励起光を照射する。このとき、蛍光体試料は励起光の一部を吸収し発光する。そのときの励起光積分強度の減少分を吸収した光子数、蛍光体試料からの発光の積分強度を放出した光子数として内部量子効率を計算する。測定の際には積分球内の汚染を防ぐために蛍光体粉末試料は石英製のシャーレの中に入れ、同じく石英製の蓋をかぶせて測定を行う。手順としては、まず積分球内に試料を入れていない石英シャーレを設置し、励起光を照射する。次に、石英シャーレの中に蛍光体粉末試料を 20 mg 程度入れて蓋をする。その後積分球内に設置して励起光を照射することで励起光強度の減少分と試料の発光強度が測定され、内部量子効率  $\eta_{\text{int}}$  が計算される。

この装置は測定時に 1 つの励起光波長で測定するシングル測定と励起光波長を何回も変化させて測定するスキャン測定が実行できる。そのため、内部量子効率の励起光波長依存性はもちろんのこと、蛍光体粉末試料の PL スペクトル、PLE スペクトルおよび紫外可視光領域における吸収(反射)スペクトルも測定することが可能である。

### 3.1.4 時間分解 PL 測定および発光減衰測定

時間分解 PL 測定とは、パルスレーザー励起源を用いて試料を励起し PL スペクトルの過渡現象を測定する手法である。この測定により、定常発光では見られない準位からの発光を観測したり、特定の波長領域の発光強度を励起後の時間経過についてプロットすることで発光減衰曲線を得たりすることが出来る。時間分解 PL 測定においては、光源として何を選ぶかが重要な問題である。使用するパルス励起光源は以下の条件を満たすことが望ましい。

- 光パルスの時間幅が短いこと（高時間分解能測定のため）
- 光パルスのエネルギーが大きいこと（高感度測定のため）
- 光パルスの繰り返し周波数が適度に高いこと（測定時間の短縮のため）

図 3.1.4 に時間分解 PL の測定系を示す。今回は Nd:YAG レーザー (355 nm, パルス幅 10 ns) を励起光源として使用した。図中の DDG とは Digital Delay/pulse Generator の略であり、この装置を用いて Delay および Width を調整することで測定を行った。

ここで Delay と Width について説明する。Delay (時間遅延) とは試料に励起光が当たってから、PL スペクトルを検出するまでの時間である。また、Width (ゲート幅) とは PL スペクトルを計測している時間の幅である。これは時間分解能に当たる。つまり、測定される時間分解 PL スペクトルは試料励起後、(Delay) 秒後に (Width) 秒間測定した波形である。なお、今回用いた装置の最小時間分解能は 10 ns である。

図 3.1.5 は DDG システムによる発光減衰曲線測定の概略図である。Width をある値に固定し、一定間隔で Delay の値を変更して特定の波長領域での発光強度を測定した。発光減衰曲線は横軸に発光強度が最大となるとき 0 をとるように変換した Delay の値を取り、縦軸にそれに対応する発光強度をプロットすることで得た。

発光減衰曲線から減衰時間  $\tau$  を求める方法としては、発光減衰曲線に対してレート方程式から導き出した関数でフィッティングを行う方法が挙げられる。ただし、減衰時間がレーザーパルス幅に対して同程度であるとき、パルス励起光が変化している間に減衰が始まってしまっているおそれがある。そのような場合、減衰曲線にパルス励起光強度の時間変化の成分が乗ることで測定値の信用性が低下するので注意が必要である。

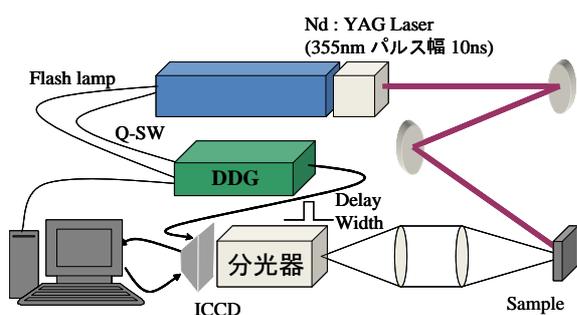


図 3.1.4 時間分解 PL 測定系

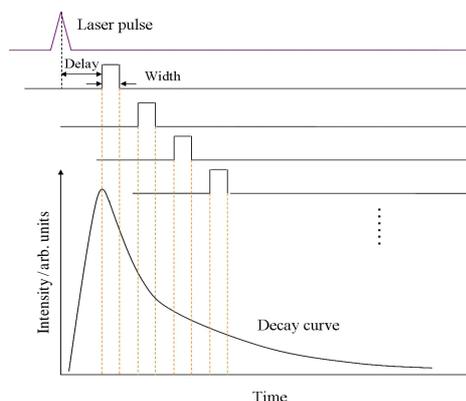


図 3.1.5 DDG システムの概略図

## 3.2 PL および PLE スペクトルと内部量子効率の測定

### 3.2.1 PL および PLE スペクトル

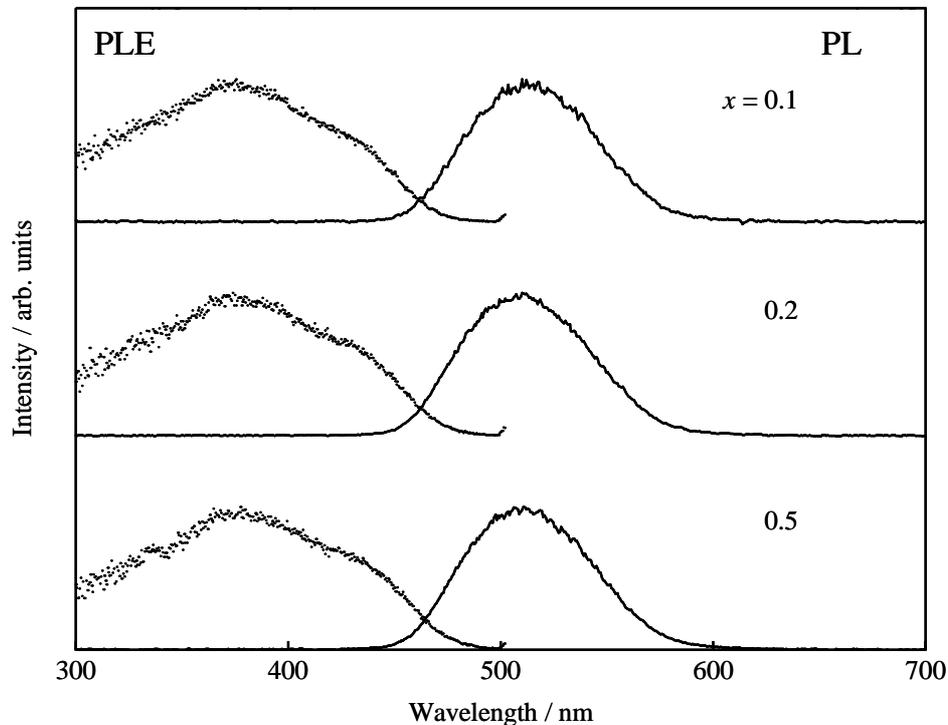


図 3.2.1  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  の PL および PLE スペクトル ( $x = 0.01, 0.02, 0.05$ ) . PLE スペクトルは対応する PL スペクトルのピーク波長を検出波長とした . 各スペクトルはそれぞれの最大強度で規格化してある .

$\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  ( $x = 0.01-0.05$ ) の PL および PLE スペクトルを図 3.2.1 に示す . そのスペクトルはいずれの Eu 濃度でも幅の広い形状をしており ,  $\text{Eu}^{2+}$  の  $4f^7$  基底状態と  $4f^65d$  励起状態間での遷移に起因するものだと考えられる . その PL ピーク波長は 510 nm であり , 半値全幅は 70 nm であった . この値は先に報告された  $\text{BaSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の発光特性 (ピーク波長 : 508 nm , 半値全幅 65 nm) [73] と良く一致していた .

図 3.2.2 に  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  ( $x = 0.1-1$ ) の PL および PLE スペクトルを示す . すべての Eu 濃度で  $\text{Eu}^{2+}$  に起因するスペクトルが得られた .  $x = 1$  の PL スペクトルと一緒に  $\text{Eu}_2\text{Si}_4$  の PL スペクトルを破線で示した . XRD の結果 (図 2.4.1) から ,  $x = 1$  の試料には  $\text{EuSi}_2\text{S}_5$  に加えて  $\text{Eu}_2\text{Si}_4$  が存在していることが明らかになっている . よって ,  $x = 1$  の試料の PL スペクトルに存在する二つのピークのうち , 短波長側のものは  $\text{EuSi}_2\text{S}_5$  , 長波長側のものは  $\text{Eu}_2\text{Si}_4$  の発光である .  $x = 1$  の試料については複相が存在するので , 以降の議論では取り扱わないこととした .  $x = 0.01$  から  $x = 0.9$  の範囲で ,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  の PL ピーク波長はわずかにシフトしていた . 以降はこの PL ピークシフトについて詳細に議論を行う .

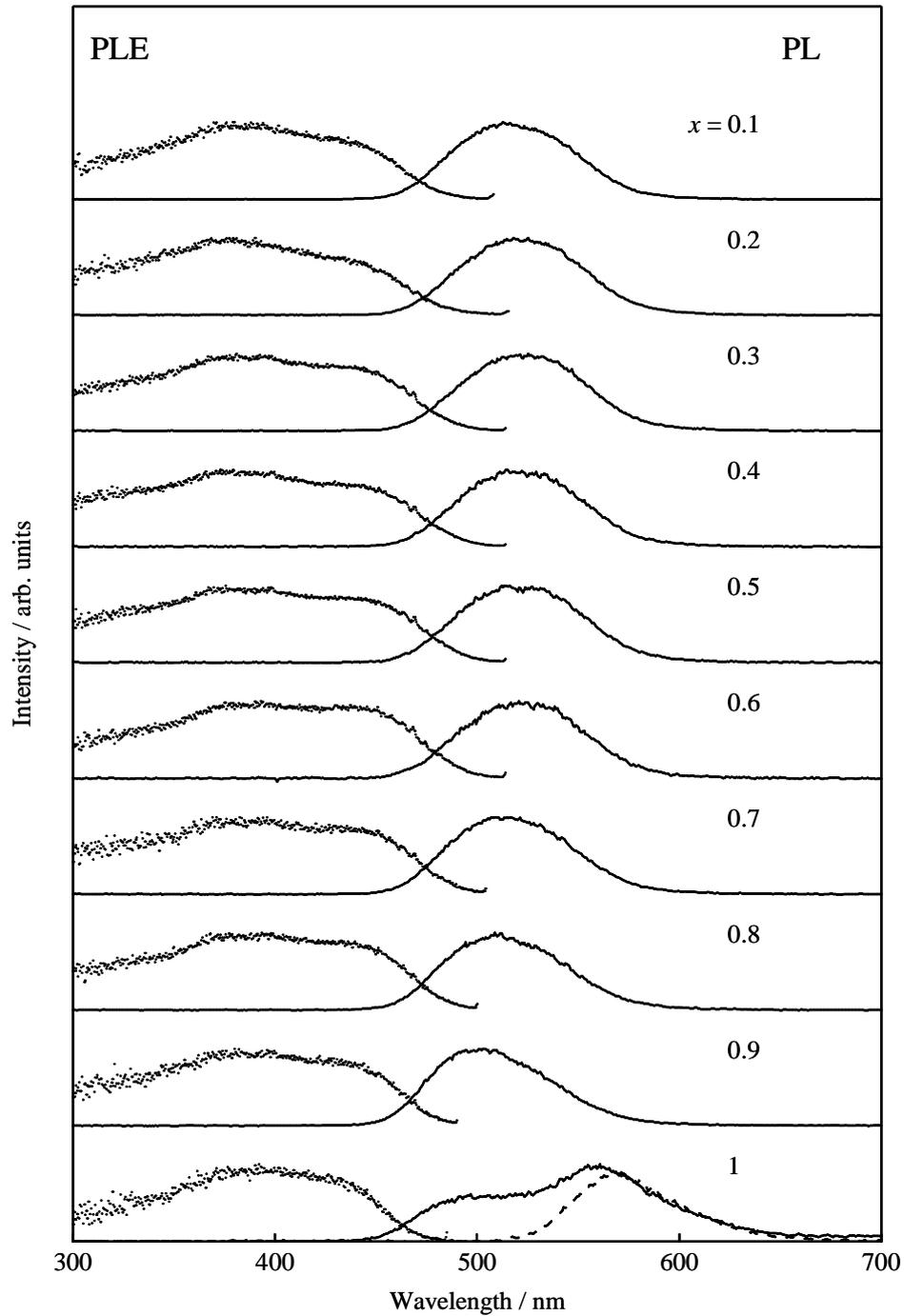


図 3.2.2 Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の PL および PLE スペクトル ( $x = 0.1-0.9$ ) . PLE スペクトルは対応する PL スペクトルのピーク波長を検出波長とした . 各スペクトルはそれぞれの最大強度で規格化してある .  $x = 1$  に破線で示した PL スペクトルは Eu<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> のものである .

3.2.2  $Ba_{1-x}Eu_xSi_2S_5$  の PL ピークシフトと内部量子効率の Eu 濃度依存性

図 3.2.3 に  $Ba_{1-x}Eu_xSi_2S_5$  の PL ピーク波長および内部量子効率の Eu 濃度依存性を示す。また、比較のために  $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}SiS_4$  のデータも示した。 $Ba_{1-x}Eu_xSi_2S_5$  の内部量子効率は  $x = 0.01$  で最大 52% になり、 $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}SiS_4$  で記録した 42% ( $x = 0.01$ ) を上回る値だった。 $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}SiS_4$  と同様に、Eu 濃度が増加するにつれて内部量子効率は低下した。これは交差緩和を含む濃度消光による影響だと考えられる [105]。

$Ba_{1-x}Eu_xSi_2S_5$  では、Eu 濃度が  $x = 0.01$  から  $x = 0.2$  に増加するにつれて PL ピーク波長は 510 nm から 523 nm までレッドシフトした。さらに Eu 濃度を増やすと、 $x = 0.02$  から  $x = 0.6$  の間では PL ピーク波長は 523-524 nm からシフトせず、 $x = 0.6$  から  $x = 0.9$  の間で 523 nm から 500 nm までブルーシフトした。一方、 $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}SiS_4$  では Eu 濃度の増加と共に単調に PL ピーク波長がレッドシフトした。 $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}SiS_4$  におけるレッドシフトは、1.3 節の図 1.3.3 に示したように Eu 濃度増加に伴う格子定数の減少 (表 2.4.2 参照) に伴う結晶場の変化によって説明できる [105]。しかしながら、 $Ba_{1-x}Eu_xSi_2S_5$  については表 2.4.1 に示した格子定数の変化だけではその複雑な PL ピーク波長の Eu 濃度依存性を説明できない。

PL ピーク波長をシフトさせる他の要因として、PL スペクトル内に存在する複数の発光成分の強度比変化が挙げられる。結晶内に 2 つの異なる Eu 置換サイトが存在する場合には、それらは異なるピーク波長を持つと考えられる。2.4 節でも議論したように、Eu 濃度  $x$  を変化させたときの  $Ba_{1-x}Eu_xSi_2S_5$  の格子定数変化の割合は  $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}SiS_4$  に比べて半分程度であるので、結晶場の変化による PL スペクトルへの影響もより小さいものだと予想できる。2 種の  $Eu^{2+}$  サイトからの発光強度比が Eu 濃度によって変化するならば、 $Ba_{1-x}Eu_xSi_2S_5$  の複雑な PL ピーク波長シフトを説明できると考えられる。

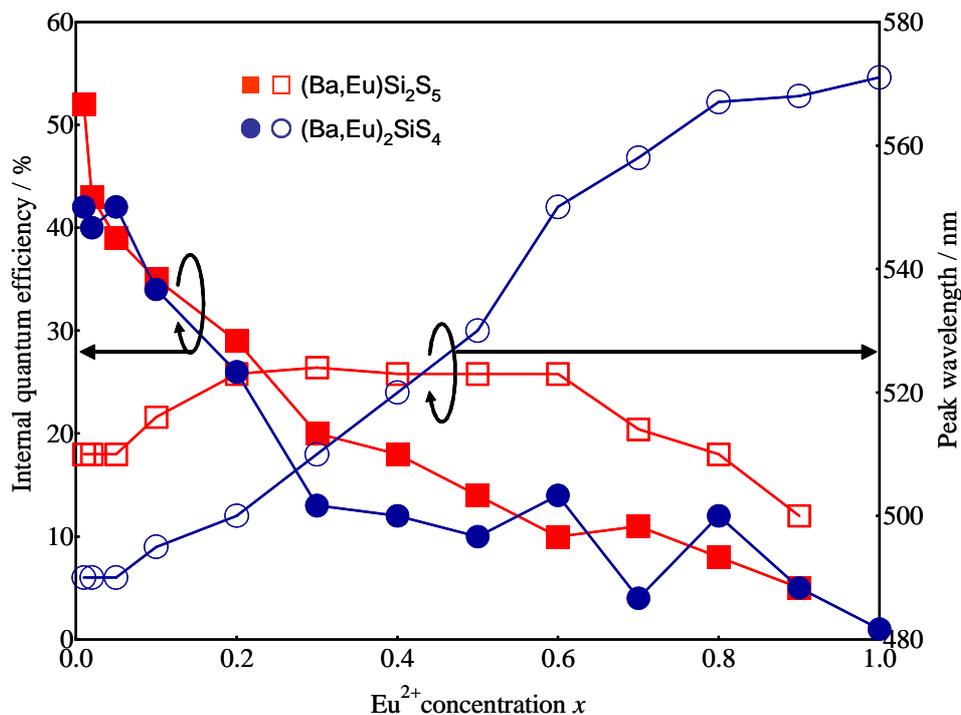


図 3.2.3  $Ba_{1-x}Eu_xSi_2S_5$  および  $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}SiS_4$  蛍光体の発光ピーク波長と内部量子効率の Eu 濃度  $x$  依存性。いずれも励起光波長 325 nm での測定で得られた値である。

### 3.3 PL ピーク波長の Eu 濃度依存性の解明

重なった複数の発光成分を分離する手法として、サイト選択励起による PL スペクトルの測定が考えられる。この方法では、特定の発光中心または特定のサイトを占有した発光中心のみを励起出来るような波長で PL スペクトル測定を行うことで PL スペクトル内に存在する発光成分の分離を行う。しかしながら、Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の PLE スペクトル幅は広く、複数の発光成分に対応する PLE スペクトル同士が重なり合っていると予想される。そのため、いずれか一方のみを選択的に励起することが難しく、その分離は容易ではない。そこで複数の発光成分を分離する手法としてそれらの減衰時間の差異を利用することを考案する。本節では時間分解 PL スペクトルおよび発光の時間減衰曲線の測定結果から PL スペクトル内の複数の発光成分の分離を行う。さらに、Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の PL スペクトルのピークシフトは2つの発光成分の強度比変化によるものであることを示す。

#### 3.3.1 発光減衰時間

あるサイトを占有する発光中心に起因する PL スペクトル強度はその減衰時間と密接に関係している。PL 測定で用いられる励起光がパルス光の場合、観測される PL は時間と共に減衰する。簡単のため、励起状態と基底状態のみの2準位系のモデルで説明すると、単位体積あたりの励起状態にある発光中心数を  $m$  としたとき、その時間変化は輻射遷移確率  $N_R$ 、非輻射遷移確率  $N_{NR}$  として式 (3.3.1) のレート方程式で表される。式 (3.3.2) は式 (3.3.1) の解である ( $A_0$  は定数)。

$$\frac{dm}{dt} = -(N_R + N_{NR})m \quad (3.3.1)$$

$$m(t) = A_0 \exp\{-(N_R + N_{NR})t\} \quad (3.3.2)$$

$m$  は発光強度  $I(t)$  に比例し、減衰時間  $\tau = 1/(N_R + N_{NR})$  と定義すると、発光減衰曲線は式 (3.3.3)

$$I(t) = I_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\} \quad (3.3.3)$$

発光中心間の相互作用がない場合の蛍光体の発光減衰曲線もこの式 (3.3.3) のようになる。このとき、 $\tau = 1/(N_R + N_{NR})$  であるので、減衰時間  $\tau$  は  $N_R$  や  $N_{NR}$  が増加すると減少する。

図 3.2.3 より、今回議論する Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> は明らかに濃度消光の影響でその内部量子効率が低下している。そのため、非輻射遷移確率は Eu 濃度増加と共に上昇し、それに合わせて発光強度および減衰時間の減少が起こる。また、PL ピークシフトの原因がその中に含まれる2つの2種の Eu サイトからの発光強度比の変化によるものであるならば、強度の弱い発光成分の方が減衰時間は短くなると考えられる。

## 3.3.2 時間分解 PL スペクトルの PL ピークシフト

図 3.3.1 に  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  の時間分解 PL スペクトルを示す．Eu 濃度が  $x = 0.1$  より高い試料では，PL ピーク波長が時間経過とともに長波長側にシフトしている．これは PL スペクトル内に発光減衰時間の異なる 2 つの発光成分が存在しているためだと考えられる．

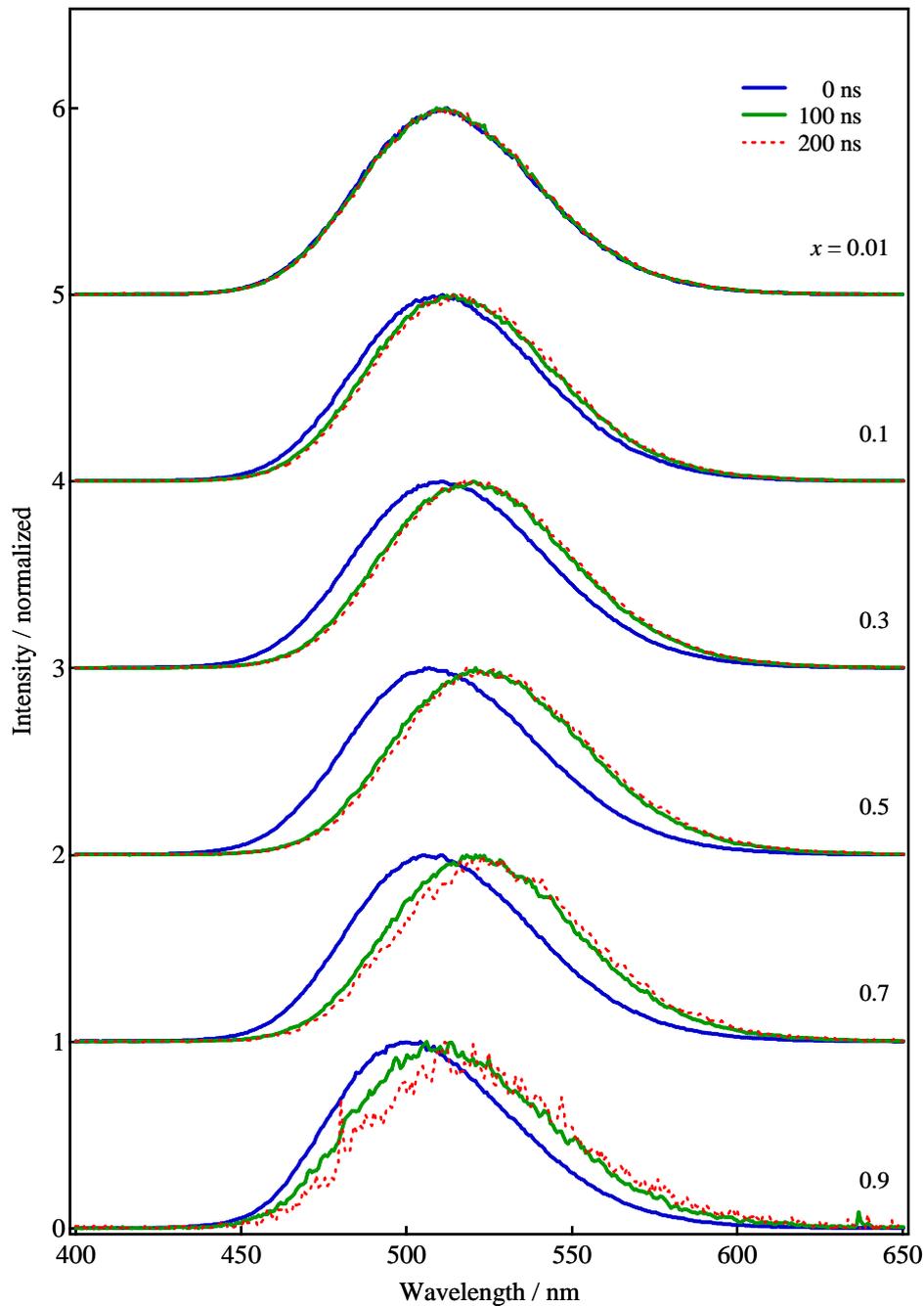


図 3.3.1  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  の時間分解 PL スペクトル．測定は Gate 幅を 10 ns に設定し，Delay time は発光強度が最大になる時間を  $t = 0$  として図中に示した．

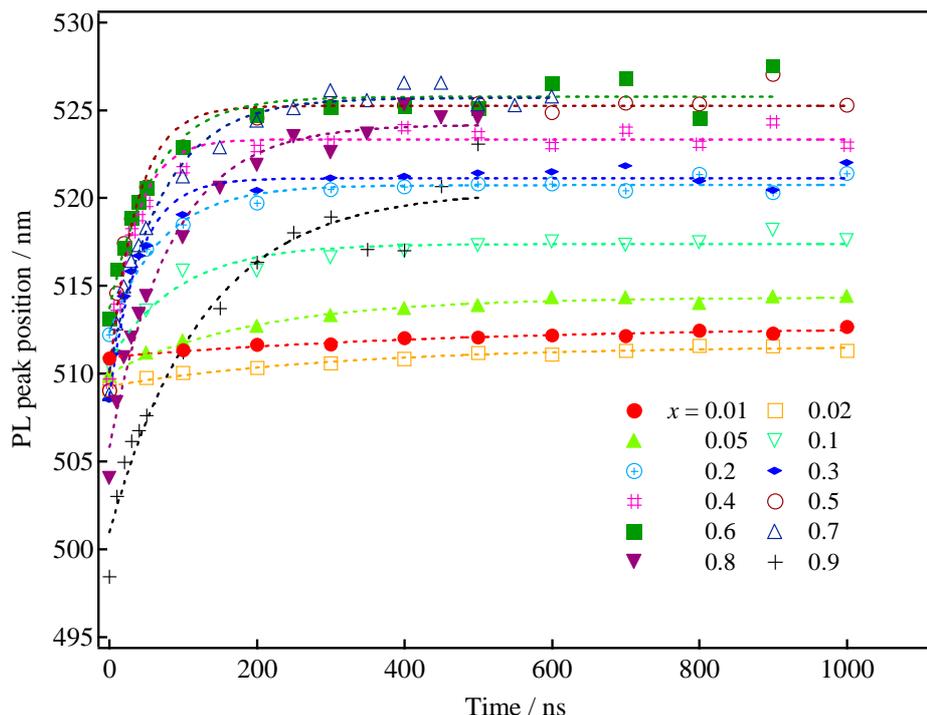


図 3.3.2 Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> における時間分解 PL スペクトルピーク波長の時間変化．Gate 幅を 10 ns として測定を行った．

図 3.3.2 に Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の PL ピーク波長の時間変化を示す． $x = 0.05$  から  $x = 0.5$  の範囲では，PL ピークが時間経過と共にレッドシフトしていき，やがて 514 nm から 525 nm の間でシフトが止まった．これは，短波長側に減衰時間の短い発光成分，長波長側に減衰時間の長い発光成分が存在し，500 ns など十分時間が経過すると長波長側の成分のみが発光していることを意味する．一方， $x = 0.01, 0.02$  および  $x = 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$  では発光が減衰しきるまで PL ピーク波長はシフトし続けた．これは 2 つの発光成分の減衰時間が近い値を示していることを表している．この 2 つの発光成分の起源は，それぞれ配位構造の異なる 2 種のサイトを占有する Eu<sup>2+</sup> に起因するものだと考えられ，(Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の中には異なる (Ba,Eu) サイトが存在することが明らかになった．

以上の結果から，図 3.3.3 に Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の PL スペクトルモデルを示す．長波長側に減衰時間  $\tau_1$ ，短波長側に減衰時間  $\tau_2$  を持つ発光成分が存在し，それらが合わさって Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の PL スペクトルを形成している．また， $\tau_1 > \tau_2$  である．

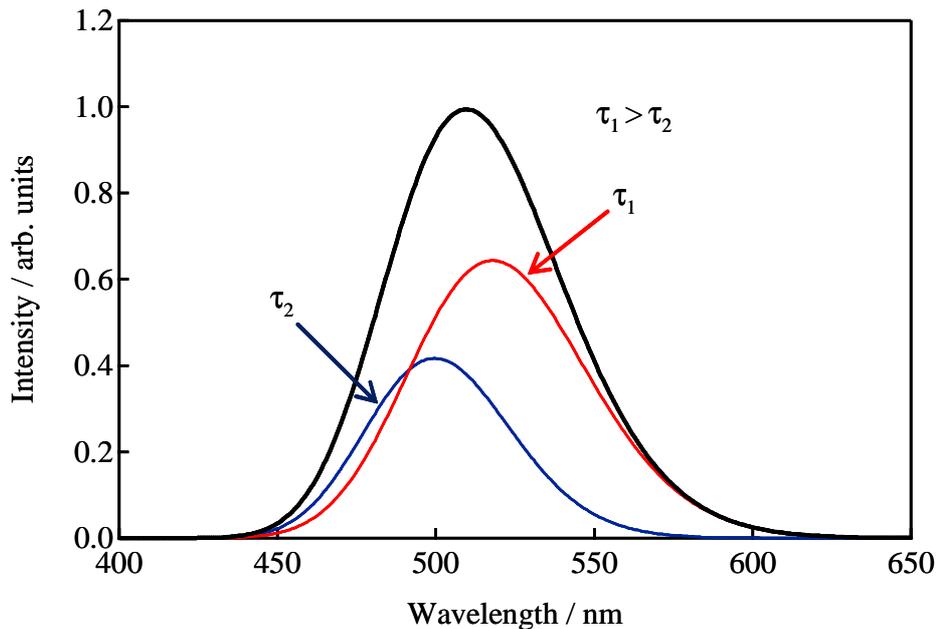


図 3.3.3  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  の PL スペクトルモデル .

### 3.3.3 ガウス関数による時間分解 PL スペクトルの解析

図 3.3.3 に示したような 2 つの PL スペクトルについて、それぞれの減衰時間  $\tau_1$  と  $\tau_2$  を求めるために時間分解 PL スペクトルのフィッティングを行った。フィッティングの際には、PL スペクトルの横軸を波長から光子エネルギーに換算して、式 (3.3.4) に示したような 2 つのガウス関数によってフィッティングした。ただし、 $A_i$ 、 $E_i$ 、 $d_i$  ( $i = 1, 2$ ) はそれぞれのガウス関数のピーク強度、ピーク位置のエネルギー、半値全幅を表しており、 $E_2 > E_1$  とする。

$$I(E) = A_1 \exp \left\{ - \left( \frac{E - E_1}{d_1} \right)^2 \right\} + A_2 \exp \left\{ - \left( \frac{E - E_2}{d_2} \right)^2 \right\} \quad (3.3.4)$$

より正確に減衰時間を求めるためには、式 (3.3.4) の 2 つのガウス関数の形状を決定する必要がある。そのために以下の手法を用いて時間分解 PL の解析を行った。

1. まず  $E_1$  をピークに持つ発光成分に対応するガウス関数の定数を求めるために、ピークシフトが停止した PL スペクトルを 1 つのガウス関数でフィッティングする
2. そのフィッティング結果で求めたピーク位置  $E_1$  と半値幅  $d_1$  を式 (3.3.4) 内に入力する。
3.  $E_1$  および  $d_1$  を固定した状態で  $t = 0$  の時間分解 PL スペクトルをフィッティングし  $A_2$ 、 $E_2$ 、 $d_2$ 、 $A_1$  を得る。これで 2 つのガウス関数のピーク位置と半値全幅が決まる。
4. その他の時間分解 PL も  $E_1$ 、 $d_1$ 、 $E_2$ 、 $d_2$  を固定してフィッティングし、各時間における  $A_1$ 、 $A_2$  を求める。この操作によりそれぞれのガウス関数に対応する発光成分の発光時間減衰曲線を得られる。

ただし、この方法でフィッティングできるのは発光が減衰しきる前にピークシフトが止まる試料、すなわち  $x = 0.05$  から  $x = 0.6$  の範囲の試料である。 $x = 0.6$  以降の試料については、 $E_2$  および  $d_2$  を  $x = 0.5$  の値に固定し、それぞれ  $t = 0$  のスペクトルから  $E_1$ 、 $d_1$  を求めた。 $x = 0.01$  および  $x = 0.02$  の試料

については，図 3.2.1 に示したように  $x = 0.01, 0.02, 0.05$  でスペクトル形状が変化していないことから， $E_1, d_1, E_2, d_2$  は  $x = 0.05$  と同じものを用いることとした．

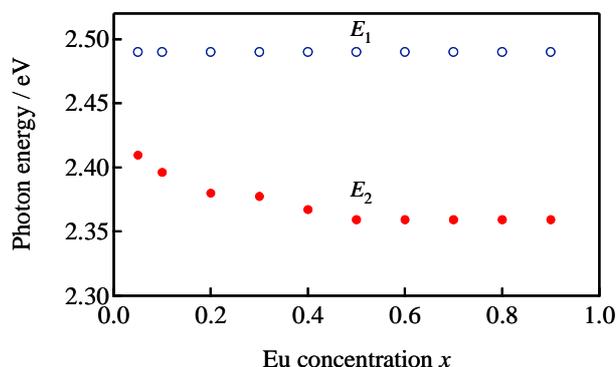


図 3.3.4 フィットティングから求めた  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  の PL スペクトルに含まれる 2 つの発光成分のピーク位置．

この方法で求めた  $x = 0.05 \sim 0.9$  の  $E_1$  および  $E_2$  を図 3.3.4 に示す．長波長成分に当たる  $E_1$  については，Eu 濃度増大に伴って 2.41 eV(514 nm) から 2.36 eV(525 nm) へと低エネルギー側にシフトしている．これは表 2.4.1 で得られた格子定数の減少によって理解できる．図 1.3.3 に示したように  $\text{Eu}^{2+}$  が受ける結晶場の大きさが増大することにより発光波長はレッドシフトする． $E_2$  に関しては， $E_2 = 2.49$  eV(497 nm) の一定値を用いて上手くフィッティングすることができた．実際には各  $x$  に対して 2.46 eV から 2.51 eV の範囲の適当な値でもフィッティングすることは可能であったが，Eu 濃度に対する依存性は見られなかった． $E_2$  をピークに持つサイトの発光波長は小さな (1.2% -1.4%, 表 2.4.1) 格子定数の変化に対して鈍感であると考えられる．

図 3.3.5 に  $x = 0.1$  のときの時間分解 PL スペクトルとガウス関数によるフィッティングの結果を示す．実験データは赤色のシンボルで示し，実線は式 (3.3.4) によるフィッティング結果，破線は式 (3.3.4) 内の 2 つのガウス関数を表している．パルスレーザーによって励起した後，発光強度が最大になった Deley time を  $t = 0$  とした．すべてのスペクトルは最大強度で規格化しており，実際は Deley time が経過するにつれてその発光強度は減少している．PL ピークは  $t = 0$  ns から  $t = 150$  ns の間に 510 nm から 517 nm までシフトし，それ以降は 517 nm のままシフトしなかった．このピークシフトは図 3.3.3 で予想したように，497 nm と 517 nm にピークを持つ 2 つのガウス関数で良く説明できる．以上の結果から，2 つの発光成分の減衰の様子を分離することができたといえる．

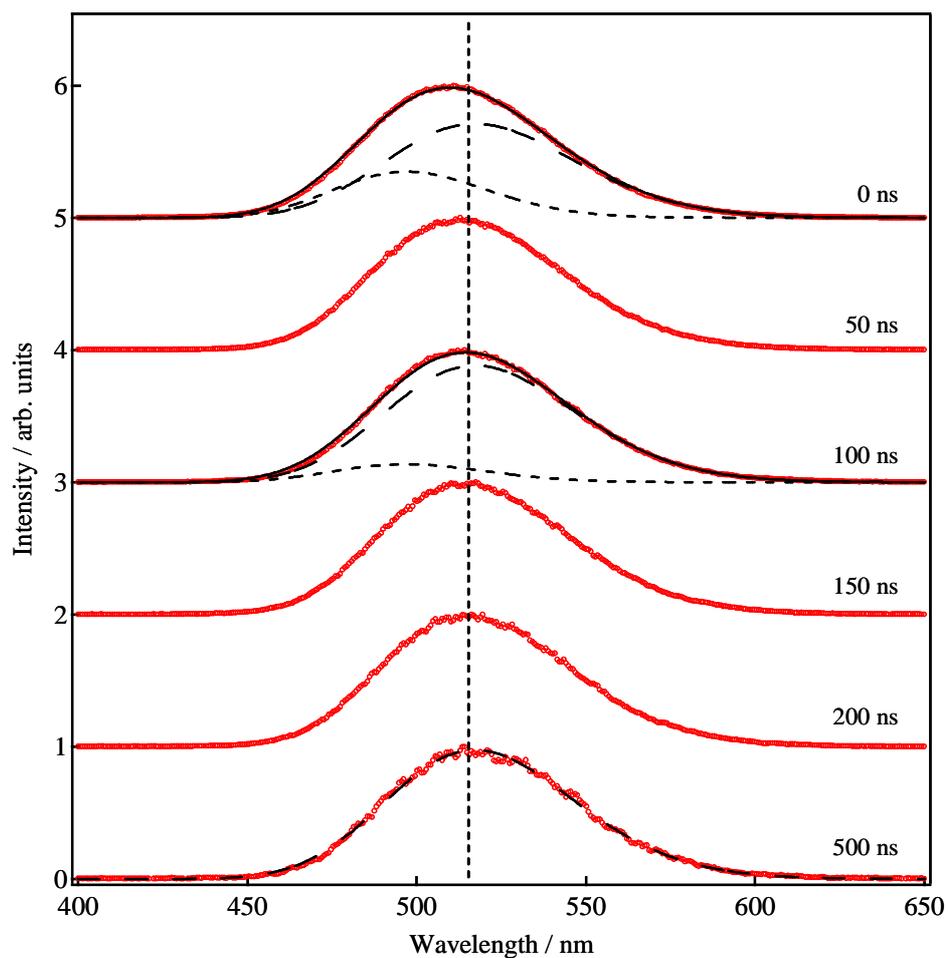


図 3.3.5  $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Si}_2\text{S}_5$  の時間分解 PL スペクトル．各スペクトルはそれぞれの最大強度で規格化してある．測定は Gate 幅を 10 ns に設定し，Delay time は発光強度が最大になる時間を  $t = 0$  として図中に示した．

