

課題番号 2005B0892
課題名 液晶バックライト照明用窒化物蛍光体におけるEuサイトの結晶場解析
実験責任者 渡邊 展 (株式会社三菱化学科学技術研究センター)
使用ビームライン BL02B2

1. 目的

窒化物半導体と蛍光体を組み合わせた発光素子(LED)が実用化され始め、フラットパネルディスプレイの液晶バックライトとしての利用が検討されている。三菱化学では、固体照明用途として、現在知られている青色励起赤色蛍光体の中でもっとも輝度が高く、深い赤色発光を示す窒化物蛍光体 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{+1}$ (以後「CASN」と呼ぶ)を開発した。しかし、比較的新しい材料であるため、母体の結晶構造について不明な点が多く残されている。発光中心である Eu が結晶構造に与える影響を確認するため、Eu 濃度を变化させた各種 CASN の粉末 XRD 測定および Rietveld 解析を実施した。

*1 K. Ueda et al., Abstract 2073, The electrochemical Society, 206th Meeting, Honolulu, HI, Oct 3-8 (2004).

2. 実験

実験ハッチ:BL02B2
回折計:大型デバイセラーカメラ
波長:18keV
キャピラリー直径:0.3mm
試料: $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_x$ 系(x=0.004, 0.008, 0.010, 0.060, 0.200)
 $\text{Ca}_{0.996}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.004}$ (x=0.004)
 $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.008}$ (x=0.008)
 $\text{Ca}_{0.990}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.010}$ (x=0.010)
 $\text{Ca}_{0.940}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.060}$ (x=0.060)
 $\text{Ca}_{0.800}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.200}$ (x=0.200)

3. 結果・考察

各試料の X 線回折測定の結果、CASN 由来の回折ピークがすべてのパターンに観測された。また、不純物相として AlN 、 CaCO_3 、 EuAlO_3 などが確認された。

Rietveld 解析の結果、Ca に対してイオン半径が大きな Eu 濃度が増加するにつれて b 軸長、c 軸長が長くなることが確認された。一方、a 軸長は逆に減少傾向を示し、b 軸長、c 軸長とは異なる傾向を示した。

次に Ca 占有率の比較を行った。その結果、Eu 濃度の増加に伴い Ca 占有率の減少が確認された。これより、イオン半径が大きな Eu の影響で隣接する Ca(Eu 置換)サイトの空間が狭められ、欠損が生じた可能性が示唆された。

さらに Ca(Eu)周りの原子間距離(Ca-N)の比較を行った。その結果、Eu 濃度の増加に伴って、Ca-N の平均原子間距離は増加することが確認された。また、各 Ca-N を比較すると Eu 濃度の増加に伴い最近接の Ca-N 原子間距離が特異的に増加することが確認された。これより置換した Eu は最近接の N を押し広げ、それに伴い Al(Si)-O 骨格が連鎖的に歪められる可能性が推測された。

上述の最近接 Ca-N は a 軸方向への影響が大きく、Eu 濃度の増加に伴う、最近接 Ca-N 距離の増加は、a 軸長の減少傾向と相関が取れないが、前述した Al(Si)-O 骨格の歪みが、a 軸方向への格子定数変化を吸収し、bc 軸長の増加を引き起こしていると推測した。

3-1. 同定結果

観測ピークの同定結果を表1に示した。CASN 由来の回折ピークがすべてのパターンに観測された。また、不純物相として AlN、CaCO₃、EuAlO₃ などが確認された。

表1 各試料の回折パターンに観測された相(同定結果)

試料	同定相	存在量
~	CASN	主成分
	AlN	少量成分
	CaCO ₃	微量成分
	CASN	主成分
	AlN	少量成分
	EuAlO ₃	少量成分

3-2. Rietveld 解析条件

Rietveld 解析は泉富士夫らによって開発された RIETAN-2000^{*2}を用いた。CASN の空間群は Cmc21、格子定数(a,b,c)と下表(表2)に示す原子パラメーターを精密化した。試料 ~ は AlN を含めた2相解析を、試料 は AlN、EuAlO₃ を含めた3相解析を実施した。以下に表2の詳細を占有率(3-3-1)、原子座標(3-3-2)、原子変位パラメーター(3-3-3)の順に説明する。

*2 F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198-203.

表2 Rietveld 解析の精密化原子パラメーター

Atom	Wyck.	占有率	原子座標			原子変位
			x	y	z	
Ca1	4a	精密化	固定 (=0.000)	精密化(束縛: Ca1=Eu1)		
Eu1		固定(=x)				
Si1	8b	固定 (=0.500)	精密化(束縛: Si1=Al1)			
Al1						
N1	8b	固定(=1.000)	精密化			
N2	4a	固定 (=1.000)	固定 (=0.000)	精密化	固定 (=0.000)	精密化

3-2-1. 占有率

4a サイトの Eu 占有率を Eu 濃度(x)で固定し、Ca 占有率を精密化した。8b サイトの Si および Al はそれぞれ 0.5 で固定した。8b サイトおよび 4a サイトの N は1に固定した。

