

近紫外励起用レアメタル・フリー赤色蛍光における
 Mn^{2+} 発光中心の局所構造の研究
 Study of local structure around Mn^{2+} luminescent centers
 in rare-metal-free red phosphor for white LEDs

宮本 快暢^a, 大観 光徳^b, 本間 徹生^c
 Yoshinobu Miyamoto^a, Koutoku Ohmi^b, Tetsuo Honma^c

^a鳥取大学工学部附属電子ディスプレイ研究センター,
^b鳥取大学大学院工学研究科, ^c(財)高輝度光科学研究センター
^aTEDREC, ^bGraduate School of Engineering, Tottori Univ., ^cJASRI

近紫外励起白色 LED 用レアメタル・フリー赤色蛍光体である $CuAlS_2:Mn^{2+}$ について、XAFS 測定により Mn 近傍の局所構造と発光特性との関連性を調べた。Mn の置換サイトによって Mn-S 間距離が変化し、これが結晶場の違いとなって発光波長が変化したと考えられる。また格子定数の変化と、EXAFS 動径構造関数の第 1 近接ピーク強度から、Si 添加により格子歪みが抑制されることが示唆された。

キーワード： $CuAlS_2:Mn$ 、赤色蛍光体、近紫外励起、レアメタル・フリー

背景と研究目的：

白色 LED は、低消費電力かつ長寿命、有害な水銀を使用しないといった利点があり、次世代の照明機器や液晶ディスプレイのバックライトとして期待され、実用化に向けた研究開発が盛んに行われている。その中でも、良好な演色性や色温度の調整が容易という特徴から、近紫外 LED で赤・緑・青の蛍光体を励起して白色光を得る方式が注目されている。しかし、三原色のうち赤色蛍光体については、近紫外励起で効率よく発光するものがほとんどなく、特に開発が望まれている。また、白色 LED をはじめとする多くの発光デバイスにおいて、レアメタルのひとつである希土類元素を含んだ蛍光体材料が用いられているが、希少資源の有効活用やコスト低減の面から、レアメタル・フリーの蛍光体材料の開発が強く望まれている。

我々はレアメタル・フリーの赤色蛍光体として、近紫外域にバンドギャップを有するカルコパイライト型半導体 $CuAlS_2$ に発光中心として遷移元素 Mn を添加した $CuAlS_2:Mn$ に着目した。