## 3.3.4 蛍光減衰時間の見積もり

Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ( $x = 0.01, 0.1$ ) の蛍光減衰曲線について

図 3.3.5 で 2 つの蛍光成分を時間分解 PL スペクトルのフィッティングによって分離することに成功した。そこで、 $x = 0.01 \sim 0.9$  までの試料についても同じ手法で解析を行い、各ガウス関数の積分強度を Delay time に対してプロットすることで蛍光減衰曲線を得た。図 3.3.6 に  $x = 0.01$  および  $x = 0.1$  の各 PL スペクトル成分の蛍光減衰曲線を示す。+ シンボルは  $E_1$  に対応する蛍光成分の蛍光減衰曲線を表しており、 $x = 0.01$  では  $E_1 = 2.36$  eV (514 nm)、 $x = 0.1$  では  $E_1 = 2.40$  eV (517 nm) である。○ シンボルは  $E_2$  に対応する蛍光成分の蛍光減衰曲線を表し、その値はいずれの Eu 濃度でも  $E_2 = 2.49$  eV (497 nm) である。 $x = 0.01$  のとき、長波長側の減衰曲線は単一指数関数型の減衰を示し、その減衰時間  $\tau_1$  は 227 ns であった。この単一指数関数型の減衰は、3.3.1 節に示したように Eu 濃度が低く交差緩和の影響が少ない場合に見られる [105, 124, 125]。一方、短波長側の蛍光成分の減衰曲線は単一指数関数型の減衰から若干変形しており、既に交差緩和による濃度消光の影響が出ていると考えられる [105]。実効的な減衰時間を蛍光強度が最大値の  $e^{-1}$  になるまでの時間と定義すると、その減衰時間  $\tau_2$  は 192 ns だった。

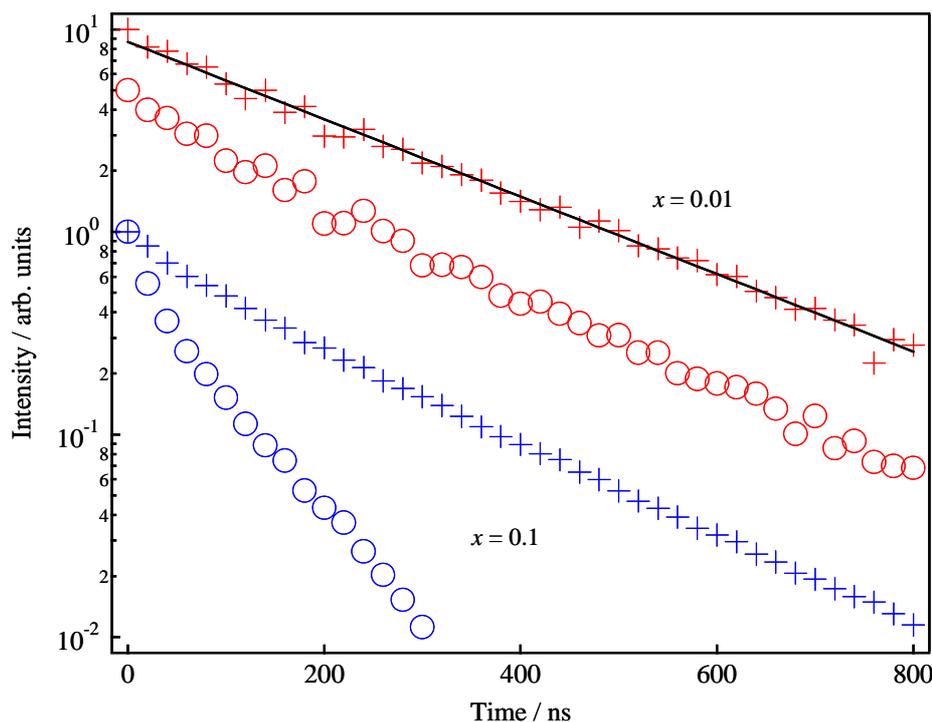


図 3.3.6 Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ( $x = 0.01, 0.1$ ) の蛍光減衰曲線。各 Eu 濃度で + シンボルは  $E_1$  をピークに持つ蛍光成分の蛍光減衰曲線、○ シンボルは  $E_2$  をピークに持つ蛍光成分の蛍光減衰曲線である。

Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の発光減衰時間について

他の Eu 濃度における発光減衰曲線から求めた  $\tau_1$  ( $E_1$  に対応する発光成分の発光減衰時間) および  $\tau_2$  ( $E_2$  に対応する発光成分の発光減衰時間) を図 3.3.7 に示す. また,  $\tau_1/\tau_2$  を右軸に示す. 今回, 減衰時間の減少は濃度消光によるものであると考えられるため, 減衰時間が長いほどその発光成分の発光強度は強くなると考えられる. よって,  $\tau_1/\tau_2$  は 497 nm の発光成分と 514-525 nm の発光成分の強度比に比例し, その Eu 濃度変化に対する挙動は PL ピークシフトと類似するものになると予想される. 図 3.3.7 では,  $\tau_1/\tau_2$  は  $x = 0.01$  から  $x = 0.2$  でその値は上昇し,  $0.2 \leq x \leq 0.4$  では一定の値をとり,  $x = 0.4$  から  $x = 0.9$  にかけて減少している. その変化は図 3.2.3 に示した PL ピークシフトの挙動 (図中  $\square$  シンボル) と一致していた. この評価は定性的ではあるものの, 2 つの発光成分の減衰時間を見積もり, その比を取ることで PL スペクトルのピークシフトの Eu 濃度依存性を説明することができたといえる.

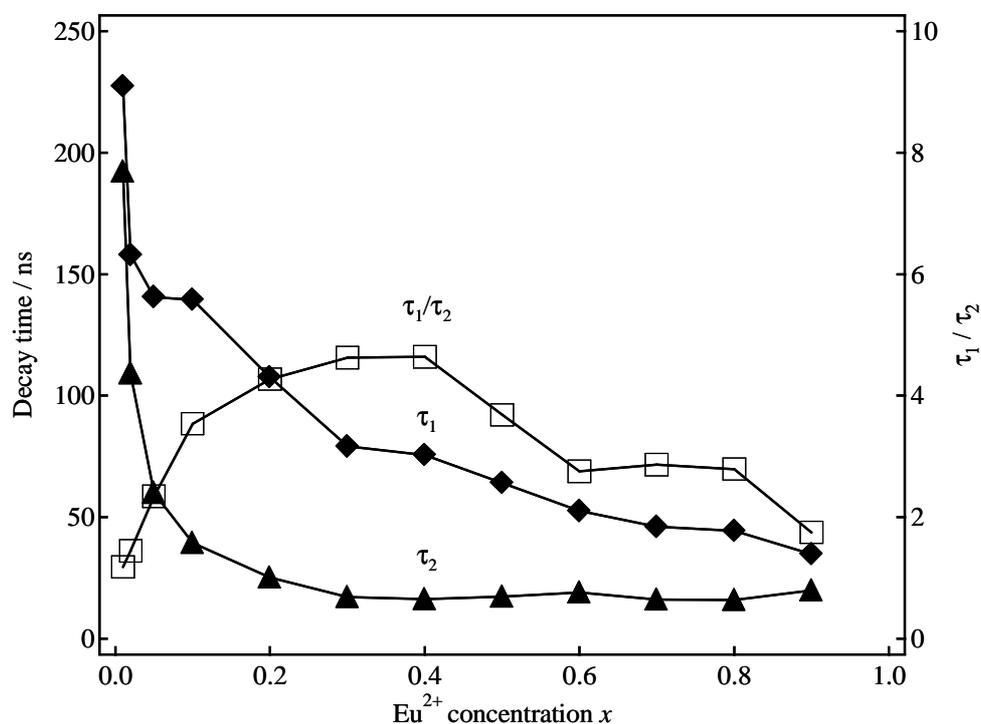


図 3.3.7 Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の発光減衰時間  $\tau_1$  および  $\tau_2$  とその比  $\tau_1/\tau_2$ .  $\tau_1$  は  $E_1$ ,  $\tau_2$  は  $E_2$  をピークに持つ発光成分に対応している.

### 3.4 第3章のまとめ

第3章では、Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体粉末 ( $0.01 \leq x \leq 1$ ) の PL スペクトルおよび PLE スペクトル測定の結果、および内部量子効率や発光ピーク波長の Eu 濃度依存性について議論した。内部量子効率は  $x = 0.01$  のとき最大値 52% を得ることに成功した。Eu 濃度が増加するにつれて内部量子効率は低下していった。これは Eu イオン間の交差緩和に起因する濃度消光の影響によるものだと考えられる。本研究において、 $x = 0.01$  の試料で得られた内部量子効率は他の三元系硫化物蛍光体や緑色蛍光体で報告されているものに近い値に達している。例えばフラックスを用いて作製された SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 緑色蛍光体では 55%、単結晶の CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 青緑色蛍光体では 70% という値が報告されている [126, 127]。また、 $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 緑色蛍光体では 50-70% の値が報告されている [128]。

発光ピーク波長は Eu 濃度が  $x = 0.01$  から  $x = 0.2$  に増加するにつれて 510 nm から 523 nm までレッドシフトした。さらに Eu 濃度を増やすと、 $x = 0.02$  から  $x = 0.6$  の間では PL ピーク波長は 523-524 nm からシフトせず、 $x = 0.6$  から  $x = 0.9$  の間で 523 nm から 500 nm までブルーシフトした。このような発光ピーク波長のシフトは (Ba,Eu)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> では見られないものであった。この複雑なピークシフトを明らかにするために、時間分解 PL スペクトル測定を行った。時間分解 PL スペクトルのガウス関数によるフィッティングを用いた解析を行った結果、PL スペクトルは 2 つの発光成分を含むことが明らかになった。これは BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 結晶内に異なる 2 つの (Ba,Eu) サイトが存在していることを示唆している。このことは、今後 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 結晶内における原子座標を定めていく際に有用な情報である。そして、2 つの発光サイトからの発光の減衰時間を見積もった。その結果、Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の PL ピーク波長の Eu 濃度依存性は 2 つの発光成分の強度比が Eu 濃度によって変化することが原因であることを明らかにした。

## 第 4 章

# Si 基板上 Eu 賦活バリウムチオシリケート 蛍光体の作製

本章では、真空蒸着および電気炉による焼成を行って Si 基板上に Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体層を作製する。また、粉末 X 線回折の結果から Si 基板上には単斜晶系の  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  が優位に作製されていることを示す。Si 基板上  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体層の PL スペクトルを測定し、粉末試料の結果と比較することで Eu 濃度の見積もりを行う。

## 4.1 Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の作製

本節では 1.7 節の図 1.7.1 に示した真空蒸着と焼成を組み合わせた作製法 [78, 103, 104] を用いて Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体層を Si 基板上に作製する．この方法では，まず Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体の原材料のうち硫化物である BaS および EuS を真空蒸着により Si 基板上に成膜する．その後硫黄粉末と共に真空下で加熱することによって Si 基板から Si が供給されてチオシリケート蛍光体が作製される．様々な条件で作製した試料を走査型電子顕微鏡および粉末 X 線回折によって評価する．

### 4.1.1 試料作製

#### 真空蒸着

真空蒸着装置の概略図を図 4.1.1 に示す．蒸着を行う基板として n 型の Si 基板 (基板表面 (100), 抵抗率: 1-10 Ωcm) を用意した．Si 基板はアセトンで 20 分超音波洗浄を行った．蒸着源には BaS および EuS 粉末を選択し，それらのモル比が 9 : 1 になるようにそれぞれ別のタングステンポット上に置いた．具体的には BaS と EuS を 8 mg, 1 mg または 32 mg, 4 mg 使用した試料を作製した．ポットと基板間の距離は 65 mm とし，真空蒸着装置内は油回転ポンプで粗引きを行った後，油拡散ポンプを用いて  $10^{-3}$  Pa まで真空引きを行った．真空蒸着は BaS から先に行った．蒸着時のタングステンポット温度をオプティカルパイロメーターで測定したところ， $1850^{\circ}\text{C}$  だった．BaS 蒸着後装置の冷却を待ち，真空度が再度  $10^{-3}$  Pa に到達したことを確認して EuS の蒸着を行った．このときもポット温度は  $1850^{\circ}\text{C}$  であった．BaS および EuS の蒸着後，装置の冷却を行った後，硫化物が蒸着された Si 基板を取り出した．蒸着膜は大気中に取り出ししても安定で，走査型電子顕微鏡で膜厚を確認したところ  $1\ \mu\text{m}$  であった．

#### 焼成

蒸着後の基板をダイヤモンドカッターを用いて  $8\ \text{mm} \times 8\ \text{mm}$  程度の大きさに切断し，硫黄粉末 1 mg と共に石英管内に  $10^{-2}$  Pa で真空封入した．作製したアンブルは内径 9 mm，長さ 150 mm であり，これを電気炉内で加熱することで焼成を行った．焼成温度は  $750^{\circ}\text{C}$  から  $1050^{\circ}\text{C}$ ，焼成時間は 5 h から 24 h の間で行った．焼成後の冷却は，直ちに電気炉から取り出してアルミトレイ上で急冷する方法と

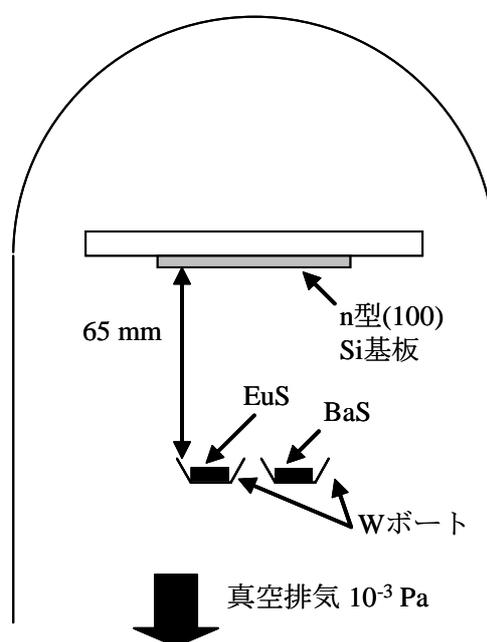


図 4.1.1 真空蒸着装置．真空ポンプには油拡散ポンプを用いた．

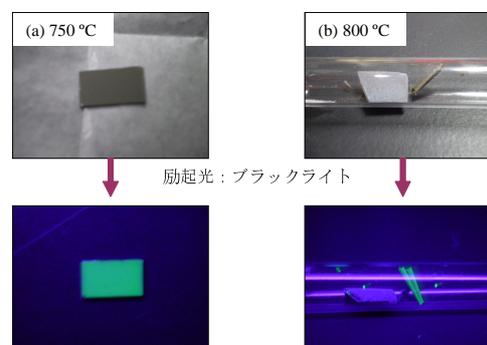


図 4.1.2 焼成後の試料写真．下の写真はそれぞれブラックライト (ピーク波長 365 nm) を照射したときのものである．

電気炉内で 12 h かけて室温まで冷却する方法で行った。

図 4.1.2 に 750°C および 800°C で焼成した試料のブラックライトによる励起前後の写真を示す。800°C で焼成した試料では、蛍光体層が Si 基板から剥がれてしまっていた。この現象は 800°C 以上で焼成した試料で見られ、加熱温度が高いほど Si 基板自体も薄くなること、アンプル内に Si が飛散した形跡も見られることから硫黄粉末による Si 基板のエッチングに起因するものだと考えられる。750°C で作製した試料では蛍光体層は Si 基板上から剥がれることなく形成されており、Si 基板一面から緑色発光が得られた。これは Eu 賦活バリウムチオシリケートが Si 基板上に形成されていると考えられる。以上の結果より、以降では 750°C で焼成した試料について評価を行った。

### 4.1.2 走査型電子顕微鏡による評価

#### 冷却条件による Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体層の変化

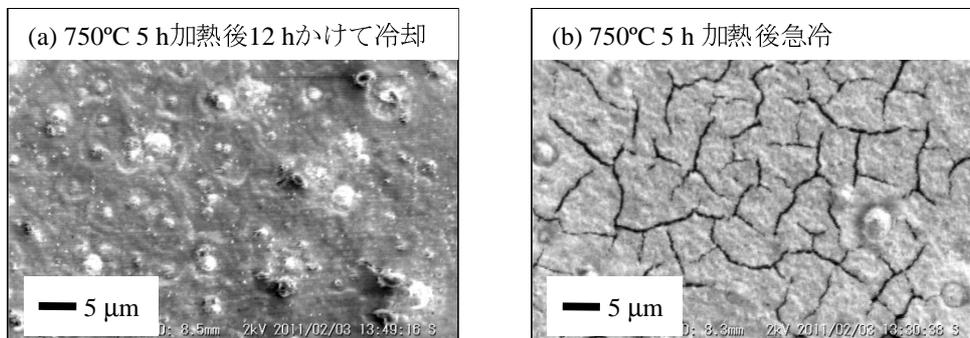


図 4.1.3 冷却条件を変化させて作製した Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体層の走査型電子顕微鏡像。

図 4.1.3 に 750°C で焼成した後の冷却条件が異なる試料の走査型電子顕微鏡写真を示す。図 4.1.3(a) の冷却に 12 h かけた試料では、Si 基板上一面に蛍光体が作製されておりひび割れなどは見られなかった。一方、図 4.1.3(b) の急冷した試料では、蛍光体層に多数のひび割れが見られた。このようなひび割れは無機エレクトロルミネッセンス素子などへの応用を考えたとき、素子の絶縁破壊の原因になりうる。また、発光強度の均一性や蛍光体層の長期安定性が低下する原因にもなると考えられる。よって、冷却方法として急冷を用いることはこの試料において好ましくない。以上の結果から、Si 基板上へのバリウムチオシリケート蛍光体層作製時の冷却条件としては 12 h かけるのが適当であると考えられる。

#### 加熱時間変化による Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体層の変化

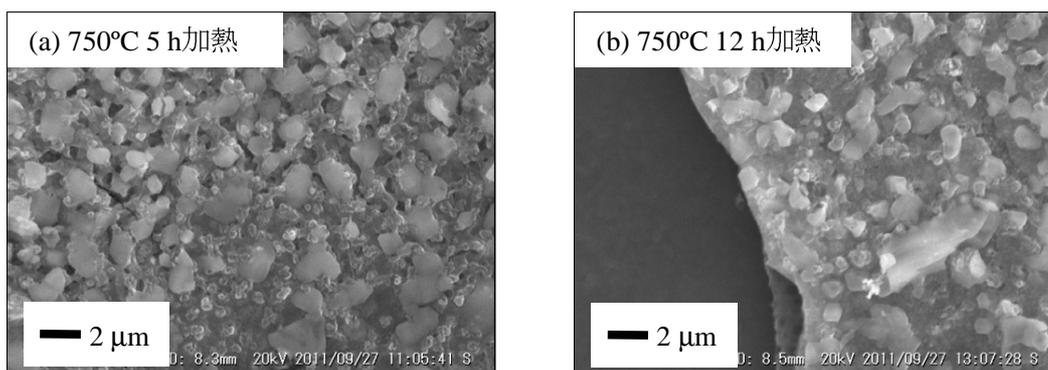


図 4.1.4 加熱時間を変化させて作製した Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体層の走査型電子顕微鏡像。

図 4.1.4 に 750°C で (a)5 h および (b)12 h 加熱した試料の SEM 写真を示す。蛍光体層は 0.5-5 $\mu\text{m}$  の蛍光体粒子が凝集して形成されていることが明らかになった。図 4.1.4(b) では写真左部分のように、蛍光体層に Si 基板が露出している部分が存在することがわかった。このような部分は蛍光体層のどこどこに存在しており、加熱時間 24 h のものでも見られた。一方、図 4.1.4(a) の 5 h 加熱した試料では Si 基板が露出する部分は見られず、Si 基板上全体を蛍光体層が覆っていた。以上の結果より、蛍光体層作製時の条件として 750°C、5 h の加熱後 12 h かけて冷却する方法を採用することとした。以降ではその試料について粉末 X 線回折パターンおよび PL-PLE スペクトルの測定を行った。

## 4.1.3 粉末 X 線回折による Si 基板上蛍光体層の評価

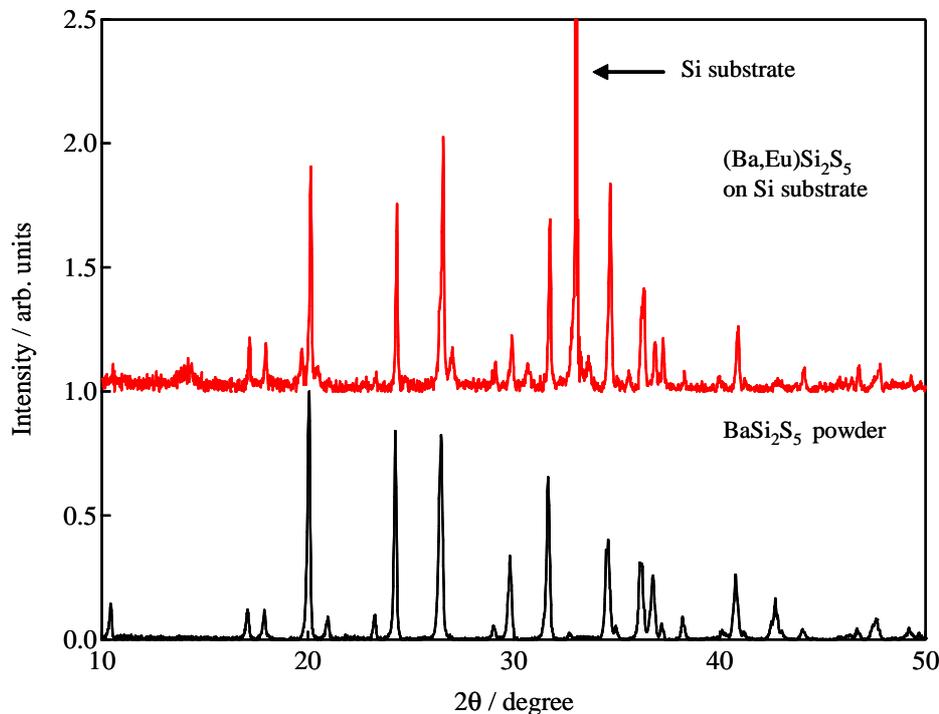


図 4.1.5 Si 基板上に形成された Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体層の XRD パターン．比較のために BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 粉末の XRD パターンを下に示した．

図 4.1.5 に 750°C で 5 h 加熱後 12 h かけて室温まで冷却して作製した Si 基板上 Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体層の XRD パターンおよび BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 粉末試料の回折パターンを示す．33° 付近の強い回折線は Si 基板に由来するものである．Si 基板上の蛍光体層の回折パターンは BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> のものと良く一致しており，原材料の残留も見られなかった．Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体には，今回の研究でその詳細を報告した (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> と先行研究で報告した (Ba,Eu)<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> が存在する．今回の結果から，Si 基板上でバリウムチオシリケートを作製すると BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> が優位に成長することが明らかになった．この原因は，作製時の Ba と Si の存在比によるものだと考えられる．Ba : Si 比を考えると，Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> では Ba : Si = 2 : 1 であるのに対して BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> では Ba : Si = 1 : 2 と Si の方が多い．今回の作製法では Si は Si 基板から供給されるので，Ba に対して Si が非常に大量に存在している状態である．そのため，Si 基板上では BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> が優位に成長したと考えられる．

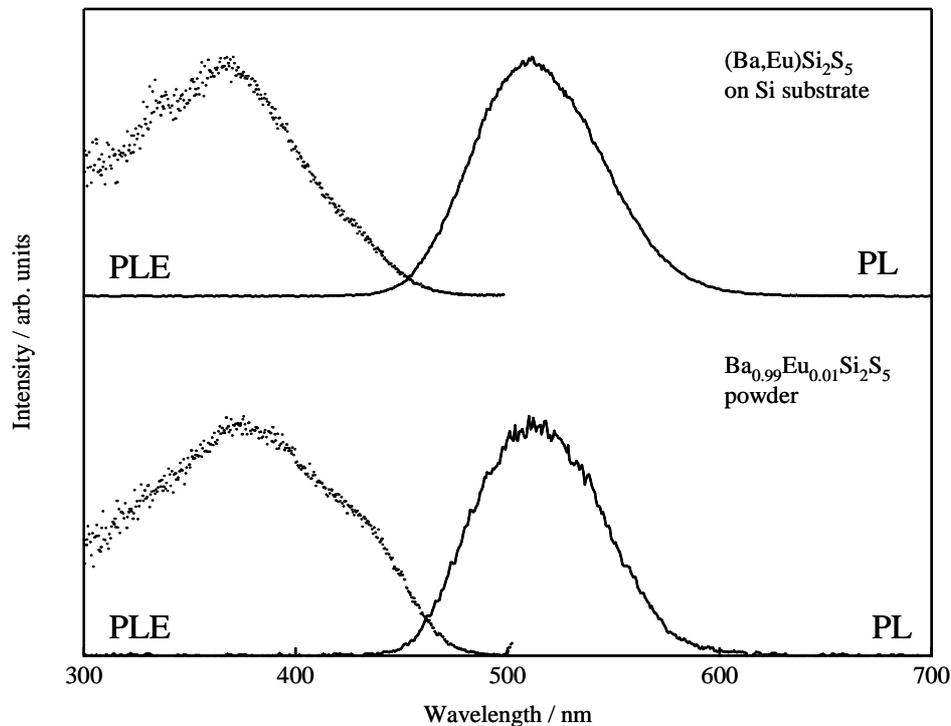
4.1.4 Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体の PL および PLE スペクトル

図 4.1.6 Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の PL および PLE スペクトル．比較のために粉末蛍光体 Ba<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の PL および PLE スペクトルを下に示した．各スペクトルはそれぞれの最大強度で規格化してある．PLE スペクトルは対応する PL スペクトルのピーク波長についてモニターして測定を行った．

図 4.1.6 に Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層の PL および PLE スペクトルを示す．そのスペクトルは粉末蛍光体 Ba<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> とよく一致しており，BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 結晶内に Eu<sup>2+</sup> イオンは 1% ( $x = 0.01$ ) 程度取りこまれて蛍光体層となっていると考えられる．蒸着時の Eu 濃度の仕込み量は 10% ( $x = 0.1$ ) であったが，今回の作製条件ではその値からずれた組成比で蛍光体が作成されたと考えられる．ただし，図 3.2.3 にも示したように Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体は  $x = 0.01$  で内部量子効率の最高値をとることから，作製された (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層の Eu 濃度として最適な値になっているといえる．

## 4.2 第4章のまとめ

第4章では Si 基板上に Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体層の作製を行った。作製には真空蒸着法と真空下での焼成を組み合わせ、750°C で 5 h 焼成を行うことで Si 基板上に蛍光体層を作製することに成功した。また、粉末 X 線回折の結果から Si 基板上には (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体が優先的に作製されることが明らかになった。これは他のバリウムチオシリケートに比べて BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 内の Ba に対する Si 比が最も高いためだと考えられる。PL および PLE スペクトルの測定から、Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 内には Eu が 1% 程度含まれていることが明らかになった。



## 第 5 章

# 新規希土類チオシリケート蛍光体母体結晶の探索

本章では、希土類チオシリケート結晶を母体結晶とした新規硫化物蛍光体の作製を目的として、蛍光体母体結晶となり得る結晶の選定を行う。選定するにあたり複数の希土類チオシリケート結晶について文献調査と試料の試作を行う。得られた試料の形態と粉末 X 線回折の結果から単斜晶系 ( $P2_1/n$ ) の  $Gd_4(SiS_4)_3$  (ガドリニウムチオシリケート) および  $Y_4(SiS_4)_3$  (イットリウムチオシリケート) が蛍光体母体結晶として有力な結晶であることを示すとともにその作製条件を決定する。

## 5.1 希土類チオシリケート母体結晶の選定

本節では蛍光体母体結晶に用いるのに適した結晶および希土類イオンについてまず説明する．これまでに報告された希土類チオシリケート結晶を示し，母体結晶となり得る可能性のある希土類チオシリケート結晶候補を決定する．

### 5.1.1 蛍光体母体結晶に用いるのに適した結晶と希土類イオンの条件

可視発光を示す蛍光体の母体結晶には一般的に可視光域以上のバンドギャップを持つ材料が用いられる．これは添加した発光中心から母体結晶へのエネルギー散逸を防ぐためである．また，同様の理由で可視光域から赤外光域に相当するエネルギー準位を持つ希土類イオンを含んだものは母体結晶として好ましくはない．表 1.4.1, 1.4.3, 1.4.4 に示したものを含め，酸化物や窒化物，酸窒化物蛍光体で母体結晶に用いられる希土類元素としてはスカンジウム (Sc)，イットリウム (Y)，ランタン (La)，ガドリニウム (Gd) が多数報告されている． $\text{Sc}^{3+}$ ， $\text{Y}^{3+}$ ， $\text{La}^{3+}$  は不完全 4f 電子殻を持たないイオンである． $\text{Gd}^{3+}$  は 4f 殻内に 7 個の電子を持つが，最低励起状態が 315 nm 付近と紫外光域に位置するため母体結晶にも用いられる．ルテチウムイオン ( $\text{Lu}^{3+}$ ) の 4f 殻は 14 個の電子ですべて占有されるため母体結晶の候補となりえるが，あまりに高価であるため実用レベルの材料では報告されていない．よって，今回候補とするチオシリケート結晶も Sc, Y, La, Gd を含む，もしくはそれらで他の希土類元素を置換したものを想定する．

### 5.1.2 希土類チオシリケート結晶の報告例

希土類チオシリケート結晶は古くは 1970 年前後に報告がなされている材料である．表 5.1.1 に報告されている希土類チオシリケート結晶を示す．希土類硫化物 ( $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , Ln: 3 価の希土類イオン) および二硫化シリコン ( $\text{SiS}_2$ ) の擬二元系とした場合の両者の比率，晶系，空間群も一緒に示した．2 価のユーロピウムを含む  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  および  $\text{EuSi}_2\text{S}_5$  を除き，他のチオシリケート結晶に含まれる希土類イオンは 3 価の陽イオンである．

表 5.1.1 希土類チオシリケート結晶．\* の部分では  $\text{EuS} : \text{SiS}_2$  の比を表している．Ln のうち元素同士がハイフンでつながれているものは，周期律表でその範囲に存在する各元素を指す．例えば Ln = Gd-Dy の場合 Ln = Gd, Tb, Dy である (ただし，プロメチウムは除く)．

	$\text{Ln}_2\text{S}_3 : \text{SiS}_2$	Crystal system	Space group	Ln	Reference
$\text{Ln}_2\text{SiS}_5$	1 : 1	Unknown	-	La-Nd	[129]
$\text{Ce}_2\text{SiS}_5$	1 : 1	Monoclinic	$P2_1/c$	Ce	[130]
$\text{Ln}_6\text{Si}_{2.5}\text{S}_{14}$	3 : 2.5	Hexagonal	$P63$	Y, Gd-Dy	[131]
$\text{Ln}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$	2 : 3	Trigonal	$R3c$ ,	Ce-Gd	[130, 132]
$\text{Ln}_4(\text{SiS}_4)_3$	2 : 3	Monoclinic	$P2_1/n$	Gd-Dy	[133-135]
$\text{Ln}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$	3 : 4	Triclinic	$C-1$	Ce, Pr, Nd, Sm	[130, 136]
$\text{Eu}_2\text{SiS}_4$	2 : 1*	Monoclinic	$P2_1/c$	-	[118]
$\text{EuSi}_2\text{S}_5$	1 : 2*	Monoclinic	$C2$	-	This work

### 5.1.3 希土類チオシリケート母体結晶候補の決定

表 5.1.1 に示した結晶構造を持つ希土類チオシリケートについて、それぞれ蛍光体母体結晶としての適正を文献や本研究グループの先行研究から評価する。まず、蛍光を示す  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  や  $\text{EuSi}_2\text{S}_5$  については濃度消光さえ解消できれば高効率に発光する蛍光体になりうる。しかし、これらの結晶の中ではユーロピウムイオンは 2 価で存在するため上述の 3 価の希土類イオンでは完全に置換することは出来ない。そのため、今回の候補となる母体結晶の結晶構造として用いることは出来ない。また、結晶構造の明らかになっていない  $\text{Ln}_2\text{SiS}_5$  結晶 ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ) についても、作製した試料の評価が困難になるため今回は候補から除外する。よって、現段階で残る候補は六方晶系の  $\text{Ln}_6\text{Si}_{2.5}\text{S}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd-Dy, Y}$ )、三方晶系の  $\text{Ln}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce-Gd}$ )、単斜晶系の  $\text{Ce}_2\text{SiS}_5$  および  $\text{Ln}_4(\text{SiS}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd-Dy}$ )、三斜晶系の  $\text{Ln}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm}$ ) の 4 種類の結晶構造に絞られる。この中で、三方晶系の  $\text{Ce}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$  および単斜晶系の  $\text{Ce}_2\text{SiS}_5$  は光励起で発光が確認できなかったという報告がある [130]。そのため、三方晶系の  $\text{Ln}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce-Gd}$ ) および  $\text{Ce}_2\text{SiS}_5$  をベースに蛍光体を作製しても、効率よく発光する可能性は低いことが予測される。

よって、現段階での母体結晶の候補としては以下の 3 種類が挙げられる。これらの結晶構造について評価すべきであると考えた。

- 六方晶系  $\text{Ln}_6\text{Si}_{2.5}\text{S}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd-Dy, Y}$ )
- 単斜晶系  $\text{Ln}_4(\text{SiS}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd-Dy}$ )
- 三斜晶系  $\text{Ln}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm}$ )

実際に試料を作製する前に、それぞれの結晶の報告から各結晶構造の作製法および蛍光体母体結晶への応用が可能かどうか評価する。六方晶系の  $\text{Ln}_6\text{Si}_{2.5}\text{S}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd-Dy, Y}$ ) については蛍光体の母体結晶への応用のヒントになりうる情報（例えば結晶の色やバンドギャップエネルギーなど）は読み取れなかった。そのため、実際に試料を作製して評価する必要がある。一方、 $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  については作製されたものが白色の多結晶であることが報告されている [133]。これは  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  結晶のバンドギャップが可視光域以上のエネルギーに相当することを示唆しており、可視発光を示す蛍光体の母体結晶として利用できる可能性が高い。Gd を含むチオシリケート結晶については焼成温度によって他の結晶構造が作製されるという情報は報告の中に含まれておらず、やはり実際に作製して確かめる必要がある。

また、 $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  結晶は工業用顔料として報告が成された材料ではあるが、 $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 軌道間遷移に起因すると考えられる発光が確認されている [130]。このことから、Ce サイトを他の希土類元素で置換することで蛍光体母体結晶になりうると思われる。焼成温度についての情報は  $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  については  $1050^\circ\text{C}$  以下で焼成すると  $\text{Ce}_6\text{Si}_{2+x}\text{S}_{14}$  が合成されてしまうという報告がある [130]。そのため、 $1050^\circ\text{C}$  以上で焼成するのが好ましいと考えられる。以上より、本研究において母体結晶としての性能を評価する結晶構造を六方晶系の  $\text{Ln}_6\text{Si}_{2.5}\text{S}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd-Dy, Y}$ )、単斜晶系の  $\text{Ln}_4(\text{SiS}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd-Dy}$ )、三斜晶系の  $\text{Ln}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm}$ ) に決定した。

### 5.1.4 希土類元素のイオン半径による結晶構造の変化

蛍光体母体結晶に用いるのに適した希土類元素は Sc, Y, La, Gd であることは 5.1 節冒頭に示した。これら元素によって、先に決定したチオシリケート結晶の希土類元素サイトを置換することで蛍光体母体結晶を作製する。その際重要なのは置換するイオンとのイオン半径の違いから結晶構造が変化しないような元素を選択することである。ここでは各結晶構造を母体結晶とするとき、その構成元素である希土類元素として Sc, Y, La, Gd のうちのどの元素を用いるか決定する。

六方晶系については、Gd および Y で作製できることが報告されているので、それらを用いた結晶を作製すればよい。一方、単斜晶系については Gd のみで報告され、三斜晶系については上述の希土類元素での報告がなされていない。置換するのに適した希土類元素を決定するために、図 5.1.1 に 3 価の希土類イオンとそのイオン半径をプロットし、表 5.1.1 を参考に Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と同様の単斜晶系をとるイオン半径の領域、Ce<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>17</sub> と同様の三斜晶系を取るイオン半径の領域をそれぞれ図示した。イオン半径は 8 配位の場合の値を用いた [117]。また、Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および Ce<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>17</sub> の結晶構造および結晶構造データをそれぞれ図 5.1.2 と表 5.1.2 および図 5.1.3 と表 5.1.3 に示す。また、それぞれの結晶の原子座標を表 5.1.4 と表 5.1.5 に示す。両者とも複雑な構造をとっており、Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> に関しては独立な Gd サイトが 4 個、Ce<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>17</sub> に関しては独立な Ce サイトが 6 個存在していることが表 5.1.4 および表 5.1.5 からわかる。

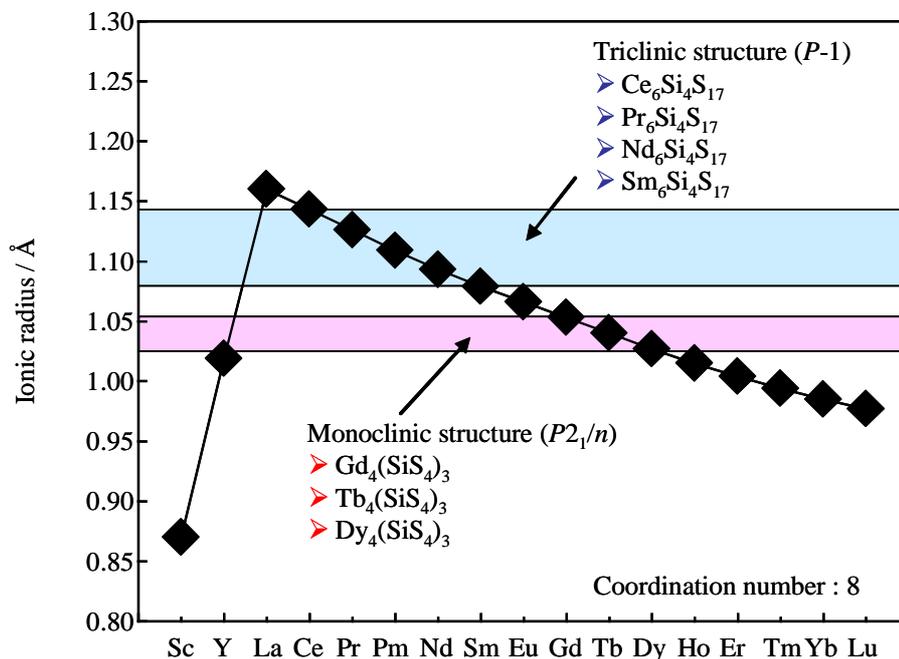


図 5.1.1 3 価の希土類イオンのイオン半径と希土類チオシリケートの結晶構造。イオン半径は 8 配位における値を用いた [117]。

図 5.1.1 によると  $\text{Eu}^{3+}$  付近のイオン半径 (1.066 Å [117]) で三斜晶系と単斜晶系に分かれている。また、母体結晶としてよく用いられるランタンやイットリウムを用いたチオシリケート結晶はまだ報告がなされていない。三斜晶系と単斜晶系いずれかの結晶構造を取ることが報告されている希土類チオシリケート結晶に含まれる希土類イオンのうち、 $\text{La}^{3+}$  と  $\text{Y}^{3+}$  に一番近いイオン半径を持つのは、それぞれ  $\text{Ce}^{3+}$  と  $\text{Dy}^{3+}$  である。よって、 $\text{Ln}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) の Ln サイトを La で全置換した  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  および  $\text{Ln}_4(\text{SiS}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd-Dy}$ ) の Ln サイトを Y で全置換した  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  は作製できる可能性が高いと考えられる。

以上より、本研究では以下の 4 種類の希土類チオシリケート結晶の作製を行う。

- $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$
- $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$
- $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$
- $\text{Ln}_6\text{Si}_{2.5}\text{S}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd or Y}$ )

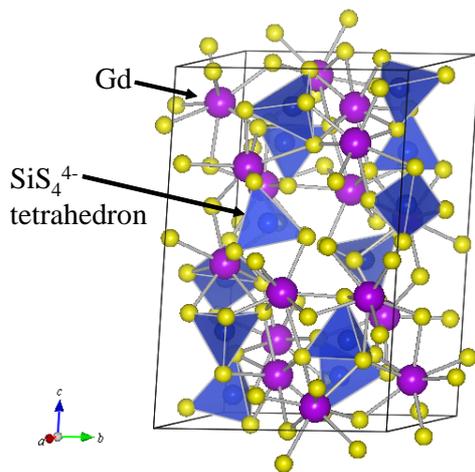


図 5.1.2  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  の結晶構造 [133] .

