

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05090

研究課題名（和文）電子スピン共鳴法を用いたEu賦活蛍光体における結晶場と発光波長に関する研究

研究課題名（英文）Crystal field Analysis of emission wavelength of Eu-doped phosphors by means of electron spin resonance

研究代表者

宮川 勇人（Hayato, Miyagawa）

香川大学・創造工学部・教授

研究者番号：00380197

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：Eu賦活蛍光体として赤色発光するCaAlSiN₃:Eu（CASN）と青色発光するSr₃MgSi₂O₈:Eu（SMS）についてX線回折のリートベルト解析とESR（電子スピン共鳴）法による結晶場の評価を組み合わせ、Euイオン周りの配位構造が発光波長に及ぼす影響を調べた。低温焼成時のSMS試料における2相フィットや、CASNの発光波長とEu濃度の関係について擬正四面体拘束条件フィットを導入することで原子座標を高精度に解析した。また光電子分光や磁化率の測定も行い補強するデータを取得した。Eu-O結合の平均距離が短いほどレッドシフトが起こることや酸素を頂点とした正四面体の歪みと発光強度の相関が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自然色に近い白色LEDの実現のためには使用する蛍光体の発光波長を的確に制御する必要があるが、現行の2価のユーロピウム（Eu²⁺）を発光中心とする蛍光体（Eu賦活蛍光体）は、母相の組成・結晶構造によるEu周りの配位状況の変化に応じ、赤～青までの広範囲に渡る発光波長の変化が確認されているものの、結晶場と発光波長との関係は未解明な点が多い。本研究ではESR（電子スピン共鳴）法を2種類のEu賦活蛍光体（赤色発光するCaAlSiN₃:Euおよび青色発光するSr₃MgSi₂O₈:Eu）に適用し、Eu賦活蛍光体における構造と発光波長との関係を明らかにした。これにより戦略的な発光波長の制御が可能となった。

研究成果の概要（英文）：The effect of the coordination structure around the Eu ions on the emission wavelength was investigated by combining Rietveld analysis of X-ray diffraction and the evaluation of the crystal field by ESR (electron spin resonance) for CaAlSiN₃:Eu (CASN), which emits red light, and Sr₃MgSi₂O₈:Eu (SMS), which emits blue light, as eu-activated phosphors. We analyzed the atomic coordinates with high accuracy by introducing a two-phase fit in an SMS sample during low-temperature firing and a quasi-tetrahedral constraint condition fitting for the relationship between the emission wavelength of CASN and the Eu concentration. In addition, photoelectron spectroscopy and magnetization susceptibility were measured, and data to be reinforced were obtained. The shorter the mean distance between the Eu-O bonds, the more red shift occurred, and the correlation between the strain of the oxygen tetrahedron and the emission intensity was obtained.

研究分野：蛍光体、発光材料、磁性材料、半導体デバイス材料、

キーワード：Eu賦活蛍光体 Sr₃MgSi₂O₈ CaAlSiN₃ Rietveld解析 擬正四面体拘束

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

白色 LED の需要は、その省電力性や、液晶ディスプレイのバックパネルなどへの応用性により近年需要がますます高まっており、その多くは、人間の目において色認識を行う 3 つの錐体細胞 (赤・緑・青) を比較的波長幅の狭い単色光で刺激することで人工的に疑似的な白色を表現している。特に青色もしくは紫外光を吸収し、より長波長の光を発する Eu^{2+} を発光中心とする Eu 賦活蛍光体では、母相の組成・結晶構造により Eu 周りの結晶場が変化し、赤から青までの広い範囲に渡る発光波長を発現することから、Eu 賦活蛍光体を利用した白色 LED は既に実用化されている。しかしながら、より自然な演色性を持つ白色の再現には発光波長を数 nm の精度で制御する必要がある。現在、多種多様にわたる母相物質 (= Eu を混ぜる物質・結晶) の中で望ましい発光波長を起こすものの選定は経験と運によるところが多く [1]、また、仕込み組成など同じ試料作製条件においても発光効率の違いや発光波長の数 nm のずれが生じるなど、戦略的な発光特性制御が難しいため、これを行う手法ならびに技術は未確立である。このような背景から以下の「問い」を解決する本研究の実施が急務である。

