

## 希土類蛍光体代替材料中に共賦活された金属イオンの X 線状態分析 X-ray Analysis of Cations Added in Rare-Earth Free Phosphors

北浦 守<sup>a</sup>, 李 相俊<sup>a</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>, 大西 彰正<sup>a</sup>, 佐々木 実<sup>a</sup>  
Mamoru Kitaura<sup>a</sup>, Sang-Jun Lee<sup>a</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>, Akimasa Ohnishi<sup>a</sup>, Minoru Sasaki<sup>a</sup>

<sup>a</sup>山形大学理学部物理学科, <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Department of Physics, Yamagata University, <sup>b</sup>JASRI

The intensity of a  $Mn^{2+}$  emission band in  $YPO_4:Mn$  and  $ScPO_4:Mn$  is drastically changed by the addition of another cations. To elucidate the whole picture of this phenomenon, we have carried out X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements of  $YPO_4:Mn$  and  $ScPO_4:Mn$  doped with Zr and Sn ions. From comparisons of X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra, the valences of Mn and Sn ions were determined to be +2 and +4, respectively. The radial structure functions for the local structure around Mn, Zr and Sn ions were derived from  $k^3$ -weighted extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) oscillations by the Fourier transform. A long-range structure-ordering was found around Mn ions when Zr ions were added in the two phosphates. No such a structure-ordering appeared by the addition of Sn ions. These results give us a significant suggestion that the emission intensity of a  $Mn^{2+}$  band is influenced by the local structure around co-doped ions.

キーワード： マンガン蛍光体, 共賦活, X線吸収分光法, 電荷補償効果

### 背景と研究目的：

希土類元素に代わる機能を持つ原材料の探索・開発が「元素戦略プロジェクト」として進められている。ディスプレイ・照明分野においても希土類蛍光体代替材料の探索が昨年からスタートしている。我々は早くから2価マンガンイオンに注目し、りん酸イットリウム ( $YPO_4$ ) やりん酸スカンジウム ( $ScPO_4$ ) などのりん酸塩を母体として用いた2価マンガン蛍光体を開発してきた[1,2]。この蛍光体の開発過程では、発光強度をより増加させるために、ジルコニウム、チタン、錫などの4価金属イオンが共賦活されたが、より良い結果を示したのはジルコニウムイオンのみであった(図1(a)および(b))。この原因を詳しく調べるために、電子スピン共鳴(ESR)測定を行ったところ、チタンイオンが共賦活される場合、チタンイオンは母体の3価金属イオンの格子位置を占め、三価イオンとして安定化することを見出した。イオン価数の異なる格子位置に発光イオンを導入する場合には、一般的に何らかの方法で電荷補償しなければならないことはよく知られ

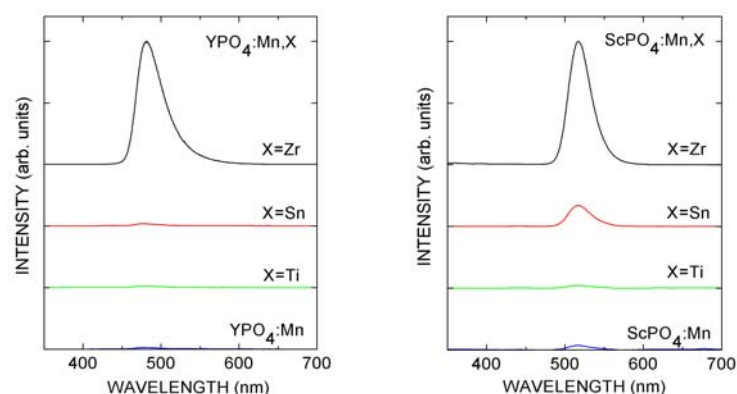


図 1. 幾つかの 4 価金属イオンを共賦活した  $YPO_4:Mn$  (a) および  $ScPO_4:Mn$  (b) の発光スペクトル。これらのデータは光励起下において室温で測定された。ジルコニウムイオンを共賦活した時に  $Mn^{2+}$  イオンの  $3d$  イオン内遷移による発光帯が強く観測される。

