

Eu²⁺付活蛍光体における転換電子収量法／蛍光法XAFSによる蛍光体表面近傍／内部での発光中心の価数変化の解析

Analysis for the Luminescent Centers Located near the Surface and Bulk of Eu²⁺-Activated Phosphors by Conversion Electron Yield and Fluorescence Yield XAFS Measurements

國本 崇^a, 本間 徹生^b
Takashi Kunimoto^a, Tetsuo Honma^b

^a徳島文理大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokushima Bunri University, ^bJASRI

2価Eu付活蛍光体について、放射光を用いた劣化解析を行った。添加した発光中心であるEuの価数を、表面近傍については表面敏感である転換電子収量法で、バルク内部については蛍光法で調べた。熱処理に伴うEu²⁺の酸化に二つの閾温度が存在することを、XANESスペクトルの変化から明らかにした。Eu²⁺の割合とPL発光強度には強い相関があるが、励起光の侵入長以上の領域に含まれる発光中心まで吸収したエネルギーが伝達していることが明らかになった。

キーワード： 蛍光体、Eu²⁺、XAFS、転換電子収量法

背景と研究目的：

2価Euを付活した蛍光体材料は、添加する母体材料により結晶場を調整することで、可視光領域全てをカバーする強い発光を得られ、ディスプレイ、照明などに広く利用されている。Euイオンは元々3価の状態が安定であり、デバイス作製時や駆動中の熱などの負荷により容易に酸化され実効発光中心濃度を下げ、同時に生じた欠陥準位による無輻射遷移の増加に伴って輝度が低下しやすい。熱劣化を施したEu付活蛍光体においてEuの表面／バルクでの価数変化と発光特性を調べ、劣化メカニズムと励起エネルギーの伝達過程を明らかにすることが本研究の目的である。

実験：

測定試料は、青色蛍光体：BaMgAl₁₀O₁₇:Eu(略称BAM)市販の蛍光体粉末を用いた。熱劣化試験は、300°C～1400°C、1時間のベーク処理を大気中にて行った。処理粉末をエチルセルロースと混練してペースト化し、これをITO付きガラス基板上に塗布し、厚膜試料とした。厚さはおよそ10μm程度である。XAFS測定は、産業利用ビームラインBL14B2にて行った。バルクの測定は、19素子SSDによる蛍光法で、表面近傍の測定はHeガスによる転換電子収量法で、それぞれ行った。転換電子収量法では試料背面のITOに導電性テープをつけ試料と電極とのコンタクトをとった。付活イオンであるEuのL_{III}端を用い、XANES領域のスペクトルを測定しEuの価数を調べた。

結果および考察：

Eu²⁺発光中心の酸化により輝度が低下していくBAM蛍光体で、表面近傍とバルクでのEu²⁺の安定性を調べた。図1に加熱温度に対するEu-L_{III}端XANESスペクトルの変化の様子を示す。過去に報告した通り温度にたいして、Eu²⁺のピーク強度が減り、Eu³⁺の強度が増えていく様子が観測された。加熱温度が500°Cを超えてくると、表面近傍では明確なEu²⁺割合の低下が見られる。本蛍光体をPDPに使用する場合はバインダーのベーク温度を500°C以下に抑えており、輝度低下のしきい温度と表面近傍でEu³⁺への酸化が目立って起こり始めるベーク温度が良い一致を示している。さらにベーク温度を上げて行くことにより、800°C近傍でEu²⁺割合の低下が一旦止まり1000°Cで回復後、更なる温度上昇によりEu²⁺の酸化が進み、表面近傍では1200°Cで、バルクにおいても1400°CではすべてEu³⁺に変わる。1000°CベークでのEu²⁺割合の回復はPL強度にも反映されているが、同一試料をベークしながらIn-situで測定したものではないため、その原因を考察するのは現状では困難である。4Kから300KまでのPL発光スペクトルの温度変化では、1000°C以上でべ

