

スピネル型酸窒化アルミニウム蛍光体のマンガン局所構造 Local structure of Mn in Spinel Aluminum Oxynitride Phosphor

武田 隆史, 解 栄軍, 広崎 尚登
Takashi Takeda, Rong-Jun Xie, Naoto Hirosaki

(独) 物質・材料研究機構
National Institute for Materials Science

緑色発光を示す Mn ドープしたスピネル型構造の酸窒化アルミニウム AION 中の Mn の状態を XAFS 測定を用いて調べた。XANES 領域からは Mn は 2 価で存在していると考えられた。EXAFS 領域から配位子との距離を調べることで、Mn はスピネル型構造中の 4 配位位置を占有していることが明らかになった。

キーワード： 酸窒化アルミニウム、スピネル型構造、マンガン、蛍光、局所構造

背景と研究目的：照明、ディスプレイにおける新しい発光デバイスの発展にともない新しい蛍光体が求められており、サイアロンをはじめとした酸窒化物、窒化物蛍光体が盛んに研究されている。アルミニウム酸窒化物のうち、窒素量の多い領域では AlN と同型のウルツ鉱型構造およびその関連構造であるが、酸素量が増加した $Al_{1.65}O_{1.95}N_{0.35}$ 組成付近ではスピネル型構造を有するアルミニウム酸窒化物、通称 AION が生成することが知られている [1]。

我々はこの AION に発光中心として Mn を添加した AION:Mn が、近紫外線-青色励起で高強度の緑色発光を示すことを見だしている [2]。発光強度など特性向上のためには、Mn 発光中心がどのように存在しているかを明らかにする必要がある。スピネル型構造には図 1 に示すように 4 配位と 6 配位の 2 種類のカチオンが存在しており、Mn はこのどちらかの位置を占有していると考えられる。本研究では AION:Mn 蛍光体の Mn 発光中心の XAFS (X-ray absorption fine structure) 分析を行い、Mn の配位環境を調べることを目的とした。

実験： AION:Mn は Al_2O_3 、AlN、 $MnCO_3$ を使い、5 気圧、 $1800^\circ C$ の条件で合成した。XAFS 測定は SPring8-BL14B2 を用いて AION:Mn を BN と混合、ペレットを作成し、MnK 端について、室温、透過法で行った。解析には FEFF8 [3] および REX2000 [4] を用いた。

結果および考察： XANES (X-ray absorption near edge structure) 領域のスペクトルでは複雑な構造を示した。標準物質 $MnCO_3$ 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 との比較から、生成物中の Mn の多くは 2 価の状態が存在していると考えられた。発光スペクトルや合成条件が強い還元雰囲気である

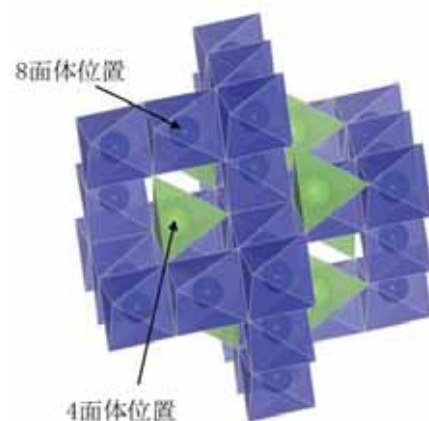


図 1 スピネル型 AION の構造

ことから 2 価での存在は妥当であった。

EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) 領域のフーリエ変換から得られた動径分布を図 2 に示す。スピネル型構造中には 4 配位と 6 配位の 2 種類のカチオン位置が存在し、Mn はどちらの位置も占有可能である。配位数の解析は困難で両者を区別することは難しいので、配位子間との距離に注目した。第 1 近接であるアニオンとの距離では、4 配位モデル、6 配位モデルともに大きな差は存在せず、どちらの位置に Mn が存在しているかは明らかにならなかった。次に第 2 近接との距離を調べた。4 配位占有モデルでは 0.33nm 距離の Al の 12 配位構造、6 配位モデルでは 0.28nm 距離の Al の 6 配位構造であり、両者で距離は大きく異なり区別が可能である。解析の結果、4 配位位置を占有するモデルを用いることで第 2 配位まで含めてフィッティングすることができた。スピネル型アルミニウム酸窒化物 AION に発光中心として添加した Mn は、4 配位位置を占有していることが明らかになった。

今後の課題: 吸収端付近の構造は複雑であり、今後は計算などを併用し詳細な解析が必要である。

参考文献

- [1] N.D. Corbin, J. Euro. Ceram. Soc., 5, 143 (1989).
- [2] R-J Xie, N. Hirosaki, X-J Liu, T. Takeda and H-L Li, Appl. Phys. Lett., 92, 201905 (2008).
- [3] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr and S. D. Conradson, Phys. Rev. B58, 7565 (1998).
- [4] T. Taguchi, T. Ozawa and H. Yashiro, Phys. Scr., T115, 205 (2005).

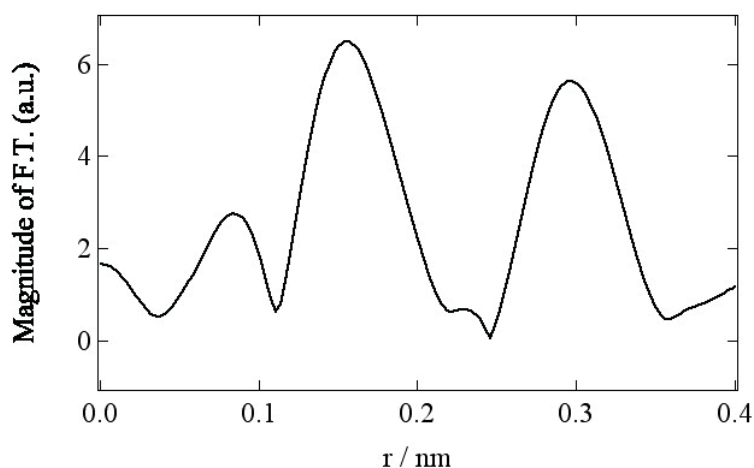


図 2 AION:Mn の MnK 端 EXAFS フーリエ変換