ている。従って、チタンイオンを共賦活する場合には電荷補償が効果的に行われないうためにマンガンイオンが母体格子中に導入されないと考えられる。一方、錫イオンについては、そのイオン価数や占有サイトについて不明な点が数多く、電子スピン共鳴以外の方法でこれらを明らかにする必要があった。

本研究では、錫イオンを共賦活したマンガン蛍光体の状態分析を X 線吸収分光 (XAFS) 法により行った。比較のために、ジルコニウムイオンを共に賦活したマンガン蛍光体の XAFS 測定もまた行った。共賦活イオンの局所構造に注目して、りん酸塩マンガン蛍光体の発光増大現象を考察した。

#### 実験：

XAFS 測定で使用した試料は全て固相反応で作製した。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MnCO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> の粉末試薬をボールミルで混合して、空気中において 800°C で 5 時間仮焼成を行った後、窒素ガス雰囲気において 1300°C で 3 時間本焼成を行った。合成された試料が YPO<sub>4</sub> および ScPO<sub>4</sub> 構造を持つことは粉末 X 線回折測定から確認した。試料中のマンガンイオンおよび 4 価金属イオンの濃度は仕込み値で 1.0 mol% であった。

XAFS 測定は SPring-8 の BL14B2 ビームラインにおいて行った。イオン価数を評価するために用いた標準試料の XAFS 測定は透過法で、マンガン蛍光体の XAFS 測定は 19 素子半導体検出器を用いて蛍光法で行った。

#### 結果および考察：

X 線吸収端構造 (XANES) は物質中に導入されたイオンのイオン価数を調べる際に有効である。錫イオンのイオン価数を評価するために、YPO<sub>4</sub> および ScPO<sub>4</sub> 中に導入された錫イオンの XANES スペクトルを調べた。図 2 には YPO<sub>4</sub>:Mn, Sn (a), ScPO<sub>4</sub>:Mn, Sn (b) における錫の K 吸収端近傍における XANES スペクトルを示す。参考のために、BN で希釈された SnO および SnO<sub>2</sub> に対する結果も示した。2 つの図を比べるとピーク位置がよく一致している。そのピーク位置は、SnO<sub>2</sub> に現れるピーク位置と良く一致しており、2 つのりん酸塩中において錫イオンが 4 価の状態を取ること示す。それらのスペクトル形状もまた SnO<sub>2</sub> のそれと良く一致しており、りん酸塩と SnO<sub>2</sub> における錫イオンの局所構造が良く似ていることを示唆する。

図 3 には YPO<sub>4</sub>:Mn, Sn (a), ScPO<sub>4</sub>:Mn, Sn (b), YPO<sub>4</sub>:Mn, Zr (c), ScPO<sub>4</sub>:Mn, Zr (d) におけるマンガンの K 吸収端近傍における XANES スペクトルを示す。参考のために、BN で希釈された MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MnO<sub>2</sub> の結果も示した。全てのマンガン蛍光体におけるピーク位置は、MnO のピーク位置とほぼ一致しており、りん酸塩結晶中においてマンガンイオンは 2 価の状態を取ると考えられる。

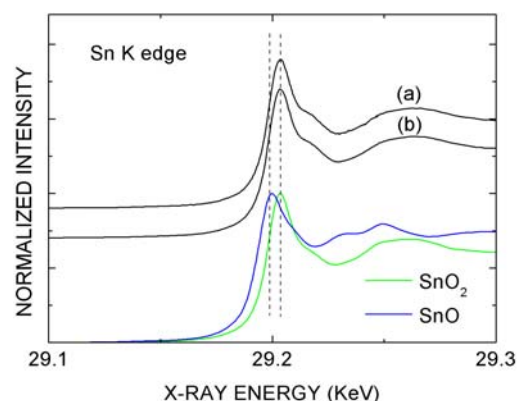


図 2. YPO<sub>4</sub>:Mn, Sn (a), ScPO<sub>4</sub>:Mn, Sn (b) の錫 K 吸収端における XANES スペクトル。比較のために、BN で希釈された SnO および SnO<sub>2</sub> の錫 K 吸収端における XANES スペクトルも示した。錫イオンの価数が容易に評価できるように、SnO および SnO<sub>2</sub> のピーク位置に破線を示した。

