

(様式第5号)

## EXAFS 測定による複合酸化物蛍光体のカチオンサイト評価 Study on cation-sites in complex oxide phosphors by EXFAS measurements

岡山理科大学理学部化学科 佐藤泰史, 福田慎

Yasushi Sato and Makoto Fukuda

Department of Chemistry, Okayama University of Science

東海大学大学院理学研究科化学専攻 粕谷航平

Kohei Kasuya

Department of Chemistry, Graduate School of Sciences, Tokai University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です(トライアル利用を除く)。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

### 1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

結晶学的に異なる3つのCaサイトを有する $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  (CZSO) は、高濃度の $\text{Eu}^{2+}$ を賦活した場合、酸化物のホスト物質では珍しい $\text{Eu}^{2+}$ 励起による赤色発光を発現する。本実験では、この赤色発光の起源を調べるため、Eu濃度を変化させたCZSO試料に対してXANESスペクトル測定を行い、Caサイトに占有するEuの価数評価を行った。CZSO中の $\text{Ca}^{2+}$ に対して、Eu濃度(x)を0.003、0.009、0.015、0.030、0.150、0.300と変化させた試料の前駆体を、アモルファス金属錯体法を用いて合成した。そして、還元雰囲気下 $1400^\circ\text{C}$ で焼成することで目的の生成物を得た。得られた試料のXANESスペクトルを測定したところ、 $\text{Eu}^{2+}$ および $\text{Eu}^{3+}$ に帰属されるピークを6890eV付近に確認した。低Eu濃度(x=0.009)試料では、 $\text{Eu}^{2+}$ と $\text{Eu}^{3+}$ のXANESピークはほぼ同等であり、両Euイオンが共存することがわかった。一方、Eu濃度を増加させた試料( $\text{Eu}(x)=0.030, 0.015, 0.300$ )では、 $\text{Eu}^{2+}$ のXANESピークが強く、 $\text{Eu}^{3+}$ はショルダー状のピークとして出現した。以上のことから、Eu濃度の増加に伴い、CZSO結晶格子内のEu濃度は増加し、高Eu濃度(x=0.300)の試料では、ほぼ $\text{Eu}^{2+}$ として存在することがわかった。そして、本実験結果とX線回折ならびに発光スペクトル測定結果と合わせて考えると、高Eu賦活CZSO試料から観測されるブロードな赤色発光は、CZSO結晶内に占有する $\text{Eu}^{2+}$ のf-d遷移に伴う発光として帰属できる。

### (English)

We have recently discovered new red-emitting  $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  phosphors with high Eu concentration (x = 0.300) excited by near-UV and blue-light region.  $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  with low Eu concentration (x = 0.003-0.030) exhibited a green emission at 530 nm. However, with increasing Eu concentration (x) to 0.300,  $\text{Ca}_{2.700}\text{Eu}_{0.300}\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  phosphors exhibited red emission peaking at 650 nm while the green emission disappeared. Based on the crystal structure data of  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ , there were three Ca sites (Ca(1)-(3) sites) in  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ , where  $\text{Eu}^{2+}$  ions were occupied. The crystal field splitting of Ca(2) sites were stronger than those of Ca(1) and Ca(3) sites. We presume that emission at 530 nm from  $\text{Eu}^{2+}$  occupying the Ca (1) and (3) sites was not observed owing to  $\text{Eu}^{2+}$  concentration quenching. Thus, the deep-red emission of  $\text{Ca}_{2.700}\text{Eu}_{0.300}\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  phosphors observed is considered to be emission from  $\text{Eu}^{2+}$  occupying the Ca (2) sites. Furthermore, the oxidation states of Eu in the  $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  lattices were confirmed from the normalized Eu L<sub>III</sub>-edge XANES spectra of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  samples with

total Eu contents ( $x$ ) of 0.090, 0.030, 0.150, and 0.300. The results indicate that the oxidation state of Eu that was incorporated into  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  lattice was mainly divalent in all the samples although the very small amounts of  $\text{Eu}^{3+}$  remained almost constant.

