

実施課題番号：2006B0210

実施課題名：赤色蛍光体(Ba,Sr)<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 賦活剤サイトの XAFS による局所構造解析

実験責任者所属機関及び氏名：京セラ株式会社 総合研究所 越谷直樹

使用ビームライン：BL19B2

### 【背景・研究目的】

(Ba,Sr)<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>は近紫外光励起による赤色発光が得られる<sup>1</sup>。本蛍光体は Ba/(Ba+Sr)比を変えることにより、発光波長を 630nm ~ 690nm まで制御することができる。発光中心である賦活剤 Eu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>の発光波長は結晶場の影響を強く受けるため、発光メカニズムの解明には母材の結晶構造および賦活剤の占めるサイトを特定することが重要である。これまで平均構造に関しては Rietveld 解析により精密化を行っているが、賦活剤の占めるサイトについては実験的に確かめられていない。そこで賦活剤の占めるサイトを明らかにし発光メカニズムの解明に繋げていくことを目的とする。

### 【実験】

測定試料は Ba/(Ba+Sr)=1.0、0.75、0.5 の粉末サンプルを用いた。Eu K 吸収端 EXAFS スペクトルは透過法で測定し、Mn K 吸収端 EXAFS スペクトルは、17 素子 Ge-SSD を用いた蛍光法で測定した。XAFS 解析には、リガクの REX2000 および Artemis0.8.005 を用いた。また Rietveld 解析には Rietan2000 を使用し、結晶構造図は VICS-II により作成した。

### 【結果と考察】

- 母材の結晶構造 -

母材である Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の結晶構造を図 1 に、Rietveld 解析により精密化したパラメータを表 1 に示す。Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> は三方晶系で格子定数は a=5.62230(11)、c=7.28037(11) と求められた。表 2 には、Ba と Mg の配位構造のパラメータを示す。Ba1 サイトは 12 配位、Ba2 サイトは 10 配位であり、Mg サイトは対称性の高い 6 配位である。配位子までの距離は、Ba の両サイトと

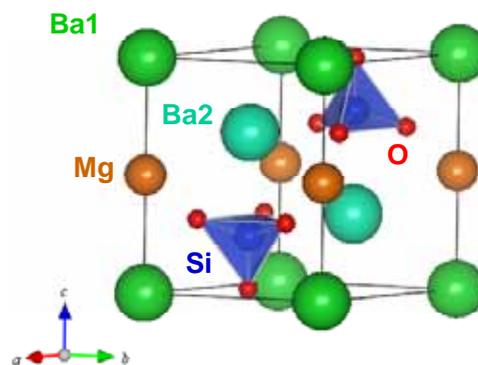


図 1 Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 結晶構造図

Mg サイトには明確な差が見られるが、Ba の両サイトは配位子までの距離が一定ではなく区別が難しい。Ba/(Ba+Sr)比率を変化させたときの格子定数を図 2 に示す。Sr 比率が増加するにしたがって格子定数は小さくなっている。イオン半径は Ba>Sr であることから、Sr

<sup>1</sup> J.S. Kim, P.E. Leon, J.C. Choi, H.L. Park, S.I. Mho and G.C. Kim, Appl. Phys. Lett. 84,2931 (2004)

は Ba サイトを置換していると考えられる。Ba/(Ba+Sr)=0.25 の領域まで、Sr 比率の増加に従って、格子定数は直線的に小さくなっておりベガード則に従っている。

Ba/(Ba+Sr)=0.25 の領域まで結晶構造は同じであるが、Ba/(Ba+Sr)=0.0 では結晶構造が異なっている。

- Mn の局所構造解析 -

Mn K 吸収端 EXAFS スペクトルをフーリエ変換して得た動径構造関数（位相シフトの補正無し）を図 3 に示す。Ba=0.75 のサンプルについては、狭い範囲のデータしか利用できなかったためフーリエ変換のピークが広がっている。3 種類のサンプル共に、1.9 と 3.0 付近にピークが観測された。母材の結晶構造から 1.9、3.0 付近のピークはそれぞれ、Mn-O、Mn-Ba、Sr、Si に帰属される。XRD によって求めた平均構造との比較から Mn-O の距離は、Mg-O の距離に最も近いことが分かった。

Mn の置換サイトを特定するために、FEFF8.20 による Mn K 吸収端の EXAFS スペクトルシミュレーションを行った。

Ba/(Ba+Sr)=1.0 とし、動径構造関数の結果から Mn は Mg サイトを置換するとして計算した。結果を図 3 に示す。1.9 および 3.0 付近のピークを良く再現しており、Mn は Mg サイトを置換していると考えられる。

