

3. 結果

図1にEu K吸収端EXAFSスペクトルを、図2にそのフーリエ変換を示す。いずれの試料も2.1, 2.7 Åに2つのフーリエ変換ピークを持ち、EuがCaサイトに入っていることを示している。Eu濃度の高い試料'では、Eu第二配位圏のCaが一部Euに置換されて2.7 Åピークが強くなるが、それ以外には顕著な差がなく、高いEu置換比でも大部分のEuはCaサイトに入っていると考えられる。一方、O濃度xが増加すると、の順に2.1 Åピークの強度が大きく減少し、Eu周辺の結晶場に変化が起きていることを示した。

第一配位 5N/O(1shell)、第二配位 10Si+2Ca(2shell)の計3shellについて行ったカーブフィッティング解析の結果を表1に示す。解析には横山(分子研)らの作成したプログラムEXAFSHを用いた。第一・第二配位原子との距離はそれぞれ約2.6, 3.2 Åで、Caと比べて0.1-0.15 Å程度長かった。この差はEu²⁺とCa²⁺のイオン半径差にほぼ対応し、EuはCASN結晶中のCaサイトを自らの大きさに見合ったサイズに押し広げて置換していることがわかった。

一方、O濃度xを高くすると、第一配位のフーリエ変換ピーク強度変化に対応し、Eu-N,Oのデバイ-ワラー因子が増大していた。図3に、デバイ-ワラー因子から計算したEu-N,O距離の偏差 σ_{EXAFS} と、XRD-リートベルト解析で得られたCa-N,O距離の偏差 σ_{XRD} を比較して示す。 σ_{XRD} はx=0.33のみで大きな値をとるのに対し、 σ_{EXAFS} はxに対して直線的に増加している。(Ca,Al,Si)N_{3-x}O_x:Eu_a系蛍光体では、xの増加と共に発光ピークの低波長シフト・ピーク強度と輝度の減少・ピーク幅の増大が見られる。このうち、強度減少とピーク幅増大は、Euと第一配位N,Oとの距離の偏差が増加した結果、発光に関わる軌道のエネルギー準位のばらつきが大きくなったためと考えられる。

一方、第二配位ではxに伴う系統的な変化は見られなかった。その原因の一つとして、第二配位のEu-Si,Ca距離が均一にばらついている上、SiとCaの後方散乱因子が同程度の大きさで、この2つの原子を明確に区別できなかったことが挙げられる。

