

(様式第 5 号)

EXAFS 測定による  $\text{Eu}^{2+}$  賦活オルソシリケート ( $(\text{Ba,Sr,Ca})\text{SiO}_4:\text{Eu}$ )  
蛍光体中の  $\text{Eu}$  の価数評価  
Study on valence of Eu ions in  $\text{Eu}^{2+}$ -activated orthosilicate ( $(\text{Ba,Sr,Ca})\text{SiO}_4:\text{Eu}$ )  
phosphors by EXFAS measurements

岡山理科大学理学部化学科 佐藤泰史  
Yasushi Sato, Department of Chemistry, Okayama University of Science

九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻 二宮翔  
Kakeru Ninomiya, Department of Molecular and Material Sciences, Interdisciplinary  
Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター 岡島敏浩  
Toshihiro Okajima, Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※ 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）

本研究では、高濃度の  $\text{Eu}^{2+}$  を賦活したオルソシリケート蛍光体 ( $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ )) について、水溶液法を用いて作製した試料の発光特性低下とその原因について詳しく検討した。 $\text{Eu}^{2+}$  賦活  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  系蛍光体 [ $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$ ] について、Si 濃度 ( $y$ ) を化学量論組成 (1.00) を基準に 0.96~1.02 で変化させた試料をプロピレングリコール修飾シラン (PGMS) ならびにアモルファス金属錯体法を用いて合成した。PL スペクトルを測定した結果、仕込み時の Si 濃度 ( $y$ ) が化学量論組成よりも少ない  $y=0.98$  の試料で最も高い発光強度を示すが、Si 濃度の高い  $y=1.00$  および 1.02 の試料では微弱な発光を示した。この理由として発光特性の低い試料では、 $\text{Eu}^{3+}$  の存在が予想される。この点を確認するため、各試料に対して XANES 測定を行った結果、高 Si 濃度試料内の結晶サイト内に存在する  $\text{Eu}^{3+}$  濃度は、低 Si 濃度試料に比べて高くなることわかった。以上のことから、僅かな Si 濃度の増加は、結晶サイト内の  $\text{Eu}^{3+}$  濃度を増加させ、 $\text{Eu}^{2+}$  からの発光を阻害していることが考えられる。

### (English)

Orthosilicates [ $\text{M}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ )] with high  $\text{Eu}^{2+}$  concentrations show the strong green, orange and red emissions under blue light region. It is expected that aqueous solution process leads to the synthesis of high-pure phosphors with excellent photoluminescence (PL) properties. In this study,  $\text{Eu}^{2+}$ -activated  $\text{M}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) phosphors were prepared by amorphous metal complex (AMC) method using propylene glycol modified silane (PGMS) as Si source and the relationship between PL properties and Si concentration in these phosphors was investigated in detail. PL properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  phosphors were sensitively changed by nominal Si concentration. PL intensity of the phosphors with nominal Si concentration at higher than chemical stoichiometric composition (1.00) were drastically deteriorated. XANES measurements revealed that  $\text{Eu}^{3+}$  concentration at small Ca sites increasing with increasing nominal Si concentration. These results indicate that red emission from  $\text{Eu}^{2+}$ -activated  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  phosphors is strongly affected by the existence of  $\text{Eu}^{3+}$  at small Ca sites

## 2. 背景と目的

これまで当グループでは、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な酸化物蛍光体をホスト物質とした新規赤色蛍光体の探索を検討し、高濃度  $\text{Eu}^{2+}$  を賦活したシリケート蛍光体  $\text{M}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{SiO}_4$  ( $\text{M} : \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) が青色光励起下において強い緑色または赤色発光することを報告した。<sup>1-5)</sup> そして、このシリケート系蛍光体の高輝度化への取り組みとして、プロピレングリコール修飾シラン (PGMS) を Si 源に用いた水溶液法による高純度試料の合成を検討してきた。<sup>6)</sup> この中で特に  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  系においては、仕込み時の Si 濃度を化学量論組成 ( $y = 1.00$ ) よりも僅かに減少 ( $y = 0.98-0.99$ ) させた試料では比較的強い発光を示すのに対して、Si 濃度を化学量論組成およびそれよりも僅かに Si 濃度を増加 ( $y = 1.01-1.02$ ) させた試料ではほとんど発光を示さないことが明らかになった。また、この現象は Eu 濃度に強く依存し、低 Eu 濃度組成 ( $\text{Ca}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ) での Si 濃度に対する発光強度変化が、高濃度組成に比べて小さいことも確認した。以上のことから、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の高輝度化には、水溶液法による合成の利用と元素組成の精密なコントロールがキーポイントであり、特に仕込み組成比と発光イオンである Eu の還元状態との関係を十分に理解する必要がある。