## 2. 背景と目的

酸化物蛍光体は、窒化物蛍光体と比較して、低コストで低温かつ常圧条件で容易に合成が可能であり、次世代蛍光体として期待されている。これまで当グループでは、酸化物蛍光体の中で、特定の結晶サイトに発光イオンを注入し、新しい発光の創出や励起・発光特性を制御する「結晶サイト工学」の概念に基づき、蛍光体の新物質探索を進めてきた。<sup>1-5)</sup> その中で、緑色発光として知られる  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  について、高濃度の Eu を賦活することで、従来の賦活では不可能であった結晶場の強い Ca サイトへの  $\text{Eu}^{2+}$  置換を実現し、酸化物では大変珍しい青色励起・赤色発光を示すことを明らかにした。<sup>2,4)</sup> このように結晶サイト工学の概念に基づく蛍光体探索を行うことで、すでに報告された蛍光体についても、複数の発光イオンが占有する複数の結晶サイトを有していれば、高濃度の  $\text{Eu}^{2+}$  や  $\text{Ce}^{3+}$  を賦活することで、新しい発光の発現を期待することができる。大きさの異なる複数の Ca サイトを有する  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  (CZSO) は、Zr を介して  $\text{SiO}_4$  四面体が連結したシリケート化合物である。<sup>6)</sup> Ca サイトに対して  $\text{Eu}^{3+}$  や  $\text{Tb}^{3+}$  を置換させた試料について、紫外線照射下で強い赤色または緑色発光を示すことが報告されているが、<sup>7-9)</sup>  $\text{Eu}^{2+}$  を発光イオンとして用いた例や発光イオンの高濃度賦活についての報告はない。そこで今回は、高濃度の Eu を賦活した CZSO 蛍光体を作製するとともにその発光特性について検討した。そして、観測された発光が結晶サイト内の  $\text{Eu}^{2+}$  からの発光であることを確認するため、X 線吸収スペクトル (XAS,  $\text{Eu} \cdot \text{L}_3\text{-edge}$ ) 測定を行い、試料中の Eu の価数評価を行った。

## 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

全ての  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$  試料の合成は、アモルファス金属錯体 (AMC) 法を用いて行った。まず、ホットスターラー上で  $80^\circ\text{C}$  加熱したリンゴ酸水溶液に原料粉末 ( $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) を加え溶解するまで攪拌した。続いて、Si 源として PGMS ( $1\text{mol/L-Si}$ )<sup>10)</sup> を加え、 $150^\circ\text{C}$  で加熱しゲル化させた。なお、仕込み時の Si 濃度 ( $y$ ) は、化学量論組成 ( $y=1.00$ ) を中心に  $0.96\sim 1.02$  の間で系統的に変化させた。マントルヒーターで灰化した後、大気雰囲気中  $1000^\circ\text{C}$ 、12 時間で仮焼成を行い、前駆体粉末を得た。そして、この前駆体を  $\text{Ar-H}_2$  中  $1200^\circ\text{C}$ 、4 時間で還元焼成を行い、生成物を得た。合成した各試料は X 線回折測定により結晶相の同定と不純物の有無を確認した後、フォトルミネセンス (PL) 測定を行い、 $\text{Eu}^{2+}$  の f-d 遷移に伴う励起・発光スペクトルを得た。その上で、試料中の Eu の価数を確認するため、まず所定の比率で試料と BN 粉末と混合しペレット化した。続いて、これらのペレット試料を用いて、XAS 測定を行った。測定には九州シンクロトロン光研究センターのビームライン 11 (BL11) を用いて、粉末試料中の Eu の  $\text{L}_3\text{-edge}$  の X 線吸収端近傍構造 (XANES)

のスペクトルを室温下、透過法により測定した。測定エネルギー範囲は 6950~7020eV として、測定精度は、XAFS スペクトル測定 of 標準的な精度で行った。なお、標準試料として  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  の粉末試料も併せて用意した。

