SrGa₂S₄:Bi 蛍光体のフォトルミネッセンス特性

非会員 堺 俊克 (NHK) 正会員 田中 克 (NHK)

非会員 岡本 信治 (NHK)

Photoluminescence of SrGa₂S₄:Bi Phosphor

Non Member Toshiakatsu Sakai (NHK, Japan Broadcasting Corporation),

Member Katsu Tanaka (NHK, Japan Broadcasting Corporation)

and Non Member Shinji Okamoto (NHK, Japan Broadcasting Corporation)

ABSTRACT

Bi-activated SrGa₂S₄ (SrGa₂S₄:Bi) phosphor exhibits green luminescence with a peak wavelength of 533 nm and a full width half maximum of 58 nm. This luminescence is attributed to the 6p-6s transition in the 6s² configuration of Bi³⁺. As SrGa₂S₄ is co-activated by the Bi³⁺ and Mn²⁺ ions, the excitation band around 400 nm is enhanced relative to that around 300 nm. Since the PL properties of SrGa₂S₄:Bi were similar to those of SrGa₂S₄:Eu, the SrGa₂S₄:Bi phosphors are potential alternatives to SrGa₂S₄:Eu phosphors.

KEYWORDS : SrGa₂S₄:Bi, phosphor, photoluminescence, LED, Bi

1. はじめに

SrGa₂S₄ を母体として希土類を添加した蛍光体は、フィールドエミッションディスプレイ (FED)、無機 EL ディスプレイ、白色 LED などのディスプレイおよび照明用途への応用が期待されており、研究が進められている¹⁾⁻³⁾。

SrGa₂S₄ 系蛍光体の中でも、特に Eu を添加した蛍光体 (SrGa₂S₄:Eu) は非常に明るい緑色発光を示すことが知られている。この蛍光体の発光スペクトルのピーク波長は 540nm、その半値幅 (FWHM) は 51nm であり、ディスプレイ応用に適した色純度の高い緑色発光を示す。また、この蛍光体は紫外域から青色までの幅広い波長の光に対して励起帯を持つ。このことから、SrGa₂S₄:Eu 蛍光体は、紫外 LED や青色 LED と蛍光体を組み合わせた白色 LED に用いられる緑色蛍光体としても使用できる。

このように、SrGa₂S₄:Eu はディスプレイや照明などの幅広い応用が期待できる蛍光体であるが⁴⁾、難点もある。それは、添加剤として原料コストの高い希少資源である Eu を使用しているということである⁵⁾。もし、Eu に代わる添加剤が見つければ、希少資源の使用量を減らすことができ、原料コストを下げることができると考えられる。

SrGa₂S₄ の母体に希土類以外の材料を添加した例としては、Sn や Pb を添加した蛍光体について報告がなされている⁶⁾。一方、Bi³⁺ イオンは多くの蛍光体で発光中心として用いられている比較的ポピュラーな添加剤であるが⁷⁾⁸⁾、これまでに SrGa₂S₄ に用いられた例は報告されていない。そこで、今回我々は Eu の代替材料として Bi を添加した SrGa₂S₄ 蛍光体 (SrGa₂S₄:Bi) を作製し、そのフォ

トルミネッセンス特性を評価した。また、SrGa₂S₄:Bi への共添加剤として Mn を検討し、Bi と Mn を共添加した蛍光体 (SrGa₂S₄:Bi,Mn) を作製し、同様にそのフォトルミネッセンス特性を評価した。

2. 蛍光体の作製

蛍光体は、固相法により作製した。手順は以下のとおりである。

まず、母体となる SrGa₂S₄ 粉末 ((株) 高純度化学研究所製、純度 3N) と、添加剤となる Bi 金属 ((株) 高純度化学研究所製、純度 3N) や Mn 金属 ((株) 高純度化学研究所製、純度 3Nup) の粉末を混合した。次に混合した粉末を Ar で 5% に希釈した H₂S ガス雰囲気中で 900 - 1000℃ に加熱し、3 時間焼成した。最後に、焼成した蛍光体をすり碎いて粉末状の蛍光体を得た。