ークした試料については、200 K 以上で発光強度が増して行く傾向が見られ、これは 900°C 以下でベークした試料が 200K 以上で発光強度が減少して行く様子と明らかに異なる。したがってベーク処理に伴う Eu^{2+} の酸化には 2 つの閾温度があることが示唆される。以前の試験で発光強度と Eu^{2+} 濃度の間に線形性が認められたが、今回も 1000°C まではほぼ同様の傾向を示した。 Eu が初期に置換した位置のまま酸化されて、 Eu^{2+} 発光中心濃度そのものが低下することで発光強度が落ちていると考えている。また直接励起で Eu^{3+} の発光が見られる 1000°C 以上のベーク試料では、すでに BAM が合成され始める温度に達していることから Eu などの原子移動も同時に起こり Eu^{2+} の酸化が更に進行してトラップ準位への励起キャリア捕獲が進みさらなる輝度低下が生じていると思われる。一方 1200°C ベーク試料についてはバルク領域に残った Eu^{2+} で直接励起により発光するだけでなく、 Eu^{2+} 発光中心が励起光侵入長内には存在しない母体励起でも青色発光強度が維持され 10% 程度の内部量子効率を維持している。PL スペクトルの温度変化から室温付近では深いトラップに捕獲されたキャリアが一部開放されることにより、表面近傍のみならずバルク領域にも拡散して母体励起での青色発光を示したものと思われる。なお、XANES からはほぼすべての Eu イオンが 3 価に転じたと思われる 1400°C ベーク試料では、PL でも青色発光は観測困難である。

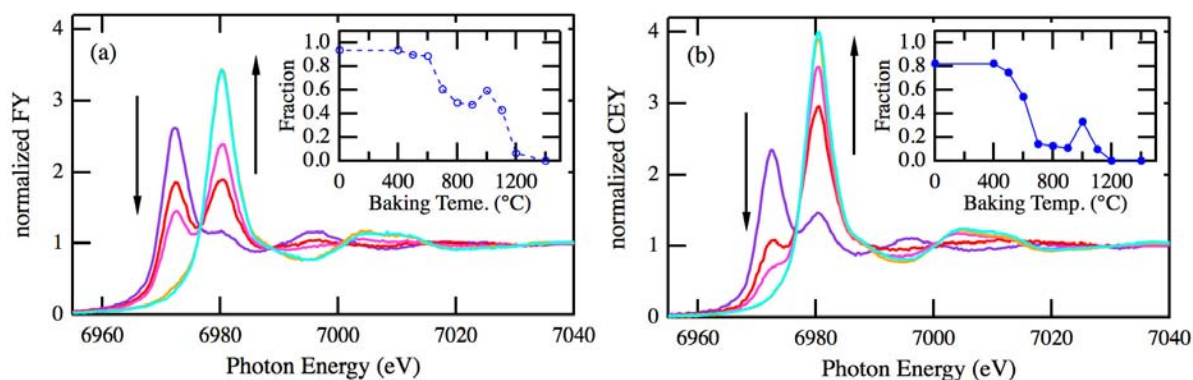


図 1. 加熱温度に対する BAM の Eu-L_{III} 端 XANES スペクトルの変化。
 (a) 蛍光法 (バルク), (b) 転換電子収量法 (表面近傍).
 挿入図はともに Eu^{2+} の存在割合の加熱温度依存性.

まとめと今後の課題：

今回の結果から、熱処理に伴う Eu^{2+} の酸化に二つの閾温度が存在することを見いだした。ベーク処理温度が低い領域では Eu^{2+} の割合と PL 発光強度に強い相関があり、PL 強度は励起光の侵入長程度の領域にある発光中心濃度に依存することがわかった。特異的に Eu^{2+} 割合の回復する 1000°C 処理を除くと、直接励起で Eu^{3+} の発光が見られる 1100°C 以上の領域ではもう一段階 Eu^{2+} の酸化が進む過程があることが今回明らかになった。この領域では、PL 発光スペクトルの温度変化が 900°C 処理までとは異なり、通常の Eu^{2+} 発光では見られない室温近傍で発光強度が増加する様子が見られており、それらの試料の Eu^{2+} の存在割合が明確になったことで初めて励起後の光キャリアないしは励起子の脱励起過程が議論できるようになった。今後は特異的に現れた 1000°C ベークでの Eu^{2+} 割合の回復現象の解明とともに、各ベーク試料中での Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、それぞれの局所構造を知ることが今後の課題である。