

(様式第4号)

## サイアロン蛍光体中の希土類元素の状態分析 (XAFS) XAFS study of SiAlON:Eu Phosphors

南雲敏朗, 高崎一平, 後藤貴也

Toshiaki Nagumo, Ippei Takasaki, Takaya Gotoh

電気化学工業株式会社

DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

### 1. 概要

$\beta$  サイアロン蛍光体の Eu L3 端 X線吸収スペクトルを測定した。Eu 濃度が約 1 wt% であったが、明瞭な吸収ピークが得られた。発光強度の異なる試料のスペクトルを比較したところ、発光強度の高いものでは  $\text{Eu}^{2+}$  に対応するピークが強く現れ、発光強度と  $\text{Eu}^{2+}$  量の相関が示された。

### (English)

The Eu-L3 edge XAFS spectra of  $\beta$ -SiAlON:Eu phosphors were measured. Although the concentration of Eu in phosphors was about 1%, clear absorption peaks were observed. In comparison between the spectra of two samples from which emission intensity differ, sample of higher emission intensity showed stronger peak of  $\text{Eu}^{2+}$ . Correlation between the emission intensity and the quantity of  $\text{Eu}^{2+}$  was shown.

### 2. 背景と研究目的：

白色 LED (発光ダイオード) は、省エネルギー、省スペース、長寿命であり、また冷陰極蛍光管と比較して水銀を含まず、温度特性も良好なことから、次世代照明光源として期待されており、液晶ディスプレイのバックライトや照明用途に実用化が進んでいる。

白色 LED にはいくつかの方式があるが、発光効率、演色性 (色の見え方を決める光源の性質) およびコストの面から、青色 LED に緑色および赤色蛍光体を組み合わせた方式が検討されている。

一般式  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Eu}^{2+}$  で表される  $\beta$  サイアロン蛍光体は、青色の励起光により緑色の蛍光を発する蛍光材料であり、白色 LED 用途に好適である<sup>1)</sup> が、更なる発光効率の向上が課題となっている。

本蛍光体の合成においては、原料中の  $\text{Eu}^{3+}$  を  $\beta$  サイアロン結晶中に  $\text{Eu}^{2+}$  として固溶させており、これが発光中心となるため、 $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$  の定量的な考察は、高発光効率蛍光体の開発において重要な情報を与えると考えられる。そこで、Eu L3 端の X線吸収スペクトル (XAFS スペクトル) 測定を行い、本目的での有効性を検証する。

### 3. 実験内容：

測定は BL11 に設置された XAFS 測定装置を用い、特に工夫は行わず、標準状態で透過法測定を行った。

入射光学系では、4象限スリットでビームサイズを縦 1 mm、横 5 mm とした。

検出器は  $I_0$ ,  $I_1$  にそれぞれ 17 cm イオンチャンバ ( $\text{He}/\text{N}_2 = 50/50$ ), 31 cm イオンチャンバ ( $\text{N}_2 = 100$ ) を用いた。

試料 (粉体) は、希釈剤の窒化ホウ素粉と混合し、赤外用の錠剤成型器を用いてペレット (10 mm  $\phi$   $\times$  1 mm) に調製し、これを測定に用いた。

測定に用いた試料は、相対発光強度 (任意尺度) 13 および 20 の  $\beta$  サイアロン蛍光体で、いずれも Eu 濃度は約 1 wt% (約 0.1 atom%) である。

### 4. 結果、および、考察：

得られた  $\beta$  サイアロン蛍光体の Eu L3 端における XAFS スペクトルを図 1 に示す。ここで吸光度は、プリエッジ領域のバックグラウンドを差し引き、ポストエッジ領域の強度が 1 になるように規格化してある。

試料中の Eu 濃度は約 1 wt% であるが、十分に解析可能なスペクトルが得られている。

試料間でスペクトルを比較すると、発光強度の高い、相対発光強度 20 の蛍光体では、 $\text{Eu}^{2+}$  に対応する 6970 eV 付近のピークが強く現れ、一方  $\text{Eu}^{3+}$  に対応する 6980 eV 付近のピークが小さくなっていた<sup>2)</sup>。

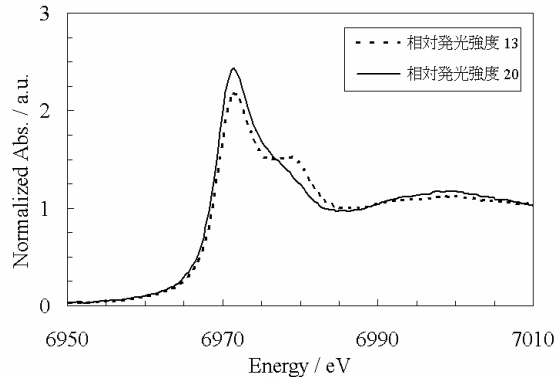


図1  $\beta$ サイアロン蛍光体の Eu L3 端 XAFS スペクトル

これより、 $\beta$ サイアロン蛍光体の発光強度と  $\text{Eu}^{2+}$  量との相関が示されたとともに、この測定に九州シンクロトロン光研究センターの BL11 が利用できることが明らかとなった。

#### 5. 今後の課題：

$\beta$ サイアロン蛍光体中の  $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$  の定量的な議論が、九州シンクロトロン光研究センターでの XAFS 測定で可能であり、発光強度と  $\text{Eu}^{2+}$  量の相関が示された。

今後は、蛍光体の更なる発光効率向上を目指した組成や合成プロセスの最適化検討に、本測定を活用してゆきたい。

#### 6. 論文発表状況・特許状況

関連特許出願済み。

#### 7. 参考文献

- 1) R.-J. Xie, N. Hirosaki, H.-L. Li, Y. Q. Li, M. Mitomo, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, J314-J319 (2007)
- 2) 本間徹生, 加藤和男, 広沢一郎, 第 313 回蛍光体同学会講演予稿, 13 (2006),  
広沢一郎, 本間徹生, 加藤和男, 木島直人, 下村康夫, *Spring-8 ワークショップテキスト「XAFS による PDP 用青色蛍光体 BAM の熱劣化の検討」* (2004)

#### 8. キーワード

・サイアロン

窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) に Al, O が固溶した固溶体。構成する元素の元素記号をつないで「サイアロン (SiAlON)」と呼ばれる。窒化ケイ素の  $\alpha$  型,

$\beta$ 型に対応して、 $\alpha$ サイアロン、 $\beta$ サイアロンがある。耐熱性セラミックスとして、構造材料用途で主に研究されてきたが、蛍光体としても注目されるようになった。