一般にイオン結晶内の Eu は +3 で安定に存在するが、還元条件によっては +2 でも安定に存在することができる。上記の  $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{SiO}_4$  試料内の Eu は +2 であるが、発光強度の低い試料では外観はやや黒ずんでおり、一部の Eu の価数が +3 であることが予想される。そこで本実験課題では、Si 濃度の異なる高濃度 Eu を賦活した  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  および  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  系試料を水溶液法により合成し、得られた試料の発光測定ならびに XAFS (Eu  $\cdot$   $\text{L}_3$ -edge) 測定から、試料中の Eu の価数評価および Si 濃度と発光特性の関係において Eu の価数の寄与について検討する。

## 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

全ての試料の合成は、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 ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) を加え溶解するまで攪拌した。続いて、Si 源として PGMS (1mol/L-Si) 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、前駆体とフラックス剤 ( $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を 5:1 の割合で湿式混合をした後、 $\text{Ar-H}_2$  中で  $1200^\circ\text{C}$ 、4 時間の還元焼成を行い、目的物を得た。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、XAFS 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  $\text{L}_3$ -edge の XANES スペクトルを室温下、透過法を用いて測定した。測定エネルギー範囲は  $6950\sim 7020\text{eV}$  として、測定精度は XAFS スペクトル測定の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. 実験結果と考察

### 3.1 $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$ ( $y=0.96\sim 1.02$ )

Fig. 1 に  $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$  ( $y=0.96\sim 1.02$ ) の XRD パターンを示す。 $y=0.96$  の試料では、微量の  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  を含んでいるが、それ以外の試料に関しては、単相の  $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  相であることが確認できる。

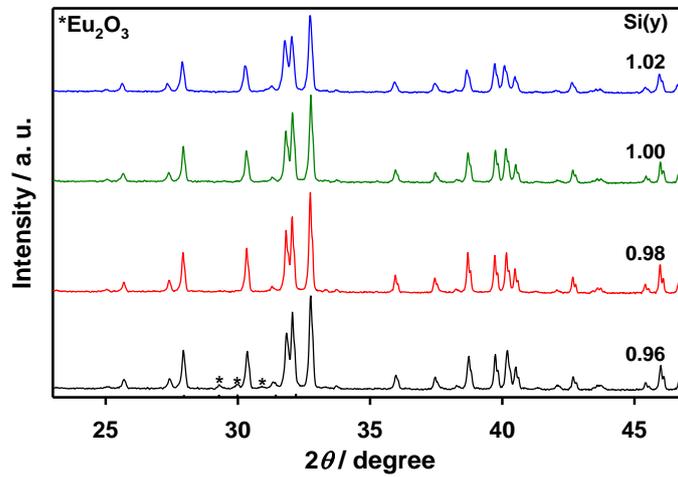


Fig. 1  $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$  ( $y=0.96\sim 1.02$ ) の XRD パターン

Fig. 2 に、これらの試料の PL スペクトルを示す。発光強度は、仕込み時の Si 濃度が化学量論組成よりも僅か少ない  $y=0.98$  の試料において最も高くなることを確認した。さらに発光特性は Si 濃度の増加と共に減少し、特に  $y=1.02$  の試料では微弱な発光となった。 $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_x\text{O}_4$  では、 $\text{Eu}^{2+}$  が占有できる 2 種類の Ca サイトがあり、 $\text{Ca}(2n)$  サイトは  $\text{Ca}(1n)$  サイトに比べて小さいことが知られている。PL 測定とリートベルト解析の結果より、赤色発光に寄与する  $\text{Eu}^{2+}$  は  $\text{Ca}(2n)$  に占有していることが考えられる。<sup>2-5)</sup> 一般に、小さい  $\text{Ca}(2n)$  サイト内に占有する Eu イオンは、強い結晶場の影響から高価数を取りやすいことが予想される。よって、発光特性の低い  $y=1.00$  および  $y=1.02$  の試料では、 $y=0.98$  の試料に比べて、結晶サイト内の  $\text{Eu}^{3+}$  の濃度が高いことが予想される。

