

青色蛍光体 BAM 中 Eu(II) の XAFS 解析

XAFS Analysis of Eu(II) in BAM Blue Phosphor

尾崎 伸司 (松下テクノロジー)

Shinji Ozaki (4142), Matsushita Technoresearch Inc.

1. はじめに

ディスプレイは、最も身近なコミュニケーションインターフェースである。その中でも、ホームエンタテインメント分野で、大画面化が容易なプラズマディスプレイパネル (PDP) に注目が集まっている。

PDP、フィールドエミッションディスプレイ (FED) のフラットディスプレイ、液晶ディスプレイのバックライト、蛍光灯に代わる照明器具として注目される白色発光ダイオード (LED)、また、CRT 管、3 波長形の蛍光灯に代表される発光バルブ等、各種発光デバイスに共通のキーマテリアルとして、表示、照明性能を決める希土類蛍光体がある。

青色蛍光体には、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}(\text{II})$ (BAM) に代表される、Eu(II) を含有する蛍光体が用いられる場合が多い。青色蛍光体は、赤色や緑色の蛍光体に比較し、輝度の寿命が短いため、PDP に代表される各種発光デバイス高品質化のための大きな障害となっている。当然ながら、青色蛍光体の高輝度化、長寿命化が、当該プロセス開発の重要な課題である。

我々は、XAFS 法により、青色蛍光体の輝度劣化に、発光種である Eu(II) から Eu(III) への酸化が重要な影響を及ぼす事を明かにした(参考資料 1)。しかし、青色蛍光体開発の過程で、Eu の価数を詳しく調べると(参考資料 2)、価数だけでは青色蛍光体の輝度の寿命をうまく説明出来ない事が明らかになってきた。このことから、青色蛍光体の輝度の寿命を考察するためには、Eu の価数だけでなく、発光種である Eu(II) 近傍の構造との関係を調べる必要があると考えられた。

多素子 SSD を用いた蛍光法 XAFS により、BAM 中の微量 Eu の価数、その近傍の構造と、輝度との関係、輝度の寿命との関係を調べた結果を報告する。

2. 実験

BAM は異なる数社の市販品を用いた。輝度の異なる試料を用意するため、還元処理を行った。Eu(II) の標準試料として、3 波長形蛍光灯の青色蛍光体に用いられる、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_x(\text{PO}_4)_y\text{Cl} : \text{Eu}(\text{II})$ (SCA)、Eu(III) の標準試料として、 Eu_2O_3 を用いた。

青色蛍光体中に添加される Eu は数%と微量なため、X 線回折による構造評価が困難であり、また、通常の透過法による EXAFS 測定も困難である。Eu 近傍の構造解析を行うため、Lytle 検出器による蛍光法 EXAFS 測定を試みたが、3-5 時間の測定では、解析に耐える十分な強度、SN 比を得る事が出来なかった(参考資料 3)。今回の測定では、解析に耐えるデータを得るため、19 素子 Ge-SSD を用いた蛍光法 XAFS 測定を行った。

実験は、SPring-8 の BL01B1 にて、Si(111)2 結晶分光器を用い、4.5mrad の Rh コー

トミラーを使用、Eu-L3 吸収端の XAFS 測定を行った。

3. BAM の輝度と Eu の価数との関係

還元処理した、輝度の異なる試料 3 種につき、Eu-L3 吸収端の XAFS 測定を行った。一番良く光る試料の輝度を 100 とした時、試料の輝度は順に 100、70、0 であった。

図 1 は、輝度の異なる試料につき、Eu-L3 XANES スペクトルを示した。比較のため、Eu(II) の標準試料として SCA、Eu(III) の標準試料として、Eu₂O₃ を同時に示した。

図の示すように、BAM の低エネルギー側のピークが Eu(II)、高エネルギー側のピークが Eu(III) に対応している。輝度 0 の BAM は、Eu のほとんどすべてが 3 価で、輝度 70、100 と順に 2 価の割合が増加しているのが分かる。

4. BAM の輝度と Eu 近傍の構造との関係

図 2 は、輝度の異なる試料につき、Eu-L3 EXAFS スペクトルをフーリエ変換することにより得られた動径分布関数である。参考に、Eu(II) の例として、SCA、Eu(III) の例として、Eu₂O₃ を同時に示した。Eu-0 に対応すると考えられるピークを矢印で示した。

広沢らによる結果(参考文献 4)と比較すると、ピーク形状、ピーク位置(距離)とも、必ずしも良い一致を示しているとは言い難い。この原因の一つとして、同じ BAM と言っても、BaMgAl₁₀O₁₇ 母体結晶への Eu(II) 添加法の違いにより、Eu 近傍の構造が違う可能性が挙げられる。また、広沢らの試料が透過法の可能な幾分高めの Eu 濃度であるのに対し、我々の試料の Eu 濃度が実使用条件に近い数%と低濃度なため、より Eu 近傍の構造の自由度が高い可能性があると考えている。

