

(様式第2号)

## 蛍光体における $\text{Eu}^{2+}$ 近傍の局所構造の温度依存性 Temperature dependence of local structure of $\text{Eu}^{2+}$ in phosphors

加藤 航, 安川 勝正  
Wataru Kato, Katsumasa Yasukawa

京セラ株式会社 総合研究所  
Kyocera Corporation

### 1. 概要

酸化物蛍光体  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  における希土類元素イオンの周りの局所構造や価数を調べるために、SAGA-LS 新設県有ビームライン BL11 において  $\text{Eu}$   $L_3$ -edge XAFS 実験を行った。室温および  $250^\circ\text{C}$  において、透過法および蛍光法 XAFS 測定を行った。

#### (English)

The local structure and electronic state of rare-earth ion in  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  phosphors were analyzed by X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy.  $\text{Eu}$   $L_3$ -edge XAFS spectra were measured at new beam line BL11 in SAGA-LS with transmission and fluorescence mode at room temperature and  $250^\circ\text{C}$ .

### 2. 背景と研究目的：

希土類元素をドーピングした蛍光体材料は、高温下において蛍光特性が低下すること（以下、温度消光）が知られている。近年、温度消光の小さい材料として窒化物系蛍光体が報告されている[1]が、温度消光のメカニズムは未だ解明されていない。我々の研究において酸化物蛍光体  $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  の温度消光のメカニズム解明に取り組んでいる。 $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  における温度消光は、 $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})$  比率に依存して変化することが報告されている [2]。蛍光特性は結晶場 ( $\text{Eu}^{2+}$  の配位環境) によって決まるため、温度消光の理解には  $\text{Eu}^{2+}$  の局所構造、特に  $\text{Eu}^{2+}$  と第一近接の配位環境の温度依存性を調べることに有用と考えている。

今回の XAFS 実験では、試料に関わる測定上の難易度から  $\text{Ba}$  を含有してない  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  について、室温および  $250^\circ\text{C}$  において  $\text{Eu}$  近傍の局所構造を評価する。 $\text{Eu}$  の価数、占有サイト、および第一近接元素との配位環境（配位数、配

位距離、Debye-Waller factor 等）の温度依存性を明らかにすることが目的である。得られた実験結果から温度消光と  $\text{Eu}$  局所構造の関係を考察する。

### 3. 実験内容：

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) の新設県有ビームライン BL11 を利用し、 $\text{Eu}$   $L_3$ -edge (6982eV) の XAFS 実験を行った。分光結晶に  $\text{Si}(111)$  を用いて単色化を行った。高温測定用試料セルを用いて室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) および  $250^\circ\text{C}$  の XAFS スペクトルの測定を行った (図 1)。標準試料  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  は透過法により、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  については蛍光法により XAFS 測定を行った。 $I_0$  用イオンチェンバーには  $\text{N}_2$  (50%) と  $\text{He}$  (50%) の混合ガスを、 $I_1$  用イオンチェンバーには  $\text{N}_2$  (100%) を使用した。試料位置でのビームサイズは縦  $1\text{mm}$  × 横  $5\text{mm}$  にした。蛍光法において、マルチカソードタイプのシリコンドリフト蛍光 X線検出器 (SDD) を用いた。

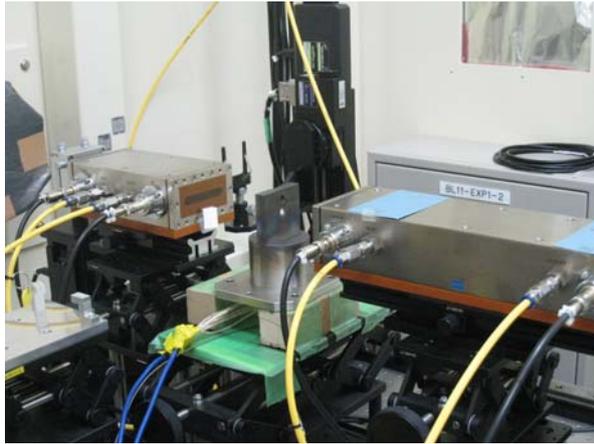


図1 XAFS実験レイアウト  
(高温測定用試料セル使用)

