

実施課題番号:2004B0111-NI-np-TU

XAFSによる新規PDP用青色蛍光体CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Euの発光中心周辺環境の解析

徳島文理大学工学部ナノ物質工学科 國本 崇

## 背景と目的

劣化を示さない新しいプラズマディスプレイ用青色蛍光体としてEuを添加したCaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>蛍光体(通称CMS)を提案、テストパネルを作成し、長時間に渡って輝度を維持できることを確認している。しかしながら本蛍光体は非常に安定である反面、現行青色蛍光体 BAM に比べて輝度が十分でないため、輝度向上が強く望まれている。本蛍光体の輝度向上には、添加した発光中心である Eu の価数制御、配位環境の単一化、ならびに真空紫外線を吸収する不純物相の抑制が重要である。Eu の仕込み濃度を変化させた試料の XRD 測定および真空紫外励起スペクトル測定から、真空紫外光を吸収し青色発光に寄与しない不純物相である Ca<sub>2</sub>Eu<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(Eu は 3 価イオン)の包含量に伴って発光強度が変化していることを見いだしている。

本課題は、合成したCMS蛍光体について、EuのL吸収端ならびにK吸収端でのXAFSを行い、得られたXANESのスペクトルから蛍光体粉末中のEu<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>の割合を実際に求めることで、Eu<sup>3+</sup>を含む不純物相が青色発光量に与える影響を明確にし、Eu濃度依存性・熱処理の影響を調べることを目的とする。この結果から2価としてアクティブなEuの量と不純物相の量を制御してCMSの輝度を向上させるための合成指針を提案する。

## 実験

Eu 添加量を 0.2、0.4、1、2、5、10 mol% (v.s. Ca)として仕込んで合成した蛍光体粉末について、Eu-L<sub>3</sub> 端、Eu-K 端での XANES 測定を行った。K 端測定では全ての試料を透過法で行った。L 端測定では Eu5%以上については透過法で、Eu2%以下については Lytle 検出器を用い蛍光法で行った。参照試料としては、EuS、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SCA (Eu<sup>2+</sup> doped strontium Cl-apatite; 市販ランプ用青色蛍光体)、Ca<sub>2</sub>Eu<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>を用いた。

1%、2%試料については、Eu<sup>2+</sup>を増やすために還元雰囲気強化(100 ml/min→300 ml/inin)して合成した試料を用い、同様に XANES 測定を行った。また、加熱工程の影響を調べるために、1%添加粉末試料と同じ試料をエチルセルロースに分散させた蛍光体ペーストを、それぞれ大気中 600°Cで熱処理した試料について、同様に XANES 測定を行った。

Eu 周辺環境を調べるために、還元強化 1 mol%試料については Eu-K 端で、10mol%試料については Eu-L<sub>3</sub> 端でそれぞれ EXAFS 測定も行った。参照用として、ノドープ CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>については Ca-K 端で、不純物相 Ca<sub>2</sub>Eu<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>については Eu-K 端で、それぞれ同様に EXAFS 測定を行った。

## 実験結果

Eu-L<sub>3</sub> 端での XANES スペクトルを図 1 に示す。全ての Eu 濃度の試料でダブルピークになっており、参照試料スペクトルとの比較から、割合は異なるが全ての試料において Eu<sup>2+</sup>と Eu<sup>3+</sup>が混在している事が明らかとなった。これは K 端での XANES スペクトルからも、その chemical shift から確認している(図 2)。特に低濃度(1%未満)の試料では XRD では Eu<sup>3+</sup>を含む不純物相がほとんど見えていないにもかかわらず Eu<sup>3+</sup>のピーク構造が明確に見えており Eu が 3 価でとどまったままになっていることが示唆された。粉末中の Eu<sup>2+</sup>と Eu<sup>3+</sup>の割合を求めるために、2 価のリファレンスとして SCA のスペクトルを、3 価のリファレンスとして含有されていると思われる Ca<sub>2</sub>Eu<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> のスペクトルを用いてフィッティングを行った。結果を図 3 に示す。添加量が 1%を超え、2%となると Eu<sup>2+</sup>の割合が減り、5%以上では Eu<sup>2+</sup>と Eu<sup>3+</sup>の割合が逆転する。2%以上では XRD で Ca<sub>2</sub>Eu<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> とほぼ同じ回折ピークを持つ不純物が観測出来ており、今回の XANES の傾向と定性的に一致する。2%で急激に Eu<sup>2+</sup>の割合が減っていることから、Eu の固溶限は 1%付近にあると推測している。

