



先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業

フォトンファクトリーの産業利用促進

利用報告書

課題番号： 2013I006

研究責任者： 田中伸一 住友大阪セメント株式会社

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-8B, 9A, 11A NW-10A

利用期間： 2013年4月～2014年3月

酸化物へ固溶した希土類元素の存在状態解析 Structure Analysis of Rare-earth Element in Oxide Solid Solution

田中 伸一、木下 暢、石塚 雅之、野添 勉
Shinichi Tanaka, Toru Kinoshita, Masayuki Ishizuka, Tsutomu Nozoe

住友大阪セメント株式会社
Sumitomo Osaka Cement Co.,Ltd.

アブストラクト：

YAG:Ce/CaF₂ 複合粒子蛍光体の濃度消光と結晶場強度の関係を調べるために XAFS による局所構造解析を行った。発光中心元素の Ce は 3 価で存在していることがわかった。Ce ドープ量が多くなると CaF₂ による応力のために第 2 近接の Al が Ce に近づいてくることわかった。

Al と Ce が接近すると結晶場強度が変化して、濃度消光が抑制された。

英文アブストラクト

The local structure of YAG:Ce/CaF₂ composition particle fluorescent substance was examined by XAFS for the study of the relation between concentration quenching and crystal structure. It was found that Ce of the luminescent center was trivalent and Al of the second proximity got close to Ce for stress by CaF₂ when quantity of doped Ce was increased.

When Al and Ce were close to each other, crystalline field strength was changed and concentration quenching was restrained.

キーワード： 白色 LED、蛍光体、濃度消光

1. はじめに：

[背景]

省エネルギーで長寿命の照明機器として普及しつつある白色 LED の多くは青色発光ダイオードと黄色蛍光体の組み合わせで構成されている。黄色蛍光体としては、Y₃Al₅O₁₂(YAG)に Ce³⁺をドープした蛍光体(YAG:Ce)がよく使われている。

[1] YAG 中の陽イオンは、8 配位、6 配位、4 配位のいずれかの位置を占めるが、ドープされた Ce³⁺は 8 配位の Y³⁺と置換固溶することで発光中心元素となっている。この蛍光体に関する技術課題としては、粒子が励起光及び発光を散乱することによる光損失、発光ダイオードの発熱による熱消光、及び蛍光の赤味不足による自然光との差異などがある。[2]

上記の課題の中で発光ダイオードの発熱による熱消光は、濃度消光が熱的に活性化された現象と考えられている。[3] この濃度消光とは、発光中心元素 (Ce³⁺) のドープ量が多くなると、励起エネルギーが発光中心元素の間で回遊して

いるうちに格子欠陥などにトラップされて発光に寄与しなくなる現象で、蛍光体の一般的特性の 1 つである。このような蛍光体の特性は YAG:Ce 蛍光体の場合には、YAG にドープされた発光中心元素の周辺の結晶場によって決まると考えられている。

[目的]

我々はフッ化カルシウム (CaF₂) をマトリックスとして、その内部に約 500nm 以下の YAG:Ce 蛍光体ナノ粒子を高分散させた粒径 2~10 μm の複合粒子 (YAG:Ce/CaF₂) を作製し、Ce³⁺を通常よりも多くドープしても濃度消光が抑制されることを確認した。

ここでマトリックスとして CaF₂ を選択したのは蛍光体と白色 LED の封止樹脂の屈折率を近づけて光の損失を低減するためである。YAG:Ce よりも CaF₂ の熱膨張係数は大きいため、この系ではマトリックスからの応力による結晶場強度の変化が予想される。

本研究の目的としては、まず、Ce³⁺を多くド

ープした複合粒子中でもCeが3価のまま存在していることを確認する。Ceが、発光中心元素として機能するためには、3価であることが必須であるからである。次に、結晶場強度の変化の原因となるYAG中のCe周辺元素の局所構造に関する知見を得ることを目的とする。

〔目標〕

まず、YAG:Ce/CaF₂複合粒子において、Ceの価数を測定する。次に、Ce³⁺のドーブ量及びマトリックスのCaF₂量を変化させた時の、Ce周辺及びY周辺の原子間距離の変化を明らかにして、マトリックスからの結晶場強度の変化に関する知見を得る。

2. 実験：

- ・Ce-L₃端のX線吸収端近傍構造の測定

Ceの価数測定は、Ce-L₃端のX線吸収端近傍構造(XANES)により求めた。測定は室温で粉末状の試料をカーボンテープに薄く塗って、Lytle検出器を用いた蛍光測定により、ビームラインBL-9Aを使用して行った。