図 1 に $CuAlS_2$ の結晶構造を示す。 $CuAlS_2$ はカルコパイライト型構造を持ち、Cu と Al がそれ

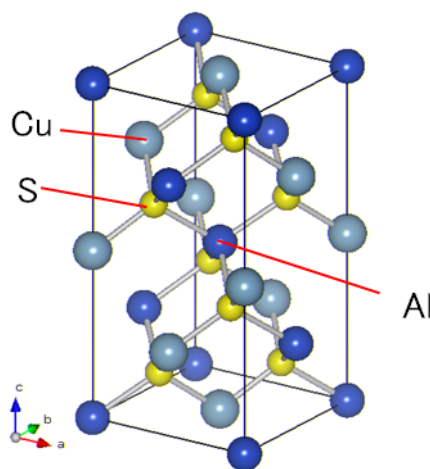


図 1. $CuAlS_2$ の結晶構造

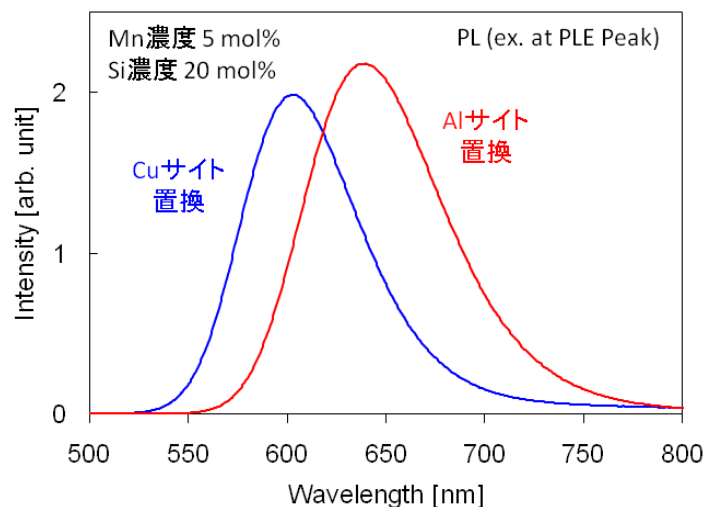


図 2. $CuAlS_2:Mn(5mol\%),Si(20mol\%)$ の発光スペクトル

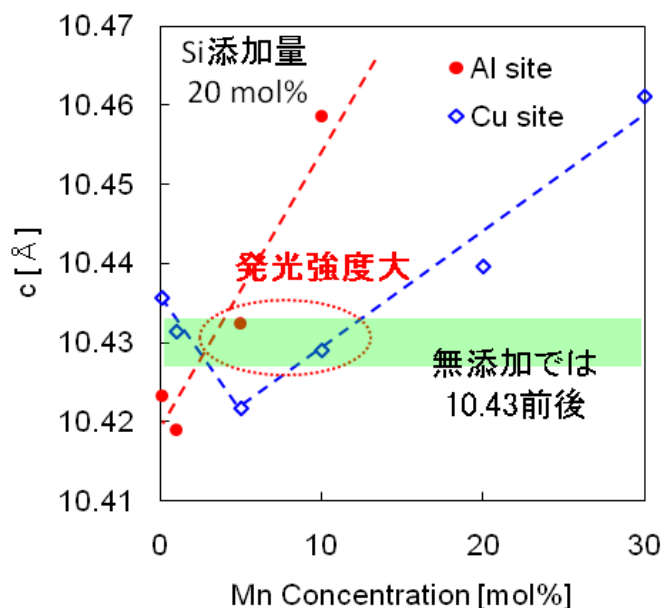


図 3. $\text{CuAlS}_2\text{:Mn,Si(20mol\%)}$ における格子定数 c の Mn 濃度依存性

そこで、これらの現象について理論的な考察を行うため、様々な Mn と Si の濃度を組み合わせた試料を作製し、発光特性と X 線回折(XRD)により格子定数を調べた。さらに XAFS 測定により Mn 近傍の局所構造を解析し、上記の結晶構造や発光特性との関連性を調べることにより、Si の役割を考察した。

実験：

評価試料は、出発原料 Cu_2S 、 Al_2S_3 、 MnS 、S、Si (メタル) を窒素ガス置換したグローブボックス内で混合し、Ar ガス雰囲気にて 1100°C 、1 時間焼成することによって作製した。母体を構成する金属元素 Cu, Al の仕込み比によって Mn の置換サイトを制御し、 $\text{Cu}/(\text{Al}+\text{Mn})=1.0$ としたものを Al サイト置換、 $\text{Cu}/(\text{Al}+\text{Mn})=0.8$ としたものを Cu サイト置換試料とした。Mn 濃度を 1~20mol%、Si 濃度を 0~20mol% と変化させた。

全ての試料について、分光蛍光光度計 FP-6500 にて発光特性(PL)を、RINT-TTRIII にて X 線回折(XRD)を、産業利用 II ビームライン BL14B2 において XAFS 測定を行った。XAFS 測定については、Mn 濃度 1mol% の試料は 19 素子半導体検出器を使用し蛍光法で、それよりも高濃度の試料は透過法により測定を行った。

結果および考察：

図 3 に $\text{CuAlS}_2\text{:Mn,Si(20mol\%)}$ における格子定数 c の Mn 濃度依存性を示す。Mn を Al サイトに置換した場合には 5mol%、Cu サイトに置換した場合には 10mol% で発光強度が最大となり、この時の格子定数 c の値は共に 10.43\AA 程度である。この値は無添加の CuAlS_2 の格子定数 c の値に近く、格子歪みをもっとも小さい状態と考えられる。格子定数 c がこれよりも大きくなると発光強度が著しく低下するが、これは格子歪みにより生じた格子欠陥が無輻射遷移を増加させるためと考えられる。格子定数 c は Mn が Cu サイトに置換した場合には減少し、Al サイトに置換した場合には増加する。一方 Si は Al サイトのみに置換すると予想され、格子定数 c は減少する。図 3 で Cu サイトに置換した場合に Mn 濃度 10mol% 以上で格子定数 c が増加しているのは、電荷補償のために一部の Mn が Al サイトにも置換したためと思われる。Mn が Al サイトに置換する場合には、格子定数 c が急激に増大するが、Si 添加により格子定数の増加が抑制され、Cu サイトに置換する場合よりも Si 添加による改善効果が大きくなる。

