

「トライアルユース課題実施報告書」

実施課題番号

2005A0075-NI-np-TU

実施課題名

緑色蛍光体CSS及びCSOにおけるCeイオン近傍の結晶場の解析(2)

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

BL19B2

実験結果

【要旨】

CSS および CSO 蛍光体の発光中心である Ce の価数と置換サイトを知るため、Ce L_{III}, K 吸収端 XAFS 測定を実施した。Ce L_{III} 吸収端 XANES スペクトルを標準試料と比較した結果、CSS, CSO 蛍光体ともに Ce はほぼ 3 価であることが確認された。また、CSO 蛍光体について、Ce K 吸収端 EXAFS スペクトルを Ca, Sc サイトを仮定したシミュレーション結果と比較することにより、Ce が CSS 蛍光体同様に Ca サイトを置換していることがわかった。

【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、か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が、2 色から白色を作っているため実際は擬白色 LED である。これに対し、我々の開発した Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Ce (CSS) 蛍光体および CaSc₂O₄:Ce (CSO) 蛍光体は、青色励起で緑色発光し、青色 LED+ 緑色蛍光体、赤色蛍光体の組み合わせにより、RGB 発光の自然光に近い白色を

得ることができる。実用化のためには輝度向上が課題となっているが、それを実現する上で、発光イオンである Ce^{3+} の価数および置換サイトの決定は重要な情報である。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、価数や結晶構造を微調整することにより、輝度や発光波長を制御し、より自然な白色を得ることが可能になるためである。さらに焼成条件や焼成雰囲気の変化による発光強度の変化についても、Ce 価数との関係を明らかにすることで改良に役立てることができる。

以前の検討（課題番号 2004B0361-NI-np-TU）で、CSS 蛍光体の Ce K 吸収端 XAFS を測定し、Ce がおおよそ 3 価で、Ca サイトを置換していることを示す結果を得た。しかし、Ce K 吸収端はエネルギーが高く XANES スペクトルの自然幅が広いいため、価数を正確に決定することは難しい。そこで本課題では、ピーク位置・形状と XANES スペクトルのよい相関が知られている Ce L_{III} 吸収端における測定を実施した。また、CSS と類似の化合物である CSO 蛍光体についても Ce, Sc K 吸収端 EXAFS 測定を行い、CSS 同様 Ce の置換サイトの決定を試みた。

【実験条件】

測定試料：

- #1 CSS 蛍光体
- #2 CSS 蛍光体・空気中アニール品
- #3 CSO 蛍光体
- #4 シュウ酸セリウム(III) : $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- #5 酸化セリウム(IV) : CeO_2

測定方法：

Ce L_{III} 吸収端 XANES スペクトルは、Si(111)二結晶分光器と高次光除去ミラーを用い、16 素子 Ge-SSD による蛍光 X 線収量法で測定した。試料は少量をスコッチテープに塗布した。Ce K 吸収端 EXAFS スペクトルは、Si(311)二結晶分光器と高次光除去ミラーを使用し、透過法で測定した（電離箱ガス： I_0 Ar75%+Kr25%, I Kr100%）。試料は塩ビ管に詰めて遮蔽管（ガラス・鉛製、蛍光 X 線が I_0 検出器に回り込むのを防ぐため）の中に入れた。

【実験結果】

・Ce の価数

試料 1-5 の Ce L_{III} 吸収端 XANES スペクトルを図 1 に示す。CSS(#1), CSO(#3)蛍光体中の Ce のピークはいずれもシュウ酸セリウム(III)(#4)とよく一致し、Ce は 3 価をとっていることが確認された。一方、CSS を空気中アニール

したもの(#2)では Ce^{4+} に由来する 5728 eV のピークが #1, #3 と比べて強い。Ce L_{III} 吸収端 XANES スペクトルを標準試料のスペクトルで最小二乗フィッティングした結果、空气中アニールした CSS(#2)では約 35%が 4 価になっていることがわかった(表 1)。また、CSO(#3)では CSS(#1)に比べて若干 Ce^{4+} が多いこともわかった。

・CSO 中の Ce 置換サイト

CSO 蛍光体(#3)の Ce K 吸収端 EXAFS スペクトルを $k=4-14 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換したもの(位相シフトの補正なし)を図 2 上段に示す。Ce を含まない CaSc_2O_4 の結晶構造から類推すると、1.9 \AA , 2.8 \AA のピークはそれぞれ Ce-O, Ce-Ca, Sc の散乱に帰属される。

