

白色 LED 用新規酸窒化物青色蛍光体(Sr, Ba)Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>における  
Eu 発光中心の価数評価と局所構造解析  
Local Structure Analysis and Valence Characterization of Eu Emission  
Center in Novel Blue Oxy-nitride Phosphor (Sr, Ba) Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>  
for White LEDs

吉松 良<sup>a,b</sup>, 石垣 雅<sup>c</sup>, 大観 光徳<sup>b,c</sup>, 本間 徹生<sup>d</sup>, 舟橋 司朗<sup>e</sup>, 広崎 尚登<sup>e</sup>  
Ryo Yoshimatsu<sup>a,b</sup>, Tadashi Ishigaki<sup>c</sup>, Kotoku Ohmi<sup>b,c</sup>, Tetsuo Honma<sup>d</sup>, Shiro Funahashi<sup>e</sup>, Naoto Hiroasaki<sup>e</sup>

<sup>a</sup>電気化学工業(株), <sup>b</sup>鳥取大学, <sup>c</sup>TEDREC,  
<sup>d</sup>(公財)高輝度光科学研究センター, <sup>e</sup>(独)物質材料研究機構  
<sup>a</sup>Denka, <sup>b</sup>Tottori university, <sup>c</sup>TEDREC, <sup>d</sup>JASRI, <sup>e</sup>NIMS

白色 LED 用青色蛍光体として新たに開発した酸窒化物蛍光体(Sr, Ba)Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>の更なる発光効率改善を目的として, Eu 発光中心の価数および Eu 置換サイトの局所構造を調べた。Eu-L<sub>3</sub> 吸収端で測定した結果, 組成・添加量に寄らず付活した Eu はほぼ 2 価で存在した。Eu<sup>2+</sup>置換サイトである Sr または Ba に関し, K 端測定によって局所構造を調べたが, 複雑な構造を有しており構造決定には至らなかった。

キーワード: XAFS, 酸窒化物蛍光体, ユーロピウム, 価数, 局所構造

#### 背景と研究目的:

現在市販されている白色 LED は, 青色 LED と Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>を用いた高効率の擬似白色が主流であり, それに緑色・赤色蛍光体を加えて高演色化も図られている。しかし, 用途の多様化により更なる効率・出力・演色性などの改善が求められている。最近, 近紫外励起で効率良く黄色発光するクルムス蛍光体が開発され[1][2], 紫外 LED と青色・黄色蛍光体を組み合わせた白色 LED が注目されている。この方式では, 蛍光体の発光のみにより白色光が得られることから, 色のばらつきや眩しさが低減される。その反面, 様々な色温度や用途に合わせた白色光を得るには, 発光色の厳密な制御が可能で, かつ, 広帯域発光を有する蛍光体が必要となる。

NIMS より開発された単粒子診断法[3]により新規な酸窒化物結晶材料を発見し, これを母体とする近紫外励起用青色蛍光体(Sr<sub>1-x</sub>, Ba<sub>x</sub>)Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>を開発した。この蛍光体は Sr と Ba が全率固溶し, Sr 型(x = 0: 単斜晶系)と Ba 型(x = 1: 斜方晶系)の構造をとる。Sr/Ba 比率によって発光色の調整が可能であり, 広い青色帯域をカバーするが Sr 型は Ba 型に比べて発光効率が著しく低く, 実用化に対して課題である。

本研究では, このような発光特性の違いを Eu 発光中心の価数ならびに局所構造によって調査するため, XAFS 測定を実施した。

#### 実験:

XAFS 測定は BL14B2 において実施し, Eu の価数は Eu-L<sub>3</sub> 端の XANES により評価した。組成ならびに Eu 付活濃度によって透過法・蛍光法を切り替えて実施し, 検出器はそれぞれイオンエンバナー・19 素子 Ge 半導体検出器を用いた。また, Eu の置換サイトである Sr ならびに Ba サイトの局所構造は, Eu 無付活のサンプルを用いどちらとも K 端(透過法)の EXAFS 振動を抽出することにより調べた。なお, Eu-L<sub>3</sub> 端の測定では分光結晶に Si(111)を, Sr,Ba-K 端の測定では Si(311)を用いた。

