

## XAFS による真空紫外線励起用新規開発緑色蛍光体の構造解析

(実験責任者) 徳島文理大学工学部 國本 崇  
高輝度光科学研究センター 本間 徹生  
鳥取大学工学部 小林 篤史、折田 真也、中島 康裕

### はじめに

大型フラットパネルディスプレイの本命として市場が拡大しているプラズマディスプレイパネル (PDP) は、Xe 放電による真空紫外線 (147nm 共鳴線、172nm エキシマ) を励起源として蛍光体を発光させ 3 原色を得ている。青色蛍光体は  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  に 2 価 Eu を添加した材料 (通称 BAM) が用いられているが、この蛍光体は結晶構造に起因して熱・紫外線などの負荷により輝度が低下する。この劣化は XAFS による局所構造解析から Eu の価数変化がその原因であるということが明らかになっている。また、緑色蛍光体には、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  に 2 価 Mn を添加した材料が用いられている。この蛍光体は Xe イオン衝撃により母体結晶が劣化し輝度劣化を生じる問題、また蛍光体母体に電荷が蓄積されにくく PDP の駆動に必要なプライミング放電の電圧が高くなるという問題があり、新たな蛍光体が求められている。

我々は新しい緑色蛍光体として Tb を添加した  $\text{SrGd}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  蛍光体を開発した。本蛍光体は、Xe エキシマ励起では比較的高い発光効率を示すが、Xe 共鳴線では励起効率が低く、高エネルギー紫外線照射時には劣化が見られるという課題があった。この問題を解決すべく、Tb を添加した  $\text{BaGd}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  蛍光体について、フッ素を原料に導入し低温合成することで 200nm より短波長側で、励起効率を増大させた蛍光体の合成に成功した。(図 1) 特に 1000 °C で合成した試料については、3 倍@147nm、2 倍@172nm と大幅に増え、スペクトル形状にも変化が見られることから、光吸収そのものの変化と、その吸収中心からのエネルギー伝達効率の増加が起こっていると考えられる。化学分析によりフッ素が化合物内部に相当量含まれていることは確認したため、PL 励起スペクトルの変化は、F の導入により母体のバンド間遷移の結合状態密度が変化したこと (例えば  $\text{O}2p$   $\text{Ba}5d$  に  $\text{F}2p$   $\text{Ba}5d$  が付与する等) に起因すると考えられる。これは O から F への置換が起こり、カチオン周辺の局所構造が変化した結果であると推測される。XAFS によりこれを元素選択し、実験的に明らかにすることが本研究の目的である。以下に結果を報告する。

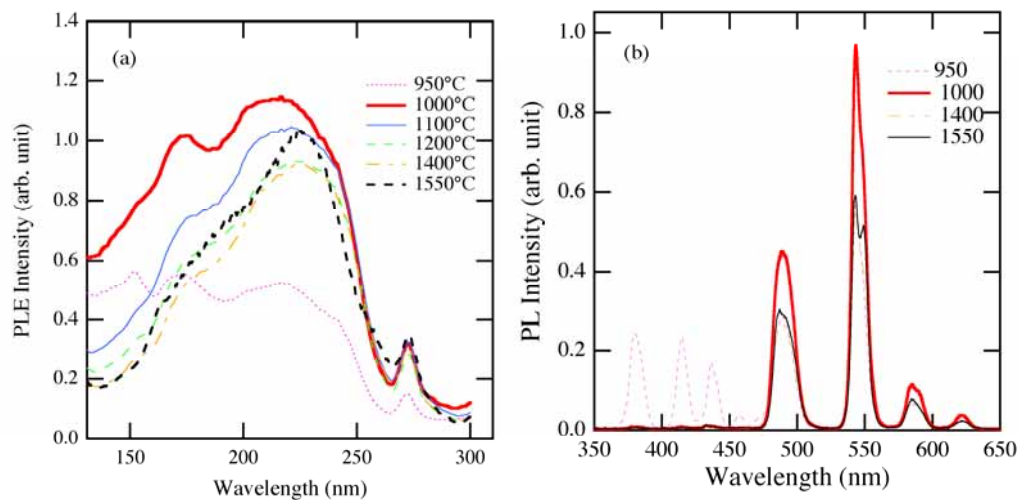


図1. 異なる温度で合成したBaGd<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub>:Tb,Fの(a)PL励起スペクトルと(b)PL発光スペクトル

