

「トリアルユース課題実施報告書」

- ・実施課題番号

2004B0361-NI-np-TU

- ・実施課題名

緑色蛍光体CSSにおけるCeイオン近傍の結晶場の解析

- ・実験責任者所属機関及び氏名

株式会社 三菱化学科学技術研究センター
茂岩統之 (15060)

- ・使用ビームライン

BL01B1

- ・実験結果

【要旨】

CSS 蛍光体の発光中心である Ce の置換サイトの特定と、価数に関する情報を得るため、XAFS 測定を実施した。Ce-K 端 EXAFS 測定結果を Ca-K 端、Sc-K 端と比較することにより、Ce は Ca サイトを置換しているという実験的確認を得ることができた。また CSS 蛍光体の XANES スペクトルを Ce の 3 価および 4 価標準試料と比較した結果、蛍光体中の Ce はおおよそ 3 価であることを確認した。より詳細な価数の解析には参照試料を慎重に選定して、L 端での測定が必要である。

【実験背景】

窒化物半導体及びそれを用いた発光デバイス作成技術の進展により近紫外／青色発光が実現された。この発光に蛍光体を組み合わせて従来の蛍光灯を代替する固体照明が実用化され始めている。この固体照明は水銀を使用せず且つ発光効率に優れた省エネルギーな次世代照明として社会的にも事業的にも大きな期待が寄せられている。

現在実用化されている固体照明（白色 LED）としては、青色励起で黄色発光する蛍光体 YAG:Ce を使用したものがある。これは 2 色から白色を作っているため擬白色 LED である。我々の開発した CSS 蛍光体 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ は、青色励起で緑色発光を有することから、青色 LED+緑色蛍光体、赤色蛍光体の組み合わせにより自然光に近い白色が得られるという優れた特徴を有している。しかしなが

ら、現状では輝度が十分でないため実用化には至っていない。

CSS 蛍光体実用化に必要な輝度等の特性向上のためには、発光イオンである Ce^{3+} の価数および置換サイトの決定が必要である。その理由は、 Ce^{3+} 置換サイトを特定し配位環境を決定することができれば、価数の異なる金属イオンを添加することによって電荷を補償し輝度の向上が期待できるからである。また Ce^{3+} とは別のサイトにイオン半径の異なる同価金属イオンで置換することで結晶構造を微調整することができる。これにより Ce^{3+} の 5d レベルを変化させることで色度座標値を調整し、より自然な白色に近づけることが出来る。さらに焼成条件や焼成雰囲気の変化によって発光強度が異なるという実験事実がある。この特性の違いは、 Ce^{3+} の置換サイトが焼成条件によって異なっている、または価数の違う Ce^{4+} が出来ている可能性を示唆している。

この Ce^{3+} は、イオン半径的には Ca^{2+} を価数的には Sc^{3+} を置換していると考えられる。しかし、実験的に置換サイトは決定されておらず、十分な解析がなされているとは言えない状況にある。また発光イオンの添加濃度が非常に希薄であることも解析は難しくしている。これらの点を明らかにする上で XAFS 測定は非常に有効な測定手法である。さらに Ce-K 吸収端での XAFS 測定が可能な SPring-8 の高輝度光源が必須と考えている。

【実験条件】

測定試料：

試料 1. CSS 蛍光体

試料 2. CSS 蛍光体・空気中アニール品

参照試料

試料 A. CSS 蛍光体 (Ce ドープなし)

試料 B. 酸化セリウム(IV) : CeO_2

試料 C. タングステン酸セリウム(III) : $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$

測定方法

試料 1, 2 については、Ce 近傍の局所構造をみるため Ce-K 端の EXAFS を測定した。これを Ca, Sc 近傍の局所構造と比較するため、Ce 未ドープ試料 A について、Ca-K 端および Sc-K 端の EXAFS を測定した。また Ce イオンの価数情報を得るためのリファレンスとして、試料 B (Ce は 4 価)、試料 C (Ce は 3 価) は Ce-K 端の XANES を測定した。

【実験結果】

・Ce 置換サイト

試料 1 の Ce-K 端、試料 A の Ca-K 端、Sc-K 端での EXAFS データをフーリエ変

換して得られた動径分布関数を図 1 に示す（配位距離の絶対値については補正を行っていない）。また結晶構造より求めた各原子の第一～第三近接原子とその距離を表に示す。これを元に同定したピークの帰属を図 1 に示している。