表 5.1.2  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  の結晶構造データ [133] .

Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	9.867
$b / \text{Å}$	10.9969
$c / \text{Å}$	16.462
$\beta / ^\circ$	102.67

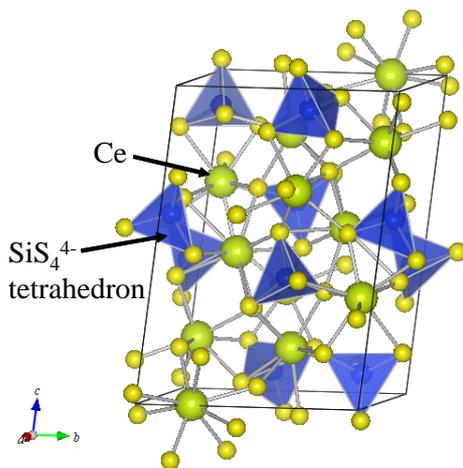


図 5.1.3  $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  の結晶構造 .

表 5.1.3  $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  の結晶構造データ [130] .

Crystal system	Triclinic
Space group	$P-1 (2)$
$a / \text{Å}$	8.9576
$b / \text{Å}$	10.0022
$c / \text{Å}$	14.2651
$\alpha / ^\circ$	82.188
$\beta / ^\circ$	86.889
$\gamma / ^\circ$	89.515

表 5.1.4  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  の原子座標 [133] .

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Gd1	0.6113	0.9831	0.1251
Gd2	0.8775	0.6526	0.06
Gd3	0.5329	1.377	0.1298
Gd4	0.3237	0.7595	0.289
S1	0.5059	0.7756	0.1882
S2	0.4189	1.1529	0.183
S3	0.7499	1.213	0.136
S4	0.8478	0.8357	0.1888
S5	0.6131	0.7617	0.0134
S6	0.9093	0.8482	-0.0535
S7	1.0441	0.437	0.0941
S8	0.3491	1.4803	0.2273
S9	0.6664	0.4733	-0.0222
S10	1.1525	0.7311	0.1263
S11	0.6582	1.0591	-0.0281
S12	0.7582	1.5431	0.1886
Si1	1.2218	0.554	0.1167
Si2	0.7003	0.8842	-0.0608
Si3	0.7097	0.7155	0.2336

表 5.1.5  $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  の原子座標 [130] .

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Ce1	0.47753	0.73133	0.54087
Ce2	0.58162	0.57886	0.1666
Ce3	0.83025	0.91349	0.34206
Ce4	0.12796	0.43096	0.32673
Ce5	0.39393	0.11542	0.18165
Ce6	0.94665	0.23952	0.00062
Si1	0.25	0	0.4154
Si2	0.2487	0.441	0.0773
Si3	0.7311	0.9382	0.0987
Si4	0.7735	0.5567	0.3949
S1	0.8407	0.5015	0.0567
S2	0.4863	0.0036	0.3771
S3	0.3159	0.5179	0.4673
S4	0.6059	0.7	0.346
S5	0.1785	0.0192	0.0428
S6	0.7972	0.4107	0.3047
S7	0.5097	0.8719	0.1133
S8	0.2415	0.6149	0.1498
S9	0.4578	0.3527	0.0476
S10	0.1145	0.2886	0.1605
S11	0.4282	0.3547	0.279
S12	0.2054	0.1905	0.4598
S13	0.1883	0.8649	0.5373
S14	0.8674	0.7844	0.1666
S15	0.1445	-0.0297	0.2926
S16	0.7477	0.1134	0.1681
S17	0.9818	0.652	0.3981

## 5.2 希土類チオシリケート結晶の作製法の確立

前節で  $Gd_4(SiS_4)_3$ ,  $Y_4(SiS_4)_3$ ,  $La_6Si_4S_{17}$  および  $Ln_6Si_{2.5}S_{14}$  ( $Ln = Gd$  or  $Y$ ) を希土類チオシリケート蛍光体の母体結晶として試作することを決定した．本節ではそれらの結晶について作製法の確立を行う．希土類チオシリケート結晶の作製法は基本的に 2.2 節に示したアルカリ土類金属チオシリケート結晶の作製法と同様である．ここではそれぞれの希土類チオシリケート結晶の作製法を決定するために試料の試作を行った結果を示す．

### 5.2.1 ガドリニウムチオシリケートおよびイットリウムチオシリケート結晶の試作

まずはガドリニウムチオシリケート結晶とイットリウムチオシリケート結晶の試作を行った．試料の作製は原材料を真空封入した石英管内で固相反応させることによって行った．原材料には  $Gd_2S_3$ ,  $Y_2S_3$ ,  $Si$ ,  $S$  粉末を用いた．原材料を以下の化学反応が進行すると仮定して  $Gd_2S_3 : Si : S = 2 : 3.3 : 6.6$  および  $Y_2S_3 : Si : S = 2 : 3.3 : 6.6$  の割合で秤量した．これは単斜晶系の  $Gd_4(SiS_4)_3$  および  $Y_4(SiS_4)_3$  の組成比に合わせた化学反応式である． $Si$  と  $S$  の割合が化学反応式に対して 10% 多くなっているのは， $Gd_2S_3$  および  $Y_2S_3$  を過不足なく反応させるためである．



秤量した原材料を混合，攪拌して石英管内に  $10^{-2}$  Pa で真空封入しアンブルを作製した．このとき用いた石英管は内径 9 mm であり，試料毎にアンブル長が 150 mm 程度になるように真空封入を行った．焼成はアンブルを箱型電気炉内で加熱することで行った．作製条件を決定するために，加熱温度と過熱時間を  $950 \sim 1050^\circ C$  で 24~48 h の範囲で加熱を行った．加熱時間が経過した後，アンブルは大気中に取り出して急冷した．急冷中はアンブルをアルミニウムトレイ上に放置し，石英管は室温に戻るまで 5 分程度を要する．

### 5.2.2 各試料の形態

後述の粉末 XRD 回折による評価を行う試料の焼成直後の形態について、ガドリニウムチオシリケートの結果を表 5.2.1、イットリウムチオシリケートの結果を表 5.2.2 に示す。ガドリニウムチオシリケートでは、1050°C で作製した試料はいずれも塊状の試料が得られた。これらは結晶が一度融解し急冷過程で固化したものと考えられる。1030°C で作製した試料はサブミクロン粒子が凝集した形態で得られ、外見は白色であった。950°C で作製した試料はサブミクロン粒子が凝集した形態で得られたが、1030°C で作製した試料とは異なり、黄色粉末が得られた。

表 5.2.1 作製条件によるガドリニウムチオシリケート試料の形態の変化。

加熱温度	加熱時間	試料形態	粉碎後の粉末
1050°C	48 h	黄色の塊	黄緑色
1050°C	24 h	灰色の塊	薄い茶色
1030°C	24 h	白色粉末の凝集体	白色
950°C	24 h	黄色粉末の凝集体	黄色

イットリウムチオシリケートでは、1050°C で 48 h 加熱して作製した試料では塊状の試料が得られた。これはガドリニウムチオシリケートの結果と同様に、結晶が一度融解し急冷過程で固化したものと考えられる。1050°C で 24 h 加熱して作製した試料はサブミクロン粒子が凝集した形態で得られ、外見は白色であった。

表 5.2.2 作製条件によるイットリウムチオシリケート試料の形態の変化。

加熱温度	加熱時間	試料形態	粉碎後の粉末
1050°C	48 h	黄色の塊	黄緑色
1050°C	24 h	白色粉末の凝集体	白色

### 5.2.3 ガドリニウムチオシリケートおよびイットリウムチオシリケートの XRD パターン

図 5.2.1 に加熱温度を変化させて作製したガドリニウムチオシリケート（下）およびイットリウムチオシリケート（上）の粉末 X 線回折パターンを示す．比較のために単斜晶系の  $Gd_4(SiS_4)_3$ ，三方晶系の  $Gd_4Si_3S_{12}$ ，六方晶系の  $Gd_6Si_{2.5}S_{14}$  の XRD シミュレーションパターンを一緒に示した．XRD パターンのシミュレーションには 2.3 節と同様に RIETAN2000 を用いた．三方晶系および六方晶系については格子定数のみが報告され、原子座標の報告がなされていなかった [131, 132]．そのため、シミュレーションには類似構造をとる三方晶系の  $Nd_4Ge_3S_{12}$  [137] および六方晶系  $Pr_6Ge_{2.5}S_{14}$  [138] の原子座標を用いた．

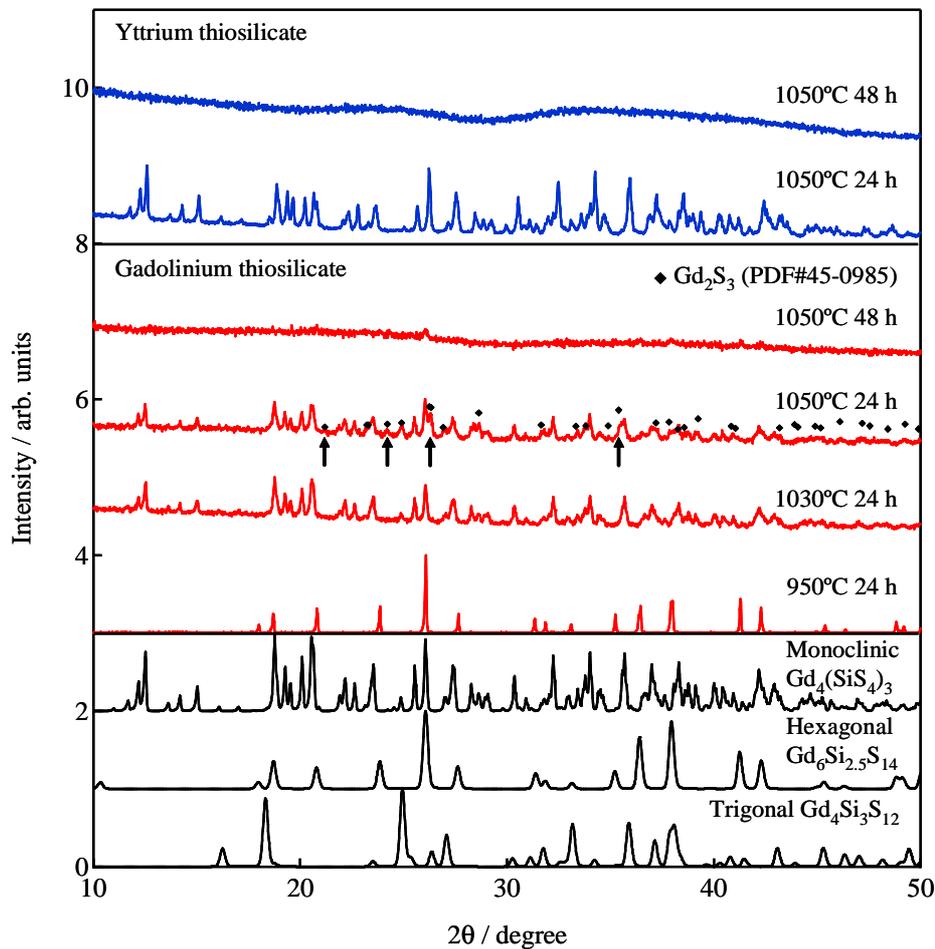


図 5.2.1 焼成条件の異なるガドリニウムチオシリケートおよびイットリウムチオシリケートの XRD パターン．比較のために単斜晶系の  $Gd_4(SiS_4)_3$ ，三方晶系の  $Gd_4Si_3S_{12}$ ，六方晶系の  $Gd_6Si_{2.5}S_{14}$  の XRD シミュレーションパターンを一緒に示した．

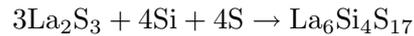
まず、ガドリニウムチオシリケートの XRD パターンについてそれぞれを比較する。950°C, 24 h で作製した試料は六方晶系の  $Gd_6Si_{2.5}S_{14}$  のシミュレーションパターンと一致しており、原材料に帰属するピークは見られなかった。 $Gd_6Si_{2.5}S_{14}$  では  $Gd_2S_3 : SiS_2 = 3 : 2.5$  であり、今回目標とした  $Gd_4(SiS_4)_3 (Gd_2S_3 : SiS_2 = 2 : 3)$  に比べて  $Gd_2S_3$  の割合が多い。そのため、加熱後の石英管内には余剰の  $SiS_2$  と思われる白色の塊が析出していた。試料取り出し時にこの白色の塊は試料から除いたため  $Gd_6Si_{2.5}S_{14}$  の回折線のみが現れたと考えられる。また、 $Gd_6Si_{2.5}S_{14}$  自体は黄色粉末が得られた。よって、この試料のバンドギャップ幅は青色光域に相当するものであることが予想される。そのため、可視光域で発光する蛍光体の母体結晶としては不適であると考えられる。1050°C で作製した試料では 48 h 加熱したものは非晶質化した試料が得られた。これはチオシリケートガラスが作製されていると考えられる。1050°C で 24 h 加熱した試料は単斜晶系の  $Gd_4(SiS_4)_3$  に加えて原材料の  $Gd_2S_3$  に帰属する回折線が確認された (特に強度の強いピークに矢印を付した)。この試料は加熱時に一度融解して急冷過程で塊状に固化しており、それが  $Gd_2S_3$  の残留の原因になっていると考えられる。そこで、加熱温度を 1030°C に低下させて試料を作製したところ、若干赤みがあった白色粉末が得られた。 $Gd_4(SiS_4)_3$  は白色の多結晶が得られると報告がなされている [133] ことから、この着色は結晶内の欠陥に起因する吸収によるものだと考えられる。XRD パターンを見ると 1050°C で作製した試料で見られた  $Gd_2S_3$  のピークは消え、目的の単斜晶系の  $Gd_4(SiS_4)_3$  に帰属される回折線のみが観測された。また、同一組成比である三方晶系の  $Gd_4Si_3S_{12}$  に起因するパターンも見られなかった。

次に、イットリウムチオシリケートの XRD パターンについて議論する。イットリウムチオシリケートでは 950°C での加熱は行っていない。これは、ガドリニウムチオシリケートの作製結果から六方晶系の結晶はガドリニウムチオシリケートとイットリウムチオシリケートの低温相であると考えられ、さらに結晶のバンドギャップが母体結晶として利用するには狭すぎると予想されるためである。ガドリニウムチオシリケートと同様に 1050°C で 48 h 加熱した試料では非晶質結晶が得られた。しかしながら、1050°C で 24 h 加熱して作製した試料ではガドリニウムチオシリケートとは異なり、白色のサブミクロン粒子の凝集体が得られた。その XRD パターンは単斜晶系の  $Gd_4(SiS_4)_3$  の XRD パターンを高角度側にシフトさせた結果であった。この結果は、この試料が単斜晶系の  $Gd_4(SiS_4)_3$  と同様の空間群に属する結晶構造を有していることを示唆しており、単斜晶系  $Gd_4(SiS_4)_3$  の Gd サイトを Y で全置換した単斜晶系  $Y_4(SiS_4)_3$  が作製された可能性が高いと考えられる。

以上の結果から、 $Gd_4(SiS_4)_3$  の作製には原材料粉末を真空封入した石英アンプルを 1030°C で 24 h、 $Y_4(SiS_4)_3$  の作製には 1050°C で 24 h 加熱するのが適していると結論付けた。本研究では、これらの結晶に 3 価の希土類イオンである  $Ce^{3+}$  を賦活した蛍光体  $(Gd,Ce)_4(SiS_4)_3$  および  $(Y,Ce)_4(SiS_4)_3$  を作製することとした。六方晶系の  $Gd_6Si_{1.5}S_{14}$  および  $Y_6Si_{2.5}S_{14}$  は単斜晶系の結晶と比較してより低温で焼成することで単相試料が作製できた。しかし作製法は確立したものの、目的とする可視発光を示す蛍光体母体結晶としてはそのバンドギャップが可視光域に相当するものであることが結晶の色から予想され、実際に発光中心として 3 価の希土類イオンである  $Ce^{3+}$  および  $Er^{3+}$  を添加しても弱い発光しか得られなかった。そのため、本研究で評価する母体結晶候補から除外することとした。

#### 5.2.4 ランタンチオシリケート ( $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ ) の試作

次にランタンチオシリケートとして三斜晶系  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  の試作を行った。試料の作製は  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  と同様に原材料を真空封入した石英管内で固相反応させることによって行った。原材料には  $\text{La}_2\text{S}_3$ , Si, S 粉末を用いた。原材料を以下の化学反応が進行すると仮定して  $\text{La}_2\text{S}_3 : \text{Si} : \text{S} = 3 : 4.4 : 8.8$  の割合で秤量した。Si と S の割合が化学反応式に対して 10% 多くなっているのは、 $\text{La}_2\text{S}_3$  を過不足なく反応させるためである。



秤量した原材料を混合、攪拌して石英管内に  $10^{-2}$  Pa で真空封入しアンブルを作製した。このとき用いた石英管は内径 9 mm であり、試料毎にアンブル長が 150 mm 程度になるように真空封入を行った。焼成はアンブルを箱型電気炉内で加熱することで行った。作製条件を決定するために、加熱温度を  $990\sim 1050^\circ\text{C}$  の範囲で変化させ、加熱時間を 24 h として試料を作製した。加熱時間が経過した後、アンブルは大気中に取り出して急冷した。急冷中はアンブルをアルミニウムトレイ上に放置し、石英管は室温に戻るまで 5 分程度を要する。

#### 5.2.5 各試料の形態

後述の粉末 XRD 回折による評価を行う試料の焼成直後の形態について、ランタンチオシリケートの結果を表 5.2.3 に示す。 $1100\sim 1500^\circ\text{C}$  で作製した試料は塊状の結晶が得られた。これは加熱時に融解した試料が急冷過程で固化したものと考えられる。表面には白色の部分も見られたが、塊を粉砕すると中には茶色の部分が多いことから、複数の結晶相を含んだ試料が得られている可能性が高い。 $990^\circ\text{C}$  で作製した試料はサブミクロン粒子が凝集した形態で得られたものの、試料粉末色は茶色であり原材料の硫黄が多く石英管アンブル内に残留していた。

表 5.2.3 作製条件によるランタンチオシリケート試料の形態の変化。

加熱温度	加熱時間	試料形態	粉砕後の粉末
$1050^\circ\text{C}$	24 h	白色と茶色の塊	薄い茶色
$1030^\circ\text{C}$	24 h	白色と茶色の塊	薄い茶色
$1010^\circ\text{C}$	24 h	白色と茶色の塊	薄い茶色
$990^\circ\text{C}$	24 h	茶色粉末の凝集体	茶色

### 5.2.6 ランタンチオシリケートの XRD パターン

図 5.2.2 に加熱温度を変化させて作製したランタンチオシリケートの粉末 X 線回折パターンを示す。加熱温度は図中に示した。比較のために  $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  の XRD シミュレーションパターンを RIETAN2000 [115] を用いて計算した。シミュレーションの際、 $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  の格子定数と原子座標は表 5.1.3 および表 5.1.5 に示したものをを用いた。1100~1500°C で加熱して作製した試料には  $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  に帰属される XRD パターンを低角度側にシフトさせた回折パターンが見られた。それらは三斜晶系  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  に帰属する回折線だと考えられるため、比較のために  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  の XRD シミュレーションパターンも RIETAN2000 [115] を用いて計算して図 5.2.2 に一緒に示した。三斜晶系  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  はこれまでに報告のない結晶構造である。そこで、XRD シミュレーションパターンの計算に必要な格子定数は 1050°C で 24 h 加熱して作製した試料の回折パターンから計算で求めた。格子定数は  $a = 9.02 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.08 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.36 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 82.16^\circ$ ,  $\beta = 86.82^\circ$ ,  $\gamma = 89.62^\circ$  と見積もられた。 $a, b, c$  は表 5.1.3 に示した  $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  のものより 1% 増加していた。これは  $\text{La}^{3+}$  のイオン半径が  $\text{Ce}^{3+}$  のそれより 1.5% 大きいこと [117] に起因していると考えられる。また、その原子座標は明らかになっていないため、今回は類似結晶である  $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  の原子座標 (表 5.1.5) を用いて XRD シミュレーションパターンの計算を行った。実験結果とシミュレーションパターンを比較すると、1100~1500°C で加熱して作製した試料の回折線のほとんどは三斜晶系の  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  として計算したシミュレーションパターンと一致した。このことから、これらの試料には三斜晶系の  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  が含まれていることが明らかになった。一方、990°C で作製した試料にはそれらのパターンは見られず、原材料の Si および硫化ランタンである  $\text{LaS}_2$  と  $\text{La}_4\text{S}_7$  に帰属されるピークが多数観測された。よって 990°C で加熱して作製すると、原材料である  $\text{La}_2\text{S}_3$  の硫化が進行して  $\text{La}^{4+}$  を含む硫化ランタンが生成されてしまい、チオシリケート結晶は作製されないことが明らかになった。

以上の結果から、1100~1500°C の範囲で加熱して作製した試料には  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  が含まれていることが明らかになった。しかしながら、23~30° の間に帰属不明なピークもいくつか見られ、 $\text{Ce}^{3+}$  を賦活した試料でもそれらを除くことができなかった。帰属不明なピークの由来となる結晶は、加熱して融解した試料が急冷過程で固化する際に  $\text{La}_5\text{Si}_4\text{S}_{17}$  と共に生成されたと考えられる。複相の存在は  $\text{Ce}^{3+}$  濃度の仕込み組成比からの大きなずれや蛍光体の内部量子効率の低下を引き起こす。そのため、本研究では  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  を母体結晶候補から除外して  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  について議論することとした。

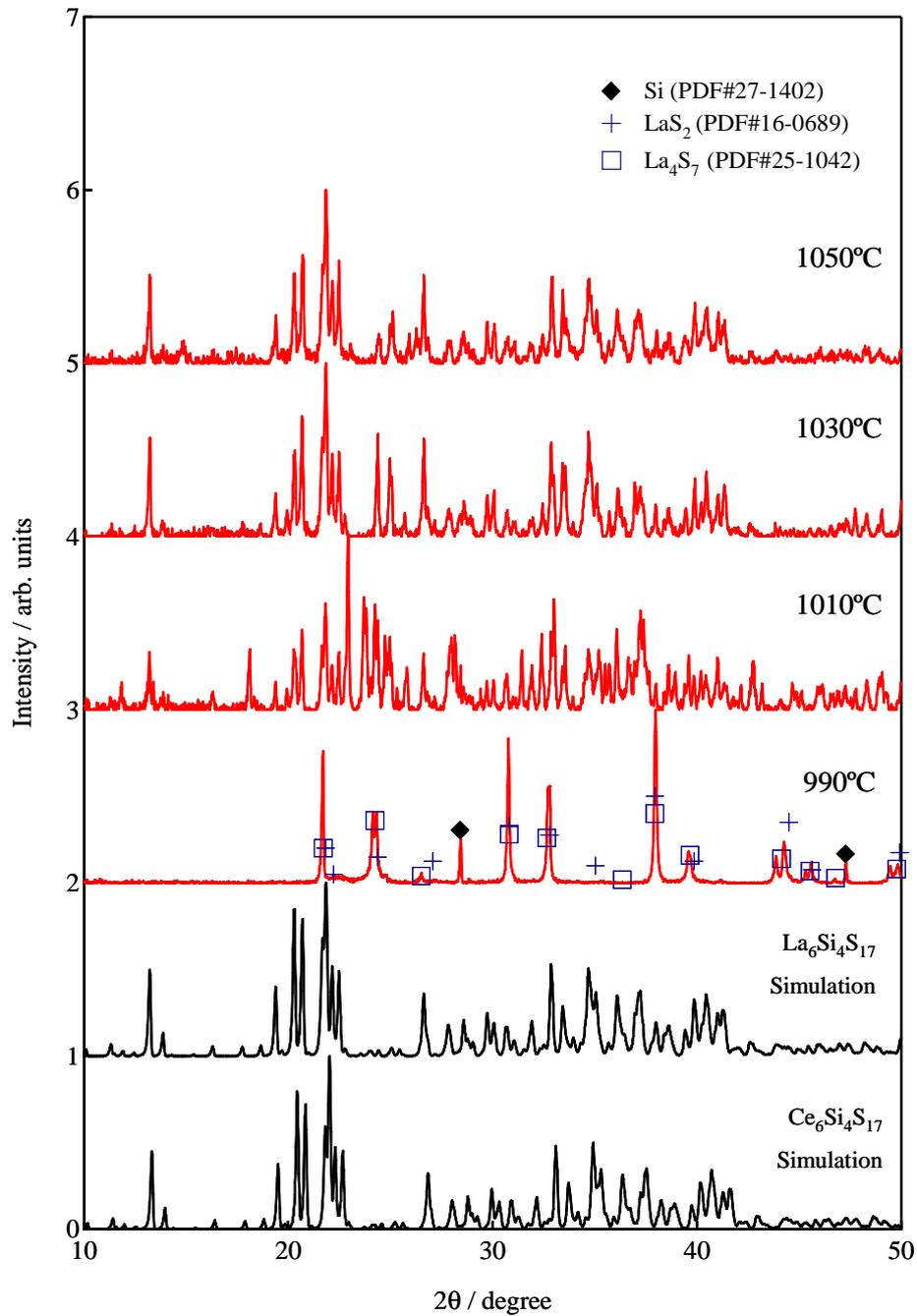


図 5.2.2 焼成条件の異なるランタンチオシリケートの XRD パターン．比較のために三斜晶系の  $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  および  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  の XRD シミュレーションパターンを一緒に示した．

### 5.3 第 5 章のまとめ

第 5 章では希土類チオシリケート結晶を母体結晶とした新規硫化物蛍光体の作製を目的として、母体結晶の選定と蛍光体作製法の確立を行った。文献調査の結果から、単斜晶系の  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$ 、三斜晶系の  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ 、六方晶系の  $\text{Ln}_6\text{Si}_{2.5}\text{S}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$  or  $\text{Y}$ ) を蛍光体母体結晶候補とした。各結晶相の試作を行った結果、単斜晶系 ( $P2_1/n$ ) の  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  が母体結晶として有力な結晶であることが明らかになった。六方晶系の  $\text{Ln}_6\text{Si}_{2.5}\text{S}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$  or  $\text{Y}$ ) はその結晶色から青色域に相当するバンドギャップを有していることが予想され、実際に  $\text{Ce}^{3+}$  や  $\text{Er}^{3+}$  を添加しても強い発光を得られなかった。よって、蛍光体母体結晶として不適當である。また、三斜晶系の  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  については、その作製に成功し  $\text{Ce}^{3+}$  の添加によって蛍光体を得ることができたものの、作製時の結晶の融解が原因で単相試料を得られなかった。以上の結果より、本研究では単斜晶系の  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  結晶に  $\text{Ce}^{3+}$  を添加した蛍光体を作製し、それら希土類チオシリケート結晶の蛍光体母体結晶としての特性を評価することとした。

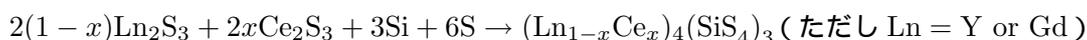
## 第 6 章

# (Gd,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および (Y,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の作製と結晶構造評価

第 5 章で、単斜晶系の Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および Y<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 結晶の単相試料を作製する条件が明らかになった。そのため、本章では Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 結晶および Y<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 結晶に 3 価のセリウムを添加した (Gd,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および (Y,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 蛍光体を作製し、その結晶構造を評価する。(Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と (Y<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> について、単斜晶系の結晶構造(空間群  $P2_1/n$ )を維持できる Ce 濃度  $x$  を粉末 X 線回折結果から明らかにする。また、(Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と (Y<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の格子定数を見積もり、その Ce 濃度依存性について議論する。

## 6.1 試料作製

本節では  $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  の作製法について示す．試料の作製は原材料を真空封入した石英管内で固相反応させることによって行った．原材料には  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  ,  $\text{Y}_2\text{S}_3$  ,  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  ,  $\text{Si}$  ,  $\text{S}$  粉末を用いた．原材料を以下の化学反応が進行すると仮定して  $\text{Gd}_2\text{S}_3 : \text{Ce}_2\text{S}_3 : \text{Si} : \text{S} = 2(1-x) : 2x : 3.3 : 6.6$  および  $\text{Y}_2\text{S}_3 : \text{Ce}_2\text{S}_3 : \text{Si} : \text{S} = 2(1-x) : 2x : 3.3 : 6.6$  の割合で秤量した． $x$  は Ce 濃度を表し，希土類サイトの Ce での置換量に相当している．Ce 濃度が高すぎると  $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  に類似する蛍光体試料が混在してしまう．そのため，Ce 濃度  $x$  は  $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  が単斜晶系を保つ範囲で変化させる必要があり，今回は  $x = 0.01-0.3$  の範囲で作製した．Si と S の割合が化学反応式に対して 10% 多くなっているのは， $\text{Gd}_2\text{S}_3$  および  $\text{Y}_2\text{S}_3$  を過不足なく反応させるためである．



秤量した原材料を混合，攪拌して石英管内に  $10^{-2}$  Pa で真空封入しアンプルを作製した．このとき用いた石英管は内径 9 mm であり，試料毎にアンプル長が 150 mm 程度になるように真空封入を行った．焼成はアンプルを箱型電気炉内で加熱することで行った．加熱条件は第 5 章で決定したように， $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  は  $1030^\circ\text{C}$  で 24 h 加熱， $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  は  $1050^\circ\text{C}$  で 24 h 加熱した．加熱時間が経過した後，アンプルは大気中に取り出して急冷した．急冷中はアンプルをアルミニウムトレイ上に置き，石英管は室温に戻るまで 5 分程度を要する．冷却が終わった後，石英管内から試料を取り出した．このとき， $x = 0.01-0.1$  の範囲の  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $x = 0.01-0.3$  の範囲の  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  ではサブミクロン粒子の凝集体が得られた．一方  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  ( $x = 0.15$ ) の試料は他の試料と異なり，1 つの塊状の結晶として得られた．これは，試料の一部が加熱時に融解した後冷却時に固化したためだと考えられる．各試料は乳鉢と乳棒で粉砕して蛍光体粉末試料を得た．図 6.1.1 は作製した試料粉末の写真である． $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  は黄色発光， $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  は Ce 濃度  $x = 0.01-0.1$  の範囲で黄～橙色発光，融解後に固化した形跡が見られた  $x = 0.15$  の試料では緑色発光が確認できた．いずれの試料でも可視光域での強い発光を目視で確認できたことから， $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  結晶は蛍光体母体結晶として利用可能であることが明らかになった．

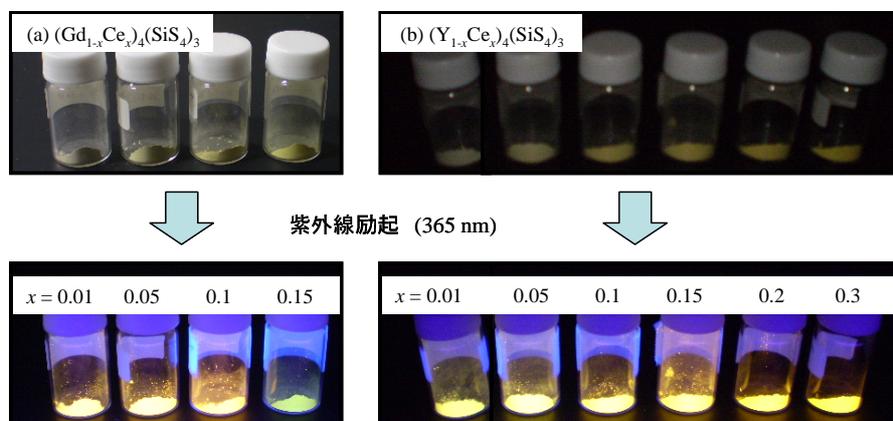


図 6.1.1 (a)  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  ( $x = 0.01-0.15$ ) と (b)  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  ( $x = 0.01-0.3$ ) の粉末試料写真．ブラックライト (365 nm) による励起で可視光域発光を示している．

## 6.2 結晶構造評価

本節では  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  ( $x = 0.01-0.15$ ) および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  ( $x = 0.01-0.3$ ) について、粉末 X 線回折 (XRD) パターンを示すとともに、その結果から見積もった格子定数の Ce 濃度依存性について議論する。

### 6.2.1 $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ の XRD パターン

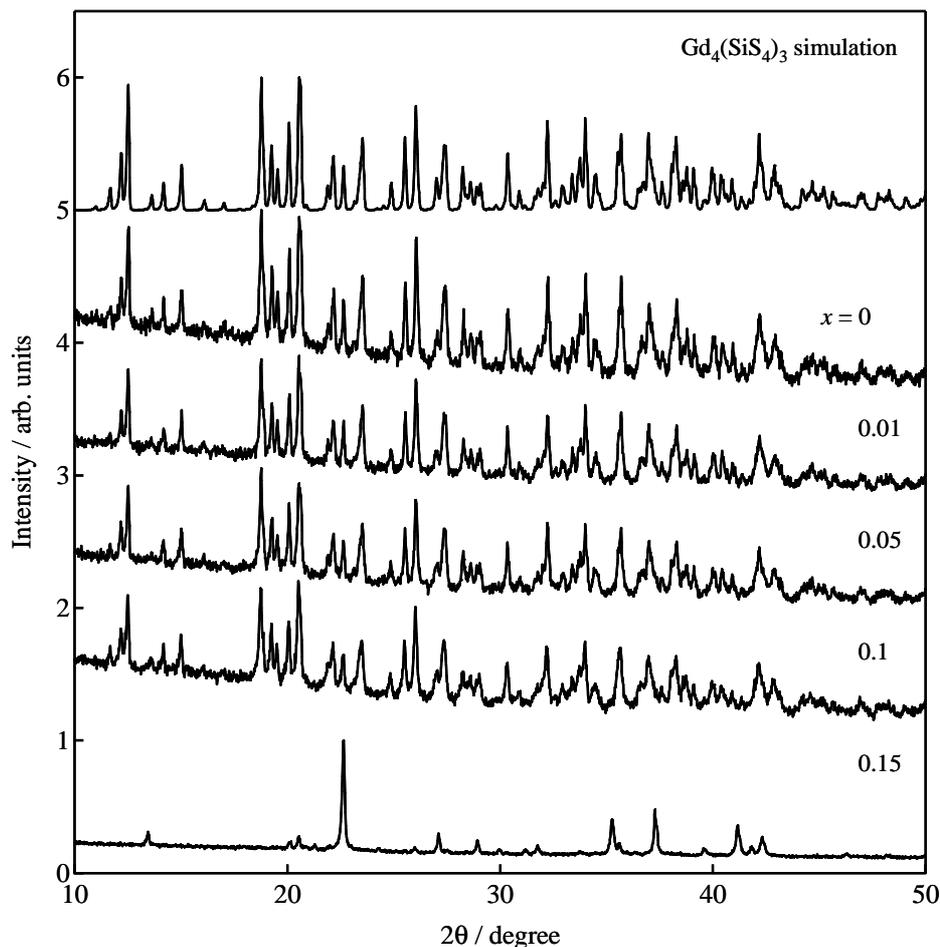


図 6.2.1  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の XRD パターン．対応する Ce 濃度  $x$  を図中に示した．

図 6.2.1 に  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の XRD パターンを示す．比較のために  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  結晶の XRD シミュレーションパターンを一番上に示した．シミュレーションには 2.3 節と同様に RIETAN2000 [115] を用いた．シミュレーションは本研究で作製した  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  から得られた格子定数と表 5.1.4 に示した  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  の原子座標 [133] を用いた．Ce 濃度  $x = 0.01-0.1$  の範囲で単斜晶系の  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  に帰属される回折パターンが確認できた．また、出発物質や他の結晶相の回折線は見られなかった．

一方、Ce 濃度  $x = 0.15$  の試料では単斜晶系の  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  に帰属される回折パターンは全く見られず、未知の回折パターンのみが観測された．これはデータベースや過去の文献でも一致するものが発見できず、希土類チオシリケートの新規結晶相である可能性が高い．

$x = 0.15$  の試料について

図 6.2.1 より,  $x = 0.15$  の試料のみ XRD パターンが全く異なっており, 全く異なる結晶構造を取っていることが明らかになった. この試料のみ一度融解してその後固化したと考えられる塊状の結晶が得られていることから, その過程を経ることで生成されていると考えられる. よって, 加熱温度を調節することで試料の融解を抑制できれば, より高い Ce 濃度の  $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体を作製することが可能になるかもしれない. そこで,  $x = 0.15$  の試料について加熱温度を変化させて作製を行い, 結晶構造の制御を試みた.