#### 結果および考察:

図 1 に, Eu の 2 価および 3 価標準として(Sr,Ca,Ba,Mg)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup>(SCA:Eu<sup>2+</sup>)と Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 新規酸窒化物蛍光体において代表的な組成である Sr<sub>0.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, Ba<sub>0.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> および EuAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> の Eu-L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトルを示す。図から明らかなように, いずれの組成におい

ても Eu は  $\text{Eu}^{2+}$  として存在することが示唆され、Sr 型(単斜晶系)における発光効率の低下は  $\text{Eu}^{3+}$  の存在が原因ではないことがわかった。

次に、図 2 に Eu を 6 mol% に固定し、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)$  となるように合成したサンプルの振動スペクトルを示す。この蛍光体の母体結晶は、 $x=0$  では Sr 型(単斜晶系)、 $x=0.25$  において Ba 型(斜方晶系)に変化していることが単結晶構造解析で明らかになっている。しかし、基本的な原子配列の変化がないことに対応し、測定された振動スペクトルは Ba 比が変化してもほとんど変わらないことがわかった。この一連のサンプルでは、波数  $k$  が 3 以上の領域において振動が急激に小さくなることが特徴的であった。Eu イオンが置換する Sr サイト(単斜晶系)と Ba サイト(斜方晶系)における配位構造の対称性が低いこと、配位数が多く酸素・窒素が少しずつ異なる距離で結合していることによって振動が減衰している、などが原因として考えられる。そこで、まずは Eu イオンの置換サイトである Sr サイトと Ba サイトの局所構造を正確に調べるため、Eu を含まないサンプルにおいて Sr および Ba の K 端を測定して振動スペクトルを抽出し、単結晶構造解析により決定された構造データの局所構造から Artemis に実装されている FEFF プログラムを用いて振動スペクトルをシミュレーションし、実測データとの比較を行った。その結果を、図 3(a)Sr のみの母体(単斜晶系)、(b)Ba のみの母体(斜方晶系)を示す。単斜晶格子における Sr サイトは 2 種類のサイトが存在しており(それぞれ Sr1・Sr2)、それらがさらに 2 つの原子位置を統計的に占めるため、(Sr1A, Sr1B)と(Sr2A, Sr2B)となる。シミュレーションは各 4 つのサイトそれぞれについて行い、各原子位置の占有率によって寄与率を与えて線形結合することで求めた。結果から、(a)Sr ならびに(b)Ba において振動が小さくなる領域がある程度再現されることはわかったが、高い  $k$  値において振動が小さくなる傾向は再現することが出来なかった。単結晶構造解析で得られた構造データは、Si/Al および O/N が統計的に同一サイトを占めるような平均構造として求められている。そのため、局所構造解析を実施するには酸素と窒素の結合状態(数や距離)などを考慮に入れてシミュレーションし、実測データと良く一致するような構造モデルの模索から始めることが必要と考えられる。

#### 今後の課題：

精度良く EXAFS 振動を抽出するためには、低温測定や広い  $k$  空間の測定を目的とした Eu-K 端の測定などが必要と考えられる。

#### 参考文献：

- [1] SPring-8 NEWS No.69 (2013.7).
- [2] H. Daicho et al., Nature communications, **3**, 1132.
- [3] N. Hirotsaki et al., Chem. Mater. 26 4280–4288 (2014).

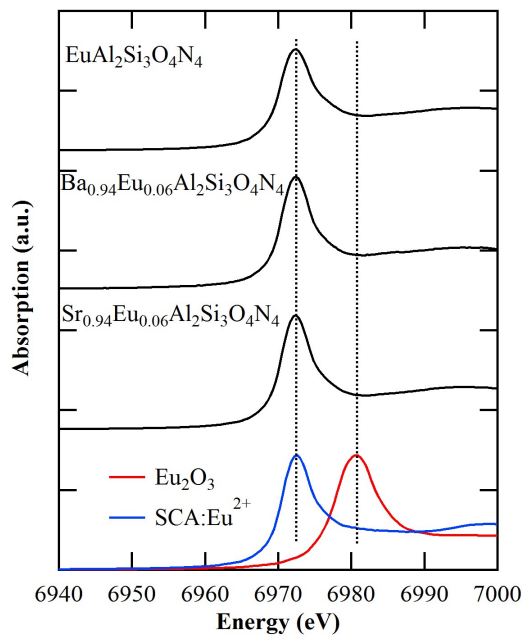


図 1. 各試料の Eu-L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトル(透過法)