3-2-2. 原子座標

4a サイトの Ca および Eu は y と z、8b サイトの Si および Al と 8b サイトの N は x、y、z、4a サイトの N は y のみを精密化した。ただし、4a サイトの Ca と Eu、8b サイトの Si と Al は互いに同じ原子座標になるよう束縛した。

3-2-3. 原子変位パラメーター

すべての原子変位パラメーターを精密化した。ただし、4a サイトの Ca と Eu、8b サイトの Si と Al は互いに同じ原子変位パラメーターになるよう束縛した。

3-3. Rietveld 解析結果

以下に Rietveld 解析の結果について、差分パターンおよび信頼性因子(3-3-1)、格子定数(3-3-2)、Ca 占有率(3-3-3)、Ca-N 原子間距離(3-3-4)の順に報告した。

3-3-1. 差分パターンおよび信頼性因子

各試料の Rietveld 解析結果の差分パターンを図1～5、解析結果の信頼性因子を以下(表3)に示した。

表 3 Rietveld 解析の信頼性因子

試料	S	Rwp	Rp	Re	RB	RF
	1.31	4.1%	3.0%	3.2%	3.3%	2.8%
	1.44	4.3%	3.2%	3.0%	3.4%	2.5%
	1.24	3.8%	2.6%	3.1%	3.6%	2.9%
	1.23	3.8%	2.6%	3.1%	3.4%	3.1%
	1.01	2.9%	2.0%	2.9%	2.9%	2.8%

3-3-2. 格子定数

得られた格子定数を以下(表4)に示した。また試料 の値を基準とした変化率のグラフを図6に示した。Eu 濃度の増加に伴い b 軸長、c 軸長の増加傾向が確認された。一方、a 軸長はその変化率は小さいが減少傾向にあり、b 軸長、c 軸長とは異なる傾向を示した。格子体積(V)は増加傾向を示した。

Eu は Ca に対してイオン半径が大きい(表5)ため Eu 置換濃度の増加が格子定数を増加させたと考えられるが、a 軸長の挙動については以下の「3-3-4. Ca-N 原子間距離」で考察した。

表 4 格子定数

試料	a	b	c	V
	9.7784(1)	5.6388(1)	5.0529(1)	278.61(1)
	9.7787(1)	5.6368(1)	5.0514(1)	278.44(1)
	9.7779(1)	5.6382(1)	5.0523(1)	278.53(1)
	9.7743(1)	5.6426(1)	5.0555(1)	278.82(1)
	9.7745(1)	5.6553(1)	5.0679(1)	280.14(1)

表 5 有効イオン半径

イオン種	配位数	有効イオン半径()
Ca ²⁺	6	1.00
Eu ²⁺	6	1.17

3-3-3. Ca 占有率

Eu 濃度の増加に伴い Ca 占有率の減少が確認された。これより、イオン半径が大きな Eu の影響で隣接する Ca(Eu 置換)サイトの空間が狭められ、欠損が生じた可能性が示唆された。

表 6 Ca サイトの占有率

試料	Ca 占有率
	0.89(1)
	0.89(1)
	0.89(1)
	0.82(1)
	0.57(1)

3-3-4. Ca-N 原子間距離

Ca に 5 配位する N[N1a, N1b, N2a, N2b, N2c]との原子間距離およびその平均距離を計算した(表 7)。N1a, N1b は 2 つの Al(Si)と結合、N2a, N2b, N2c は 3 つの Al(Si)と結合する。原子間距離の比較グラフを図 7 に示した。Ca と 5 配位 N との関係は図 8 参照。

Eu 濃度の増加に伴って、Ca-N の平均原子間距離は増加することが確認された。これは格子定数と同様、Ca よりも Eu のイオン半径が大きいためと推測される。また、各 Ca-N を比較すると Eu 濃度の増加に伴い Ca-N1a, Ca-N1b, Ca-N2b の距離が特異的に増加することが確認された。これより Eu は最近接の N1a を押し広げ、それに伴い Al(Si)-O 骨格が連鎖的に歪められ Ca-N2b 距離が長くなったと推測した。また Ca-N1a は a 軸方向に近い向きをもち、格子定数の変化と相関が取れないが、これも Al(Si)-O 骨格の歪みが、a 軸方向への格子定数変化を吸収し、bc 軸長の増加を引き起こしていると推測された。

表 7 Ca - N 原子間距離

試料	Ca-N1a	Ca-N1b	Ca-N2a	Ca-N2b	Ca-N2c	平均
	2.414(2)	2.414(2)	2.505(2)	2.541(3)	2.576(3)	2.490
	2.415(2)	2.415(2)	2.509(2)	2.540(3)	2.578(3)	2.491
	2.414(2)	2.414(2)	2.500(2)	2.540(4)	2.579(4)	2.489
	2.439(2)	2.439(2)	2.480(3)	2.546(5)	2.578(5)	2.496
	2.477(2)	2.477(2)	2.496(2)	2.617(7)	2.541(6)	2.522

