

「トライアルユース課題実施報告書」

実施課題番号

2005A0912-RI-np-TU

実施課題名

白色照明用珪酸塩蛍光体におけるEuおよびMn置換サイトの結晶場解析

実験責任者所属機関及び氏名

株式会社 三菱化学科学技術研究センター
三上昌義(16405)

使用ビームライン

BL19B2

実験結果

【要旨】

$Ba_{1.5-x}Ca_xSiO_4$ (BCS)蛍光体の発光中心である Eu, Mn の局所構造を知るため、Ba, Eu, Mn K 吸収端 EXAFS 測定を実施した。Eu の EXAFS スペクトルは Ba とよく似ていて、Eu は Ba サイトを置換していると思われるが、第一配位の構造は Ba よりも乱れている。一方、Mn と第一配位の O の距離は Ba-O 距離に比べずっと短く、Mn の存在が BCS 結晶中に局所的な構造変化をもたらしていると考えられる。

【実験背景】

窒化物半導体及びそれを用いた発光デバイス作成技術の進展により近紫外／青色発光が実現された。この発光に蛍光体を組み合わせて従来の蛍光灯を代替する固体照明が実用化され始めている。この固体照明は水銀を使用せず、かつ発光効率に優れた省エネルギーな次世代照明として、社会的にも事業的にも大きな期待が寄せられている。

現在実用化されている固体照明（白色 LED）としては、青色励起で黄色発光する蛍光体 YAG:Ce を使用したものがあるが、2 色から白色を作っているため実際は擬白色 LED であり、より自然光に近い白色を得るには赤(R)、青(B)、緑(G)のバランスがとれた発光素子が必要である。一般式 M_2SiO_4 で表されるアルカリ土類ケイ酸塩化合物を母体とした蛍光体は、添加する Eu, Mn の量とアル

カリ土類金属の組成によって発光色が赤から青まで大きく変化する。類似の化合物で RGB 全ての色を高輝度で得られれば、製造工程を容易にし、劣化特性や耐候性を揃えて色ずれを防ぐことができると考えられる。この蛍光体の発光は、 Eu^{2+} の直接発光と、 Eu^{2+} からのエネルギー移動により励起した Mn^{2+} の発光からなると考えられている。本課題では、 $(\text{Ba,Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu,Mn}$ 蛍光体について、EXAFS 測定により Eu, Mn の局所構造を明らかにすることを試みた。

【実験条件】

測定試料：

$\text{Ba}_{1.5-x}\text{Ca}_{0.45}\text{SiO}_4(\text{BCS}): \text{Eu}_x\text{Mn}_{0.05}$ 蛍光体 ($x=0.075, 0.15, 0.30$)

測定方法：

Ba, Eu K 吸収端 EXAFS スペクトルは、Si(311)二結晶分光器と高次光除去ミラーを使用し、透過法で測定した（電離箱ガス： I_0 Ar75%+Kr25%, I Kr100%）。試料は塩ビ管に詰めて、または BN で希釈してディスク成形して、遮蔽管（ガラス・鉛製、蛍光 X 線が I_0 検出器に回り込むのを防ぐため）の中に入れた。Mn K 吸収端 EXAFS スペクトルは、Si(111)二結晶分光器と高次光除去ミラーを用い、16 素子 Ge-SSD による蛍光 X 線収量法で測定した。試料は少量をスコッチテープに塗布した。

【実験結果】

BCS 蛍光体($x=0.15$)の Ba, Eu, Mn K 吸収端 EXAFS $k^3\chi(k)$ スペクトルを図 1 に示す。Ba と Eu の EXAFS スペクトルを比べると、振動構造がよく似ている。したがって、Eu は BCS の結晶中で Ba サイトを置換していると考えられる。Eu K 吸収端の位置は Eu が 2 価であることを示し、 Ba^{2+} サイトを置換していることは電気的にも妥当な結果である。一方、Mn K 吸収端の位置から、Mn も 2 価であると予想されるが、 $k^3\chi(k)$ スペクトルは Ba と少し波形や周期が異なっている。

図 2 に、図 1 の EXAFS スペクトルをフーリエ変換したものを示す（位相シフトによる距離のずれは補正していない）。Ba, Eu と比べて Mn は狭い範囲のデータしか利用できなかったため、フーリエ変換のピークが広がっている。

BCS 母材の Ba では、約 2.2 Å に Ba-O、約 2.9 Å に Ba-Ba, Ca, Si の散乱によるピークが観測された。これに対し、Eu のフーリエ変換でも対応するピークが見えているが、Eu-O と思われるピークは少し短距離側（約 2.1 Å）にあり、Ba-O に比べて弱い。また、Eu-Ba, Ca, Si ピークは、位置は Ba とほぼ同じだが、少し分裂している。このことから、Eu は Ba サイトにあるものの、Ba に比べて原子間距離にばらつきがあると予想される。なお、Eu では 1.6 Å 付近にもピーク

