

低速電子線励起用新規橙赤色硫化物蛍光体の開発

奥野 剛史^{†*} 中川 康弘[†] 志村 佳熙[†] 七井 靖[‡] 佐藤 義孝[§] 御園生 敏行[§]

[†] 電気通信大学 〒182-8585 東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1

[‡] 青山学院大学理工学部 〒252-5258 神奈川県相模原市中央区淵野辺 5-10-1

[§] 双葉電子工業株式会社 〒299-4395 千葉県長生郡長生村藪塚 1080

E-mail: * okunotsuyoshi@uec.ac.jp

あらまし 電子線によって励起される新規硫化物蛍光体の開発を行っている。真空下または硫黄蒸気下の両方で、固相反応による試料作製を行った。La₂S₃:Ce³⁺にて赤色、Y₄(SiS₄)₃:Ce³⁺にて橙色の発光を得ることに成功した。La₂S₃では0.1から20 mol%の範囲でCe³⁺濃度を変化させることにより、1 mol%が最適であることがわかった。蛍光表示管での実装評価を行い、赤色および橙色のカソードルミネッセンスを得た。低速の電子線で励起されるためには蛍光体粒子の最表面に位置するCe³⁺が発光する必要がある。電子線励起の際の加速電圧により、電子の侵入長が変化する。試料作製時の雰囲気により、カソードルミネッセンス強度の加速電圧依存性が異なった。

キーワード 橙赤色蛍光体, セリウム, 硫化物, 電子線励起, 蛍光表示管

New red or orange sulfide phosphors for vacuum fluorescence display

Tsuyoshi OKUNO^{†*} Yasuhiro NAKAGAWA[†] Kai SHIMURA[†] Yasushi NANAI[‡]
Yoshitaka SATO[§] and Toshiyuki MISONOU[§]

[†] The University of Electro-Communications 1-5-1 Chofugaoka, Chofu, Tokyo, 182-8585 Japan

[‡] Aoyama Gakuin University 5-10-1 Fuchinobe, Chuo-ku, Sagami-hara, Kanagawa, 252-5258 Japan

[§] Futaba Corporation 1080 Yabutsuka, Chosei-mura, Chosei-gun, Chiba, 299-4395 Japan

E-mail: * okunotsuyoshi@uec.ac.jp

Abstract New red or orange sulfide phosphors are studied. La₂S₃:Ce³⁺ and Y₄(SiS₄)₃:Ce³⁺ were synthesized by solid-state reaction under vacuum or sulfur vapor atmosphere. Red or orange photoluminescence and cathodeluminescence were obtained from La₂S₃:Ce³⁺ or Y₄(SiS₄)₃:Ce³⁺, respectively. Test devices of vacuum fluorescence display were prepared, and cathodeluminescence intensity was unfortunately as small as 10 cd m⁻² at present. The atmosphere in the solid-state reaction of the phosphor synthesis changed the dependence of cathodeluminescence intensity on acceleration voltage. Ce³⁺ ions on the surface region in the phosphor powder are believed to be important for efficient cathodeluminescence.

Keywords Red phosphor, Cerium, Sulfide, Cathodeluminescence, Vacuum fluorescence display

1. はじめに

低エネルギーの電子で蛍光体を励起する蛍光表示管は、自発光のために視野角の広い明瞭な表示が可能である。極低温(-40℃)や高温(80℃)でも動作するため、高い耐環境性能が必要となる機器にしばしば利用されている。しかし、輝度の高い長波長の蛍光体が得られていないことから、フルカラーディスプレイとしての用途はあまりすすんでいない。

5d-4f遷移で発光するEu²⁺やCe³⁺は、禁制の4f内殻遷移で発光するEu³⁺などのランタノイドイオンよりも振動子強度が大きい。また、遷移の上準位の5dは4fのように5s²5p⁶閉殻で遮蔽されていないため、格子振動と結合して準位の幅は広がっており、上準位に励起されやすい。BaMgAl₁₀O₁₇(BAM)中のEu²⁺は蛍

