

平成22年6月25日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20750169

研究課題名（和文） 積層欠陥を利用した窒化アルミニウム蛍光体の研究

研究課題名（英文） Study on AlN phosphor based on stacking fault

研究代表者

武田 隆史（TAKEDA TAKASHI）

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主任研究員

研究者番号：60344488

研究成果の概要（和文）：窒化アルミニウムに窒化ケイ素共存下で発光中心希土類ユーロピウムを添加した青色発光を示す生成物について、ユーロピウム発光中心の存在状態を詳しく調べた。透過型電子顕微鏡観察から、ユーロピウムとシリコンからなる積層欠陥が窒化アルミニウムの層間に存在することが明らかになった。価数分析ではユーロピウムは2価の状態であり、局所構造分析からはユーロピウムの非常に大きな多面体位置占有が示唆され、ともに発光特性に一致した。

研究成果の概要（英文）：The luminescent center europium was studied for the rare earth doped aluminum nitride blue phosphor with silicon nitride. TEM measurement clarified europium and silicon forms the stacking fault between aluminum nitride blocks. Valence analysis showed divalent europium and local structure analysis showed europium occupation at large polyhedron site, coinciding with the luminescent property.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：蛍光体、局所構造、窒化アルミニウム、ユーロピウム

1. 研究開始当初の背景

窒化物、酸窒化物蛍光体は白色LEDに適した蛍光体として注目され、新しい窒化物、酸窒化物蛍光体の探索が盛んに行われている。窒化物の代表物質である窒化アルミニウムで

も蛍光体としての研究が行われており、Mnを添加すると橙色発光を示す。構造解析からMnはAl位置を置換すると分析されている。さらにサイズの大きな希土類の添加も研究されているが発光特性のみの報告であり詳細

は明らかではなかった。

申請者の所属するグループでは、窒化アルミニウムに窒化ケイ素共存のもと発光中心として希土類 Eu を添加した生成物が、紫外線励起や電子線励起で強い青色発光を示すことを見出した。しかし、AlN 母体結晶のカチオンである Al に比べて Eu のイオン半径は 2 倍以上の大きさであり、Mn の場合のように単純にウルツ鉱型格子の 4 配位の Al 位置や格子間位置の 6 配位位置を置き換えることは難しいことが予想された。Eu がどのように格子中に存在しているか問題であった。

申請者が Eu と Si を共添加した AlN を XRD で調べたところ、ノンドープの AlN とほとんど変化はなかった。不純物も観測されないとことから、やはり Eu は結晶構造中に含まれていることが考えられた。透過型電子顕微鏡により観察したところ、c 軸方向への積層欠陥構造が結晶構造中に存在していることが分かった。電子線回折では c 軸方向に回折点は広がっており、積層欠陥がランダムに存在していることを示していた。しかし、その積層欠陥が Eu に由来するのか、さらにはどのような構造を取っているのかなど詳細は明らかではなかった。

2. 研究の目的

本研究では Eu と Si を共添加した青色蛍光体の構造を明らかにすることを目的とした。Eu、Si ドープ AlN 蛍光体のより正確な組成分析、構造解析を行い、TEM で観察された積層欠陥が AlN 構造とどのように関係しているのかを明らかにする。さらに、積層欠陥層内の組成制御などを行い発光強度の変化と構造の関係を調べることを目的とした。

3. 研究の方法

出発物に AlN、Si₃N₄、Eu₂O₃ を用いた。原料混合粉を BN りつばに配置し、窒素 10 気圧のガス圧下のもと、カーボン発熱体で 2000℃ で 4 時間焼成して生成物を得た。積層欠陥部の組成変化のため Eu₂O₃ の一部を SrCO₃ などに变化させた合成も行った。

生成物の発光スペクトル測定には蛍光分光光度計を用いた。積層欠陥部の詳細な分析のために、EDS 付属の透過型電子顕微鏡を用いて組成分析を行った。Eu の価数や Eu 周りの局所構造分析のために、SPring8 で XAFS 測定を行った。

