

酸化物蛍光体中の発光イオンEuのXAFSによる状態分析

XAFS analysis of light-emitting center ion Eu in oxide phosphors

実施課題番号	2004B0907-RI-np-TU
使用ビームライン	BL19B2
実施期間	2004年11月13日から15日(6シフト)
実験責任者所属機関及び氏名	松下電工(株) 奥本佐登志
共同実験者	松下電工(株) 野間真二郎、中嶋知之、林隆夫、 山崎圭一、柴田圭史、土井尚子 JASRI 本間徹生

1. はじめに

蛍光体材料は、ディスプレイパネルや照明装置等に広く利用されているが、応用商品の多様化、高度化にともないさらに高性能な特性が要求されている。照明用途では、次世代省エネルギー照明光源として、各種励起源と発光材料や蛍光体を組み合わせた白色LEDの開発が行われているが、発光効率の向上が課題となっている。そのための新規蛍光体開発においては、合成品の結晶構造解析による構造と特性の相関把握が重要であり、現象メカニズムを理解した上での材料設計、合成条件最適化を行うことが必要である。

現在、我々は各種励起源に対応する高発光効率蛍光体の開発中である。例えば、母体結晶 Y_2O_3 に対しBiとEuのような異なるエネルギー帯に吸収を持つ2つの付活剤を添加した共付活系の蛍光体や、 $SrLaAlO_4$ や $BaLaAlO_4$ といった異なる価数のカチオン種を含む複合酸化物にEu等を添加した蛍光体などを検討している。

本実験ではこれらの各種酸化物蛍光体に対し、付活剤として添加したBiやEuの濃度を変化させた場合の付活剤近傍の局所構造や電子状態(価数)と発光強度との相関解明することを目的とし、最終的に新規高発光効率蛍光体の開発につなげたいと考えている。

2. 実験方法

酸化物蛍光体 $Y_2O_3:Eu,Bi$ 、 $SrLaAlO_4:Eu$ 、および $BaLaAlO_4:Eu$ は1400~1600Kにて、空气中、または還元雰囲気中で焼成することによって作製した。

Eu K-edge、Eu L_{III}-edge、およびBi L_{III}-edgeのXAFS測定はBL19B2にて実施した。

標準物質には $EuCl_2$ 、 $EuCl_3$ 、および Bi_2O_3 を用いた。

また、解析には、RIGAKU REX2000 (ver.2.3)を用いた。

3. 結果

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu},\text{Bi}$ の透過法で測定した Eu K-edge 吸収スペクトルから求めた動径分布関数を Figure 1 に示す。2.32 Å、3.53 Å、4.02 Å に 3 つのピークが見られ、Eu の第一近接には O、第二近接には Y、第三近接には Y と O の両方が存在していることがわかった。Eu はほとんどすべてが Y_2O_3 中の Y と置換されており、たとえ Eu 濃度が 10% という高濃度であっても Y のサイトに置換して入ることがわかった。付活剤を添加していない Y_2O_3 の Y-O 距離は 2.26 ~ 2.28 Å であるのに対して、 Y_2O_3 中で Y サイトに入った Eu の Eu-O 距離はどの濃度でも変わらず、いずれも 2.32 Å であった。Eu が Y サイトに入ることによって Y_2O_3 の結晶構造はかなり歪んでいると考えられる。Bi 濃度を 0% から 5% まで変化させた場合、Bi 濃度が 0.5% のときに発光強度は最大となりそれ以上の濃度では発光強度は下がったのに対して、Eu 近傍の局所構造には顕著な変化は見られなかった。

今回、Bi の L_{III} -edge の XAFS 測定も合わせて実施したが、この EXAFS 解析結果や XRD 測定から得られた格子定数変化を合わせて考えると Bi は Y のサイトにあまり入っていないことが示唆された。その理由の一つとしては、Bi のイオン半径は Y や Eu のイオン半径よりも大きいためと考えられる。今後、このような共付活系では Bi が Y サイトにより多く入った蛍光体を合成することで Bi から Eu へのエネルギー移動が起こりやすくなると考えられるので、さらなる発光強度の増大が期待できる。そのためにイオン半径が大きな付活剤が入りやすい宿主結晶でのドーピングを検討中である。

$\text{SrLaAlO}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{BaLaAlO}_4:\text{Eu}$ 、および 2 価と 3 価の標準物質の多素子半導体検出器を用いて蛍光法で測定した Eu L_{III} -edge 吸収スペクトルを Figure 2 に示す。Eu は SrLaAlO_4 中において、2 価と 3 価の両方として存在していたのに対して、 BaLaAlO_4 中においてはすべてが 3 価で存在していることがわかった。今後、この 2 価として存在する Eu の割合が大きくなるように、合成条件の最適化、および電荷補償も考慮した宿主結晶の選定を検討する予定である。

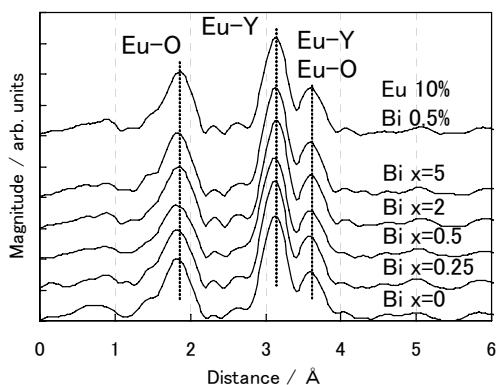


Figure 1 Fourier transform of k^3 -weighted Eu K-edge EXAFS spectra of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}(5\%):\text{Bi}(x\%)$ and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}(10\%):\text{Bi}(0.5\%)$

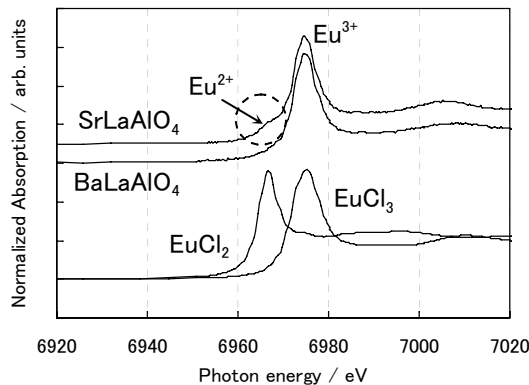


Figure 2 Eu L_{III} -edge XANES spectra of SrLaAlO_4 and BaLaAlO_4 and their standards that contain Eu(II) or Eu(III)