光灯に用いられている青色蛍光体として、Y₃Al₅O₁₂(YAG)中のCe³⁺は白色発光ダイオード用の黄色蛍光体としてよく知られている。その他に、CaAlSiN₃:Eu²⁺は赤色(650 nm)、Ca-α-SiAlON:Eu²⁺は橙色(600 nm)で発光し、白色発光ダイオードに用いられている。作製に高温高圧を必要とする窒化物や酸窒化物の他に、低温で作製可能な硫化物としてはCaS:Eu²⁺が650 nmに発光遷移をもつ。また、Ca₂SiS₄:Eu²⁺の発光帯は660 nmにある。これらEu²⁺を含んだ蛍光体と比較して、赤色や橙色で発光するCe³⁺蛍光体の報告は非常に限られている。本研究では、630 nmにピーク波長をもつLa₂S₃:Ce³⁺および600 nmにピークをもって発光するY₄(SiS₄)₃:Ce³⁺について、電子線励起による発光(カソードルミネッセンス, CL)を報告する。

2. La₂S₃:Ce³⁺

2.1. Ce 濃度依存

硫化ランタン(La₂S₃) に Ce³⁺ を添加したものについては、1981 年に報告がなされている [1]. 光励起および電子線励起による発光が、620 nm から 700 nm をピークとして生じることが記されている。しかし主な内容は、La₂S₃ 母体から Ce³⁺ の 5d 準位を経て共ドープした Nd³⁺ までのエネルギー移動を議論するもので、詳細な光学特性については含まれていない。そこで、Ce³⁺ 添加濃度の異なる試料を固相反応法を用いて作製して調べた。石英アンプルに La₂S₃ と EuS を入れ、10⁻² Pa で真空封入して、1050°C で 24 h 焼成した。Ce³⁺ の濃度は、0 から 20 mol% まで変化させた。粉末 X 線回折測定を行うと、La₂S₃ (正方晶 I4₁/acd, $a = b = 1.562$ nm, $c = 2.062$ nm [2]) 以外の回折ピークは検出できなかった。回折ピーク角度は、Ce³⁺ 濃度の増加とともに高角度側にシフトしていた。例えば最大ピークである(402)面からの回折角度は、24.58° から 24.80° まで連続的に変化していた。回折角から格子定数の変化を計算すると、Ce³⁺ 濃度が 20 mol% になると、 a は 0.8%, c は 0.6% 減少した。これは、La³⁺ のイオン半径とくらべて Ce³⁺ のものが 2.5% 小さい (0.120 nm および 0.117 nm, 6 配位の場合) ことに起因すると考えられる。また、Ce³⁺ が仕込み量まで La₂S₃ に導入されていることを強く示唆している。

図 1 は、作製した La₂S₃:Ce³⁺ (Ce³⁺ 濃度は 0.1 から 20 mol%) の発光および発光励起スペクトルである。発光スペクトル測定の励起光には 325 nm のヘリウムカドミウムレーザーを用いた。励起スペクトルは、発光ピーク波長を検出しながら、キセノンランプを分光して光源とした。図 1 より、550 nm から 800 nm の赤色領域に発光が生じていることがわかる。ピーク波長は、Ce³⁺ 濃度の増加とともに 620 nm から 650 nm まで長波長側にシフトしている。このシフトは、格子定数が小さくなっていることにより理解できる。Ce³⁺ がそのとなりの S²⁻ からより強い結晶場を受け、上準位の 5d¹ の分裂が増大し、下準位の 4f¹ とのエネルギー差が小さくなる、すなわち発光遷移波長が長くなる。700 nm の長波長側に小さいかたとして発光バンドが生じているのは、下準位の 4f¹ が ²F_{7/2} と ²F_{5/2} の 2 個に分裂していることによるもので、Ce³⁺ からの典型的な発光スペクトル形状といえる。

図 1 の励起スペクトルでは、500 nm から 650 nm の領域に Ce³⁺ の直接吸収による吸収バンドがみられる。加えて、350 nm から 450 nm の領域に La₂S₃ 母体による吸収がみられる。特徴的なのは、Ce³⁺ 濃度が 10 mol% 以下の試料でいずれも、Ce³⁺ の直接吸収よりも

