

白色 LED 用蛍光体材料の温度消光メカニズム解明 Investigation of the Mechanism of Thermal Quenching of Phosphor Materials for White LED

上田 恭太^a, 本間 徹生^b, 下村 康夫^a
Kyota Ueda^a, Tetsuo Honma^b, Yasuo Shimomura^a

^a(株)三菱化学科学技術研究センター, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aMitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, ^bJASRI

白色 LED ランプ用蛍光体 $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Lu}$) の発光中心 Ce イオンの価数および周辺局所構造を X 線吸収微細構造(XAFS)測定により調べた。Ce L_3 -edge XANES スペクトルから Ce イオンの価数はほぼ 3 価であることが分かった。Ce K-edge EXAFS スペクトルから得られる動径構造関数から Ce 発光中心周辺の原子が秩序立っているほど、優れた発光特性を示すと考えられる。

キーワード： 白色 LED、蛍光体、温度消光、XAFS、YAG:Ce、デバイワラー因子

背景と研究目的：

地球温暖化による温室効果ガス排出量削減と東北・関東大震災後の福島原発事故は、我々の目を再生可能エネルギーへ向けることとなった。しかし、再生可能エネルギーは供給量が乏しく、あらゆる場面で省エネルギーが必要となる。省エネルギーの一つとして、白熱電球に代わって消費電力の小さい白色 LED ランプが急速に普及し始めてきた。

白色 LED ランプは青色 LED チップとその青色光によって発光する黄色蛍光体、あるいは、緑色蛍光体と赤色蛍光体から成る。これら蛍光体は、70~100°C に達した LED チップによって加熱され、蛍光体によっては発光強度が著しく減少し(温度消光)、白色 LED ランプに用いることが出来ない。これまで、高い発光強度を示す蛍光体であっても、温度消光の懸念から白色 LED ランプへの利用が躊躇あるいは断念されてきた。蛍光体を示す温度特性の改良は、白色 LED ランプの動作安定性向上、高効率化や低価格化に結びつくことと期待される。

蛍光体の温度消光モデルがこれまでに幾つか提案され、発光イオンの熱振動の“振舞い”や価数変化等が関連していると考えられてきた。しかし、温度による消光がどのパラメーターと関連しているか明らかにされてこなかった。一方、EXAFS 分光法により測定される発光イオンのデバイワラー因子は静的な構造の乱れ(あるいは、幾何学(静的)乱れ[1])と熱振動の効果(あるいは、熱(動的)乱れ[1])から構成され、その因子の組成や温度による変化から発光イオンの熱振動の“振舞い”に関する興味ある情報を引き出すことが期待される[2]。また、XANES 分光法は発光イオンの電子状態、価数を知ることができる。

Ghigna らは 20K において $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ における発光イオン(Ce^{3+})が示す Ce-K 端の EXAFS を測定し、熱振動を抑えて導いた Ce^{3+} イオンの配位環境と密度汎関数法により求めたものがよく一致すると報告し、 Ce^{3+} イオンの配位環境を正確に調べることによって Ce^{3+} イオンの示す黄色発光がより詳しく理解できると期待している[3]。

本研究の目的は、代表的な白色 LED ランプ用蛍光体 $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Lu}$, 以下 YAG, LuAG と略す)について、低温から室温までの各温度において発光イオン(Ce^{3+})の XAFS を測定し、その温度因子、価数及び局所構造を求め、それぞれのパラメーターの変化が温度消光とどのような相関にあるか明らかにすることである。これは、温度消光と強い相関が認められたパラメーターをモニターし、この結果を温度消光改良の設計指針にフィードバックすることは、動作安定性に優れ、高効率な白色 LED ランプを実現するための第一段階と考える。

実験：

測定に用いた蛍光体は 4 つあり、温度消光の挙動が異なる。測定に用いた蛍光体試料の発光強度の温度依存性を図 1 に示す。4 つの蛍光体を温度消光の大きい順に並べると以下のとおりになる。

$$\text{I-YAG} < \text{I'-YAG} < \text{II-YAG} < \text{LuAG}$$

それぞれ蛍光体の発光イオン(Ce)濃度は、Y あるいは Lu のサイトにおいてそれぞれ 3 mol% とした。蛍光体試料はすべて粉末で、大気中で化学的に安定である。各試料粉末は XAFS 測定に用いるため、直径 10 mm のペレットに成型した。

XAFS スペクトル測定は、産業利用 II ビームライン BL14B2 を用いて行った。まず、室温で、上記試料の Ce-L3 吸収端 XAFS スペクトルを測定した。次に、低温から室温における Ce-K 吸収端 XAFS スペクトルを測定した。Ce-K 吸収端 XAFS については、室温において測定条件を検討し、次いで、クライオスタットを用いて約 20K から室温まで 7 点測定(20、40、70、100、150、200、250K)した。ただし、測定時間が足りなかったため、LuAG は、室温と 20K でのみ測定を行った。