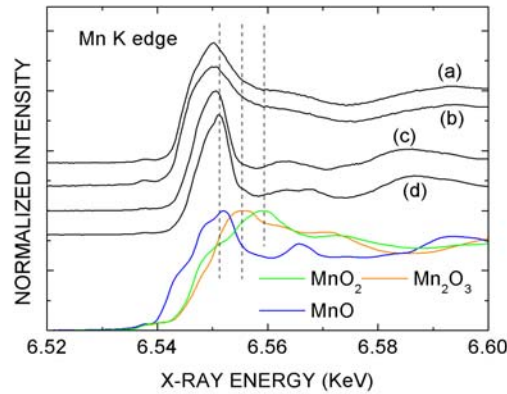


図 3. YPO<sub>4</sub>:Mn, Sn (a), ScPO<sub>4</sub>:Mn, Sn (b), YPO<sub>4</sub>:Mn, Zr (c), ScPO<sub>4</sub>:Mn, Zr (d) におけるマンガン K 吸収端における XANES スペクトル. 比較のために, BN で希釈された MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> におけるマンガン K 吸収端における XANES スペクトルも示した. マンガンイオンの価数が容易に評価できるように, MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> のピーク位置に破線を示した.

図 2 と図 3 の結果を見ると, 共賦活イオンによらず電荷補償条件が満たされている. では, 錫イオンを共賦活した場合に 2 価マンガンイオンの発光が何故弱いのだろうか? この問いに対する答えを見出すために, YPO<sub>4</sub>:Mn, Sn および ScPO<sub>4</sub>:Mn, Sn において広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) を調べた. EXAFS 振動は, ある原子やイオンから放出された光電子波が別の原子やイオンで散乱された光電子波と干渉する結果生じるため, 特定の原子やイオン周囲の環境場を調べる際に有効である. YPO<sub>4</sub>:Mn, Sn および ScPO<sub>4</sub>:Mn, Sn において錫 K 吸収の EXAFS 振動をフーリエ変換して得られた動径分布関数を図 4 (a) および 4 (b) にそれぞれ示す. 2 つの試料では 1 つのピークのみが観測される. このピークは錫イオンの第一配位圏に存在する酸素イオンによると考えられる. 第一配位圏外のイオンによるピークは見られない. マンガンイオン周囲の局所構造にも注目すると, 図 4 (c) および 4 (d) に示したように, 第一配位圏に存在する酸素イオンによるピークのみが観測される. 同様な結果は YPO<sub>4</sub>:Mn においても見られる (図 4 (e)). これらの結果は, 錫 K 吸収の EXAFS 振動に対する解析結果とよく一致する. 一方, 図 5 に示した YPO<sub>4</sub>:Mn, Zr および ScPO<sub>4</sub>:Mn, Zr では, ジルコニウムイオンおよびマンガンイオンに対して解析された動径分布関数には複数のピークが観測される. これは, 第一配位圏の外側に存在するイオンに起因したピークであり, 明らかに錫イオンを共賦活した場合の結果とは異なる. これらの結果から, 共賦活イオン周囲の構造秩序がマンガンイオン周囲の構造秩序に重大な影響を及ぼすのは明らかである.

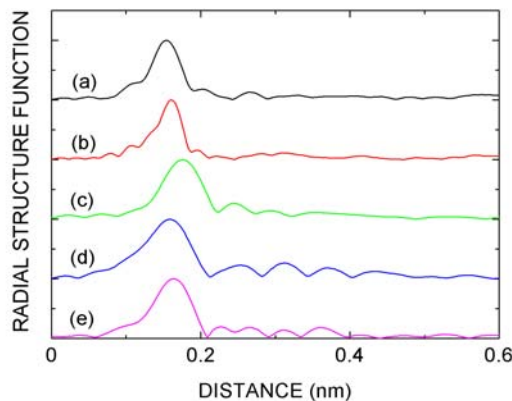


図 4. YPO<sub>4</sub>:Mn, Sn および ScPO<sub>4</sub>:Mn, Sn における錫イオン ((a) および (b)) とマンガンイオン ((c) および (d)) の局所構造に対する動径分布関数. これらのデータは, 錫 K 吸収およびマンガン K 吸収の EXAFS 振動をフーリエ解析して得られた. 比較のために, YPO<sub>4</sub>:Mn に対する結果 (e) も示した.