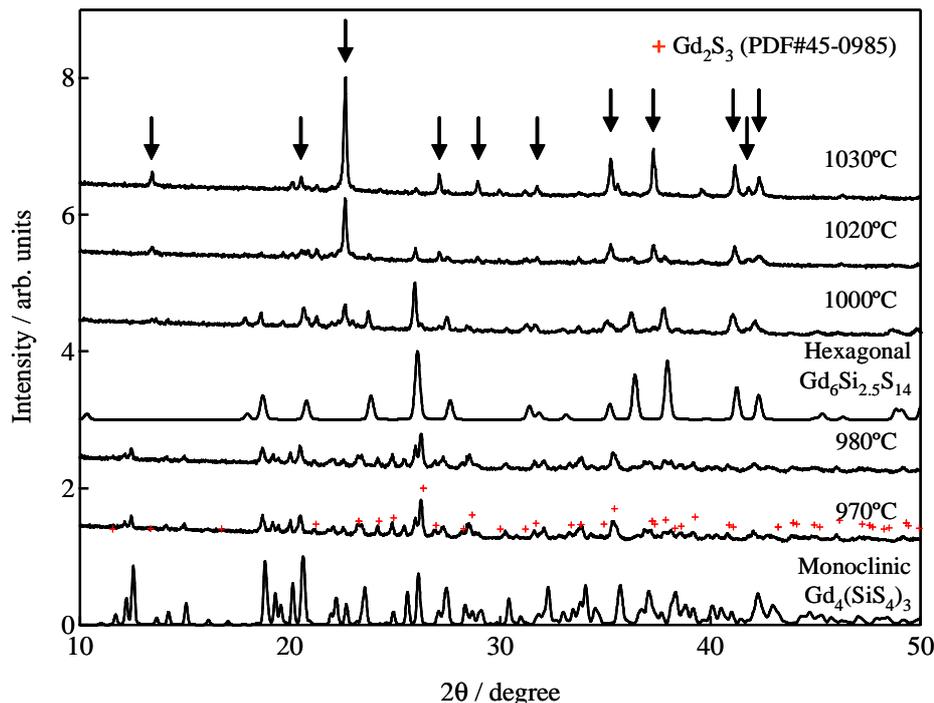


図 6.2.2  $x = 0.15$  で作製した Ce 賦活ガドリニウムチオシリケート結晶の XRD パターン. 比較のために六方晶系  $\text{Gd}_6\text{Si}_{2.5}\text{S}_{14}$  および単斜晶系  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  の XRD シミュレーションパターンを示した. また, 新規結晶相に帰属されると考えられる回折線に矢印を付した.

図 6.2.2 に  $x = 0.15$  として, 加熱温度を変化させて作製した Ce 賦活チオシリケート結晶の XRD パターンを示す. 作製された試料の形態は, 加熱温度が  $1000\sim 1030^\circ\text{C}$  では塊状の結晶が得られ,  $970^\circ\text{C}$  および  $980^\circ\text{C}$  で作製した試料ではサブミクロン粒子の凝集体が得られた. それを踏まえて図 6.2.2 を見ると, 塊状の試料では今回作製された未知の結晶相 (図中矢印) と六方晶系の  $\text{Gd}_6\text{Si}_{2.5}\text{S}_{14}$  が共存していた. 一方, サブミクロン粒子の凝集体として得られた試料では目的の単斜晶系の  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  と原材料の  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  に帰属される回折ピークが現れた. 図 6.2.2 の結果から, 新規結晶相の発現には作製時の試料の融解が影響していると考えられる. また, Ce 濃度を増加させた試料で融解が起こったことから,  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  の存在がチオシリケート結晶の融点を低下させていると考えられる.

以上より, Ce 濃度  $x = 0.01\text{-}0.1$  の範囲では本研究の目的である  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  単相試料の作製に成功した. 一方,  $x = 0.15$  の試料では目的の単相試料は得られなかった. よって  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  について, これ以降は Ce 濃度  $x = 0\text{-}0.1$  の範囲の試料について議論する.

### 6.2.2 $(Y,Ce)_4(SiS_4)_3$ の XRD パターン

図 6.2.3 に  $(Y_{1-x}Ce_x)_4(SiS_4)_3$  の XRD パターンを示す。Ce 濃度  $x = 0.01-0.3$  の範囲で単斜晶系の  $Gd_4(SiS_4)_3$  の回折線を高角度側にシフトさせたような回折パターンが確認できた。そこで、比較のために  $Y_4(SiS_4)_3$  の XRD シミュレーションパターンを RIETAN2000 [115] を用いて計算した。計算に必要な格子定数は  $Y_4(SiS_4)_3$  のピーク位置から計算で求めた。単斜晶系の  $Y_4(SiS_4)_3$  結晶はこれまでに報告の無い結晶であり、その原子座標は明らかになっていない。今回は類似結晶の  $Gd_4(SiS_4)_3$  の原子座標 (表 5.1.4) を用いて計算を行った。その結果、計算した XRD シミュレーションパターンと実験で得られた XRD パターンは良く一致した。また、すべての Ce 濃度において出発物質や他の結晶相の回折線は見られなかった。なお、 $(Y_{1-x}Ce_x)_4(SiS_4)_3$  に関しては  $(Gd_{1-x}Ce_x)_4(SiS_4)_3$  で発生した試料の融解は見られなかった。

図中には示していないが、Ce 濃度をさらに高くすると三斜晶系  $Ce_6Si_4S_{17}$  と類似する結晶構造に帰属される回折パターンが現れた。そのため、本研究では目的の単斜晶系  $(Y_{1-x}Ce_x)_4(SiS_4)_3$  の単相試料が作製できる Ce 濃度  $x = 0-0.3$  の範囲について議論する。

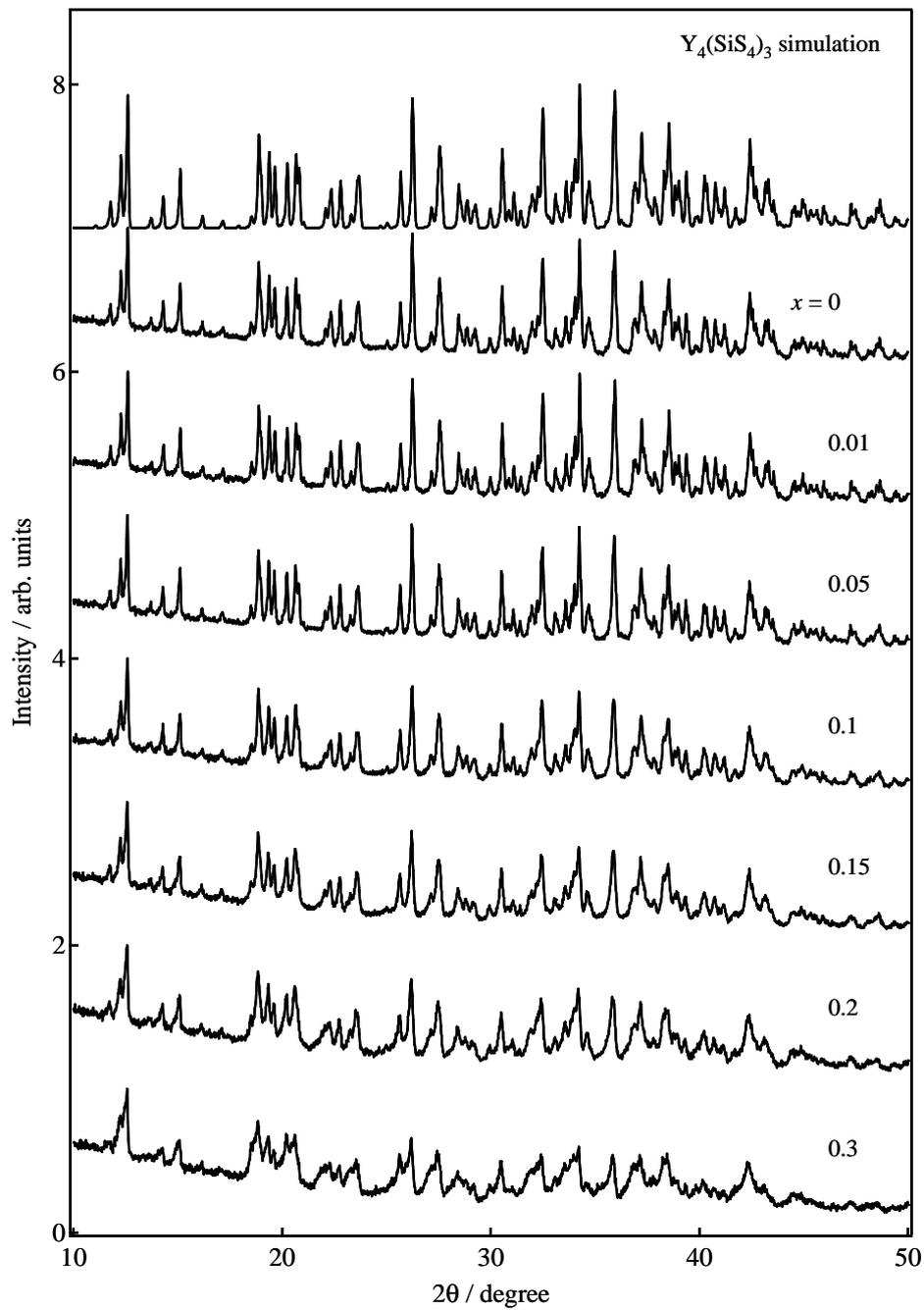


図 6.2.3  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の XRD パターン . 対応する Ce 濃度  $x$  を図中に示した .

6.2.3 (Gd,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と (Y,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の格子定数の見積もり

表 6.2.1 および図 6.2.4 に図 6.2.1 の XRD パターンから見積もった (Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の格子定数を示す．表 6.2.1 には比較のために既に報告のある Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 結晶の格子定数 [133] を一緒に示した．今回作製した Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 結晶の格子定数は参考文献 [133] で報告されたものと 0.1% 以内の範囲で良く一致していた．また，Ce 濃度が  $x = 0$  から  $x = 0.1$  まで増加すると，格子定数  $a, b, c$  はそれぞれ 0.1% ずつ増加していることが明らかになった．これは Ce<sup>3+</sup> イオンが Gd<sup>3+</sup> に比べて 9% 大きいことに起因していると考えられ，Ce<sup>3+</sup> が Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 結晶内に取り込まれていることを表している．

表 6.2.1 XRD パターンから見積もった (Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の格子定数．比較のために既に報告のある Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の格子定数 [133] を示した．

(Gd <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> ) <sub>4</sub> (SiS <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / ^\circ$	Reference
Gd <sub>4</sub> (SiS <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	9.87	11.00	16.46	102.67	[133]
$x = 0$	9.88	11.01	16.47	102.68	
0.01	9.88	11.01	16.48	102.68	
0.05	9.88	11.01	16.48	102.68	
0.1	9.89	11.02	16.50	102.68	

表 6.2.2 および図 6.2.4 に図 6.2.3 の XRD パターンから見積もった (Y<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の格子定数を示す．表 6.2.2 には比較のために，報告されている単斜晶系 Ln<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ln = Gd, Tb, Dy) の中で Y<sup>3+</sup> イオンとイオン半径の一番近い Dy<sup>3+</sup> イオンを含む Dy<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 結晶の格子定数 [135] を一緒に示した．今回作製した Y<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 結晶の格子定数は Dy<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> で報告された値 [135] と 0.1% 以内の範囲で良く一致していた．(Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> で変化させた Ce 濃度  $x = 0-0.1$  の範囲では，(Gd,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と同様に格子定数  $a, b, c$  がそれぞれ 0.1% ずつ増加していた．これは Ce<sup>3+</sup> イオンが Y<sup>3+</sup> に比べて 12% 大きいことに起因していると考えられる．また，Ce 濃度が  $x = 0$  から  $x = 0.3$  まで増加すると格子定数  $a, b, c$  はそれぞれ 0.4% 増加した．これは Ce<sup>3+</sup> が Y<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 結晶内に取り込まれていることを表している．

表 6.2.2 XRD パターンから見積もった (Y<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の格子定数．比較のために既に報告のある Dy<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の格子定数 [135] を示した．

(Y <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> ) <sub>4</sub> (SiS <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / ^\circ$	Reference
Dy <sub>4</sub> (SiS <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	9.81	10.94	16.36	102.86	[135]
$x = 0$	9.81	10.95	16.37	102.83	
0.01	9.81	10.94	16.37	102.83	
0.05	9.82	10.95	16.38	102.83	
0.1	9.82	10.95	16.39	102.81	
0.15	9.83	10.96	16.40	102.82	
0.2	9.84	10.97	16.42	102.82	
0.3	9.85	10.99	16.45	102.80	

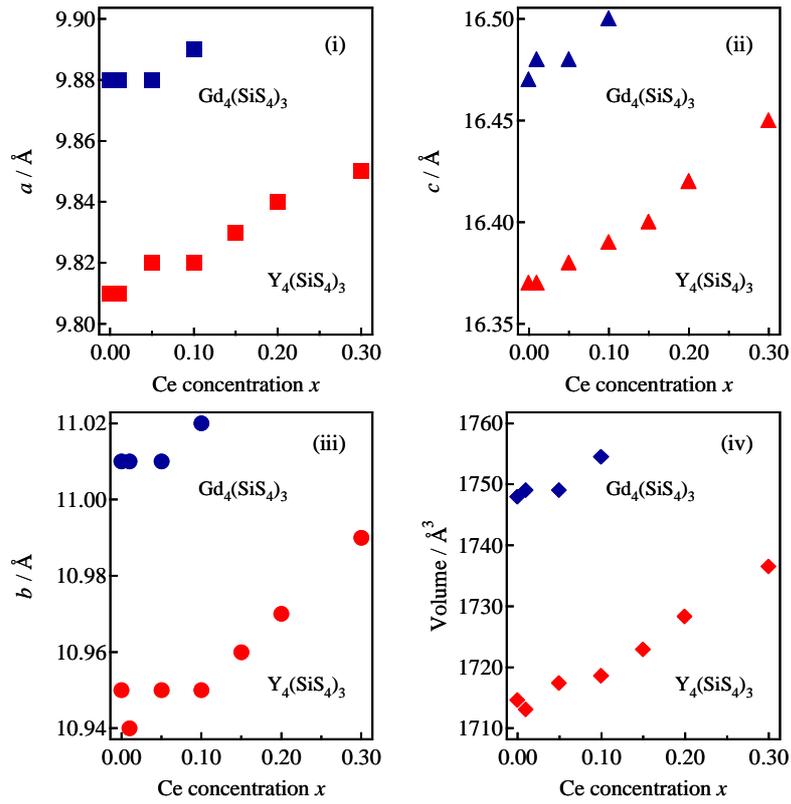


図 6.2.4 粉末 X 線回折の結果から見積もった  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の格子定数 (i)  $a$ , (ii)  $b$ , (iii)  $c$  および (iv) 体積.

### 6.3 第6章のまとめ

第6章では  $Gd_4(SiS_4)_3$  結晶および  $Y_4(SiS_4)_3$  結晶に3価のセリウムを添加した  $(Gd,Ce)_4(SiS_4)_3$  および  $(Y,Ce)_4(SiS_4)_3$  蛍光体を作製し、その結晶構造を評価した。試料作製の結果、 $(Gd_{1-x}Ce_x)_4(SiS_4)_3$  では Ce 濃度  $x = 0.01-0.1$ 、 $(Y_{1-x}Ce_x)_4(SiS_4)_3$  では Ce 濃度  $x = 0.01-0.3$  の範囲で単斜晶系の結晶構造(空間群  $P2_1/n$ )を保ったまま蛍光体が得られた。作製した  $Gd_4(SiS_4)_3$  結晶の格子定数を粉末 X 線回折の結果から見積もったところ  $a = 9.88 \text{ \AA}$ 、 $b = 11.01 \text{ \AA}$ 、 $c = 16.47 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 102.68^\circ$  と既に報告のある格子定数と一致していた。また、 $Y_4(SiS_4)_3$  結晶の粉末 X 線回折結果は  $Gd_4(SiS_4)_3$  と同様の単斜晶系(空間群  $P2_1/n$ )のパターンですべて説明できた。このことから、 $Y_4(SiS_4)_3$  結晶は単斜晶系(空間群  $P2_1/n$ )をとることを明らかにした。イットリウムチオシリケート結晶がこの結晶構造をとることは本研究で初めて明らかになった。本研究の作製法で得られた単斜晶系  $Y_4(SiS_4)_3$  結晶の格子定数は粉末 X 線回折の結果から  $a = 9.81 \text{ \AA}$ 、 $b = 10.95 \text{ \AA}$ 、 $c = 16.37 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 102.83^\circ$  であることが明らかになった。本研究では  $Y_4(SiS_4)_3$  結晶の原子座標までは特定するに至らなかったが、今後単結晶など良質な結晶を得ることで達成できると考えられる。 $(Gd_{1-x}Ce_x)_4(SiS_4)_3$  および  $(Y_{1-x}Ce_x)_4(SiS_4)_3$  の格子定数を見積もった結果、Ce 濃度の増加と共に格子定数  $a, b, c$  は増加し、その増加率は  $x = 0-0.1$  の範囲で両者とも 0.1% であり等方的な変化を示した。また、 $(Y_{1-x}Ce_x)_4(SiS_4)_3$  では  $x = 0-0.3$  の範囲で 0.4% 増加していることが明らかになった。Ce 濃度の増加に伴う格子定数の増加は  $Ce^{3+}$  が  $Gd^{3+}$  および  $Y^{3+}$  に対してそれぞれ 9%、12% 大きいことから理解できる。



## 第7章

# $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ と $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ の発光特性

本章では  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の発光特性について報告する．PL スペクトル，PLE スペクトルおよび反射スペクトル測定を行い，それぞれのスペクトル構造の起源を明らかにする．また，PL スペクトルと PLE スペクトルのピーク波長および内部量子効率の Ce 濃度依存性について議論する．さらに，時間分解 PL スペクトル測定と低温でのスペクトル測定の結果から PL および PLE スペクトル内に複数の成分が含まれていることを示し，それらの分離を行う．

## 7.1 PL および PLE スペクトル

本節では  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の発光特性について報告する．発光 (PL) スペクトルおよび発光励起 (PLE) スペクトルの測定，内部量子効率の測定，時間分解 PL スペクトルおよび発光減衰曲線測定の手法は第3章と同様である．

### 7.1.1 $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ の PL および PLE スペクトル

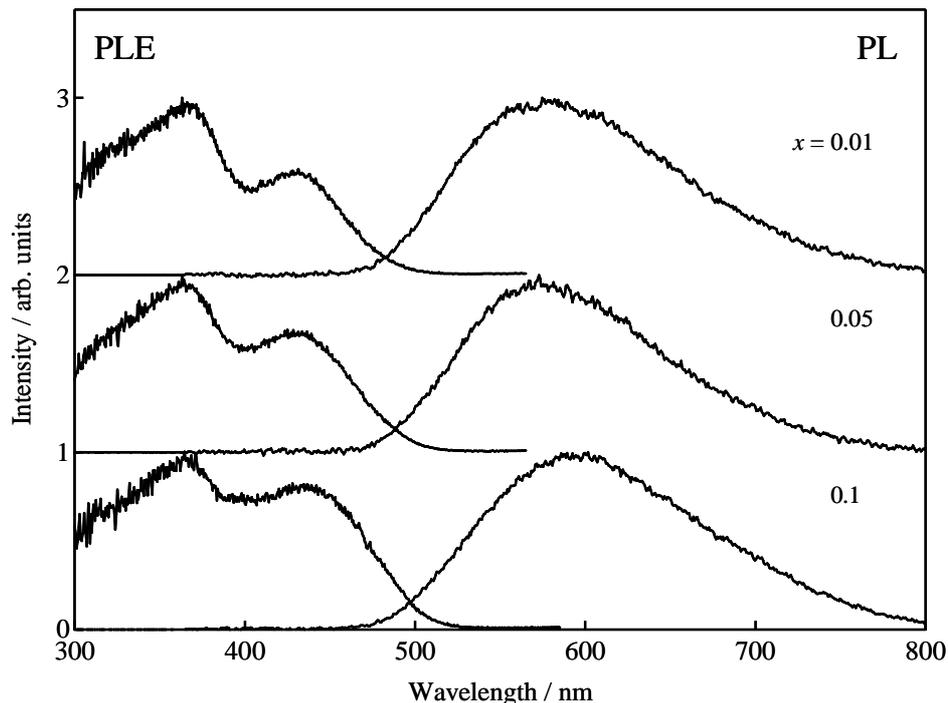


図 7.1.1  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL スペクトル(右)と PLE スペクトル(左)．各スペクトルはその最大強度で規格化してある．対応する Ce 濃度  $x$  を図中に示した．PLE スペクトルは対応する PL スペクトルのピーク波長での発光強度をモニターした．

図 7.1.1 に  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL スペクトルおよび PLE スペクトルを示す．PL スペクトルは幅広な形状をしており，図 7.1.2 に示したような  $\text{Ce}^{3+}$  イオンの  $5d-4f$  ( ${}^2F_J$ ) ( $J = 5/2, 7/2$ ) 遷移に起因する発光だと考えられる．また，ピーク波長は Ce 濃度が増加するにつれてレッドシフトしており， $x = 0.01-0.1$  の間に 575 nm から 595 nm までシフトした．PLE スペクトルは 300 nm から 500 nm にかけて幅広いスペクトル形状を有しており，360 nm と 435 nm 付近にピークを持つ構造をしていた．このことから， $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体は白色 LED の励起光である近紫外光域から青色光域で発光する LED で効率よく励起されて黄～橙色で発光する材料であることが明らかになった．(430 nm 付近の PLE ピーク強度)/(365 nm の PLE ピーク強度) を計算すると， $x = 0.01$  では 0.5 であるのに対し， $x = 0.1$  では 0.8 まで増加している．また，PLE スペクトルの 2 つのピークのうち，ピーク波長 365 nm の励起帯は Ce 濃度によってその位置はシフトしなかった．一方，430 nm 付近にピークを有する励起帯ではそのピーク波長は Ce 濃度が  $x = 0.01$  から 0.1 まで増加すると 430 nm から 435 nm までシフトしていた．PLE スペクトルの構造については，次の 7.1.2 項で議論する．また，PL スペクトルと PLE ス

ペクトルで見られた Ce 濃度増加に伴うスペクトルピーク波長のレッドシフトについては後ろの 7.3 節で議論する。

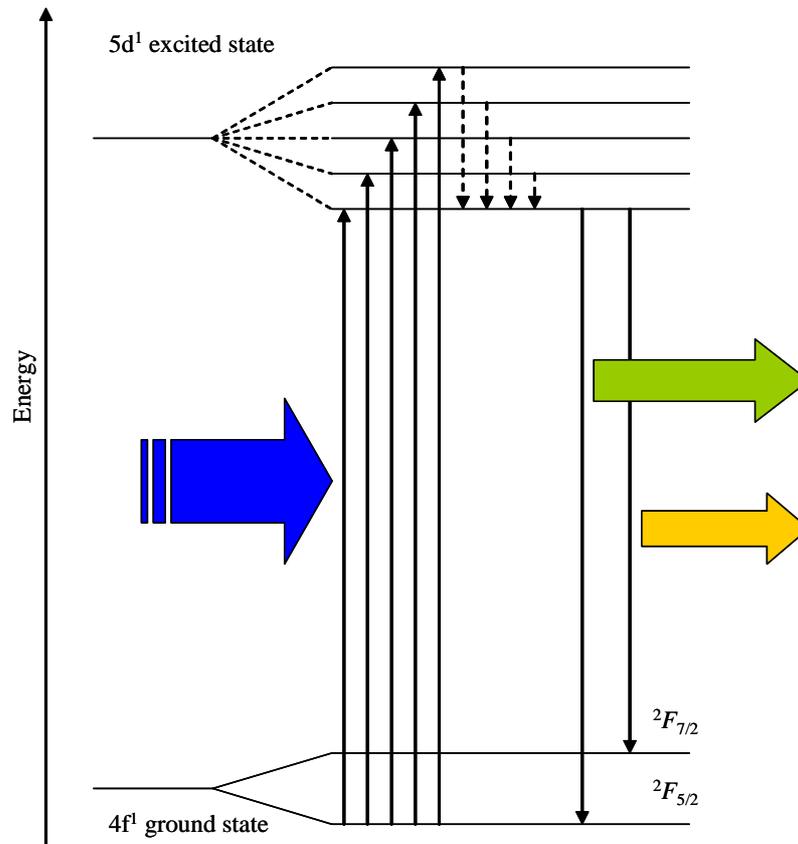


図 7.1.2  $\text{Ce}^{3+}$  の 4f-5d 軌道に関するエネルギー準位図．4f 基底状態はスピン軌道相互作用によって 2 つの準位 ( $^2F_{5/2}$ ,  $^2F_{7/2}$ ) に分裂している．また, 5d 励起状態は結晶場分裂により最大 5 つまで分裂している．5d 励起状態への遷移後はフォノンを放出して直ちに 5d 最低励起状態に遷移し, その後 5d 最低励起状態から 4f 基底状態への遷移に際して発光する．4f 基底状態は 2 つに分裂しているため, ある特定のサイトを置換した  $\text{Ce}^{3+}$  から得られる発光スペクトルは 2 つのピーク波長を有する．

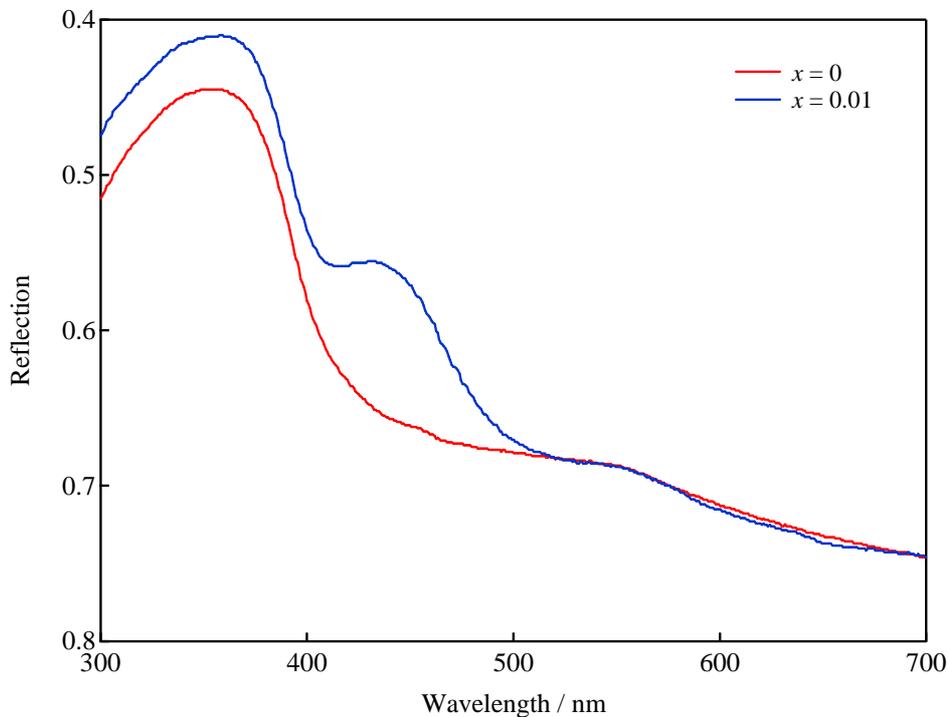
7.1.2 Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と (Gd,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の反射スペクトル

図 7.1.3 (Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の反射スペクトル．測定には積分球を有する絶対内部量子収率測定装置（浜松ホトニクス C11347-01）を用いた．

PLE スペクトルに存在する 2 つのピークの起源を明らかにするために、(Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 粉末について反射スペクトルを測定した．測定結果を図 7.3 に示す．縦軸の上向きに反射率が小さくなるように表示している．測定には積分球を有する絶対内部量子収率測定装置（浜松ホトニクス C11347-01）を用いた．この装置は試料粉末を導入する前後での励起光源の強度の変化を測定することができる．試料粉末導入後の励起光強度の減少、つまり反射率の減少は試料による励起光の吸収に由来するものである．そのため、図 7.1.3 のように表示することで図 7.1.1 の PLE スペクトルと定性的に比較することが出来る．Ce<sup>3+</sup> イオンを含まない  $x = 0$  の試料では 360 nm 付近にピークを持つ吸収が現れた．このことから、Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の PLE スペクトルで 365 nm 付近に現れたピークは Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 母体結晶のバンドギャップによる吸収だと考えられる．一方、Ce を賦活した  $x = 0.01$  の試料では 360 nm 付近の吸収帯に加えて 430 nm 付近にも吸収帯が現れた．この吸収帯は Ce<sup>3+</sup> イオンの 4f-5d 遷移に起因するものだと考えられる．以上の結果より、可視光域のピーク波長 430 nm 付近の励起帯は Ce<sup>3+</sup> イオンの 4f-5d 遷移に起因する直接励起帯、近紫外光域のピーク波長 365 nm の励起帯は Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> のバンドギャップに起因する間接励起帯であると考えられる．(Gd,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> における Ce<sup>3+</sup> の直接励起過程および間接励起過程の概念図を図 7.1.4 に示す．この結果を踏まえて図 7.1.1 の PLE スペクトルを見ると、Ce 濃度が増加するにつれて Ce<sup>3+</sup> の発光に寄与する直接励起の効率が間接励起の効率に近づいていると理解できる．

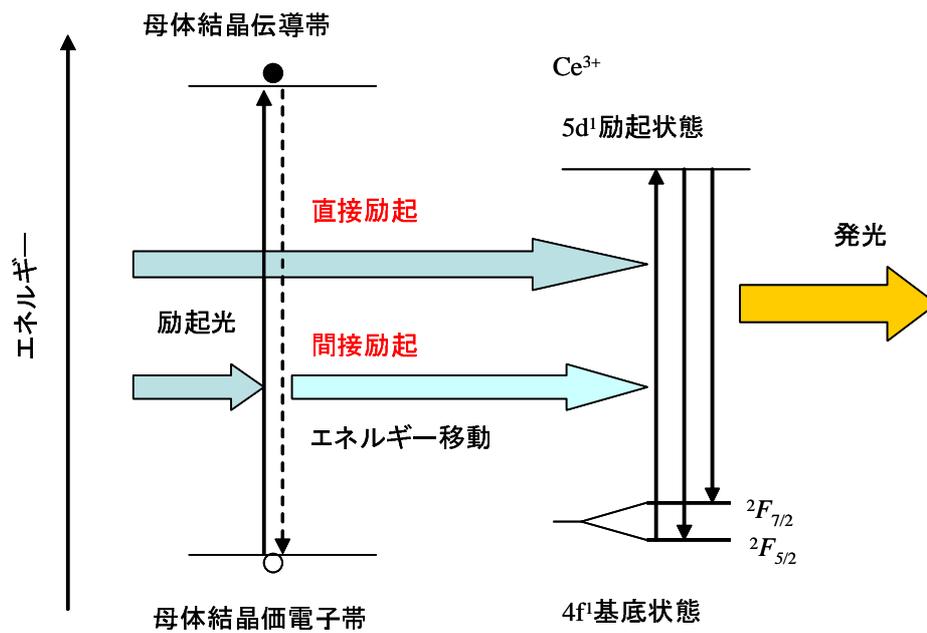


図 7.1.4 (Gd,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> における Ce<sup>3+</sup> の励起過程 .

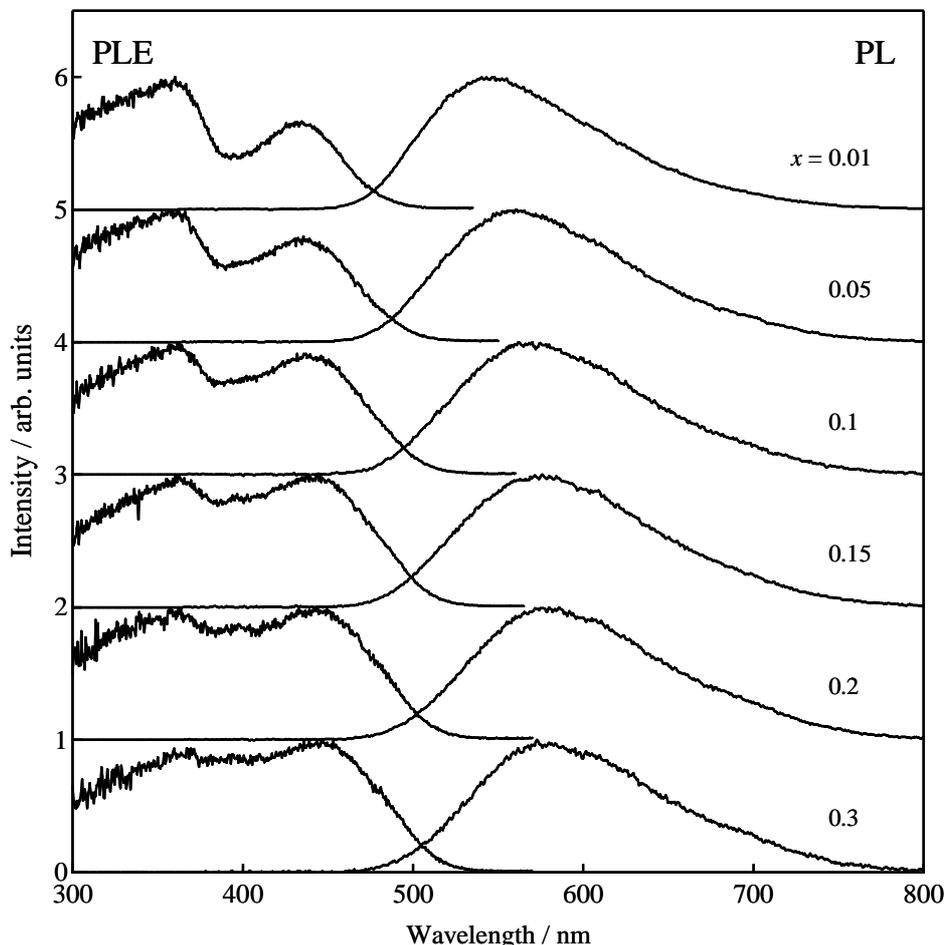
7.1.3  $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL および PLE スペクトル

図 7.1.5  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL スペクトル (右) と PLE スペクトル (左). 各スペクトルはそれぞれの最大強度で規格化してある. 対応する Ce 濃度  $x$  を図中に示した. PLE スペクトルは対応する PL スペクトルのピーク波長での発光強度をモニターした.

