

## 転換電子収量法 XAFS による $\text{Eu}^{2+}$ 添加蛍光体の表面近傍での 発光中心周辺環境の解析

### Analysis for the luminescent centers located near the surface of $\text{Eu}^{2+}$ -doped phosphors by conversion electron yield XAFS measurements

國本 崇<sup>a</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>  
Takashi Kunimoto<sup>a</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>

<sup>a</sup>徳島文理大学, <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Tokushima Bunri University, <sup>b</sup>JASRI.

種々の 2 価 Eu を付活した蛍光体について、添加した発光中心である Eu イオンの価数を、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それぞれ調べ、加熱プロセスに対する 2 価 Eu イオンの安定性を材料ごとに比較した。材料に関わらず、表面近傍では青色発光に寄与しない 3 価の Eu イオンが多く存在することがわかった。これらは母体材料、合成プロセス、後処理の違いにより量が異なっている。

キーワード： 蛍光体、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ることができるため、ディスプレイ、照明などに広く利用されている。殊に、次世代の固体照明や液晶バックライトとして期待される白色 LED においては、近紫外(〜405nm)LED の効率向上を受け、色調整や輝度向上の観点から、すでに多く広まった Ce 付活蛍光体から Eu 付活蛍光体へと開発ターゲットがシフトしてきている。このような背景から 2 価 Eu を付活した蛍光体は今後益々必要になってくると思われる。しかしながら 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外部からの負荷により、2 価でサイト置換していたイオンが 3 価に戻り、その際欠陥準位などを生じて、輝度を下げってしまうという現象が起りやすい。実際、プラズマディスプレイや液晶バックライト、さらには蛍光灯と幅広く使われている青色蛍光体  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (通称 BAM)は製造時・駆動時での熱・紫外線などの負荷により輝度が低下するという問題が良く知られている。[1-3] この劣化に関して XAFS による局所構造解析から Eu の価数変化がその原因であるということが最近明らかになりつつある。[4,5] またプラズマディスプレイや白色 LED に用いることが出来る  $(\text{Sr},\text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ [6]、白色 LED 用蛍光体として使われている  $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  といった蛍光体も、熱・紫外線などの負荷により輝度が低下してしまう。一方で Eu を添加した  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  蛍光体(通称 CMS)のように熱や長時間のプラズマ照射に対しても輝度が低下せず非常に安定なものもある。[7] このように母体結晶(構造)の違いにより発光中心である  $\text{Eu}^{2+}$  の安定性が異なっていると推測されるが、原因は必ずしも明確にはなっていない。BAM についてはバルク領域を含む Eu の局所構造の変化と結晶構造や発光特性との関係は比較的明らかになってきているが、外部からの負荷に対して最も劣化が進みやすいと考えられる表面近傍については、Eu の状態変化と発光特性との関連が切り分けた情報としてほとんど得られていなかった。これに対して我々は、重点産業利用課題 2008A1837 において、バルクのトータルの情報を得る蛍光 XAFS と表面敏感な転換電子収量法 XAFS を用いて、熱/プラズマなどの処理を施した実用 BAM 蛍光体で、バルクでは 1%程度の Eu が価数を変えているようにしか見えないのに対し、表面近傍では数%以上の Eu が価数変化を起こしていることを実験的に明らかにした。熱ルミネッセンス測定で価数変化に伴うと思われる深い電子トラップ準位の形成を確認しており、Eu の状態変化と発光強度、発光色との相関があることを見いだしている。[8]

今回は、種々の Eu 付活蛍光体材料に対して、BAM と同様に蛍光法によりバルクでの、転換電子収量法により表面近傍の発光中心の価数状態を調べた。それらの結果と、発光特性との相関から、2 価 Eu を安定に保持できる母体を明らかにしていくことが本研究の目的である。