まず Ce, Sc, Ca の第一近接原子は酸素である。Ce の配位距離は Ca と一致しているが、Sc とは大きく異なっている。このことより Ce は Ca サイトを置換している可能性が高いと考えられる。

次に第二～第三近接原子を見てみる。Sc サイトは、Sc-Si と Sc-Ca が等距離のため、この領域にピークが 1 本のみ現れることが期待される。一方、Ca サイトは、Ca-Si と Ca-Sc の距離が異なるため、2 本のピークが現れることが期待される。これに対して、測定した Ce は 2 本のピークが現れている。このことは Ce の Ca サイト置換を示唆しており、第一近接原子における推定と一致する。

ここで置換サイトに関する結論を出す前に 1 点留意すべき事項がある。それは測定した Ca の第二～第三近接原子に相当する部分が、期待される 2 本のピークではなく、1 本のピークとなっている点である。この原因は、Ca 測定データのフーリエ変換の範囲が狭いため、本来 2 本のピークになるべきものが分解能の低下により 1 本に見えていることによると考えている。ちなみに、Ca と Ce のフーリエ変換の範囲はそれぞれ $k=2.45\sim 10.75\text{\AA}^{-1}$, $k=2.60\sim 15.00\text{\AA}^{-1}$ である（Ca の EXAFS 信号が十分なフーリエ変換の範囲を得られない理由は、試料中に Sc が存在しており、その吸収端により隠されてしまうからで、この試料でこれ以上の信号を得ることは原理的に不可能である）。Ce のフーリエ変換範囲を意図的に狭めて Ca-K と同じにしてデータ処理した結果を図 2 に示す。Ce-K の第二～第三近接は 1 本のピークになってしまうことが確認できた。

以上の結果より Ce イオンは Ca サイトを置換しているという実験的確認を得ることができた。

・Ce 価数

試料 1, 2、参照試料 B, C の規格化した Ce-K 端 XANES スペクトルを図 3 に示す。おおまかに見て、Ce が 4 価である試料 B は、試料 1, 2, 試料 C に対して、高エネルギー側に位置している。試料 C が 3 価であることを考えると、試料 1, 2 中の Ce はおよそ 3 価であるといえる。

次にもう少し細かく 3 価同士を比較する。試料 1, 2 を比較すると、アニール処理を行なった試料 2 は若干高エネルギー側に位置している。アニール処理により高価数（4 価）の Ce が増加していることが示唆される。ただ 3 価の Ce である試料 C と比較すると、試料 2 は立ち上がり位置がほぼ一致しているのに対して、試料 1 はそれよりもやや低エネルギー側に位置している。この結果からは試料 1 が Ce 3 価よりは若干低い原子価の Ce を含んでいることになるが、Ce

が2価を取ることは通常考えにくい。参照試料として用いた $Ce_2(WO_4)_3$ が本当に適切な参照試料だったかも含めて再度検討する必要があると考えている。また価数のみの議論をするのならば、K 端での測定よりも L 端での測定の方が、より詳細な情報を得られる可能性がある。

以上より Ce 価数に関しては、今回測定からは、おおよそ3価であることは確認できたが、詳細な議論をするには至らなかった。再測定を検討するならば、参照試料を慎重に選定し、L 端での測定を実施する必要があると考えている。

表 CSS結晶構造におけるCaおよびScの近接元素とその距離

測定元素	第一近接		第二近接		第三近接	
	元素	距離	元素	距離	元素	距離
Ca	O	2.472Å	Si	3.062Å	Sc	3.424Å
Sc	O	2.097Å	Si	3.424Å		
			Ca	3.424Å		

