

2013A1779

BL14B2

## ガラスに分散した YAG:Ce 蛍光体中の Ce の XAFS 解析 XAFS Analysis of Chemical State of Ce in YAG-Phosphor Dispersed in Glass

松本 修治、長嶋 達雄、谷田 正道  
Syuji Matsumoto, Tatsuo Nagashima, Masamiti Tanida

旭硝子(株) 中央研究所  
Research Centre, Asahi Glass Co. Ltd.

YAG:Ce 蛍光体をガラス中に分散する高温プロセスで発光素子の効率が悪化する現象が確認されるため、その原因を Ce 価数および Ce 近傍の局所構造から理解する目的で XAFS 測定を行い、XANES 評価と EXAFS 解析を実施した。蛍光体とガラスを 800°C で焼成した場合には XANES スペクトルで Ce<sup>4+</sup> のピークが出現し、吸収端エネルギーでも 0.3 eV のシフトが見られるなど、一部の Ce 価数が 3 価から 4 価に変化していることが示唆された。また、EXAFS 解析において第 2 配位以降のピークが消失しており、YAG:Ce の Ce 近傍の結晶構造が乱れていた。

キーワード： ガラス、YAG:Ce 蛍光体、XANES、EXAFS

### 背景と研究目的：

近年、白色 LED 光源の発光効率が従来の蛍光灯と同等以上のレベルに到達し、本格的な普及が進んでいる。さらに、最近では InGaN 等の半導体の理論的な量子収率に近い LED 素子の実現し、いよいよ蛍光灯あるいはハロゲンランプに代わる照明の主役になりつつある。しかし、半導体の量子収率が向上して発生光量が増すにつれて、光と熱によって封止材と色変換用蛍光体の劣化が顕在化している。多くの場合、シリコーン樹脂と YAG:Ce 蛍光体の混合体が封止&色変換を担っているが、樹脂の透湿による蛍光体の劣化と樹脂自身の変質がこの劣化の原因だと考えられている。(60 W 電球相当(12 W 出力)の LED で輝度が 70%になるまでの時間がおおよそ 4 万時間で、そのときに樹脂の着色が確認できる)

そこで、我々は樹脂に代わって本質的に透湿がなく、発光時の熱では変質しないガラス材料に蛍光体を分散することを目指している。しかし、作製プロセスでガラス材料を軟化流動させる必要があるため、蛍光体が高温プロセスを経ることを避けられない<sup>[1,2]</sup>。この高温プロセスで YAG:Ce とガラス融液の反応の有/無、その反応機構を解明することは、蛍光体分散ガラスを開発する上で重要な要素となる。

Ce 価数および Ce 近傍の局所構造から蛍光体分散ガラスの特性劣化のメカニズムを理解する目的で XAFS 測定を実施したので、以下に報告する。

### 実験：

ガラス粉末に対して、YAG:Ce 蛍光体を 5~20 体積%の割合で混合し、ガラスが軟化流動する温度で焼成することで蛍光体分散ガラスを得た。XAFS 測定を行う前に、蛍光体の量子収率を測定した。

XAFS 測定の対象元素は Ce であり、L<sub>III</sub> 吸収端(5.72 keV)近傍のエネルギー吸収は Si:111 面で分光し、K 吸収端(40.44 keV)近傍のエネルギー吸収は Si:311 面で分光し、それぞれを 19 素子 Ge 半導体検出器を用いた蛍光法で測定した。Ce イオンの濃度は 0.2wt%未満であり、最も素直な測定手法である透過法でのサンプル測定では十分な感度が期待できないため、蛍光法を選択した。価数評価のためのリファレンスサンプルとガラスに希釈していない YAG:蛍光体については透過法と蛍光法の両方で測定を行い、その補正後のスペクトル形状では有意な差異が無いことを確認している。

測定サンプルの詳細(ガラス組成系、焼成温度、量子収率)および測定吸収端について、表 1 に示す。焼成温度について、例えば(420→550)と記載しているが、これは、420°C で 1 次焼成したあと、そのまま 550°C に昇温し 2 次焼成する、2 段階焼成を意味している。L<sub>III</sub> 吸収端の測定は XANES スペクトルを得る目的で、K 吸収端は EXAFS 解析のために測定した。一部のサンプルでは Ba を含み、Ce-L<sub>III</sub> 吸収端と Ba-L<sub>II</sub>&L<sub>I</sub> 吸収端が重なるため、Ce-K 吸収端での XANES スペクトルも評価を試みた。ただし、測定時間の都合で、一部の測定では Ce-L<sub>III</sub> のみの測定になっている。

