

次世代電界放出型ディスプレイ用新規緑色蛍光体  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$  の  
XAFS による Mn 価数および局所構造の解明  
Study on Mn Ions in  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  New Green Emitting Phosphor for Next  
Generation FED by XAFS Analysis

小南裕子<sup>a</sup>, 名倉利樹<sup>a</sup>, 清野俊明<sup>b</sup>, 中西洋一郎<sup>a</sup>, 原和彦<sup>a</sup>  
Hiroko Kominami<sup>a</sup>, Toshiki Nagura<sup>a</sup>, Toshiaki Seino<sup>b</sup>, Yoichiro Nakanishi<sup>a</sup>, Kazuhiko Hara<sup>a</sup>

<sup>a</sup>静岡大学電子工学研究所, <sup>b</sup>日本製鋼所

<sup>a</sup>Research Institute of Electronics, Shizuoka University, <sup>b</sup>Japan Steel Works

本研究の目的は、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$  緑色蛍光体の高輝度化に向けて、Mn 発光中心の局所構造と発光特性の関係を明らかにすることである。これまで、原料混合比を最適化することにより、従来型の高輝度化手法である還元処理をせずに、同程度の輝度が得られることを見出してきた。この結果は、合成プロセスで消費されるエネルギーコストを大幅に削減できる点で重要であったが、さらに本研究の XAFS 分析により、発光の輝度と色純度が発光中心の状態に大きく依存することを明らかにし、今後の特性向上のための指針を得た。

To improve the luminescent efficiency of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$  green phosphor, we have investigated the relationship between the local structure of Mn luminescent center and the luminescent characteristics of the phosphor. The cathodoluminescence properties depended strongly on the mixing ratio of starting materials and the reduction temperature. In terms of decreasing the energy needed for the synthesis process, it should be noted that intense CL was obtained by selecting the proper ratio without the reduction treatment, which was generally used for increasing the luminance. The XAFS study has clarified the dependence of the luminance and the color purity of the phosphor on the state of the luminescent center, which is a key to improve further the luminescent property.

キーワード：  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ , Solid phase synthesis, Cathodoluminescence, X-ray diffraction, XAFS

### 背景と研究目的

電界放出型ディスプレイ(FED)は、高コントラスト、高速応答、広視野、多階調性などの利点を持ち、さらに低消費電力での駆動が可能なディスプレイである。FED では、高電流密度の電子線で励起するため蛍光体が劣化しやすい。 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$  緑色蛍光体は、優れた耐久性を持つと考えられ、かつブラウン管用蛍光体  $\text{ZnS:Cu,Al}$  と比べて色純度の高い発光を示すことより、FED の広色域表示に適した材料である。しかし、実用化のためには輝度向上のための取り組みが必要である。これまでこの蛍光体については、還元処理すると高輝度化することが報告されている[1,2]。しかし、発光特性の還元温度および原料混合比依存性についての体系的な報告はない。そこで本研究では、構造および発光特性に対する還元温度および原料混合比依存性の評価に加えて、X 線吸収微細構造(XAFS)による Mn 不純物の局所構造解析を組み合わせることで、発光中心に関する理解と高輝度化のための指針を得ることを目的とした。

### 実験方法

$\text{ZnO}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$  を原料として  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$  蛍光体を固相法により合成した。Zn および Al 原子のモル比( $R_{\text{Zn/Al}}$ )を 0.45 および 0.50 となるようにそれぞれ調製した。また Mn および Al 原子のモル比は 0.01 : 1 に固定した。各原料を混合し、炉温 1200 °C のマッフル炉にて 3 時間大気焼成した。更に、焼成した試料は 5 時間活性炭を用いて還元処理した。このとき還元温度( $T_r$ )を 800 から 1200 °C の範囲で変化させた。試料の構造特性は X 線回折(XRD)測定および走査型電子顕微鏡(SEM)により評価した。さらに試料中の Mn の価数および局所構造を解析するため XAFS 測定を行った。発光特性については、

