

窒化物蛍光体の 1 粒子と粉末粒子の価数分析 Valence Analysis of One Particle and Powder of Nitride Phosphor

武田 隆史^a, 高橋 向星^b, 広崎 尚登^a, 解 栄軍^a, 本間 徹生^c
Takashi Takeda^a, Kosei Takahashi^b, Naoto Hirosaki^a, Rong-Jun Xie^a, Tetsuo Honma^c

^a(国研)物質・材料研究機構, ^b(株)サイアロン, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aNIMS, ^bSialon Co., Ltd., ^cJASRI,

白色 LED 用蛍光体 Eu ドープ Ca- α -サイアロン微小単結晶 1 粒子の XANES 測定を行い、発光中心である Eu の価数分析を行った。大半の Eu は 2 価の状態であったが、一部 3 価の Eu も存在していた。粉末試料では 3 価の Eu が大幅に増加しており、粉末中に Eu³⁺を多量に含む不純物の存在が示唆された。

キーワード： 白色 LED、蛍光体、微小単結晶、1 粒子、価数分析

背景と研究目的：

白色 LED は省エネルギーの光源として、照明、液晶バックライトなど様々な分野で実用化されており、今後は大規模照明などとその応用範囲が拡大すると予想される。白色 LED は、青色 LED と蛍光体から構成され、蛍光体は主に白色 LED の発色を制御する役割を持つ。これらの蛍光体では Eu²⁺や Ce³⁺が発光中心として使用されており、その価数制御、構造制御は発光強度や発光波長など発光特性に大きな影響を与える。

従来の蛍光体の XAFS 測定では蛍光体粉末の透過法、蛍光法が用いられてきた。XRD 測定で単一相の試料が使用されているが、実際の試料では微量の不純物やアモルファス相が存在する可能性があり、発光中心として添加している発光中心がこれらの相に優先的に取り込まれていることも考えられる。また、Eu 発光中心の場合では Eu²⁺のみの発光しか観測されていないが、XANES 測定において Eu²⁺と Eu³⁺の混合状態として観測される試料もある[1]。Eu³⁺が蛍光体中に含まれているのか、不純物、アモルファス相として含まれているのか明らかではない。

蛍光体の粉末試料の XAFS 測定では上記のような問題があり、これらの影響が除去された測定が必要である。蛍光体の真の価数評価は特性向上にもつながる。単結晶試料では粉末試料で問題となる不純物相は存在せず、アモルファス相も少ないと考えられる。均一な組成、構造であるため、母体構造、発光中心量のばらつきもない。単結晶試料を用いた測定により上記の問題のない測定が可能となる。

本研究では代表的な白色 LED 用蛍光体である Eu をドープした Ca- α -サイアロン蛍光体の微小単結晶 1 粒子の XANES 領域の測定を行った。

実験：

Ca- α -サイアロン蛍光体(Ca_{0.92}Eu_{0.08}Si₁₀Al₂N₁₆)の合成は以下の手順で行った。出発原料に Ca₃N₂, EuN, α -Si₃N₄, AlN を用いグローブボックス中で秤量、混合、BN るつぽに充填し、1.0 MPa の窒素雰囲気ガス圧炉で 1800°C、8 時間焼成して合成した。顕微鏡を用いて生成物粉末から約 50 μ m サイズの微小単結晶 1 個を取り出し XANES 測定用とした。

XANES 測定は、SPring-8 の BL14B2 を用いて 19SSD を用いた蛍光法で行った。分光結晶には Si(111)を用い、Eu L_{III} 吸収端を測定した。微小単結晶 1 個をアクリル板にアラルダイトで接着し、0.2 mm×0.2 mm のスリットを用いてビームを絞った結晶に照射した。シグナル強度が弱いので測定の積算を行った。参照試料として元の粉末試料の XANES 測定も行った。

結果および考察：

1 粒子によるスペクトル強度は微弱であったが、積算することにより図 1 に示すように S/N は悪いものの Eu の価数を判別するに十分なスペクトルが得られた。Eu²⁺が大半であったが、Eu³⁺の位置にも肩が見られ Ca- α -サイアロン蛍光体の結晶内に Eu²⁺と Eu³⁺が共存していることが示唆さ

れた。元の粉末試料でも Eu^{2+} と Eu^{3+} の共存が確認されたが、その強度比は 1 粒子のものと大きく異なっており、 Eu^{3+} の割合が大幅に増加していた。1 粒子では Eu^{2+} の割合が大きく粉末粒子で Eu^{3+} の割合が多いことは、粉末粒子中に $\text{Ca-}\alpha$ -サイアロン蛍光体とは異なる Eu^{3+} を多量に含む物質が存在することを示唆している。XRD ではその存在は明確にはなっていないことから、微量含まれている不純物に Eu が 3 価の状態に濃縮していると予想される。本実験の Eu 添加量は 8% とやや多めであることから、 $\text{Ca-}\alpha$ -サイアロンの構造中に取り込まれなかった Eu が不純物相を生成している可能性も考えられた。

今後の課題：

Eu^{3+} を含む物質の共存は発光特性を低下させる要因になる可能性もある。今後 Eu^{3+} 存在の原因について合成プロセスとの関係も含め、各種分析法を用いて詳細に調べる必要がある。

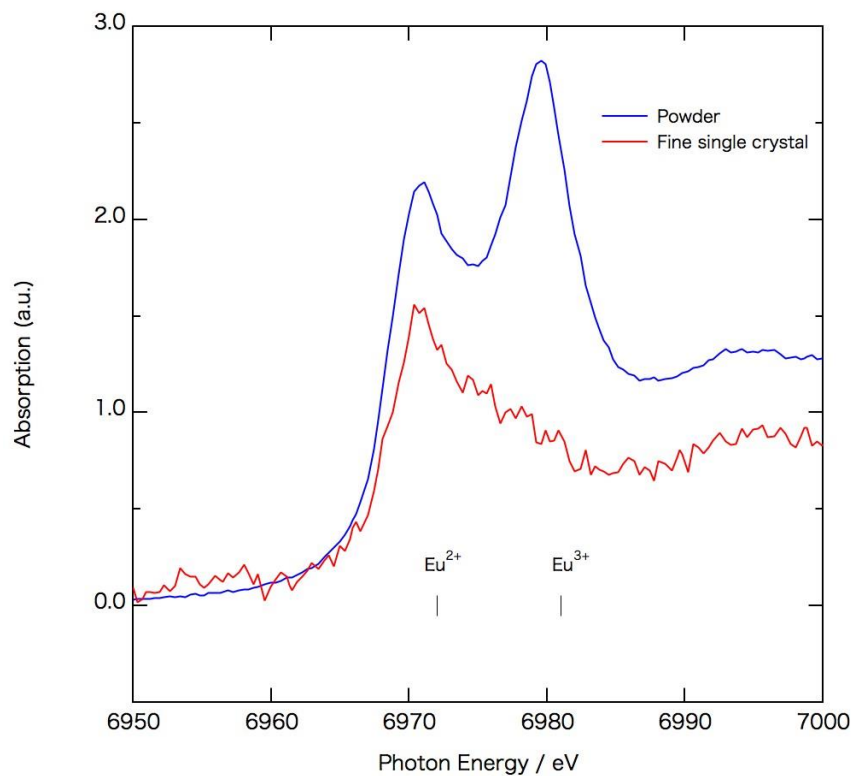


図 1. $\text{Ca-}\alpha$ -サイアロン蛍光体の 1 粒子と粉末試料の XANES スペクトル

参考文献：

[1] K. Shioi et al., *J. Alloys and Compds.* **504**, 579 (2010).