表 1 測定サンプルの詳細（ガラス組成系、焼成温度、量子収率）および測定吸収端

Sample ID	Sample detail (fired temp. /°C)	Quantum yield /%	Analyzed edge
Ce(IV) ref. (1)	CeO <sub>2</sub>		L <sub>III</sub> & K
Ce(IV) ref. (2)	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O		L <sub>III</sub> & K
Ce(III) ref.	Ce <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		L <sub>III</sub> & K
YAG	YAG:Ce <sup>3+</sup>	92	L <sub>III</sub> & K
Bi-glass 1	Bi-Zn-O:YAG (420→550)	85.0	L <sub>III</sub>
Bi-glass 2	Bi-Zn-O:YAG (380→550)	82.4	L <sub>III</sub>
Bi-glass 3	Bi-Zn-O:YAG (420→550)	87.0	L <sub>III</sub>
Bi-glass 4	Bi-Zn-O:YAG (380→550)	80.9	L <sub>III</sub>
Bi-glass 5	Bi-Zn-O:YAG (800)	27	L <sub>III</sub> & K
Si-glass 1	Si-Zn- Ba-O:YAG (420→550)	82.0	L <sub>III</sub> & K
Si-glass 2	Si-Zn- Ba-O:YAG (420→570)	53.7	L <sub>III</sub> & K
Bi-glass 6	Bi-Zn-Ba-O:YAG (420→550)	78.0	L <sub>III</sub> & K
Bi-glass 7	Bi-Zn-Ba-O:YAG (420→570)	88.3	L <sub>III</sub> & K

結果および考察：

リファレンスサンプルの測定から、Ce の存在状態が 3 価と 4 価では異なるシグナル形状であることが確認できた。YAG 中の Ce が 3 価であることも確認でき、参考文献[3]とも一致していた。吸収端エネルギー(E<sub>0</sub>)は、Ce<sup>3+</sup>で 5719.46 ± 0.02 eV、Ce<sup>4+</sup>で 5722.01 ± 0.63 eV であった。E<sub>0</sub> は規格化後のエッジジャンプのところ、吸光度が 0.5 になるエネルギーを読み取った。

Bi-glass 1～5 および参照物質の YAG と CeO<sub>2</sub> の Ce-L<sub>III</sub> XANES スペクトルを図 1 に示す。Bi-glass 5 以外の蛍光体分散ガラスは YAG と同様のスペクトル形状であり、Ce はほとんど全て 3 価であると考えられる。Bi-glass 5 では 5735 eV 付近に Ce<sup>3+</sup>では見られないショルダーがあり、これは Ce<sup>4+</sup>のピークが僅かに混在しているためだと考えられる。