La₂S₃ 母体による間接吸収の方が、Ce³⁺ が強く発光していることである。母体から Ce³⁺ に高い効率でエネルギー移動が生じていることがわかる。発光の内部量子収率を、積分球を用いた測定装置(浜松ホトニクス, Quantaaurus-QY)で測定すると、Ce³⁺ 濃度が 1 mol% のときに最大の 27% であった。励起光が 400 nm で La₂S₃ 母体を励起したときに得られ、550 nm で Ce³⁺ を直接励起した場合には 18% であった。電子線で励起する場合にも強い赤色発光が得られる期待がある。以下では Ce³⁺ 濃度を 1 mol% として実験を行った。

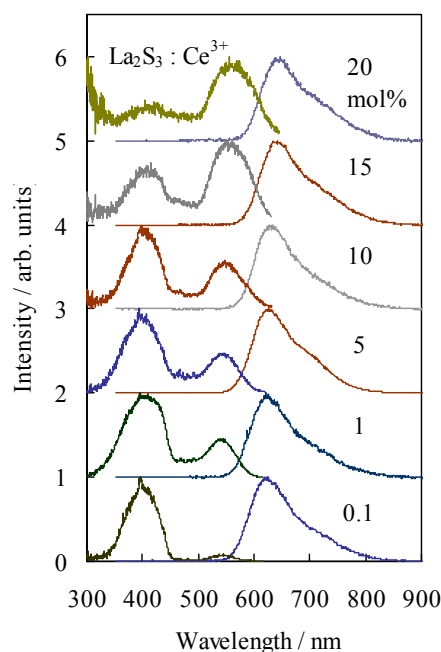


Figure 1 Photoluminescence (right) and its excitation spectra (left) of La₂S₃:Ce³⁺. The concentration of Ce³⁺ is shown in the figure.

2.2. カソードルミネッセンス

真空下での固相反応により作製した La₂S₃:Ce³⁺ を用いて、蛍光表示管での実装評価を行った。CL 強度は弱く、100 V を印可した条件にて 10 cd m⁻² 程度であった。電流値は 0.5 mA でこれまでのものと同様であるが、輝度は 1 桁以上弱い。100 V 等の低速電子線の場合、電子の侵入深さは原子層一層から数層程度のごく最表面に限ると考えられる。そのため、この領域に発光性の Ce³⁺ が存在する必要がある。作製後に真空から取り出す固相反応法では、この最表面の Ce³⁺ が容易に酸化してしまう可能性があると考え、雰囲気異なる複数の作製法を試みた。真空封入で行う場合には、一回に作製する量が現在は 0.3 g と少量であること、および真空度の再現性が必ずしも高くはないという

問題点もある．そこで実装評価が容易なように 1 g 以上の粉末試料を，より高い再現性で作製可能な次の 3 種の方法，(I) 炭素中の二重るつぼ法，(II) 空気中での作製，(III) 硫黄雰囲気下での作製，を試みた．

焼成条件はいずれも，1050°C で 6 時間とした．(I) では，試料を入れて開放したままの全長 3 cm の石英管を，炭素粉末で充填したセラミックのるつぼに入れてふたをかぶせた．焼成には箱型炉を用いた．(II) では，全長 30 cm の石英管に試料をいれてゴム管とゴム栓でふたをした．(III) では，(II) の試料の上に硫黄粉末を入れた．ゴム管には弁を入れて蒸気になった硫黄が 1 気圧以上では徐々に放出されるようにした．(II) および (III) では管状炉を用いており，石英管内には 1050°C から室温までの温度分布がある．

図 2 には各試料における粉末 X 線回折の結果を，真空封入で作製したもの (IV) および PDF (Powder Diffraction File) とともに示す．(I) では，硫化物が酸化してしまい $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ができていることがわかる．発光スペクトルを測定すると，図 1 のような赤色ではなく，ピークは 550 nm で，450 nm から 700 nm の範囲に広がっている弱い白色であった．(II) の空気中で作製した試料では， La_2S_3 と同じ X 線回折パターンが得られている．それに加えて， 28.54° に回折が生じている．これは $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ の PDF ピークと一致し，少量が酸化していることがわかる．(III) の硫黄蒸気下で作製した試料では，PDF パターンおよび (IV) の真空中で作製した試料における回折と一致している．発光スペクトルを測定すると，(IV) の場合と比べて強度は 1 桁ほど弱くなっているものの図 1 と同じ赤色発光が得られた．雰囲気を真空にすることなく $\text{La}_2\text{S}_3:\text{Ce}^{3+}$ を作製することに成功した．