4. 研究成果

Eu と Si を共添加した生成物では積層欠陥が観測されているものの、その積層欠陥自体が Eu に由来するのかは十分に明らかになっていない。そこで積層欠陥部の組成を調べるため EDS の面分析を行った。試料のドリフトが起こるためやや分解能は低いものの図 1

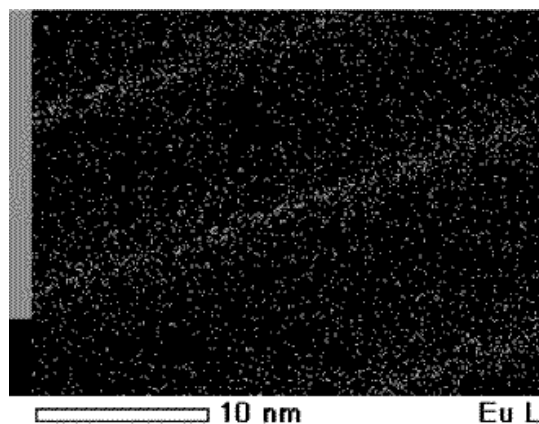


図 1 Eu の組成分析

に示すように TEM 分析で得られた積層欠陥位置で Eu 濃度の集中が見られ、その他の位置ではノイズ以下であり Eu の存在は観測されなかった。積層欠陥部は Eu 層に対応することが明らかになった。また、Si の分析を行った結果、Eu と同じ位置で濃度が高くなっていることが明らかになった。逆に、Al の濃度は積層欠陥部で低くなっており、Si と逆の関係にあった。積層欠陥部は Eu と Si から生成していることが分かった。実験的には Si を共添加しないと Eu が AlN 中に取り込まれないことが確認されており、本実験の観察と対応する。

Eu の価数状態を調べるために XANES 測定を行なった。結果を図 2 に示す。生成物の吸収端は 6978eV 付近であり、参照試料の EuCl₂ と EuCl₃ との比較から生成物中の Eu は全て 2 価の状態であることが明らかになった。Eu₂

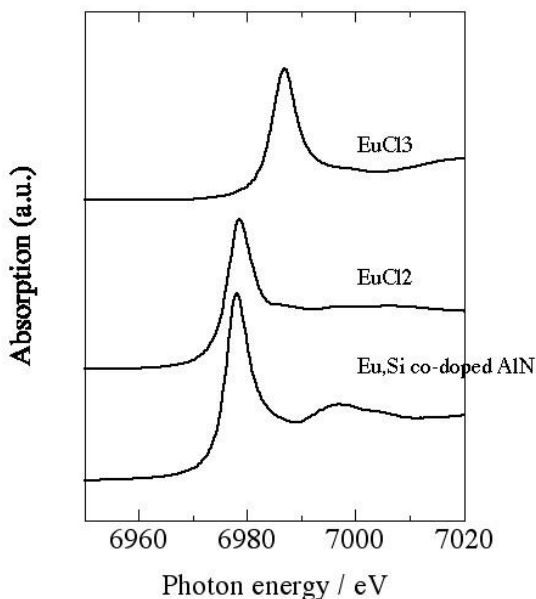


図 2 XANES スペクトル

価に特徴的なブロードな形状の発光スペクトルと対応した。Eu の 2 価はイオン半径が 0.12nm と非常に大きくウルツ型の AlN の結晶構造中の位置を置換するのは不可能である。TEM 観察で観測された Eu と Si からなる積層欠陥は母体のウルツ型構造と異なる構造を持つことが予想された。

組成は本物質と大きく異なるが、Sr の窒化物でウルツ型構造を伴う Sr の層状構造が観測されている。本物質でも同様の層状構造が形成されている可能性があった。そこで配位構造を調べるため EXAFS 測定を行った。Eu の動径分布に対応する EXAFS 振動のフーリエ変換を図 3 に示す。0.27nm と 0.36nm 付近にピークが観測され位相シフトを考慮して解析を行うと、それぞれ 0.315nm と 0.378nm の距離で解析された。第一配位は Sr の層状構造に近い値であり、類似局所構造の可能性が示唆された。通常の窒化物蛍光体では橙色、赤色などの比較的長波の発光を示すことが多いが、本生成物では短波長の発光である。EXAFS 測定で得られた結合距離の長い多面体位置に Eu が占有しており、Eu に対する結晶場が弱いとと考えられた。

