

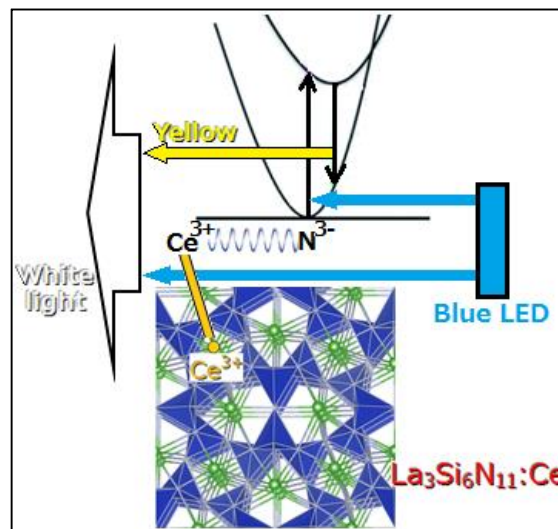
# Accounts of Materials & Surface Research

## Discovery of yellow nitride phosphor for white LED

Takatoshi Seto

Advanced Technologies Research Institute, Denka Corporation (present)  
3-5-1 Asahi-machi, Machida, Tokyo, 194-8560, Japan  
takatoshi-seto@denka.co.jp

A combination of blue LED and phosphors having longer wavelength of excitation can be a candidate for LED device lighting or display. Breakthrough occurred in the field of not only LED but also phosphors about two decades ago, then nitride phosphors appeared for the first time. Created several nitrides have been actually used in LED business and industry. Here, I describe the process of our discovery of new phosphor, blue-excited yellow  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$  (LSN). LSN has a significantly longer wavelength of excitation than a similar nitride,  $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}$ , has. In this article, the reason of significant difference in wavelength of excitation between LSN and  $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}$  was studied by use of Dorenbos theory concerning polarizability and coordination distance in phosphors. The study indicates that the calculated difference in energy level between 5d orbitals centroid and 4f orbital at one of the two Ce sites in LSN is much shorter than that at another Ce site in LSN and that at Ce site in  $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}$ , roughly coinciding with the centroid of the long wavelength of excitation in LSN. Not only high polarizability and shorter coordination distance but also Ce local structure of symmetric eight coordination is suggested as the reason of longer wavelength of excitation.



**Keyword:** Nitride phosphor, LED, Wavelength of excitation, Polarizability, Coordination distance

Takatoshi Seto received BSc, MSc, and DSc from the University of Tokyo in 1980, 1982, and 1997, respectively. He was a selected student for studying at the University of Cambridge, receiving Certificate of Postgraduate Study from the Faculty of Physics and Chemistry in 1991. He was an independent researcher at the structure and functional property+, PRESTO, JST from 1993 to 1996. At Mitsubishi Chemical Corporation he had researched LED phosphor as chief researcher and then team leader, and retired in 2012. He was invited to do and organize the research of phosphor as project leader and principal researcher at Samsung R&D Institute Japan. Now, he is currently the research advisor at Advanced Technologies Research Institute, Denka Corporation since 2015.