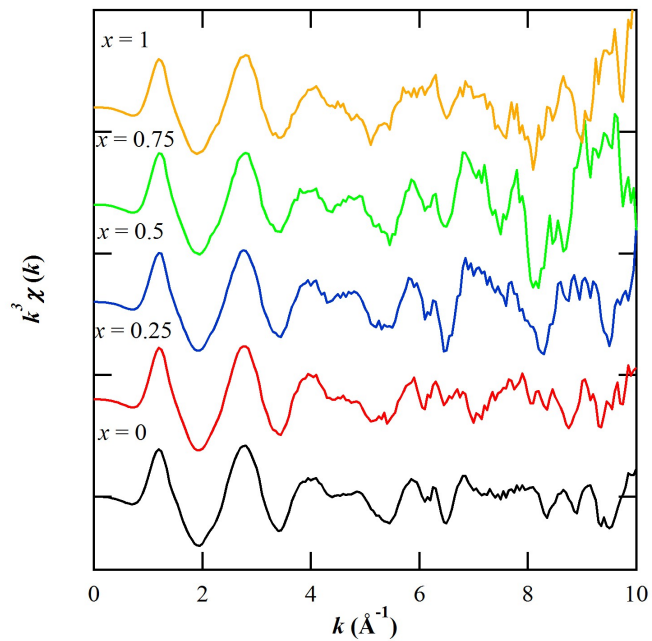


図 2. EXAFS から抽出した(Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)Eu<sub>0.06</sub> における Eu-L<sub>3</sub> 端の振動スペクトル

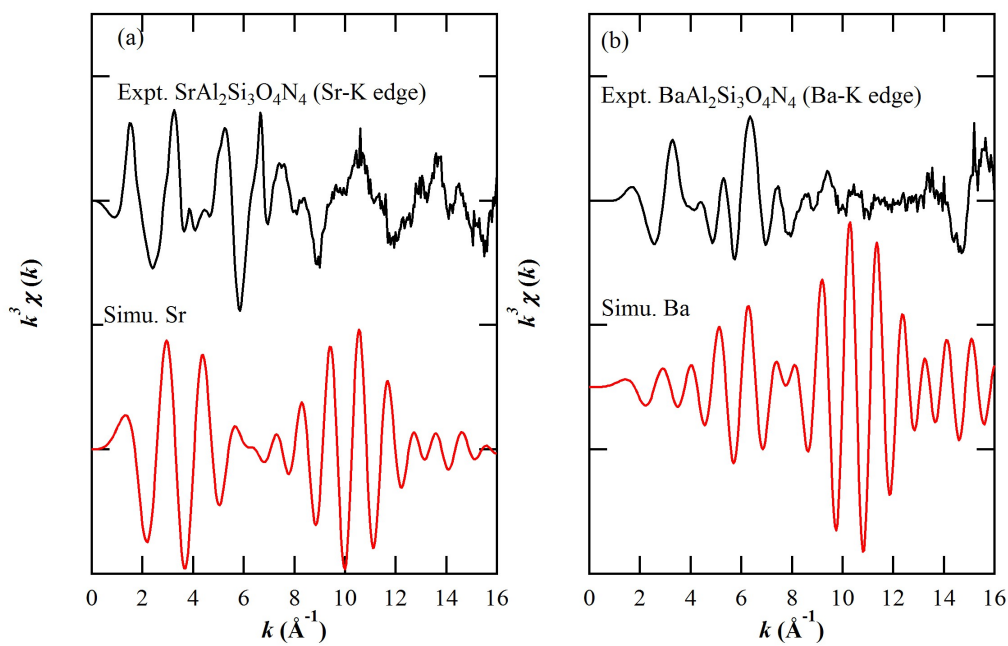


図 3. Sr および Ba-K 端における実測データとシミュレーションの振動スペクトルの比較(黒実線：実験データ，赤実線：シミュレーション)