作製した蛍光体の結晶性は X 線回折 (XRD) 測定によって評価した。測定装置としては日本電子製 JDX-3530 を使用した。XRD 測定の結果、作製した蛍光体には SrS や GaS などの異相は確認されず、純粋な SrGa₂S₄ 母体が形成されているという結果が得られた。

3. 蛍光体のフォトルミネッセンス特性

作製した蛍光体のフォトルミネッセンス (PL) 特性と、励起スペクトルを評価した。測定には、日立ハイテクノロジーズ製分光蛍光光度計 F-7000 を使用した。

3.1 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ のフォトルミネッセンス特性

図1に作製した $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ 蛍光体のフォトルミネッセンス(PL)および励起(PLE)スペクトルを示す。PL スペクトルは、それぞれ励起光として波長 300nm の UV 光を用いた場合と 400nm の青紫光を用いた場合のスペクトルを示している。図にあるように、300nm および 400nm のどちらの励起光に対しても同様の PL スペクトルを示すことが判る。発光のピーク波長は 533nm、スペクトルの半値幅 (FWHM) は 58nm であった。これは図中に点線で示した $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Eu}$ の発光スペクトルとほぼ同様のピーク波長、半値幅であり、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Eu}$ と同様の緑色発光が確認された。なお、図1中の $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Eu}$ の PL 波形は紫外光励起の波形であり、強度は $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ の 300nm 励起 PL 強度に合わせて規格化しているが $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ よりも大きい。 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ 蛍光体の発光の CIE 色度座標は(0.31,0.61)であった。

一方、PLE スペクトルを見ると、300nm 帯及び 400nm 帯に2つの励起バンドを持つことが分かる。ここでは、400nm の励起帯を A バンド、300nm の励起帯を B バンドと呼ぶことにする。図1にあるように、A バンドはさらに3つのサブピークから構成されて

図1 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ 蛍光体の PL/PLE スペクトル
Fig.1 PL and PLE spectra of $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$.

図2 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ における相対輝度の温度依存性
Fig.2 Dependence of relative luminance on temperature in $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$.

いる。このサブピークの起源については、後ほど詳しく考察する。

次に、輝度の温度依存性の評価を行った。 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ 蛍光体を真空のアンプル中に封入し、アンプルを加熱しながら PL の輝度の変化を測定した。その結果を図2に示す。図2において、室温時の輝度を 100% とした。室温から 130℃ までは、温度の上昇とともに相対輝度は増加する傾向が見られた。一般には温度消光のため温度上昇と共に輝度は低下するので 130℃ までの輝度の増加の理由は明かではない。さらに温度を上げると 130℃ から輝度は減少し、200℃ 程度で 100% 以下となり温度消光が見られた。図2中の温度範囲では発光色の変化は見られなかった。この温度特性は、白色 LED 用途を考えた場合、LED チップの発熱による蛍光体の輝度の減少が起こりにくいことを示唆しており、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ は白色 LED 用蛍光体としても有用であると考えられる。

3.2 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi, Mn}$ のフォトルミネッセンス特性

次に、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ への共添加剤として Mn を検討した。図3に示したのは、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Mn}$ 蛍光体の PL および PLE スペクトルである。図3のように、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Mn}$ は 540nm 付近に発光ピークを持ち、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ 蛍光体と同様の緑色発光を示す⁹⁾。しかし、この蛍光体はこれまでに述べてきた $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Eu}$ や $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ に比べると輝度はかなり小さい。励起帯についても $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ 蛍光体と同様の 300nm 帯と 400nm 帯の2つの励起帯を持つことが判る。

Bi と Mn を共添加した $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi, Mn}$ の PL および PLE スペクトルを図4に示す。PL スペクトル測定により、530nm 付近での発光が確認された。このことから、Mn の共添加を行っても発光色は緑色のままであることが判った。また、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi, Mn}$ の輝度は、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ の輝度とほとんど変わらなかった。一方、PLE スペクトルを見ると、Bi のみを添加したもののスペクトルとは形状が大きく異なっていることが分かる。300nm 帯 (B' バンド) 及び 400nm 帯 (A' バンド) に2つの励起バンドを持っていることは変わらないが、各バンドの相対強度が逆転していることが判る。 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ では各バンドの強度は、B バンド > A バンドであったが、Mn を共添加することによって、B' バンド < A' バンドとなっている。

これらのことから、現在主流となっている青色 LED を用いたタイプの白色 LED 用蛍光体への応用を考えた場合、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi, Mn}$ は $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Bi}$ に比べ、より青色光に対しての感

図3 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Mn}$ 蛍光体の PL/PLE スペクトル
Fig.3 PL and PLE spectra of $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Mn}$.

