

2004A トライアルユース実施報告

1. 実験課題

蛍光体材料に微量にドーピングされた発光サイトの XAFS 解析手法の確立

2. 実施期間

2004年3月18日-3月20日 6シフト

2004年6月24日-6月26日 6シフト

3. 課題責任者

本間 徹生 (高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 I)

4. 共同実験者

山元 明 (東京工科大学 バイオニクス学部 教授、蛍光体同学会会長)

上田 恭太 (東京工科大学 バイオニクス学部 助手)

阿部 聖 (東京工科大学 大学院 修士課程2年)

増子 達也 (東京工科大学 大学院 修士課程2年)

山崎 隆憲 (東京工科大学 大学院 修士課程2年)

広沢 一郎 (高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 I)

5. 実験協力者

佐藤 冬季 (ノリタケカンパニーリミテド開発・技術本部 研究開発センター)

6. 実施ビームライン: BL01B1

7. 課題の目的

FED (Field Emission Display) は、自発光のフラットパネルディスプレイ (FPD) であるため、視野方位による階調反転やコントラストの低下が起こらないため、次世代の FPD として開発が進められている。FED が LCD など他の FPD を置き換えるためには、大面積化の容易な電極と、低電圧電子線で発光する蛍光体が不可欠である。大面積化が容易な電極は BSD、MIM、SCE などの方式が開発されているが、電子線照射による charge up や劣化がなく低電圧の電子線で発光する蛍光体は開発途上である。近年、 $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ が FED 用の赤色蛍光体として開発されたが、実用化のためには更なる輝度向上が必要である。最近の研究により $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ に Gd を添加することによる輝度の増加が見出されたが、一方で、La を添加した場合は輝度の減少が観測されている。これまでのところ添加された希土類元素が $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ 結晶中で占める位置は明らかになっていなかったが、2003A 期に実施したトラ

イアルユース課題において Gd が In サイトを置換することが明らかとなっている。しかしながら、La のサイトを決定していないため、希土類添加による $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ の輝度変化の理由は依然として不明のままである。そこで、2003B 期に La のサイトを明らかにすることを試みた。しかし、不純物として微量の Ba が原料として使用した Sr 酸化物に混入していたことが判明した。そこで、不純物である Ba が数 ppm 程度と非常に純良な原料を使用し高純度試料による再実験を試みた。本研究は FED 用蛍光体材料開発の指針を得るために希土類元素添加による $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ の輝度変化の機構を明らかにすることを目標として、 $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ に添加された希土類元素の結晶内での位置を明らかにすることを目的とする。今回の実験では、 $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ の Pr 発光サイトと $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ に添加することにより輝度が低下する La の結晶内での位置を XAFS 測定により明らかにすることを試みた。

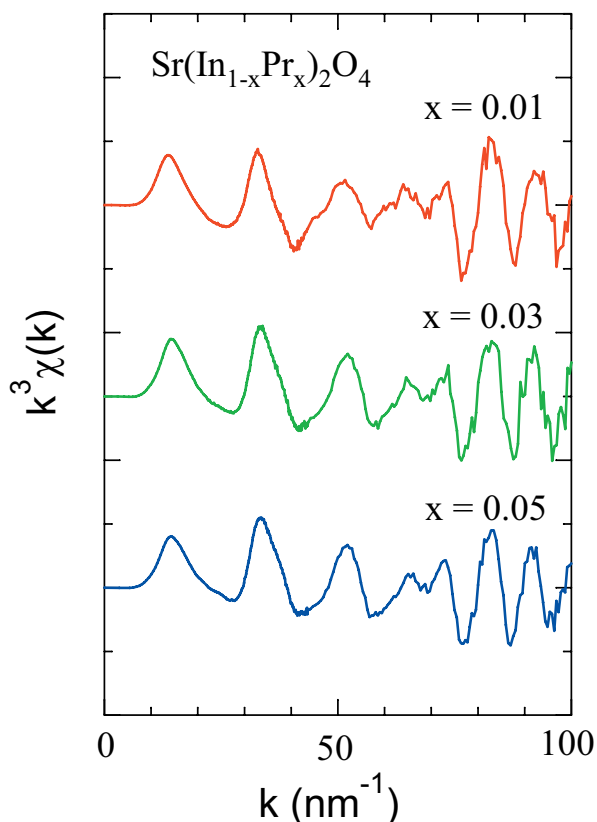
8. 測定法及び測定結果

$\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{O}_4$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) と $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{O}_4$ ($x=0.05$) の Pr 及び La の XAFS 測定を XAFS ビームライン BL01B1 で行った。さらに参照試料として SrIn_2O_4 , LaInO_3 の Sr, In 及び La の XAFS 測定を行った。 LaInO_3 は、La を高濃度添加した場合に X 線回折測定で観測される不純物相である。