**実験：**

測定用の Eu 付活蛍光体材料は、4 種類 ( $(\text{Sr},\text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ ,  $(\text{Sr},\text{Ca},\text{Ba},\text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$  (SCA),  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ ,  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  (BAM)) を用意した。 $(\text{Sr},\text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$  と  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  は自作の蛍光体粉末を、SCA と BAM は市販の蛍光体粉末を用いた。 $(\text{Sr},\text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$  は  $\text{H}_2(2\%)/\text{N}_2$  下で、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  は、 $\text{NH}_3$  下でそれぞれ合成している。蛍光体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たもの(raw)と、それを  $500^\circ\text{C}$  30 分電気炉で加熱し、エチルセルロースを焼き飛ばしたもの(bake)と、さらにそれらを  $500^\circ\text{C}$  で時間を変えて加熱した試料を用意した。(表 1)すべて厚膜試料となっており、SCA と BAM では厚さはおよそ  $10\mu\text{m}$  程度、その他については  $10\sim 20\mu\text{m}$  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、また表面近傍の測定は、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。吸収端は、付活イオンの Eu の  $L_3$  端を用い、XANES にて Eu イオンの価数を調べた。

表 1 用いた試料のリスト

蛍光体	加熱時間					
	raw	bake	1h	5h	10h	20h
$(\text{Sr},\text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$	raw					
$(\text{Sr},\text{Ca},\text{Ba},\text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$	raw	bake				
$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$	raw	bake				
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$	raw					

**結果および考察：**

**1.  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$**

2008A1837 の結果と比較するために、“raw”試料に対して、蛍光法ならびに転換電子収量法で XANES スペクトルを測定した。図 1 に Eu- $L_3$  端 XANES スペクトルを示す。今回測定した試料では、2008A で測定した試料に比べ、蛍光法、転換電子収量法ともに、 $\text{Eu}^{2+}$  の吸収( $6972\text{eV}$ )が優勢なスペクトルを示した。表面近傍とバルクを比較すると、 $\text{Eu}^{3+}$  は表面近傍で多いというのは同様であるが、 $\text{Eu}^{3+}$  の割合は今回の試料では著しく少ない。元の蛍光体粉末は同じロットであり、両者の違いは、ペースト化の際のミリング時間と、塗布の際のペーストの静置時間が、今回の試料では長いことにある。 $\text{Eu}^{3+}$  を多く含むコーティングが施されていると考えられる蛍光体粉末であるため、結晶の破碎、コーティングの剥がれ、表面電位などの変化に伴い、表面近傍で相対的に 2 価 Eu の量が増してしまったものと推測している。このようにプロセスに依存して蛍光体の状態が大きく変化してしまうことがわかった。