# 白色 LED 用黄色窒化物蛍光体の発見

瀬戸孝俊

アドバイザー

## 1. LED 用蛍光体の経緯

発光効率に優れた青色 LED が中村らにより見出されて以来[1]、ここ20年で、青 LED 又は近紫外 LED と蛍光体を組み合わせて照明やディスプレイをつくる試みと研究開発がなされてきた。それ以前に良く研究され、実用化されていた蛍光体は、珪酸塩、リン酸塩、アルミン酸塩等の酸化物、硫化物、ハロゲン酸塩等であった。その多くは、青 LED の発光波長 450nm 付近で励起されず、短波長励起であるため、青 LED との組み合わせにマッチしなかったし、励起波長がマッチしていても、LED 照明用等に要求される使用時の寿命が十分でないものが多かった。現在、青 LED 用として主役を担っている賦活元素は、第一に  $\text{Eu}^{2+}$ 、第二に  $\text{Ce}^{3+}$ 、第三に  $\text{Mn}^{4+}$  といえよう。青 LED 用では、蛍光灯等の水銀輝線 254nm やプラズマディスプレイ等の 147nm 又は 172nm という短波長の励起源の場合によくみられる母体励起、そして、賦活元素にそのエネルギーが流れるメカニズムが主流ではなく、青光が母体中の賦活元素に直接吸収される直接吸収が主流となる。そして、 $\text{Eu}^{2+}$  や  $\text{Ce}^{3+}$  では、励起は、 $4f \rightarrow 5d$  軌道の遷移過程が、発光は、 $5d \rightarrow 4f$  軌道の遷移過程が担っている。 $\text{Eu}^{2+}$  や  $\text{Ce}^{3+}$  の  $5d$  軌道は、近傍のアニオン配位子により結晶場分裂(錯体の分野での  $3d$  軌道の配位子場分裂と同様)を受け、また、アニオンからの  $\text{Eu}^{2+}$  や  $\text{Ce}^{3+}$  への電子の流れやすさを表す Nephelauxetic 効果を受けるため、それぞれ、 $5d$  軌道の分裂幅増大、及び、 $5d$  軌道の重心のエネルギーレベルの低下がおり、近傍アニオンによってほとんど変化を受けない  $4f$  軌道レベルと  $5d$  軌道とのエネルギー差が縮まるため、 $4f \rightarrow 5d$  における励起帯が長波長化する

し、 $5d$  の最低レベル  $\rightarrow 4f$  軌道における発光が長波長化する。

青 LED 用に、従来の酸素アニオン配位子よりも励起・発光を長波長化できそうなものは、窒素アニオンと考えることは自然なことであつたろう。しかし、本当に窒化物の母体が実用的な蛍光体にまでたどりつくには、長波長励起以外の数々の乗り越える特性上の関門があつたはずである。第一に、概して、酸化物より窒化物の方がバンドギャップが少々狭くなる傾向があつたので、発光が十分とならなかつたかもしれないこと、第二に、配位座標モデルにて励起曲線と発光曲線の交差点から励起エネルギーがすり抜ける割合が多かつたかもしれないこと、第三に、発光を阻害する窒化物に特有な致命的欠陥が発生したかもしれないこと、第四に、長時間の使用に耐えられない窒化物に特有の致命的な欠陥があつたかもしれない。2000 年頃に初めて登場した、結晶構造学的に 100%窒化物である  $\text{Eu}^{2+}$  賦活蛍光体は、そのような初物の持つ懸念(上記第一、二、三)をほとんど払拭するようなものであつた[2]。その後、すぐに、日本、ドイツ、オランダを中心に新規窒化物蛍光体創出競争がおり[3-6]、今に至っている。なお、数少ない安定で、青光励起という長波長励起が可能な黄色  $(\text{Y,Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (YAG と呼称)と青 LED とを組み合わせた LED 照明の開発は、窒化物蛍光体の登場より早く、青 LED を発明した日亜化学が実施した。多くの窒化物、酸窒化物、酸化物の蛍光体が研究されてきたが、実際には限られた数の蛍光体のみが LED 用に使われているのが現状である。次に、第2節にて、筆者らが発見した青励起黄色窒化物蛍光体  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$  (LSN と呼称)を紹介し[4]、発見

**Table 1.** Effect of prepared La/Si ratio on the formation of  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$  phase and  $\text{LaSi}_3\text{N}_5$  phase

Prepared La/Si molar ratio	Composition on preparation	Normalized emission intensity		Crystal phase on XRD	
		Blue	Yellow	$\text{LaSi}_3\text{N}_5$	$\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$
0.5	$\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	0.71	0	—	—
0.56	$\text{La}_{3.36}\text{Si}_6\text{N}_{11.36}$	0.39	0.83	0.13	0.45
0.62	$\text{La}_{3.72}\text{Si}_6\text{N}_{11.72}$	0	1.0	0	0.68
0.66	$\text{La}_4\text{Si}_6\text{N}_{12}$	0	0.62	0	1