#### 4. 実験結果ならびに考察

Fig. 1 に Eu 濃度(x)を 0.003 から 0.300 まで変化させた  $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  の XRD パターンを示す。いずれの試料とも  $\text{CaZrO}_3$  や  $\alpha\text{-L}$ -および  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  といった微量の不純物相が確認できるものの、主相が  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  相であることを確認した。また、Eu 置換量の増加に伴い、回折ピークは、系統的に低角度側にシフトした。特に  $\text{Eu}^{2+}$  のイオン半径は  $\text{Ca}^{2+}$  に比べて大きいことから、<sup>11)</sup> 賦活した Eu は  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  格子内の 3 つの Ca サイトに置換していることが予想できる。

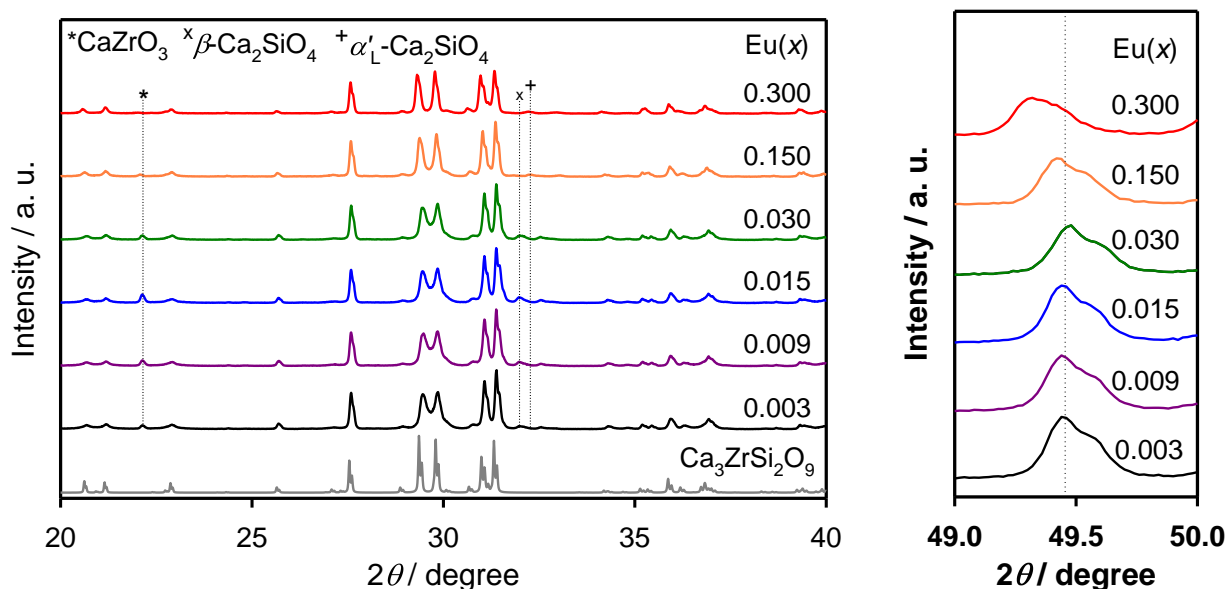


Fig. 1  $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  ( $x=0.003\sim0.300$ ) の (左) XRD パターンおよび (右) 拡大したパターン

次に Fig. 2 に、これらの試料の PL スペクトルを示す。低  $\text{Eu}^{2+}$  濃度 ( $x=0.003\sim0.030$ ) の試料では、波長 520nm を中心とする  $\text{Eu}^{2+}$  の 4f-5d 間の電子遷移と予想されるブロードな発光ピークを示した。また、Eu 濃度(x)が 0.003 から 0.030 まで増加するのに伴い、発光強度は増加することが確認できた。一方、高 Eu 濃度 ( $x=0.150\sim0.300$ ) の試料では、発光強度は大きく減少するものの、発光ピークはいずれも長波長側へシフトし、特に  $x=0.300$  (10at.%) の Eu 賦活試料の発光ピークは 648nm 付近の赤色発光を示すことがわかった。この赤色発光の起源は、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  と同様に、結晶内に複数存在する Ca サイトの内、最も多面体体積の小さい Ca サイトへの Eu 置換が促進されたためと解釈できる。

