

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560853

研究課題名(和文) 特異な積層欠陥ドーブ型蛍光体の研究

研究課題名(英文) Research on anomalous layer type doping phosphor

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・サイアロンユニット・主任研究員

研究者番号：60344488

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：ウルツ型窒化アルミニウムの層間に発光中心が層状で存在するEu,Si共添加AlN蛍光体について関連物質とともに詳しく調べた。特殊な組成で合成条件を最適化することで、これまでTEMの局所構造分析でしか観測されなかったEu層が規則配列した様子が平均構造分析でも観測された。詳細なTEM観察からウルツ型構造の極性反転のための特殊な構造や、Eu層内でEuが規則配列している様子が観測された。

研究成果の概要(英文)：Eu,Si codoped phosphors where the luminescent center is doped in layer style were studied in detail with its related materials. The Eu layer was observed by the average structure analysis for the first time by optimization of synthesis condition. The detailed TEM analyses showed that the special structure for wurtzite polarity inversion and Eu ordered structure in the Eu intralayer.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：蛍光体 積層欠陥 青色発光 局所構造 平均構造 ウルツ型構造

1. 研究開始当初の背景

液晶バックライト、照明、車のヘッドランプなど白色LEDは急速に普及しており、白色LED中で発光色を制御する役割を持つ蛍光体の研究が盛んに行われている。多くはサイアロン蛍光体などに代表されるような多元系の窒化物、酸窒化物蛍光体であるが、AINなど二元系窒化物蛍光体でも高い発光特性を示すものがある。これまでAINにはMnなど比較的小さなカチオンが発光中心として用いられてきたが、サイズの大きな希土類発光中心を用いた場合でも発光を示すことが報告されている。特にEuとSiを共添加した生成物ではEuからの青色発光を示し、電子線励起では市販蛍光体に匹敵する発光特性を示すものであった。

AINのウルツ型構造は希土類が置換するには空間の狭い構造であり、青色発光から比較的弱い結晶場を持つ環境と予想されたが、どのようにEuが結晶構造中に存在しているか不明であった。XRDなどの平均構造分析ではウルツ型構造のみの情報しか得られなかったが、TEM、XAFSなどの局所構造解析を用いた研究によりウルツ型構造の層間にEu層が積層した特殊な構造を有することが見出された。従来の固溶体による点置換型蛍光体とは異なる積層欠陥型蛍光体と考えられるが、その詳細は十分には明らかではない。また生成物中にはEu層の非常に少ない領域や、ほとんど観測できない粒子も存在しており、粒内および粒子間でEu層の分布の不均一性は非常に高いものであった。

2. 研究の目的

(1) AINにEuとSiを共添加した蛍光体について、発光強度の増大などの特性向上、積層欠陥型蛍光体の詳細な解析のためには、発光層であるEu層の分布の制御、Eu層数の制御が必要であり、更なる詳しい構造解析も必要である。そこで本研究ではAINにEuとSiを共添加した蛍光体、および構造推定のモデルとして使用されたEuポリタイポイド構造について、原料粉末や合成条件を変化させることで、Eu層の分布、Eu層数を制御した生成物を合成し、両者の比較を行うことで積層欠陥型蛍光体を詳細に調べることを目的とした。また、TEMによる詳しい結晶構造分析を行うことで積層欠陥型蛍光体の詳細な構造についても調べた。

(2) 積層欠陥型蛍光体としてAINのウルツ型構造を母体として用いている。このような構造を持つ蛍光体が他にも存在するかは分かっていない。本研究では同じようにウルツ型構造をとる化合物としてSiCを用いて積層欠陥型蛍光体が存在するかについて調べる。

3. 研究の方法

(1) 出発物質として、AIN、Eu₂O₃、Si₃N₄を用い、窒素10気圧中で、組成割合、焼成温度、焼成時間を様々に変えて合成した。生成物はX線回折測定で平均的構造、蛍光分光測定、CL測定で発光特性、透過型電子顕微鏡で局所的構造を評価した。X線吸収スペクトルでEuの価数や局所構造も分析した。