### 実験

表1の蛍光体粉末について、Tb-K端、Ba-K端およびGd-K端でのEXAFS測定を行った。測定は全ての試料について透過法で行った。

測定した試料のうち1550で焼成した試料については、図2に示す通り、オキシアパタイト(六方晶(No.176))によるピークのみを示しており、単相の試料であることが確認されている。フッ素が結晶中に残留した試料(1400以下)については、各々のピークに分裂が見られる。なお、回折線幅や強度に若干変化はあるが、フッ素を含む試料で回折ピーク位置に変化はほとんどない。アパタイトと同一の晶系は保っているようであり、格子定数がそれぞれ異なる、フルオロアパタイトと、オキシアパタイトが共存しているものと推測している。このため、得られたEXAFS信号は、2相の信号の重ね合わせになっていると考えられる。今回単相で得られている1550で焼成した試料(オキシアパタイト)のEXAFSと比較することで、F添加で現れたと考えられるフルオロアパタイトでカチオン周辺の局所構造が変化したかどうかトレースした。

表1. 測定に用いたBaGd<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub>:Tb,F蛍光体

試料	焼成温度 (°C)	F分析量 (wtppm)	O/(O+F)	F/(O+F)
BaGd <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>13</sub> :Tb	1550	240	0.999	0.001
BaGd <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>13</sub> :Tb,F	1400	9800	0.958	0.042
BaGd <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>13</sub> :Tb,F	1200	-	-	-
BaGd <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>13</sub> :Tb,F	1100	-	-	-
BaGd <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>13</sub> :Tb,F	1000	25000	0.892	0.108

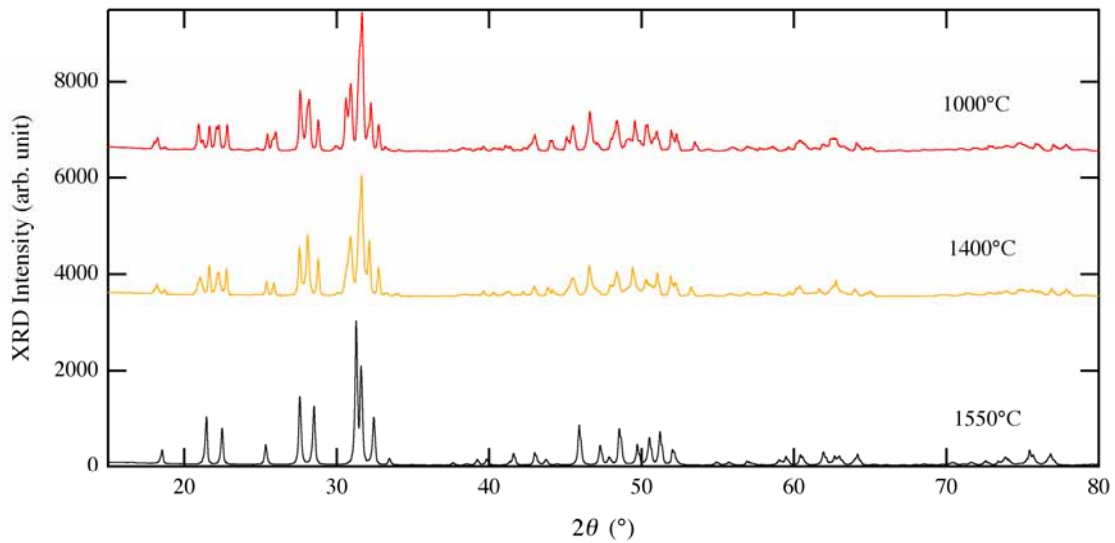


図 2. 測定した試料の X 線回折プロファイル

### 実験結果と考察

図 3 に Ba-K 端、図 4 に Gd-K 端、図 5 に Tb-K 端で測定した、各試料の動径構造関数をそれぞれ示す。いずれについても概ね 2 つの配位圏（第一配位圏:  $2\text{\AA}$  近辺 (酸素 / フッ素)、第二配位圏:  $2.5 \sim 4\text{\AA}$  付近 (ケイ素、酸素、アルカリ土類、希土類)) に対応するピークが観測されており、ピーク位置についてそれほど差はないが、合成温度とともにどの吸収端についてもプロファイルに変化が見られる。ほぼ完全な酸化物で単相と考えられる 1550 の試料と比較すると、特に変化が大きいのは、Ba-K 端である。Ba-K 端では F を含む 1400 以下で合成した試料では、1550 の試料の  $3\text{\AA}$  のピークがほぼ見えなくなり、かわりに  $2.5\text{\AA}$  付近のピークが明瞭になっている。第一配位圏のピークについては、極端ではないがピークの幅が広がっているのと、やや長距離側にシフトしている。第一配位圏のピークシフトは、Tb-K 端でも見られる。Gd-K 端ではこの傾向はほとんど見られない。