図 7.1.5 に  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL スペクトルおよび PLE スペクトルを示す.  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  と同様に,  $\text{Ce}^{3+}$  イオンの  $5d-4f$  ( $^2F_J$ ) ( $J = 5/2, 7/2$ ) 遷移に起因する発光が PL スペクトルに現れている. また, ピーク波長は Ce 濃度が増加するにつれてレッドシフトしており,  $x = 0.01-0.3$  の間に 545 nm から 580 nm までシフトした. PLE スペクトルも同様に 300 nm から 500 nm にかけて幅広いスペクトル形状を有しており, 360 nm と 440 nm 付近にピークを持つ構造をしていた. このことから,  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体も  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体と同じように, 白色 LED の励起光である近紫外光域から青色光域で発光する LED で効率よく励起されて黄 ~ 橙色で発光する材料であることが明らかになった.  $(440 \text{ nm 付近の PLE ピーク強度}) / (360 \text{ nm の PLE ピーク強度})$  を計算すると,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  と同様に Ce 濃度の増加と共にその値は増加していた.  $x = 0.01$  では 0.5 であるのに対し,  $x = 0.3$  では 1.1 まで増加している. これら 2 つの励起帯は図 7.1.4 に示したような  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の場合と同様に, 440 nm 付近にピークを持つ励起帯は  $\text{Ce}^{3+}$  の直接励起, 360 nm にピークを持つ励起帯は  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  の母体結晶の吸収による間接励起にそれぞれ起因すると考えられる.

また、PLE スペクトルの 2 つのピークのうち、ピーク波長 360 nm の励起帯は Ce 濃度によってその位置はシフトしなかった。一方、440 nm 付近にピークを有する励起帯ではそのピーク波長は Ce 濃度が  $x = 0.01$  から 0.1 まで増加すると 435 nm から 445 nm までシフトしていた。PLE スペクトルの構造については、次の 7.1.4 項で議論する。 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL および PLE スペクトルのピーク波長比較と  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  でもみられた PL および PLE スペクトルの Ce 濃度増加に伴うピーク波長のレッドシフトに関する議論は後ろの 7.3 節に示す。

#### 7.1.4 $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$ と $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ の反射スペクトル

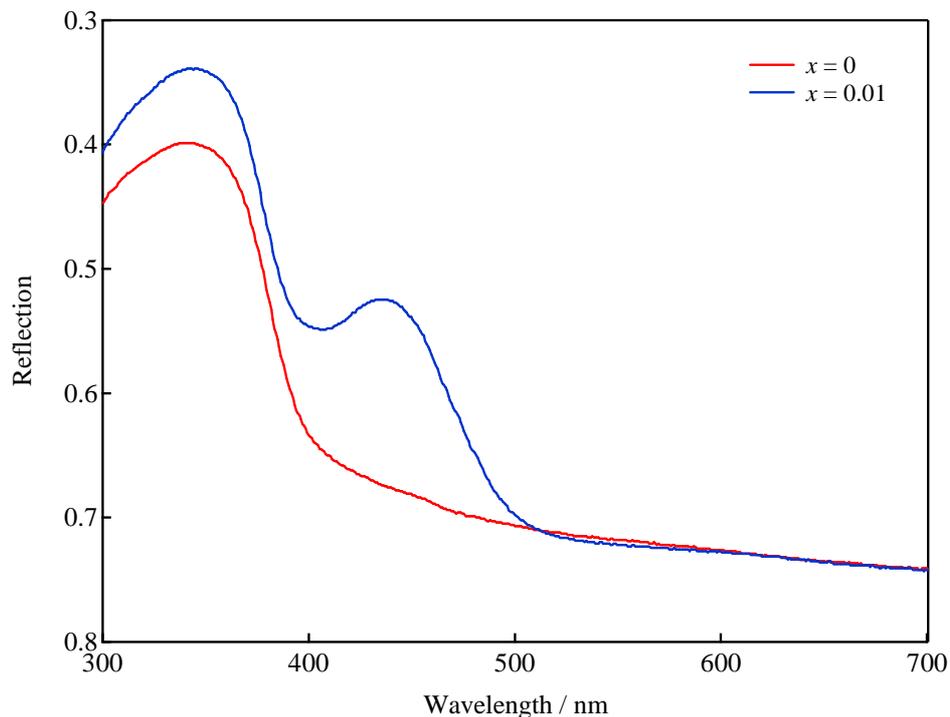


図 7.1.6  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の反射スペクトル。測定には積分球を有する絶対内部量子収率測定装置（浜松ホトニクス C11347-01）を用いた。

図 7.1.6 に  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  粉末の反射スペクトルを示す。測定には  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  とおなじように積分球を有する絶対内部量子収率測定装置（浜松ホトニクス C11347-01）を用いた。 $\text{Ce}^{3+}$  イオンを含まない  $x = 0$  の試料では 345 nm 付近にピークを持つ吸収が現れた。この値は  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  の 360 nm より短波長側に位置し、 $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  のバンドギャップの方が広いことを示唆している。一方、Ce を賦活した  $x = 0.01$  の試料では 345 nm 付近の吸収帯に加えて 440 nm 付近にも吸収帯が現れた。この吸収帯は  $\text{Ce}^{3+}$  イオンの 4f-5d 遷移に起因するものだと考えられる。以上の結果より、 $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  についても可視光域のピーク波長 440 nm 付近の励起帯は  $\text{Ce}^{3+}$  イオンの 4f-5d 遷移に起因する直接励起帯、近紫外光域のピーク波長 360 nm の励起帯は  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  のバンドギャップに起因する間接励起帯であることが確かめられた。

## 7.2 内部量子効率

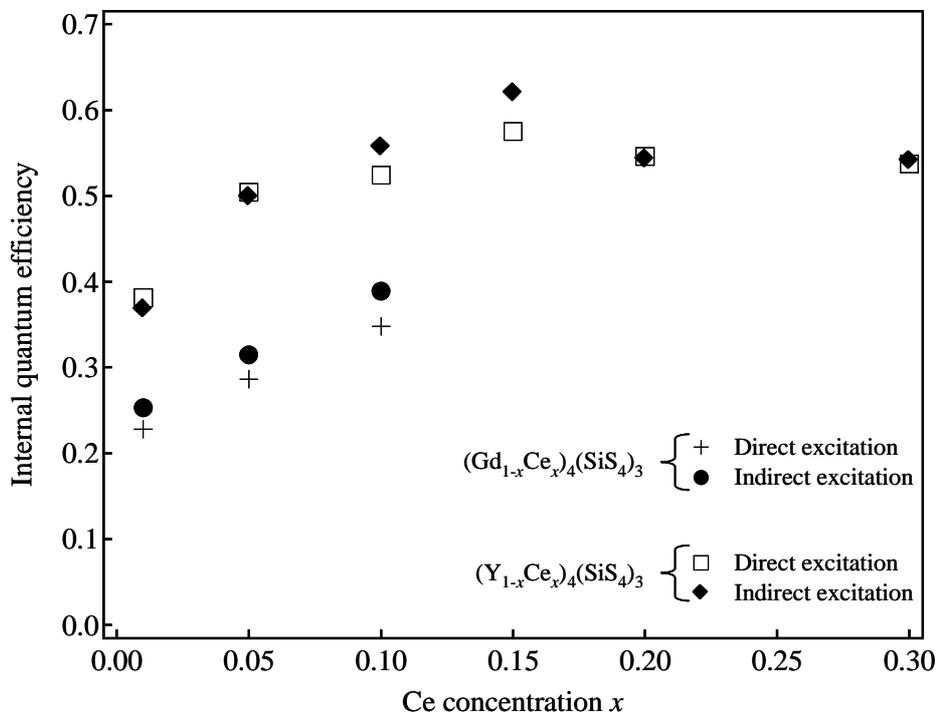


図 7.2.1  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の内部量子効率．それぞれの試料について励起光波長に母体結晶による間接励起帯のピーク波長と  $\text{Ce}^{3+}$  の直接励起帯のピーク波長を選択して測定した．

図 7.2.1 に  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の内部量子効率を示す．いずれの試料の場合でも、間接励起帯で励起しても直接励起帯で励起しても内部量子効率は 8% 以内で一致していた．また、Ce 濃度  $x = 0.01-0.1$  の範囲で  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の内部量子効率は  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の値より小さくなっていった． $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  では Ce 濃度の増加と共に内部量子効率は増加し、 $x = 0.1$  のとき最大値 39% を取ることが明らかになった． $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  では Ce 濃度の増加に伴い内部量子効率が上昇し  $x = 0.15$  で最大値 62% を取ったのち、 $x = 0.2$  以降では減少する傾向が見られた．

ここで内部量子効率の Ce 濃度  $x$  依存性について考察を行う．多くの蛍光体試料において、その内部量子効率は濃度消光の影響で発光中心濃度が増加すると低下する [105]．しかし今回の結果ではそれとは逆に Ce 濃度  $x$  が増加するにつれて内部量子効率が増加しており特異な性質を示しているといえる．この原因として考えられるのは、発光中心である  $\text{Ce}^{3+}$  の光イオン化現象である [139, 140]．光イオン化現象とは、 $\text{Ce}^{3+}$  が 5d 励起状態になったとき熱励起により母体結晶の伝導帯に電子が移動してしまう現象であり、発光中心の発光効率を低下させる原因になる．この現象は母体結晶の伝導帯の底と 5d 励起状態のエネルギーの差が小さいほど起きやすい．図 7.1.3 および図 7.1.6 の結果から、 $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  のほうが母体結晶のバンドギャップが狭いと考えられ、母体結晶の伝導帯の底と  $\text{Ce}^{3+}$  の 5d 励起状態とのエネルギー差はより小さくなると予想される．よって、今回作製した試料では  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  のほうが  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  に比べて内部量子効率が小さくなってしまったと考えられる．

また、光イオン化現象は熱励起による機構であるため、試料温度を室温から冷却していくとその発現は

抑制され、その結果  $\text{Ce}^{3+}$  に起因する発光強度は増大すると考えられる。よって、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の低温で測定した PL スペクトルの積分強度は室温のものより高い値を示すことが予想される。それを確かめるために  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  について 300 K および 20 K で PL スペクトルの測定を行い、その積分強度を比較する。図 7.2.2 および図 7.2.3 に 300 K および 20 K で測定した  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL スペクトルを示す。いずれの測定も、試料をクライオスタット内に装着して同じ粉末量と光学配置で行ったため、その強度を比較することが出来る。両試料において、20 K で測定したほうが 300 K で測定したものより PL スペクトルの積分強度が上昇しており、 $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  では 300 K の 1.7 倍、 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  では 300 K の 1.3 倍になっていた。低温と室温での強度比が大きいほど、室温において  $\text{Ce}^{3+}$  が消光していることを意味している。 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  の方が室温での消光が少なく、室温にて内部量子効率が高いという図 7.2.1 の結果と矛盾しない。20 K から 300 K の間での発光強度の低下は上述の  $\text{Ce}^{3+}$  の光イオン化現象による消光に起因していると考えられ、本研究で作製された試料において  $\text{Ce}^{3+}$  の光イオン化現象が起こっていることを示唆する結果が得られた。

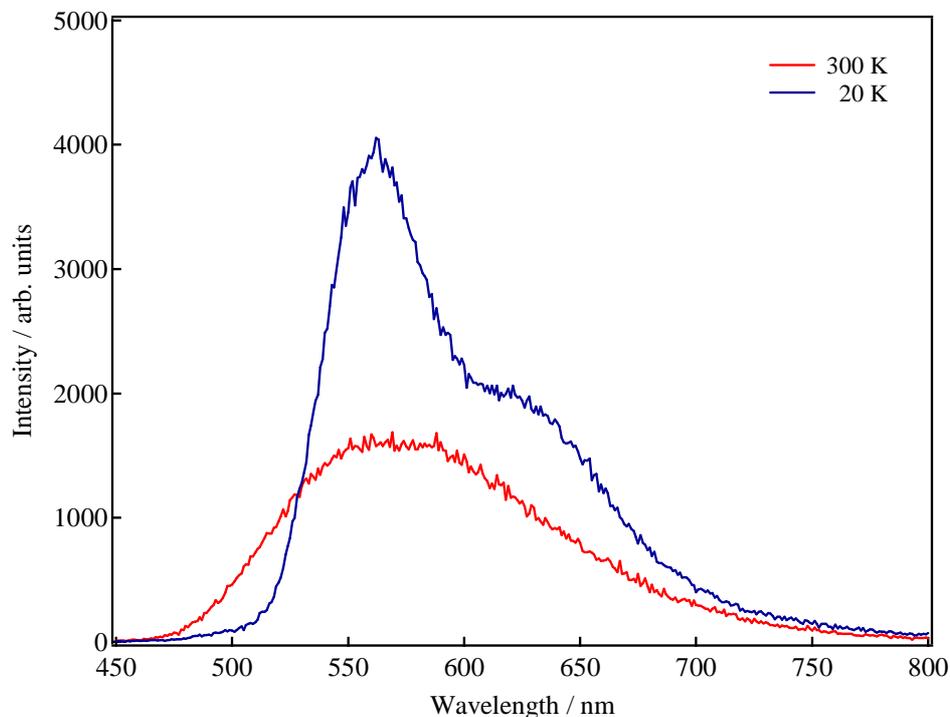


図 7.2.2  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  における PL スペクトルの強度変化。励起光波長は 430 nm である。

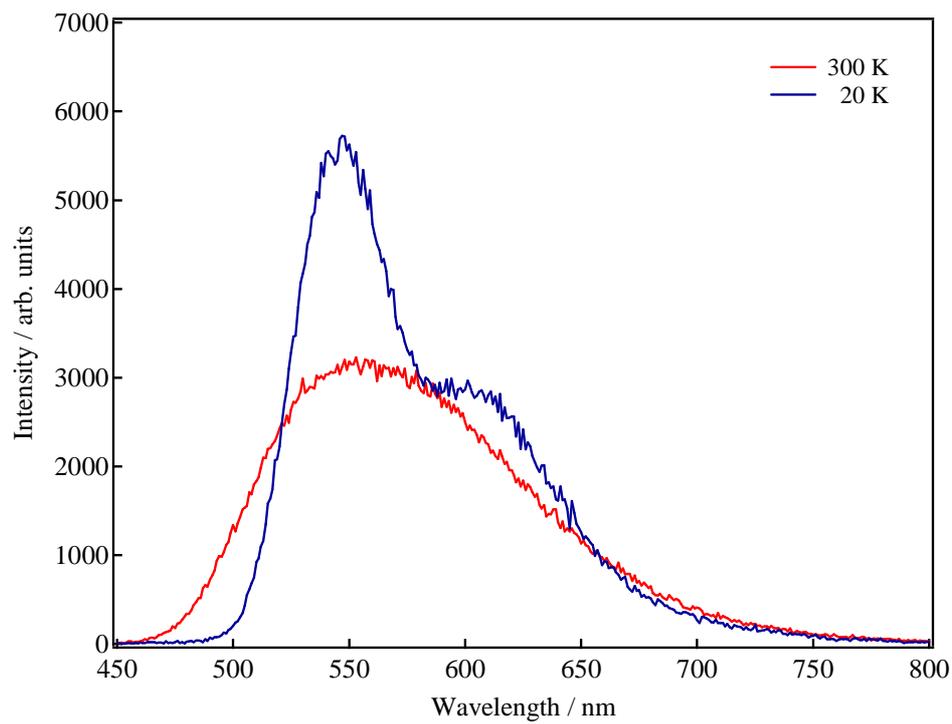


図 7.2.3  $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  における PL スペクトルの強度変化．励起光波長は 430 nm である．

### 7.3 PL および PLE スペクトルのピーク波長に関する議論

本節では図 7.1.1 と図 7.1.5 で示した  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL および PLE スペクトルのピーク波長について議論する．まず，同じ Ce 濃度  $x$  における両者の PL および PLE スペクトルにおけるピーク波長について比較と議論を行う．次に各蛍光体試料の Ce 濃度の増加に伴う PL および PLE ピーク波長のレッドシフトについて議論する．

#### 結果の整理

表 7.3.1 に  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL スペクトルと PLE スペクトルのピーク波長を示す．同じ Ce 濃度  $x$  の試料では，PL ピーク波長は  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  のほうが  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  より長波長側に位置している．一方， $\text{Ce}^{3+}$  の直接励起帯に対応する PLE ピーク波長は  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  のほうが  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  より短波長側に位置している．また， $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL ピーク波長は Ce 濃度の増加に伴いレッドシフトしている．両者の  $\text{Ce}^{3+}$  の直接励起帯に対応する PLE ピーク波長は PL ピーク波長同様 Ce 濃度の増加に伴いレッドシフトしている．母体結晶による間接励起帯に対応するピーク波長は Ce 濃度によって変化していない．以上を踏まえた上で議論を行う．

表 7.3.1 PL および PLE スペクトルピーク波長の Ce 濃度  $x$  依存性．

$(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$	PLE peak / nm		PL peak / nm
	母体結晶による間接励起	$\text{Ce}^{3+}$ の直接励起	
$x = 0.01$	365	430	575
0.05	365	430	575
0.1	365	435	595
$(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$	PLE peak / nm		PL peak / nm
	母体結晶による間接励起	$\text{Ce}^{3+}$ の直接励起	
$x = 0.01$	360	435	545
0.05	360	435	560
0.1	360	440	570
0.15	360	440	575
0.2	360	445	580
0.3	360	445	580

### 7.3.1 同じ Ce 濃度 $x$ での $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$ と $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$ との比較

同じ Ce 濃度で比較すると,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL ピーク波長は  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  より長波長側に位置している. 1.3 節の図 1.3.4 に示したように, 同じ結晶構造をとる場合には格子定数が減少するほど発光ピーク波長はレッドシフトすると予想される. しかし, 今回の結果では表 6.2.1 および表 6.2.2 に示したように  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  のほうが  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  より格子定数が大きく, ピーク波長のシフト方向が逆であった. よって,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL ピーク波長について母体結晶の格子定数だけでは議論できない. 一方, PLE スペクトルにおける  $\text{Ce}^{3+}$  の直接励起帯のピーク波長を比較すると  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  のほうが  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  より短波長側に位置している. これらの励起帯はそれぞれの結晶内での  $\text{Ce}^{3+}$  における 5d 最低励起状態に対応すると考えられる. 1.3 節の図 1.3.4 に示したように,  $\text{Ce}^{3+}$  の 5d 軌道の結晶場分裂幅は発光中心と配位子との距離が長くなるほど小さくなり, その最低励起状態と基底状態とのエネルギー差は大きくなる. その結果, 励起帯のピーク波長はブルーシフトする. 表 6.2.1 および表 6.2.2 によると,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  のほうが  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  より格子定数が大きい. そのため, 発光中心と配位子との平均距離も  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  のほうが長くなっている可能性が高い. これは  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  結晶内の各 Gd サイトの Gd-S 平均距離が  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  に近い格子定数を持つ  $\text{Dy}_4(\text{SiS}_4)_3$  結晶内の各 Dy サイトの Dy-S 平均距離よりも 0.7% から 0.8% 長いことから予想できる [133, 135]. よって, 5d 軌道の結晶場分裂幅は  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の方が小さくなっていると考えられる. そのため, 両者の PLE スペクトルにおける  $\text{Ce}^{3+}$  直接励起帯のピーク波長の関係は格子定数の違いから説明がつく. また,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL ピーク波長の関係性はストークスシフトの大小で理解できる. ここでいうストークスシフトは励起光波長と発光波長の差を意味しており, 今回の場合  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の方がストークスシフトが大きい材料であるといえる. これは 1.3 節の配位座標モデル (図 1.3.8 参照) の説明でもあったように, 基底状態での  $\text{Ce}^{3+}$  の平衡位置と励起状態での  $\text{Ce}^{3+}$  の平衡位置の差もしくはポテンシャル曲線の曲率が大きくなっていることを意味している. このことから, 両者で  $\text{Ce}^{3+}$  が置換している希土類サイトまわりの配位構造が異なっている可能性が高い. 今後  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  の原子配置や  $\text{Ce}^{3+}$  によって置換される希土類サイトを調査することで明らかにできると考えられる.

### 7.3.2 Ce 濃度 $x$ 増加による PL および PLE スペクトルの変化

次に,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL および PLE スペクトルの Ce 濃度増加に伴うレッドシフトについて議論する. いずれの蛍光体でも, その格子定数  $a, b, c$  は Ce 濃度  $x$  の増加に伴い増加していることは表 6.2.1 および表 6.2.2 に示した通りである. また, 表 7.3.1 に示したようにいずれの蛍光体も Ce 濃度  $x$  の増加に伴い  $\text{Ce}^{3+}$  自身の吸収と発光に起因する PL および PLE ピーク波長はレッドシフトしている. 1.3 節の結晶場理論の項目で示したが, 格子定数の変化によって PL および PLE スペクトルのピーク波長変化を説明する場合, 同じ結晶構造では格子定数が大きくなるほど発光ピーク波長はブルーシフトするはずである. そのため, PL および PLE スペクトルのレッドシフトについては格子定数変化以外の要素が支配的になっている可能性が高い. その原因を探るために時間分解 PL スペクトル測定と発光減衰測定を行った結果を 7.4 節に示す.

## 7.4 時間分解 PL スペクトル測定と発光減衰測定

$(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL および PLE スペクトルの Ce 濃度  $x$  依存性は格子定数の Ce 濃度  $x$  依存性では説明が出来ない．本節では Ce 濃度  $x$  の増加に伴う PL および PLE スペクトルのレッドシフトをそれらスペクトル内に含まれる複数の成分によるものと仮定し，その存在を確認することを目的として時間分解 PL スペクトル測定を行った結果を示す．また，複数の発光成分のうち，短波長側に存在する発光成分と長波長側に存在する発光成分の減衰時間を発光減衰曲線から見積もる．

### 7.4.1 時間分解 PL スペクトル

Ce 濃度  $x$  の増加に伴う PL および PLE スペクトルのレッドシフトの原因の 1 つとして考えられるのは，スペクトル内に異なるピーク波長を持つ成分が複数存在している場合である．本研究の第 3 章で， $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体における PL ピーク波長の Eu 濃度依存性は 2 つの発光成分の強度比変化で説明できることを明らかにした． $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  結晶には異なる Gd サイトが 4 つ存在することが報告されている [133]．また，今回  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  と格子定数を比較した  $\text{Dy}_4(\text{SiS}_4)_3$  でも 4 つ存在している [135]．そのため， $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL および PLE スペクトルにも複数のスペクトル成分が含まれていると考えられる．そこで，第 3 章の 3.3 節でも行ったように，両試料の時間分解 PL スペクトルを測定することで PL スペクトル内に複数のスペクトル成分が存在することを確認する．

図 7.4.1 に  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の時間分解 PL スペクトルを示す．いずれの試料でも，各 Ce 濃度  $x$  におけるスペクトルが時間が経過するとレッドシフトすることが明らかになった．この結果は両蛍光体試料の PL スペクトル内に発光減衰時間の異なる発光成分が存在していることを意味する．それら複数の発光成分は異なる希土類サイトを置換した  $\text{Ce}^{3+}$  の  $5d-4f$  ( ${}^2F_J$ ) ( $J = 5/2, 7/2$ ) 遷移に起因するものだと考えられる．

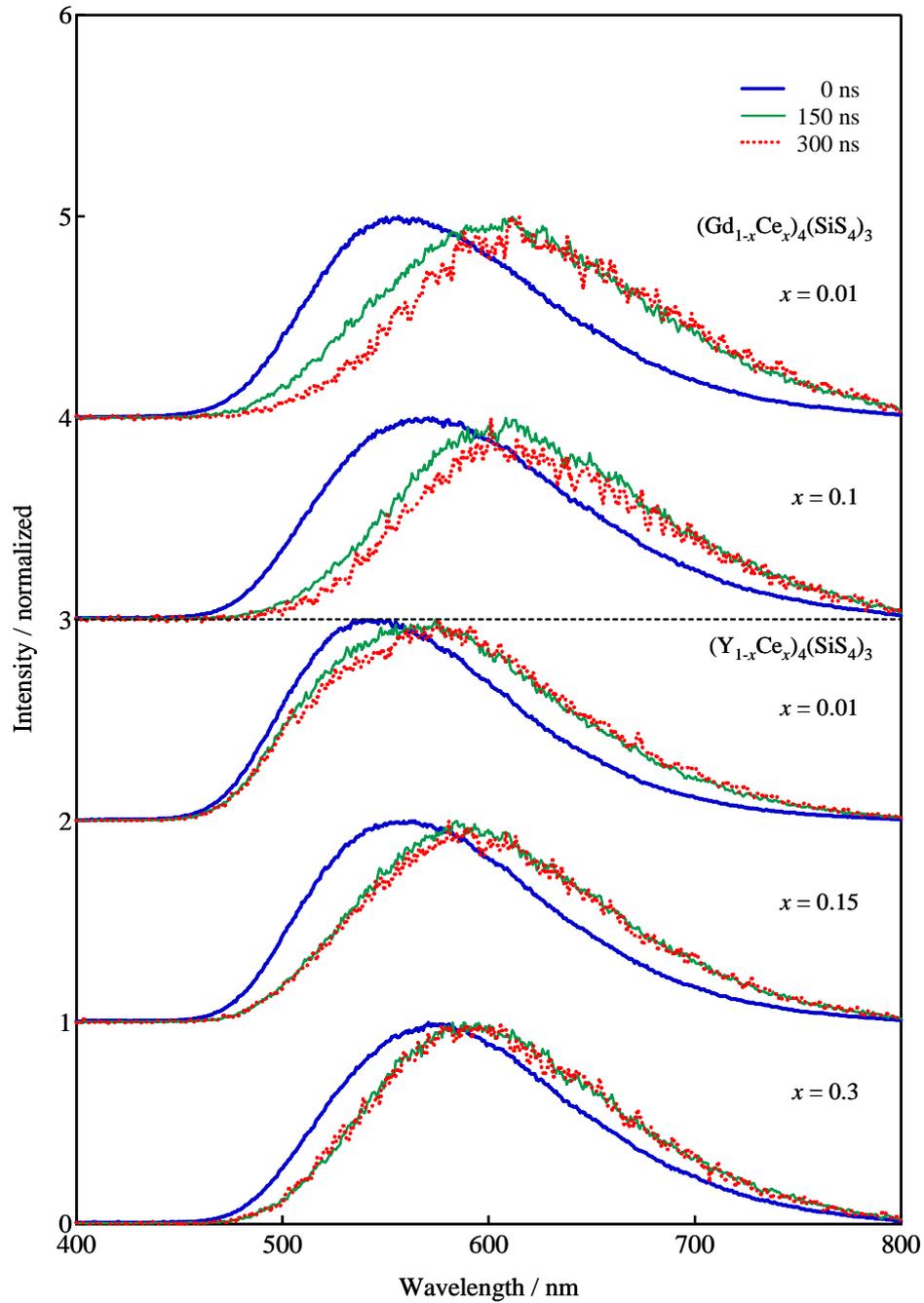


図 7.4.1  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の時間分解 PL スペクトル．各スペクトルはそれぞれの最大強度で規格化してある．Gate 幅を 10 ns に設定して測定を行った．スペクトルのピーク強度が最大になったときを 0 ns として Delay time を図中に示した．

## 7.4.2 発光減衰曲線

時間分解 PL スペクトルの測定により,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL スペクトルは複数の発光成分を含むことが明らかになった. 複数の発光成分のうち, 短波長側に位置する発光成分と長波長側に位置する発光成分の発光減衰時間を見積もるために各試料の時間分解 PL スペクトルにおける 400-500 nm および 700-800 nm の範囲でその積分強度を計算し, 発光減衰曲線を作製した. その結果を図 7.4.2 および図 7.4.3 に示す. いずれの試料においても単一指数関数型から変形した発光減衰曲線が得られた. この原因としては  $\text{Ce}^{3+}$  間での交差緩和 [105], 複数の異なるサイトを置換した  $\text{Ce}^{3+}$  からの発光スペクトルの重なり,  $\text{Ce}^{3+}$  の光イオン化現象など様々な要因が考えられる. さらに 3.1 節にも示したように, 本研究では時間分解 PL スペクトル測定の励起光として Nd:YAG レーザーの三倍高調波 (355 nm) を利用している. そのため図 7.1.1 および図 7.1.5 に示した各試料の PLE スペクトルからも明らかのように, 今回測定した時間分解 PL スペクトルおよび発光減衰曲線は  $\text{Ce}^{3+}$  が母体結晶によって間接励起されている状態である. よって, その緩和過程は単一指数関数では表せないことが予想される.

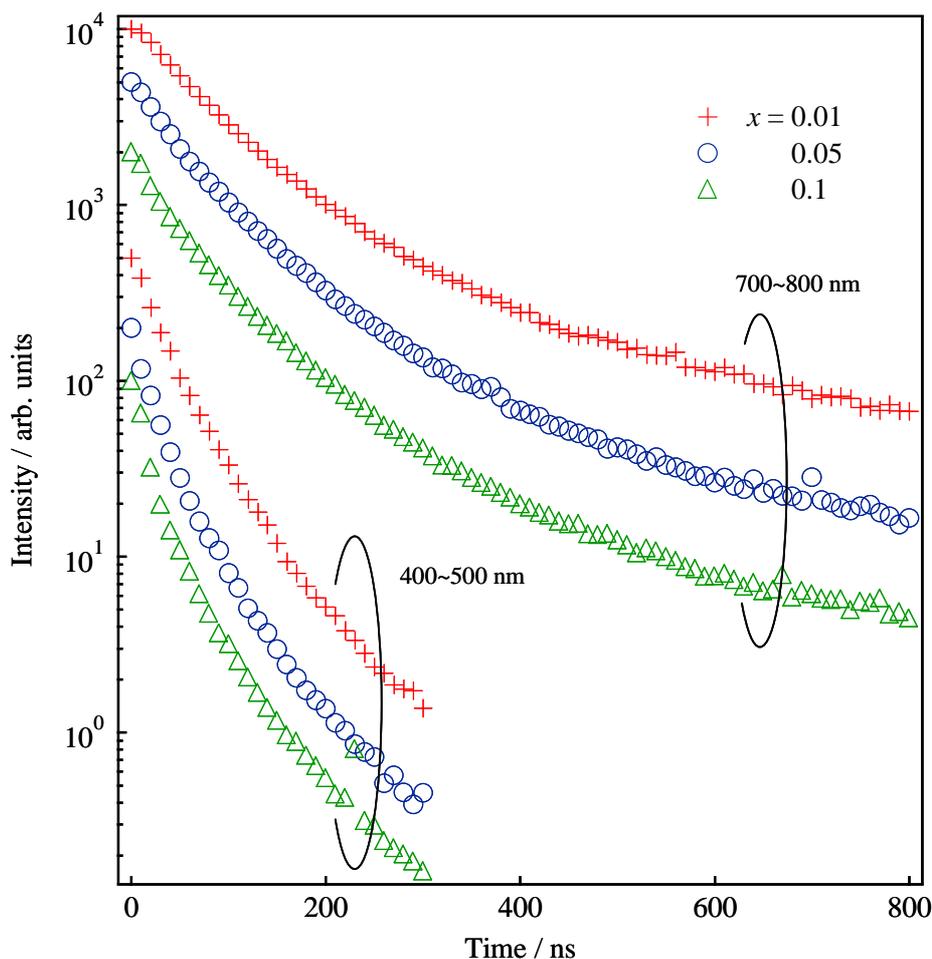


図 7.4.2  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の発光減衰曲線. それぞれ時間分解 PL スペクトルの 400~500 nm および 700~800 nm の波長範囲の積分強度をプロットすることで作成した.

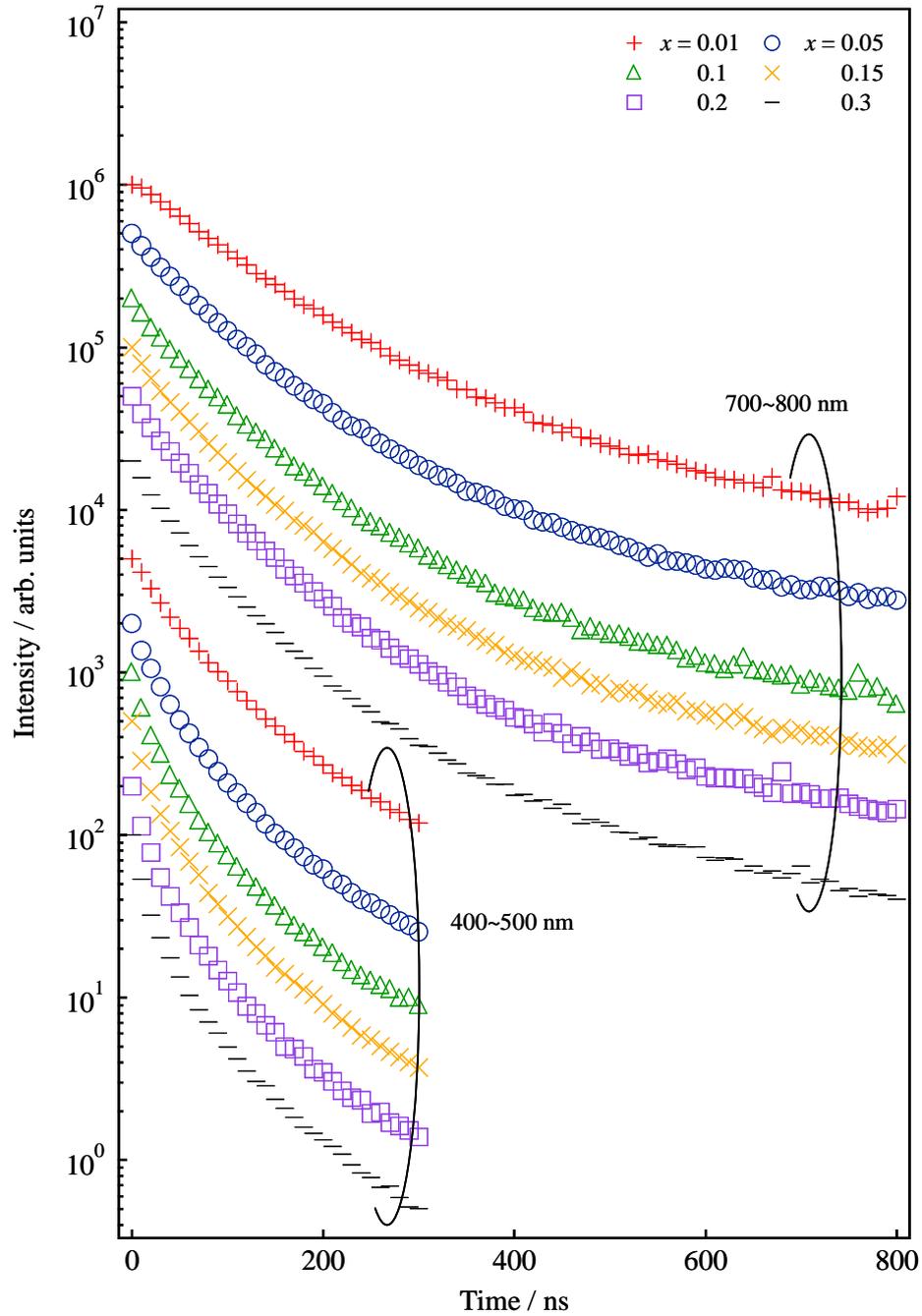


図 7.4.3  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の発光減衰曲線．それぞれ時間分解 PL スペクトルの 400~500 nm および 700~800 nm の波長範囲の積分強度をプロットすることで作成した．

## 7.4.3 発光減衰時間の Ce 濃度依存性

発光減衰曲線測定の結果から,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の発光減衰過程は複雑であると考えられ, その緩和機構を明らかにすることは容易ではない. そこで本研究では,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の発光減衰曲線において最大発光強度から  $1/e$  の強度になるまでの時間を実効的な発光減衰時間と定義して各発光減衰曲線についてその値を求めて比較を行う. 図 7.4.4 に各発光減衰曲線の減衰時間  $\tau_1$ (Gd-thiosilicate, 400-500 nm),  $\tau_2$ (Gd-thiosilicate, 700-800 nm),  $\tau_3$ (Y-thiosilicate, 400-500 nm),  $\tau_4$ (Y-thiosilicate, 700-800 nm) を示す. いずれの減衰時間も Ce 濃度の増加に伴って減少している. 3.3 節の発光減衰曲線の項目に示したように, 減衰時間  $\tau$  は輻射遷移確率と非輻射遷移確率の和の逆数と定義されている. よって, 減衰時間の減少はそれら遷移確率の増加に起因している.  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の内部量子効率を図 7.2.1 で示したように Ce 濃度  $x$  の増加に伴って増加していた. この結果から,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の Ce 濃度  $x$  の増加に伴う減衰時間の減少は輻射遷移確率の増加が支配的であるといえる. 今回の発光減衰曲線の測定では  $\text{Ce}^{3+}$  は母体結晶によって間接励起されており, Ce 濃度が増加するにつれて間接励起効率が増加し, 母体結晶のエネルギー準位内での非輻射遷移が減少したと予想される.

