

2012A1609

BL14B2

LED 用蛍光体材料の温度消光メカニズム解明(2) Investigation of the Mechanism of Thermal Quenching of Phosphor Materials for White LED (2)

上田 恭太^a, 本間 徹生^b
Kyota Uheda^a, Tetsuo Honma^b

^a(株)三菱化学科学技術研究センター, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aMitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, ^bJASRI

発光強度の温度依存が異なる二つの白色 LED ランプ用蛍光体 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$) の発光中心である Ce イオンの価数および周辺局所構造を X 線吸収微細構造(XAFS)測定により調べた。まず、Ce-L_{III} 吸収端 XAFS スペクトルから Ce イオンの価数は、両蛍光体試料ともにほぼ 3 価であることを確認した。次いで、Ce-K 吸収端 XAFS スペクトルから得られる動径構造関数から Ce 発光中心周辺の原子が秩序立っているほど、発光特性に優れ、更に発光強度についても優れた温度特性を示すことが明らかとなった。

キーワード： 白色 LED、蛍光体、温度消光、XAFS、YAG:Ce、デバイワラー因子

背景と研究目的：

白色 LED ランプ内の蛍光体は、青色 LED デバイスによって 70~100 °C に加熱され、発光強度が著しく劣化 (温度消光) する。この理由から、高い発光強度を示す安価の蛍光体であっても、温度消光の懸念から白色 LED ランプへの利用が断念されることがあった。したがって、これら蛍光体が示す温度特性の改良は、白色 LED ランプの動作安定性向上はもとより、更にランプそのものの高効率化あるいは低価格化に結びつくことと期待される。これまで、白色 LED ランプでは $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 黄色蛍光体が主に使用され、その改良品において高効率化と温度特性の改良が行われてきた。しかし、その改良の技術的根拠は明らかにされてこなかった。

これまで、改良によって温度特性が異なるガーネット構造を有した 3 種類の蛍光体 (温度消光が大きい順: I- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ > I'- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ > II- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$) の発光イオンの吸収端 (Ce-L_{III} および Ce-K) における XAFS 測定を行った^[1]。このとき、I- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ に CeO_2 が含まれていたため、この試料の XAFS スペクトル測定だけ断念し、約 20 K から室温までの XAFS スペクトル測定には I'- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、II- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ のみを用いた。その結果、I'- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ と比較して発光強度・温度特性に優れた II- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ は、動径構造関数においてピーク強度が高く、発光イオンの Ce 周りにあるデバイワラー因子が小さく、Ce 周りの局所構造は静的な構造乱れが抑えられて優れた発光強度、ひいては温度特性を示すと考えた。しかしながら、線形項だけを考慮したデバイワラー因子を両者で比較したところ、I'- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ と II- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 間で Ce 周りの局所構造の差異を厳密に議論することができなかつた。従って、温度特性が更に大きく異なる I- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ と II- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の試料間で測定し、再検討する必要があることが分かった。

松本らは難溶性の酸化セリウム (IV) を硫酸水素アンモニウムと混ぜて加熱すると、セリウム (IV) がセリウム (III)

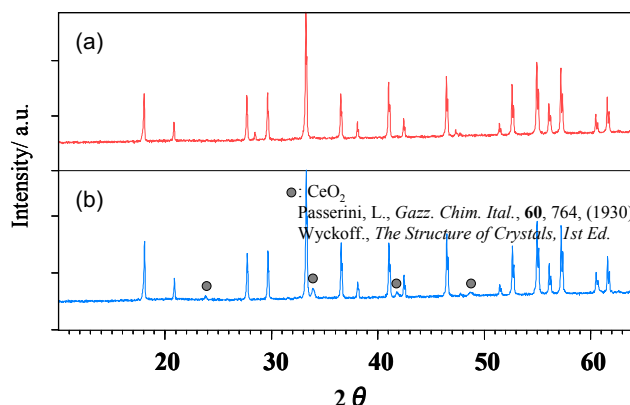


図 1. (a) 硫酸水素アンモニウム融解法により CeO_2 を取り除いた I- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の XRD パターンと (b) それを再焼成して得られた I²- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の XRD パターン