2. 研究の目的

より自然色に近い演色性を呈する白色 LED の実現のためには、使用する蛍光体の発光波長を的確に制御する必要がある。現在多く用いられている 2 価のユーロピウム (Eu^{2+}) を発光中心とする蛍光体 (Eu 賦活蛍光体) は、母相の組成・結晶構造による Eu 周りの結晶場 (すなわち配位状況) の変化に応じ、赤～青までの広範囲に渡る発光波長の変化が確認されているものの、結晶場と発光波長との関係は未解明な点が多い。本研究では、結晶場分裂エネルギーの定量測定が可能な ESR (電子スピン共鳴) 法を 2 種類の Eu 賦活蛍光体 (赤色発光する $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3:\text{Eu}$: 以下 CASN、および青色発光する $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$: 以下 SMSO) に適用し、別に行う結晶場分裂エネルギーを過程したシミュレーション計算と実測との比較から、Eu 賦活蛍光体における結晶場と発光波長との関係を明らかにする、さらに母体における元素組成の調整により発光波長の制御を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

SMS 試料作製時の焼成温度が発光スペクトルに及ぼす影響についてリートベルト法による結晶構造解析を行い、特に低温焼成の場合における 2 相フィットや発光波長に大きく影響を及ぼす酸素位置について擬正四面体拘束条件フィットを導入することで原子の座標を高精度に取得した。焼成温度 900 ~ 1300 の低温にて作製した SMS 試料および既に商品化されている少量の B を含む SBS (SrBSiO_4) 粉末試料に対し、X 線回折プロファイル及び文献報告の値をもとに結晶対称性から各原子の理想位置を予想した。それを基に Rietveld 法を用いたフィッティングを行い、各試料における結晶構造の理想的な原子配置と乖離が少ない現実的な結果を目指し解析を行った。また最大エントロピー法 (MEM) 解析により結晶構造内の電子分布を取得し、Eu 周りの電子分布が焼成温度にどのように影響しているかについても検討した。この手法を CASN にも適用し構造解析を行った。またこれらと同時に、電子スピン共鳴 (ESR) 測定を両試料に対して結晶場と Eu-O 結合距離との相関を検討した。さらに XPS (光電子分光測定) および FTIR (フーリエ赤外分光) の測定も行うことで配位構造を補強するデータを取得した。紫外光源を用いた蛍光光度計にて発光スペクトルを取得し焼成温度や組成の違いによる変化を調べることで、構造と発光波長との関係について検討した。

4. 研究成果

(1) 焼成温度 900 ~ 950 の低温にて作製した SMS 試料の X 線回折プロファイルを図 1 に示す。1000 ~ 1100 を境に高温焼成では SMS の単相となり、より低温では SMS に加え SS (SrSiO_2) 相との混相となっていることが判明した。Rietveld 解析では、前者では SMS 単相フィット、後者では SMS と SS の 2 相フィットを行うこととした。また各結晶構造において SiO_4 の正四面体拘束を疑似的に行いながら Rietveld の最適化を簡便かつ短時間に行うためのコードを独自に開発し PC

XRD patterns (different firing temperature)

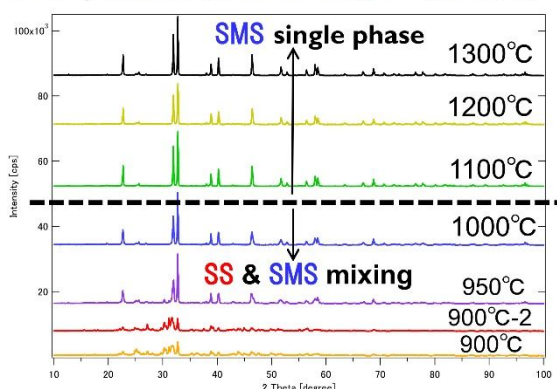


図1 焼成温度 900 ~ 950 の低温にて作製した SMS 試料の X 線回折プロファイル

への負荷軽減、時間短縮化を図ることができた。取得した正確な原子位置について MEM 法を用いて算出した電荷密度分布を図 2 に示す。Sr1 サイトに置換侵入した Eu イオンの配位状況を見ると高温焼成の青色発光する SMS 試料では電荷の拡がり狭く、逆に SS 試料では 5d 電子が隣接酸素イオンへ引きづられており、黄色発光の要因となっていることが分かった。また、磁化率と XPS で得られた O1s ピークの束縛エネルギーのサンプルごとの違いを図 3 に示す。明らかな磁化率の違いから低温で不完全焼成されることで Eu³⁺ が生成されていることがうかがえる。SMS 相でも黄色発光をしている可能性が否定でない結果となった。