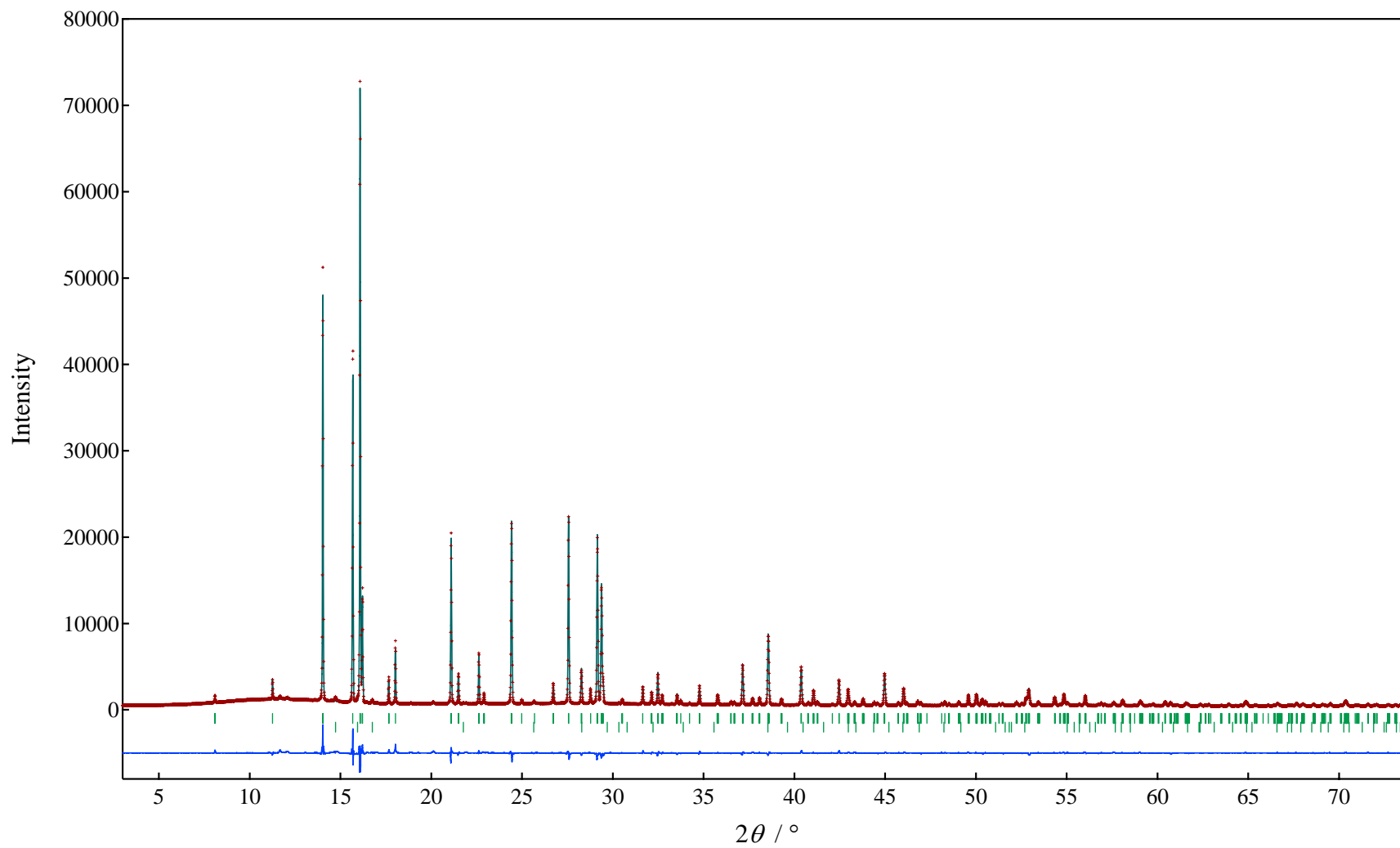


図1 試料 の Rietveld 解析結果

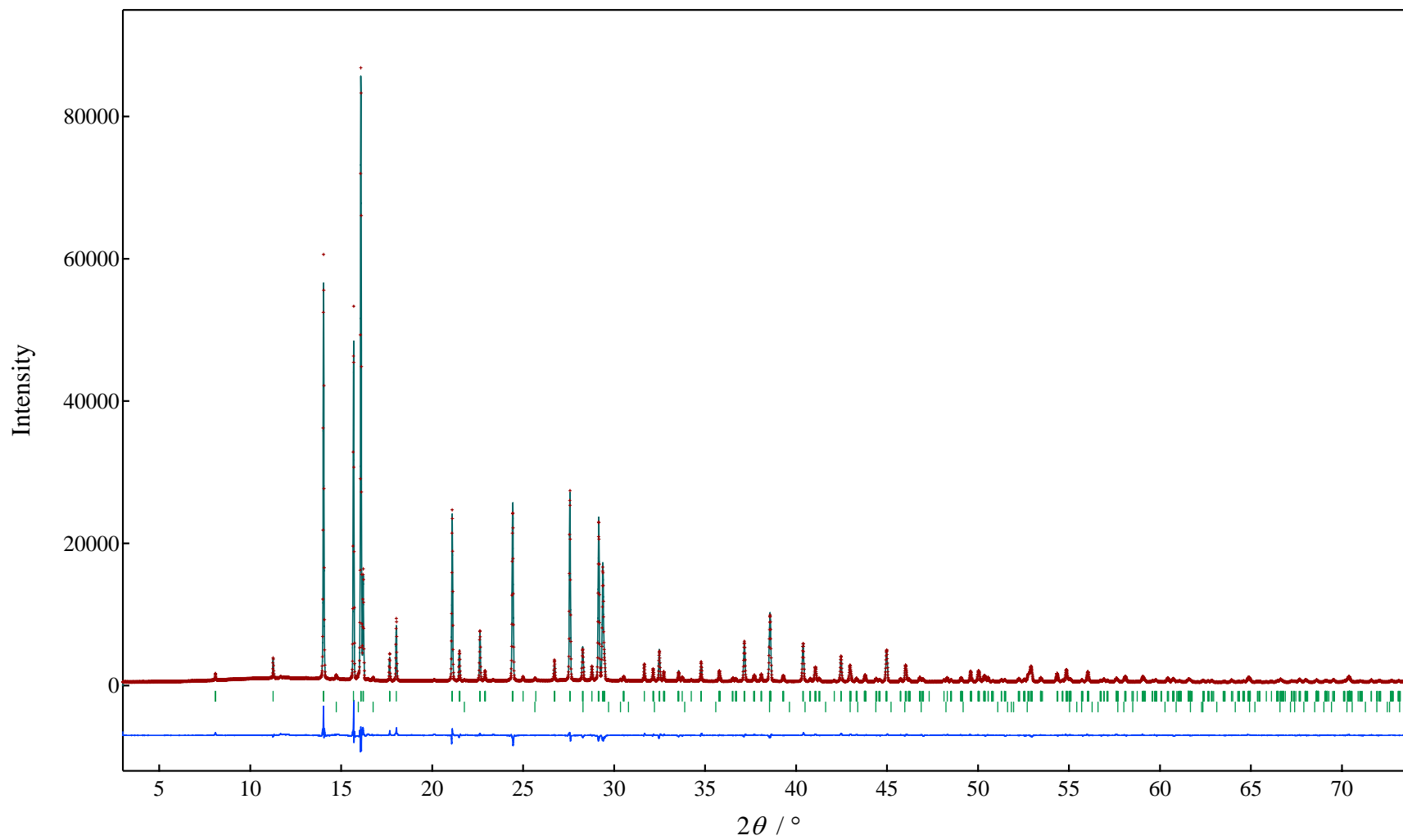