(2) SiC系への積層欠陥型蛍光体の展開ではウルツ型や閃亜鉛鉱型の炭化ケイ素原料を用いてEu発光中心のドーピングを試みた。

4. 研究成果

(1) Euポリタイポイド構造組成について、合成条件を検討することで図1に示すように、20度以下の低角度側で回折線が周期的に現れる試料が合成可能となった。これらの回折線は(00L)の指数で指数付けすることができ、Eu層が規則配列したことを示すものである。従来はEu層の規則配列が無いまたは非常にディスオーダーが大きいため観測されたことは無かった。実際にTEM観察を行うと図2の白い部分で示すようにEu層の規則配列が観測された。Eu層間の層間距離を調べると3.1nmであり、元のEuポリタイポイドモデル構造の2.6nmと0.5nmの違いがあった。これはAINウルツ層の厚みの変化で解析可能であった。すなわち図3に示すようにEuポリタイポイドモデル構造にウルツ層が上下に1層ずつ挿入されたことに対応した。

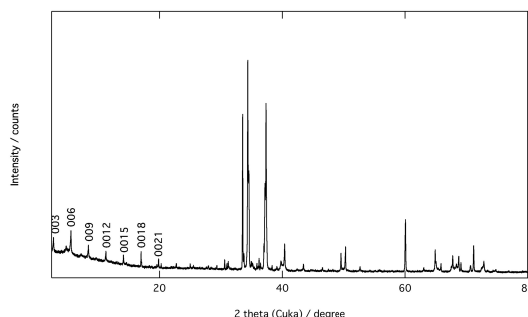


図1 Eu発光層が規則配列したことを示すX線回折図形

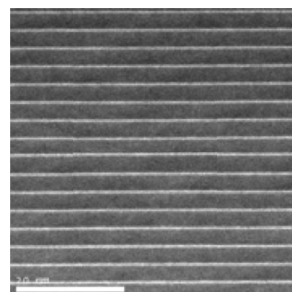


図2 Eu発光層が規則配列した試料のTEM像

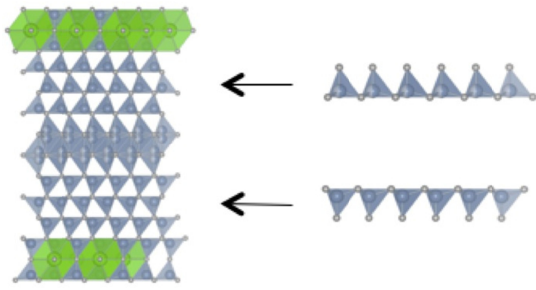


図3 AlN ウルツ層が挿入されることで周期構造が変化する様子を表す模式図

このように Eu ポリタイポイドモデル構造はウルツ層の厚みを制御することで様々な相が形成され、層間距離のさらに長い組成も合成可能であった。Eu, Si 共添加 AlN 蛍光体ではさらに層間距離が増加し規則配列が崩れた構造であると考えられた。

そこで Eu, Si 共添加 AlN 蛍光体はポリタイポイド構造に AlN 層が挿入されたとして、TEM 像から層の数を計算したところ、 $n=5$ や $n=16$ などの値が得られた。出発組成から計算される n の値は 26 であり観測された値は小さな値であった。Eu 層が不均一に分布している様子が明確になった。

図 4 に Eu ポリタイポイドと Eu, Si 共添加 AlN 蛍光体の励起、発光特性を示す。共に紫外線励起で青色発光を示すが、発光波長は Eu ポリタイポイド構造で長波長側にシフトし線幅の増加も観測された。励起スペクトルでは長波長側で強度が強くなっていた。Eu, Si 共添加 AlN 蛍光体をポリタイポイド構造と比較すると、Eu 添加量がポリタイポイド構造の方が多いため発光の再吸収の効果で発光ピークが長波長側に移動していると考えられる。しかし、励起波長の変化はそれだけでは説明できないため何らかの局所的な構造変化の存在が考えられた。

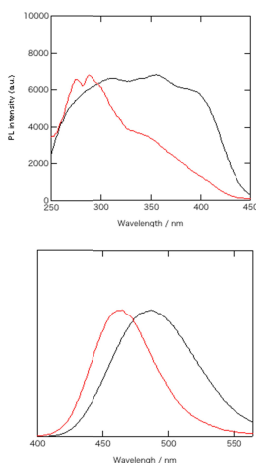


図4 Euポリタイポイド構造とEu, Si 共添加 AlN 蛍光体の励起、発光スペクトル

そこで詳細な結晶構造を明らかにするために、EELS分析やさらに詳細なTEM観察を行った。EELS分析では図5に示すようにEu層に対応するEu濃度の高い領域で窒素濃度が低くなっていた。モデル構造のような層構造を形成するにはウルツ構造の極性が反転することが予想されるが明らかになっていない。詳細に観察を行ったところ、Eu層間の中間領域でEu層間の距離がわずかあるが変化しており、極性反転のための別の構造の存在が示唆された。これまでのa, b軸方向とは異なるc軸方向からの観察ではEuと考えられる明るいスポットの存在が観測され、その分布状態は予想された構造と一致するものであった。