に至ったプロセスを解説し、第3節にて、LSNが青 LED 用にマッチした長波長励起帯を有する原因を解明すべく、著者が粗計算をした結果を報告し、解説を加える。

## 2. 青 LED 用窒化物蛍光体 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ (LSN)の発見

Ce 賦活の希土類元素—Si—N の多元系の窒化物探索をしていたときに、微弱であるが、青ランプ照射により、黄色に発光する粉の存在に気付いた。後に確定した組成は、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$  であるが、当時は、La:Si 仕込み比が 3:6 では発光せず、4:6 で黄色に光っていた。こういった点が、組成比を変えたランダムな探索法の優位な点の一つといえる。[4]に掲載されている図の要点を表1として示す。一方で、オスラムからは、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$  が青色に発光する蛍光体であるとする特許出願がなされていた[7]。仕込み組成でみるならば、筆者らの表1の一行目と合致している。我々は、新規結晶構造の発見も視野に入れて元素比をふらした探索研究をしていたので、オスラムの結果にとらわれることはなかった。La/Si 仕込み比が3から 3.36 に少し増えただけで、青色発光に混じって黄色発光が見えるようになった。無機蛍光体は、主に結晶成分が発光するので、発光物質特定には X 線回折パターンが重要であるが、複数の発光があり、微弱な発光の場合、発光起源の X 線回折パターンを特定することは難しい。この段階では、仕込み組成に近い  $\text{La}_5\text{Si}_9\text{N}_{17}$  新規相を考えることも可能であったが、結晶相は、主に  $\text{LaSi}_3\text{N}_5$  相と

$\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$  相からなっているようにみえた。更に La/Si 比を増やしたところ、青色発光が消失し、黄色発光のみとなった。X 線回折パターンから  $\text{LaSi}_3\text{N}_5$  相が消失し、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$  相が増大した。この時点で、黄色発光物質は、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$  相らしいことが強く推定された。 $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}$  は青色に発光することが報告されていた。図1に、典型的な  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$  の励起・発光スペクトルを示す。では、なぜ、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$  仕込みで  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$  が生成しなかったのだろうか。以下にそれについて述べる。

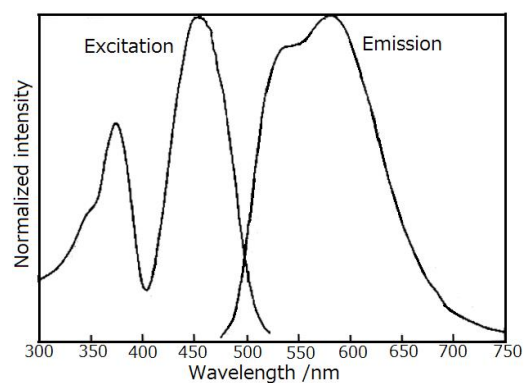


Figure 1. Excitation and emission spectra of  $\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$

表1は、 $\text{CeO}_2$  を使用した実験結果である。窒化物を母体とした蛍光体の実験の場合でも、 $\text{Eu}^{2+}$ や  $\text{Ce}^{3+}$ といった賦活元素の原料は、微量しか導入しないため、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ や  $\text{CeO}_2$ が一般的であった。 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$  以前に発見された青励起赤色蛍光体  $\text{CaAlSi}_3\text{N}_7:\text{Eu}$  は、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  使用の場合と  $\text{EuN}$  使用の場合とで輝度に大きな違いが認められなかった。しかしながら、

**Table 2.** Comparison of CeN and CeO<sub>2</sub> starting materials

Molar ratio of Ce	Relative intensity in case of CeN		Relative intensity in case of CeO <sub>2</sub>	
	Blue emission	Yellow emission	Blue emission	Yellow emission
0.015	0	0.41	0	1
0.03	0	0.48	0.15	0.74
0.055	0	0.67	0.32	0.42
0.1	0	1	-	-
0.15	0	0.85	0.5	0
0.3	0.05	0.57	0.47	0
0.6	-	-	1	0

La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce の場合は、CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu とはその挙動が大きく異なった。

表2に、CeN を使用した場合の黄色発光と青色発光の挙動、及び、CeO<sub>2</sub> を使用した場合のそれらの挙動を示す[4]。CeN の場合、Ce0.15 モルまでは黄色発光のみで青色光は全く発生せず、Ce0.3 モルとなってようやく青色光が微弱に発生しはじめた。それに対し、CeO<sub>2</sub> の場合、Ce 濃度が小さな 0.015 モルでは黄色発光のみであったが、Ce0.15 モルではすでに青色光のみで、黄色光が全く発生しなかった。更には、CeN や CeO<sub>2</sub> による X 線回折パターン上の LaSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 相と La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> 相の挙動が、表2の青色発光と黄色発光の挙動とはほぼ一致した。表2の CeO<sub>2</sub> の場合に、黄色発光がわずかに Ce0.015 モル付近で減少し始めるのは、Ce の濃度消光によるものでなく、CeO<sub>2</sub> 中の酸素の増大のためと結論した。合成後の蛍光体中の酸素の元素分析をしたところ、蛍光体中の酸素濃度が CeO<sub>2</sub> や CeN 中の酸素量に相関することがわかり、本結論が支持された。