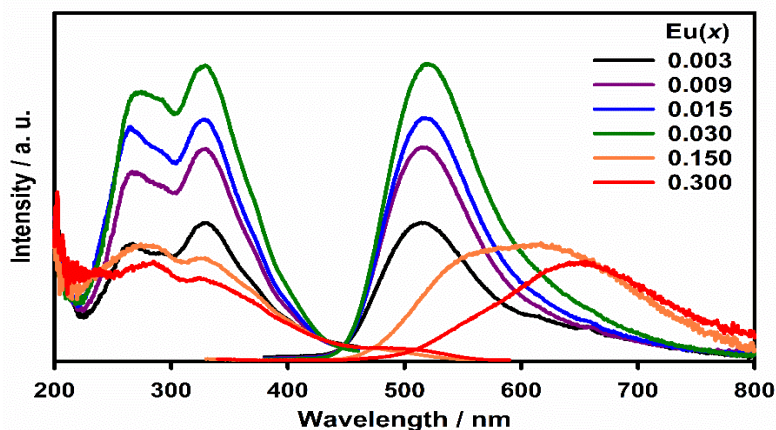


Fig. 2  $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  ( $x=0.003\sim0.300$ ) の PL スペクトル

さらに  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  格子内に置換した Eu の価数を確認するため、これらの試料の XANES スペクトル測定を行った。Fig. 3 に  $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  ( $x=0.009, 0.030, 0.150, 0.300$ ) 試料に対する Eu の  $L_3$  吸収端近傍の X 線吸収スペクトルの結果を示す。既往の研究によると、 $\text{Eu}^{2+}$  に帰属されるピークは  $6971\text{eV}$  付近に、 $\text{Eu}^{3+}$  に帰属されるピークは  $6980\text{eV}$  付近に、それぞれ出現することが予想される。<sup>12)</sup> 低 Eu 濃度 ( $x=0.009$ ) の試料において、 $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$  の X 線吸収ピークはほぼ同等である。一方、Eu 濃度の増加に伴い、 $\text{Eu}^{2+}$  に帰属されるピークが強く出現し、 $\text{Eu}^{3+}$  に帰属されるピークは、この  $\text{Eu}^{2+}$  のピークに対して相対的に弱く、ショルダー状のピークとして出現することがわかった。以上のことから、試料内に含まれている Eu はほぼ  $\text{Eu}^{2+}$  であり、高 Eu 濃度試料において観測された赤色発光は、結晶内に置換した  $\text{Eu}^{2+}$  の  $4f$ - $5d$  間の電子遷移に基づく発光だと解釈できる。

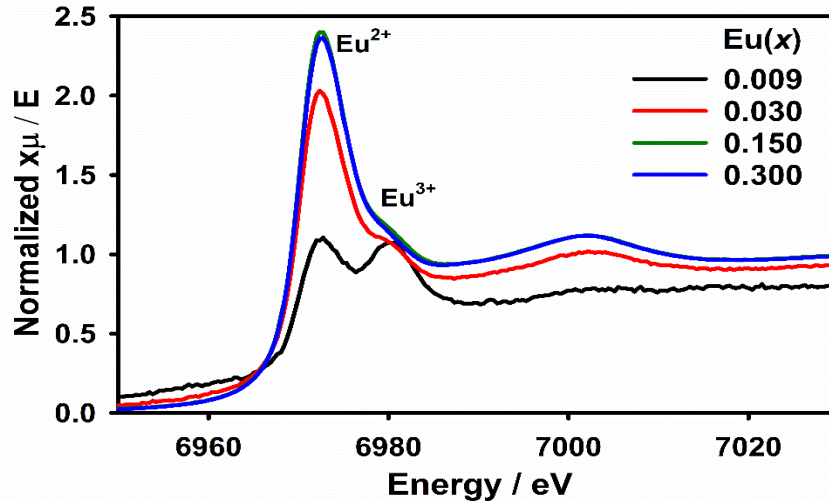


Fig. 3  $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  ( $x=0.009, 0.030, 0.150, 0.300$ ) の XANES スペクトル

