

課題番号 2006A0148
課題名 液晶バックライト用途各種窒化物蛍光体のEu近傍の結晶場の比較
実験責任者 瀬戸 孝俊 (株式会社三菱化学科学技術研究センター)
使用ビームライン BL01B1

1. 目的

窒化物半導体 - 蛍光体LEDは、水銀フリー・低温駆動・高い発光効率・高速応答といった特長を持ち、次世代発光素子として大きな期待が寄せられている。三菱化学では、現在知られている青色励起赤色蛍光体の中でもっとも輝度が高く、深い赤色発光を示す窒化物蛍光体CaAlSiN₃:Euを開発したほか、より短波長の色で強く光る蛍光体の開発を取り進めている。

窒化物・酸窒化物系は優れた耐熱性能や耐候性能をもつが、これらを基にした蛍光体材料は比較的新しい材料であるため、その賦活元素の価数、置換状態など、解明されていない点が多く残されている。そこで本課題では、発光特性と密接な関係にある結晶場についての知見を得るため、酸窒化物蛍光体中のEu局所構造をK吸収端EXAFSにより系統的に検討した。

2. 実験

実験ステーション : BL01B1

分光器 : Si(311)二結晶モノクロメータ

検出 : 透過法 (イオンチェンバーガス I₀: Ar75+Kr25, I: Kr100)

測定温度 : 室温および < 30 K (備え付けのHe循環式クライオクーラーによる)

試料 : アクリル管または銅管 (冷却用) に試料粉末を詰めて使用



3. 結果

試料、 $\text{CaAlSiN}_3 \cdot x\text{O}_x : \text{Eu}_{0.008}$ については、昨年(2005B0961)において、EuがCaサイトを占有していること、および第一配位N, Oに由来するフーリエ変換ピークの強度が酸素導入により減少することを見いだした。組成や結晶構造を考慮すると、Euまわりの配位数がO導入によって減少するとは考えにくい。したがって、結晶中へのO導入により最近接Eu-N, O距離がばらつき、Eu周辺の局所構造に歪みを生じていると推察される。動径構造関数のピーク強度を減

少させる構造歪みとしては、熱振動による動的歪みと、原子配置そのものが歪んで原子間距離がばらつくことによる静的歪みがある。試料を冷却すると、動的歪み成分の寄与が相対的に抑制されるため、歪みの原因を区別することができる。

そこで、今回は試料粉末を冷却して熱振動を抑えてEXAFS測定を行った。その結果を図1に示す。2.1 Å付近にあるEu Nフーリエ変換ピークの強度が、試料 では冷却により増加しているのに対し、部分酸化された試料 ではほとんど変化していない。したがって、前回の測定で部分酸化試料に見られた構造歪みは静的なもの、すなわちサイト骨格自体の構造歪みであることが明らかになった。

母材組成の異なる試料 、 についても同様の測定を行った結果を図2に示す。試料 、 と同じように、酸素を含まない試料 では冷却でEu N,0ピークが強くなり、部分酸化を行った試料 では変わらないという結果が得られた。したがって、元の母材の組成に関わりなく、酸素の導入は発光中心であるEu周辺の局所構造に構造歪みを生じさせ、発光特性に影響を与えることが明らかになった。

また、試料 の室温データでは、Eu Si ,Ca散乱に帰属される2.6 3.0 Åのフーリエ変換ピークが2つに分裂していて、第二、第三配位圏においても部分酸化による構造変化が生じていることもわかった。

図1 試料、の Eu K-edge EXAFS フーリエ変換

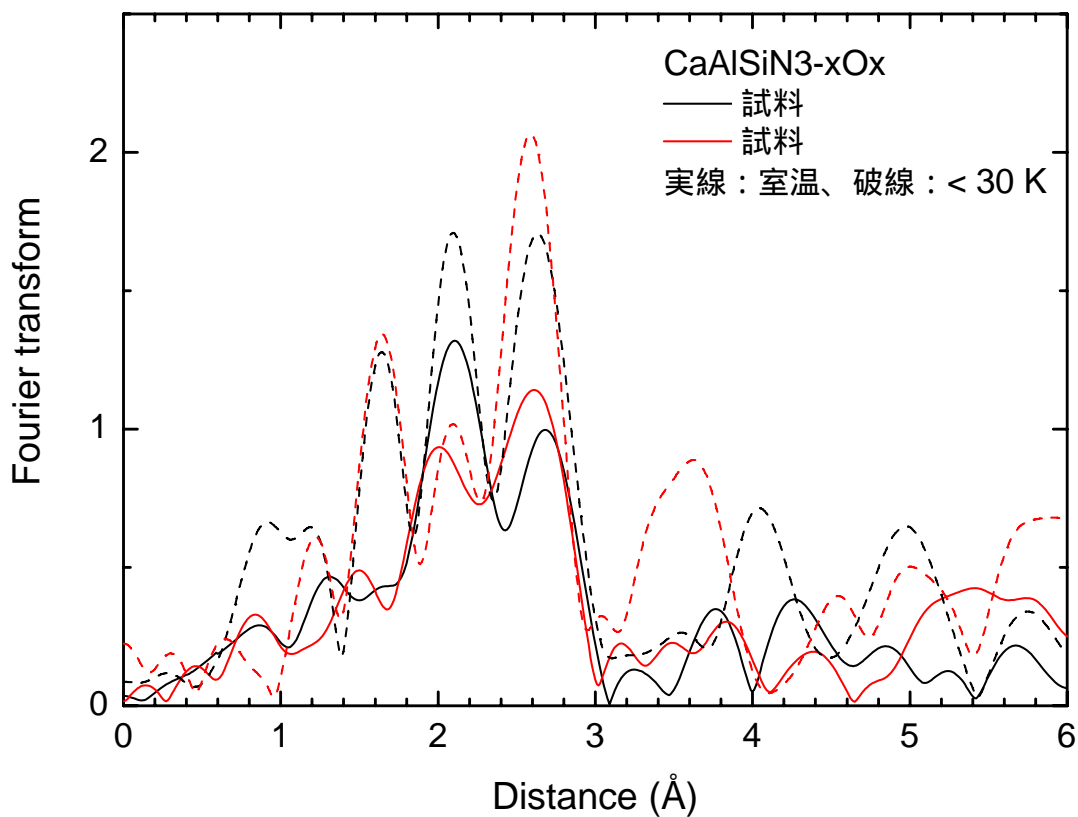


図2 試料、の Eu K-edge EXAFS フーリエ変換