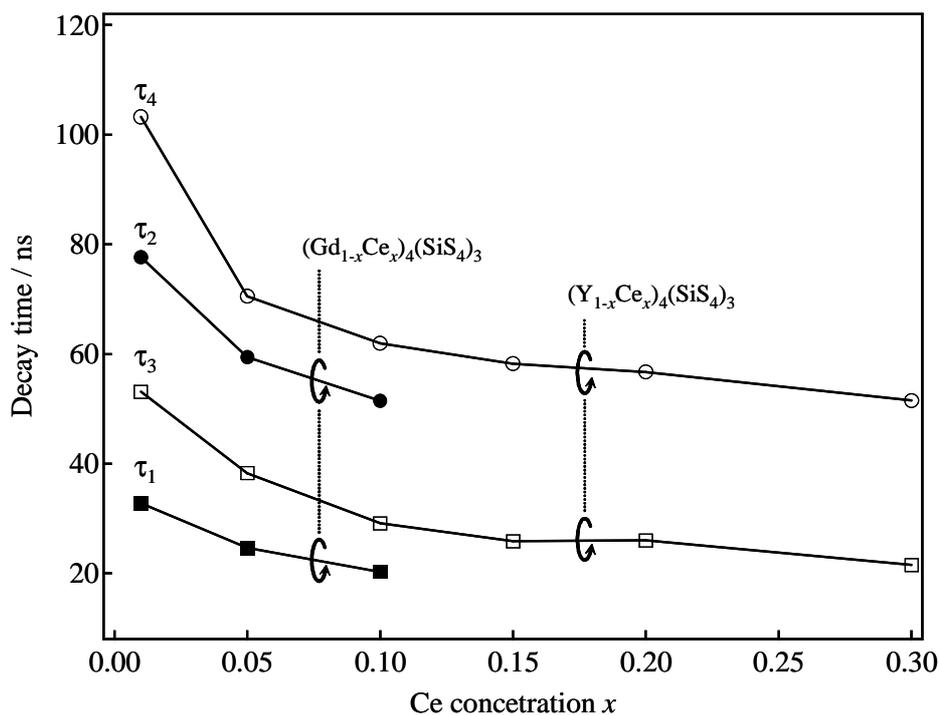


図 7.4.4  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の発光減衰時間  $\tau_1$ (図 7.4.2, 400-500 nm),  $\tau_2$ (図 7.4.2, 700-800 nm) と  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の発光減衰時間  $\tau_3$ (図 7.4.3, 400-500 nm),  $\tau_4$ (図 7.4.3, 700-800 nm). 括弧内に対応する発光減衰曲線を示した.

## 7.5 低温 PL および PLE スペクトル

本節では  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL および PLE スペクトルに存在する複数のスペクトル成分をより明瞭に分離するために、20 K で PL および PLE スペクトルの測定を行う。1.3 節の配位座標モデルの項で説明したように、 $\text{Ce}^{3+}$  など希土類元素の PL および PLE スペクトル幅は格子振動の影響を受けて変化する。低温でそれらスペクトルの測定を行うとそれぞれのスペクトル成分の半値全幅は減少する。よって、試料を冷却した状態で PL スペクトルの励起波長や PLE スペクトルのモニター波長を適切に選択すれば、複数のスペクトル成分を分離することが容易になる。 $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  について 20 K での PL スペクトルと PLE スペクトルを励起光波長またはモニター波長を変化させて測定することでスペクトル内に存在する複数の成分を分離する。

### 7.5.1 PL スペクトルの励起光波長の決定

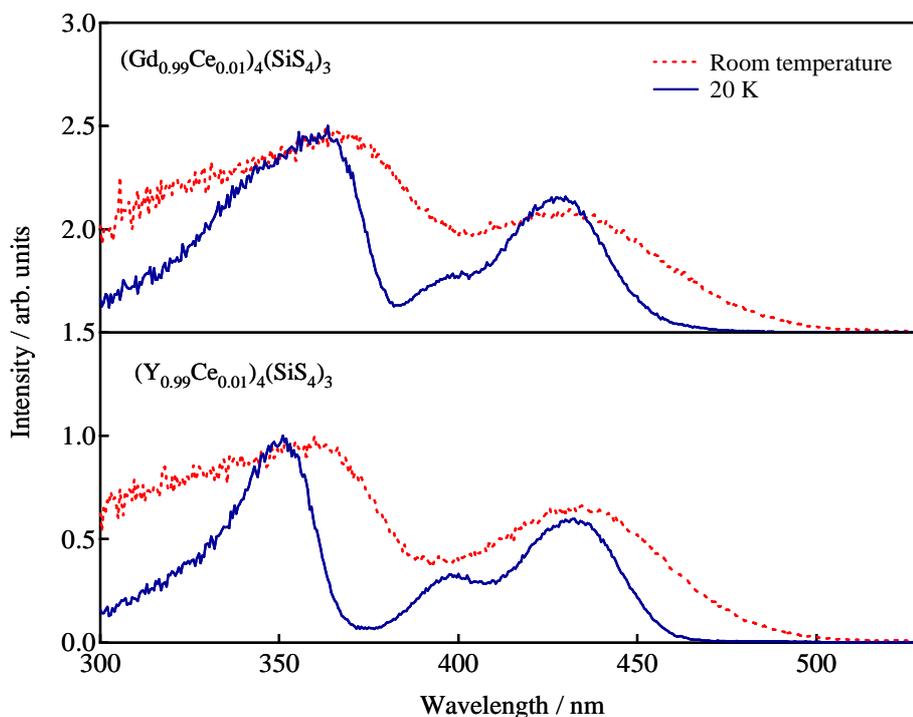


図 7.5.1  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  の室温と 20 K での PLE スペクトル。各スペクトルはそれぞれの最大強度で規格化してある。PLE スペクトルのモニター波長はそれぞれの室温での PL ピーク波長 (575 nm と 545 nm) である。

前述の通り、PL スペクトル内の複数の成分を分離するためには適切な波長の光で試料を励起する必要がある。そこで、まずは室温における PL スペクトルのピーク波長をモニターして 20 K での PLE スペクトルを得た。図 7.5.1 に  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  の室温および 20 K における PLE スペクトルを示す。 $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  では 365 nm、 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  では 350 nm に母体結晶による吸収に相当する励起帯が現れた。今回はスペクトル成分を分離することが目的であり、母体結晶による間接励起では異なるサイトに置換された  $\text{Ce}^{3+}$  を一緒に励起してしまうと考えられる。そのため、これ以降は  $\text{Ce}^{3+}$  の直接吸収に由来する 380 nm より長波側に位置する励起帯について議論す

る．380 nm より長波側の励起帯ではいずれの試料でも 400 nm および 430 nm 付近にピークが存在する．これらピークの起源は図 7.1.2 に示した  $Ce^{3+}$  の 4f 軌道から結晶場分裂した 5d 軌道への遷移であると考えられる．

### 7.5.2 低温 PL および PLE スペクトル測定とスペクトル内の成分の分離

図 7.5.2 に、20 K まで冷却した  $(Gd_{0.99}Ce_{0.01})_4(SiS_4)_3$  および  $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_4(SiS_4)_3$  について、励起光波長とモニター波長を変化させて測定した PL および PLE スペクトルを示す．図 7.5.2(a) と図 7.5.2(b) には図 7.5.1 の 20 K における  $Ce^{3+}$  の直接励起帯のピーク波長である 400 nm、430 nm を励起光波長として測定した PL スペクトルを示す．いずれの試料でも 550 nm 付近および 600 nm より長波長側の 2 箇所ピークを有する PL スペクトルが得られた．短波長側のピーク強度に対する長波長側の PL ピーク強度比を比較すると、図 7.5.2(a) では 0.6~0.7 倍であるのに対して図 7.5.2(b) では 0.5 倍であった．励起光波長によってスペクトル形状が変化するという事は、これらの PL スペクトルには複数の発光成分が含まれていることを示している．550 nm 付近のピークにおける発光強度をモニターして得られた PLE スペクトルを図 7.5.2(a)、600 nm より長波長側に存在するピークにおける発光強度をモニターして得られた PLE スペクトルを図 7.5.2(b) にそれぞれ示す．その結果、図 7.5.2(a) での PLE スペクトル強度は 450 nm より長波長側ではゼロになっているのに対して、図 7.5.2(b) では 500 nm まで裾を引いた PLE スペクトルとなっており、明らかにその形状が異なっている．このことから、図 7.5.2(b) の PLE スペクトルには図 7.5.2(a) の PLE 成分に加えて、さらに他の PLE 成分が含まれていることが示唆される．そこで PL スペクトルの励起光波長を 470 nm として PL スペクトルを測定し、その結果を図 7.5.2(c) に示す．この PL スペクトルは図 7.5.2(a) と図 7.5.2(b) で見られたものとは明らかに異なっており、550 nm または 560 nm をピークに持つ発光バンドは消失し、610 nm または 625 nm をピークに持つ発光バンドのみが現れている．また、700 nm における PL スペクトル強度をモニターして得られた PLE スペクトルを図 7.5.2(c) 左に示した．これも図 7.5.2(a) と図 7.5.2(b) の PLE スペクトルと異なる形状であった．大きなピークが 450 または 455 nm に現れ、この波長は図 7.5.2(a) および図 7.5.2 の PLE ピーク波長よりも長波長側にある．図 7.5.2(a)、(b)、(c) の PLE スペクトルを比較すると、そのモニター波長より、図 7.5.2(a) と (c) はそれぞれ特定の希土類サイト 1 つを置換している  $Ce^{3+}$  の励起帯に対応したスペクトルが得られていると考えられる．一方、図 7.5.2(b) にはその両方の励起帯が重なったものが現れていた．以上の結果から、 $(Gd_{0.99}Ce_{0.01})_4(SiS_4)_3$  と  $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_4(SiS_4)_3$  の PL および PLE スペクトルには明らかに少なくとも 2 個の成分が含まれていることがわかる．

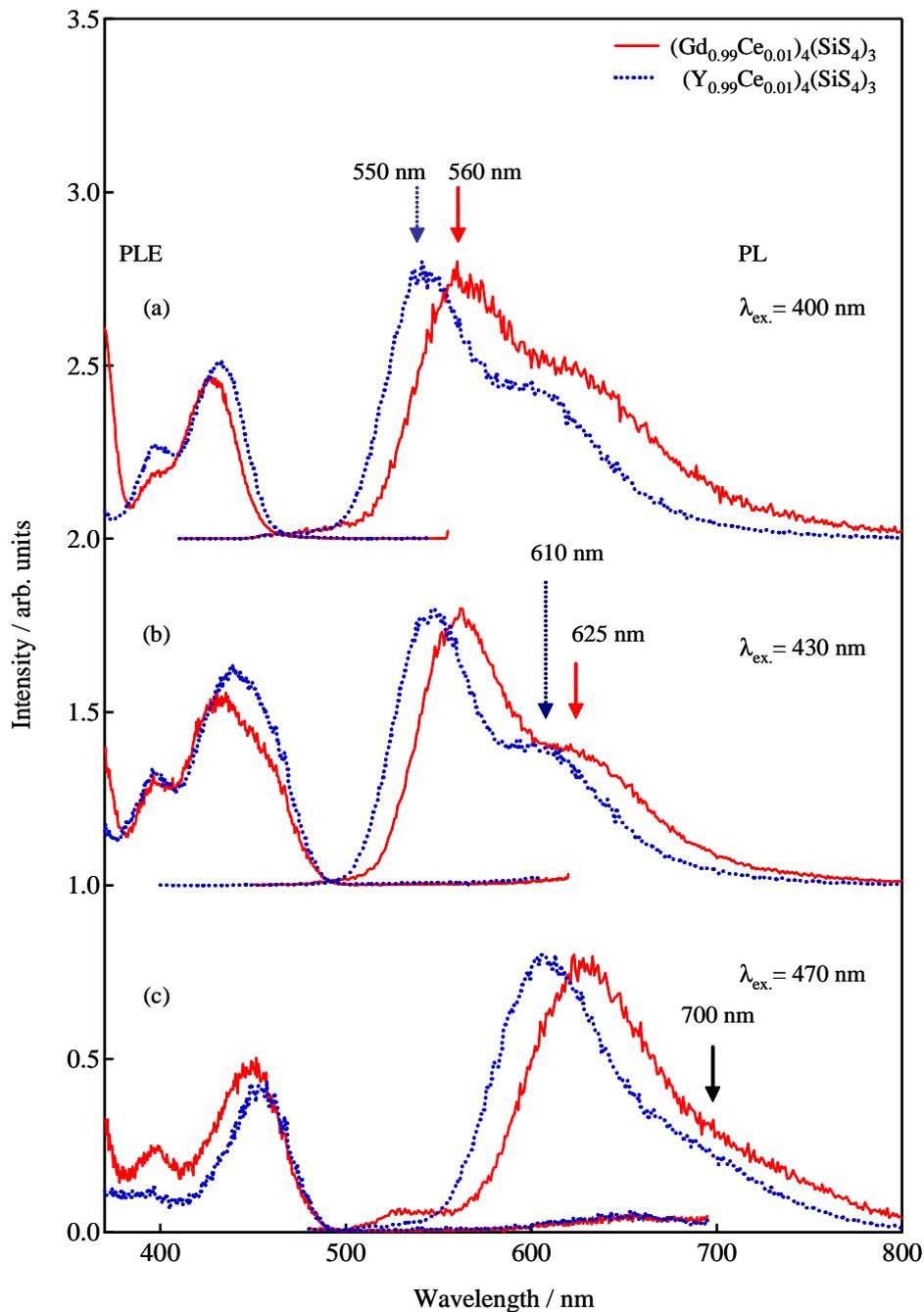


図 7.5.2  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  のサイト選択 PL および PLE スペクトル. PL スペクトル測定のための励起光波長  $\lambda_{\text{ex}}$ . および PLE スペクトル測定のためのモニター波長は図中に示した.

## 7.5.3 各発光成分におけるピーク波長の見積もり

図 7.5.2 に示したように,  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  について 20 K まで冷却した状態で PL および PLE スペクトルを測定することによって複数の発光成分を分離することに成功した. ここでは, それらの PL スペクトルをガウス関数によってフィッティングすることによって, 各発光成分内に含まれる  $\text{Ce}^{3+}$  の発光ピーク波長の見積もりを行う. 図 7.5.2 より,  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL および PLE スペクトルには類似性が見られるので,  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  の結果を用いて発光ピーク波長の見積もり方法について説明する.

図 7.5.2(a) の 430 nm にピークを持つ PLE スペクトルと図 7.5.2(c) の 450 nm にピークを持つ PLE スペクトルがそれぞれ 1 つの発光成分に対応すると考えると, 図 7.5.3 に示した Ce1 と Ce2 のような 2 つの発光成分が存在することが予想される. この 2 つの発光成分はそれぞれ異なるサイトを置換した  $\text{Ce}^{3+}$  からの発光である. また, 図 7.1.2 にも示したように, ある特定のサイトを置換した  $\text{Ce}^{3+}$  の発光には 2 つのピークが現れるため, 図 7.5.3 のような PL スペクトル形状になる. 以降, 短波長側に存在する発光成分を Ce1, 長波長側に存在する発光成分を Ce2 と呼ぶことにしてこれらのピーク波長の見積もりを行う.

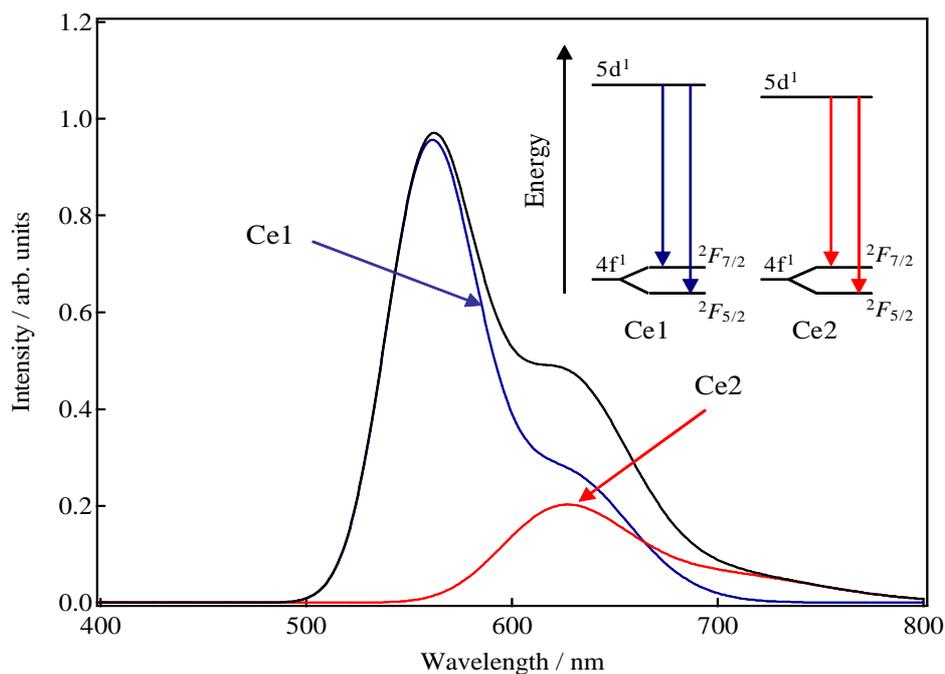


図 7.5.3  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL スペクトル内に含まれている発光成分モデル.

さて、図 7.5.2 の PL スペクトルの励起波長を考えると、それぞれの PLE スペクトルから図 7.5.2(a) および (b) の PL スペクトルには Ce1 および Ce2 の発光が含まれ、図 7.5.2(c) の PL スペクトルには Ce2 のみの発光が含まれていると考えられる。そのため、まずは図 7.5.2(c) における (Gd<sub>0.99</sub>Ce<sub>0.01</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の PL スペクトルをフィッティングして Ce2 のピーク波長を見積もった。その後、Ce2 の見積もり結果も用いて図 7.5.2(b) における (Gd<sub>0.99</sub>Ce<sub>0.01</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の PL スペクトルをフィッティングし、Ce1 のピーク波長を見積もった。見積もりには、横軸を光子エネルギーに変換した PL スペクトルについて 1 つの PL 成分に対して 2 つのガウス関数でフィッティングするのが適当である。ここでは図 7.5.2(b) および (c) の PL スペクトルを用いた。図 7.5.2(b) に関しては式 (7.5.1)、図 7.5.2(c) に関しては式 (7.5.2) を用いた。なお  $E_1 > E_2 > E_3 > E_4$  である。

$$I(E) = \sum_{i=1}^4 A_i \exp \left\{ - \left( \frac{E - E_i}{d_i} \right)^2 \right\} \quad (7.5.1)$$

$$I(E) = \sum_{i=3}^4 A_i \exp \left\{ - \left( \frac{E - E_i}{d_i} \right)^2 \right\} \quad (7.5.2)$$

図 7.5.4 にフィッティング結果を示す。また、図 7.5.5 に見積もった PL ピーク波長を示す。式 (7.5.1) と式 (7.5.2) は実験結果をよく再現できた。(Gd<sub>0.99</sub>Ce<sub>0.01</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> における Ce1 のピーク波長は 2.21 eV (561 nm) と 1.97 eV (629 nm)、Ce2 のピーク波長は 1.97 eV (629 nm) と 1.73 eV (717 nm) である と見積もられた。Ce1 と Ce2 いずれにおいても 2 つのピークのエネルギー差は 0.24 eV であった。これは図 7.1.2 にも示したように Ce<sup>3+</sup> の 4f 基底状態の分裂幅に相当する。その値は 0.2~0.3 eV 程度になるといわれており [141]、例えば Sr<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> 結晶内の Ce<sup>3+</sup> ではその幅は 0.27 eV だと報告されている [142]。今回見積もられた分裂幅も同程度のエネルギーなので、図 7.5.4 で得られたフィッティング結果および図 7.5.3 で予想したスペクトルモデルは妥当であると考えられる。

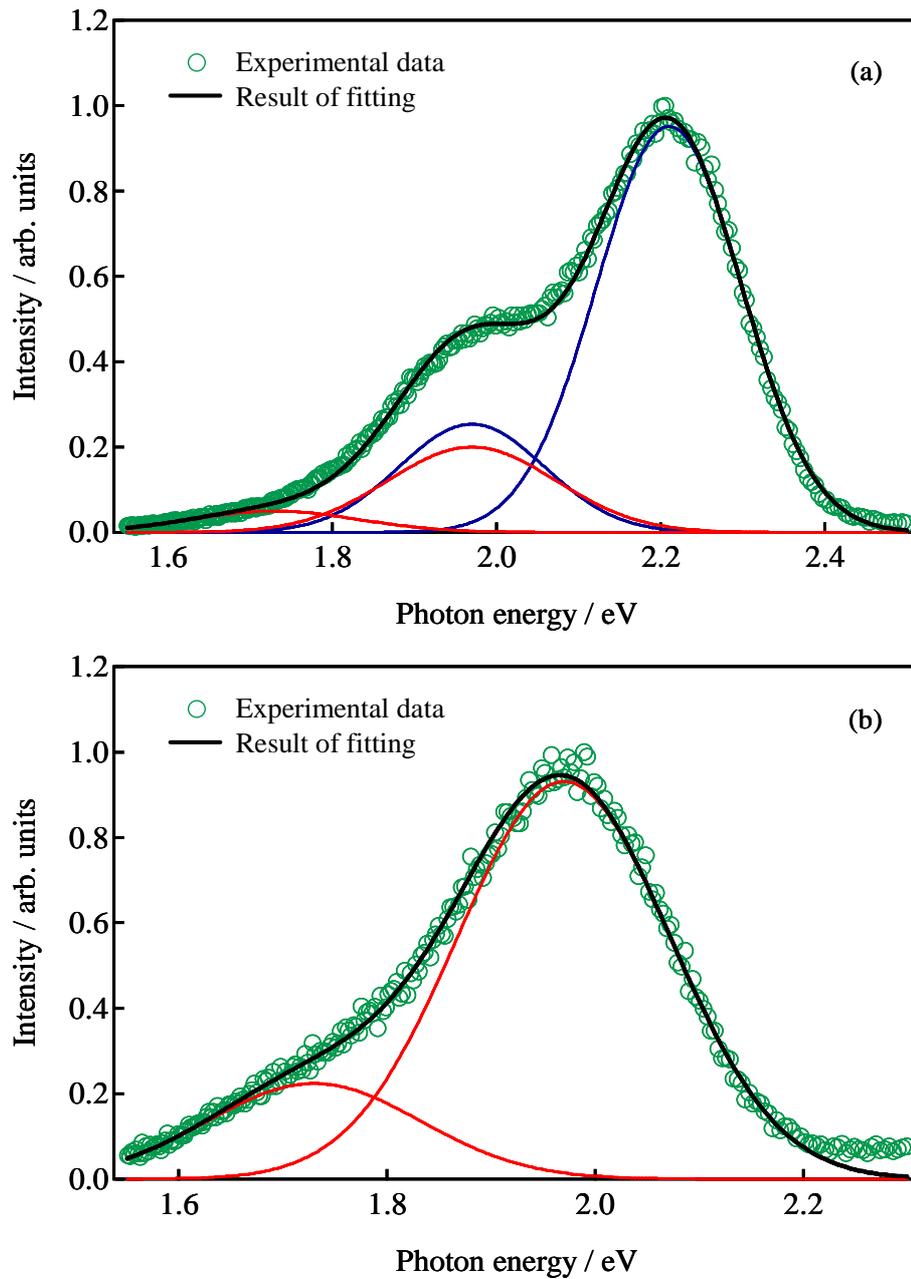


図 7.5.4  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  の 20 K における PL スペクトルのガウス関数によるフィッティング結果。(a) 励起光波長 430 nm, Ce1 と Ce2 に対応する 4 つのガウス関数でフィッティングした。(b) 励起光波長 470 nm, Ce2 に対応する 2 つのガウス関数でフィッティングした。青線で示したガウス関数は Ce1, 赤線で示したガウス関数は Ce2 の成分に対応する。

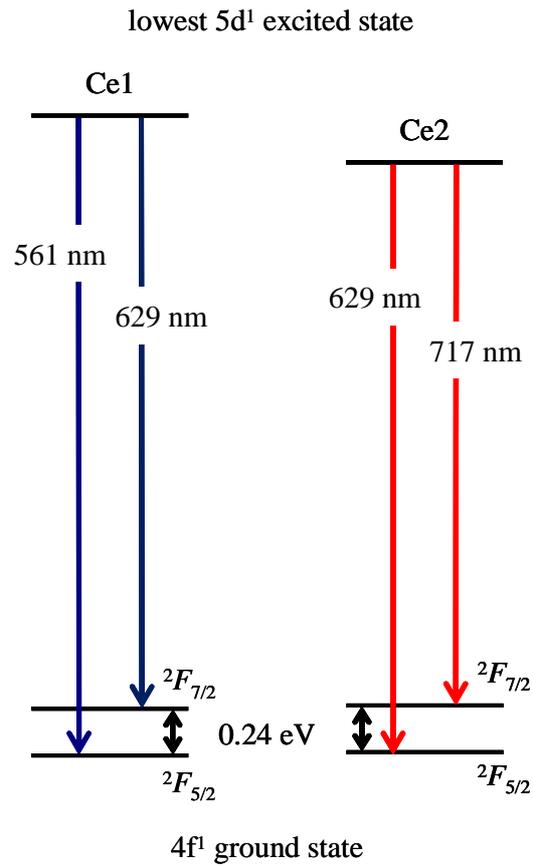


図 7.5.5 フィッティングによって見積もった  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL スペクトルに含まれる発光成分のピーク波長 .

同様の手法を用いて、 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_4(SiS_4)_3$  についても Ce1 および Ce2 のピーク波長の見積もりを行った。フィッティング結果を図 7.5.6 に示す。また、図 7.5.7 に見積もった PL ピーク波長を示す。その結果、 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_4(SiS_4)_3$  における Ce1 のピーク波長は 2.27 eV (546 nm) と 2.03 eV (611 nm), Ce2 のピーク波長は 2.04 eV (608 nm) と 1.80 eV (689 nm) と見積もられた。Ce1 と Ce2 いずれの場合も 2 つのピークのエネルギー差は 0.24 eV であり、これは  $(Gd_{0.99}Ce_{0.01})_4(SiS_4)_3$  の値と一致していた。表 7.5.1 に  $Gd_{0.99}Ce_{0.01})_4(SiS_4)_3$  と  $Y_{0.99}Ce_{0.01})_4(SiS_4)_3$  の PL スペクトル内に存在する  $Ce^{3+}$  に起因する発光成分 Ce1 および Ce2 のピーク波長をまとめた。

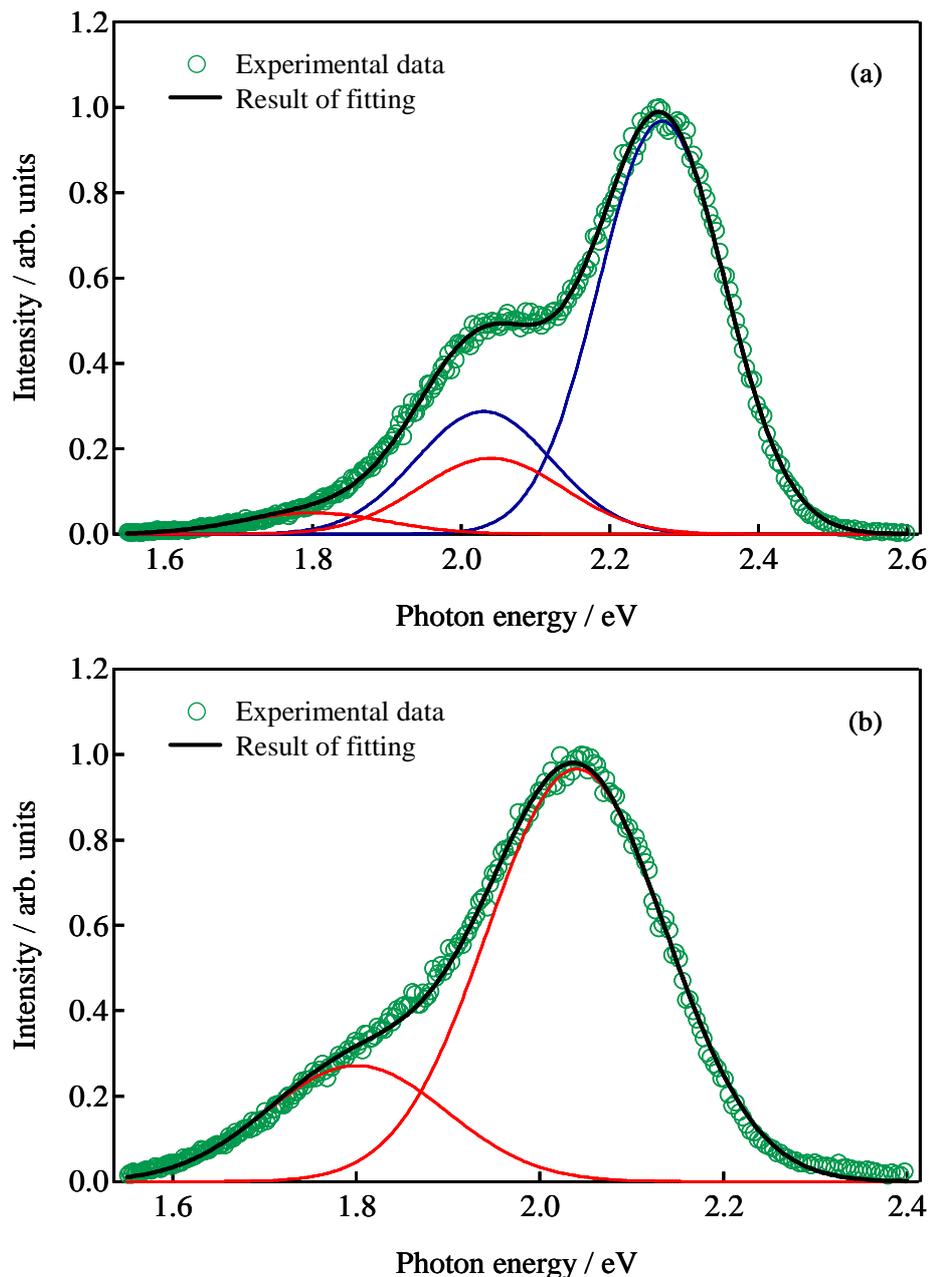


図 7.5.6  $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_4(SiS_4)_3$  の 20 K における PL スペクトルのガウス関数によるフィッティング結果。(a) 励起光波長 430 nm, 4 つのガウス関数でフィッティングした。(b) 励起光波長 470 nm, 2 つのガウス関数でフィッティングした。青線で示したガウス関数は Ce1, 赤線で示したガウス関数は Ce2 の成分に対応する。

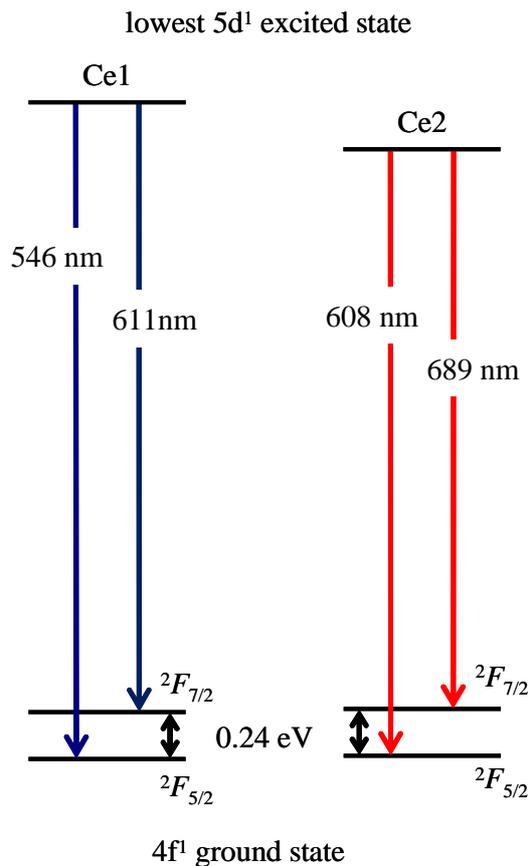


図 7.5.7 フィッティングによって見積もった  $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL スペクトルに含まれる発光成分のピーク波長 .

表 7.5.1  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  に含まれる PL 成分 Ce1 および Ce2 のピーク波長 .