#### 4. 結果、および、考察：

Eu  $L_3$ -edge の XANES スペクトルを図 2 に示す。実験に用いた  $Sr_2SiO_4:Eu$  の XANES スペクトルは標準試料  $Eu_2O_3$  (3 価) と比較して、吸収端が低エネルギー側にケミカルシフトしていることがわかる。従って、 $Sr_2SiO_4:Eu$  における Eu イオンは  $Eu^{2+}$  (2 価) の状態で存在することがわかる。

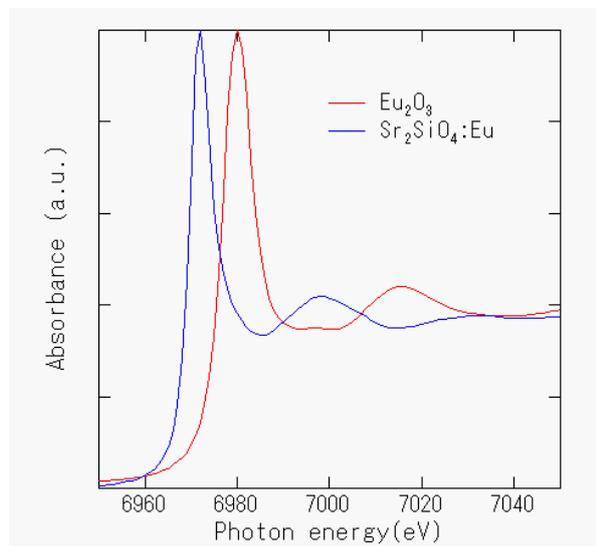


図 2 Eu  $L_3$ -edge の XANES スペクトル (室温)  
赤 :  $Eu_2O_3$ , 青 :  $Sr_2SiO_4:Eu$

次に透過法により得られた標準試料  $Eu_2O_3$  の EXAFS スペクトルについて述べる。解析プログラム REX2000 (Rigaku) を用いてデータ解析を

行った。解析に使用したデータは  $3 < k < 11$  の範囲である。動径構造関数を図 3 に示す。

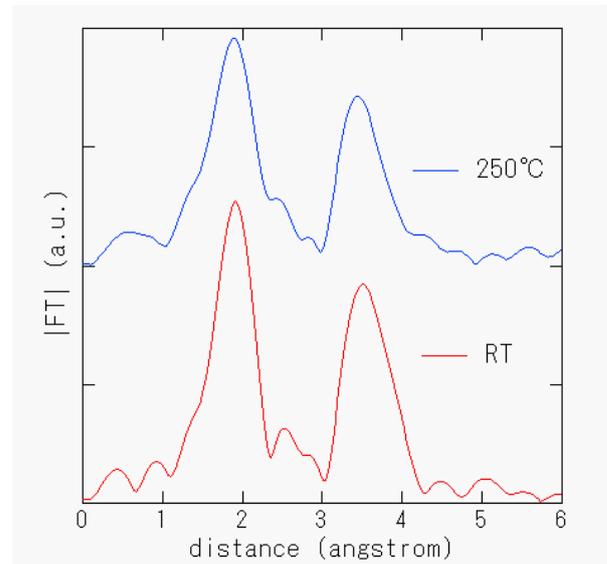


図 3  $Eu_2O_3$  の動径構造関数(室温および 250°C)

室温の動径構造関数において、第一近接 (Eu-O) ピークのカーブフィッティングにより、 $N=6$  (固定)、 $R=2.33(\text{\AA})$ 、 $DW=0.008(\text{\AA}^2)$ 、 $dE=5.3$  (eV)、 $MF=7$  (固定) を得た。同様に 250°C のデータ解析により、 $N=6$  (固定)、 $R=2.33(\text{\AA})$ 、 $DW=0.012(\text{\AA}^2)$ 、 $dE=6.7$  (eV)、 $MF=7$  (固定) を得た。FEFF8.2 により得られた後方散乱振幅と位相シフトをカーブフィッティングに用いた。

標準試料においては、 $Eu_2O_3$  の粉末 X 線回折構造解析により得られる第一近接原子間距離とほぼ一致する値が得られた。従って、今回の我々のパイロットユースでは、SAGA-LS に新たに建設されたビームライン BL11 は設計されたビームラインの性能を満たしていることを確認できた。

次に、 $Sr_2SiO_4:Eu$  について実験結果を報告する。試料中に含まれる希土類元素の濃度が低いために、EXAFS測定の難易度は高い。透過法では EXAFS スペクトルの測定は難しく、マルチカソードシリンドリフト蛍光 X 線検出器を用いて得られた EXAFS データから抽出された振動を  $k^3 \cdot \chi(k)$  として図 4 に示す。