Eu が希薄な系であるので、還元処理の程度に関らず Eu が同様な配位環境にあるとすれば、2 価の方が 3 価よりも、Eu-0 の距離が長い事が予想される。予想に反し、2 価の割合が多い、輝度の高い試料の方が Eu-0 の距離が短くなっている。また、Eu-0 のピーク強度をみると、輝度 100、0 の試料に比較し、2 価と 3 価の割合が同程度と考えられる輝度 70 の試料の Eu-0 ピーク強度が極端に弱い。これらは、還元処理により、Eu がただ還元されているだけではなく、マトリックスであるアルミン酸塩 (Al₁₀O₁₇) の Eu(II) 近傍での構造も何らかの影響を受けている事を示唆すると考えている。

5. BAM の輝度寿命と Eu の価数との関係

輝度寿命の長い市販品 2 種、輝度寿命の短い市販品 2 種、計 4 種の Eu-L3 吸収端の XAFS 測定を行った。輝度寿命の長いものを A, D、短いものを N, R で示した。

図 3 は、輝度寿命の異なる 2 グループの試料の、Eu-L3 XANES スペクトルを示した。

2 価成分の多い試料の方が、初期の輝度が高く、輝度寿命が有利であると予想される。しかし、図から明らかなように、むしろ 2 価成分の少ない市販品 A, D の方が、2 価成分の多い市販品 N, R よりも、輝度の寿命が長い事が分かる。

このように、価数だけで BAM の輝度寿命を説明できない事は明らかである。これは、初期の輝度より、Eu 近傍の構造が輝度寿命に影響している事を示唆すると考えている。

6. BAM の輝度寿命と Eu 近傍の構造との関係

図 4 は、輝度寿命の異なる 2 グループの試料につき、Eu-L3 EXAFS スペクトルをフーリエ変換することにより得られた動径分布関数である。Eu-0 に対応すると考えられるピークを矢印で示した。

図から明らかなように、輝度寿命の長い試料 A, D の方が、輝度寿命の短い試料、N, R よりも、Eu-0 ピーク強度が極端に弱い。これは、輝度寿命の長い試料の Eu 近傍の構造が、輝度寿命の短い試料に比較し、第一近接の 0 付近で、よりアモルファスライクな

結晶性の低い構造を取っているためと考えている。つまり、添加される Eu (II) が安定化するよう、マトリックスであるアルミン酸塩 ($Al_{10}O_{17}$) 構造の Eu (II) 近傍の O を中心に、よりアモルファスライクな結晶性の低い構造に変化するであろう。

D をみると、他の試料と比較し、ピーク強度が全体的に弱い。これは、担体に担持された活性の高い触媒によく見られるように、マトリックス中への Eu の分散がより進んでいることを示しているのかもしれない。

Eu-O ピーク位置 (距離) と輝度の寿命との間には顕著な相関は認められず、また、2 価成分の割合 (輝度と相関) との間にも顕著な相関は認められない。これは、試料の BAM が市販品であることを考慮すると、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 母体結晶中で Eu (II) を生成するための処理の違いを反映していると考えられる。

7. まとめ

多素子 SSD を用いた蛍光法 XAFS により、BAM 中の微量 Eu の価数、その近傍の構造と、輝度との関係、輝度の寿命との関係を調べた結果を以下にまとめる。

- 1) BAM 中には Eu (II) と Eu (III) が検出され、輝度が高い程、2 価の割合が大きい。
- 2) 還元処理を行った輝度の異なる BAM では、輝度が高い程、Eu-O の距離が短い傾向が認められた。2 価と 3 価の割合が同程度の BAM の Eu-O ピーク強度が弱かった。
- 3) 輝度の寿命が長い市販品の方が、2 価成分の少なかった。
- 4) 輝度の寿命が長い市販品の方が、Eu-O ピーク強度が弱かった。

参考資料

1. 大塩祥三、他、National Technical Report, 43(1997)181.
2. 実験課題番号 : C01A16B2-4005-N、C01A16XU-3005-N、C01B16B2-4008-N、C02A16B2-4004-N
3. 実験課題番号 : C01A16B2-4000-N.
4. 広沢一郎、他、第 298 回蛍光体同学会講演予稿、(2003)17.