アノード電圧 5 kV, 電流密度 60  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  でカソードルミネッセンス(CL)により評価した。

## 結果および考察

典型的な試料の SEM 像を Fig. 1 に示す。全試料は粒径約 300 nm の粒子で構成されている。凝集も見られるが、還元処理による進行はほとんどない。Fig. 2 に  $R_{\text{Zn}/\text{Al}}$  を 0.50 に固定して合成した試料の XRD 結果をしめす。 $T_r$  が 900 °C 以下では、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  の回折ピークによって構成されていた。 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  の Zn 欠損型構造である欠陥スピネルに相当するピークが 1000 °C でみられ、更に 1100 °C で支配的となった。1200 °C では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  のピークのみであった。この結果は、還元雰囲気中において  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  の熱分解による Zn の脱離が促進されることを示している[1]。Fig. 3 に、CL スペクトルを示す。800 °C 以下での CL 強度は非常に小さいが、900 - 1100 °C では急激に大きくなった。この温度範囲では  $T_r$  が増大するとともにピークの半値幅が大きくなった。Fig. 4 に、Mn 酸化物の標準試料と共に Mn K 吸収端付近の XAFS スペクトルを示す。Table 1 に Mn 価数の評価結果をまとめた。なお、pre-edge peak および main peak は Fig. 4 のピーク位置としたのに対し、K 吸収端は立ち上がりの最初の変曲点とした。Table 1 に示すとおり、還元未処理では +3 価の Mn が主に存在していたのに対し、800 °C では +2, 3 価の Mn が混在しており、900 °C 以上では +2 価の Mn が主に存在していた。 $T_r$  の上昇とともに Mn 価数が小さくなる傾向にあり、Fig. 3 における CL 強度の  $T_r$  依存性と相関がある。また、Fig. 4 では 900 - 1100 °C の範囲で  $T_r$  の上昇とともに、ピーク a, A' は大きくなったが、main peak はシャープになった。このピークの増大は、 $T_r$  の上昇とともに Mn を取り巻く結晶場のひずみが増大したことを表しており[3,4]、Fig. 2 の XRD における欠陥スピネルの形成、および Fig. 3 の CL 半値幅のブロード化と相関がある。

Fig. 5 に  $R_{\text{Zn}/\text{Al}}$  を 0.45 にして合成した  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 、および還元処理した試料の XRD パターンを示す。900 °C 以下の試料における XRD パターンは、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  のピークが支配的であった。1000 °C で  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  が熱分解をし始めて  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  に変化した。1100 °C で欠陥スピネルを確認した。1200 °C では完全に  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  に分解された。Fig. 6 に CL スペクトルを示す。ここで注目すべきことは、 $R_{\text{Zn}/\text{Al}}$  が 0.50 の場合と異なり、還元未処理でも還元処理した試料と同程度のピーク強度の CL が得られたことである。800 - 1000 °C の  $T_r$  で還元処理しても CL 半値幅はほとんど変化しなかったが、1100 °C では急激にブロードになった。Fig. 7 に Mn K 吸収端付近の XAFS スペクトルを示す。Table 2 には Mn の価数評価結果をまとめた。 $R_{\text{Zn}/\text{Al}}$  が 0.50 の場合と異なり、全試料において +2 価の Mn が存在しており、Fig. 6 の CL 強度の  $T_r$  依存性と矛盾しない。また、800 - 1000 °C の範囲で a, A' のピーク強度はほとんど変化していないことから、Mn を取り巻く結晶場が変化していないことが分かった。それに対して 1100 °C では、2 つのピークとも増大したために結晶場が変化したことが分かった。このピーク強度の  $T_r$  依存性は、Fig. 5 の XRD における欠陥スピネルの形成、および Fig. 6 の CL 半値幅のブロード化と相関がある。

Fig. 8 に  $R_{\text{Zn}/\text{Al}}$  を 0.45, 0.50 にして合成した試料における CL 積分強度の  $T_r$  依存性を示す。 $R_{\text{Zn}/\text{Al}}$  が 0.45 の場合、還元処理しなくても還元処理した試料と同程度の CL 強度を示した。輝度を向上するには、還元処理するほか  $R_{\text{Zn}/\text{Al}}$  を最適化することが重要であることを明らかにした。