に還元され、容易に溶融分解できることを報告している^[2]。

本報告では、硫酸水素アンモニウム融解処理して CeO_2 を取り除いた $\text{I-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (図 1 (a))、それを再焼成して得られた $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (図 1 (b)) と $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の低温から室温までの Ce イオンの XAFS スペクトルを測定し、解析後、比較検討した結果を報告する。

実験 :

測定に用いた蛍光体試料、 $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ と $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の発光強度に関する温度依存性を図 2 に示す。図よりこれら二つの蛍光体試料を温度消光の大きい順に並べると以下のとおりになる。

$$\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} (\approx \text{I-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}) > \text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$$

それぞれ蛍光体の発光イオン (Ce) 濃度は、Y サイトにおいてそれぞれ 3 mol% とした。蛍光体試料はすべて粉末で、大気中で化学的に安定である。各試料粉末は XAFS 測定に用いるため、直径 10 mm のペレットに成型した。また、Ce の 3 価および 4 価の標準試料として $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{H}_2\text{O}$ (Std(III)) と $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (Std(IV)) を用いた。

XAFS スペクトル測定は、産業利用 II ビームライン BL14B2 で透過法により行った。まず、室温で、上記試料の Ce-L_{III} 吸収端 XAFS スペクトルを測定した。次に、低温から室温における Ce-K 吸収端 XAFS スペクトルを測定した。Ce-K 吸収端 XAFS については、室温において測定条件を検討し、次いで、クライオスタットを用いて 10 K から室温まで 7 点測定 (10、80、130、180、220、260 K、RT) した。

室温における XAFS スペクトルの XANES 領域からそれぞれの発光イオンが示す電子状態 (価数) を、また、EXAFS 領域から発光イオンの局所構造を解析し、それぞれの温度変化を調べた。

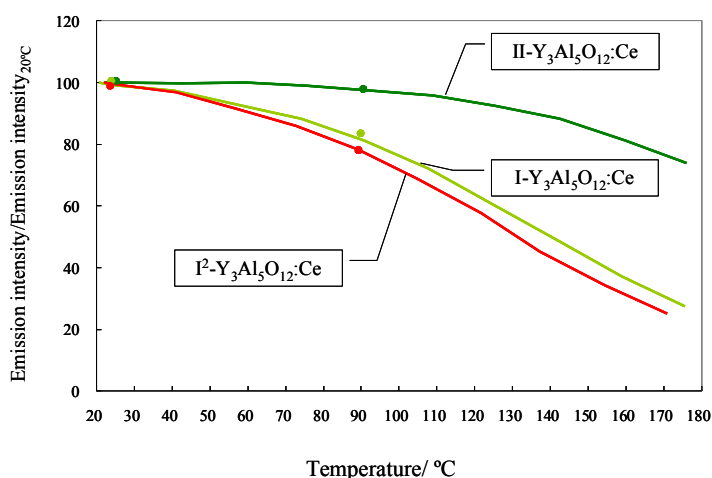


図 2. 室温以上における各種蛍光体試料が示す発光強度 (: 励起波長 455 nm) の温度依存性

結果および考察 :

図 3 に室温における $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の Ce-L_{III} 吸収端 XAFS スペクトルを示す。図 1 (b) の回折パターンでも確認されたように XAFS スペクトルにおいても僅かに Ce(IV)O_2 を認めた。

図 4 に 10 K と室温における $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ と $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の動径構造関数を示す。なお、 $k^3\chi(k)$ におけるフーリエ変換の範囲を $2 - 11 \text{ \AA}^{-1}$ とした (図 4 (b))。温度によらず、 $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ は、 $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ と比較して第 1 近接および第 2 近接のピーク強度が極端に小さくなっている。また、10 K における第 2 近接と第 1 近接のピーク強度を比較すると $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の方の強度が小さくなっている。これらの結果は、 $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ と比べて $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の発光中心 Ce 周りの局所構造において静的な乱れが大きいことを示唆している。また、 $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ のピーク位置は $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ よりも短距離側にシフトしている。特に第 2 近接のピーク位置は第 1 近接と比べて大きくシフトしている。こ