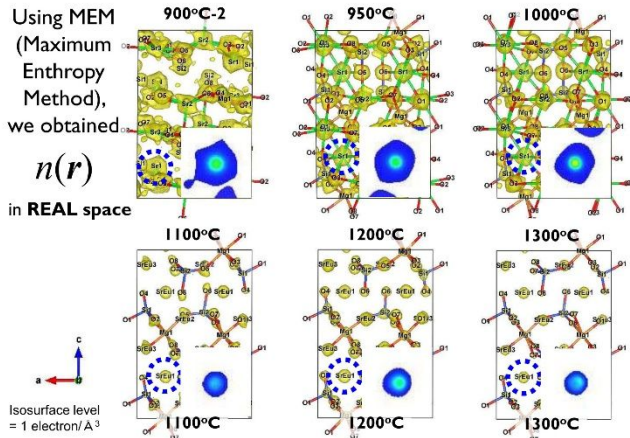


図 2 MEM 法により算出した SMS および SS の結晶内部の電荷密度分布。

(2) 各 Eu 濃度(1% 0.1% 0.01% 0.001% 0%)の CASN 試料について線回折プロファイルから CASN: Eu²⁺ が単相であると判断した。リートベルト解析の R 因子 4~5% となり高い信頼性を示した。構造パラメータを比較したところ Al, Si サイトを中心とした周辺の N, O 原子との四面体配位構造の等方性に Eu 濃度の変化に伴うばらつきがあることがわかった。等方性の指標として Distortion Index を Eu 濃度に対しプロットしたところ図 4 となり、青色発光強度とよく符合した。また MEM 解析から得られた電子密度分布により一定以上の Eu 濃度で Ca, Eu サイトの原子は隣接する N, O サイトに対し選択的な電子密度のつながりを示すことがわかった(図 5 参照)。ESR 測定プロファイルから得られた母体結晶からの欠陥信号は低い Eu 濃度の場合に顕著であり、逆に高い Eu 濃度にて消失したことから Eu の侵入は結晶を安定化させる傾向があると推察される。

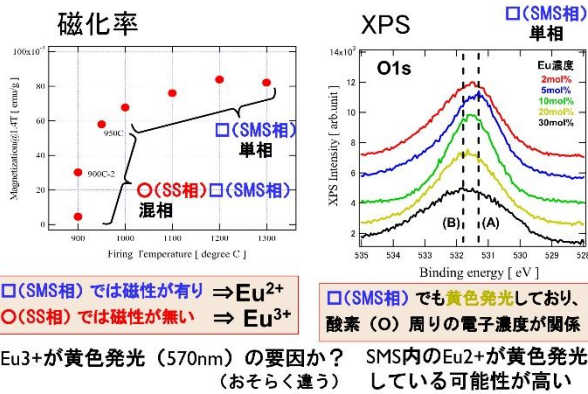


図 3 SMS および SS 試料の磁化測定結果と XPS による O1s ピークの拡大。

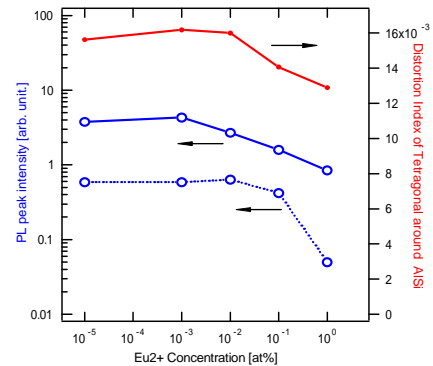


図 4 CASN における Al-O 四面体構造の歪みと青色発光強度の Eu 濃度依存性

以上の結果を国際シンポジウム、学会(国内・国外)にて発表する同時に、広く研究室HP上においても公開を行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 久保田 湧大、松本 康希、宮川 勇人、神垣 良昭、岡本 慎二
2. 発表標題 Eu ドープ蛍光体Sr ₃ MgSi ₂ O ₈ :Eu ²⁺ とSr ₂ SiO ₄ :Eu ²⁺ における発光特性とX線構造解析
3. 学会等名 2022年度 応用物理・物理系学会中国四国支部 合同学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hayato Miyagawa
2. 発表標題 Rietveld analyses of Eu-doped phosphor materials for Natural White-LED
3. 学会等名 Trilateral Symposium for SDGs between Chiang Mai University, National Chiayi University, and Kagawa University 2022; Sustainability & Technology Session (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本康希, 宮川勇人, 柳瀬悠暉, 神垣良昭, 岡本慎二
2. 発表標題 Euドープ蛍光体Sr ₃ MgSi ₂ O ₈ :Eu ²⁺ におけるSi周りの擬正四面体拘束条件下におけるリートベルト解析
3. 学会等名 2021年度 応用物理・物理系学会中国四国支部 合同学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柳瀬 悠暉, 宮川勇人, 高橋就介, 神垣良昭, 岡本慎二
2. 発表標題 Euドープ蛍光体Sr ₂ SiO ₄ に関するリートベルト解析とMEMによる電子密度分布の取得
3. 学会等名 2020年度 応用物理・物理系学会中国四国支部 合同学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------