- ・Ce-K端及びY-K端のX線吸収微細構造の測定

Ce及びY周辺の原子の局所構造(原子間距離)の測定は、Ce-K端及びY-K端のX線吸収微細構造(EXAFS)により求めた。粉末状の試料は、乳鉢で窒化ホウ素と混合して、φ10×1mmの錠剤形状に成形した。その錠剤形状試料を室温で透過法にて測定した。測定にはビームラインNW-10Aを使用した。

3. 結果および考察：

図1及び図2にYAG:Ce/CaF₂複合粒子の模式図とSEM写真を示す。

このように複合粒子は、CaF₂マトリックス中にYAG:Ceナノ粒子が分散しており、ナノ粒子はマトリックスから応力を加えられていることが予想される。

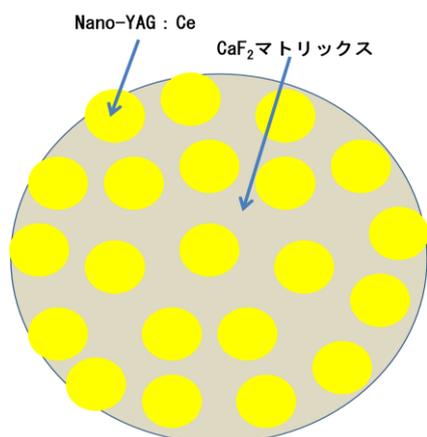


図1 YAG:Ce/CaF₂複合粒子の模式図

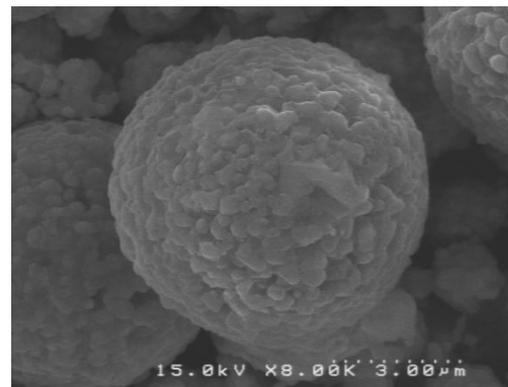


図2 YAG:Ce/CaF₂複合粒子のSEM写真

図3に室温におけるYAG:Ce/CaF₂複合粒子のCe-L₃端XANESスペクトルを示す。酢酸セリウムと酸化セリウムをCe(III)とCe(IV)の標準試料として使用している。これらの標準試料を各試料にカーブフィッティングさせることでCeの価数の比率を算出した。

ここでCe13mol%と25mol%はYAG中のYの13mol%と25mol%がそれぞれCeと置換固溶(ドーブ)するように配合したことを示す。また、マトリックスのCaF₂は、YAG:Ce/CaF₂=50/50の重量比になるように配合した。

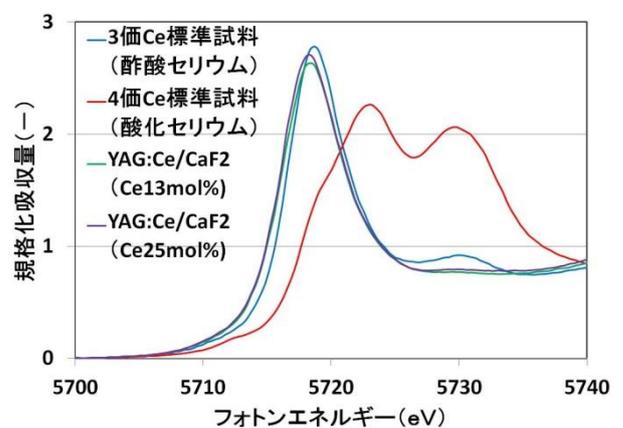


図3 YAG:Ce/CaF₂複合粒子の室温Ce-L₃端XANESスペクトル

YAG:Ce/CaF₂複合粒子のスペクトルは、3価の標準試料のスペクトルと重なることから、ほぼすべてのCeが3価であると考えられる。

従って、系内のほぼすべてのCeは発光中心元素として機能していると考えられる。

図4と図5にCe³⁺のドーブ量を変化させたときのYAG:Ce/CaF₂複合粒子のCe-K端EXAFS振動スペクトルと動径構造関数をそれぞれ示す。Ceの%はYAG中のYに対するmol単位のドーブ量である。また、マトリックスのCaF₂は、

