課題番号 2005B0961

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 伊村 宏之(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 BL19B2

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。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CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu (CASN)が物質材料研究機構で発見された。現在三菱化学でその製 品化検討を行っているが、製造条件の違いにより発光特性に大幅な変化が生じることがわ かった。

本課題では、CASNへのEu置換状態と、その発光特性を変化させる原因を明らかにする ため、EuK吸収端EXAFSを用いて、発光現象を担っている付活元素Eu近傍の構造の解明 を試みた。

2.実験

実験ステーション:BL19B2 分光器:Si(311)二結晶モノクロメータ 検出:透過法(イオンチェンバーガス /₀: Ar75+Kr25, /: Kr100) スリット幅:1×3 mm 試料:PVC管に試料粉末を詰めて使用

(Ca,Al,Si)N<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub>:Eu<sub>a</sub> 系 x=0, a=0.008 ' x=0, a=0.2 x=0.11, a=0.008 x=0.18, a=0.008 x=0.33, a=0.008 3. 結果

図1にEu K吸収端EXAFSスペクトルを、図2にそのフーリエ変換を示す。いずれの試料も 2.1, 2.7 Åに2つのフーリエ変換ピークを持ち、EuがCaサイトに入っていることを示してい る。Eu濃度の高い試料 'では、Eu第二配位圏のCaが一部Euに置換されて2.7 Åピークが強 くなるが、それ以外には顕著な差がなく、高いEu置換比でも大部分のEuはCaサイトに入 っていると考えられる。一方、O濃度xが増加すると、の順に2.1 Åピーク の強度が大きく減少し、Eu周辺の結晶場に変化が起きていることを示した。

第一配位 5N/O(1shell)、第二配位 10Si+2Ca(2shell)の計3shellについて行ったカーブフィッティング解析の結果を表1に示す。解析には横山(分子研)らの作成したプログラム EXAFSHを用いた。第一・第二配位原子との距離はそれぞれ約2.6, 3.2 Åで、Caと比べて 0.1–0.15 Å程度長かった。この差はEu<sup>2+</sup>とCa<sup>2+</sup>のイオン半径差にほぼ対応し、EuはCASN 結晶中のCaサイトを自らの大きさに見合ったサイズに押し広げて置換していることがわかった。

一方、O濃度xを高くすると、第一配位のフーリエ変換ピーク強度変化に対応し、Eu-N,O のデバイ - ワラー因子が増大していた。図3に、デバイ - ワラー因子から計算したEu-N,O 距離の偏差σ<sub>EXAFS</sub>と、XRD - リートベルト解析で得られたCa-N,O距離の偏差σ<sub>XRD</sub>を比較 して示す。σ<sub>XRD</sub>はx=0.33のみで大きな値をとるのに対し、σ<sub>EXAFS</sub>はxに対して直線的に増加 している。(Ca,AI,Si)N<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub>:Eu<sub>a</sub>系蛍光体では、xの増加と共に発光ピークの低波長シフト・ ピーク強度と輝度の減少・ピーク幅の増大が見られる。このうち、強度減少とピーク幅増 大は、Euと第一配位N,Oとの距離の偏差が増加した結果、発光に関わる軌道のエネルギー 準位のばらつきが大きくなったためと考えられる。

一方、第二配位ではxに伴う系統的な変化は見られなかった。その原因の一つとして、第 二配位のEu-Si,Ca距離が均一にばらついている上、SiとCaの後方散乱因子が同程度の大き さで、この2つの原子を明確に区別できなかったことが挙げられる。



۲



図3 原子間距離の偏差



## 表1 カーブフィッティング解析結果

sample			,			
x		0	0	0.11	0.18	0.33
а		0.008	0.2	0.008	0.008	0.008
Eu–N,O	R/Å	2.57	2.59	2.59	2.58	2.58
	10 <sup>2</sup> σ <sup>2</sup> / Å <sup>2</sup>	0.86	0.90	1.21	1.60	1.96
	$\sigma_{EXAFS}$ / Å $^{*1}$	0.09	0.09	0.11	0.13	0.14
	$\sigma_{XRD}$ / Å $^{*2}$	0.082	0.078	0.079	0.064	0.131
Eu–Si,Ca(1) <i>R</i> / Å		3.21	3.21	3.23	3.22	3.21
	10 <sup>2</sup> σ <sup>2</sup> / Å <sup>2</sup>	1.68	1.47	1.31	1.44	1.47
Eu–Si,Ca(2) <i>R</i> / Å		3.35	3.34	3.33	3.35	3.33
	10 <sup>2</sup> σ <sup>2</sup> / Å <sup>2</sup>	0.69	0.54	0.61	0.83	0.97
Eu-Si,Ca(average) / Å		3.24	3.23	3.24	3.24	3.23
R-factor / % *3		20.4	16.7	21.4	13.0	10.4

\*1 EXAFS で得られたデバイ - ワラー因子(10<sup>2</sup>σ<sup>2</sup>)から計算したもの

\*2 XRD - リートベルト解析で得られた第一配位の5原子との距離から計算したもの

\*3 R-factor = 100 × 
$$\sqrt{\frac{\left|k_{i}^{3}\chi_{i_{obs}}(k_{i}) - k^{3}\chi_{i_{calc}}(k_{i})\right|^{2}}{\left|k_{i}^{3}\chi_{i_{obs}}(k_{i})\right|^{2}}}\%$$