図4 SrGa₂S₄:Bi, Mn 蛍光体の PL/PLE スペクトル
Fig.4 PL and PLE spectra of SrGa₂S₄:Bi,Mn.

度が高くなっており、有用であると考えられるが、輝度改善が必要である。

4. 考察

4.1 SrGa₂S₄ 中の Bi³⁺ イオンのエネルギーレベル

SrGa₂S₄:Bi 蛍光体の図 1 のような PL 発光は、Bi³⁺イオンの 6s² 電子配置における 6p-6s 遷移に由来すると考えられる¹⁰⁾。基底状態はスピン逆平行の 2 個の電子からなり、一重項 ¹S₀ である。励起状態は 6s 電子が 1 個 6p 軌道に移った 6s6p 電子配置となり、電子項はエネルギーの低い方からそれぞれ三重項 ³P₀, ³P₁, ³P₂ となる。よりエネルギーの高い励起状態は、スピン逆平行である ¹P₁ となる。

次に、結晶中での Bi³⁺イオンのエネルギーレベルについて考える。図 5 に SrGa₂S₄ 結晶中の Sr²⁺サイトを示す。Sr²⁺サイトは図のような 3 種類があり、ここではそれぞれ Sr1, Sr2, Sr3 サイトとする。Bi³⁺イオンがこれらの 3 つのサイトを置換し結晶場に置かれた場合、既約表現に従って ¹S₀ は ¹A となり、³P₀ は ³A となる。³A から ¹A への電子遷移は厳密に禁制であるので、PL 特性から得られた緑色発光は ³P₁ から ¹S₀ へのスピン禁制遷移によるものである。図 1 の PLE スペクトルでみられた A バンドは ¹S₀→³P₁ 遷移に由来すると考えられる。得られた PL および PLE 特性から ³P₁ の励起状態からストークスシフトにより発光状態に緩和し、そこからの遷移により緑色発光を発生していることが判る。ストークスシフトは最大で 0.77eV であった。また A バンドは 3 つのサブピークを持っているが、これは Bi³⁺イオンにより置換された 3 種類の Sr²⁺サイトのエネルギーレベルに対応すると考えられる。B バンドは ¹S₀→¹P₁ に対応

図5 SrGa₂S₄ 結晶中の Sr²⁺ サイト
Fig.5 Sr²⁺ sites in SrGa₂S₄ crystal.

すると考えられ、350nm 付近に存在する B バンドの肩は ¹S₀→³P₂ に対応すると思われる。

4.2 Mn²⁺ の共添加の影響

Mn を共添加した SrGa₂S₄:Bi,Mn は図 4 にあるように A' バンドの励起強度の方が B' バンドよりも強くなっている。この効果のメカニズムの詳細は不明であるが、Bi³⁺ の p 軌道と Mn²⁺ の d 軌道が混成することによって、400nm 付近の励起帯の励起強度が増加している可能性が考えられる。

5. まとめ

貴重な資源である Eu を使用しない SrGa₂S₄ 蛍光体について検討を行い、Bi³⁺イオン添加 SrGa₂S₄ (SrGa₂S₄:Bi) 蛍光体を作製し、そのフォトルミネッセンス特性を評価した。SrGa₂S₄:Bi の PL 発光は 533nm に単一のピークをもつスペクトルで緑色発光であり、その半値幅は 58nm であった。この結果から、SrGa₂S₄:Bi は SrGa₂S₄:Eu と同様の色純度の高い緑色発光を示すことが判った。この緑色発光は、Bi³⁺イオンの 6s² 電子配置における 6p-6s 電子遷移によるものである。