LED デバイスにおいては、作動中に、LED チップからの発熱や蛍光体からの発熱により、温度が上昇するため、100-150°C の温度領域での発光強度の減少が重要視された。近年では、LED チップのパワーアップに伴い、150°C 以上の温度領域も問題にすることがある。このような温度消光の程度を La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce について測定したところ、従来型の (Y,Gd)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce

(YAG と称する)よりも良好であることが判明した。また、実際の LED デバイスに組み込んでの長時間の高温・高湿下の作動試験も良好であった。

### 3. LSN が長波長励起可能な理由

この LSN の長波長励起の解釈の前に、それ以前に発見されていた紫外励起青色蛍光体 LaSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub>:Ce と LSN とを結晶構造の上から比較してみる。図2と図3に、それぞれの母体の結晶構造イメージを示す。斜方晶、空間群 P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> の LaSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub> では、SiN<sub>4</sub> 四面体が頂点共有と稜共有の両方で連なり、Ce が置換しうる La サイトが7個のNの配位を受けており(本解説にては、3.1 Å を超える距離のものを、実質的に配位していないとして除外)、そのうち6個のNがそれぞれ2個の Si に配位し、1個の N が3個の Si に配位している。正方晶、空間群 P4bm の La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> は、c軸方向に重なるような層状構造をなしており、SiN<sub>4</sub> 四面体が全て頂点共有となっており、Ce が置換しうる La サイトが2種類あり、La<sub>1</sub> サイトが La<sub>2</sub> サイトの2倍量存在し、両サイトとも8個のNの配位を受けており、La<sub>1</sub> サイトでは7個のNがそれぞれ2個の Si に、1個のNが3個の Si に配位しており、La<sub>2</sub> サイトでは、8個のN全てがそれぞれ2個の Si に配位しており、配位対称性は La<sub>2</sub> サイトの方がより高い。

この結晶構造上の配位距離と分極率から5d軌道のエネルギーレベル低下を粗く予測する粗理論が提出されている。Nephelauxetic効果ともいえる5d軌道の重心の低下が定量できれば、励起波長の平均波長が予測できることになる。次に、粗理論を紹介する。

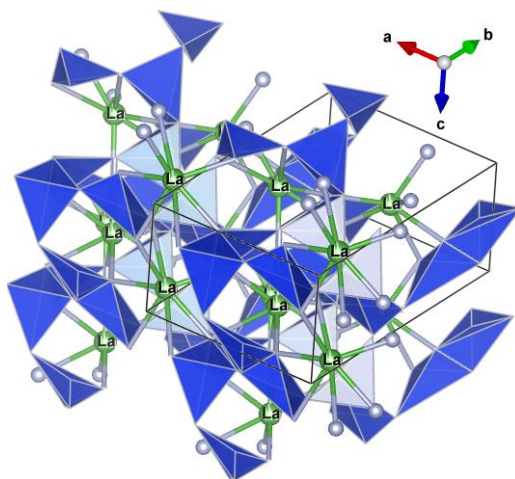


Figure 2. Structural image of  $\text{LaSi}_3\text{N}_5$

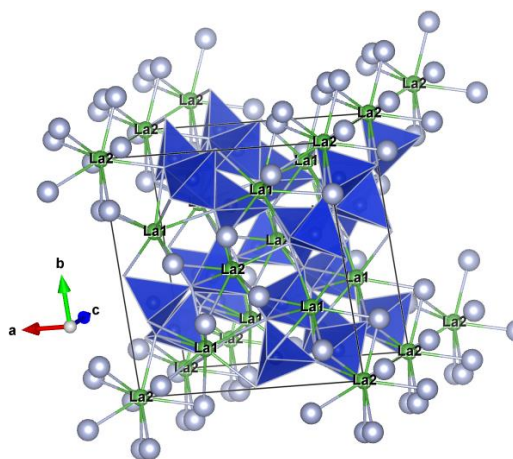


Figure 3. Structural image of  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$