	5d-4f ( $2F_{5/2}$ )	5d-4f ( $2F_{7/2}$ )
$(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$		
Ce1	2.21 eV ( 561 nm )	1.97 eV ( 629 nm )
Ce2	1.97 eV ( 629 nm )	1.73 eV ( 717 nm )
$(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$		
Ce1	2.27 eV ( 546 nm )	2.03 eV ( 611 nm )
Ce2	2.04 eV ( 608 nm )	1.80 eV ( 689 nm )

## 7.6 第7章のまとめ

第7章では  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の発光特性について示した．各試料の PL スペクトルは  $\text{Ce}^{3+}$  の  $5d-4f$  ( ${}^2F_J$ ) ( $J = 5/2, 7/2$ ) 遷移に起因するブロードな形状を有していた．PLE スペクトル測定の結果，いずれの試料においても近紫外光域と青色光域に2つのピークを有するスペクトル形状が観測された．いずれの試料も白色 LED の励起光である近紫外光域から青色光域で発光する LED で効率よく励起されて黄～橙色で発光する材料であることが明らかになった．PLE スペクトル構造について，反射スペクトルの測定結果から青色光域の励起帯は  $\text{Ce}^{3+}$  の  $4f-5d$  遷移に起因した直接励起帯，近紫外光域の励起帯は母体結晶の光吸収に起因した間接励起帯であることが明らかになった．この結果から， $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  母体結晶が近紫外光を吸収して発光中心を蛍光増感する機能を有していることは明らかであり，これを利用すれば  $4f$  軌道内遷移に起因する吸収・発光を示す他の3価の希土類元素についても効率よく発光させられる可能性は高いと考えられ，非常に有用な母体結晶であるといえる． $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の内部量子効率を  $\text{Ce}^{3+}$  直接励起帯のピーク波長と間接励起帯のピーク波長を励起波長に設定して測定した．その結果，いずれの励起過程においてもその内部量子効率はほぼ同じであることが明らかになった．Ce 濃度  $x$  の増加と共に内部量子効率が増加していき，前者では  $x = 0.1$  で最大値 39% ，後者では  $x = 0.15$  で最大値 62% が得られた．これは Ce 濃度の増加と共に蛍光体の消光過程が抑制されていることを示唆している．また， $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の方が  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  に比べて高い内部量子効率を得られることが明らかになった．

$(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  の PL スペクトルは Ce 濃度の増加と共に前者で 575 nm から 595 nm まで，後者で 545 nm から 580 nm までレッドシフトしていた．同様に  $\text{Ce}^{3+}$  の直接励起帯のピーク波長も Ce 濃度の増加と共に前者で 430 nm から 435 nm まで，後者で 435 nm から 445 nm までレッドシフトした．この変化はスペクトル内に含まれる複数の成分の強度比変化に起因すると考えられる．PL および PLE スペクトル内の複数の成分の存在を確かめるために，時間分解スペクトル測定を行った．その結果，PL スペクトル内には短波長側に発光減衰時間の短い発光成分，長波長側に発光減衰時間の長い発光成分が存在することを明らかにした．また，各成分の発光減衰曲線を作成し，その減衰時間を見積もった．いずれの試料でも減衰時間は Ce 濃度の増加とともに減少した．内部量子効率の Ce 濃度依存性を考慮すると，この減衰時間の減少は輻射遷移確率の増大に起因すると考えられる．

さらに，それらの発光成分を分離するために  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  について 20 K まで試料を冷却して PL および PLE スペクトルの測定を行った．その結果，PL および PLE スペクトル内には少なくとも2つの異なるサイトを置換した  $\text{Ce}^{3+}$  に起因した成分が含まれていることが明らかになった．さらに，20 K で測定した PL スペクトルをガウス関数によってフィッティングすることで各発光成分のピーク波長を見積もり，予想したスペクトルモデルの妥当性を示した．



## 第 8 章

# チオシリケート蛍光体の耐水実験

本章では本研究で見出された新規希土類チオシリケート蛍光体である  $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体について耐水性を評価し、従来のアルカリ土類金属チオシリケート蛍光体と比較することでその有用性を示す。また、耐水性の評価方法として本研究では蒸留水への浸漬前後での内部量子効率の変化を測定する。

## 8.1 耐水実験方法

(Gd,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および (Y,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の耐水性を評価するに当たり，本研究では蒸留水への浸漬前後での蛍光体の内部量子効率の変化を測定することとした．その実験方法を示す．まず，各試料の蒸留水浸漬前の内部量子効率  $\Phi_0$  を測定した．このとき，測定対象の蛍光体粉末を 20 mg 用意し，励起光波長は各試料の PLE スペクトルのピーク波長を選択した．測定後，蛍光体粉末を回収してガラス製の小瓶（容量 10 ml）の中に入れた．そこに 10 ml の蒸留水（水温 18°C）を注ぎ，24 h 放置した．その後，蒸留水をスポイトで除き，恒温送風乾燥器内に小瓶ごと置き 50°C で 2 h 乾燥させた．最後に乾燥させた蛍光体粉末について蒸留水浸漬後の内部量子効率  $\Phi$  を測定した．

測定試料としては Ce 濃度  $x = 0.01$  の (Gd<sub>0.99</sub>Ce<sub>0.01</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と (Y<sub>0.99</sub>Ce<sub>0.01</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub>，さらに両試料で最大の内部量子効率を得られた (Gd<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と (Y<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> を対象とした．比較のために Eu<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> および Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>，BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub>，Ca<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> に 2 価のユーロピウムを賦活した蛍光体についても測定を行った．比較用試料の発光中心として Eu<sup>2+</sup> を用いたのは母体結晶の置換サイトとの価数が一致した発光中心を用いることで，価数ずれに起因した欠陥が母体結晶内に発生しないようにするためである．そのような欠陥の存在は結晶の化学的安定性を低下させるおそれがある．比較試料についても本研究グループで作製した．作製法は (Gd,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および (Y,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と同様，真空下での固相反応法によって試料を得た [103, 104]．

## 8.2 耐水実験結果

表 8.2.1 蒸留水への浸漬前後でのチオシリケート蛍光体の内部量子効率変化．浸漬前の内部量子効率を  $\Phi_0$ ，浸漬後の内部量子効率を  $\Phi$  とした．

Phosphors	$\Phi_0$	$\Phi$
$(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$	0.2	0.2
$(\text{Gd}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_4(\text{SiS}_4)_3$	0.39	0.42
$(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$	0.32	0.29
$(\text{Y}_{0.85}\text{Ce}_{0.15})_4(\text{SiS}_4)_3$	0.62	0.61
$\text{Eu}_2\text{SiS}_4$	0.02	0.02
$(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{SiS}_4$	0.51	0.007
$(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{SiS}_4$	0.42	0.008
$(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{Si}_2\text{S}_5$	0.52	0.003

表 8.2.1 に蒸留水浸漬前の内部量子効率  $\Phi_0$  と蒸留水浸漬後の内部量子効率  $\Phi$  を示す．アルカリ土類金属を母体結晶に含むチオシリケート蛍光体  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{SiS}_4$ ， $(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{SiS}_4$  および  $(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{Si}_2\text{S}_5$  では蒸留水浸漬前の内部量子効率は 40% 以上の値を得られているが，浸漬後には 1% 未満まで著しく低下してしまった．これは試料の加水分解に起因すると考えられる．また， $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  は濃度消光の影響により，蒸留水浸漬前でも内部量子効率が 2% である．しかしその値は蒸留水に浸漬後でも変わらず，加水分解がほとんど起こっていないと考えられる．本研究で作製した  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  と  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_4(\text{SiS}_4)_3$  では  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  と同様に内部量子効率の低下は確認できなかった． $(\text{Gd}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_4(\text{SiS}_4)_3$  で蒸留水浸漬後に内部量子効率が改善しているのは，蒸留水によって蛍光体粉末表面に存在していた不純物が洗浄されたためだと考えられる． $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y}_{0.85}\text{Ce}_{0.15})_4(\text{SiS}_4)_3$  では蒸留水浸漬後に内部量子効率が低下していた．しかしその変化率  $\Phi/\Phi_0$  は  $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_4(\text{SiS}_4)_3$  で  $\Phi/\Phi_0 = 0.91$ ， $(\text{Y}_{0.85}\text{Ce}_{0.15})_4(\text{SiS}_4)_3$  で  $\Phi/\Phi_0 = 0.98$  であり，浸漬後も浸漬前の 9 割以上の効率を保っていた．以上の結果から，本研究によって新たに見出された希土類チオシリケート蛍光体は既存のチオシリケート蛍光体に比べて極めて高い耐水性と同程度以上の内部量子効率を有する発光材料であることが明らかになった．また，蒸留水浸漬前後の内部量子効率の変化率から，希土類元素のうち特にランタノイドを多く含む蛍光体結晶ほど高い耐水性を有する傾向がある．

### 8.3 第 8 章のまとめ

第 8 章では本研究で見出された新規希土類チオシリケート蛍光体である  $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体の耐水性について、蒸留水への浸漬前後での蛍光体粉末の内部量子効率変化から評価した。比較のために同様の実験を行ったアルカリ土類金属チオシリケート結晶を母体結晶とした  $(\text{Ba,Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$ 、 $(\text{Ba,Eu})_2\text{SiS}_4$  および  $(\text{Ca,Eu})_2\text{SiS}_4$  蛍光体では、蒸留水浸漬後その内部量子効率が著しく低下してしまった。一方、 $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体では内部量子効率の低下は全く見られず、 $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体においても最大 1 割内部量子効率が低下するに留まった。さらに、同様に安定性の高い  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  蛍光体と比べてその内部量子効率は最大 30 倍改善されていた。以上のように、本研究によって新たに見出された希土類チオシリケート蛍光体は既存のチオシリケート蛍光体に比べて極めて高い耐水性と同程度以上の内部量子効率を有する発光材料であることが明らかになった。また、蒸留水浸漬前後の内部量子効率の変化率から、希土類元素のうち特にランタノイドを多く含む蛍光体結晶ほど高い耐水性を有する傾向が見られた。

## 第 9 章

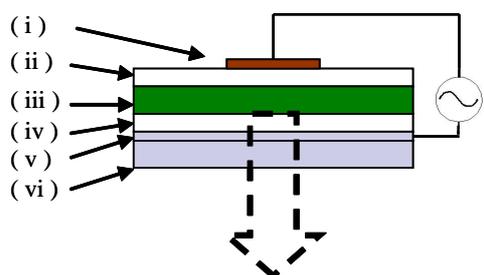
# Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層を用いた 無機エレクトロルミネッセンス素子の 試作

第 2 章から第 3 章では (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体, 第 5 章から第 8 章では (Gd,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 蛍光体および (Y,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 蛍光体の粉末試料に関する特性を評価した。その結果, 励起スペクトルや内部量子効率の高さを評価することで白色 LED などの近紫外光から青色光を励起光に用いた発光素子への応用の可能性を示すことができた。また, 本研究では第 4 章に示したように Si 基板上に (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層を作製することに成功している。このような蛍光体層は無機 EL 素子の発光素子への応用が期待される。本章では (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層の Si 基板上光源への応用の可能性を示すために, Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層を用いた無機 EL 素子構造の考案とその試作を行う。試作した無機 EL 素子からは (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体に含まれる Eu<sup>2+</sup> イオンの 5d-4f 軌道間遷移に起因すると考えられるエレクトロルミネッセンスが得られた。

## 9.1 一般的な無機 EL 素子構造

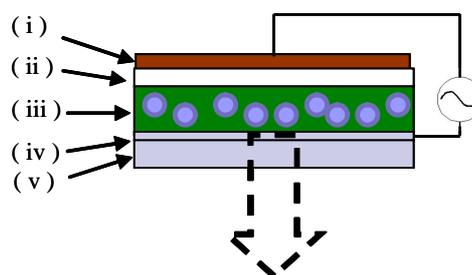
エレクトロルミネッセンス (EL) は物質に電圧を印加することで発現する現象であり、印加電圧の大小によって主に 2 種類の異なる発光機構を示す。1 つは注入型 EL (低電場 EL) である。この場合、キャリアの注入・発光層でのそれらの再結合によって発光を示し、その駆動電圧は数ボルト程度である。具体的なデバイスとしては LED や有機エレクトロルミネッセンスが挙げられる。もう 1 つは真性 EL (高電場 EL) と呼ばれるものである。発光層内のキャリアを高電界によって加速し発光中心に直接衝突させることで物質を励起、発光させる。一般的に蛍光体材料の無機 EL は後者の機構で発現し、駆動電圧は数百ボルトに達する。これは無機 EL 素子構造が注入型 EL とは異なり、コンデンサ型であることに起因する。印加電圧は高いものの、コンデンサ型の素子であることから流れる電流値は数  $\mu\text{A}$  オーダーとなるので消費電力としては LED などと大差がない。

無機 EL 素子の発光層として用いる蛍光体材料として、ZnS 系蛍光体をはじめ、多くの硫化物蛍光体で研究がなされたことは 1.5 節に示したとおりである。無機 EL 素子には薄膜型と分散型 (粉末) が存在し、さらに交流駆動型と直流駆動型に分類される。直流駆動型の無機 EL 素子は ZnS:Cu 系で見られる特別な例であるため [1]、他の材料で実用に堪えるものは報告がなされていない。本研究では (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層付きの Si 基板での素子作製の参考とした交流駆動型の薄膜型および分散型の交流駆動について説明する。



(i) 背面電極 (~0.2  $\mu\text{m}$ ) (ii) 絶縁層 (~0.5  $\mu\text{m}$ )  
 (iii) 発光層 (~1  $\mu\text{m}$ ) (iv) 絶縁層 (~0.5  $\mu\text{m}$ )  
 (v) 透明電極 (~0.2  $\mu\text{m}$ ) (vi) ガラス基板

図 9.1.1 薄膜型無機 EL 素子構造。



(i) 背面電極  
 (ii) 絶縁層 (~40  $\mu\text{m}$ ) (iii) 発光層 (~40  $\mu\text{m}$ )  
 (iv) 透明電極 (~0.2  $\mu\text{m}$ ) (v) ガラス基板

図 9.1.2 分散型無機 EL 素子構造。

図 9.1.1 および図 9.1.2 に一般的な薄膜型および分散型無機 EL 素子構造を示す。薄膜型無機 EL 素子の発光層はサブミクロン粒子からなる厚さ 0.5-1  $\mu\text{m}$  程度の多結晶薄膜が用いられ、単結晶である必要性は無い。また、絶縁破壊を起こさないように発光層を誘電体 (絶縁体) ではさんだ構造が一般的であり、これら絶縁層は発光層の封止効果もある。一方、分散型無機 EL 素子は発光層が 40  $\mu\text{m}$  程度と厚いため、平均電界より高い電界を粒子の極表面に局所的に印加しなければならない。発光層は粒径が数  $\mu\text{m}$  程度の粉末蛍光体を有機バインダーに分散させたものになっている。有機バインダーだけでは絶縁が不十分であることが多いので、もう一層誘電体層をはさむのが一般的である。分散型無機 EL 素子については大面積のプラスチックフィルムなどの上にも形成させることが可能であり、イルミネーション用途のフレキシブル照明など商品化されているものもある。交流駆動の場合、どちらの素子構造においても周波数が大きくなるほど発光強度が増大する。

図 9.1.3 に薄膜型無機 EL 素子の発光原理を示す。絶縁層と発光層の間には界面準位が形成されてお

り、そこにキャリア（図 9.1.3 の場合電子）がトラップされている．これに高電界が印加されると、界面準位から発光層の伝導帯に電子が注入される．電界によって加速された電子は発光中心と衝突し、発光中心が励起されて発光する．衝突後、電子は反対側の絶縁層との間に形成された界面準位にトラップされる．この素子に交流電圧を印加することによって、両側のトラップ準位間をキャリアが発光中心と衝突をしながら繰り返し往復し連続して発光する．印加する交流電圧の周波数を大きくすると発光強度が増大するのもそのためである．一般的な報告では 1 kHz 程度の周波数が用いられている．なお、電子だけではなく、ホールがキャリアとなったエレクトロルミネッセンスの発現も報告がなされている [56]．

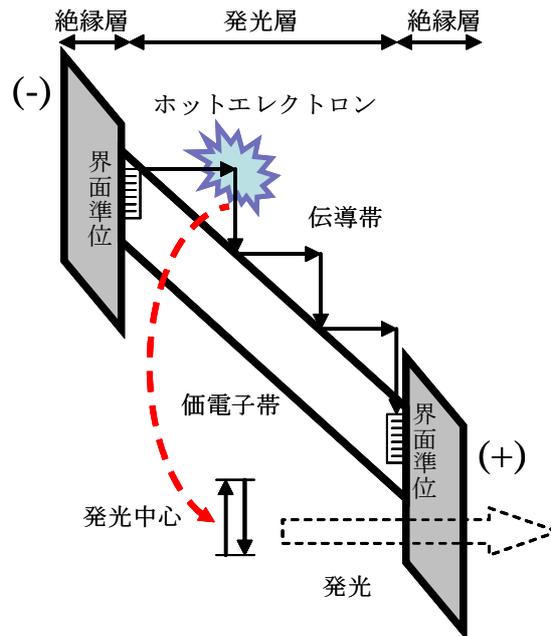


図 9.1.3 薄膜型無機 EL 素子の発光原理．この図ではキャリアを電子として示した．

## 9.2 Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> を用いた無機 EL 素子構造

以上の無機 EL 素子構造を参考に、我々の研究室で作製した Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層を用いた無機 EL 素子の考案を行う。Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層を図 9.1.1 のような無機 EL 素子とするためには、少なくとも図 9.2.1 に示すように (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 上に透明な絶縁層、透明電極、ガラス板を用意する必要があると考えられる。しかしながら、高い透過率を維持しながらこれら材料を成膜することは現段階ではコスト面、技術面で困難である。そこで代替案として考えられるのは、図 9.1.2 に示した分散型無機 EL 素子構造を参考にした EL 素子である。分散型無機 EL 素子では発光層に有機バインダーに分散させた蛍光体粉末を用いており、有機バインダーは絶縁層としての役割も担っている。このことから、Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> と透明電極付きガラス板を透明な絶縁体である接着剤を用いて接合させることで、無機 EL 素子を作製できると考えた。この手法を用いて無機 EL 素子を試作したところ、180 V、1 kHz の交流電圧を印加することで目視で緑色発光を確認することができた。

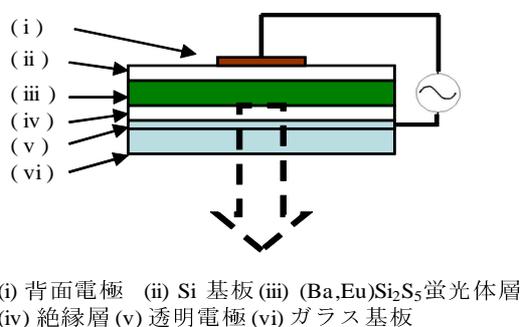


図 9.2.1 Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> を用いた無機 EL 素子構造の考案。

最終的に決定した無機 EL 素子構造を図 9.2.2 に示す。この素子構造では絶縁破壊防止と素子全体の容量の増加を期待して、絶縁層である SiO<sub>2</sub> 層を 2 つの Si 層の間に持つ Si 基板 (Silicon On Insulator: SOI) を用いている。SOI 基板は全体の厚さが 640 μm であり、一番上の Si 層とその下の SiO<sub>2</sub> 層の厚さはそれぞれ 8 μm と 1 μm である。透明電極付きガラス板は indium-tin-oxide (ITO) を透明電極層に持っている。透明樹脂にはシリコン系接着剤を用いた。

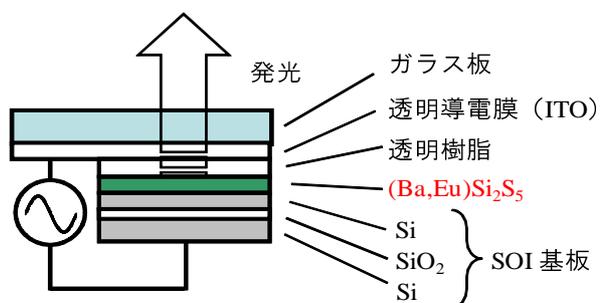


図 9.2.2 Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> を用いた無機 EL 素子構造。

その作製手順を図 9.2.3 に示す。まず、ITO 膜付きのガラス板を 10 mm×25 mm 程度にカットし、

ITO 膜が付いている表面の半分に透明樹脂を塗布した．その後，SOI 基板上の (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層を透明樹脂が乾燥する前に接触させ，プレスした状態で透明樹脂が完全に乾燥するまで室温で 1 日放置した．完全に接着されたことを確認したのちに SOI 基板の最背面に存在する酸化被膜をヤスリがけにより除去した．それをユニバーサル基板に銅線と無酸素銅板を取り付けたものに銀ペーストを用いて接着し，乾燥させることで無機 EL 素子が完成する．

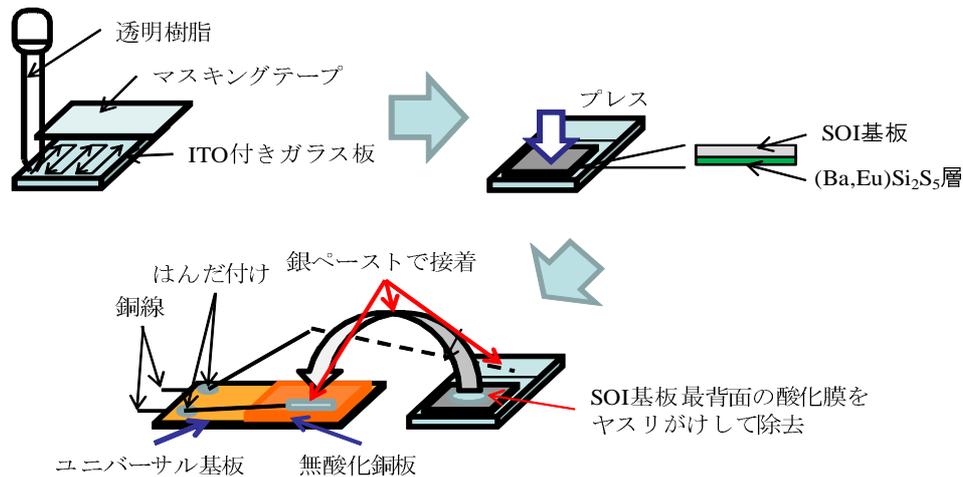


図 9.2.3 Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> を用いた無機 EL 素子作製法．

SOI 基板上の (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層は，第 4 章と同じように真空蒸着法と真空下での焼成を組み合わせることで作製した．BaS:32 mg, EuS:4 mg を真空蒸着した SOI 基板を 750°C で 5 h 焼成を行った．粉末 X 線回折測定によって SOI 基板上に得られた蛍光体層は (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> であることを確認した．図 9.2.4 は SOI 基板上に作製した (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層の走査型電子顕微鏡写真である．図 9.2.4(a) より，蛍光体層表面にはサブミクロン粒子が凝集していることがわかる．図 9.2.4 (b) の断面写真下部は SOI 基板であり，その上に蛍光体層が形成されている様子が撮影されている．図 9.2.4(b) から蛍光体層の厚さは 2 μm であることが明らかになった．これは一般的な薄膜型無機 EL 素子に用いられる蛍光体発光層で報告されている厚さと同じオーダーである．また，蛍光体層と SOI 基板の界面には一部空隙層が形成されていることが明らかになった．空隙層は SOI 基板から (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体の構成元素である Si が供給されたために生じたと考えられる．

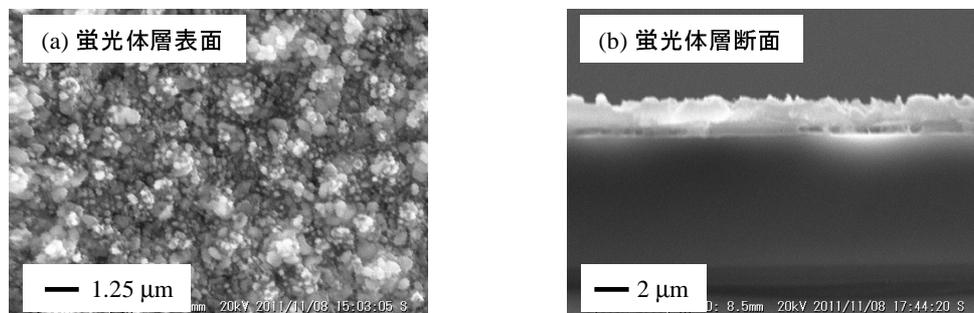


図 9.2.4 SOI 基板上に作製した (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層 (a) 表面，(b) 断面の走査型電子顕微鏡写真．

### 9.3 EL スペクトル測定

図 9.3.1 に作製した無機 EL 素子の EL スペクトルを示す．素子には交流電圧 180 V を 1 kHz の周波数で印加して測定を行った．EL スペクトルは PL スペクトルとよく一致しており，(Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体内の Eu<sup>2+</sup> イオンの 5d-4f 軌道間遷移に起因する発光が得られた．Eu<sup>2+</sup> イオンは図 9.1.3 に示したような，ホットキャリアによる衝突励起過程を経て発光していると考えられる．以上より，SOI 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層を用いた無機 EL 素子が作製できることを実証した．

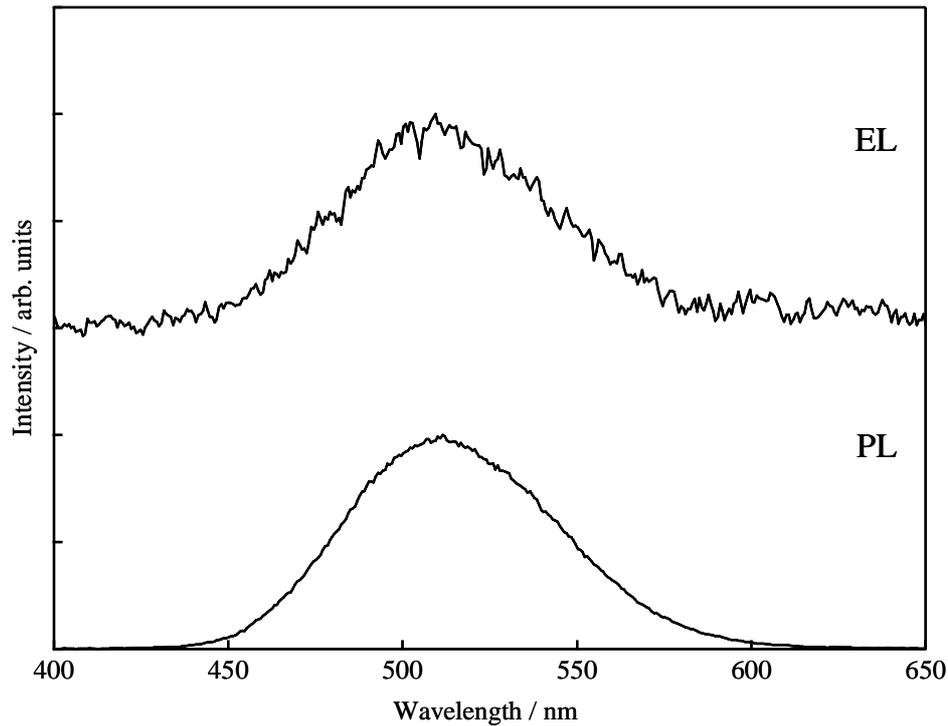


図 9.3.1 SOI 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 無機 EL 素子の EL スペクトル．比較のために Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層の PL スペクトルを下に示した．各スペクトルはそれぞれの最大強度で規格化してある．

## 9.4 第9章まとめ

Si 基板上チオシリケート蛍光体層の発光素子応用の可能性を示すために本研究で作製した Si 基板上 (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層を用いた無機 EL 素子構造を考案した。絶縁破壊防止と素子全体の容量の増加を期待して、絶縁層である SiO<sub>2</sub> 層を 2 つの Si 層の間に持つ Si 基板 (Silicon On Insulator: SOI) の上に (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層を作製した。蛍光体層は走査型電子顕微鏡を用いた観察によりサブミクロン粒子で構成されていることがわかった。また、SOI 基板上蛍光体層の断面も観察したところ、蛍光体層の厚さは 2 μm であることが明らかになった。SOI 基板上蛍光体層を用いて作製した素子からは PL スペクトルと同様の EL スペクトルが得られた。EL スペクトルは (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体内の Eu<sup>2+</sup> イオンの 5d-4f 軌道間遷移に起因する発光であるといえる。Eu<sup>2+</sup> イオンはホットキャリアによる衝突励起過程を経て発光していると考えられる。



## 第 10 章

# 結論

本論文ではチオシリケート蛍光体の発光素子への応用を目指して、 $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体に関する研究および新規希土類チオシリケート蛍光体に関する研究についてその成果を示した。

### 10.1 $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$ 蛍光体に関する研究

第 2 章から第 4 章に示した成果は、Si 基板上への蛍光体ベースの光源を作製することを目的としたものである。今回は、より高効率に発光するチオシリケート蛍光体層を Si 基板上に作製するために  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体粉末の結晶構造と発光特性に関して詳細な報告を行うと共に、Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体の Si 基板上への作製および評価を行った。各章で得られた成果を以下に示す。

#### 第 2 章： $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$ 蛍光体粉末の結晶構造

$\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  ( $x$ : Eu 濃度) 蛍光体粉末の作製法を確立した。 $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  が結晶空間群  $C2$  に属する単斜晶系の結晶であることを初めて明らかにした。また、ユーロピウムチオシリケートの新規結晶相である  $\text{EuSi}_2\text{S}_5$  結晶を初めて見出した。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体について Eu 濃度 ( $0 \leq x \leq 1$ ) ごとに格子定数を見積もり、 $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{SiS}_4$  の結果と比較した。格子定数の Eu 濃度依存性は、先行研究で明らかにした  $(\text{Ba},\text{Eu})_2\text{SiS}_4$  蛍光体 [105] に比べて等方的であり、格子定数の変化率も半分ほど小さいことが明らかになった。 $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  結晶の Raman 散乱スペクトルおよび赤外吸収スペクトルを測定することで  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  結晶内にアニオン構造として  $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$  構造を含むことを明らかにし、 $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$  アニオン構造がアルカリ土類金属チオシリケート結晶内に含まれているという報告を初めて行った。本研究では  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  の単結晶育成は行っておらず、原子座標を精密化するまでは至っていない。しかし、今回明らかにした  $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$  構造の存在は今後の原子座標の精密化において重要な情報になると考えられる。

#### 第 3 章： $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$ 蛍光体粉末の発光特性

$\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体粉末について  $0.01 \leq x \leq 1$  の PL スペクトルおよび PLE スペクトル測定を行った。いずれのスペクトルでも  $\text{Eu}^{2+}$  の 4f 軌道と 5d 軌道間の電子遷移に起因したブロードなスペクトルが得られた。内部量子効率の測定も行い、 $x = 0.01$  のとき最大値 52% を得ることに成功した。この値は他の緑色蛍光体で報告されている値に近い値であり、実用に供されている蛍光体材料に迫る値である。Eu 濃度  $x$  が増加するにつれて内部量子効率は低下していった。これは Eu イオン間の交差緩和に起因する濃度消光の影響によるものだと考えられる。PL ピーク波長の Eu 濃度依存性は複雑な変化を示しており、Eu 濃度が  $x = 0.01$  から  $x = 0.2$  に増加するにつれて 510 nm から 523 nm までレッドシフトし、

$x = 0.02$  から  $x = 0.6$  の間では PL ピーク波長は 523-524 nm からシフトせず,  $x = 0.6$  から  $x = 0.9$  の間では 523 nm から 500 nm までブルーシフトした. 発光ピーク波長のシフトについて, 時間分解 PL スペクトル測定を解析することによって PL スペクトル内に含まれる 2 つの発光成分の強度比変化が原因であると結論付けた. これは  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  結晶内に異なる 2 つの Ba サイトが存在していることを示唆しており, 第 2 章の結晶構造評価と合わせて今後行う原子座標の精密化のための重要な情報を発光特性の結果から得られた.

#### 第 4 章: Si 基板上 Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体の作製

Si 基板上に Eu 賦活バリウムチオシリケート蛍光体を真空蒸着法と真空下での焼成を組み合わせることで作製した. 焼成条件は  $750^\circ\text{C}$  で 5 h 試料入りのアンプルを加熱し, その後 12 h かけて室温まで冷却する方法が適していると結論付けた. 粉末 X 線回折の結果から Si 基板上には  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体が優先的に作製されることが明らかになった. これは他のバリウムチオシリケートに比べて  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  内の Ba に対する Si 比が最も高いためだと考えられる. PL および PLE スペクトルの測定から, Si 基板上  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  内には Eu が 1% 程度含まれていると見積もられた. 一般的な無機 EL 素子を参考に, 本研究で作製した Si 基板上  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体層を用いた無機 EL 素子構造を考案した. 作製した無機 EL 素子からは PL スペクトルと同様の EL スペクトルが得られた. 本研究により, 高効率で発光する  $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体を Si 基板上に作製する手法を確立した.

## 10.2 新規希土類チオシリケート蛍光体に関する研究

第 5 章から第 8 章に示した成果は, 耐水性の高い新規希土類チオシリケート蛍光体の創製を目的としたものである. 特に今回は, 蛍光体母体結晶の探索およびその作製法の確立を行い, 新規希土類蛍光体  $(\text{Gd},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  を見出すに至った. さらに, それら蛍光体について結晶構造, 発光特性および耐水性の評価を行った. 各章で得られた成果について以下に示す.

#### 第 5 章: 新規希土類チオシリケート蛍光体母体結晶の探索

希土類チオシリケート結晶を母体結晶とした新規硫化物蛍光体の作製を目的として, 母体結晶の選定と蛍光体作製法の確立を行った. 文献調査から, 単斜晶系の  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$ , 三斜晶系の  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ , 六方晶系の  $\text{Ln}_6\text{Si}_{2.5}\text{S}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$  or  $\text{Y}$ ) を蛍光体母体結晶候補とした. 各結晶相の試作を行った結果, 単斜晶系 ( $P2_1/n$ ) の  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  が母体結晶として有力な結晶であることが明らかになった. 六方晶系の  $\text{Ln}_6\text{Si}_{2.5}\text{S}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$  or  $\text{Y}$ ) はその結晶色から青色域に相当するバンドギャップを有しており,  $\text{Ce}^{3+}$  や  $\text{Er}^{3+}$  を添加しても強い発光が得られなかった. そのため蛍光体母体結晶として不適當であることが明らかになった. また, 三斜晶系の  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  は作製時の結晶の融解が原因で単相試料を得られなかったものの,  $\text{Ce}^{3+}$  の添加によって蛍光体とすることができた. 今後試料作製法の更なる改善を行って単相試料を得ることで蛍光体材料として有力な候補となりうることが予想される.

#### 第 6 章: $(\text{Gd},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ および $(\text{Y},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ の作製と結晶構造評価

$\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  結晶および  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$  結晶に 3 価のセリウムを添加した  $(\text{Gd},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y},\text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体を作製し, その結晶構造を評価した.  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  では Ce 濃度  $x = 0.1$ ,  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{SiS}_4)_3$  では Ce 濃度  $x = 0.3$  までの範囲で単斜晶系の結晶構造 (空間群  $P2_1/n$ ) を保ったまま蛍光体を得られた. 粉末 X 線回折の結果から見積もった  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$  結晶の格子定数は  $a = 9.88 \text{ \AA}$ ,

$b = 11.01 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.47 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.68^\circ$  と既に報告のある格子定数と一致した。Y<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 結晶の粉末 X 線回折結果は Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と同様の単斜晶系 (空間群  $P2_1/n$ ) のパターンですべて説明できた。このことから、Y<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 結晶は単斜晶系 (空間群  $P2_1/n$ ) をとることが初めて明らかになった。粉末 X 線回折の結果から見積もった単斜晶系 Y<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 結晶の格子定数は  $a = 9.81 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.95 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.37 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.83^\circ$  であった。Ce 濃度の増加と共に格子定数  $a, b, c$  は増加し、その増加率は  $x = 0-0.1$  の範囲で両者とも 0.1% であり等方的な変化を示した。また、(Y<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> では  $x = 0-0.3$  の範囲で 0.4% 増加していることが明らかになった。これらの格子定数の増加は Ce<sup>3+</sup> のイオン半径が Gd<sup>3+</sup> および Y<sup>3+</sup> に対してそれぞれ 9% と 12% 大きいことから理解できる。

### 第 7 章：(Gd,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および (Y,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の発光特性

(Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および (Y<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の発光特性を評価するために PL および PLE スペクトル測定を行った。各試料の PL スペクトルは Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f (<sup>2</sup>F<sub>J</sub>) ( $J = 5/2, 7/2$ ) 遷移に起因するブロードな形状を有していた。PLE スペクトル測定の結果、いずれの試料においても近紫外光域と青色光域に 2 つのピークを有するスペクトル形状が観測された。反射スペクトルの測定結果から青色光域の励起帯は Ce<sup>3+</sup> の 4f-5d 遷移に起因した直接励起帯、近紫外光域の励起帯は母体結晶の光吸収に起因した間接励起帯であることが明らかになった。この結果から、Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および Y<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 母体結晶が近紫外光を吸収して発光中心を蛍光増感する機能を有していることは明らかである。これを利用すれば 4f 軌道内遷移に起因する吸収・発光を示す他の 3 価の希土類元素についても効率よく発光させられる可能性は高いと考えられ、非常に有用な母体結晶であるといえる。(Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および (Y<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の内部量子効率を Ce<sup>3+</sup> 直接励起帯のピーク波長と間接励起帯のピーク波長を励起波長に設定して測定した。その結果、いずれの励起過程においてもその内部量子効率はほぼ同じであることが明らかになった。Ce 濃度  $x$  の増加と共に内部量子効率が増加していき、前者では  $x = 0.1$  で最大値 39%、後者では  $x = 0.15$  で最大値 62% が得られた。この値はそれぞれ既存のチオシリケート蛍光体で測定された値と同等以上の効率を示しており、また、(Y<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の方が (Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> に比べて高い内部量子効率を得られることが明らかになった。これは低温と室温で測定した PL スペクトルの積分強度の変化から、温度消光の影響の違いによるものだと考えられる。(Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と (Y<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の PL スペクトルのピーク波長および PLE スペクトルの Ce<sup>3+</sup> 直接励起帯に由来するピーク波長は Ce 濃度の増加とともにレッドシフトしていた。この変化は第 3 章の (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の PL ピーク波長シフトと同様にスペクトル内に含まれる複数の成分の強度比変化に起因すると考えられる。PL および PLE スペクトル内の複数の成分の存在を確かめるために、時間分解スペクトル測定を行った。その結果から、PL スペクトル内には短波長側に発光減衰時間の短い発光成分、長波長側に発光減衰時間の長い発光成分が存在することを明らかにした。また、それぞれの発光成分の発光減衰曲線から減衰時間を見積もったところ、各試料で Ce 濃度の増加に伴う減衰時間の減少が見られた。内部量子効率の Ce 濃度依存性から、この減衰時間の減少は輻射遷移確率の増大が支配的であると結論付けた。PL スペクトル内の複数の PL 成分を分離するために (Gd<sub>0.99</sub>Ce<sub>0.01</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と (Y<sub>0.99</sub>Ce<sub>0.01</sub>)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> について 20 K まで試料を冷却して PL および PLE スペクトルの測定を行った。その結果、それらの PL スペクトルには少なくとも 2 つの異なるサイトを置換した Ce<sup>3+</sup> に起因した発光成分が含むことを明らかにした。また、その PL スペクトルをガウス関数によってフィッティングすることで各発光成分のピーク波長を見積もり、予想したスペクトルモデルの妥当性を示した。

### 第 8 章：チオシリケート蛍光体の耐水実験

本研究で見出された新規希土類チオシリケート蛍光体である  $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  および  $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体について、その耐水性を蒸留水への蛍光体粉末浸漬前後での内部量子効率の変化から評価した。比較のために同様の実験を行ったアルカリ土類金属チオシリケート結晶を母体結晶とした  $(\text{Ba,Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$ 、 $(\text{Ba,Eu})_2\text{SiS}_4$  および  $(\text{Ca,Eu})_2\text{SiS}_4$  蛍光体では、蒸留水浸漬後その内部量子効率が著しく低下してしまった。これは加水分解による試料の劣化・分解に起因する。一方、 $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体では内部量子効率の低下は全く見られず、 $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  蛍光体においても最大 1 割内部量子効率が低下するに留まった。さらに、同様に安定性の高い  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  蛍光体と比べてその内部量子効率は  $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$  については最大 30 倍改善されていた。以上のように、本研究によって新たに見出された希土類チオシリケート蛍光体は既存のチオシリケート蛍光体に比べて極めて高い耐水性と同程度以上の内部量子効率を有する発光材料であることが明らかになった。また、蒸留水浸漬前後の内部量子効率の変化率から、希土類元素のうち特にランタノイドを多く含む蛍光体結晶ほど高い耐水性を有する傾向が見られた。

## 10.3 無機エレクトロルミネッセンス素子の試作

第 9 章では Si 基板上に作製した  $(\text{Ba,Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体層の発光素子応用へのひとつの実例を示すことを目的として、それをを用いた無機エレクトロルミネッセンス素子の試作を行った。得られた成果を以下に示す。