YAG:Ce/ CaF₂=55/45 の重量比になるように配合した。

さらに図6には、カーブフィティングによって計算した原子間距離と Ce ドープ量の関係を示す。

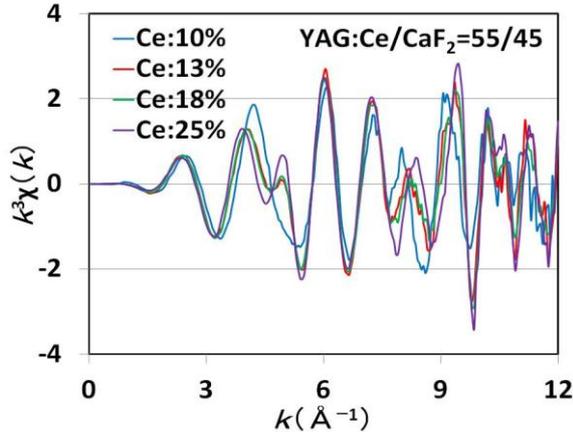


図4 Ce ドープ量を変化させた YAG:Ce/CaF₂ 複合粒子の Ce-K 端 EXAFS 振動スペクトル

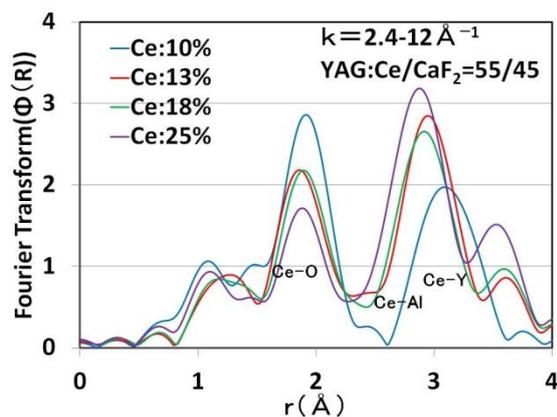


図5 Ce ドープ量を変化させた YAG:Ce/CaF₂ 複合粒子の Ce-K 端動径構造関数

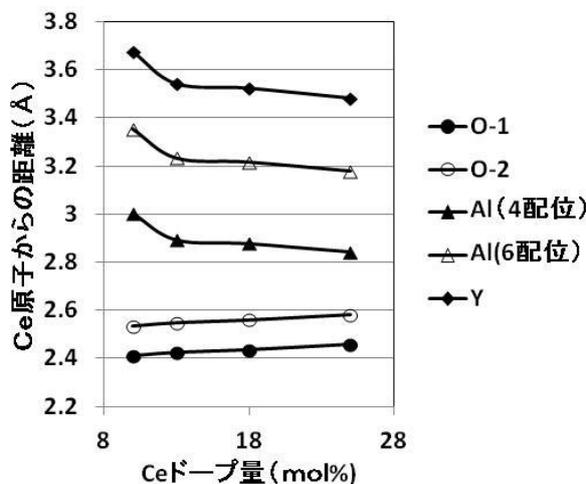


図6 YAG:Ce/CaF₂ 複合粒子の原子間距離と Ce ドープ量の関係

第一近接の Ce-O は 2 種類あるが、いずれも Ce ドープ量に対して、距離の変化はわずかである。一方で、第 2 近接である 4 配位の Ce-Al の距離は、Ce ドープ量が多くなるにつれて近づいていることがわかった。6 配位の Ce-Al 及び Ce-Y の距離は 4 配位の Ce-Al 距離に追従する動きを示すことから、独立して動いてはいないと考えられる。

図7に CaF₂マトリックスと複合化していない YAG:Ce のみの粒子の Ce-K 端動径構造関数を示す。

さらに図8にはカーブフィティングによって求めた原子間距離と Ce ドープ量の関係を示す。なお、Ce ドープ量が0の値は YAG 単体の文献値である。[4]