MorrisonとAullらが<sup>3</sup>,  $\text{Ce}^{3+}$ 等の5d軌道の重心のエネルギーレベルが、配位するアニオンの分極率と配位距離によって関係づけられることを示し[8][9]、Dorenbosにより強調された[10]。

$$\varepsilon_c = (e^2/4\pi\varepsilon_0)(\langle r^2 \rangle_{5d} - \langle r^2 \rangle_{4f}) \sum_{i=1}^N \alpha_i / R_i^6 \quad (1)$$

$\varepsilon_c$ : 5d分裂軌道の重心のエネルギー低下

(自由イオンのレベルからのシフト分)

- $e$ : 電子の電荷
- $\varepsilon_0$ : 真空での誘電率
- $\langle r^2 \rangle$ : 電子の位置  $r$  の二乗の期待値
- $\alpha_i$ : 配位子  $i$  の分極率
- $R_i$ : 配位子  $i$  と  $\text{Ce}^{3+}$  との距離

$\text{Ce}^{3+}$ が置換することによる格子緩和の影響を考慮して、母体の結晶構造データから得られる、 $\text{Ce}^{3+}$ が置換する前の母体中カチオンのイオン半径と  $\text{Ce}^{3+}$ のイオン半径の差  $\Delta R$  の約半分を  $R_i$  の計算に適用し、 $\text{Ce}^{3+}$ における  $\langle r^2 \rangle_{5d}$  と  $\langle r^2 \rangle_{4f}$  を計算することにより、次式を得た[10],[11]。

$$\varepsilon_c = 1.79 \times 10^{13} \sum_{i=1}^N \alpha_i / (R_i - 0.6 \Delta R)^6 \quad (2)$$

$R_i$ :  $\text{Ce}^{3+}$ が置換する母体中カチオンと配位子との距離(母体の結晶構造データベースからの情報)

Dorenbosは、更に、この  $\text{Ce}^{3+}$ に配位する各アニオンの分極率を蛍光体の母体のアニオンの分極率  $\alpha_{sp}$  と同等であるとしている。

$$\alpha_i \approx \alpha_{sp} \quad (3)$$

この式の妥当性は、筆者が確信できているものではないが、16種のフッ化物蛍光体と30種の酸化物蛍光体の実際の励起スペクトルに対して、(2)式及び(3)式の使用により辻褄の合う計算値が得られている。

化合物のアニオン分極率  $\alpha_{sp}$  と化合物中のカチオンの平均電気陰性度  $\chi_{av}$  の間には次の相関が得られている。

$$\alpha_{sp}(\text{O}) = 0.33 + 4.8 / \chi_{av}^2 \quad (4)$$

$$\alpha_{sp}(\text{F}) = 0.15 + 0.96 / \chi_{av}^2 \quad (5)$$

近年、窒化物においても関係式が得られた[12]。

$$\alpha_{sp}(\text{N}) = 0.87 + 18.76 / \chi_{av}^2 \quad (6)$$

$\alpha_{sp}(O)$ ,  $\alpha_{sp}(F)$ ,  $\alpha_{sp}(N)$ は、それぞれ、酸化物母体、フッ化物母体、窒化物母体の  $\alpha_{sp}$  である。

**Table 3.** Calculated centroid shift  $\epsilon_c$  in LaSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub>:Ce

Distance R <sub>i</sub> of each La-N (Å)	Contribution to $\epsilon_c^*$ (cm <sup>-1</sup> ) = $1.79 \times 10^{13} N / (R_i - 0.6 R)^6$
2.571	3685
2.485	4526
2.922	1701
2.591	3516
2.578	3625
2.888	1826
2.943	1629
$\epsilon_c$ (sum) $2.05 \times 10^4$ cm <sup>-1</sup>	
Excitation centroid $3.07 \times 10^4$ cm <sup>-1</sup> (326nm)	
* R: 0.018 Å. Polarizability N: 7.066	

**Table 4.** Calculated  $\epsilon_c$  in La<sub>1</sub> of LSN

Distance R <sub>i</sub> of each La-N (Å)	Contribution to $\epsilon_c^*$ (cm <sup>-1</sup> ) = $1.79 \times 10^{13} N / (R_i - 0.6 R)^6$
2.551	4024
2.853	2051
2.623	3406
2.853	2051
2.853	2051
2.674	3031
2.863	2009
2.674	3031
$\epsilon_c$ (sum) $2.17 \times 10^4$ cm <sup>-1</sup>	
Excitation centroid $2.96 \times 10^4$ cm <sup>-1</sup> (338nm)	
* R: 0.010 Å. Polarizability N: 7.503	