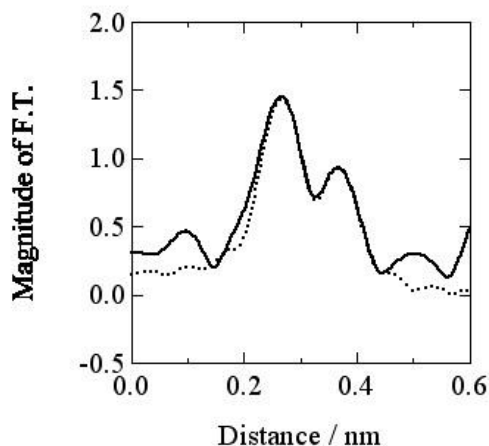


図 3 Eu 動径分布

類似局所構造を取っていると考えると、Eu 積層欠陥の構造は図 4 に示すように、Eu が存在出来る位置はすべて Eu で占有されていることになる。これは蛍光体において 100% の発光中心のドーピングに対応する。一般に蛍光体では発光中心の濃度が高いと発光中心同士のエネルギー移動が起こり、その間で励起エネルギーが失活し発光強度が低下する濃度消光という現象が起こることが知られている。そこで、Eu 濃度を薄めるためにイオン半径が Eu とほぼ同じ大きさである Sr での置換を試み発光強度の増大を試みたが、発光強度は予想に反してほとんど変化しなかった。これは面内の直接 Eu-Eu 距離が 0.52nm 程度と非常に大きな値であり、Eu-Eu 間の相互作用が抑えられているためと考えられた。

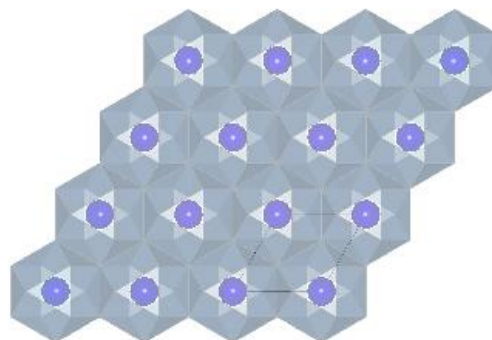


図 4 Eu 面内構造

積層欠陥部は Eu と Si からなる構造を持つため、このような積層欠陥部の増加は発光特性の向上につながると考えられる。しかし、実験的には Eu や Si を多量添加すると、XRD では不純物が生成し発光強度も低下し試料の色も赤みがかかった色に変化する。これは一定以上の Eu や Si は AlN 中に存在できないためであるが、現在の出発原料が AlN、 Si_3N_4 、 Eu_2O_3 を用いているため、Eu と Si の拡散が不十分な可能性もある。そこで、積層欠陥部が Eu と Si からなる層であることを考慮し原料に $\text{Eu}_2\text{Si}_3\text{N}_8$ を出発物とした合成をおこなった。しかし、生成物は AlN、 Si_3N_4 、 Eu_2O_3 のときと同様に不純物が観測された。EDS 分析は積層欠陥部以外にも組成の変動が見られており、別の要因も考慮して合成法を考慮する必要があると考えられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 5 件)

① 武田隆史、Local and average structure analysis in anomalous nitride phosphor、第 331 回蛍光体同学会、2010 年 2 月 5 日、東京

② 武田隆史、VUV Property of Some Nitride and Oxynitride Phosphors、Phosphor Safari、2009 年 11 月 5 日、新潟

③ 武田隆史、窒化アルミニウム系蛍光体における特異な希土類ドーピング、2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会、2009 年 9 月 10 日、富山

④ 武田隆史、窒化アルミニウム蛍光体の組成

と構造、第 56 回応用物理学関係連合講演会、
2009 年 3 月 31 日、つくば

⑤武田隆史、Luminescence and Structure of
Europium Doped Aluminum Nitride Phosphor、
The 15th international display workshops、
2008 年 12 月 5 日、新潟

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 隆史 (TAKEDA TAKASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラ
ミックスセンター・主任研究員

研究者番号：60244488