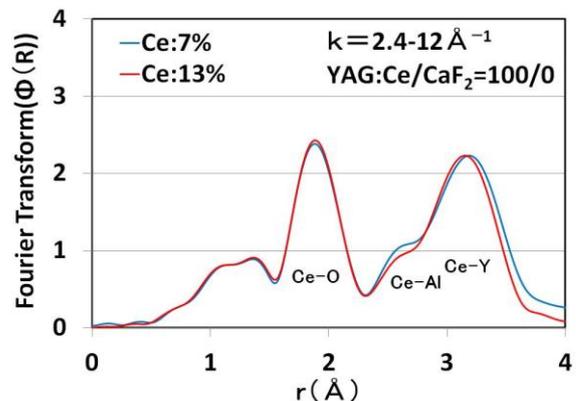


図7 YAG:Ce のみの粒子の Ce-K 端動径構造関数

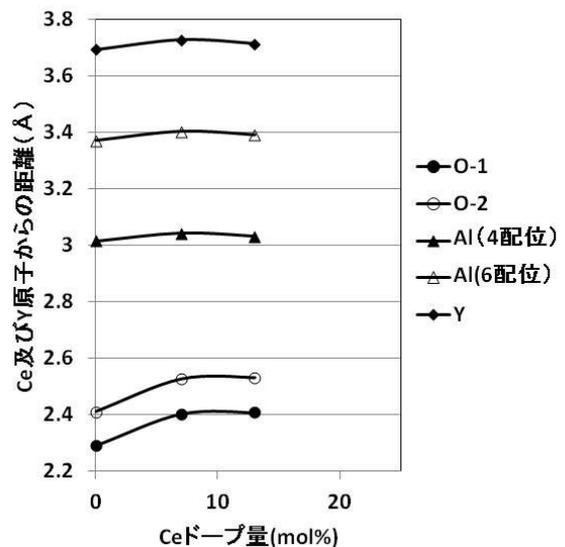


図8 YAG:Ce のみの粒子の原子間距離と Ce ドープ量の関係

Ce³⁺は Y³⁺よりもイオン半径が大きいためドープによる置換固溶で Ce-O 距離は Y-O の距離より大きくなる。しかし、Ce ドープ量をふやしても Ce-O 距離は変わらない。

また、Ce-Al 距離、Ce-Y 距離は YAG 単体の値とほぼ同じであり、CaF₂ マトリックスと複合化している場合と異なり Ce ドープ量による変化は見られない。

これらのことから、YAG:Ce 中の Ce の第 2 近接である 4 配位の Al の原子位置が、Ce に近づいてくるのは、CaF₂ マトリックスによる応力のためであると推定される。

図 9 に CaF₂ マトリックスの量を変化させたときの YAG:Ce/CaF₂ 複合粒子の Ce-K 端動径構造関数を示す。YAG 中の Y に対して Ce を 13mol% ドープしてある。また、マトリックスの CaF₂ は、YAG:Ce/ CaF₂=40/60,55/45,70/30,100/0 の重量比になるように配合した。

さらに図 10 にはカーブフィティングによって計算した原子間距離と CaF₂ マトリックス量の関係を示す。

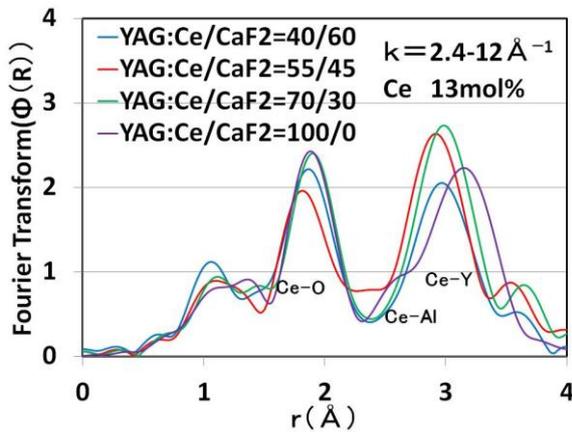


図 9 CaF₂ マトリックス量を変化させた YAG:Ce/CaF₂ 複合粒子の Ce-K 端動径構造関数

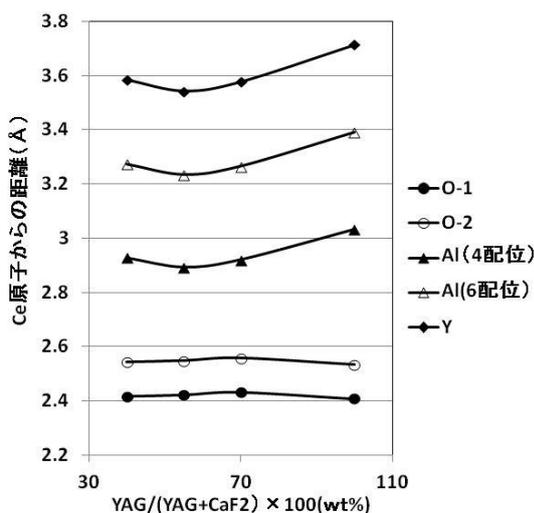


図 10 YAG:Ce/CaF₂ 複合粒子の原子間距離と CaF₂ マトリックス量の関係

第一近接の 2 種類の Ce-O は、いずれも CaF₂

マトリックス量に対して、距離がほとんど変化しない。一方で、第 2 近接である 4 配位の Ce-Al の距離は、YAG:Ce/CaF₂=55/45 (重量比) で最も近づいていることがわかった。6 配位の Ce-Al 及び Ce-Y の距離は 4 配位の Ce-Al 距離に追従する動きを示すことから、独立して動いてはいないと考えられる。