8.1. SrIn_2O_4 における Sr, In の XAFS 測定

添加元素のない母体材料である SrIn_2O_4 における Sr, In の XAFS 測定を K 吸収端において透過法で行った。モノクロメータに Si (111) を用いた。それぞれの測定より Sr-K、及び In-K の原子間距離がそれぞれ 0.257nm、0.220nm と求められた。

図 1



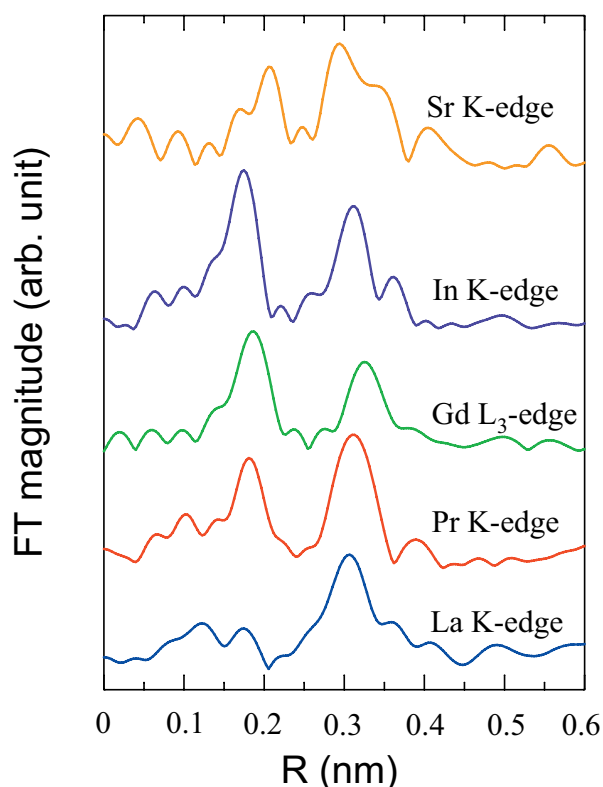
8.2. $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ における Pr の XAFS 測定

Pr L_3 吸収端 (5.965keV) での蛍光法による測定、及び K 吸収端 (41.991keV) での透過法測定を行った。蛍光法では 19 素子ゲルマニウム半導体検出器を使用した。 L_3 吸収端での XAFS 測定はモノクロメータに Si (111) を用い、

Rh コートミラーを入射 X 線に対して 6 mrad の角度に設定し高調波成分を除去した。図 1 に Sr(In_{1-x}Pr_x)₂O₄(x=0.01, 0.03, 0.05) の各濃度における測定から得られた EXAFS 振動を示す。それらのスペクトルはほぼ一致し、濃度による変化は観測されなかった。

K 吸収端では x=0.05 の比較的濃度の高い試料に対してモノクロメータに Si(311) を用い、Rh ミラーの入射角を 1 mrad として測定を行った。Δμt は 0.23 程度であり EXAFS の解析が可能なデータが得られた。図 2

図 2



に測定から得られた動径構造関数を示す。Pr の動径構造関数は EXAFS 振動を波数が 37.5~147 nm⁻¹ の範囲でフーリエ変換したものである。同時に Sr、In、Gd、La の動径構造関数を示す。近接元素との距離の相違とそれぞれの原子における後方散乱振幅と位相因子を考慮していないため、ピークの位置と強度には多少の違いがあるが、Pr の動径構造関数は Sr の動径構造関数より In の動径構造関数に類似していることがわかる。解析の結果 Pr-O の原子間距離は、0.239 nm と求められた。これは Sr-O と In-O の原子間距離の間に入るが、わずかに In-O の距離に近い。さらに、実験から得られた Pr-O の距離と XANES から予想される価数 (3 価) を使

い Bond Valence Sum Method (BVSM) により配位数を求めると In の場合と同じ酸素 6 配位となり、Pr が In を置換していることを支持する結果が得られた。