次に図 3 の第一ピークに対し逆フーリエ変換を行い、最小二乗法によるカーブフィッティングを行った。配位数(N)および原子間距離(R)をパラメータとして解析すると、N=6.2(5)、R=2.172(5) という結果が求められた。これは XRD によって求めた Mg 近傍の平均構造 N=6、R=2.094 と近い値となっており Mn は Mg サイトを置換していることを示唆している。また Mg よりイオン半径の大きい Mn の置換により Mn-O は、Mg-O と

表 1 Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 結晶構造パラメータ

空間群:P-3m1 No.164 三方晶系  
格子定数:a = 5.62230(11) c = 7.28037(11)

Atom	g	Ox	X	Y	Z
Ba1	1	+2	0.0	0.0	0.0
Ba2	1	+2	0.66667	0.33333	0.6754(2)
Mg	1	+2	0.0	0.0	0.5
Si	1	+4	0.66667	0.33333	0.2325(7)
O1	1	-2	0.66667	0.33333	0.0285(17)
O2	1	-2	0.834(2)	-0.833	0.3202(13)

表 2 Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の Ba, Mg の配位構造

原子	配位数	配位子	距離(Å)
Ba1	12	O	2.847-3.253
Ba2	10	O	2.570-3.047
Mg	6	O	2.094

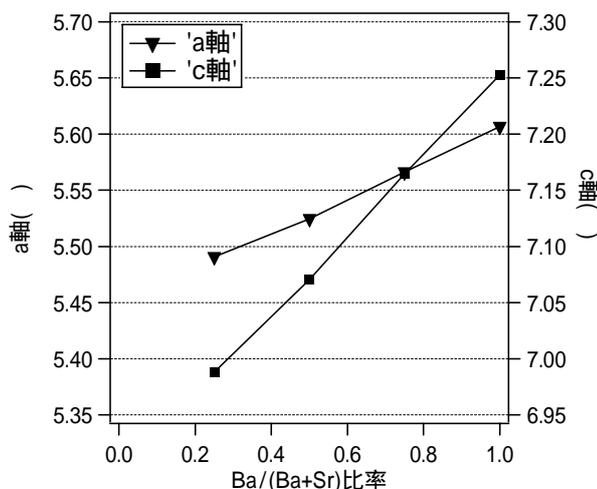


図 2 Ba/(Ba+Sr)比と格子定数

比較して約 0.08 Å 原子間距離が長くなっていることが分かった。このことから Mn 近傍では局所的に歪が生じていると考えられる。

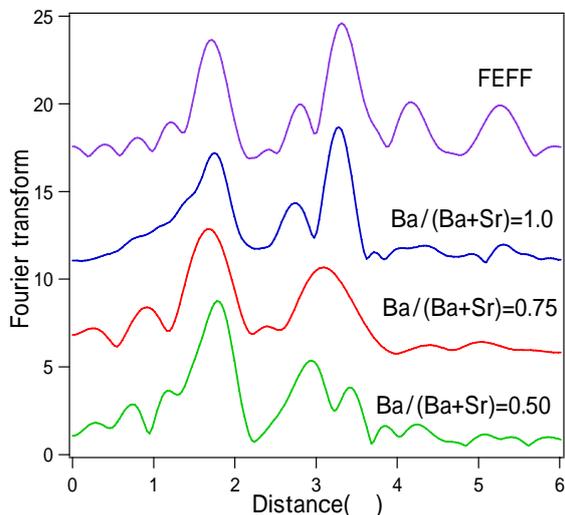


図 3 Mn K 吸収端 EXAFS フーリエ変換と FEFF シミュレーション結果

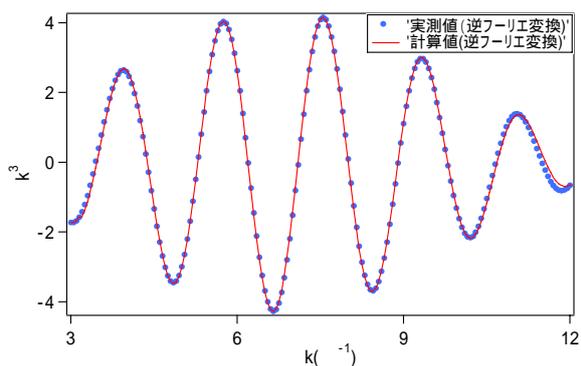
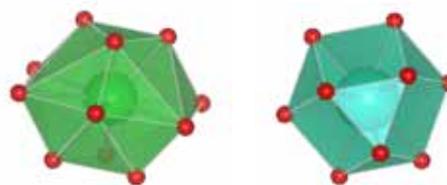