図2 試料 の Rietveld 解析結果

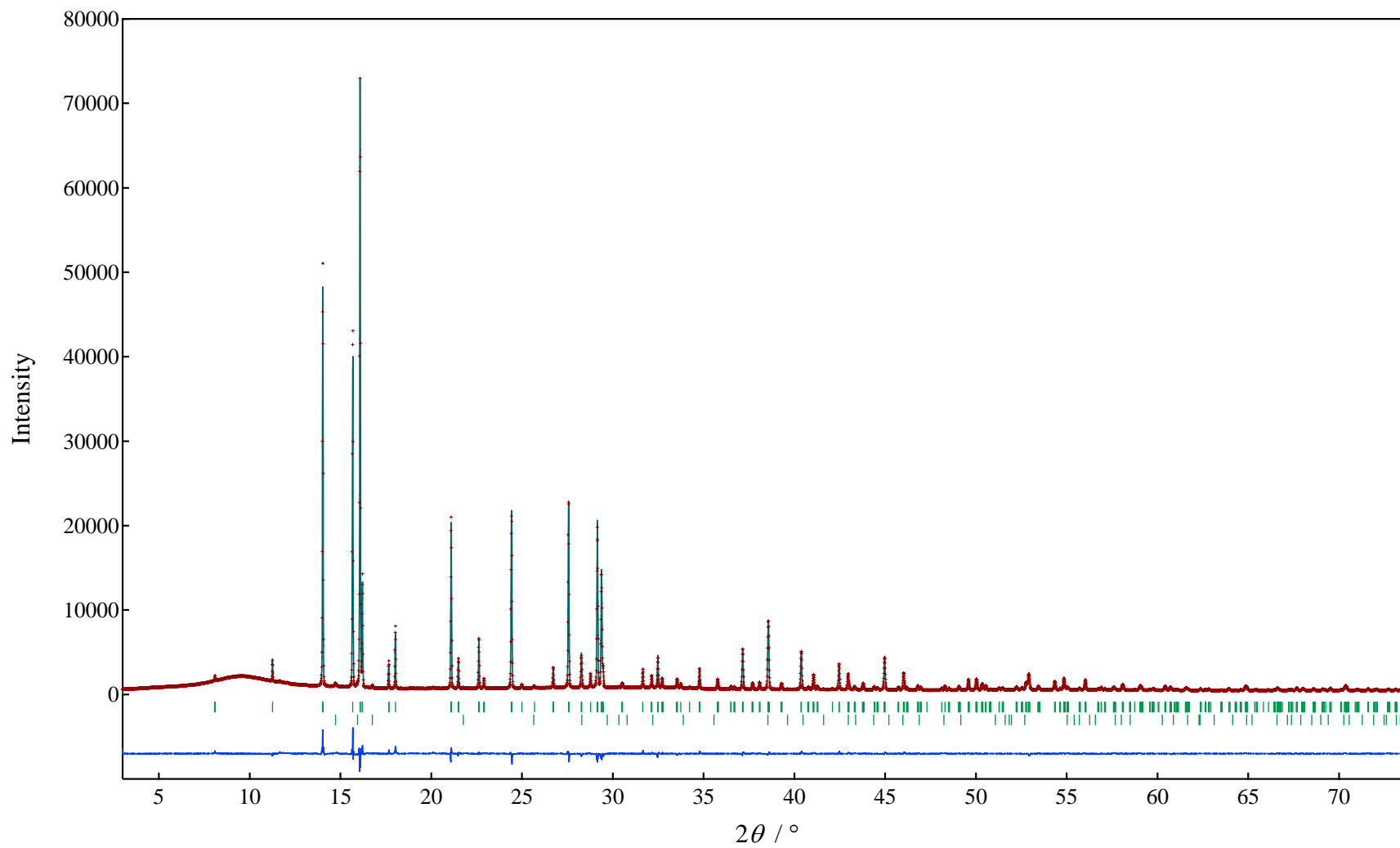