## 今後の課題

本報告では XANES における Mn の価数および局所構造について定性的な解析を行ったので、今後は EXAFS における定量的な解析を行い、Mn の局所構造と発光特性との関係性についての理解をより深めるつもりである。

## 参考文献

- [1] H. Matsui, C. N. Xu, Y. Liu, and H. Tateyama: Phys. Rev. B **69** (2004) 235109.
- [2] Z. Lou and J. Hao: Appl. Phys. A **80** (2005) 151.
- [3] C. Sugiura and S. Nakai: Jpn. J. Appl. Phys. **17** (1978) Suppl. 17-2, 190.
- [4] M. Y. Apte and C. Mande: J. Phys. Chem. Solids **42** (1981) 605.

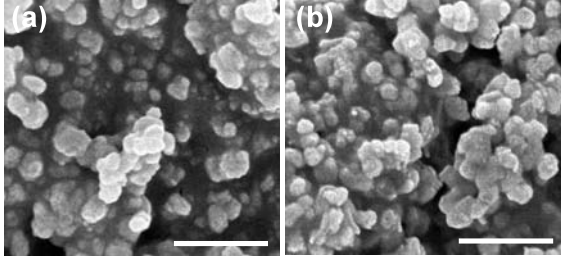


Fig. 1. SEM photographs of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  powder synthesized from the sources with  $R_{\text{Zn}/\text{Al}}$  of 0.45 and  $\text{MnCl}_2$ ; (a) as-synthesized sample and (b) that after the reducing treatment at 1100 °C. The marker represents 1  $\mu\text{m}$ .

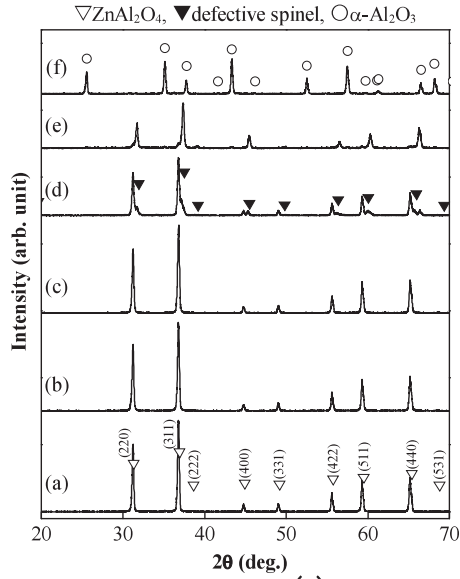


Fig. 2. XRD patterns of (a) the  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  powder synthesized from the source with  $R_{\text{Zn}/\text{Al}}$  of 0.50 and those after the thermal treatment in the reducing atmosphere at various  $T_r$  of (b) 800, (c) 900, (d) 1000, (e) 1100, and (f) 1200 °C.

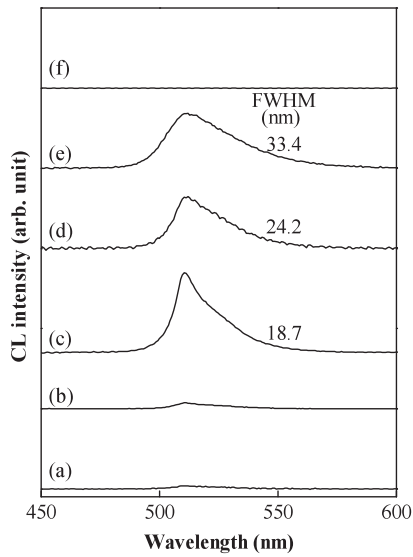


Fig. 3. CL spectra of the samples shown in Fig. 2.