電子線元素状態分析装置 (日本電子, JXA-8530F) を用いて元素分析を行うと，1 から 5 μm 程度の粒子にほぼ一様に Ce が分布していた．生じた CL スペクトルを図 3 に示す．加速電圧は 20 kV，照射電流は 300 nA であった．(II) (III) いずれも，630 nm にピークをもつ赤色発光が生じた．(IV) の真空封入により作製した試料の CL および図 1 の光励起の発光と同じスペクトルが得られた．図 4 は，加速電圧を 5 から 20 kV の範囲で変化させたときの CL 強度を両対数でプロットしたものである．硫黄蒸気下で作製した (III) の CL 強度は，空気中で作製した (II) の 2 倍になっている．一方，真空封入により作製した (IV) の 1/10 以下である．図 4 の範囲の加速電圧では，粒子全体の Ce^{3+} が励起されていると考えられる．蛍光体粒子の中心付近に位置する Ce^{3+} が真空封入で作製した試料 (IV) における強い CL の原因になっていると考えられる．図 4 の範囲での CL 強度の，加速電圧に対する依存性を，

傾きから求めた．真空封入で作製した試料 (IV) の場合は，加速電圧の 1.8 乗という強い依存性を示している．一方 (II) および (III) では，それぞれ 0.7 乗および 0.9 乗であり，加速電圧に対する依存性が弱くなっている．蛍光体粒子表面近くでの発光性の Ce^{3+} の分布が，真空封入で作製した試料 (IV) とは異なっており，100 V 等の低速電子線励起での CL 強度は強くなる可能性があると考えている．

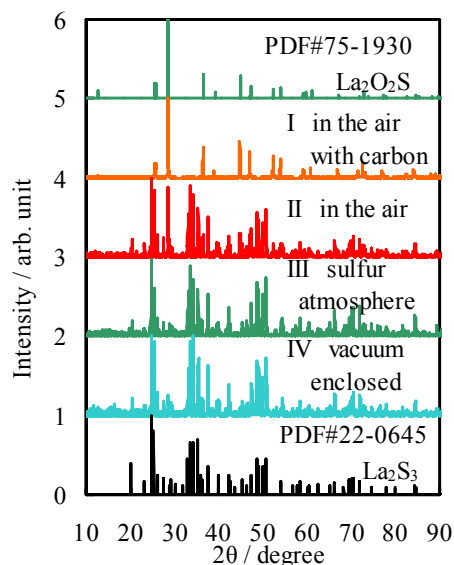


Figure 2 X-ray diffraction patterns of $\text{La}_2\text{S}_3:\text{Ce}^{3+}$ synthesized by solid-state reaction under different atmosphere.

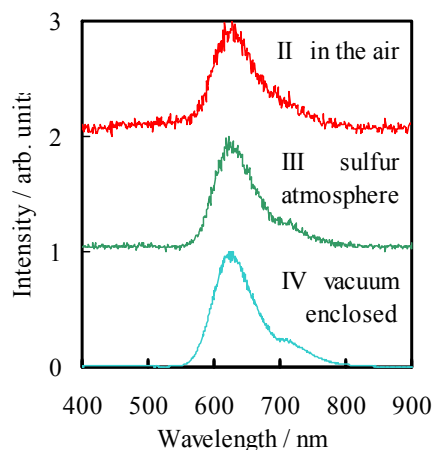


Figure 3 Cathodoluminescence spectra of $\text{La}_2\text{S}_3:\text{Ce}^{3+}$ synthesized by solid-state reaction under different atmosphere.

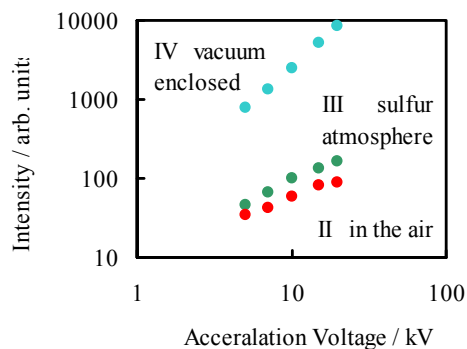


Figure 4 Cathodeluminescence intensity against acceleration voltage of $\text{La}_2\text{S}_3:\text{Ce}^{3+}$ synthesized by solid-state reaction under different atmosphere plotted in log-log scale.