そこで、これらの粗理論を使って、LSN と LaSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub>:Ce の5d分裂軌道の重心のエネルギーレベルが自由イオンレベルから下方にシフトしている分を表す  $\epsilon_c$ 、次に、4f→5d遷移の励起帯の重心の波長を概算することにより、実際の励起ピークの波長と比較することがで

**Table 5.** Calculated  $\epsilon_c$  in La<sub>2</sub> of LSN

Distance R <sub>i</sub> of each La-N (Å)	Contribution to $\epsilon_c^*$ (cm <sup>-1</sup> ) = $1.79 \times 10^{13} N / (R_i - 0.6 R)^6$
2.650	3200
2.644	3244
2.650	3200
2.644	3244
2.650	3200
2.644	3244
2.650	3200
2.644	3244
$\epsilon_c$ (sum) $2.58 \times 10^4$ cm <sup>-1</sup>	
Excitation centroid $2.54 \times 10^4$ cm <sup>-1</sup> (393nm)	
* R: 0.010 Å. Polarizability N: 7.503	

きる。表3, 4, 及び5には、それぞれ、それらの計算値が示されている。なお、 $\epsilon_c$ については、Jia らが最近計算しており[13]、彼らによる計算値 21380 cm<sup>-1</sup>, 23671 cm<sup>-1</sup>, 25166 cm<sup>-1</sup>に対して、著者による計算値が  $2.05 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup>,  $2.17 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup>,  $2.58 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup>となり、その傾向が概ね一致した。

励起スペクトルにおける各励起帯は、Ce<sup>3+</sup>の4f軌道の二本の軌道<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>と<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>のうち常に1つの同じ軌道から5dの各分裂軌道に励起されて得られるので、両者のエネルギー差が各励起帯の波長に相当する。4f軌道のエネルギーレベルはわかっているので、上記  $\epsilon_c$  の値から、それぞれ、励起帯の平均位置が、 $3.07 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup> (LaSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub>:Ce)、 $2.96 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup> (LSN の La<sub>1</sub> サイトの Ce<sup>3+</sup>の場合)、 $2.54 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup> (LSN の La<sub>2</sub> サイトの Ce<sup>3+</sup>の場合)と計算された。一方、実際の励起スペクトルから、La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>5</sub> の励起帯の位置が  $3.85 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup> (260 nm)、 $3.55 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup> (282 nm)、 $3.19 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup> (313 nm)、 $3.01 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup> (332 nm)、 $2.82 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup> (354 nm)と判明しているので[14]、励起帯のエネルギー基準の平均位置は  $3.29 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup> (304 nm)となる。図1において、La<sub>2.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> の励起帯の位置があまり明確でないが、 $3.18 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup> (314 nm)、 $2.89 \times 10^4$

cm<sup>-1</sup> (346 nm), 2.65 × 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> (377 nm), 2.18 × 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> (459 nm)であり、その場合、5d分裂軌道のうち2本が縮退していることになる。あらゆる1組の縮退を想定すると、励起帯の平均位置が 2.62 × 10<sup>4</sup> ~ 2.82 × 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> (355 ~ 382 nm)領域にあるとわかる。(実測値, 計算値)が、La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>5</sub> → (3.29 × 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>, 3.07 × 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>), La<sub>2.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> → (2.62 × 10<sup>4</sup> ~ 2.82 × 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>, 2.96 × 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> (Ce<sub>1</sub>の場合) / 2.54 × 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> (Ce<sub>2</sub>の場合))となった。主に平均分極率と賦活元素への配位距離のみをたよりとする Dorenbos 式計算は大きな誤差を含むが、この計算結果から、なぜ、みかけ上類似する LaSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub>:Ce が短波長励起で、青 LED 用とならず、LSN が長波長励起で青 LED 用となりえているかを読み取ることができる。LSN, Ce<sub>2</sub> サイトの配位距離が LaSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 系や LSN, Ce<sub>1</sub> サイトの値より少し短く、LSN の La/Si 比が LaSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 系より少し大きく、LSN のアニオン分極率が少し大きいいため、励起波長が長くなっていると考えられた。Ce<sub>2</sub> サイトが LSN の青色励起・黄色発光を主に形づくっていると解釈された。発光がおこるためには、4f軌道のエネルギーレベルが価電子帯より上にあり、5d軌道のエネルギーレベルが伝導帯より下にある必要がある。この伝導帯と価電子帯の差であるところのバンドギャップを Jia らが計算したところによると[14]、La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> のバンドギャップが、LaSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub> のそれより狭く、4f軌道と5d軌道のエネルギー差が大きい Ce<sub>1</sub> サイトが発光に寄与していないことを示唆した。このことは、LSN の長波長励起は Ce<sub>2</sub> サイトによるものとの著者による強い推論と矛盾のないものとなっている。