しかし X 線回折で解析できるのは結晶全体の平均的な構造であり、発光特性に直接関わる Mn^{2+} 近傍の局所構造を知ることはできない。発光中心である Mn が結晶中に取り込まれたとき、置換

ぞれ 4 つの S に配位している。これまでの研究により、原料合成において Cu と Al の組成比を変えると、発光特性が変化することが分かっている。図 2 に $\text{CuAlS}_2\text{:Mn,Si}$ 共添加試料 (Mn 濃度 5mol%、Si 濃度 20mol%) の発光スペクトルを示す。化学量論組成比よりも Cu を少なくした場合(Cu poor)にはオレンジ色の発光を、Al を少なくした場合(Al poor)は赤色の発光を示す。発光中心である Mn^{2+} は、Cu と Al のどちらにも置換することができるため、Cu poor では Cu に、Al poor では Al に優先的に置換すると予想される。 Mn^{2+} は結晶場が強くなると発光波長が長波長シフトすることが知られており、Al サイトに置換した場合に結晶場がより強くなると考えられる。さらに我々は、この蛍光体に Si を添加することによって大幅に発光強度が増加することを見出している。しかし Si の役割は良く分かっていない。[1]

サイトである Cu や Al イオンとのサイズの違いから第 1 近接イオンである S との距離が変化しますが、この変化が両サイトで異なるために発光特性に差異が現れると推察される。発光波長の変化は結晶場の変化によるものと考えられ、Cu サイトでは Mn-S 間距離が大きく、Al サイトでは小さくなることが予想される。そこで EXAFS の動径構造関数からこの距離の変化を解析し、Cu サイト、Al サイトでの差異を確認した。

図 4 に CuAlSi_2Mn における Mn-K 吸収端の XANES スペクトルを示す。全ての試料において吸収端は 2 価の標準試料である MnS と一致し、Mn の置換サイト、Si 添加の有無にかかわらず Mn は 2 価の状態で存在することが確認された。次に Mn 添加濃度を 1mol% に固定し、Mn 置換サイトを Cu/Al と変化させ、それぞれについて Si 無添加 / 10mol% 添加とした 4 つの試料の Mn-K 吸収端の動径構造関数を図 5 に示す。Al サイト置換試料と Cu サイト置換試料で第 1 近接ピークの位置が異なり、Cu サイト置換試料でより長距離側にピークが見られる。理想的なカルコパイライト型構造では、陽イオン元素は陰イオン元素を介して交互に配位し、その位置は等価である。しかし CuAlSi_2 においては、Cu のイオン半径は Al のその 1.5 倍程度あるため、第 1 近接イオンである S は Cu イオンより Al イオン側に位置している。Mn のイオン半径は Cu の 1.1 倍程度と大きいいため、Mn が Cu サイトに置換した場合には S は Mn から遠ざかるが、Al サイトに置換した場合は隣接する金属イオンが大きな Cu であるために S の広がりが抑制される。Cu サイト置換試料の第 1 近接ピークが長距離側に現れたのはこのためではないかと考えられる。また、 Mn^{2+} 発光中心は結晶場が強くなると発光波長が長波長化することが知られているが、Al サイトに置換した場合に Mn-S 間の広がりが抑えられることによりクーロン反発力が強まり、その結果として結晶場が強くなったためと考えられる。Al サイト置換試料における発光波長の長波長シフトは、この EXAFS の結果とよく合致する。

これまでの X 線回折による格子定数の解析結果から、Mn 添加により格子定数 c が増加するが、Si を添加することでこの増加を抑制できることが見いだされ、Si 添加により格子歪みが抑制されることで発光特性が改善するという仮説を立てた。Mn 濃度、Si 濃度を変化させた試料における、動径構造関数の第 1 近接ピークの強度を図 6 に示す。Al サイト置換試料よりも Cu サイト置換試料のほうがピーク強度が高い傾向が見られる。Al サイト置換試料では Mn 添加濃度が増加するにつれて第 1 近接ピーク強度が減少した。これはイオン半径の大きな Mn が増加することで S の配位が乱れたためと考えられる。さらにイオン半径の小さな Al に置換した場合にはより乱れが大きくなると考えられる。一方で Cu サイト置換試料では 5mol% 以上の濃度では特に変化が見られなかった。また、Si 添加効果については Al サイト置換試料ではピーク強度の改善が見られたが、Cu サイト置換試料では変化が見られなかった。これは Al の一部をよりイオン半径の小さな Si に置換することで配位の乱れを緩和できることを示唆している。Cu は Mn とのイオン半径の差が小さいために影響が小さいと考えられる。この結果もこれまでの格子定数の解析結果や発光強度とよく対応する。今回の EXAFS の測定によりこれまでの仮定を支持する有力な証拠を得ることができた。