1%以下では、不純物相の量が少ないため XRD では検出出来ていないことから今回得られた XANES の結果との関係は明瞭ではないが、全体の傾向としては 3 価 Eu を含む相が常に存在していることから、原料仕込みが量論比からずれる方向になっており、不純物相を形成し易くなっていることが示唆される。低濃度試料で Eu<sup>2+</sup>の割合があまり多くないのは、仕込みの絶対量が少ない事による秤量エラーが考えられる。

還元雰囲気強化(100ml/min→300ml/min)して合成した試料の XANES スペクトルを図 4 に示す。Eu<sup>2+</sup>のピークが支配的になり明らかに還元が進んでいる事がわかる。SCA と Ca<sub>2</sub>Eu<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> のフィッティングから求めた Eu<sup>2+</sup>と Eu<sup>3+</sup>の存在比は図 5 のようになり、1%添加試料では 90%以上が 2 価、2%添加試料でも 80%近くが 2 価になっていることがわかった。還元強化により実際にこれらの試料の PL 発光強度は増加していた。Eu<sup>2+</sup>モニタ励起スペクトルにおいて CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup>のスペクトル形状を変えることなく、母体励起強度、Eu<sup>2+</sup>直接励起強度が共に増加していたことから、XANES から得られた Eu<sup>2+</sup>の増分は、CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>に固溶した Eu<sup>2+</sup>の量が増えたものに対応していると考えている。

加熱工程の影響を調べるために行った、1%添加粉末試料と同じ試料をエチルセルロースに分散させた蛍光体ペーストを、それぞれ大気中 600°Cで熱処理した試料の Eu<sup>2+</sup>と Eu<sup>3+</sup>の存在比を図 6 に示す。加熱処理により 15%程度の Eu<sup>2+</sup>が Eu<sup>3+</sup>に変わっている事が XANES から初めて明らかになった。PL 発光スペクトルでは、CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>に付活している Eu<sup>2+</sup>からの発光強度は変化していないことから、CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>以外の不純物相(例えば Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)が劣化し、これに付活していた Eu<sup>2+</sup>が酸化して Eu<sup>3+</sup>に変わったのではないかと考えている。

最後にEu周辺環境を調べるために行った2価Euが大半である強還元Eu1%添加試料についてEu-K端で測定したEXAFSの結果を図7(EXAFS振動 $\chi^3$ プロット)と図8(動径構造関数)に示す。CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>は

母体の結晶構造が複雑であり、置換していると考えられるCaサイトの局所構造がもともと非常に複雑である。Ca-KのEXAFS振動は十分なクオリティで得られたが、図に示す通りそれから得られる動径構造関数は非常に複雑なものとなっている。EuがCaサイトに置換した場合、もともと複雑な局所構造であったものがさらに歪んでいる可能性が考えられ、第一近接の酸素以外、つまり第2近接以遠の構造が観測されないといったことが考えられる。希釈系であることからスペクトルのクオリティが十分でないため明確な結果が得られていないが、XRDから得られている8配位を仮定したフィッティングから第一配位酸素は2.5Å付近にあることが示唆された。この配位距離からEuは予想通りCaサイトに置換しているものと考えている。またこの配位距離はXRDから得られているCa-O長とほぼ一致しており、Ca<sup>2+</sup>よりイオン半径が大きいEu<sup>2+</sup>が置換しているにもかかわらずEu-O長がほとんど伸びていない。このことからCaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>へのEu<sup>2+</sup>の固溶限が低い事が示唆される。