図 1 Eu K-edge EXAFS スペクトル

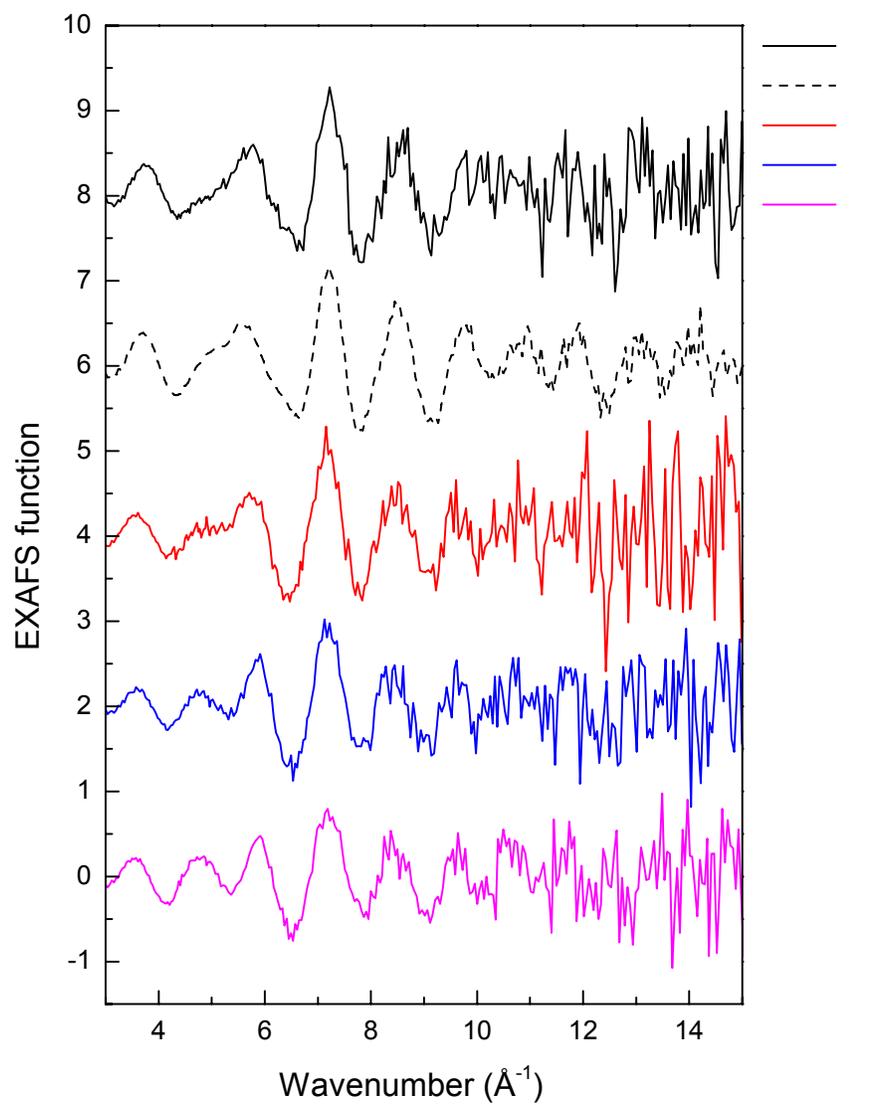


図2 Eu K-edge EXAFS フーリエ変換

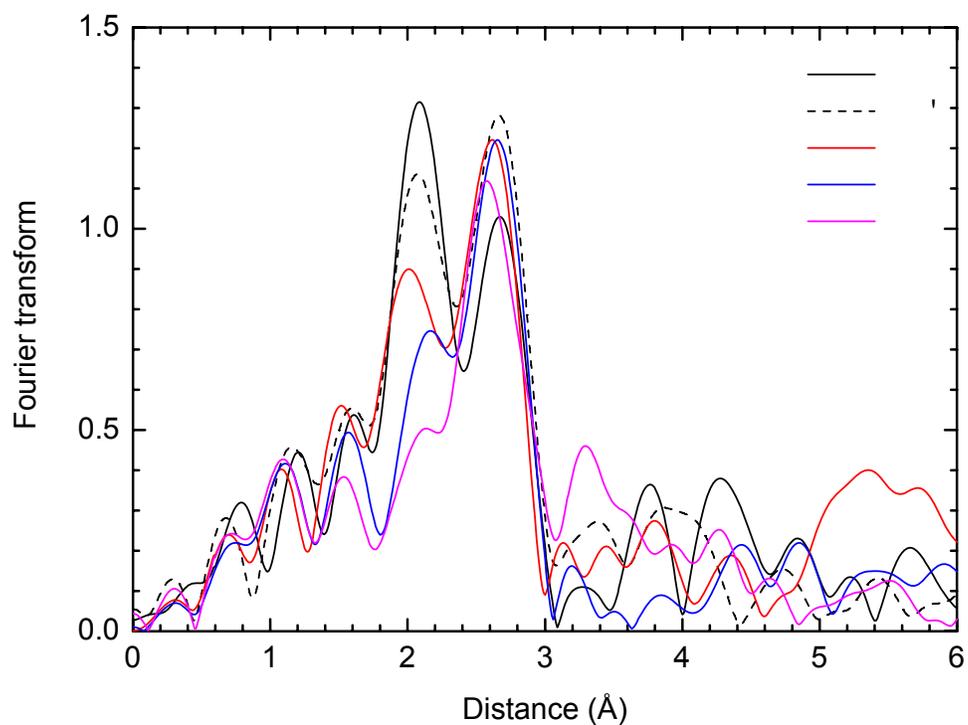


図3 原子間距離の偏差

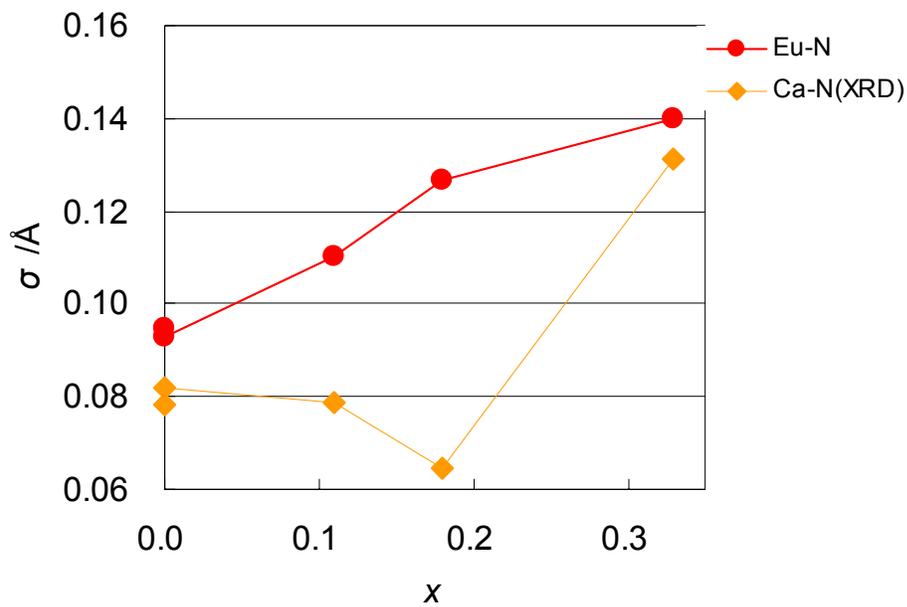


表 1 カーブフィッティング解析結果

sample		0	0	0.11	0.18	0.33
<i>x</i>		0	0	0.11	0.18	0.33
<i>a</i>		0.008	0.2	0.008	0.008	0.008
Eu-N,O	<i>R</i> / Å	2.57	2.59	2.59	2.58	2.58
	$10^2\sigma^2$ / Å ²	0.86	0.90	1.21	1.60	1.96
	σ_{EXAFS} / Å ^{*1}	0.09	0.09	0.11	0.13	0.14
	σ_{XRD} / Å ^{*2}	0.082	0.078	0.079	0.064	0.131
Eu-Si,Ca(1)	<i>R</i> / Å	3.21	3.21	3.23	3.22	3.21
	$10^2\sigma^2$ / Å ²	1.68	1.47	1.31	1.44	1.47
Eu-Si,Ca(2)	<i>R</i> / Å	3.35	3.34	3.33	3.35	3.33
	$10^2\sigma^2$ / Å ²	0.69	0.54	0.61	0.83	0.97
Eu-Si,Ca(average)	<i>R</i> / Å	3.24	3.23	3.24	3.24	3.23
R-factor / % ^{*3}		20.4	16.7	21.4	13.0	10.4

*1 EXAFS で得られたデバイ - ワラー因子($10^2\sigma^2$)から計算したもの

*2 XRD - リートベルト解析で得られた第一配位の 5 原子との距離から計算したもの

*3
$$\text{R-factor} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i |k_i^3 \chi_{i,\text{obs}}(k_i) - k_i^3 \chi_{i,\text{calc}}(k_i)|^2}{\sum_i |k_i^3 \chi_{i,\text{obs}}(k_i)|^2}} \%$$