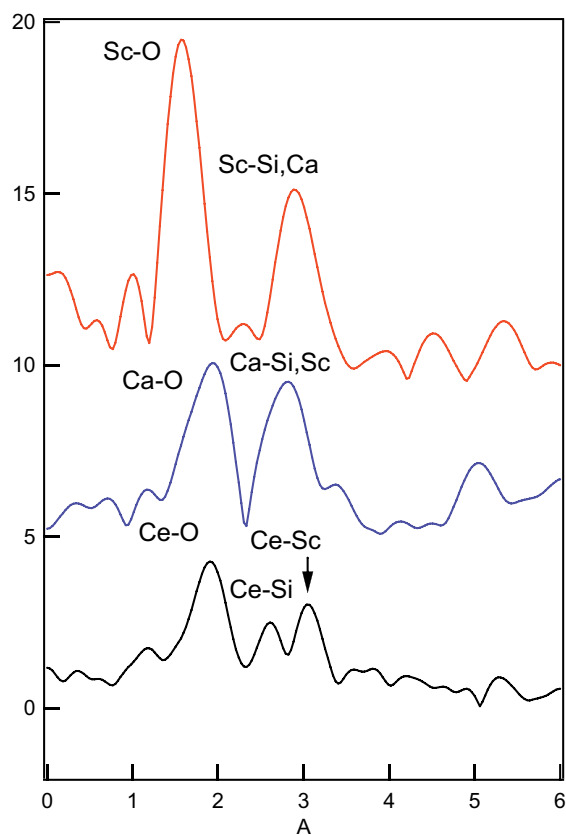


図1 試料1のCe-K端、試料AのCa-K端、Sc-K端 EXAFSデータをフーリエ変換して得られた動径分布関数

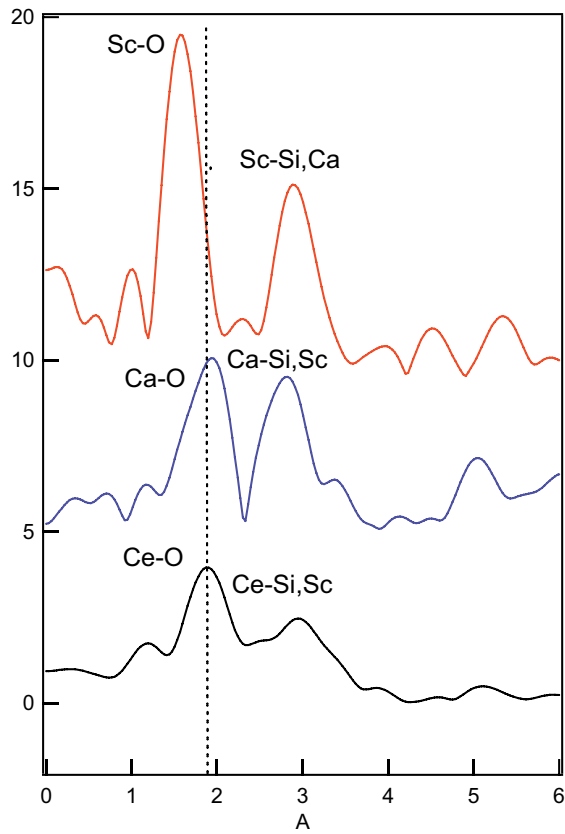


図2 図1中Ce-K端のフーリエ変換範囲を狭めた場合の動径分布関数

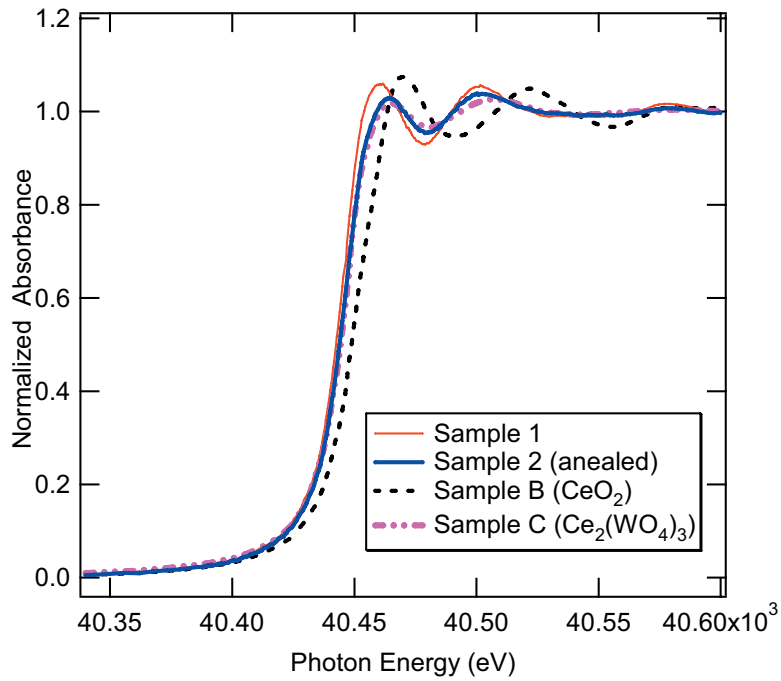


図3 試料1, 2、参照試料B, Cの規格化したCe-K端XANESスペクトル