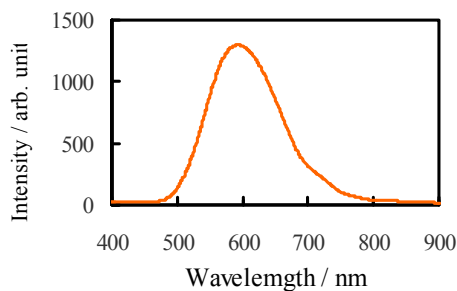


Figure 5 Cathodeluminescence spectrum of $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$.

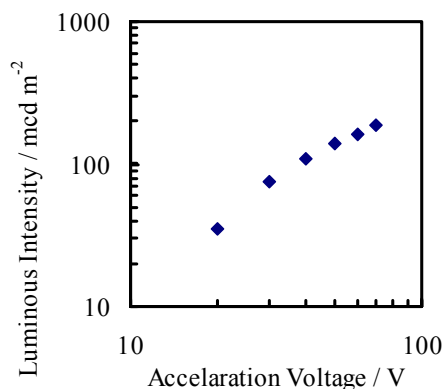


Figure 6 Cathodeluminescence intensity against acceleration voltage of $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ using the test device of vacuum fluorescence display.

3. $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$

ケイ素および Y や Ga を含んだ硫化物蛍光体チオシリケートは、通常のアルカリ土類硫化物などと比較し

て安定性が高い。黄色蛍光体である $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ は内部量子効率が 62% に達し、純水中に 24 h 浸漬しても浸漬前の 9 割以上の値を保つ[3]。図 5 は加速電圧 20 kV のときの CL スペクトルである。500 nm から 800 nm の領域に 600 nm をピークとする橙色発光がみられる。加速電圧を 5 から 20 kV の範囲で変化させたときの CL 強度を測定すると、図 4 のときと同様に加速電圧の 1.8 乗に依存した。真空封入により作製したこの $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ をもちいて蛍光表示管の実装評価を行った。図 6 は横軸を 20 から 70 V、縦軸を輝度として両対数に表示したものである。輝度は $\text{La}_2\text{S}_3:\text{Ce}^{3+}$ の場合よりも小さいものであった。輝度の加速電圧に対する依存性は、この範囲では 1 乗以下となっている。 $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ においても、真空封入をせずに硫黄蒸気下で作製することに現在成功している。蛍光表示管への実装評価をすすめている。

4. おわりに

赤色蛍光体 $\text{La}_2\text{S}_3:\text{Ce}^{3+}$ および橙色蛍光体 $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ を、1 気圧の硫黄蒸気下で作製することに成功した。真空封入して作製した場合と比較して、CL 強度の加速電圧依存性が異なっていることがわかった。低速の電子線で励起して強い CL を発生させるためには、ごく最表面に発光性の Ce^{3+} が存在する必要がある。1 気圧の雰囲気で作製することにより酸素の影響をうけにくい試料となっていることを期待している。

粉末 X 線回折、発光量子収率測定および電子線元素状態分析は、電気通信大学研究基盤センターにおいて測定され、室崎祐、片柳賢祐の両氏との実験および議論によるものを含んでいる。本研究は JSPS 科研費 JP16K06719 の助成を受けた。

文 献

- [1] E.-G. Scharmer, M. Leiss and G. Huber, Luminescence and energy transfer in $\text{La}_2\text{S}_3:\text{Nd,Ce}$ and $\text{La}_2\text{S}_3:\text{Ce}$, *Journal of Luminescence*, vol.24/25, pp.751-754, 1981.
- [2] P. Besancon, Teneur en Oxygene et Formule Exacte d'Une Famille de Composes Habituellement Appeles "Variete β " ou "Phase Complexe" des Sulfures de Terres Rares, *Journal of Solid State Chemistry*, vol.7, pp.232-240, 1973.
- [3] Y. Nanai, K. Suzuki and T. Okuno, Crystal structure and photoluminescence of $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ and $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$, *Materials Research Express*, vol.2, 036203(11pages), 2015.