以上の結果から CMS 蛍光体の輝度向上には合成条件の再検討が必要である事がわかった。青色発光に寄与しないEu<sup>3+</sup>が仕込濃度にかかわらず見いだされた事から、還元雰囲気制御をし、Euの3価→2価への還元を促進した上で、全元素に関して多元相図をマッピングし直して化学量論比のCa<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>が得られる仕込み組成の検討が必要であると考えられている。

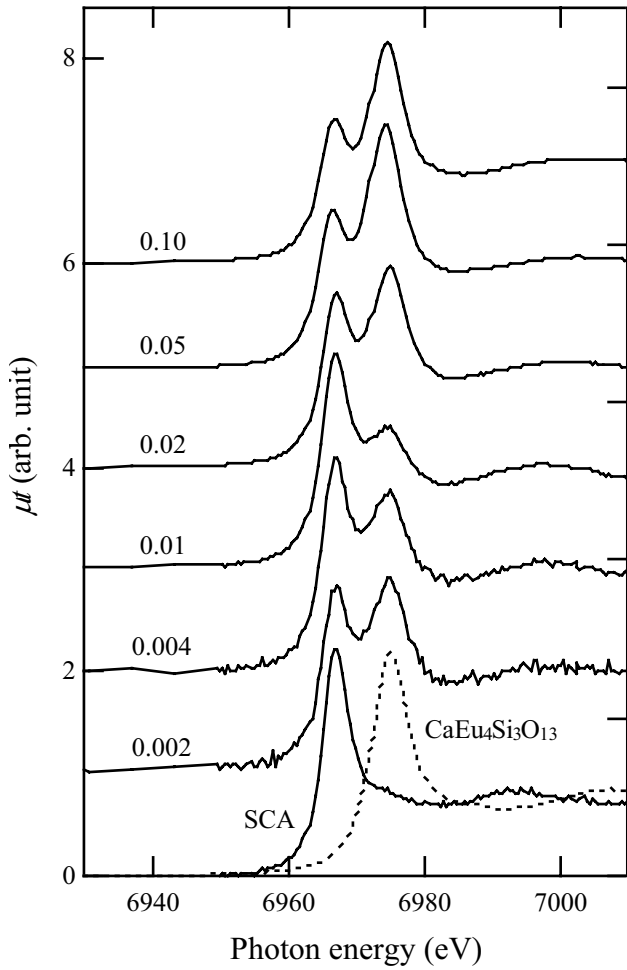


図 1. Eu 添加量を変えた試料の Eu-L<sub>3</sub> XANES スペクトル.

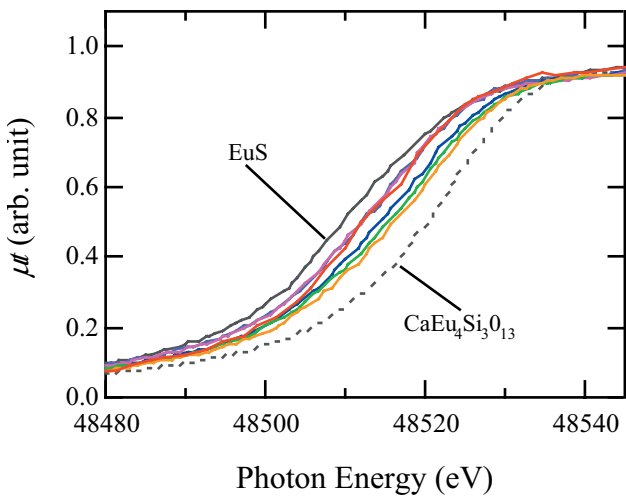


図 2. Eu 添加量を変えた試料の Eu-K XANES スペクトル.