図3 試料 の Rietveld 解析結果

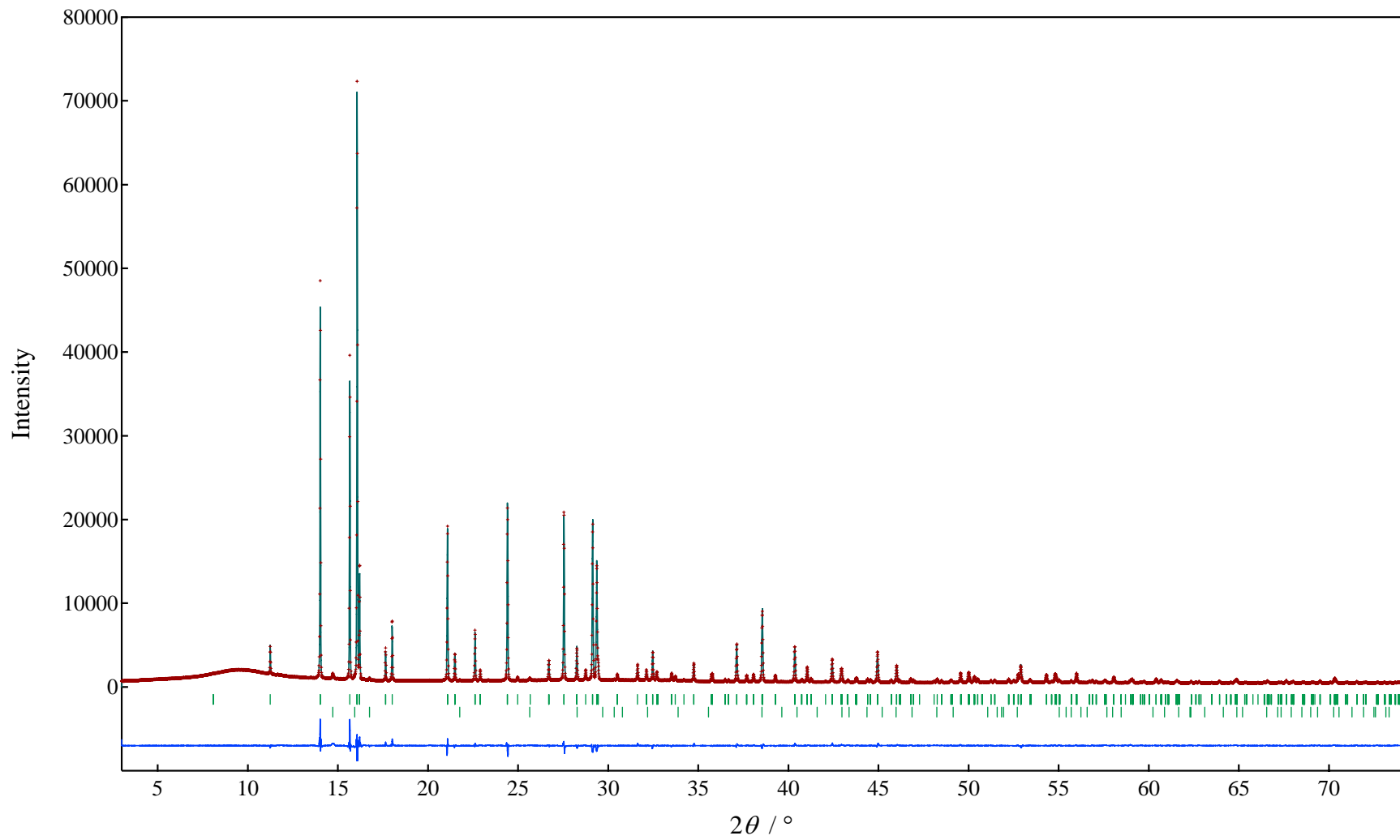


図4 試料 の Rietveld 解析結果