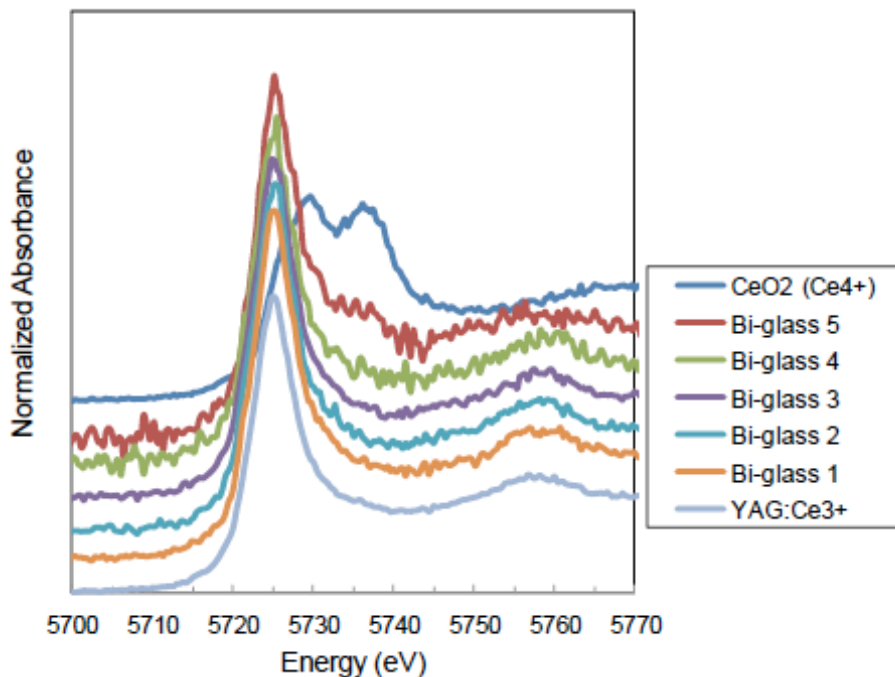


図 1 蛍光体分散ガラスの Ce-L<sub>III</sub> XANES スペクトル

Si-glass 1, 2, Bi-glass 6, 7にはガラス成分にBaが含まれており、Baの吸収端がCe-L<sub>III</sub>に近い(Ba-L<sub>II</sub>(5.62 keV), L<sub>I</sub>(5.99 keV)) ため、ピーク形状での評価は難しいが、E<sub>0</sub>は導出することができた。蛍光体分散ガラスのE<sub>0</sub>と発光の量子収率の相関を図2に示す。図1でCe<sup>4+</sup>由来と考えられるショルダーが見えたBi-glass 5のみ量子収率が27%と特異的に低く、Ce<sup>3+</sup>のE<sub>0</sub>範囲を外れ、Ce<sup>4+</sup>側にシフトが見られた。他の蛍光体分散ガラスが大気中または減圧雰囲気中で550~570°Cの熱処理していたのに対して、Bi-glass 5は大気中で800°Cの熱処理しており、この高温での熱処理によってCeの一部が酸化されたことを示唆している。

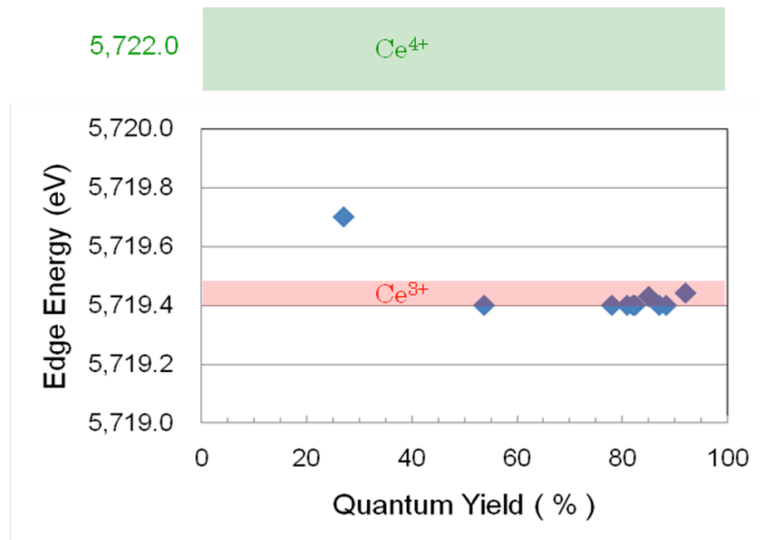


図2 蛍光体分散ガラスのCe-L<sub>III</sub>吸収端エネルギーと量子収率

Si-glass 1,2, Bi-glass 5,6,7, YAG および CeO<sub>2</sub> について、Ce-K 吸収端の XANES スペクトルを図3に示す。ここでも、高温で焼成したBi-glass 5以外はYAGと同様にXANES領域のピーク形状はほぼ重なっているが、Bi-glass 5では40445 eV 付近のピークトップ強度が低く、Ceの一部が4価に変質していることが伺える。このK吸収端のE<sub>0</sub>でも、図2と同様な傾向であった。