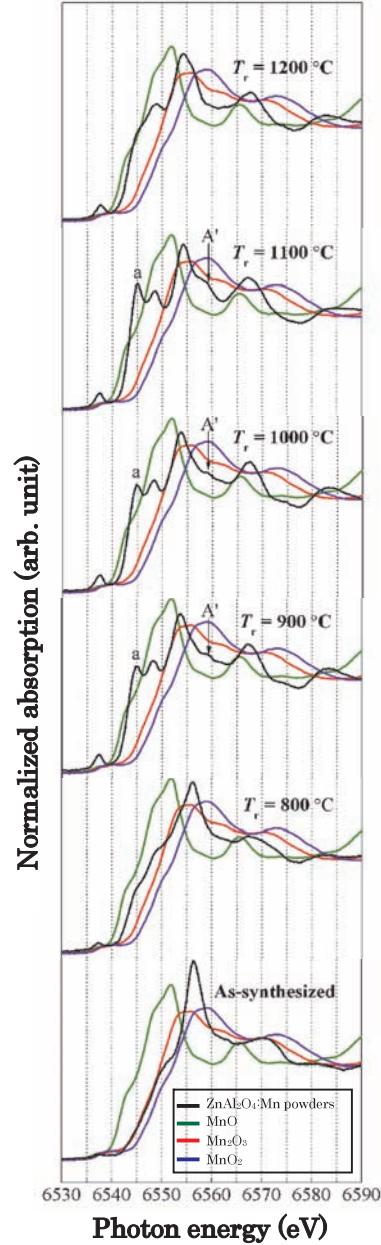


Fig. 4. Mn K absorption spectra of  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , and the  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  powder shown in Fig. 2.

Table 1. Measured spectroscopic and physical data of various Mn-containing reference oxide compounds and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  phosphor samples shown in Fig. 2

Sample	Mn valence	Mn pre-edge energy (eV)	Mn K-edge energy (eV)	Mn main peak energy (eV)
$T_r = 1200 \text{ C}^\circ$	2	6537.4	6542.5	6554.1
$T_r = 1100 \text{ C}^\circ$	2	6537.4	6543.6	6554.1
$T_r = 1000 \text{ C}^\circ$	2	6537.1	6543.3	6553.7
$T_r = 900 \text{ C}^\circ$	2	6537.5	6543.2	6553.5
$T_r = 800 \text{ C}^\circ$	2, 3	6537.2	6543.5	6556.0
as-synthesized	3	6537.4	6548.5	6556.3
$\text{MnO}$	2	6537.2	6541.6	6551.7
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	3	6539.0	6545.3	6555.5
$\text{MnO}_2$	4	6539.4	6548.8	6558.7

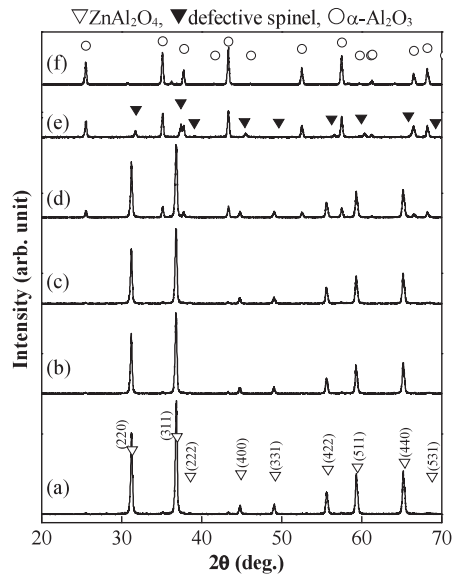


Fig. 5. XRD patterns of (a) the  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  powder synthesized from the source with the  $R_{\text{Zn}/\text{Al}}$  of 0.45, and those after the thermal treatment in the reducing atmosphere at various  $T_r$  of (b) 800, (c) 900, (d) 1000, (e) 1100, and (f) 1200 °C.