### 第 9 章：Si 基板上 $(\text{Ba,Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$ 蛍光体層を用いた無機エレクトロルミネッセンス素子の試作

絶縁層である  $\text{SiO}_2$  層を 2 つの Si 層の間に持つ Si 基板 (Silicon On Insulator: SOI) の上に  $(\text{Ba,Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体層を作製した。走査型電子顕微鏡を用いて観察すると、蛍光体層はサブミクロン粒子で構成されており、その厚さは  $2 \mu\text{m}$  であることが明らかになった。SOI 基板上蛍光体層を用いて作製した素子からは PL スペクトルと同様の EL スペクトルが得られた。EL スペクトルは  $(\text{Ba,Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体内の  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの 5d-4f 軌道間遷移に起因する発光であり、 $\text{Eu}^{2+}$  イオンはホットキャリアによる衝突励起過程を経て発光していると考えられる。このように、Si 基板上に作製した  $(\text{Ba,Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体層は無機 EL 素子への応用が可能な材料であり、Si 基板上蛍光体発光素子への応用も見込める材料であることを示すことができた。また、 $(\text{Ba,Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  蛍光体でのエレクトロルミネッセンスはこれまで報告されておらず、緑色 EL 材料の新たな選択肢を与えることができた。

## 10.4 まとめと今後の展望

本論文ではチオシリケート蛍光体について発光素子への応用に向けた研究の成果を示した。(Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体粉末の結晶構造および発光特性をはじめ明らかにし、内部量子効率 $x = 0.01$  のとき最高値となる 52% を得た。さらに、(Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層を Si 基板上に作製する手法を確立した。作製された蛍光体層の Eu 濃度は、その PL および PLE スペクトルから粉末試料における  $x = 0.01$  と同程度であると見積もられ、これは粉末試料で内部量子効率 52% を得られた Eu 濃度と等しい。先行研究で利用していた Eu<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> 蛍光体粉末の内部量子効率は 1~2% であるので、本研究ではより高効率に発光するチオシリケート蛍光体層を Si 基板上に作製することに成功したといえる。

また、高安定な新規希土類チオシリケート蛍光体として (Gd,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および (Y,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 蛍光体を見出した。これらは近紫外光域から青色光域の光で効率よく励起され黄～橙色で発光することから、白色 LED 用蛍光体として適した特性を持っている。その内部量子効率は (Y,Ce)<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> において最大 62% という値が得られており、耐水性は従来の高効率に発光するチオシリケート蛍光体に比べて大幅に改善されていた。よって、本研究は構成元素の選定という観点からチオシリケート蛍光体の安定化を目指し、高効率に発光する高安定な蛍光体の創製を達成できたといえる。さらに、母体結晶である Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および Y<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> のバンド構造に起因すると考えられる近紫外光域の吸収帯を利用した発光中心の間接励起も可能であることが明らかになった。よって、Gd<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および Y<sub>4</sub>(SiS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> は励起効率の低さや励起波長帯の狭さの観点から白色 LED ではほとんど用いられない Tb<sup>3+</sup> や Eu<sup>3+</sup> など 4f 軌道内での電子遷移に起因した発光を示すイオンを間接励起できる母体結晶になり得る可能性を秘めている。今後そのようなイオンを用いた蛍光体を作製することで、白色 LED などの発光素子に応用可能な新しい蛍光体を創製することが可能になると考えられる。本研究グループでそのような研究を現在進行中である。

最後に Si 基板上に作製した (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 蛍光体層を用いた無機 EL 素子の試作を行った。作製した素子からはエレクトロルミネッセンスが観測され、そのスペクトルはフォトルミネッセンススペクトルと一致した。この成果は本研究で得られた Si 基板上チオシリケート蛍光体層を用いて自発光デバイス作製が可能であることを実証するものであり、発光素子応用への第一歩を示すものである。その発光強度や面発光の均一性はまだ改善の余地があるため、今後は蛍光体層の結晶性向上や厚さの制御、絶縁材料の選定などを行うことによって低消費電力で高効率な Si 基板上発光素子の作製が可能になると考えられる。また、本研究で作製に成功した希土類チオシリケート蛍光体についても、Si 基板上に作製することで高安定かつ様々な発光色を持つ蛍光体層を得ることができると考えられる。このように、本研究によって得られた成果によって、チオシリケート蛍光体の発光素子への応用の可能性はさらに広がることが予想される。



## 参考文献

- [1] William M. Yen : Shigeo (deceased) Shionoya : Hajime Yamamoto 『Phosphor Handbook , Second Edition』 Taylor and Francis (2006).
- [2] 小寺嘉秀「蛍光体とその応用」オーム社 (1963).
- [3] 宮原諄二「「白い光」のイノベーション」朝日新聞社 (2005).
- [4] M. Tabei, S. Shionoya and H. Ohmatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **14** (1975) 240-247.
- [5] 小林洋志「現代人の物理 7 発光の物理」朝倉書店 (2000).
- [6] (株)富士キメラ総研「2012 LED 関連市場調査(下巻)」部品・材料・製造装置編 (2012).
- [7] 金光義彦, 岡本信次「発光材料の基礎と新しい展開 -固体照明・ディスプレイ材料-」オーム社 (2009).
- [8] LED 照明推進協議会「LED 照明ハンドブック」オーム社 (2006).
- [9] 坂東完治, 阪野顕正, 野口泰延, 清水義則「白色 LED の開発と応用」第 264 回蛍光体同学会予稿集 (1996) 5.
- [10] K. Bando, K. Sakano, Y. Noguti and Y. Shimizu, *J. Light Vis. Environ.* **22** (1998) 2.
- [11] M. Yamada, T. Naitou, K. Izuno, H. Tamaki, Y. Murazaki, M. Kameshima and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L20.
- [12] P. F. Smet, I. Moreels, Z. Hens and D. Poelman, *Materials* **3** (2010) 2834.
- [13] V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink. *Chem. Mat.* **21** (2009) 2077.
- [14] V. Bachmann, T. Justel, A. Meijerink, C. Ronda, P. Schmidt, *J. Lumin.* **121** (2006) 441.
- [15] 山元明「多元系発光材料の現状と展望」応用物理 **76** (2007) 241.
- [16] 垣花真人, 手束聡子, 小林亮, 加藤秀樹, 小向哲史, 高塚裕二, 第 344 回蛍光体同学会予稿集 (2012) 2.
- [17] 戸田健司, 金善旭, 長谷川拓哉, 河野ゆかり, 石垣雅, 亀井真之介, 上松和義, 佐藤峰夫, 第 348 回蛍光体同学会予稿集 (2013) 31.
- [18] N.E.Topp「希土類元素の化学」化学同人 (1974).
- [19] 小倉興太郎「化学教科書シリーズ 第 2 版 無機化学概論」丸善 (2002).
- [20] 松林玄悦「化学結合の基礎 第 2 版」三共出版 (2004).
- [21] 三浦登「無機 EL 用蛍光体の多元化による発光制御」応用物理 **76** (2007) 252.
- [22] 前田敬二「新物理学進歩シリーズ 7 ルミネッセンス」槇書店 (1964).
- [23] 櫛田孝司「光物性物理学」朝倉書店 (1991).
- [24] D. L. Dexter *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 836.
- [25] 清水義則, 阪野顕正, 日亜化学工業株式会社, 発光ダイオード及びそれを用いた表示装置, 特開 1998-242513, 1998-9-11.
- [26] J. K. Park, M. A. Lim, C. H. kim, H. D. Park and J. T. Park, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 683.
- [27] D. Starick, Phosphor Gobal Summit Proceeding (2003).
- [28] Y. Shimomura, T. Honma, M. Shigeiwa, T. Akai, K. Okamoto and N. Kijima, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) J35.
- [29] Y. Shimomura, T. Kurushima, M. Shigeiwa and N. Kijima, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2007) J45.
- [30] X.Zhang and X.Liu, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 622.
- [31] 松沢隆嗣, 竹内信義, 青木康充, 村山義彦, 第 248 回蛍光体同学会予稿集 (1993) 7.
- [32] 村崎嘉典, 玉置寛人, 荒井清隆, 一ノ宮啓治, 尾石友弘, 第 270 回蛍光体同学会予稿集 (1998) 9.
- [33] K.B. Kim, Y.I. Kim, H.G. Chun, T.Y. Cho, J.S. Jung, J.G. Kang, *Chem. Mater* **14** (2002) 5045.
- [34] P. Yang, G.-Q. Yao and J.-H. Lin, *Opt. Materials* **26** (2004) 327.
- [35] 梅津陽介, 岡本慎二, 三田陽, 山元明, 第 306 回蛍光体同学会予稿集 (2005) 23.

- [36] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnik and A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids* **61** (2000) 2001.
- [37] Y. Q. Li, C. M. Fang, G. de With and H. T. Hintzen, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 4687.
- [38] K. Uheda, H. Takizawa, T. Endo, H. Yamame, M. Shimada C. M. Wanf and M. Mitomo, *J. Lumin.* **867** (2000) 87.
- [39] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito T. Nakajima and H. Yamamoto, *Electrochem Solid-State Lett.* **9** (2006) H22.
- [40] 広崎尚登, 解栄軍, 佐久間健「サイアロン系蛍光体とそれを用いた白色 LED の開発」応用物理 **74** (2005) 1450.
- [41] 日本セラミックス協会「環境調和型新材料シリーズ 発光・照明材料」日刊工業新聞社 (2010).
- [42] K. Takahashi, N. Hirosaki, N. Kimura, M. Ohashi, R.-J. Xie, M. Harada, K. Yoshimura and Y. Tomomura, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 091923.
- [43] Y. Q. Li, C. A. Delsing, G. de With and H. T. Hintzen, *Chem. mater.* **17** (2005) 3242.
- [44] J. W. N. van Kreveld, J. W. T. van Rutten, H. Mandal, H. Hintzen and R. Metselaar, *J. Solid State Chem.* **19** (2002) 165.
- [45] R.-J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F. F. Xu and Y. Akimune, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 1229.
- [46] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro and K. Sakuma, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 12027.
- [47] R.-J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto and M. Mitomo, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 5404.
- [48] N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro, M. Mitomo, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 211905.
- [49] R.-J. Xie, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Suehiro, M. Mitomo and K. Sakuma, *Jpn. J. Ceram. Soc.* **113** (2005) 462.
- [50] D. D. Jia, X. J. Wang, *Opt. Mater.* **30** (2007) 375.
- [51] D. Poelman, J. E. Van Haecke, P. F. Smet, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **20** (2009) 134.
- [52] M. Nazarov, C. Yoon, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 2529.
- [53] H. J. Sung, Y. S. Cho, Y. D. Huh, Y. R. Do, *Bull. Korean Chem. Soc.* **28** (2007) 1280.
- [54] ナクア, アブドゥル, エム, チェン, ダン, デウオン, アイファイア テクノロジー コーポレーション, イットリウム置換バリウムチオアルミネート蛍光体材料, 特開 2005 520924 号公報, 2005-7-14.
- [55] K. Tanaka, S. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 647.
- [56] K. Tanaka, S. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 203508.
- [57] N. Miura, M. Kawanishi, H. Matsumoto, R. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L1921.
- [58] I. Tanaka, Y. Inoue, K. Tanaka, Y. Izumi, S. Okamoto, M. Kawanishi, N. Miura, H. Matsumoto, R. Nakano, *J. Lumin.* **96** (2006) 69.
- [59] C. Barthou, R. B. Jabbarov, P. Benalloul, C. Chartier, N. N. Musayeva, B. G. Tagiev, O. B. Tagiev, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) G253.
- [60] P. F. Smet, J. E. Van Haecke, R. L. Van Meirhaeghe, D. Poelman, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 043512.
- [61] K. T. Lethi, A. Garcia, F. Guillen, C. Fouassier, *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* **14** (1992) 393.
- [62] J. E. Van Haecke, P. F. Smet, D. Poelman, *J. Lumin.* **126** (2007) 508.
- [63] R. B. Jabbarov, C. Chartier, B. G. Tagiev, O. B. Tagiev, N. N. Musayeva, C. Barthou, P. Benalloul, *J. Phys. Chem. Solids* **66** (2005) 1049.
- [64] C. Chartier, C. Barthou, P. Benalloul, J. M. Frigerio, *J. Lumin.* **111** (2005) 147.
- [65] P. Benalloul, C. Barthou, C. Fouassier, A. N. Georgobiani, L. S. Lepnev, Y. N. Emirov, A. N. Gruzintsev, B. G. Tagiev, O. B. Tagiev, R. B. Jabbarov, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) G62.
- [66] M. Kawanishi, Y. Ono, R. Nakagawa, N. Miura, H. Matsumoto, R. Nakano, In Proceedings of the 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2002 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays, Gent, Belgium, September 2002; pp. 239-242.
- [67] 高梨昌二, 高塚裕二, 住友金属鉱山株式会社, 耐水性に優れた被服膜付き硫化物蛍光体粒子の製造方法, 特開 2012 7082. 2012-1-12.
- [68] R.G.W. Gingerich, C-W. Fan, European Patent 1088874 A1 (2001).
- [69] W. Park, K. Yasuda, B.K. Wagner, *Mater. Sci. Eng. B* **76** (2000) 122.

- [70] T. Igarashi, T. Kusunoki, K. Ohno, T. Isobe, M. Senna, *Mater. Res. Bull.* **36** (2001) 1317.
- [71] H. Kominami, T. Nakamura, K. Sowa, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, *Appl. Surf. Sci.* **113-114** (1997) 519.
- [72] C. Guo, B. Chu, Q. Su, *Appl. Surf. Sci.* **225** (2004) 198.
- [73] J. Oliver fourcade, M. Ribes, E. Philippot, P. Merle, M. Maurin, *Mater. Res. Bull.* **10** (1975) 975.
- [74] F. Avella, *J. J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1892.
- [75] P. F. Smet, N. Avci, B. Loos, J. E. Von Haecke, D. Poelman, *J. Phys. Condens. Matter* **19** (2007) 246223.
- [76] P. F. Smet, K. Korthout, J. E. Von Haecke, D. Poelman, *Mater. Sci. Eng. B* **146** (2008) 264.
- [77] Y. Samura, S. Usui, K. Ohmi, H. Kobayashi, Proceedings of the 12th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2004 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays, Toronto, Canada, September 2004; pp132-135.
- [78] M. Sugiyama, Y. Nanai, Y. Okada, and T. Okuno, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) 095404.
- [79] P. F. Smet, N. Avci, D. Poelman, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) H243.
- [80] A. B. Parmentier, P. F. Smet, *et al.*, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **43** (2010) 085401.
- [81] A. B. Parmentier, P. F. Smet and D. Poelman, *Opt. Mater.* **33** (2010) 141,
- [82] 大橋剛, 大観光徳, 小林洋志 「青色蛍光体材料 Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>:Ce における発光特性の改善」 電子情報通信学会技術研究報告 Vol.EID2006-50 (2007-01) 25.
- [83] T. Ohashi, K. Ohmi, *J. Light & Vis. Env.* **32** (2008) 139.
- [84] 大観光徳, 樋口誠, 伊東純一, 矢野 智泰, 篠倉明日香, 国立大学法人鳥取大学, 三井金属鉱業株式会社, 青色蛍光体の製造方法, 特開 2006-265501, 2006-10-5.
- [85] M. Nakamura, H. Kato, Y. Takatsuka, V. Petrykin, S. Tezuka and M. Kakihana, *J. Information Display* **11** (2010) 135.
- [86] ベトリキン・ヴァレリー, 垣花真人, 小原圭史朗, 手束聡子, 高塚裕二, 住友金属鉱山株式会社, 国立大学法人東北大学, 橙色蛍光体とその製造方法, 特開 2010-215728. 2010-9-30.
- [87] 手束聡子, 鈴木義仁, ベトリキン・ヴァレリー, 垣花真人, 高塚裕二, 住友金属鉱山株式会社, 国立大学法人東北大学, 蛍光体の製造方法, 特開 2010-215729. 2010-9-30.
- [88] 小原圭史朗, 垣花真人, ベトリキン・ヴァレリー, 手束聡子, 高塚裕二, 住友金属鉱山株式会社, 国立大学法人東北大学, 黄色蛍光体とその作製方法, 特開 2011-157484. 2011-8-18.
- [89] 宮崎靖守, 大橋剛, 大観光徳, 小林洋志 「Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>:Ce 青色薄膜 EL 素子の作製と評価」 電子情報通信学会技術研究報告, Vol.EID2006-45 (2007-01) 5.
- [90] 二星学, 大観光徳, シャープ株式会社, 国立大学法人鳥取大学, 無機 EL 結晶化発光膜, それを備えた無機エレクトロルミネッセンス素子, 及びその整合方法, 特開 2007-211086. 2007-8-23.
- [91] 二星学, シャープ株式会社, 無機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法, 無機エレクトロルミネッセンス結晶化発光膜, 及び, それを備えた無機エレクトロルミネッセンス素子, 特開 2008-52968. 2008-3-6.
- [92] 日本化学会編 「化学総説 No.9, 固体の関与する無機反応」 学会出版センター (1975).
- [93] 金光義彦, 深津晋 「シリコンフォトンクス -先端光テクノロジーの新展開-」 オーム社 (2007).
- [94] T. Kimura, K. Masaki and H. Isshiki, *Journal of lumin.* **121** (2006) 226.
- [95] H. Isshiki, K. Masaki, K. Ueda, K. Takeishi and T. Kimura, *Opt. Mater.* **28** (2006) 855.
- [96] Y Yin, K Sun, W J Xu, G Z Ran, G G Qin, S M Wang, *J. Phys. : Condens. Matter* **21** (2009) 012204.
- [97] T. Kimura, Y. Tanaka, H. Ueda and H. Isshiki, *Physica E* **41** (2009) 1063.
- [98] XJ. Wang, G. Yuan, H. Isshiki, T. Kimura and Z. Zhou, *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 013506.
- [99] P. H. Lim, Y. Kobayashi, S. Takita, Y. Ishikawa and K. Wada, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 041103.
- [100] T. Okumura, T. Maruyama, M. Kanemaru, S. Sakamoto and S. Arai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) L1206.
- [101] T. Chatterjee, P. J. McCann, X. M. Fang, J. Remington, M. B. Johnson, and C. Michellon, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 3610.
- [102] J. Qi, T. Matsumoto, M. Tanaka, and Y. Masumoto, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 3203.
- [103] M. Nishimura, Y. Nanai, T. Bohda, T. Okuno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 072301.
- [104] Y. Nanai, Y. Sakamoto, T. Okuno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 04CG15.

- [105] Y. Nanai, C. Sasaki, Y. Sakamoto and T. Okuno, *J. Phys. D:Appl. Phys.* **44** (2011) 405402.
- [106] R. Dumail, M. Ribes and E. Philippot, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **271** (1970) 1456.
- [107] J. T. Lemley, *Acta Cryst. B* **30** (1974) 549.
- [108] Von D. Schmitz, *Acta Cryst. B* **37** (1981) 518.
- [109] 日本化学会 「新実験化学講座 8 無機化合物の合成 [ I ]」丸善 (1976).
- [110] 日本化学会 「第 5 版 実験化学講座 23 無機化合物」丸善 (2005).
- [111] M. Ribes, J. Olivier-Fourcade, E. Philippot and M. Maurin, *J. Solid State Chem.* **8** (1973) 195.
- [112] M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **270** (1970) 716.
- [113] H. Vincent, G. Perrault, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* **94** (1971) 551.
- [114] H. Vincent, E. F. Bertaut, *Acta Cryst. B* **32** (1976) 1749.
- [115] F. Izumi, T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324** (2000) 198.
- [116] R. Dumail, M. Ribes, E. Philippot, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **271** (1970) 1456.
- [117] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751.
- [118] I. Hartenbach, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 1327.
- [119] K. L. Geisinger and G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Materials* **7** (1981) 204.
- [120] M. Ishii, M. Onoda, K. Shibata, *Solid State Ionics* **121** (1999) 11.
- [121] T. Joseph, M. T. Sebastian, *Mater. Lett.* **65** (2011) 891.
- [122] M. Tenhover, M. A. Hazle and R. K. Grasselli, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 5.
- [123] C. Köster, A. Lindemann, J. Kuchinke, C. Mück-Lichtenfeld and B. Krebs, *Solid State Sci.* **4** (2002) 641.
- [124] D. Wang, Q. Yin, Y. Li and M. Wang, *J. Lumin.* **97** (2002) 1.
- [125] L. Jiang, C. Chang, D. Mao and C. Feng, *Mat. Sci. Eng. B* **103** (2003) 1271.
- [126] Y. R. Do, J. W. Bae, Y. Kim and H. G. Yang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **21** (2000) 295.
- [127] A. Kato, M. Yamazaki, K. Iwai, A. Bayramov, C. Hidaka, T. Takizawa and S. Iida, *J. Phys. Chem. Solids* **64** (2003) 1511.
- [128] N. Hirosaki N, R-J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro and M. Mitomo, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 211905.
- [129] A. Michelet, G. Perez, J. Etienne, M. Darriet-Duale, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **271** (1970) 513.
- [130] G. Gauthier, S. Jobic, M. Evain, H-J. Koo, M-H. Whangbo, C. Fouassier, *R. Brec, Chem. Mater.* **15** (2003) 828.
- [131] G. Perez, M. Duale, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **269** (1969) 984.
- [132] A. Michelet, J. Flahaut, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **268** (1969) 326.
- [133] S. T. Hatscher, W. Urland, *J. Solid State Chem.* **172** (2003) 417.
- [134] S.T. Hatscher, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 1673.
- [135] S. T. Hatscher, W. Urland, *Acta Crystallogr. E* **58** (2002) i74.
- [136] L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, O.S. Lychmanyuk, A. Pietraszko *J. Alloys and Compounds* **453** (2008) 197.
- [137] A. Choudhury, P. K. Dorhout. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **634** (2008) 649.
- [138] V. V. Bakakin, E. N. Ipatova, L. P. Solov'eva, *Zh. Strukt. Khim.* **15** (1974) 460.
- [139] J. Ueda, S. Tanabe and T. Nakanishi, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 053102.
- [140] J. Ueda, K. Aishima, S. Nishiura and S. Tanabe, *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 042602.
- [141] K. Hiraguri, C. Hidaka and T. Takizawa. *phys. stat. sol. (c)* **3** (2006) 2730.
- [142] A. B. Parmentier, P. F. Smet and D. Poelman, *Materials* **6** (2013) 3663.

# 謝辞

博士後期課程への進学を快く受け入れてくださり、多大なご指導およびご助言を頂いた本学先進理工学専攻 奥野剛史准教授に心より御礼申し上げます。実験手法をはじめ、解析方法や論文の書き方など広くご指導頂いたことで順調に研究を遂行することが出来ました。卒業研究で任せてくださったユーロピウムチオシリケートを出発点として、これだけの成果を得られ、特許出願など貴重な体験が出来たのも先生のご協力があったのことに存じます。

本論文をまとめるにあたり、多くのご指導、ご助言を頂いた本学先進理工学専攻 田中勝己教授、一色秀夫教授、内田和男准教授、中村仁准教授に感謝いたします。本論文を完成させるまでの議論や頂いたご指摘を今後も生かせるように、よりいっそう努力してまいります。

研究を進めるにあたり、粉末 X 線回折装置について多くのご助言を頂いた本学先進理工学専攻 安井正憲准教授、絶対内部量子収率測定装置や量子化学計算についてご指導頂いた本学先進理工学専攻 平野誉教授に御礼申し上げます。

蛍光体材料について多大なご助言を頂いた株式会社東京化学研究所 岡本慎二博士（本研究室客員研究員）および佐藤嘉雄氏、本研究室客員研究員の須田順子氏をはじめ、蛍光体同学会の皆様にも御礼申し上げます。

博士後期課程における研究および希土類イオンの発光現象について多くのご助言を頂いた日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所 尾身博雄博士に御礼申し上げます。

博士後期課程でのティーチングアシスタントで大変お世話になりました本学先進理工学専攻 鈴木勝教授、細見斉子特任助教、赤石暁特任助教に感謝いたします。また、博士前期課程でのティーチングアシスタントでお世話になって以来、変わらず良くして頂いてる本学先進理工学専攻 阿部浩二教授、谷口淳子助教、中野諭人助教、山崎典昌技官にも御礼申し上げます。

共同研究者で、これまでにさまざまな情報やコメントを頂いた西村真澄氏、杉山光晴氏、岡田悠氏、坂本侑氏、佐々木千春氏、梅沢幸司氏、今井悠氏、佐藤駿氏、佐野拓哉氏、鈴木洋介氏、片柳賢祐氏、鈴木智大氏、太木知己氏、室崎祐氏に御礼申し上げます。また、博士前期課程修了後もたびたび研究室を訪ねてくださった川端圭輔氏、村瀬功一氏をはじめ、同研究室の大石鉄治氏、前園晃秀氏、遠田智氏、壘勝宏氏、角田光晴氏、香月大祉氏、吉岡琢磨氏、尾田幸一郎氏、佐藤哉元氏、境悠人氏、鈴木亮二氏、清水陸氏に御礼申し上げます。

本学で共に博士後期課程に進学し、苦楽を共にした井上大輔氏、榊原寛史氏、鈴木雄大氏に御礼申し上げます。揃って博士後期課程を修了できたことはこの上ない喜びです。また、本学卒業・修了生である大海真貴氏、岡村憩氏、佐藤大輔氏、佐野光彦氏、平井秀一氏、穂園智哉氏、若井信彦氏にも同様に御礼申し上げます。

最後に、学生生活を支えてくださった家族に厚く御礼申し上げます。



## 関連論文の印刷公表の方法及び時期

1. 全著者名 : Yasushi Nanai, Yu Sakamoto, Tsuyoshi Okuno  
論文題目 : Crystal structure, photoluminescence and electroluminescence of (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ”  
印刷公表の方法及び時期 : Journal of Physics D: Applied Physics, vol.45, 265102-1-8 (2012).  
(第2章から第4章, および第9章の一部)

## 参考論文の印刷公表方法及び時期

1. 全著者名 : Yasushi Nanai, Yu Sakamoto, Tsuyoshi Okuno  
論文題目 : Luminescence properties of rare-earth-doped thiosilicate phosphors on silicon substrate  
印刷公表の方法及び時期 : Japanese Journal of Applied Physics, vol.52, 04CG15-1-5 (2013).  
(第4章および第9章の一部)(査読付き論文)
2. 全著者名 : Yasushi Nanai, Yousuke Suzuki, Haruka Imai, Tsuyoshi Okuno  
論文題目 : Crystal Structure and Photoluminescence of Ce<sup>3+</sup>-doped (Y, La)-Thiosilicates  
印刷公表の方法及び時期 : 2013 JSAP (The Japan Society of Applied Physics) - MRS (The Materials Research Society) Joint Symposia, Kyoto, Japan, September 16-20, 2013, Abstract DVD, I-051, 18p-PM2-17 (1page).  
(第6から8章の一部)(国際会議プロシーディング)
3. 全著者名 : Yasushi Nanai, Yu Sakamoto, Tsuyoshi Okuno  
論文題目 : Luminescence Properties of Rare Earth-Doped Thiosilicate Phosphors on Silicon Substrate  
印刷公表の方法及び時期 : 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2012) Kyoto, Japan, September 25-27, 2012 Abstract PS-7-16 (2pages).  
(第4章および第9章の一部)(国際会議プロシーディング)



# 業績リスト

## 査読付き学術雑誌

1. Masumi Nishimura, Yasushi Nanai, Takayuki Bohda, Tsuyoshi Okuno, “ Yellow Photoluminescence of Europium Thiosilicate on Silicon Substrate” , Japanese Journal of Applied Physics, vol48, 072301-1-4 (2009).
2. Mitsuharu Sugiyama, Yasushi Nanai, Yuu Okada, Tsuyoshi Okuno, “ Photoluminescence properties of erbium-doped europium thiosilicate ” , Journal of Physics D: Applied Physics, vol44, 095404-1-5 (2011).
3. Yasushi Nanai, Chiharu Sasaki, Yu Sakamoto, Tsuyoshi Okuno, ”Crystal structure and optical properties of (Ba,Eu)<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>”, Journal of Physics D: Applied Physics, vol44, 405402-1-6 (2011).
4. Keisuke Kawabata, Yasushi Nanai, Seiji Kimura, Tsuyoshi Okuno, ”Fabrication of ZnO nanoparticles by laser ablation of sintered ZnO in aqueous solution”, Applied Physics A, vol107, 213-220 (2012).
5. Yasushi Nanai, Yu Sakamoto, Tsuyoshi Okuno, ”Crystal structure, photoluminescence and electroluminescence of (Ba,Eu)Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub>”, Journal of Physics D: Applied Physics, vol45, 265102-1-8 (2012).
6. Daichi Katsuki, Toshiaki Sato, Ryouji Suzuki, Yasushi Nanai, Seiji Kimura, Tsuyoshi Okuno, ”Red luminescence of Eu<sup>3+</sup> doped ZnO nanoparticles fabricated by laser ablation in aqueous solution”, Applied Physics A, vol108, 321-327 (2012).
7. Yasushi Nanai, Yu Sakamoto, Tsuyoshi Okuno, ”Luminescence properties of rare-earth-doped thiosilicate phosphors on silicon substrate”, Japanese Journal of Applied Physics, vol52, 04CG15-1-5 (2013).
8. Hiroki Hara, Satoru Takeshita, Tetsuhiko Isobe, Yasushi Nanai, Tsuyoshi Okuno, Tomohiro Sawayama, Seiji Niikura, ”Glycothermal synthesis and photoluminescent properties of Ce<sup>3+</sup>-doped YBO<sub>3</sub> mesocrystals”, Journal of Alloys and Compounds, vol577, 320-326 (2013).

## 査読付きの国際会議

1. Yasushi Nanai, Yu Sakamoto, Tsuyoshi Okuno, “ Luminescence Properties of Rare Earth-Doped Thiosilicate Phosphors on Silicon Substrate ”, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2012), Kyoto, Japan, September 25-27, 2012, Abstract PS-7-16 (2pages).
2. Tsuyoshi Okuno, Yasushi Nanai, “ Thiosilicate phosphor materials for silicaon photonics ”, Collaborative Conference on 3D & Materials Research, Jeju, South Korea, June 24-28, 2013, CC3DMR 2013 Program and Abstract pp.219-220.
3. Yasushi Nanai, Yousuke Suzuki, Haruka Imai, Tsuyoshi Okuno, “ Crystal Structure and Photoluminescence of Ce<sup>3+</sup>-doped (Y, La)-Thiosilicates ” 2013 JSAP (The Japan Society of Applied Physics) - MRS (The Materials Research Society) Joint Symposia, Kyoto, Japan, September 16-20, 2013, Abstract DVD, I-051, 18p-PM2-17 (1page).

## 学会誌・雑誌の解説，招待講演など

1. 奥野剛史, 七井靖, ”シリコンフォトニクスのためのシリコン硫化物蛍光体” 第 343 回蛍光体同学会, 予稿集 p9-15 2012 年 6 月 1 日 化学会館ホール (東京) .

## 国内会議

1. 西村真澄, 七井靖, 奥野剛史, ”ユーロピウム含有シリコン硫化物の作製および発光特性調査” 第 56 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.3 p1472 (2009.3).
2. 杉山光春, 七井靖, 岡田悠, 奥野剛史, ”ユーロピウム含有シリコン硫化物を用いた新規蛍光材料の開拓” 電気通信大学・東京農工大学第 6 回合同シンポジウム 予稿集 U73 (2009.12).
3. 杉山光春, 七井靖, 岡田悠, 奥野剛史, ”エルビウム添加シリコン硫化物における 1.5micrometer 発光” 第 57 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 18p-TF-14 (2010.3).
4. 七井靖, 杉山光春, 岡田悠, 奥野剛史, ”Mn<sup>2+</sup> 添加 Eu<sup>2+</sup> シリコン硫化物蛍光体の発光特性” 第 57 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 20p-TF-5 (2010.3).
5. 七井靖, 佐々木千春, 坂本侑, 奥野剛史, ”(Ba,Eu)<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> の結晶構造および発光特性” 第 58 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 24p-BW-16 (2011.3).
6. 川端圭輔, 奥野剛史, 七井靖, ”液相レーザーアブレーション法による ZnO 量子ドット形成の界面活性剤依存” 第 58 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 24a-BW-5 (2011.3).
7. 七井靖, 佐々木千春, 坂本侑, 奥野剛史, ”BaSi<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> の結晶構造および発光特性” 第 72 回応用物理学学会学術講演会予稿集 31a-P5-6 (2011.8).
8. 七井靖, 坂本侑, 奥野剛史, ”Si 基板上に形成されるチオシリケート蛍光体からの可視発光” 電子情

- 報通信学会 シリコン・フォトンクス時限研究専門委員会 第 16 回シリコン・フォトンクス研究会  
予稿集 SIPH2011-26, p45 (2011.11).
9. 坂本侑, 七井靖, 奥野剛史, "Er 添加  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  蛍光体の 1.5micrometer での近赤外発光" 電子情報  
通信学会 シリコン・フォトンクス時限研究専門委員会 第 16 回シリコン・フォトンクス研究会予  
稿集 SIPH2011-27, p46 (2011.11).
  10. 尾田幸太郎, 七井靖, 奥野剛史, "単一シリコンワイヤの発光特性と局所温度上昇" 電子情報通信  
学会 シリコン・フォトンクス時限研究専門委員会 第 16 回シリコン・フォトンクス研究会予稿集  
SIPH2011-27, p47 (2011.11).
  11. 坂本侑, 七井靖, 奥野剛史, "1.5micrometer での近赤外発光をする Er 添加新規発光体材料の研究"  
第 59 回応用物理学関係連合講演会予稿集 16p-E2-19 (2012.3).
  12. 尾田幸太郎, 七井靖, 奥野剛史, "無電解エッチングにより作製した単一シリコンワイヤの発光特性"  
第 59 回応用物理学関係連合講演会予稿集 17a-E2-4 (2012.3).
  13. 七井靖, 坂本侑, 奥野剛史, "緑色蛍光体  $(\text{Ba}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$  の時間分解フォトルミネッセンス" 第 59  
回応用物理学関係連合講演会予稿集 17p-E2-2 (2012.3).
  14. 七井靖, 坂本侑, 奥野剛史, "希土類フリー蛍光体  $\text{Ca}_2\text{SiS}_4:\text{Sb}^{3+}$  の橙赤色発光" 第 73 回応用物理学  
会学術講演会予稿集 13a-F1-7 (2012.9).
  15. 今井悠, 尾田幸太郎, 七井靖, 奥野剛史, "シリコンナノワイヤー上へのチオシリケート蛍光体の作  
製" 第 60 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 27a-PA-7 (2013.3).
  16. 佐藤駿, 七井靖, 坂本侑, 奥野剛史, "パルスレーザー堆積法を用いた  $\text{Eu}_2\text{SiS}_4$  蛍光体膜の作製" 第  
60 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 27a-PA-8 (2013.3).
  17. 七井靖, 坂本侑, 鈴木洋介, 佐野拓哉, 奥野剛史, "高安定な希土類チオシリケート蛍光体の探索" 第  
60 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 29p-G-12 (2013.3).
  18. 鈴木洋介, 七井靖, 坂本侑, 奥野剛史, "新規チオシリケート蛍光体  $(\text{Y}, \text{Tb})_4(\text{SiS}_4)_3$  の発光特性と結  
晶構造" 第 60 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 29p-G-13 (2013.3).
  19. 七井靖, 坂本侑, 鈴木洋介, 佐野拓哉, 奥野剛史, "黄色チオシリケート蛍光体  $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$  の発  
光特性" 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集 17a-D-7 (2013.9).
  20. 七井靖, 鈴木洋介, 鈴木智大, 室崎祐, 奥野剛史, "黄色チオシリケート蛍光体  $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$  の  
発光特性" 第 61 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 18a-PG6-12 (2014.3).
  21. 室崎祐, 七井靖, 奥野剛史, "シリコン基板上への緑色チオシリケート蛍光体  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}:\text{Ce}^{3+}$  の形  
成" 第 61 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 18a-PG6-13 (2014.3).
  22. 鈴木智大, 七井靖, 奥野剛史, "マンガン添加イットリウムチオシリケート蛍光体の発光特性" 第 61  
回応用物理学会春季学術講演会予稿集 18a-PG6-14 (2014.3).

## 表彰・受賞

1. 第 16 回シリコンフォトンクス研究会 学生ポスター賞  
七井靖, 坂本侑, 奥野剛史, "Si 基板上に形成されるチオシリケート蛍光体からの可視発光" 電子情  
報通信学会 シリコン・フォトンクス時限研究専門委員会 第 16 回シリコン・フォトンクス研究会  
予稿集 SIPH2011-26, p45 (2011.11).

## 特許

1. 七井靖，奥野剛史，”蛍光体、その製造方法および発光装置”，特願 2012-272083 2012-12-13.

## 学術論文などの査読

1. Optical Materials 1 件.
2. Optical Materials Express 1 件.
3. materials 1 件.

## 外部資金

日本学術振興会 科学研究費補助金（特別研究員奨励金）

課題番号：258736

研究課題：光電融合へ向けたシリコン基板上新規蛍光体光源の創製に関する研究

研究代表者：七井靖

期間：2013 年 4 月 1 日から 2015 年 3 月 31 日（2 年，2014 年度より PD に資格変更）

総額：90 万円（2013 年度分）

## 著者略歴

氏名：七井靖

年齢：27 歳

生年月日：昭和 62 年 2 月 26 日

## 学歴

平成 21 年 3 月 31 日 電気通信大学電気通信学部卒業

平成 21 年 4 月 1 日 電気通信大学大学院電気通信学研究科量子・物質工学専攻博士前期課程入学

平成 23 年 3 月 31 日 同上修了

平成 23 年 4 月 1 日 電気通信大学大学院情報理工学研究科先進理工学専攻博士後期課程入学

平成 26 年 3 月 31 日 同上修了，博士号取得（工学）

## 職歴

平成 25 年 4 月 1 日 日本学術振興会特別研究員（DC2） 現在に至る