Ce の置換サイトを予想するため、FEFF8.20 を用いた Ce K 吸収端 EXAFS スペクトルシミュレーションを行った。構造モデルとして CaSc_2O_4 の結晶構造を用い、Ca サイト・Sc サイト(2 種類)に Ce が入った場合を考慮した。図 2 下段に、各サイトの計算結果を示す。Ca は Sc に比べてイオン半径が大きいため、Ca サイトの Ce-O ピーク位置(約 1.9 \AA)は Sc サイトのもの(両サイトとも約 1.7 \AA)より長距離側にある。図 2 上段に示した Ce K 吸収端実験データの Ce-O ピークはおおよそ 1.9 \AA で、Ca サイトを仮定した場合とよく一致している。したがって、Ce は Ca サイトを置換していると考えられる。ただし一方で、Ce-Ca, Sc の位置や形状は Ca, Sc サイトのいずれを仮定した場合でも実験データを再現できず、特にシミュレーション結果の 3 \AA 以上にあるピークに対応するものが実験データでは存在していない。このことから、Ce は Ca サイトを置換しているものの、その局所構造は必ずしも Ca と一致していない可能性がある。

図1 試料 1-5 Ce L_{III} 吸収端 XANES スペクトル。

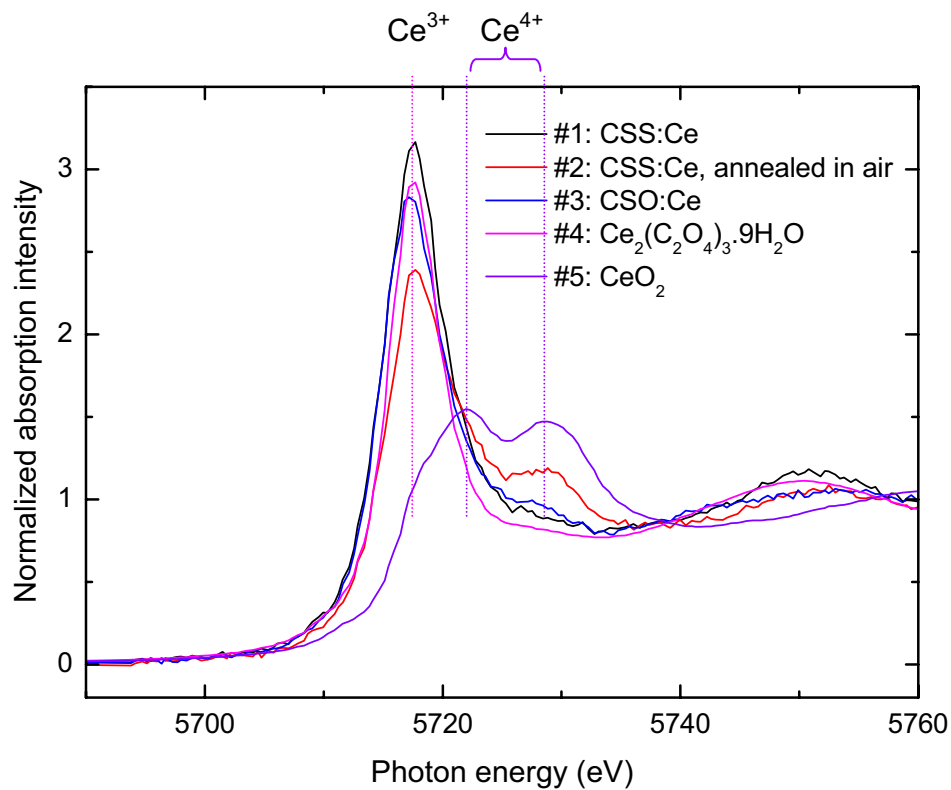


表1 CSS、CSO 蛍光体の Ce L_{III}-edge XANES スペクトルから計算した Ce³⁺の割合。

	Ce ³⁺ /Ce
#1: CSS 蛍光体	>0.95
#2: CSS 蛍光体・空気中アニール品	0.65
#3: CSO 蛍光体	0.88

図2 CSO 蛍光体(#3)の Ce K 吸収端 EXAFS スペクトルと FEFF によるシミュレーション結果。