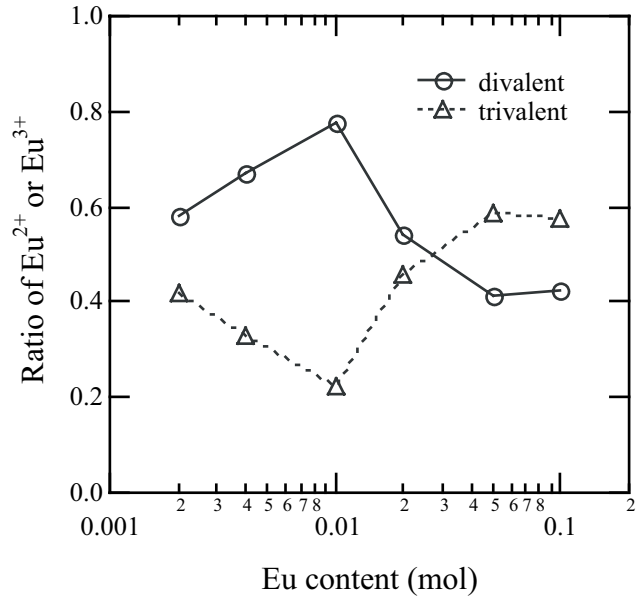


図 3. Eu-L<sub>3</sub> XANES スペクトルから得られた Eu<sup>2+</sup> と Eu<sup>3+</sup> の存在比の変化

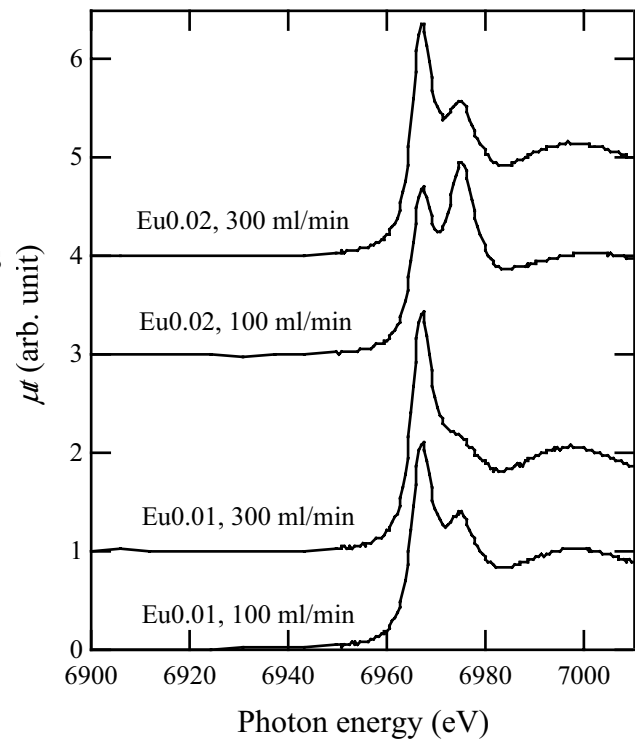


図 4. 還元ガス流量を変えて合成した試料の Eu-L<sub>3</sub> XANES スペクトル

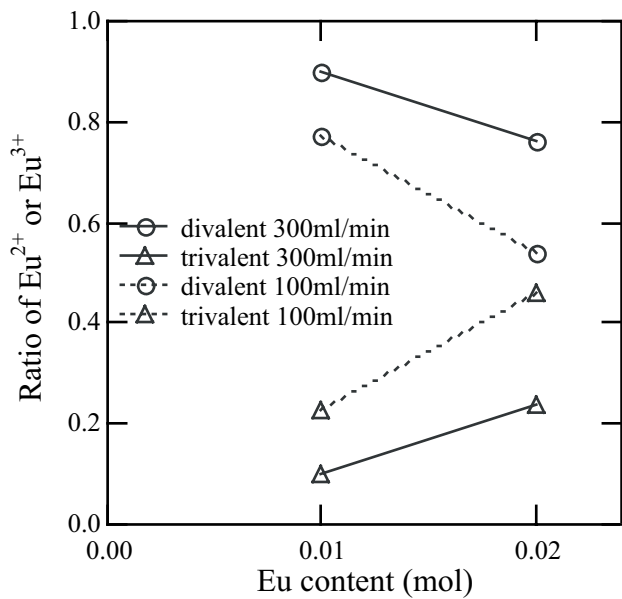


図 5. 図 4 のスペクトルから求めた  $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$  の存在比