Eu, Si 共添加 AlN 蛍光体において合成条件による発光特性を調べるために焼成回数を変化させた合成を行い局所的なCL測定を行った。1回焼成では青色発光に加えて紫外線発光も観測された。2回焼成では紫外線発光の領域は大幅に減少し、ほとんどの領域で青色発光が観測された。合成条件により不均一性が低減された。TEM-EDSによる分析ではEu量の非常に少ない粒子も存在しており、Euは層状構造に加え別の形で存在する可能性も考えられた。

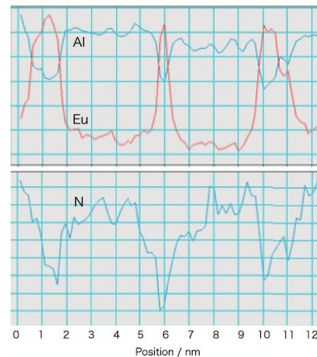


図5 Eu, Si 共添加 AlN 蛍光体の EELS 分析

2) SiC を母体に用いた合成では様々な条件を用いた合成を試みたが、明確な Eu からの発光は観測されなかった。炭素成分の残留による吸収の影響、価数やサイズの違いによる影響などが原因として考えられた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

T. Takeda, R.J. Xie, N. Hirosaki, "Local Structure Analysis in Nitride and Oxynitride Phosphors", ECS Journal of Solid State Science and Technology, 査読有, 2 (2013) R3132-3137, DOI: 10.1149/2.018302jss

B. Dierre, X.M. Zhang, N. Fukata, T. Sekiguchi, T. Suehiro, T. Takeda, R.J. Xie, N. Hirosaki, "Growth Temperature Influence on the Luminescence of Eu, Si-Codoped AlN Phosphors", ECS Journal of Solid State Science and

Technology, 査読有, 2 (2013) R126-130,
DOI: 10.1149/2.012307jss

T. Takeda, R.J. Xie, N. Hirosaki, Y. Matsushita, T. Honma, "Manganese valence and coordination structure in Mn,Mg-codoped α -AlON green phosphor", T. Honma, Journal of Solid State Chemistry, 査読有, 194 (2012) 71-75, DOI:10.1016/j.jssc.2012.07.035

[学会発表](計8件)

武田隆史, 広崎尚登, D. Benjamin, 舟橋司朗, 解栄軍, 末廣隆之, "層状置換型蛍光体の構造と発光特性", 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013年9月17日, 同志社大学(京都)

T. Takeda, N. Hirosaki, R.J. Xie, K. Kimoto, M. Saito, "Anomalous rare earth doping in nitride and oxynitride phosphors", Pacific Rim Meeting 2012 on Electrical and Solid-State Science, 2012年10月9日, Hawaii (America)

武田隆史, 広崎尚登, 解栄軍, "Mnドーブ α -AlON 蛍光体における共添加効果", 第73回応用物理学会秋季学術講演会, 2012年9月12日, 愛媛大学(愛媛)

T. Takeda, N. Hirosaki, R.J. Xie, "Codoping effect on Mn doped α -AlON phosphor", International Symposium on Nitrides 2012, 2012年6月4日, Saint Malo (France)

T. Takeda, N. Hirosaki, R.J. Xie, K. Kimoto, M. Saito, "Rare earth layer doping in aluminum nitride related phosphor", 4th International Workshop on Photoluminescence in Rare Earths: Photonic Materials and Devices, 2012年3月28日, Kyoto (Japan)

T. Takeda, N. Hirosaki, R.J. Xie, "Local Structure Analysis in Nitride and Oxynitride Phosphors", Phosphor Safari (International Symposium for Phosphor Materials 2011 in Niigata), 2011年11月23日, Niigata (Japan)

武田隆史, 広崎尚登, 解栄軍, 堀江龍也, 福田功一郎, "多様な構造を持つ Al,Si 酸窒化物蛍光体", 日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム, 2011年9月7日, 北海道大学(北海道)

T. Takeda, "Rare earth occupation variety in nitride and oxynitride phosphor", The 9th International

Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, 2011年7月11日, Cairns Convention Centre (Australia)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 隆史 (TAKEDA, Takashi)

物質・材料研究機構・サイアロンユニ
ット・主任研究員

研究者番号: 60344488

(2) 研究分担者: なし

(3) 連携研究者: なし