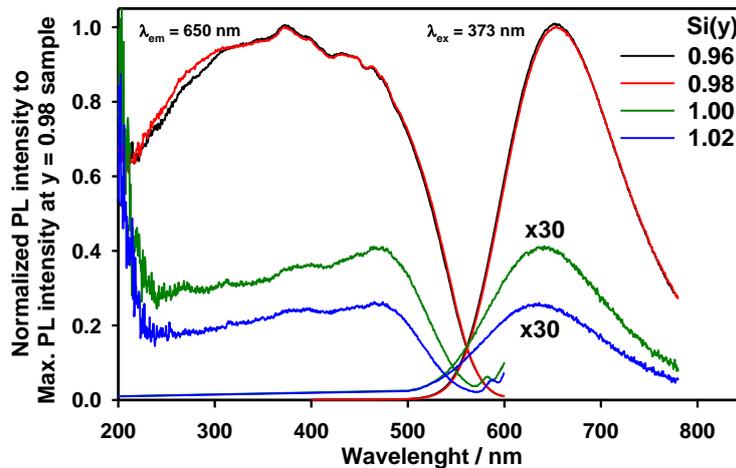


Fig. 2  $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$  ( $y=0.96\sim 1.02$ ) の PL スペクトル

この点を確認するため、これらの試料の X 線吸収端近傍構造 (XAFS) スペクトル測定を行った。Fig. 3 に 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。いずれの試料も  $\text{Eu}^{2+}$  に帰属される強いピークが  $6971\text{eV}$  付近に、また  $\text{Eu}^{3+}$  に帰属される弱いピークが  $6980\text{eV}$  付近に、それぞれ観測された。 $\text{Eu}^{3+}$  に帰属されるピークは  $\text{Eu}^{2+}$  に比べて非常に小さく、微量の  $\text{Eu}^{3+}$  イオンが試料内に含まれていると推測される。この結果と XRD 測定の結果を合わせて考えると、 $y=0.98\sim 1.02$  の試料については単相であることから、 $\text{Eu}^{3+}$  は主に結晶サイトに置換していると解釈できる。一方、 $y=0.96$  の試料では微量の  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  が不純物として検出されたことから、 $\text{Eu}^{3+}$  はこの  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  に由来するものと考えられる。以上のことから、 $y=0.98$  から  $1.02$  までの Si 濃度の増加に伴い、結晶サイト内の  $\text{Eu}^{3+}$  濃度は増加し、 $\text{Eu}^{3+}$  が  $\text{Eu}^{2+}$  からの発光を阻害していることが予想できる。この理由として、結晶内で共存する  $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$  との間の電荷移動が主な要因として挙げられる。

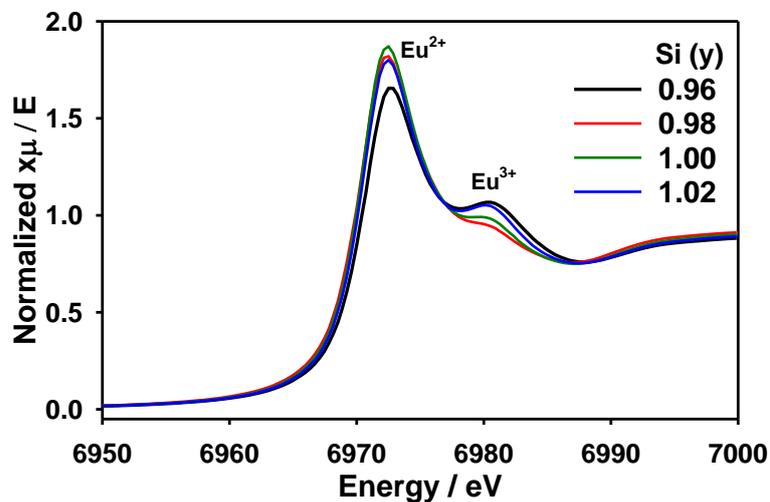


Fig. 3  $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$  ( $y=0.96\sim 1.02$ ) の XANES スペクトル