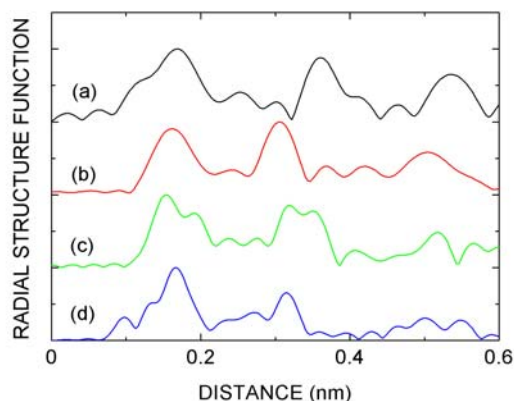


図 5.  $\text{YPO}_4\text{:Mn, Zr}$  および  $\text{ScPO}_4\text{:Mn, Zr}$  におけるジルコニウムイオン ((a) および (b)) とマンガンイオン ((c) および (d)) の局所構造に対する動径分布関数. これらのデータは, ジルコニウム K 吸収およびマンガン K 吸収の EXAFS 振動をフーリエ解析して得られた.

文献[3]において述べられたように, 10 K で測定した  $\text{YPO}_4\text{:Mn}$  の発光スペクトルには赤色発光が支配的に現われる. 2 価マンガンイオンは, その配位数に応じて発光色を変えることはよく知られている. 例えば, 酸化物中では 4 配位あるいは 8 配位の格子位置を占める場合に青緑色発光が, 6 配位の格子位置を占める場合に赤色発光が現れる[4]. この事実に従えば  $\text{YPO}_4\text{:Mn}$  においてマンガンイオンは 6 配位の格子位置を占めると考えられる. しかし, そのような格子位置は母体  $\text{YPO}_4$  には存在しない. 図 4 (e) から 2 価マンガンイオンとその周囲の酸素イオンの間には短距離秩序のみ見出せるので, おそらく 6 配位を実現するような格子間位置を占有するか, あるいは  $\text{YPO}_4$  結晶格子中に取り込まれず異相として存在していると思われる. 図 4 (c) において 2 価マンガンイオン周りの局所構造に対する動径分布関数はほぼ変化していないので, その状況は錫イオンを共賦活しても解消されることはない. 一方, ジルコニウムイオンを共賦活すると, 図 5 (c) に示したように, 2 価マンガンイオン周りの構造秩序が著しく改善する. この結果から, ジルコニウムイオンの共賦活によって 2 価マンガンイオンが  $\text{YPO}_4$  結晶格子位置を占めると思われる. 価数およびイオン半径を考慮すると,  $\text{YPO}_4$  中では 8 配位のイットリウムイオン位置を占めると期待される. 8 配位位置を占める 2 価マンガンイオンは青緑色発光を示すので, ジルコニウムイオンを共賦活すると青緑色発光が強く観測される.  $\text{ScPO}_4\text{:Mn, Sn}$  および  $\text{ScPO}_4\text{:Mn, Zr}$  でも似たような結果が見られるので, ここで述べたシナリオが十分に成り立つと思われる.

#### 今後の課題:

何故, 錫イオンが母体格子に導入されないのか, この問題に対する明確な答えはまだ見出せていない. おそらくジルコニウムイオンと錫イオンの間には固相反応中に生ずる粒界拡散に何らかの違いがあると予想され, 合成反応途中におけるマンガンイオン, 錫イオンおよびジルコニウムイオンの状態分析を行うことができれば, この問題が解明できると期待される.

#### 参考文献:

- [1] M. Kitaura, Y. Inada, K. Fukui, *J. Light & Vis. Env.*, **32**, 53 (2008).
- [2] 北浦, 映像メディア学会誌, **63**, 1418 (2009).
- [3] M. Kitaura, Y. Nakajima, M. Kaneyoshi, H. Nakagawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 6691 (2007).
- [4] M. Tamatani, *Phosphor Handbook*, ed. S. Shionoya, W. M. Yen and H. Yamamoto, (CRC Press, Boca Raton, FL, 2007), pp.183-186.