これらのことから CaF₂ マトリックスによる応力は、YAG:Ce/CaF₂=55/45 が最も強く作用していると考えられる。

表 1 に YAG 中の Y に対して Ce を 13mol% ドープして、マトリックスの CaF₂ は、YAG:Ce/ CaF₂=55/45,70/30,100/0 の重量比になるように配合した YAG:Ce/CaF₂ 複合粒子の内部量子効率を示す。CaF₂ マトリックスのない YAG100wt% では、内部応力が作用していないので Ce-Al 間隔が遠く、濃度消光により内部量子効率が低い。一方で YAG:Ce/CaF₂=55/45 では Ce-Al 間隔が近くなり、内部量子効率が大きくなった。

表 1 CaF₂ マトリックス量と内部量子効率

YAG:Ce/CaF ₂	内部量子効率 (%)	Ce-Al 間隔
55/45	47	近い
70/30	36	↑
100/0	8	遠い

この原因としては、発光中心元素の Ce 周辺で第一近接の O と第 2 近接の Al が近づき原子が密な領域ができるために、結晶場強度が変化して励起エネルギーの回遊を阻害しているためと考えられる。

図 11 に Ce³⁺ のドープ量を変化させたときの YAG:Ce/CaF₂ 複合粒子の Y-K 端動径構造関数を示す。試料は図 5 と同じものである。このようにすべてのスペクトルが重なることから、YAG 中の Ce と置換固溶していない Y 周辺では原子間距離の変化はないことがわかった。

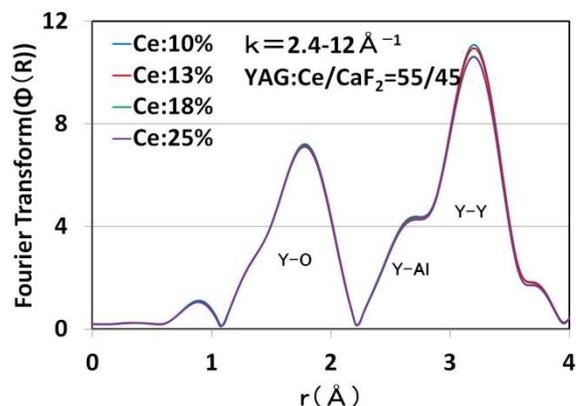


図 11 Ce ドープ量を変化させた YAG:Ce/CaF₂ 複合粒子の Y-K 端動径構造関数

今回の試料については、CuK α 線によるXRDとリートベルト解析でも原子間距離の測定を試みた。YAG:Ce/CaF₂=55/45及び100/0のリートベルト解析によって計算したYAG:Ceの格子定数を表2に示す。

表2 リートベルト解析による格子定数

YAG:Ce/CaF ₂	格子定数(Å)
55/45	120.281
100/0	120.536

YAG:Ce/CaF₂=55/45では格子定数が小さくなっているため原子間隔が小さくなっていると考えられる。しかし、周辺原子位置の変化があるCeと変化のないYが同じ8配位のサイトで区別できないために個別の原子間隔については明確な結果が得られなかった。この点においても元素ごとに原子位置の解析が可能なXAFSは有効な手段であることがわかった。

4. まとめ:

XAFSによるYAG:Ce/CaF₂複合粒子の局所構造解析を行った。XANESスペクトルより発光中心元素のCeは3価で存在していることがわかった。EXAFSスペクトルからCeドーパ量が多くなるとCaF₂による応力のために第2近接のAlがCeに近づいてくることかわかった。

第2近接のAlとCeが接近すると結晶場強度が変化して、濃度消光が抑制されることがわかった。このことは、濃度消光さらには熱消光を抑制する手法として有効であると考えられ、今後の材料開発に生かしていくつもりである。

また、XAFSは、今回の試料のように置換固溶した元素の周辺のみに変化が起こる場合に、元素ごとに解析ができるために有効な解析手段であることがわかった。

参考文献

- [1] V.Bachmann et al.,Chem.Mater.21(2009)2077.
- [2]中塚晃彦,岩石鉱物科学 31(2002)25.
- [3]S.Ye et al.,Materials Science and Engineering. R71(2010)1.
- [4]S.H.Lee et al.,Solid State Commun.,83(1992)97.

成果発表状況:

特許

- (1) 複合波長変換粒子及び複合波長変換粒子含有樹脂組成物並びに発光装置、木下 暢、野添 勉、住友大阪セメント株式会社、特願 2013-20429 号、2013 年 9 月 30 日、国内