今後の課題：

Cu サイト置換と Al サイト置換試料において第 2 近接の構造が明らかに異なっており、今後シミュレーションと比較しながら検討を行う。

参考文献：

[1] 宮本 快暢, 大観 光徳 2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会 No.3 p1473 30a-p4-22

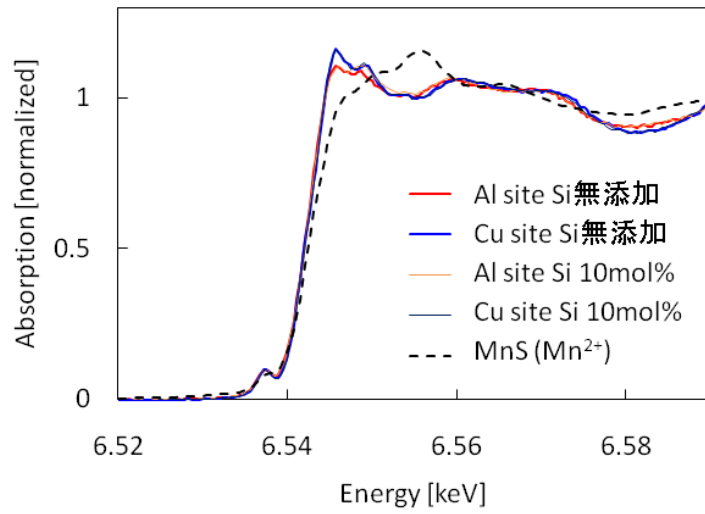


図 4. CuAlSi₂:Mn における Mn-K 吸収端の XANES スペクトル

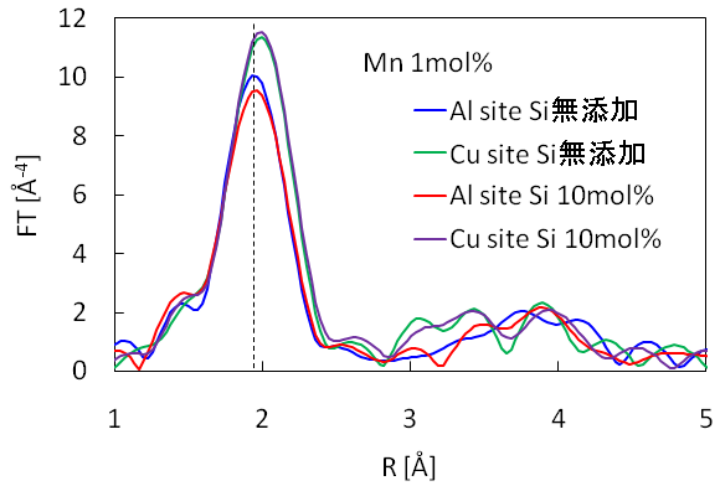


図 5. Al/Cu 比と Si 添加濃度を変化させた試料における Mn の動径構造関数(CuAlSi₂:Mn(1mol%))

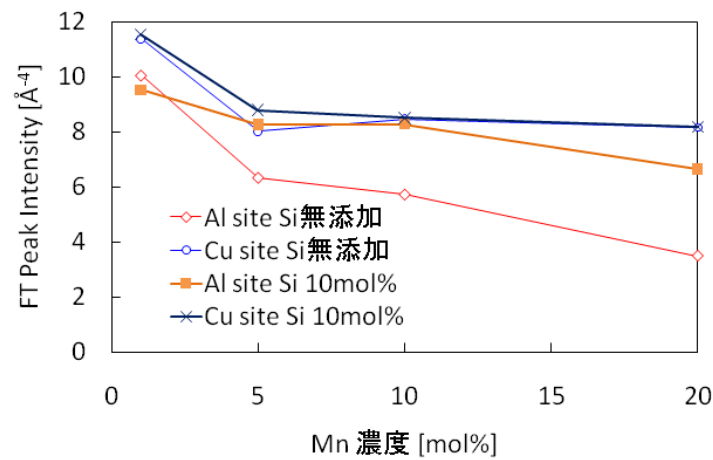


図 6. CuAlSi₂:Mn における動径構造関数第 1 近接ピーク強度の Mn 濃度、Si 濃度依存性