

## 窒化物蛍光体の 1 粒子と粉末粒子の価数分析 Valence Analysis of One Particle and Powder of Nitride Phosphor

武田 隆史<sup>a</sup>, 高橋 向星<sup>b</sup>, 広崎 尚登<sup>a</sup>, 解 榮軍<sup>a</sup>, 本間 徹生<sup>c</sup>  
Takashi Takeda<sup>a</sup>, Kosei Takahashi<sup>b</sup>, Naoto Hirosaki<sup>a</sup>, Rong-Jun Xie<sup>a</sup>, Tetsuo Honma<sup>c</sup>

<sup>a</sup>(国研)物質・材料研究機構, <sup>b</sup>(株)サイアロン, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>NIMS, <sup>b</sup>Sialon Co. Ltd. <sup>c</sup>JASRI,

白色 LED 用蛍光体 Eu ドープ Ca- $\alpha$ -サイアロン微小単結晶粒子を十数個集めた試料での XANES 測定により、発光中心である Eu の価数分析を行った。微小単結晶中では Eu はほぼ 2 価の状態が存在していた。微小単結晶粒子を取り出した元の粉末試料では 3 価の Eu が明確に観測され、粉末中には Eu<sup>3+</sup>を多量に含む不純物やアモルファス相の存在が示唆された。

キーワード： 白色 LED、蛍光体、微小単結晶、1 粒子、価数分析

### 背景と研究目的：

照明、液晶バックライトなど様々な分野で使用されている白色 LED は、青色 LED と蛍光体から構成され蛍光体は主に白色 LED の発色を制御する役割を持つ。これらの蛍光体では Eu<sup>2+</sup>や Ce<sup>3+</sup>が発光中心として使用されており、その価数制御、構造制御は発光強度や発光波長など発光特性に大きな影響を与えるため重要であり、主に XAFS 測定を用いて調べられている。

蛍光体の従来の XAFS 測定では蛍光体粉末の透過法、蛍光法が用いられてきた。XRD 測定で単一相の試料が使用されているが、実際の試料では微量の不純物やアモルファス相が存在する可能性があり、発光中心がこれらの相に優先的に取り込まれていることも考えられる。また、Eu 発光中心の場合では Eu<sup>2+</sup>のみの発光しか観測されていないが、XANES 測定において Eu<sup>2+</sup>と Eu<sup>3+</sup>の混合状態として観測される試料もある[1]。Eu<sup>3+</sup>が蛍光体結晶中に含まれているのか、不純物やアモルファス相として含まれているのか明らかではない。

蛍光体の粉末試料の XAFS 測定では上記のような問題があり、これらの影響が除去された測定が必要である。単結晶試料では粉末試料で問題となる不純物相は存在せず、アモルファス相も少ないと考えられる。そこで 2015 年度後期に Ca- $\alpha$ -サイアロン蛍光体 (Ca(Si,Al)<sub>12</sub>(O,N)<sub>16</sub>:Eu) の粉末試料と微小単結晶 1 個の XANES 領域の測定を行った。両者は XANES 領域での違いが見られたものの微小単結晶 1 個のデータは S/N が低く詳細は不明であった。そこで本測定では微小単結晶複数個を用いて信号強度上げることで S/N 比を上げ Ca- $\alpha$ -サイアロン蛍光体中の Eu の価数について詳しく調べた。

### 実験：

Ca- $\alpha$ -サイアロン蛍光体 (Ca<sub>0.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Si<sub>10</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>16</sub>) の合成は以下の手順で行った。出発原料に Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EuN,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN を使い、グローブボックス中で秤量、混合、BN るつぽに充填し、1.0 MPa の窒素雰囲気ガス圧炉で 1800°C、8 時間焼成して合成した。顕微鏡を用いて生成物粉末から 10-50  $\mu$ m サイズの微小単結晶を十数個を取り出した。

XANES 測定は、SPring-8 の BL14B2 を用いて 19SSD を用いた蛍光法で行った。分光結晶には Si(111)を用い、Eu L<sub>III</sub> 吸収端を測定した。微小単結晶をアラルダイトでアクリル板に密着するように接着し、0.15 mm×0.15 mm のスリットを用いてビームを絞り結晶に照射した。S/N 比を上げるため測定の積算を行った。参照試料として元の粉末試料の XANES 測定も行った。

### 結果および考察：

粉末試料のデータと比較するとノイズが目立つものの、微小単結晶を十数個用いることで図 1 に示すように Eu の価数を判別するのに十分なスペクトルが得られた。微小単結晶では Eu<sup>2+</sup>が大半であり Eu<sup>3+</sup>の吸収位置ではわずかな肩が存在するように見られたが、いずれにせよ微量と考えら

れる。Ca- $\alpha$ -サイアロン蛍光体の結晶中ではEuはほぼEu<sup>2+</sup>として存在していることが示唆された。一方、元の粉末試料では微小単結晶の場合と異なり、Eu<sup>2+</sup>に加え明確にEu<sup>3+</sup>が存在していることが確認された。XRDでは観測されない微量の不純物やアモルファス相にEu<sup>3+</sup>が含まれていると考えられた。また、Eu<sup>3+</sup>の量も多いことから添加Euの相当量は蛍光体母体構造に取り込まれていないことが示唆された。

#### 今後の課題：

粉末試料中ではEu<sup>3+</sup>の明確な存在が確認されたが、どのように存在しているかは不明であり、Eu<sup>3+</sup>の存在割合も多い。蛍光体の特性向上にはこれらの問題を明らかにする必要がある、Eu添加量との関係も含め、各種分析法を用いて詳細に調べる必要がある。

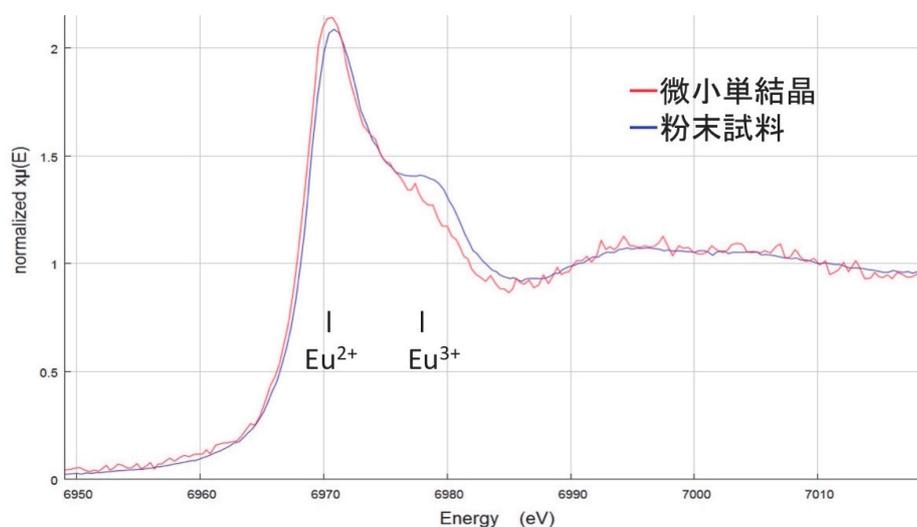


図 1. Ca- $\alpha$ -サイアロン蛍光体の微小単結晶粒子十数個と粉末試料の XANES スペクトル

#### 参考文献：

[1] K. Shioi, et al., *J. Alloys and Compds.* **504**, 579 (2010).