### 3.2 $\text{Sr}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$ ( $y=0.96\sim 1.02$ )

Fig. 4 に  $\text{Sr}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$  ( $y=0.96\sim 1.02$ ) の XRD パターンを示す。Ca 系と同様に  $y=0.96$  の試料では、微量の  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  を含んでいるものの、いずれの試料とも主相は  $\alpha'$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  相であることが確認できた。

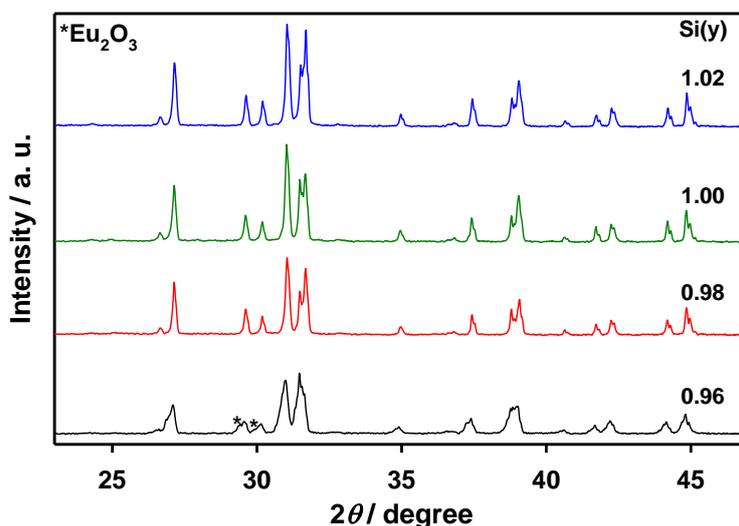


Fig. 4  $\text{Sr}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$  ( $y=0.96\sim 1.02$ ) の XRD パターン

続いて、Fig. 5 にこれらの試料の PL スペクトルを示す。 $y=1.02$  の試料の発光強度がやや低下しているものの、Ca 系と比べて、Si 濃度に対して大きな発光強度の変化は見られないことがわかる。このことから、Sr 系では Ca 系とは異なり、Si 濃度に対する  $\text{Eu}^{3+}$  の生成の影響は小さいことが予想される。

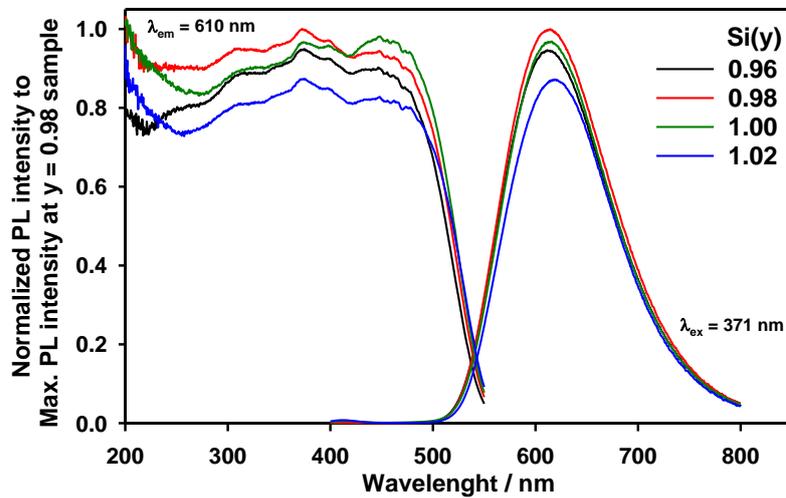


Fig. 5  $\text{Sr}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$  ( $y=0.96\sim 1.02$ ) の PL スペクトル