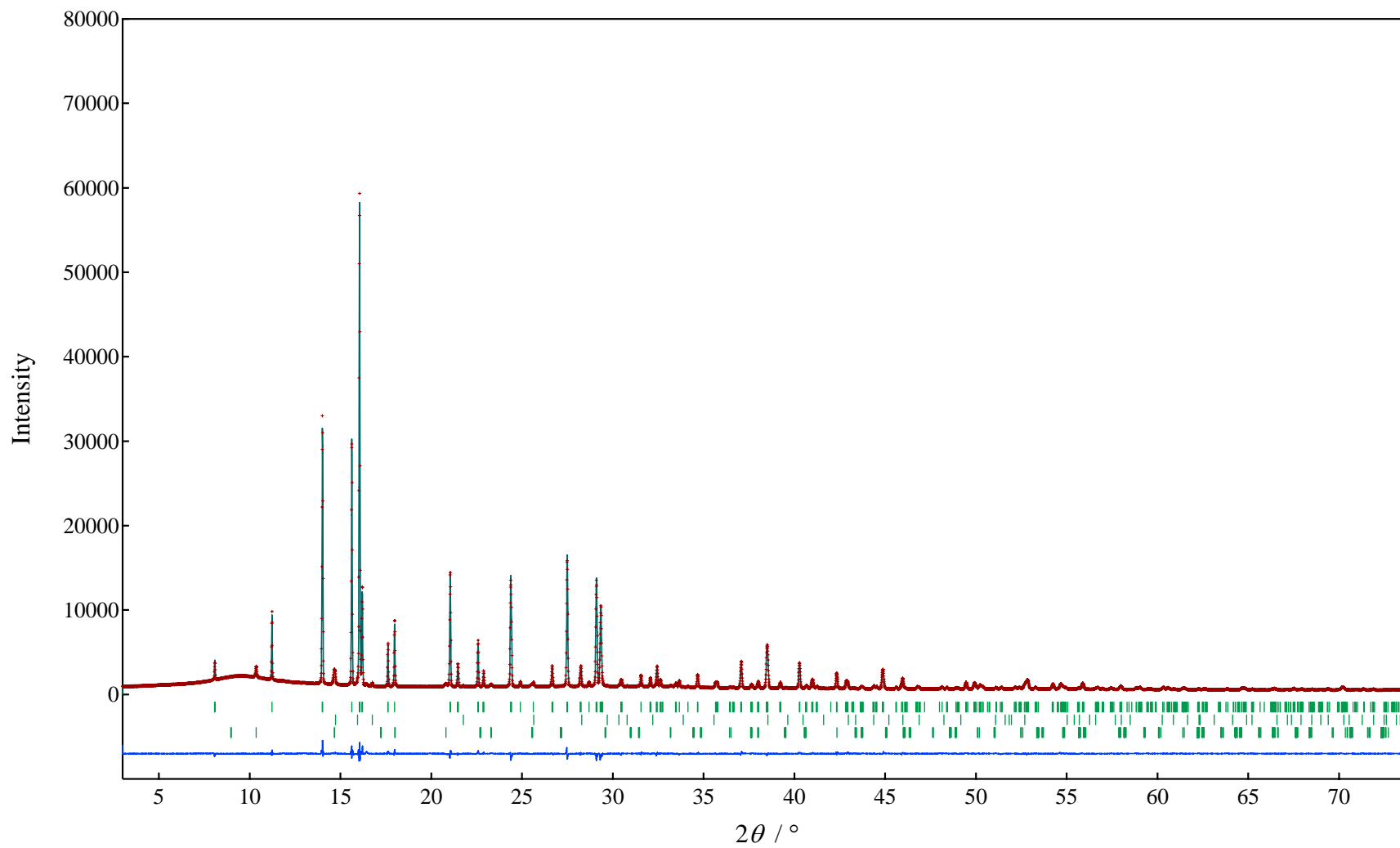


図5 試料 の Rietveld 解析結果

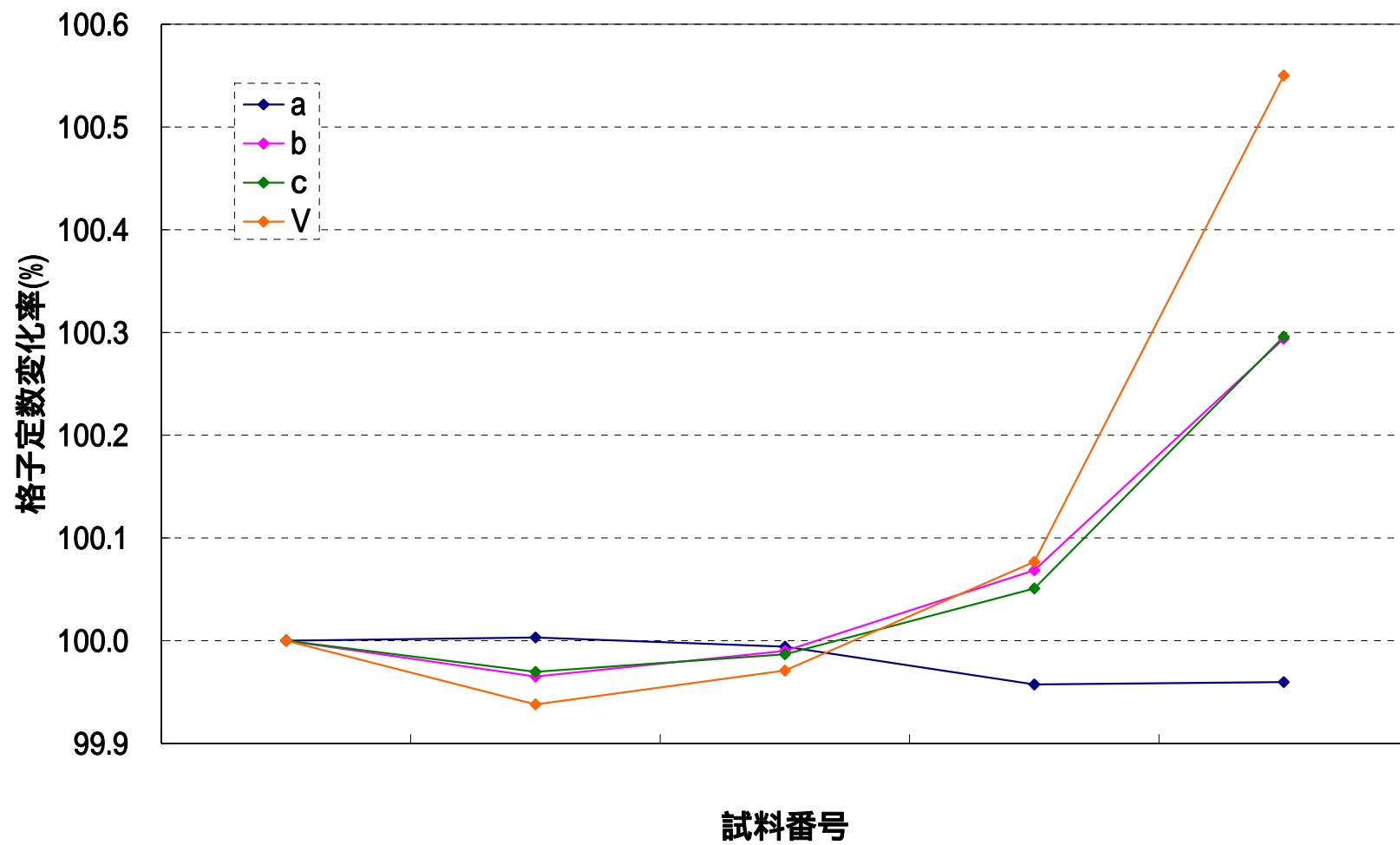