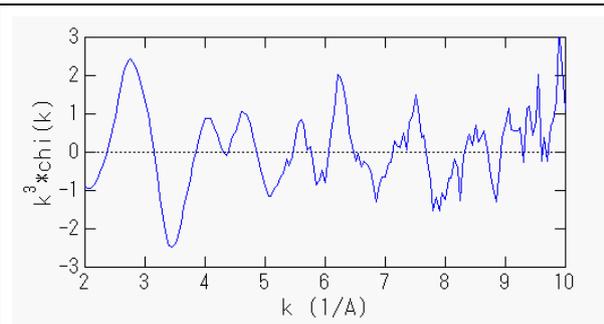


図4 Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:EuのEXAFSスペクトル

図4の $k^3 \cdot \chi(k)$ のスペクトルからわかるように $k > 9$ の範囲でノイズが大きくなっている。よって、第一近接の局所構造情報から置換固溶サイトを推定するために、 $k < 9$ の範囲のデータ解析を試みた。図5にSr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:EuにおけるEuイオン周りの動径構造関数を示す。

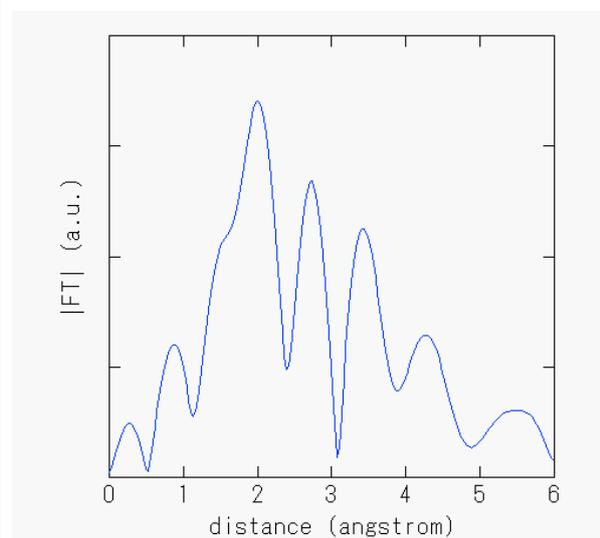


図5 Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Euの動径構造関数  
(FT範囲：2<k<9)

現在、粉末X線リートベルト法による結晶構造解析も進めており、9配位あるいは10配位のSrサイトのいずれをEuが占有しているかの判定を行っている。さらに、250℃で測定したスペクトルについては、S/N比がさらに小さく、ノイズが多く含まれるデータとなった。従って、今回の報告書では報告を省略する。

波数 $k > 9$ の範囲でS/N比が小さくなる理由として、2つの原因が考えられる。1つはEuの濃度

が低いこと、もう1つは異相の存在である。X線回折から目的とするSr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu以外の結晶相が極微量であるが存在することを確認している。この異相の結晶相は未だ同定出来ていないが、Euを含有する結晶相であれば、XAFS測定に厳しいサンプルであったということが考えられる。今後、EXAFSスペクトルのS/N比改善のために、異相の除去にも配慮して試料を準備する。

## 5. 今後の課題：

我々の課題である蛍光体材料の温度消光のメカニズムを理解するために、系統的な材料を準備し、継続的に XAFS 実験を行っていく予定である。今回はサンプル作製の準備期間が短かったために、異相を完全に除去したサンプルを調整することができなかった。今後、EXAFS 測定に適したサンプルを調整して再度 BL11 で実験を試みたいと考えている。次回の実験方針として、基本となる室温において、S/N 比の高い EXAFS スペクトルを取得した後に、高温実験を計画していく。

## 6. 論文発表状況・特許状況

本実験に関連する論文発表はありません。

## 7. 参考文献

- [1]R. -J. Xie and N. Hirosaki, Science and Technology of Advanced Materials 8 (2007) 588-600  
 [2]T. L. Barry, Journal of The Electrochemical Society, 115, 11, 1181-1184 (1968)

## 8. キーワード

蛍光体、ケイ酸塩、Eu

## 9. 謝辞

本実験は新設ビームライン BL11 のパイロットユースとして実施させていただきました。この場をお借りして、感謝申し上げます。