室温における XAFS スペクトルの XANES 領域からそれぞれの発光イオンが示す電子状態(価数)を、また、EXAFS 領域から発光イオンの局所構造を解析し、それぞれの温度変化を調べた。

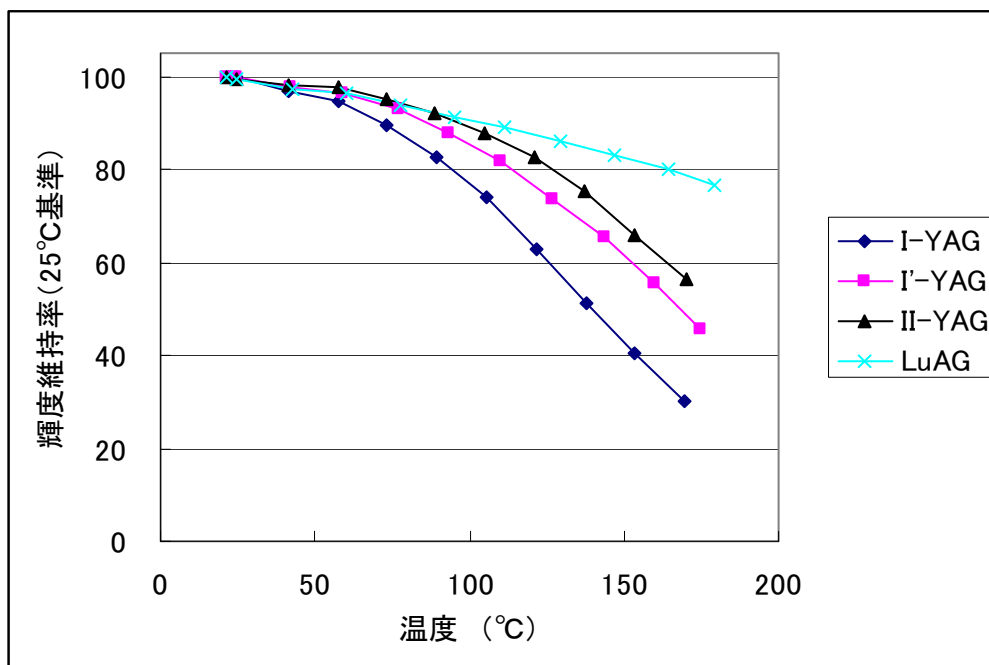


図 1. 室温以上における各種蛍光体の発光強度の温度依存性(励起波長 455 nm)

結果および考察：

蛍光体中の付活される発光イオン、例えば、 Ce^{3+} イオンは微量なため、研究室にある XRD 等の分析装置を用いてその発光イオンの電子状態やその局所構造を直接的に知ることが難しい。したがって、折角、蛍光体の発光特性を改良してもその要因を明らかにすることが一般に難しく、改良指針として落とし込むことができなかった。一方、放射光による XAFS 分析はこの発光イオンの価数や局所構造等の正確な情報が得られる唯一強力な分析手法であり、設計あるいは改良指針を構築が試みられてきた[4]。

本研究では蛍光体の温度消光改良を目的として以下に示すデバイワラー因子の情報取得を試みた。

- ① 静的な構造の乱れ：Ce イオンが YAG 母体結晶に付活されることにより、発光イオン(Ce^{3+})周りの母体構成元素(O, Y, Al)が理想とされる母体結晶格子点から幾何学的にずれて生じる乱れをいい、低温(<20K)にして熱振動を抑えることにより観測される。

- ② 熱的(動的)な構造の乱れ: Ce イオン周り母体結晶元素が熱振動により格子点からずれて生じる乱れをいい、Ce³⁺イオンの構造変化の温度依存性を測定し、検討される¹。温度消光がフォノンを介してエネルギーが一散して生じるかどうか調べる。

これら温度消光に強く相関すると予想されるパラメーターを探し出し、温度消光改良の設計指針を構築したい。

初めに、室温における XAFS スペクトルの XANES 領域から発光イオンが示す電子状態(価数)を観察したところ、I-YAG に Ce(IV)O₂ が不純物として含まれていることがわかった。このことはその後の測定・解析に支障があると判断した。そこで、温度特性が I と II の中間にあった I'-YAG を I-YAG の代わりとし、Ce(IV)O₂ が含まれていないことを確認し、測定・解析を続行した。

室温における EXAFS 領域を用いて発光イオンの局所構造を解析したところ、I'-YAG と比較して発光強度・温度特性に優れた II-YAG は、動径構造関数においてピーク強度が高く、発光イオンの Ce の周りにおける原子の“熱的な乱れ”が小さく、熱的な構造乱れが抑えられていた(図 2)。また、II-YAG より温度特性に優れた LuAG は、第一近接ピークが比較的高く観測された。すなわち、温度特性が優れる蛍光体ほど Ce 周辺の原子の“熱的な乱れ”が小さい、という傾向が観察された。ただし、温度消光がフォノンを介してエネルギーが一散することによって生じるかどうかの問いは更に検討を要する。