図 4 Mn K 吸収端カーブフィッティング

#### - Eu の局所構造解析 -

事前に行った X 線回折結果から、Eu 比率を増やすと格子定数が小さくなることが分かっている。イオン半径は  $Ba > Eu$  であることから Eu は Ba サイトを置換すると考えられる。しかし Ba サイトは図 5 に示したように 12 配位の Ba1 サイトと 10 配位の Ba2 サイトがある。現在のところ Eu は一方のサイトを選択的に置換するのか、両方のサイトを置換するのかについては分かっていない。Eu K 吸収端 EXAFS の解析により Eu サイトの特定を行う。図 6 に Eu K 吸収端 EXAFS スペクトルを示す。Ba/(Ba+Sr)=0.5 ~ 1.0 までの 3 種類のサンプルともに似たような振動構造をとっていることから、この組成範囲で Eu は同一サイトを占めていると考えられる。



Ba1 サイト Ba2 サイト

図 5 Eu の置換サイト

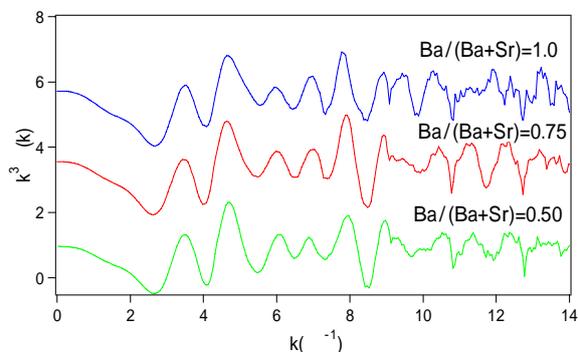


図 6 Eu K 吸収端 EXAFS

Eu K 吸収端 EXAFS スペクトルをフーリエ変換して得た動径構造関数 (位相シフトの補

正無し)を図7に示す。図のように3つのピークがあるが、Mg近傍と異なりEu-O間の距離は一定ではなく、またEu-Si,Mgの距離も近い。そのためフーリエ変換スペクトルのピークは単純に結合の種類に対応していない。そこで $R=1.8 \sim 4.0$ の領域で逆フーリエ変換を行い、最小二乗法によるカーブフィッティングを行った。解析にはArtemisを用いた。フィッティングパラメータは、 $S_0^2$ :passive reduction electron factor  $E_0$ :Energy shift  $R$ :change in half-path length  $\sigma^2$ :mean squared displacementとした。EuをそれぞれBa1サイト、Ba2サイトに置換した構造モデルを用い、両者でのフィッティング結果の比較を行った。その結果EuはBa2サイトを置換したとき、R-factorが1.3%となり実験値とほぼ一致した(図8)。よってEuは、 $Ba/(Ba+Sr)=1.0 \sim 0.5$ の領域で、Baサイト2を選択的に置換することが分かった。

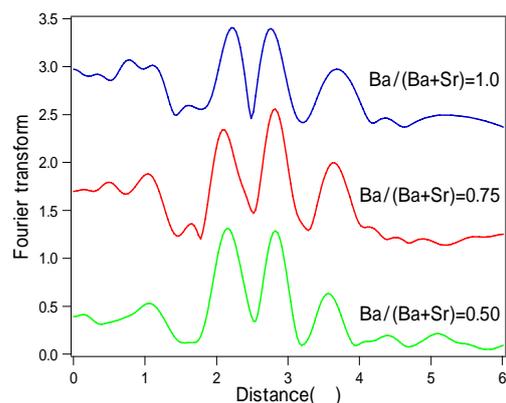


図7 Eu K 吸収端 EXAFS フーリエ変換

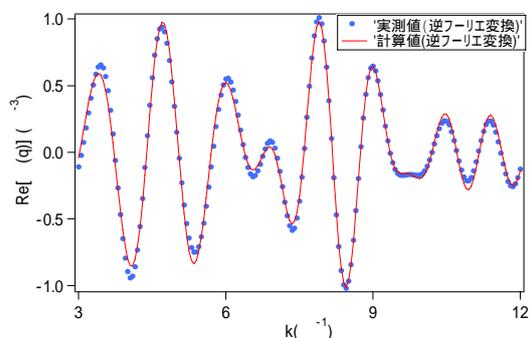


図8 Eu- K 吸収端カーブフィッティング

#### 【まとめ】

赤色蛍光体 $(Ba,Sr)_3MgSi_2O_8:Eu^{2+},Mn^{2+}$ の XAFS 測定を行い、賦活剤である Eu および Mn の局所構造解析を行った。Mn は Mg サイト、Eu は Ba2 サイトを占めていることを確認した。今後は Eu から Mn へのエネルギー伝達機構と併せて発光メカニズムの解明に向けて解析を行っていく。