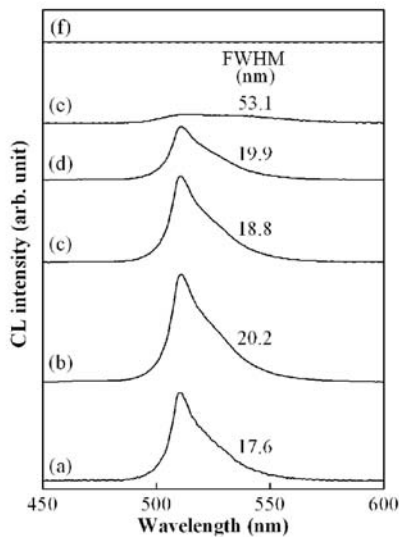


Fig. 6. CL spectra of the samples shown in Fig. 5.

Table 2. Measured spectroscopic and physical data of various Mn-containing reference oxide compounds and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  phosphor samples shown in Fig. 5

Sample	Mn valence	Mn pre-edge energy (eV)	Mn K-edge energy (eV)	Mn main peak energy (eV)
$T_r = 1200\text{ °C}$	2	6537.7	6543.1	6554.4
$T_r = 1100\text{ °C}$	2	6537.3	6543.5	6554.1
$T_r = 1000\text{ °C}$	2	6537.3	6543.1	6553.6
$T_r = 900\text{ °C}$	2	6537.5	6543.2	6553.7
$T_r = 800\text{ °C}$	2	6537.3	6543.3	6553.5
as-synthesized	2	6537.1	6543.2	6553.8
MnO	2	6537.2	6541.6	6551.7
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	3	6539.0	6545.3	6555.5
$\text{MnO}_2$	4	6539.4	6548.8	6558.7

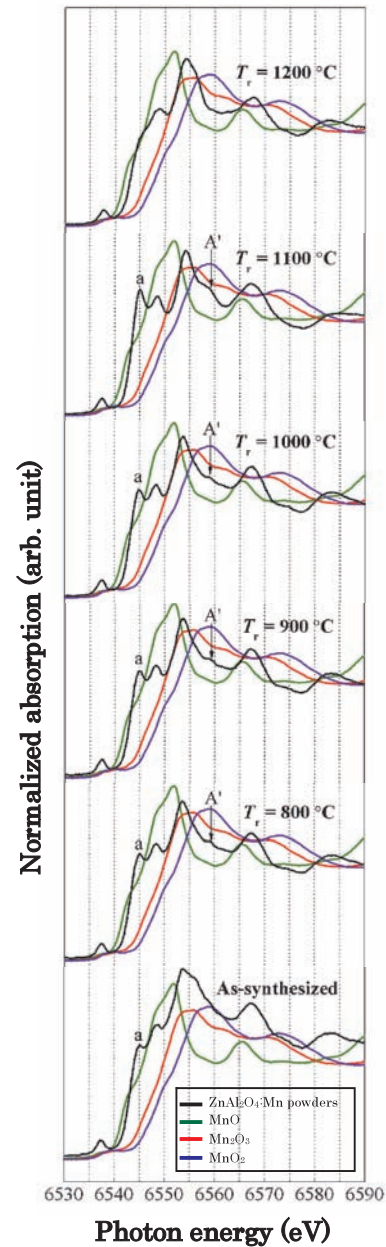


Fig. 7. Mn K absorption spectra of MnO,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , and the  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  powder shown in Fig. 5.

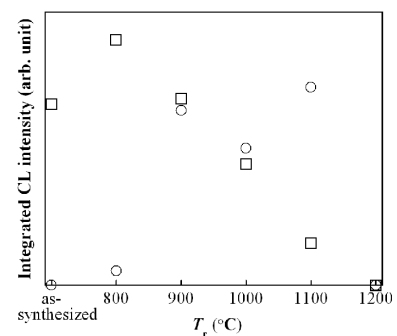


Fig. 8. Dependence of the integrated CL intensity of the samples shown in Figs. 3 and 6 on  $T_r$ . Symbols of  $\square$  and  $\circ$  show the data for the sample synthesized from the source with  $R_{\text{Zn}/\text{Al}}$  of 0.45 and 0.50, respectively.