図6 格子定数変化率グラフ

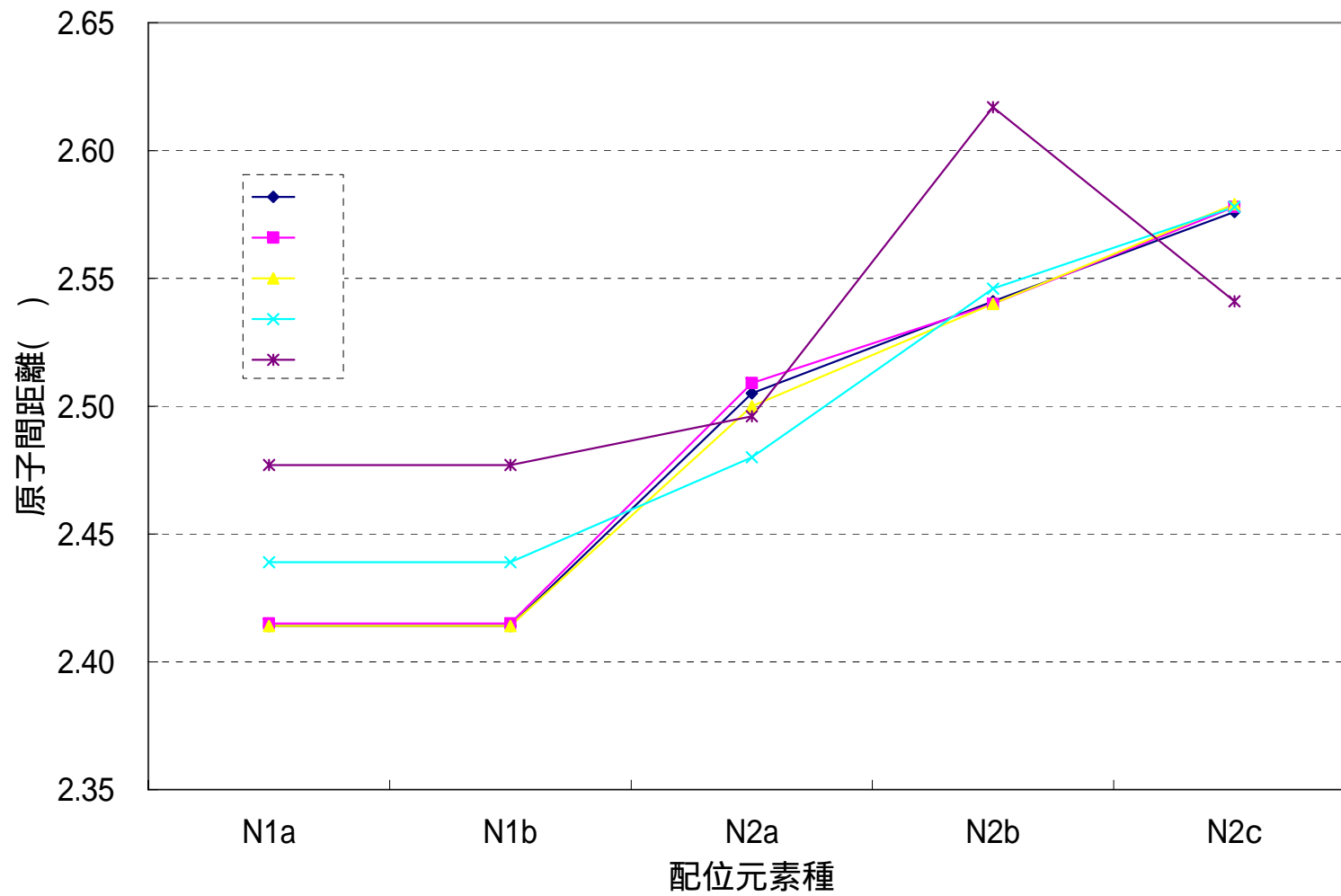