## 5. 今後の課題

今回の XANES 測定より、低濃度 Eu 賦活試料では  $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$  濃度はほぼ同じであり、高 Eu 濃度試料においても微量であるが、 $\text{Eu}^{3+}$  が存在することがわかった。この  $\text{Eu}^{3+}$  の存在は、 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  間での電荷移動を引き起こし、着色ならびに発光低下を引き起こすことが予想される。よって、 $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の高輝度化には、試料内の  $\text{Eu}^{3+}$  の低減が必要となる。結晶内での  $\text{Eu}^{3+}$  低減には、強い還元雰囲気下での焼成に加え、フラックスを用いた焼成が挙げられる。今後、焼成条件を見直した試料を作製し、PL ならびに XANES 測定を行う予定である。

## 6. 参考文献

1. S. Tezuka, Y. Sato, T. Komukai, Y. Takatsuka, H. Kato, and M. Kakihana, *Appl. Phys. Express* **6** (2013) 072101.
2. Y. Sato, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, D. H. Yoon, and M. Kakihana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 7756.
3. Y. Sato, H. Kuwahara, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, and M. Kakihana, *Opt. Photonics J.* **5** (2015) 326.
4. D. Wen, H. Kuwahara, H. Kato, M. Kobayashi, Y. Sato, T. Masaki, and M. Kakihana, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 11615.
5. H. Kuwahara, Y. Sato, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, and M. Kakihana, *Chem. Lett.* **45** (2016) 321.
6. J.R. Plaister, J. Jansen, R.A.G. de Graaff, D.J.W. IJdo, *J. Solid State Chem.* **115** (1995) 464.
7. S.W. Kim, Y. Zuo, T. Masui, N. Imanaka, *ECS Solid State Lett.* **2** (2013) R34.
8. Y. Zuo, S.W. Kim, T. Masui, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **3** (2014) R79.
9. Y. Zuo, S.W. Kim, T. Masui, N. Imanaka, *J. Lumin.* **148** (2014) 198.
10. Y. Suzuki, M. Kakihana, *J. Ceram. Soc. Japan.* **117** (2009) 330.
11. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32** (1976) 751.
12. Y.-F. Wang, Y.-F. Wang, Q.-Q. Zhu, L.-Y. Hao, X. Xu, R.-J. Xie, S. Agathopoulos, *J. Am. Ceram. Soc.* **96** (2013) 2562.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. S. Tezuka, **Y. Sato**, T. Komukai, Y. Takatsuka, H. Kato, and M. Kakihana, Appl. Phys. Express 6 (2013) 072101.
2. **Y. Sato**, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, D. H. Yoon, and M. Kakihana, Angew. Chem. Int. Ed. **53** (2014) 7756.
3. **Y. Sato**, H. Kuwahara, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, and M. Kakihana, Opt. Photonics J. **5** (2015) 326.
4. D. Wen, H. Kuwahara, H. Kato, M. Kobayashi, **Y. Sato**, T. Masaki, and M. Kakihana, ACS Appl. Mater. Interfaces **8** (2016) 11615.
5. H. Kuwahara, **Y. Sato**, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, and M. Kakihana, Chem. Lett. **45** (2016) 321.
6. **Y. Sato**, R. Miyake, A. Tanigaki, S. Akiyama, K. Tomita, and M. Kakihana, J. Lumin. **231** (2021) 117752.

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

白色LED用蛍光体、赤色蛍光体、酸化物、XANES測定

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2020年 11月) → “7.”の“論文6”