クがあるが、これはバックグラウンドの歪みに由来するゴーストピークである。バックグラウンドに歪みが生じる原因としては、試料の不均一性や何らかの散乱光の影響があり、濃度の低い Eu で大きく影響を受けているものと考えられる。

一方、Mn のフーリエ変換では、Mn–Ba, Ca, Si ピーク位置は Ba, Eu とほぼ同じだが、Mn–O ピークは約 1.5 Å で、Ba, Eu よりずっと短い結合距離を持つ。このことは Ba, Eu, Mn の 2 価イオン半径からすると当然のことであるが、BCS 結晶中の置換サイトとしては Ba, Ca サイトと Si サイトの 2 種類しかなく、後者は価数・大きさの両面から考えにくい。したがって、Mn は Ba サイトで局所的に大きく歪んだ構造を生み出していると予想される。

図 3 に、Eu 濃度が異なる試料の Eu K 吸収端 EXAFS $k^3\chi(k)$ スペクトルを示す。Eu 濃度と共に、EXAFS の振幅は変化しているが、形状は類似しており、Eu の局所構造はあまり変わっていないと予想される。一方、Ba, Mn では、Eu 濃度による変化は観測されなかった。

BCS 結晶中では、Ba サイトが複数個存在しているため、今後 Ca K 吸収端 EXAFS の測定を実施すると共に、シミュレーションを組み合わせ、Eu, Mn の置換サイトを詳細に検討する予定である。

