

β サイアロン蛍光体の低温での発光中心構造解析 Local Structure Analysis of Luminescent Center in Beta Sialon Phosphor at Low Temperature

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.

Eu 発光中心構造が明らかでない窒窒化物蛍光体 Eu ドープ β サイアロン蛍光体について、低温 XAFS 測定を行い Eu 発光中心価数、構造について調べた。Eu-L 吸収端測定では Eu 価数はやや 3 価が存在していたものの、ほぼ 2 価であった。EXAFS 領域では第一近接、第二近接と考えられるピークが観測されたが、Eu-L 吸収端とは異なる挙動を示した。

キーワード： β サイアロン、ユーロピウム、価数、局所構造

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、発光強度の増大のため近紫外線 LED 励起や青色 LED 励起に適した新しい蛍光体が求められている。窒化物、窒窒化物は強い共有結合性、結晶場のため、近紫外、青色励起に適した励起波長帯を持つ。なかでも Eu ドープ β サイアロン蛍光体 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Eu}$ は強い緑色発光を示し、白色 LED 用蛍光体として注目されている[1,2]。特性向上のためには Eu 発光中心制御が必要であるが、 β サイアロン中の Eu の存在位置は明確にされていない。 β サイアロンには 1 次元の空孔が存在し、それ以外には Eu が占有できるような大きな空間が存在しないことから 1 次元空孔位置を占有することが予想されている。HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) 分析でその 1 次元空孔に Eu の存在が確認されたものの[3]、TEM は微小領域分析であることから、より正確な構造解析には試料全体からの情報を用いて Eu の存在状態を調べる必要がある。

本研究では、微量元素の構造解析について試料全領域からの情報が得られる XAFS 測定を用いて Eu ドープ β サイアロン蛍光体中の Eu について調べた。これまでは室温の測定であったが、本研究では熱振動を抑えることでより構造の情報を得やすい低温測定を行った。

実験：

XAFS 測定は BL14B2 の透過法を用い試料温度 45K で行った。広い k 空間を調べるために Eu-K 吸収端を測定し、測定データの精度をあげるため多数回の測定データを積算した。価数の分析には Eu-L 吸収端を用いた。

結果および考察：

図 1 に Eu-L 吸収端の XANES 領域のスペクトルを示す。高エネルギー側に少量の Eu^{3+} が観測されたものの発光特性に対応した Eu^{2+} の吸収が観測され、EXAFS 解析に適した試料であることが確認された。

Eu-K 吸収端の EXAFS 振動を図 2 に示す。室温測定に較べて広い k 空間で振動の様子が確認され、低温測定の効果を確認された。EXAFS 振動のフーリエ変換では、第一近接、第二近接と考えられるピークが観測された。しかし L 吸収端の結果と較べた場合、第二配位は比較的近い挙動を示したものの、第一配位は大きく異なっていた。単純な構造モデルを用いた K 吸収端のスペクトルフィッティングではデバイワラー因子などが異常な値を示し解析できなかった。

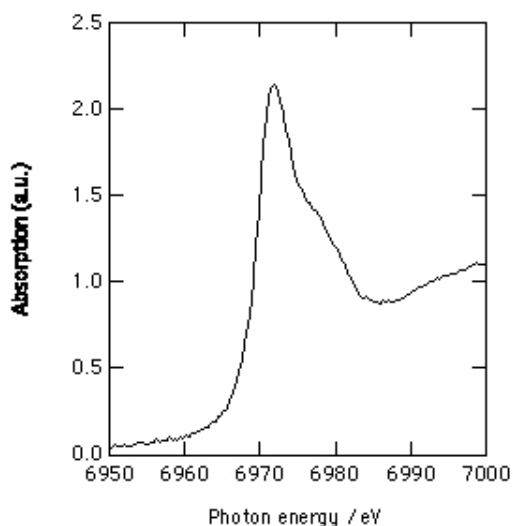


図 1. Eu-L 吸収端 XANES スペクトル

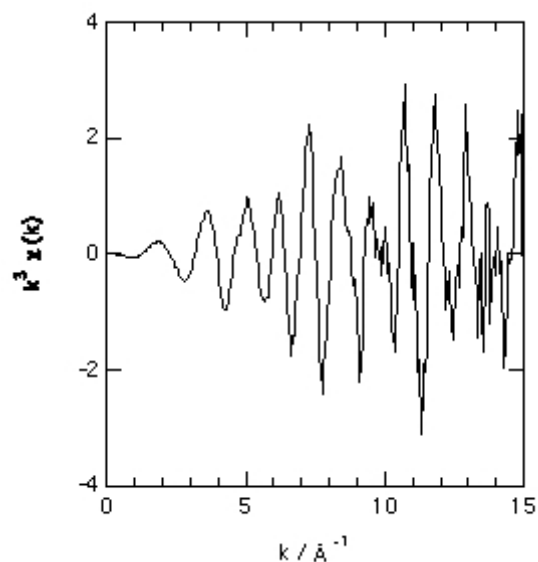


図 2. Eu-K 吸収端 EXAFS 振動スペクトル

今後の課題：

Eu-L 吸収端と Eu-K 吸収端での EXAFS スペクトルの違いについて明らかにし、適切な構造モデルを構築する。

参考文献：

- [1] Hirosaki et al., Appl. Phys. Lett., 86, 211905 (2005).
- [2] Xie et al., J. Electrochem. Soc., 154, J314 (2007).
- [3] Kimoto et al., Appl. Phys. Lett., 94, 041908 (2009).