

Ce ドープ β サイアロン蛍光体の局所構造 Ce local structure in Ce doped β sialon phosphor

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

^a(独)物質・材料研究機構, ^b(株)シャープ
^aNIMS, ^bSHARP, Co. Ltd.

Ce ドープ β サイアロン蛍光体の XAFS 測定を行い Ce 発光中心の価数や構造について調べた。Ce-L 吸収端測定では Ce 価数は少量の 4 価が存在していたものの、ほぼ 3 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、Ce 添加量や焼成温度の変化に対応していた。

キーワード： β サイアロン、セリウム、価数、局所構造

背景と研究目的：

β サイアロン $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ は希土類を添加することで白色 LED に適した蛍光体になる [1]。結晶構造中には 1 次元空孔以外は SiN_4 四面体の狭い空間しか存在しないため 1 次元空孔位置の占有が予想されるが、HAADF-STEM (high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy) 法での直接観察以外には証拠がなく詳細はいまだに不明である [2]。これは Eu 発光中心蛍光体では Eu 存在量が少ないためか、明確な位置を調べる事が困難なことが原因と考えられる。一方 Ce 発光中心の場合には Eu に較べて添加量を増やす事ができるため詳細な情報を得られることが期待できる [3]。本研究では Ce-L 吸収端と Ce-K 吸収端を用いた XAFS 測定により、 β サイアロン構造中の Ce 発光中心の価数や構造に関して調べた。

実験：

XAFS 測定は $Z=0.5$ の β サイアロン試料について、BL14B2 を用い室温、透過法で行った。広い k 空間を調べるために Ce-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 Ce-L 吸収端を用いた。

結果および考察：

Fig.1 に Ce-L 吸収端の XANES 領域のスペクトルを示す。生成物のスペクトルは $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ とほぼ一致し、Ce は 3 価の状態であることが確認された。Ce 添加量の少ない試料では 4 価と考えられる位置にピークも確認されたがその量はごく僅かであるため、EXAFS の解析には問題はないと考えられた。

Ce-K 吸収端の EXAFS 振動のフーリエ変換で、ゴーストと考えられるピークを除いたものを Fig.2 に示す。第一近接、第二近接と考えられるピークが観測された。Ce 添加量が増えると第二近接と考えられるピークが低下した。Ce 多量添加した試料では Ce 周りの結晶性が低下していると考えられ発光強度の変化にも対応した。合成温度を低下させた場合でも同様の傾向が見られ Ce 周りの結晶性が低下していると考えられた。これらのスペクトルは 1 次元空孔位置に単純に Ce を置いたモデルでは解析することができず、何らかの構造緩和が起こっていることが考えられる。

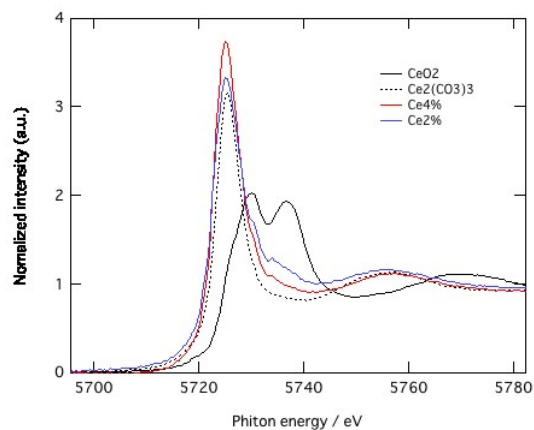


Fig.1 Ce-L 吸収端 XANES スペクトル

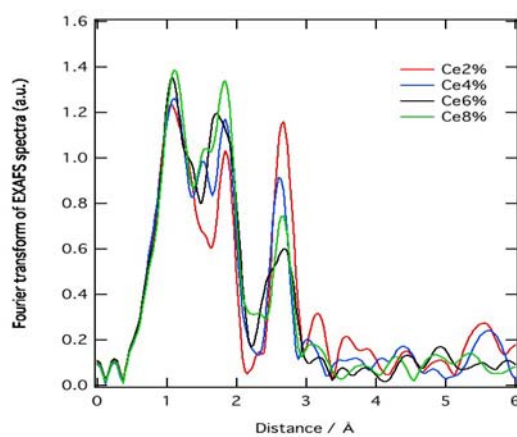


Fig.2 Ce-K 吸収端 EXFAS 振動のフーリエ変換

今後の課題：

EXAFS スペクトルに関して、1次元空孔位置に単純に Ce を置いたモデルを変化させ、様々な構造モデルを構築し、解析を進める。

参考文献：

- [1] Hirosaki et al., App. Phys. Lett., 86, 211905 (2005).
- [2] Kimoto et al., Appl. Phys. Lett., 94, 041908 (2009).
- [3] Liu et al., J. Electrochem. Soc., 157, H50 (2010).