また、励起スペクトルから SrGa₂S₄:Bi 蛍光体は 300nm 帯と 400nm 帯に励起帯を持つことが分かった。この 2 つの励起帯は、Bi³⁺ と Mn²⁺ イオンを同時に添加すると、Bi のみを添加した場合と比べ、各励起帯間の相対強度が逆転することが判った。このような励起スペクトルの変化は、現在主流となっている青色 LED を用いたタイプの白色 LED 用蛍光体への応用を考えた場合には、有用であると考えられる。

以上のことから、SrGa₂S₄:Bi 蛍光体が SrGa₂S₄:Eu 蛍光体を代替する可能性を持つ材料であることが示された。

参考文献

- (1) Y. D. Huh, J. H. Shim, Y. Kim and Y. R. Do : Optical properties of three-band white light emitting diodes, J. Electrochem. Soc., 150-2, pp. H57-H60 (2003).
- (2) K. Tanaka, S. Okamoto, H. Kominami, Y. Nakanishi, X. Du and A. Yoshikawa : Cathodoluminescence properties of blue-emitting SrGa₂S₄ : Ce thin-films grown by low-temperature process, J. Appl. Phys., 92-2, pp. 834-837 (2002).
- (3) W. A. Barrow, R. C. Coover, E. Dickey, C. N. King, C. Laakso, S. S. Sum, R. T. Tunge, R. Wentross and J. Kane : A New Class of Blue TFEL Phosphors with Application to a VGA Full-Color Display, SID 93 DIGEST, pp. 761-764 (1993).
- (4) K. Tanaka and S. Okamoto : Hot carrier type exchange in inorganic electroluminescent thin films, Appl. Phys. Lett., 89-20, p. 203508 (2006).
- (5) 原田幸明 : 持続可能な社会に向けてのエコマテリアル, 応用物理, 76-9, pp. 1020-1025 (2007).
- (6) T. E. Peters : Luminescence Properties of Thiogallate Phosphors III. Red And White Emitting Phosphors For Flying Spot Scanner Applications, J. Electrochem. Soc., 122-1, pp. 98-101 (1975).
- (7) G. Blasse and A. Brill : Investigation on Bi³⁺-Activated

Phosphors, J. Chemical Phys., 48-1, pp.217-222 (1968).

- (8) N. Yamashita and S. Asano : Luminescence Centers of Ca(S:Se):Bi³⁺ and CaO:Bi³⁺ Phosphors, J. Phys. Soc. Japan., 40-1, pp. 144-151 (1976).
- (9) M. Nagata, S. Okamoto, K. Tanaka and A. Tamaki : Photoluminescence of SrGa₂S₄:Mn phosphors, ECS Trans., 16, pp.7-12 (2008).
- (10) S. Tanimizu : "Principal phosphor materials and their optical properties", in Phosphor Handbook, ed. S.

(受付日 2009 年 3 月 31 日 / 採録日 2009 年 8 月 7 日)

堺 俊克 (非会員)

日本放送協会

〒157-8510 東京都世田谷区砧 1-10-11

2003 年早稲田大学大学院理工学研究科電子・情報通信学専攻修了。同年 NHK に入局。放

送技術研究所にて、FED、無機 EL 等のディスプレイデバイスの研究に従事。現在、放送技術研究所（表示・機能素子）に所属。映像情報メディア学会、応用物理学会会員。

岡本 信治 (非会員)

日本放送協会

〒157-8510 東京都世田谷区砧 1-10-11

1980 年 NHK に入局。1983 年より放送技術研究所にて発光材料やディスプレイデバイスの研究に従事。現在、放送技術研究所（表示・機能素子）主任研究員。応用物理学会会員、工学博士。

田中 克 (正会員)

日本放送協会

〒157-8510 東京都世田谷区砧 1-10-11

1989 年 NHK に入局。1991 年より放送技術研究所にて固体撮像素子、発光材料、ならびにディスプレイデバイスの研究に従事。現在、

放送技術研究所（表示・機能素子）主任研究員。応用物理学会会員、工学博士。