図7 Ca - N 原子間距離比較グラフ

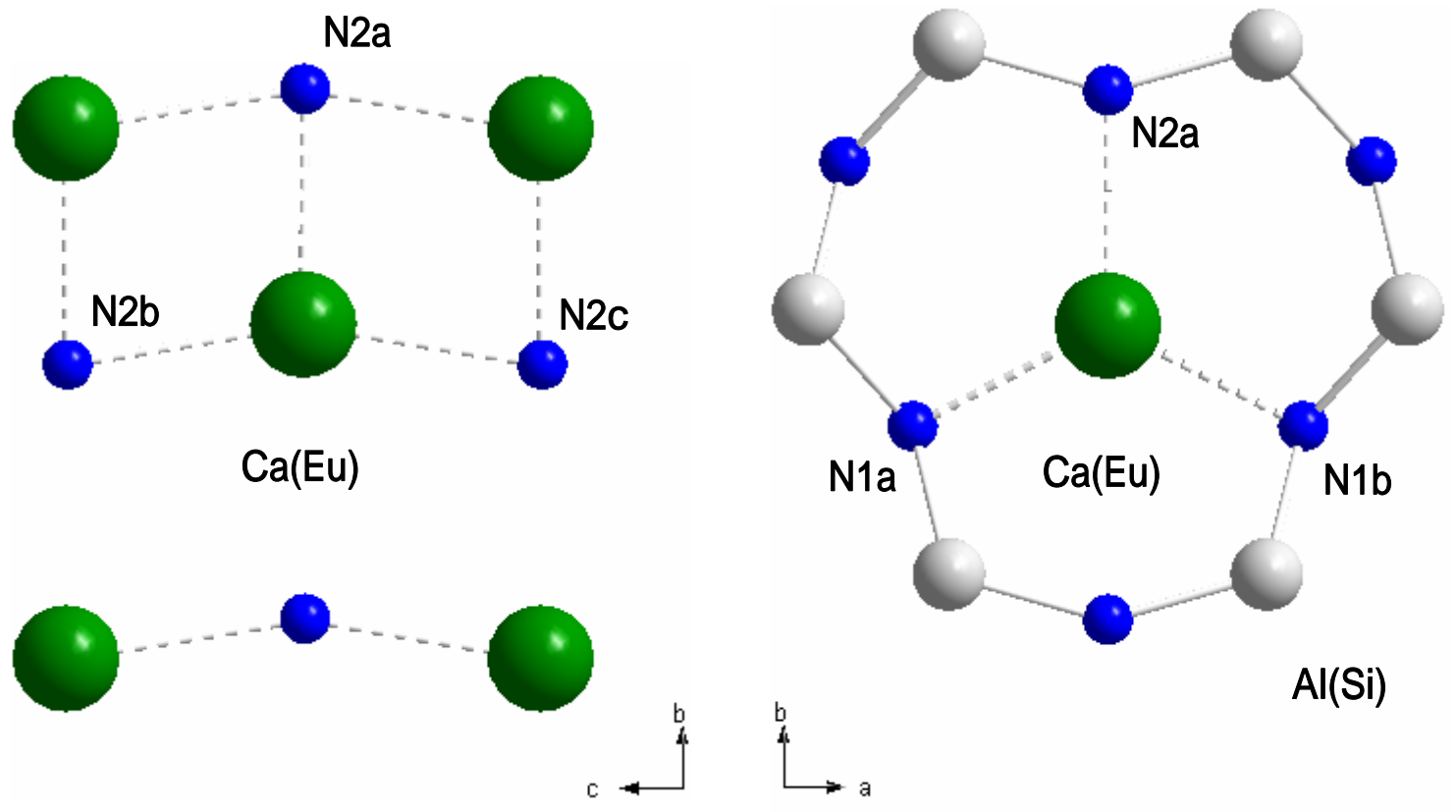


图8 Ca 配位环境[a 轴投影图(左)、c 轴投影图(右)]