このように F 添加に伴い動径構造関数のプロファイルに若干の変化が見られることはわかったが、新規に現れたと推測されるフルオロアパタイトが単相化できていないことから、動径構造関数の変化が直接構造変化を示しているものであるかどうか不明である。また、図 6、7 に示すオキシアパタイトケイ酸塩と既存のハロリン酸アパタイトの結晶構造の比較からフッ素の影響があるサイトは限られていること、またそのサイトについても酸素の配位のほうが多いことを考慮すると、議論はさらに困難である。

フルオロアパタイトの単相化と回折実験による構造解析の後、再度 EXAFS 測定を行い、局所構造の変化と PL 励起スペクトルの変化が対応するものであるかどうかを議論したい。

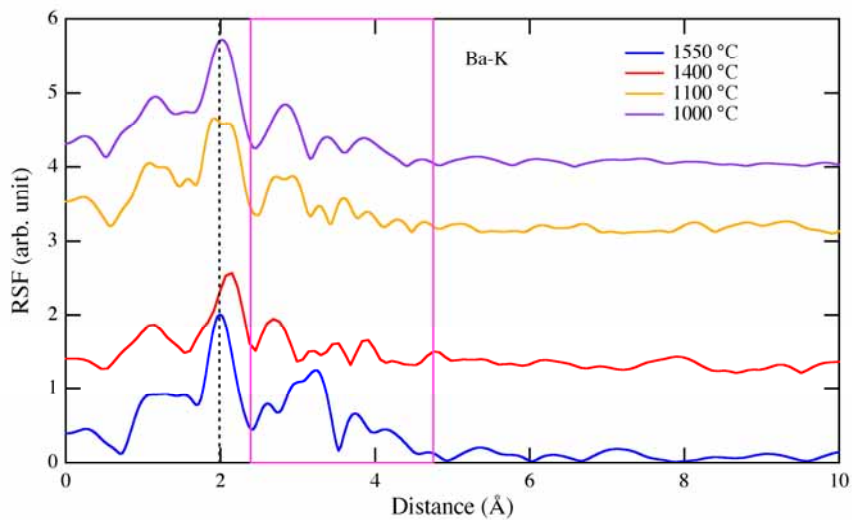


図 3. 各試料の動径構造関数 (Ba-K 端)

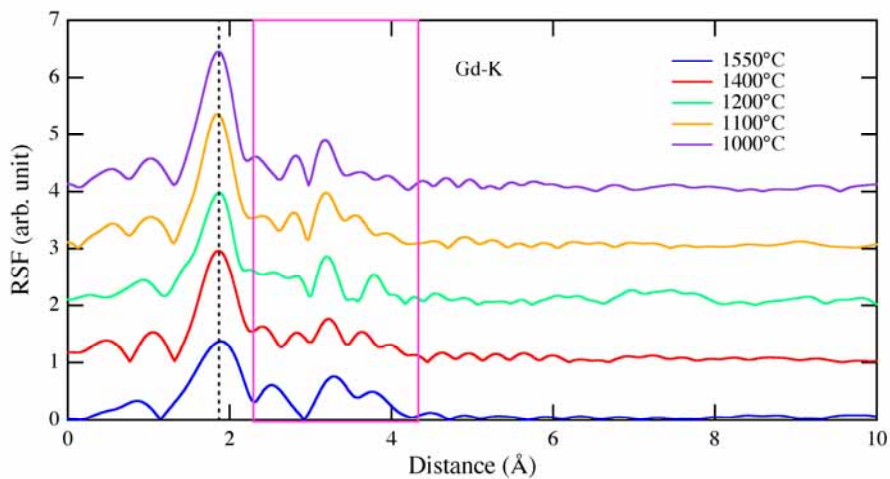


図 4. 各試料の動径構造関数 (Gd-K 端)