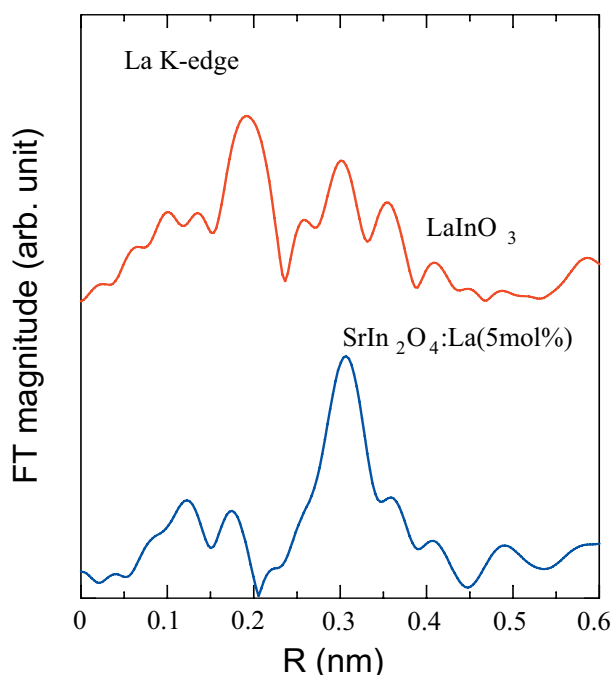
以上のように Pr の XAFS 測定から SrIn₂O₄:Pr の発光サイト (Pr) は In サイトに固溶置換していることが明らかとなった。

8.3. SrIn₂O₄:La における La の XAFS 測定

La L₃ 吸収端 (5.483keV) での蛍光法による測定、及び K 吸収端 (38.925keV) での透過法測定を行った。Pr と同様に蛍光法では 19 素子ゲルマニウム半導体検出器を使用した。L₃ 吸収端での XAFS 測定はモノクロメータに Si(111) を用い、Rh コートミラーを入射 X 線に対して 6 mrad の角度に設定し高調波成分を除去した。図 2 に示された動径構造関数は Sr_{1-x}La_xIn₂O₄ (x=0.05) の K 吸収端における透過法測定から得られたものである。La の動径構

造関数は、Sr、In のどちらの動径構造関数とも似ていない。特に第一配位圏のピークが他と比べて非常に小さい。この結果は、La が Sr、In のどちらのサイトにも固溶置換していないことを示唆している。一方で第二配位圏のピークは比較的明瞭に存在している。これは、Sr または In のどちらかのサイトに入っているが、近接酸素との配位構造が乱れているためにこのような動径構造関数になっている可能性も考えられる。図 3 に $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{O}_4$ ($x=0.05$) と LaInO_3 の動径構造関数を示す。 LaInO_3 は La を高濃度 ($x > 0.1$) 添加した場合 X 線回折実験によって観測された不純物相である。 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{O}_4$ ($x=0.05$) の動径構造関数は LaInO_3 の動径構造関数とは全く異なっていることから、微小な結晶またはアモルファスを含め LaInO_3 組成の化合物はほとんど生成されていないと考えられる。

図 3



La の XAFS 測定から、La は Sr、In サイトのどちらかもしくは両方に置換しているが、近接酸素の配位構造が乱れ、Pr、Gd とは異なった局所構造になっている、または侵入型固溶置換をしている可能性が考えられる。また、不純物相として存在していないことが明らかとなった。

La の XAFS 測定から、La は Sr、In サイトのどちらかもしくは両方に置換しているが、近接酸素の配位構造が乱れ、Pr、Gd とは異なった局所構造になっている、または侵入型固溶置換をしている可能性が考えられる。また、不純物相として存在していないことが明らかとなった。

9. まとめ

FED 用蛍光体 $\text{SrIn}_2\text{O}_4 : \text{Pr}$ に希土類元素の Gd を添加すると発光効率が向上するが、La を添加すると効率が減少する。この原因を探るために XAFS 測定によって希土類元素の置換サイトの決定を試みた。XAFS 測定から発光イオンである Pr は In サイトに固溶置換していること、Gd も同様に In サイトに固溶置換しているが La は Sr、In のどちらにも固溶置換しているとはいえない結果が得られた。この結果は、添加する希土類元素によって置換サイトの局所構造が異なっていることが発光効率に影響していることを示唆している。

昨年度の成果であるが、The 10th International Display Workshop '03 の Late News として、“Site Determination of doped Gd ions in $\text{SrIn}_2\text{O}_4 : \text{Pr}^{3+}$ crystal by EXAFS” というタイトルで本間がポスター発表を行い、**Outstanding Poster Paper Award** を受賞している。