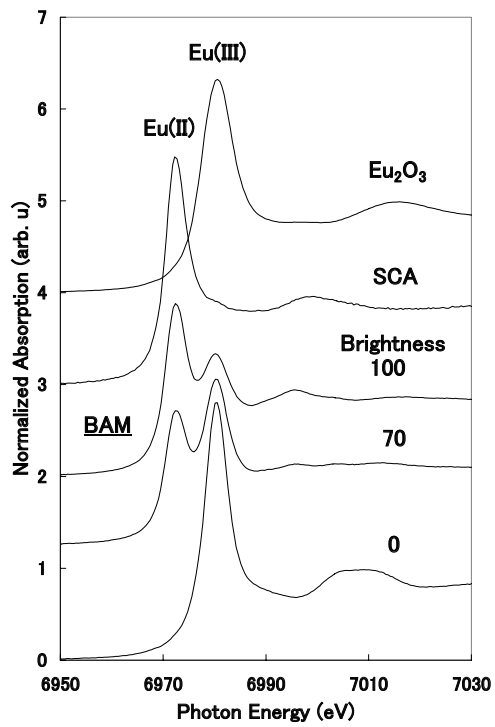


図1 輝度の異なる青色蛍光体 BAM の Eu L3 XANES スペクトル

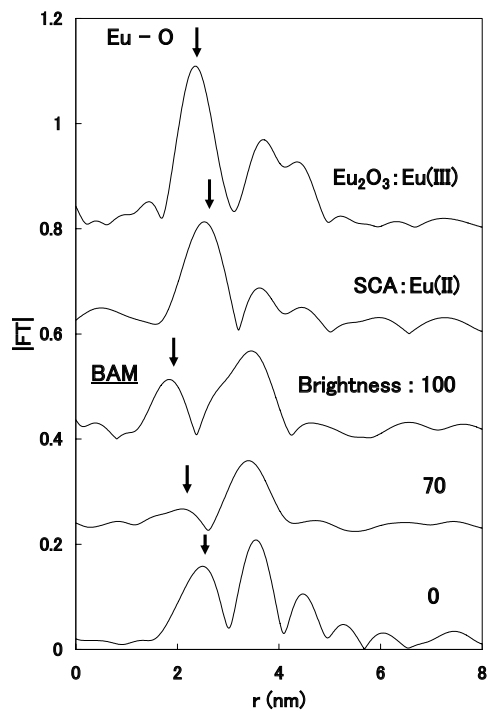


図2 輝度の異なる青色蛍光体 BAM の Eu L3 XANES 動径分布関数

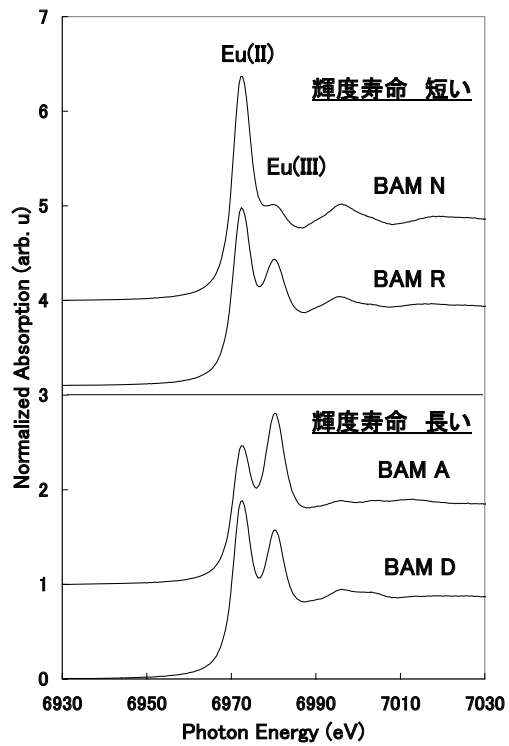


図3 輝度寿命の異なる青色蛍光体 BAM の Eu L3 XANES スペクトル

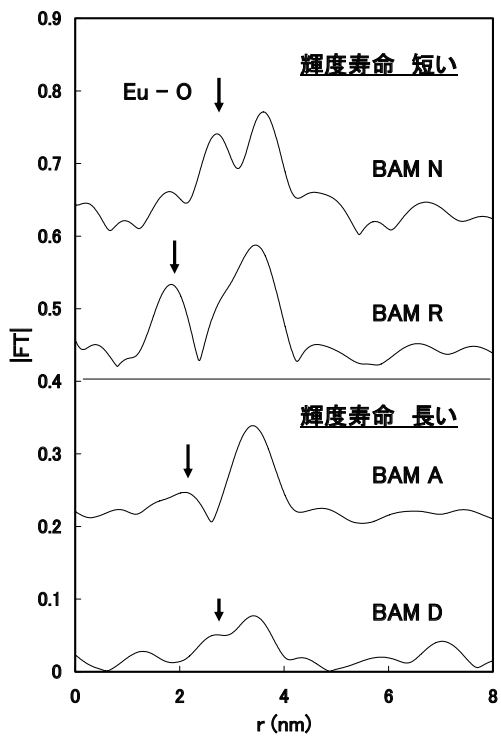


図4 輝度寿命の異なる青色蛍光体 BAM の Eu L3 XANES 動径分布関数