

## N122

## 複合無機化学的手法による新規多元系硫化物蛍光体

 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$ の合成およびその物性評価(東北大多元研)○(学)小原圭史朗・(J. Heyrovsky Institute) Petrykin Valery  
(東北大多元研)(正)垣花真人\*

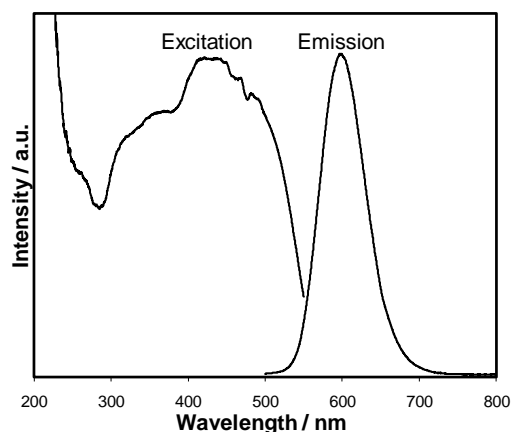
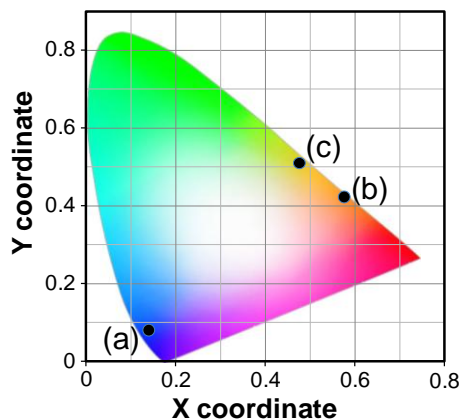
【緒言】現在実用化されている白色LED(Light Emitting Diode)は、青色LEDと黄色蛍光体 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG)を組み合わせたものであり、その発光色は青白く冷たく感じる冷白色である。一方で、温白色、電球色といった温かみのある白色を発する白色LED用蛍光体として、 $\text{SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ が期待されており、白色LED用蛍光体の研究が進められている。しかしながら、白色LED用蛍光体は、多くは知られておらず、新たな白色LED用蛍光体の探索が必要であるといえる。

本研究では、チオシリケート系蛍光体に着目した。 $\text{M}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$ ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )は既知の蛍光体であるが、二種以上のアルカリ土類金属を同時に含むチオシリケート系蛍光体は知られていない。一般に、このような多元系硫化物の単相合成は困難であるが、当研究室では溶液法である錯体重合法を中心とした種々の手法を組み合わせた複合無機化学的手法を構築することで、相純度の向上に加え、発光特性の改善にも成功している。本発表では、多元系硫化物蛍光体 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$ の探索の中で発見した、新規黄色蛍光体 $\text{CaBaSiS}_4:\text{Eu}^{2+}$ の合成手法、結晶構造、発光特性に関して報告する。

【実験】本試料は以下に示す三段階の反応からなる複合無機化学的手法により合成した。**Step-1** (錯体重合法) 化学量論比の各金属塩をクエン酸、プロピレングリコール混合溶液にかく拌溶解後、加熱してポリエステル化し、空气中 $800^\circ\text{C}$ で焼成を行うことで前駆体粉末 $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CO}_3:\text{Eu}^{3+}$ を得た。**Step-2** (ガス還元硫化法) 前駆体粉末をアルミナボートに充填し、管状炉を用いて $\text{Ar}-\text{H}_2\text{S}(10\%)$ 流通下、 $950^\circ\text{C}$ 、10 hの焼成を行うことで $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ を得た。**Step-3** (アンブル封入法) 作製した $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ を化学量論比のSi, Sと混合した後、圧縮成型し、ペレットを得た。このペレットを石英管に真空封入し、 $950^\circ\text{C}$ または $1000^\circ\text{C}$ 、24 h焼成することで $\text{CaBaSiS}_4:\text{Eu}^{2+}$ を得た。得られた試料は、XRD測定、SEM-EDX測定、蛍光光度測定により評価を行った。

【結果および考察】得られた試料のXRDパターンは、 $\text{Ca}_2\text{SiS}_4$ 、 $\text{Ba}_2\text{SiS}_4$ のどちらとも異なるXRDパターンを有していた。SEM-EDX測定の結果、本試料の組成はほぼ $\text{Ca} : \text{Ba} : \text{Si} : \text{S} = 1 : 1 : 1 : 4$ であった。また、リートベルト解析により本試料は単斜晶系の結晶構造を持ち、

$\text{Ca}$ と $\text{Ba}$ が秩序立って配列していることが判明した。以上のことから、得られた物質が $\text{CaBaSiS}_4:\text{Eu}^{2+}$ であることがわかった。蛍光スペクトル測定の結果(Fig. 1)、本蛍光体は $300\text{ nm}$ から $500\text{ nm}$ と、近紫外から可視光の範囲で励起され、最大励起波長は $420\text{ nm}$ であった。また、最大発光波長は $598\text{ nm}$ であり、赤みを帯びた黄色発光を示した。発光強度は、Step 3において $1000^\circ\text{C}$ で焼成した場合、YAGの93%となった。また、本蛍光体のCIE色度座標(x, y)は(0.58, 0.42)であった(Fig. 2)。よって、本蛍光体と青色LED(0.14, 0.08)を組み合わせることで、白色光が実現可能であると言える。また、YAG(0.48, 0.51)を用いた時と比較すると、得られる白色は、赤色範囲により近いことがわかった。以上から、新規黄色蛍光体 $\text{CaBaSiS}_4:\text{Eu}^{2+}$ は温かみのある白色光を発する白色LED用蛍光体として期待できる。

Fig. 1 Excitation and emission spectra of  $\text{CaBaSiS}_4:\text{Eu}^{2+}$ Fig. 2 CIE 1931 chromaticity coordinates of (a) Blue LED, (b) $\text{CaBaSiS}_4:\text{Eu}^{2+}$ , (c)YAG: $\text{Ce}^{3+}$ 

\*E-mail : kakihana@tagen.tohoku.ac.jp