励起の長波長化には、結晶場分裂の増大の寄与もある。LSN の Ce<sub>2</sub> サイトは、C<sub>4</sub> の配位対称性の8配位構造となっている。これは、4配位 N に、ぶつからないように角度を変えて2組目の4配位が付け加わったものと考え、4配位による結晶場分裂の2倍近くの大きな結晶場分裂が得られていると解釈でき、配位対称性の良い8配位構造が長波長励起に有利であると考えられる。

#### 4. おわりに

蛍光体においては、対象が結晶であるだけに、成立する元素組成比はあらゆる比率でなく、とびとびの比率のみとなるため、新規蛍光体の創出に難しさが伴う。望む特定の励起波長や発光波長を厳密に設計することも困難であるが、多数の優れた研究者の実験的、理論的知見により、多少の設計指針がもてるようになってきている。近年では、特に、LED ディスプレイにおいて、幅の狭い発光の蛍光体が求められている。LED 用蛍光体の研究が始まってほぼ 20 年経ったが、特性の原理の構築や更なる新規系の創出に対する意義は未だに終了となっておらず、興味深い分野である[15]。最後に付言すれば、本文で述べた LSN の発見が実際に世の中の役に立っていることから、基礎研究の意義をあらためて感じざるを得ない。

#### 5. 謝辞

LSN の発見を含む La 系の探索研究は、著者が三菱化学株式会社に在籍中に実施した研究であり、三菱化学に深く感謝致します。本探索研究は、三菱化学在籍中の木島直人氏、及び、物質・材料研究機構の広崎尚登氏(現在フェロー)との共同研究の中で筆者がなしたものであり、謝意を表します。計算と解釈は自宅でのものです。本文の内容とは無関係であります。現所属デンカ株式会社先進技術研究所に謝意を表します。

#### References

- 1) S. Nakamura and G. Fasol, *The blue laser diode: GaN Based Light Emitters and Lasers*, Springer, Berlin, 1997.
- 2) H.A. Hoppe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, and A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids*, **2000**, 61, 2001-2006.
- 3) K. Uheda, N. Hirotsaki, H. Yamamoto, H.

Yamane, Y. Yamamoto, W. Inami, and K. Tsuda, *The 206<sup>th</sup> Annual Meeting of the Electrochemical Society* (Abstract No. 2073), Honolulu, Oct. 3, **2004**.

4) N. Kijima, T. Seto, and N. Hirosaki, *ECS Trans.*, **2009**, 25, 247-252.

5) Y.Q. Li, G. de With, and H.T. Hintzen, *J. Alloys Compd.*, **2004**, 385, 1-11.

6) C. Hecht, F. Stadler, P.J. Schmidt, J.S. Gunne, V. Baumann, and W. Schnick, *Chem. Matter.*, **2009**, 21, 1595-1601.

7) US Patent No. 6670748.

8) C.A. Morrison, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72, 1001-1002.

9) B.F. Aull and H.P. Jenssen, *Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 6640-6646.

10) P. Dorenbos, *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 15640-15649.

11) P. Dorenbos, *J. Lumin.*, **2003**, 105, 117-119.

12) T. Wang, Z. Xia, Q. Xiang, S. Qin, and Q. Liu, *J. Lumin.*, **2015**, 166, 106-110.

13) Y. Jia, A. Miglio, S. Ponce, X. Gonze, and M. Mikami, *Phys. Rev. B*, **2016**, 93, 155111-1-11.

14) L.Y. Cai, X.D. Wei, H. Li, and Q.L. Liu, *J. Lumin.*, **2009**, 129, 165-168.

15) T. Seto and T. Izawa, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2015**, 4, R83-R88.