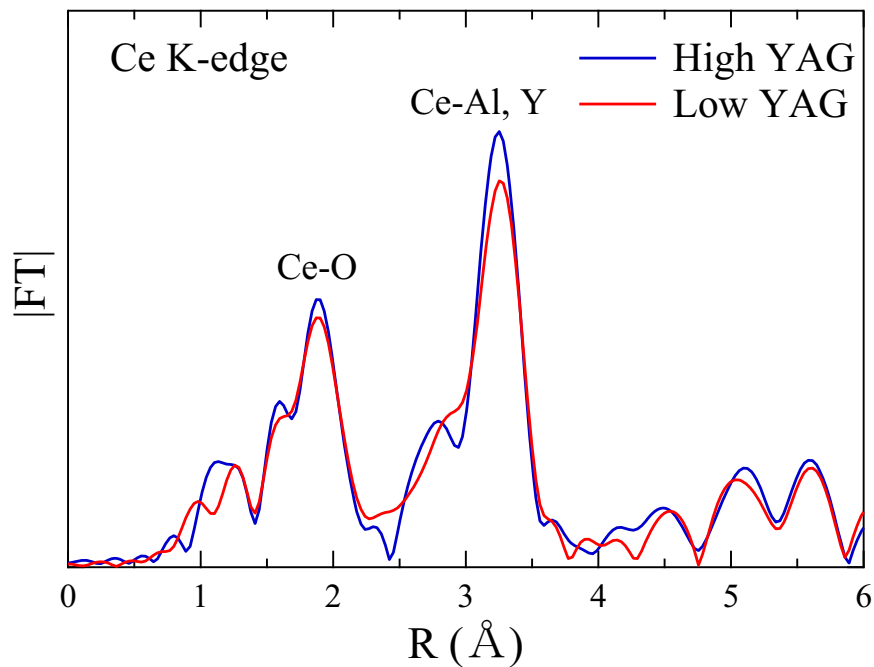


図 2. 20K における II-YAG(High YAG)と I'-YAG(Low YAG)の動径構造関数の比較

熱的な構造の乱れを抑えた 20K において、II-YAG は I'-YAG よりも Ce イオン周りの静的乱れが小さかった。静的乱れが小さく、Ce イオン周りのイオンが母体結晶の規則格子点からのずれが小さく、秩序だっているほど、Ce イオンは優れた発光強度、ひいては温度特性を示すと考えた。

また、第一配位圏のピーク強度の温度変化は小さく、一方、第二配位圏のピーク強度の温度変化は大きかった。第一配位圏は原子間の結合軸のみにおける低次元の熱振動を、第二配位圏は結合角の変化をも含めた三次元的熱振動を考慮しつつ、それぞれ温度特性との関連づけを注意しながら詳細に検討していく必要があると示唆された。

¹ 温度消光はもとより、温度上昇に伴う発光ピークの波長シフトが動的な構造の乱れと関連づけられるかどうか興味もたれる。

今後の課題：

Ghigna らは、EXAFS より求めたデバイワラー因子が非常に小さく、その温度依存性が室温まで小さいという結果に基づいて母体結晶(YAG)中の Ce^{3+} イオン周りの配置環境が固いと結論づけている[3]。これは、Bachmann らが報告した約 150°C まで YAG:Ce の温度消光が認められない結果[5]と一致し、デバイワラー因子と温度消光との関連付けが期待される。今後は、得られたスペクトルのカーブフィッティングを行い、デバイワラー因子の定量的な解析を行うことにより室温以上におけるデバイワラー因子と蛍光体が示す発光強度の両温度変化と比較し、温度消光に強く相関するパラメーターを見出し、蛍光体の温度消光メカニズムを解明する手掛かりを探る。さらに3種類の蛍光体が示す温度特性の差を注目し、温度特性改良の設計指針構築を目指す。

励起光照射における発光イオンの価数変化が及ぼす消光効果を検討する必要があるとき、約 450 nm の可視光を発する青色 LED 光源を持ち込んで励起した状態の蛍光体における EXAFS 及び XANES の温度依存性を調べる。

参考文献：

- [1] 上坪宏道, 太田俊明, シンクロトロン放射光, 岩波書店, 東京, 5 章, 64, (2005).
- [2] T. Ishii, in “Principle of the Theory of EXAFS”, Shokabo, Tokyo, Chapter 4, 83, (1994).
- [3] P. Ghigna, S. Pin, C. Ronda, A. Speghini, F. Piccinelli, M. Bettinelli, *Optical Materials*, **34**, 19, (2011).
- [4] Y. Shimomura, T. Honma, M. Shigeiwa, T. Akai, K. Okamoto, N. Kijima, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, J35, (2007).
- [5] V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink, *Chem. Mater.*, **21**, 2077, (2009).