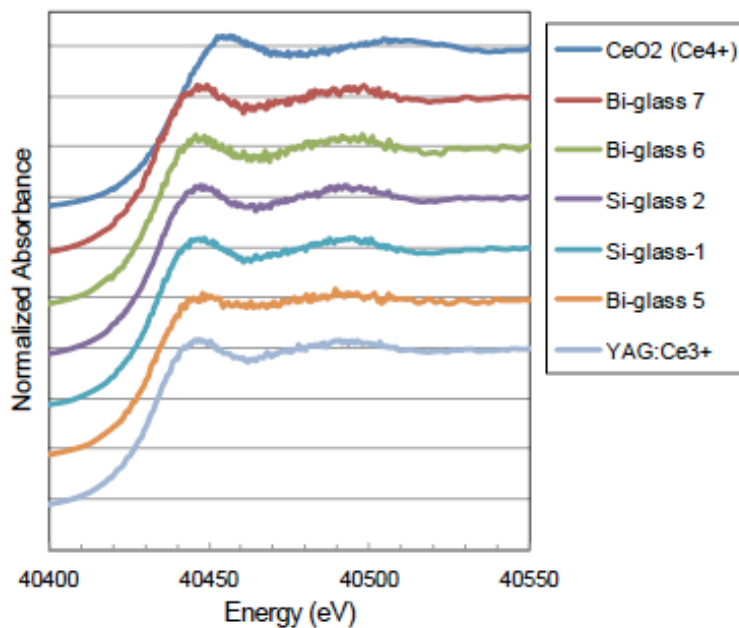


図3 蛍光体分散ガラスのCe-K吸収端のXANESスペクトル

Ce-K 吸収端の EXAFS スペクトルは測定時間の都合で十分な時間の積算ができておらず、シグナル／ノイズ比 (S/N 比) が悪く、厳密な EXAFS 解析には適さないが、サンプル間の簡単な相対比較を試みた。  $k^2\chi(k)$  強度に対して導出した EXAFS 振動を図 4 に、さらに  $k$  が  $2\sim 10 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲でフーリエ変換して得た動径構造関数を図 5 に示す。YAG と Bi-glass 5 以外の蛍光体分散ガラスでは、 $1\sim 2.5 \text{ \AA}$  の第 1 配位ピークと  $2.5\sim 3.5 \text{ \AA}$  の第 2 配位ピークが明瞭であり、解析には不十分であるが  $3.5 \text{ \AA}$  以降でも規則構造由来のピークが確認できる。これは蛍光体分散ガラス中でも YAG 蛍光体はその結晶構造を保持した状態にあることが伺える。それに対して、Bi-glass 5 では第 1 配位ピークこそ明瞭だが、第 2 配位以降のピークが消失している。これは、 $800^\circ\text{C}$  の焼成で Ce 近傍の結晶構造が乱れている、および／または  $\text{Ce}^{3+}$  イオンがガラス中に溶出していることを示している。 $800^\circ\text{C}$  の環境であれば、ガラスは熔融塩状態にあり、YAG の一部または全部がガラス融液に溶けだしている可能性もある。

結晶中とは異なり、多様な配位状態を取りうるガラス中で Ce の一部が  $\text{Ce}^{4+}$  として安定に存在することが、図 1、2 での結果になっていると考えられる。

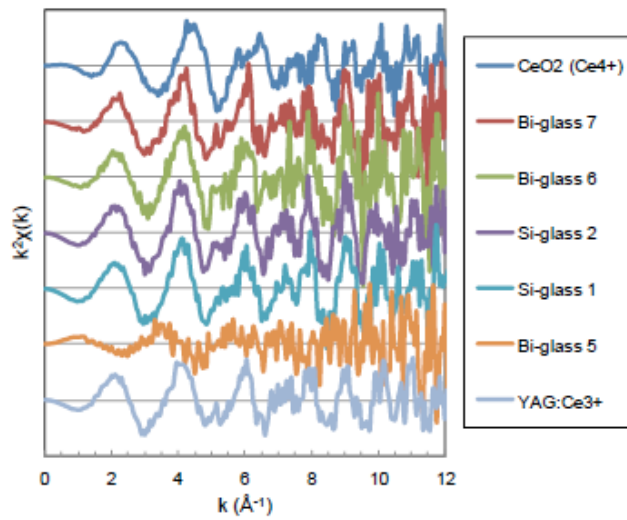


図 4 蛍光体分散ガラスの EXAFS 振動

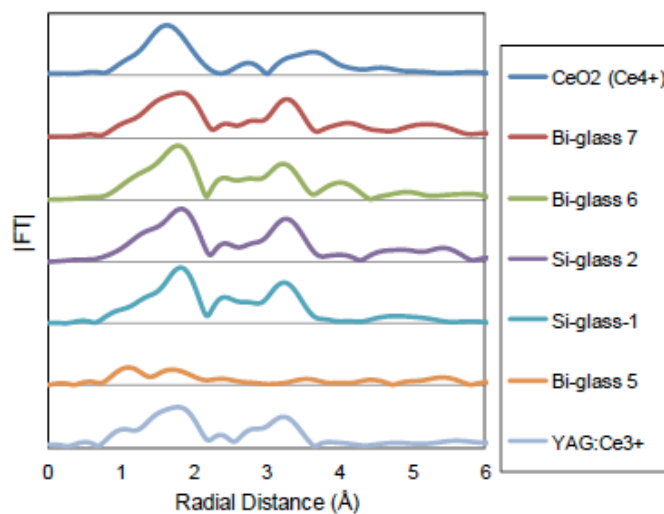


図 5 蛍光体分散ガラスの動径構造関数

**今後の課題：**

今回の測定では、極端に過酷な条件（800°C 焼成）での YAG:Ce 結晶の崩れと Ce 価数変化が確認され、発光の量子収率の大幅な劣化との相関が明確になった。しかし、量子収率の変動と Ce 局所構造との相関は明確になっていない。次回のチャンスがあれば、Ce-K 吸収端の測定を十分な積算時間で測定して、Ce 局所構造の詳細な解析を行いたい。

**参考文献：**

- [1] 松本、中村、特開 2007-123410.
- [2] 松本ら、特開 2008-004902.
- [3] H. Okura et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 062602.

©JASRI

---

(Received: October 15, 2013; Early edition: May 28, 2015; Accepted: June 29, 2015;  
Published: July 21, 2015)