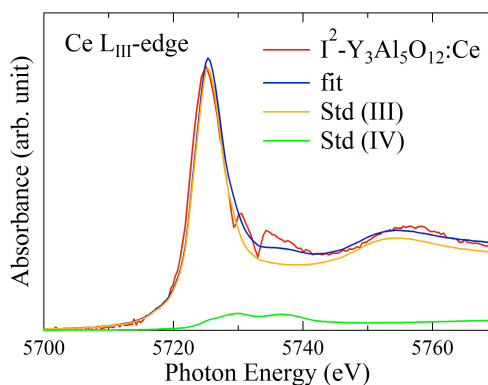


図 3. 室温における $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の Ce-L_{III} 吸収端 XAFS スペクトル

のように同じ YAG 構造を有するものの、発光強度と温度特性が異なる蛍光体における発光中心 Ce の局所構造は、発光強度およびその温度特性と関連付けられることが明確に示唆された。

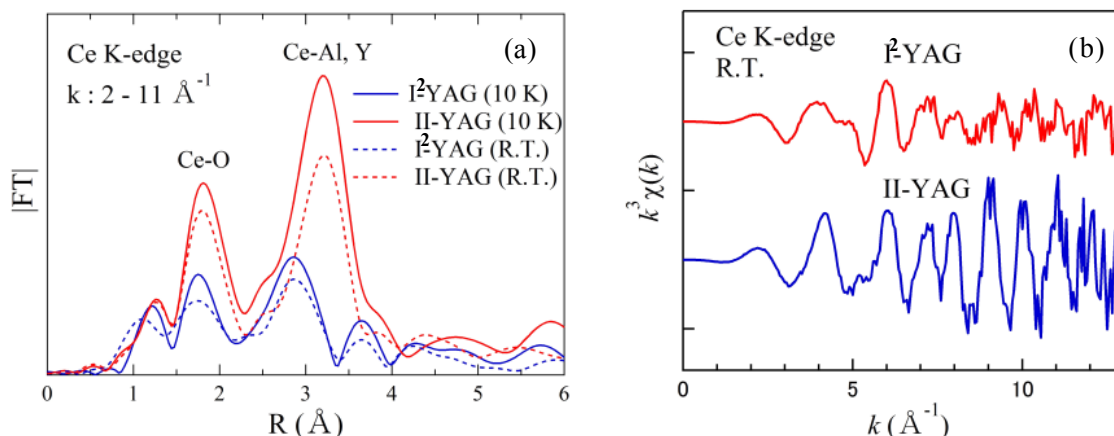


図4. (a) 10 K と室温における $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ と $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の動径構造関数と (b) 室温における $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ と $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の EXAFS 振動スペクトル

次いで、10 K から室温までの各温度における $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ と $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の動径構造関数を図5に示す。

