

セリウム酸窒化物青色蛍光体の発光中心の研究 Study on the luminescent center of cerium doped blue oxynitride phosphor

武田 隆史^a, 広崎 尚登^a, 解 榮軍^a, 高橋 向星^b
Takashi Takeda^a, Naoto Hirosaki^a, Rong-Jun Xie^a, Kosei Takahashi^b

^a(独)物質材料研究機構, ^b(株)シャープ
^aNIMS, ^bSHARP, CO.LTD.

青色発光を示す酸窒化物蛍光体 Ce ドープ $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z)$ は O/N、Si/Al の出発組成変化により発光強度が異なるがその原因は明らかでない。XASF 測定を行った結果、試料中の Ce 発光中心の価数は 3 価のみであり非発光の 4 価状態は観測されなかった。発光強度の変化は Ce の混合原子価ではなく構造変化に由来するものと考えられた。

キーワード： 酸窒化物蛍光体、セリウム、価数

背景と研究目的：

LEDと蛍光体からなる白色LEDにおいて、高演色性、発光強度の増大を目指しLEDの近紫外線励起や青色励起に適した新しい蛍光体が求められている。酸化物と異なり、窒化物、酸窒化物を蛍光体母体に使用すると発光中心との共有結合性が強まるため励起波長が長波長化する。白色LEDで用いられる近紫外線励起や青色励起に対応するため、窒化物、酸窒化物蛍光体は現在盛んに研究されている。

我々は、酸窒化物蛍光体の代表例である α サイアロン合成時に副生成物として合成される $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z)$ [1]に発光中心としてCeをドープすると、近紫外域に励起波長を持ち青色発光を示す優れた蛍光体となることを明らかにしている[2]。これは405nmの近紫外LED励起用蛍光体として応用可能であり、緑色や赤色蛍光体と組み合わせることで演色性の高い白色LEDとなる。さらに我々は $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z):\text{Ce}$ 蛍光体の Si/Al 比、N/O 比を変化させると発光強度が変化することも見出しているが、この発光強度変化の原因は明らかになっておらず、Ceの価数変化、構造変化が影響している可能性がある。本研究では原料変化によりN/O比を変化させた $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z):\text{Ce}$ 蛍光体についてXAFS測定を行い、Ce発光中心の価数、配位環境と発光強度との関係について調べることを目的とした。

実験：

Si_3N_4 , AlN, La_2O_3 , LaN, CeO_2 を所定の比で混合、BNるつぽに充填し、ガス圧炉で1MPa窒素圧下、1900℃、2時間焼成して $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z):\text{Ce}$ 蛍光体を得た。Ceドープ量は固定し、O/N比の制御は La_2O_3 量とLaN量を変化させて行った。蛍光測定の結果、酸素含有量の低下にともなう発光強度の増加が確認された。XAFS測定はBL14B2を用いて、 $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z):\text{Ce}$ 蛍光体をBNと混合、

ペレットを作成し、室温、透過法で行った。参照物質として、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3(\text{Ce}^{3+})$ 、 $\text{CeO}_2(\text{Ce}^{4+})$ を用いた。

結果および考察：

図1にCeL3のXANES領域を示す。酸素、窒素含有量に関わらず、いずれの試料においてもCeは3価の状態が存在し4価のCeは観測されなかった。Ceは合成条件により3価と4価の状態が可能であり、3価のCeのみ発光し、4価のCeの存在は発光強度の低下につながる。本試料においていずれも3価のCeのみが確認できたことから、発光強度の違いは価数の変化に起因するものでないことが明らかになった。

構造変化を調べるためにEXAFS領域の解析を試みたが、LaのL2吸収が影響し広いk空間を利用することができず解析することができなかった。

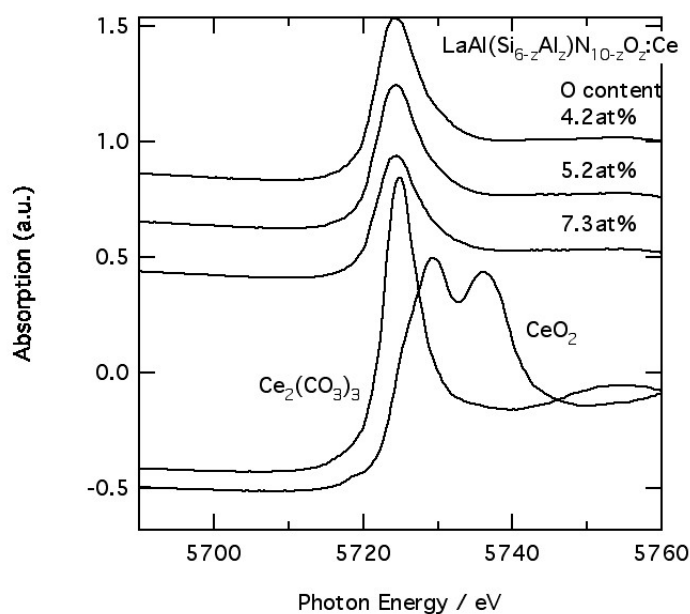


図 1. $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z):\text{Ce}$ の Ce 吸収端 XANES スペクトル

今後の課題：

EXAFS領域はLaのL2吸収が影響するため解析することができなかった。K吸収端を用いた解析が必要である。

参考文献：

- [1] J. Grins et al., J. Mater. Chem., 5, 2001 (1995).
- [2] K. Takahashi et al., Appl. Phys. Lett., 91, 091923 (2007).