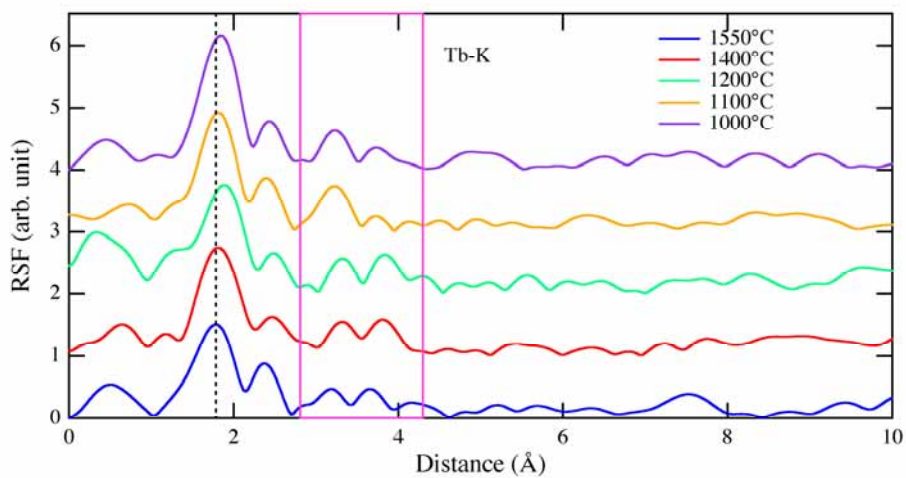


図 5. 各試料の動径構造関数 (Tb-K 端)

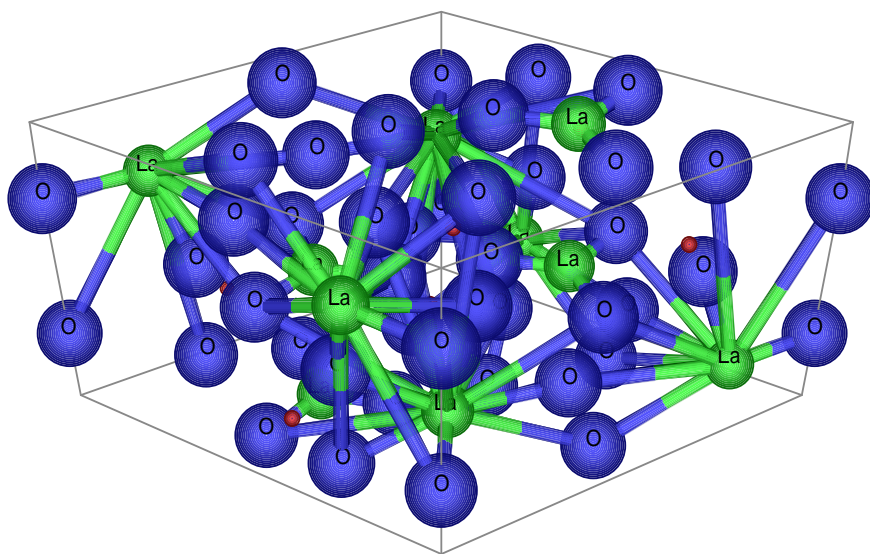


図 6.  $(Ca_2La_6)(SiO_4)_6O_2$  の結晶構造 (Ca と La はサイト共有)

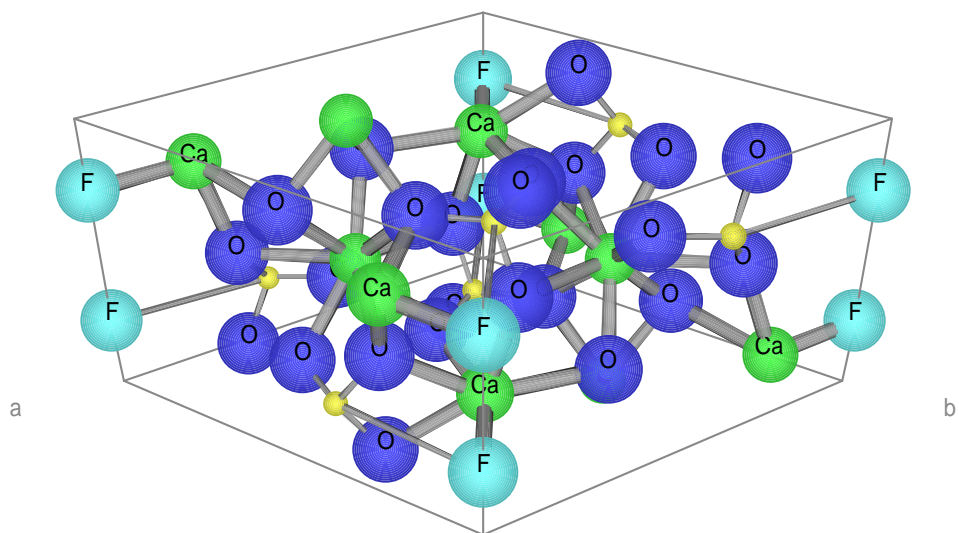


図 7.  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  (ハロリン酸アパタイト) の結晶構造