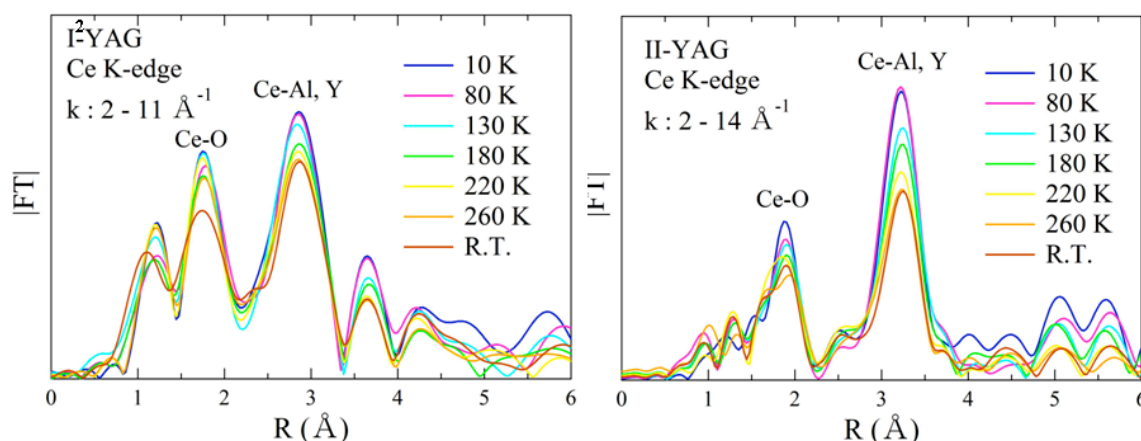


図5. 10 K から室温までの各温度における $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ と $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の動径構造関数

ガーネット結晶構造中の Y サイトを Ce イオンで置換したモデルを用い、 $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ と $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の動径構造関数の第一配位圏 (Ce-O) をフィッティングすることによって求めたデバイワラー因子の温度依存性を図6に示す。 $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ におけるピークフィッティングの誤差が総じて大きかったものの、温度特性が優れた $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ は $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ と比較して動的な乱れがほとんど無い低温下においてもデバイワラー因子が小さいことが明らかとなった。この結果は、発光中心である Ce 周りの静的な乱れが $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ よりも $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の方が明らかに大きいことを示し、Ce 発光中心周辺の原子が秩序立っているほど、発光特性に優れ、更に発光強度についても優れた温度特性を示すことが明らかとなった。 $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の第二配位圏をこのモデルでフィッティングすることはできなかったが、図5に示した動径構造関数の温度依存性から第二配位圏のデバイワラー因子の温度依存性も第一配位圏と定性的には同様の傾向を示すと考えられる。

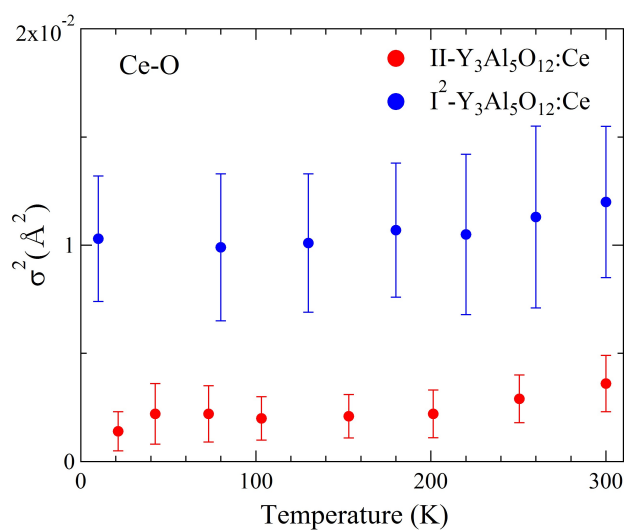


図 6. I²-Y₃Al₅O₁₂:Ce と II-Y₃Al₅O₁₂:Ce のデバイワーラー因子 (Ce-O)

今後の課題：

I²-Y₃Al₅O₁₂:Ce と II-Y₃Al₅O₁₂:Ce について発光強度が大きく変化する (図 2) 室温以上 (<200 °C) における XAFS スペクトル変化を測定し、実際に駆動させている白色 LED ランプ内の温度、特に 100 °C 付近で測定されるこれら試料の動径構造関数とその温度消光との関係を検討する。

また、Lu₃Al₅O₁₂:Ce をはじめ、(Y,Lu)₃Al₅O₁₂:Ce 蛍光体が示す温度特性の差にも注目し、Y₃Al₅O₁₂ 構造における Y サイトに Lu 等の希土類元素を固溶置換させたときの動径構造関数をそれぞれ測定し、それらが示す温度特性の差について検討が必要となる。

参考文献：

- [1] 上田恭太, 本間徹生, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **3**(2), 407 (2015)
- [2] 松本健, 北川真由美, BUNSEKI KAGAKU, **47**, 491 (1998)

©JASRI

(Received: November 25, 2015; Early edition: February 25, 2016;
Accepted: June 24, 2016; Published: July 25, 2016)