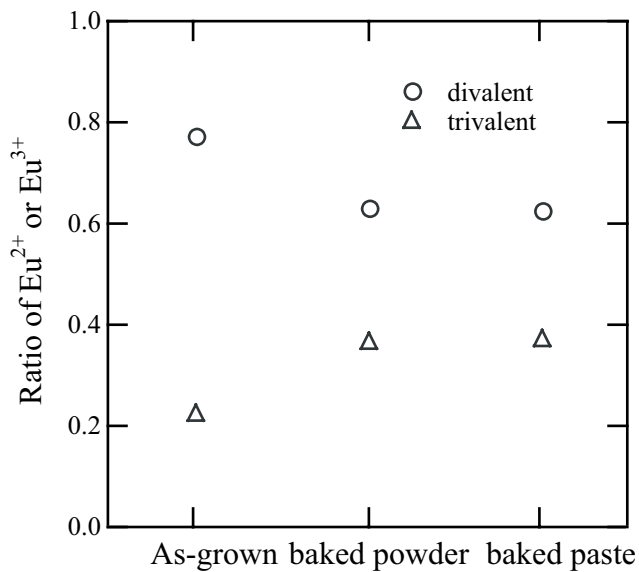


図 6. 加熱処理による  $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$  の存在比の変化

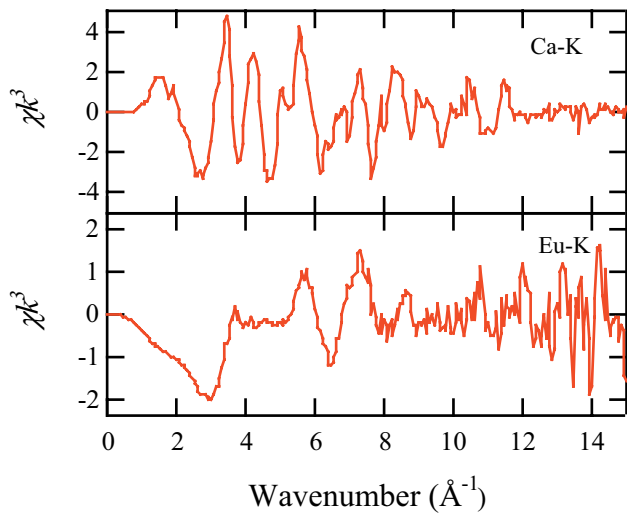


図 7.  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  の Ca-K EXAFS 振動と、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$  の Eu-K EXAFS 振動

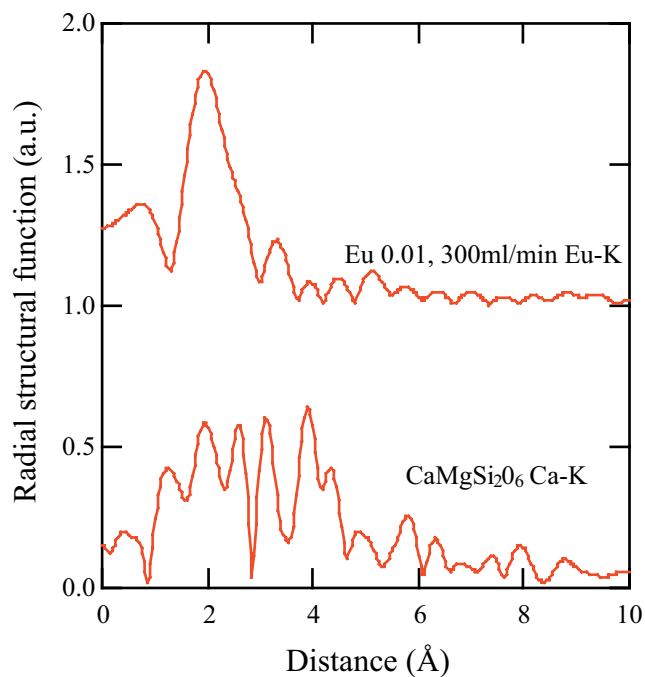


図 8. 図 7 のフーリエ変換.  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ :  $k_{\min}=3.00 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_{\max}=11.75 \text{ \AA}^{-1}$ .  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ :  $k_{\min}=5.15 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_{\max}=8.85 \text{ \AA}^{-1}$ .