この点を確認するため、 $\text{Sr}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$  ( $y=0.96\sim 1.02$ ) に対する XANES 測定を行った (Fig. 6)。単相試料である  $x=0.98\sim 1.02$  の試料について、いずれの試料も  $\text{Eu}^{3+}$  の存在は確認できるが、 $\text{Eu}^{3+}$  の XANES ピーク強度は小さく、Si 濃度に対する系統的な差は確認できなかった。 $\text{Eu}^{2+}$  イオンのイオン半径は、 $\text{Sr}^{2+}$  イオンとほぼ同じである。<sup>7)</sup> このため、Sr サイトに置換した  $\text{Eu}^{2+}$  周りの結晶場は、 $\text{Sr}^{2+}$  よりイオン半径の小さい Ca 系の場合に比べて弱いことが予想される。すなわち、 $\text{Sr}^{2+}$  系において、今回用いた還元条件では、Si 濃度に関わらず十分に還元され  $\text{Eu}^{2+}$  として存在できるため、Ca 系に比べて  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの生成が低下したと考えることができる。

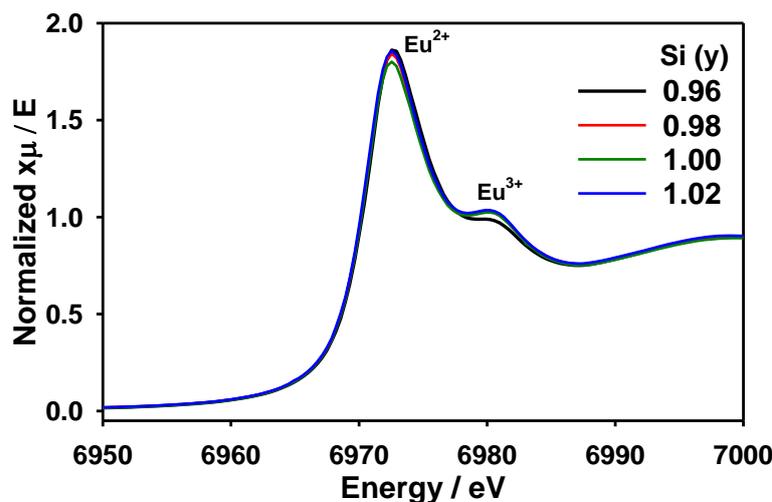


Fig. 6  $\text{Sr}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$  ( $y=0.96\sim 1.02$ ) の XANES スペクトル

## 5. 今後の課題

今回の XANES 測定より、Si 濃度に対する高濃度  $\text{Eu}^{2+}$  賦活 Ca 系シリケート蛍光体での発光特性の低下は、化学量論組成に対する Si 濃度の僅かな増加に伴う発光サイト内での  $\text{Eu}^{3+}$  濃度の増加が原因であることを確認した。ただし、現状では Si 濃度の増加に伴う  $\text{Eu}^{3+}$  の生成に関する明確な理由は明らかではない。また、 $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Sr}^{2+}$  に比べて、イオン半径の大きい  $\text{Ba}^{2+}$  系試料に対する Si 濃度と発光特性の関係については、今回の測定では確認することができなかった。今後は、再度 Si 濃度の異なる試料を作製し、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\_1-4.

2. **Y. Sato**, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, D. H. Yoon, and M. Kakihana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 7756–7759.
3. **Y. Sato**, H. Kuwahara, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, and M. Kakihana, *Opt. Photonics J.* **5** (2015) 326–333.
4. D. Wen, H. Kuwahara, H. Kato, M. Kobayashi, **Y. Sato**, T. Masaki, and M. Kakihana, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 11615–11620.
5. H. Kuwahara, **Y. Sato**, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, and M. Kakihana, *Chem. Lett.* **45** (2016) 321–323.
6. Y. Suzuki, M. Kakihana, *J. Ceram. Soc. Japan.* 117 (2009) 330–334.
7. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A32* (1976) 751–767.

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\_1–4.
2. **Y. Sato**, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, D. H. Yoon, and M. Kakihana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 7756–7759.
3. **Y. Sato**, H. Kuwahara, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, and M. Kakihana, *Opt. Photonics J.* **5** (2015) 326–333.
4. D. Wen, H. Kuwahara, H. Kato, M. Kobayashi, **Y. Sato**, T. Masaki, and M. Kakihana, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 11615–11620.
5. H. Kuwahara, **Y. Sato**, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, and M. Kakihana, *Chem. Lett.* **45** (2016) 321–323.

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（2018年度実施課題は2020年度末が期限となります）。

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： 2021年 3月）