

$\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}:\text{Eu}$ 蛍光体の Eu 配位構造 Eu Coordination Structure of $\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}:\text{Eu}$ Phosphor

武田 隆史^a, 広崎 尚登^a, 高橋 向星^b
Takashi Takeda^a, Naoto Hirosaki^a, Kohsei Takahashi^b

^a(国研)物質・材料研究機構, ^b(株)サイアロン
^aNIMS, ^bSialon Co. Ltd.

近紫外 LED による白色 LED では青色・青緑色蛍光体が必要となる。我々は最近青緑色で発光する蛍光体 $\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}:\text{Eu}$ を発見した。 $\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}$ の結晶構造は狭く Eu 発光中心は特殊な局所構造を形成していると考えられる。本研究では Eu 発光中心の情報を XAFS 測定を用いて調べた。

キーワード： 窒化物蛍光体、XAFS、 Eu^{2+} 、発光中心

背景と研究目的：

近紫外 LED による白色 LED では、近紫外線で励起される青色・青緑色蛍光体が重要となるが、近紫外線で効率的に発光し耐久性の高い青色、青緑色蛍光体はまだ開発されていない。我々は青緑色で発光する新蛍光体 $\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}:\text{Eu}$ を見出した。結晶構造は単結晶構造解析により図 1 に示すように $(\text{Al},\text{Si})(\text{N},\text{O})_4$ 四面体の頂点共有や稜共有で 3 次元的に連なるウルツ型構造の派生構造として求められた。通常の Eu 発光中心の蛍光体では、結晶構造中に Eu 発光中心が占有する結晶学的な位置が存在するが、 $\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}$ の狭い構造中には Eu 発光中心が存在できる位置は平均構造の観点からは見当たらない。Eu 発光中心は特殊な局所構造を形成していると考えられる。発光波長制御、発光強度増大など特性向上のためには、Eu 発光中心位置の情報を踏まえ、組成などを最適化する必要がある、Eu 発光中心の構造情報は必須である。本研究では $\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}:\text{Eu}$ の Eu の構造情報を調べるために XAFS 測定を行った。

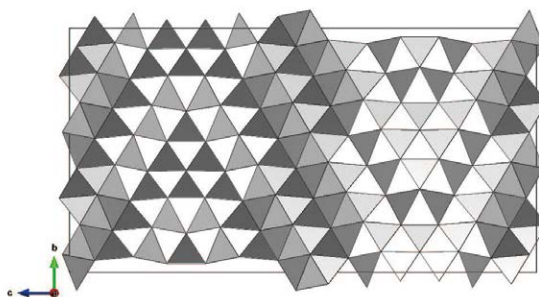


図 1. 単結晶 XRD 測定で求めた $\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}$ の結晶構造

実験：

$\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}:\text{Eu}$ は Si_3N_4 , AlN , Eu_2O_3 を出発物に用いて窒素 10 気圧下、 2000°C の焼成で合成した。Eu 添加量は 3% とした。XAFS 測定は産業ビームライン BL14B2 を用いて EuL3 吸収端について、室温、透過法で行った。

結果および考察：

$\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}:\text{Eu}$ の EuL3 端 XANES スペクトルを Eu3 価の参照試料 Eu_2O_3 とともに示す。 $\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}:\text{Eu}$ では Eu_2O_3 の Eu^{3+} に対応する位置に少し肩のようなものが見られたが、結晶構

造中で Eu は大半は 2 価の状態が存在していることが分かった。

$\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}:\text{Eu}$ の EuL3 端 EXAFS 振動のフーリエ変換を図 3 に示す。同様にウルツ型構造の派生構造を有し青色発光を示す蛍光体 $\text{AlN}:\text{Eu},\text{Si}$ の EXAFS 解析[1]で用いられた Eu の局所構造モデルを用いてフィッティングを試みた。第一近接として $\text{AlN}:\text{Eu},\text{Si}$ の 3.2 Å と比較してやや短い距離である 3.0 Å が求められた。 $\text{AlN}:\text{Eu},\text{Si}$ の青色発光に比べて $\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}:\text{Eu}$ は長波長の青緑色の発光であり、第一近接距離が $\text{AlN}:\text{Eu},\text{Si}$ よりもやや短いことと一致した。第二近接は $\text{AlN}:\text{Eu},\text{Si}$ のモデルを用いても解析できなかった。異なる局所構造を有していると考えられる。

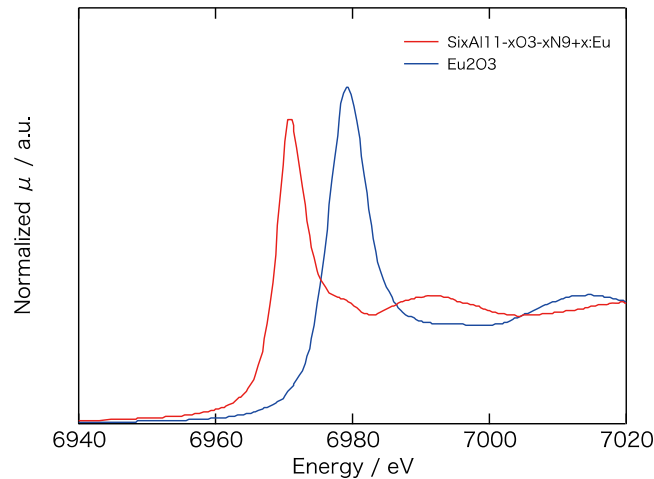


図 2. $\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}:\text{Eu}$ と Eu_2O_3 の EuL3 端 XANES スペクトル

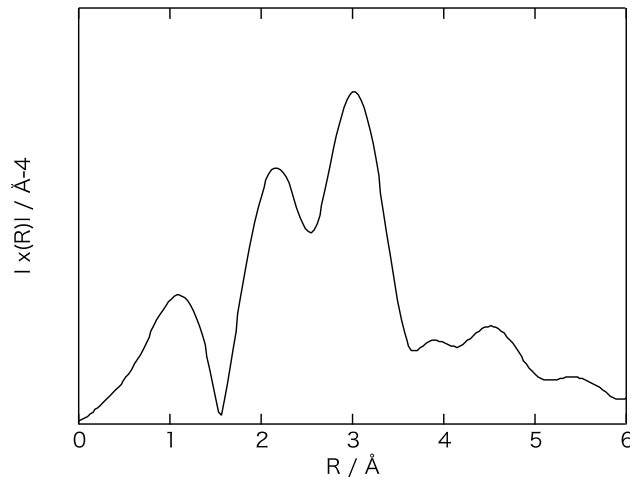


図 3. $\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}:\text{Eu}$ の EuL3 端 EXAFS 振動のフーリエ変換

今後の課題：

第二近接の構造に関して $\text{Si}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{9+x}$ に生成可能な構造モデルを構築して解析を行う必要がある。

参考文献：

[1] T. Takeda, N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto, M. Saito, *J. Mater. Chem.* **20**, 9948 (2010).