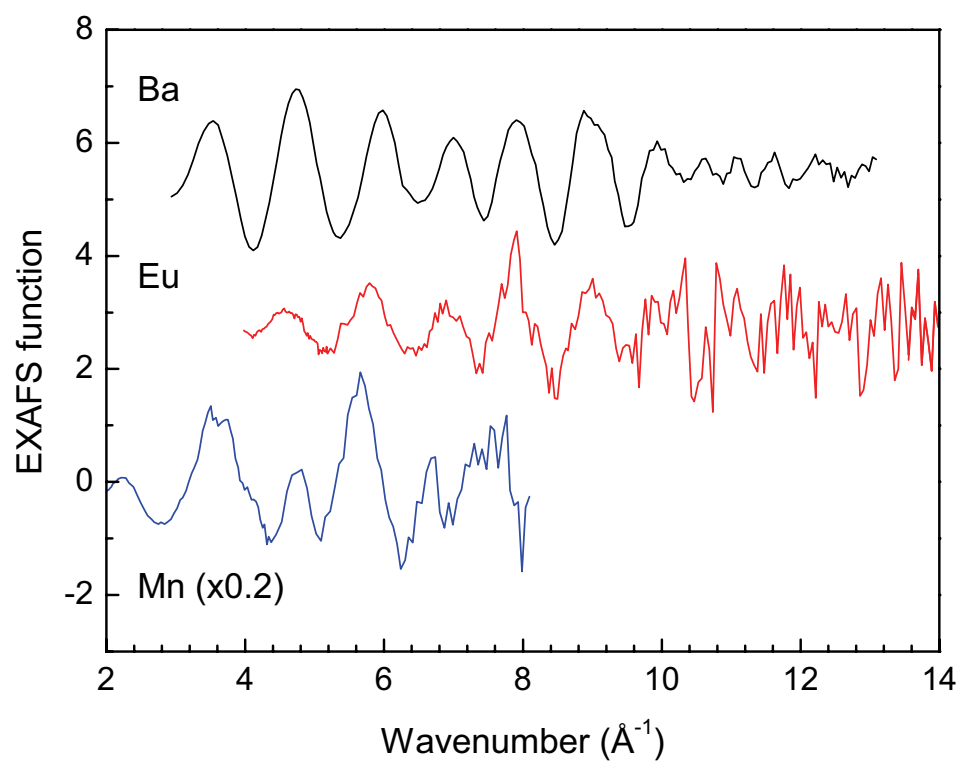


図1 BCS 蛍光体の Ba, Eu, Mn K 吸収端 EXAFS スペクトル。

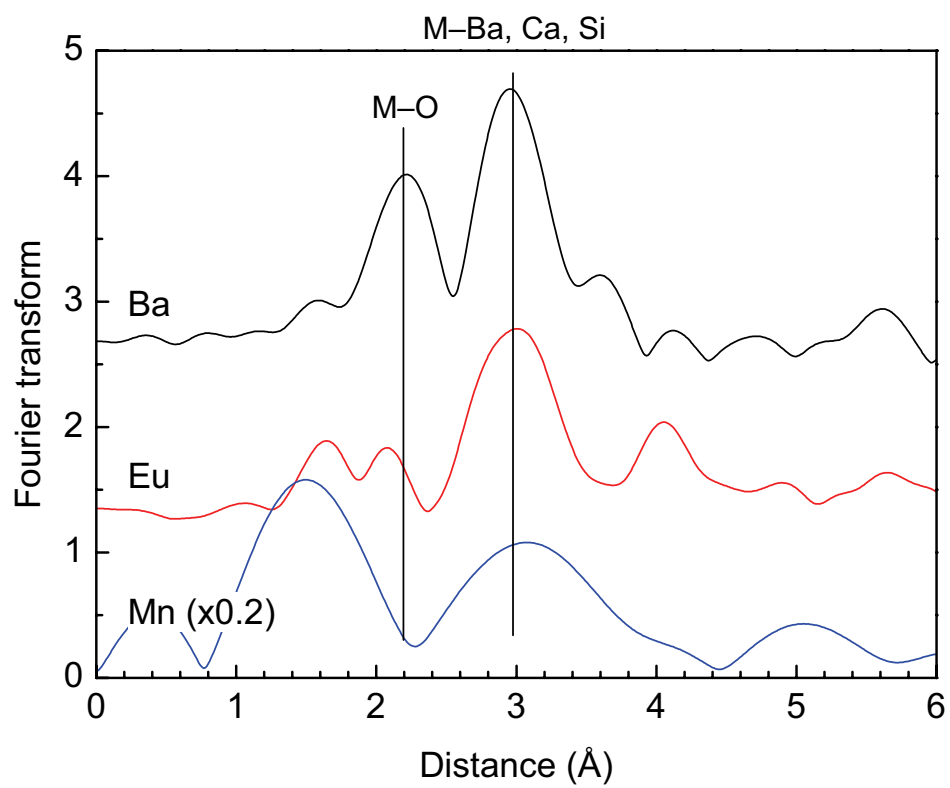


図2 BCS 蛍光体の Ba, Eu, Mn K 吸収端 EXAFS フーリエ変換。

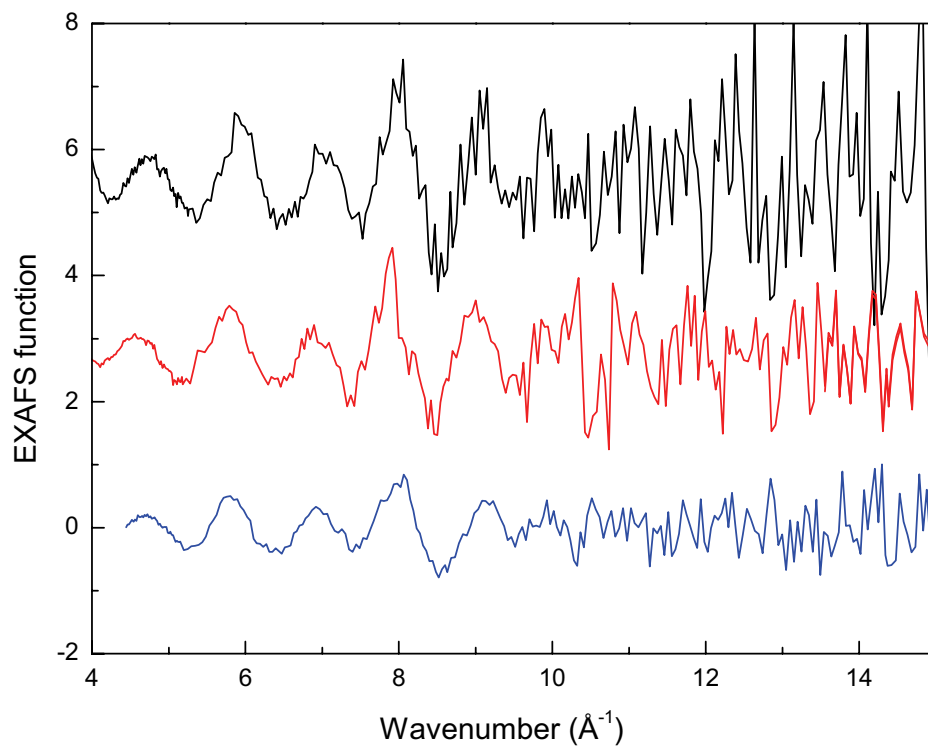


図3 Eu濃度の異なるBCS蛍光体のEu K吸収端EXAFSスペクトル。