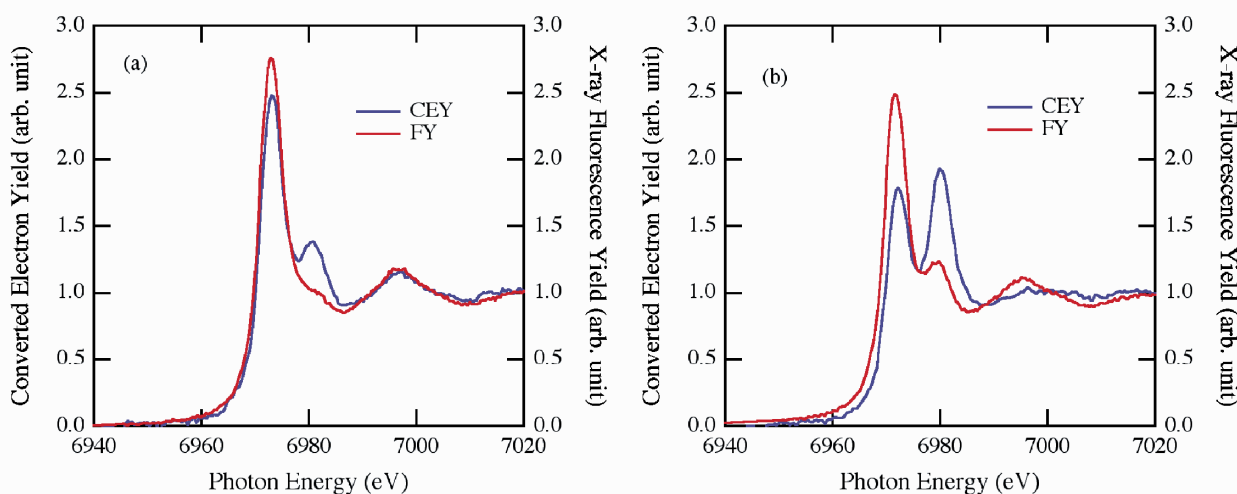


図 1. BAM(“raw”試料)の Eu- $L_3$  端 XANES スペクトル. (a) 今回の試料のスペクトル. (b) 2008A で測定したスペクトル

## 2. (Sr,Ca,Ba,Mg)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Eu

蛍光ランプ用として実際に用いられている青色蛍光体 SCA の蛍光ならびに転換電子収量 XANES スペクトルを図2に示す。"raw"試料の蛍光法のスペクトルには Eu<sup>3+</sup>のピークはほとんど観測されない。このため我々はこれまで Eu<sup>2+</sup>の標準スペクトルとしてデコンボリュートに用いてきた。一方転換電子収量法のスペクトルでは3個の Eu のピークが明確に観測されている。この蛍光体においても表面近傍では酸化された Eu が存在していることが明らかになった。また"bake"試料では、蛍光法のスペクトルでは Eu<sup>3+</sup>のピーク強度はほとんど変化していないように見えるが、転換電子収量法のスペクトルでは、Eu<sup>3+</sup>のピークの方が優勢になっている。外因性の酸化であるため表面近傍でのみ Eu の価数変化が起こっているように見えるが、ランプ用蛍光体であるため粒径がプラズマディスプレイ用蛍光体よりも倍程度大きいことからバルクの割合が多いため蛍光法のスペクトルでは優位な変化としてとらえられていないと考えられる。この結果は、2008A で BAM で示した結果と同様に、Eu<sup>2+</sup>発光の輝度劣化を調べるには転換電子収量法が有効な手段であることを支持している。

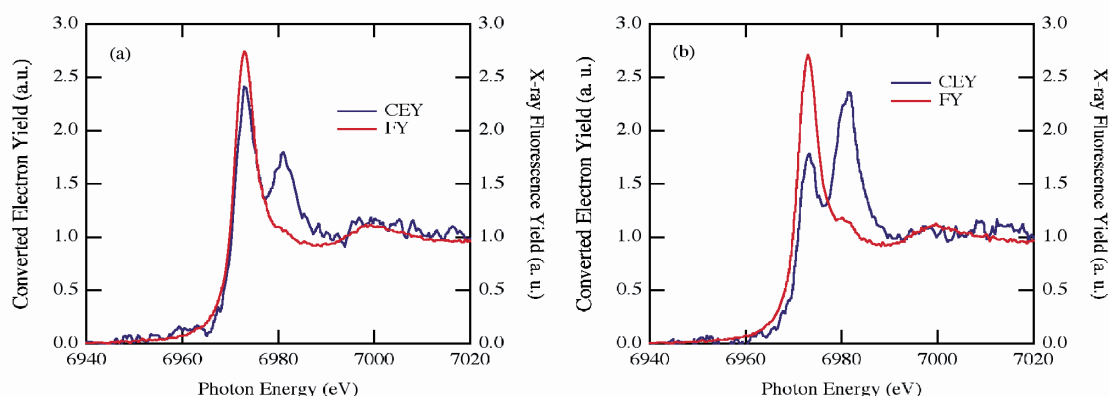


図2. (Sr,Ca,Ba,Mg)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Eu の Eu-L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトル. (a) raw 試料. (b) bake 試料

## 3. BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu

白色 LED 用途に開発されている酸窒化物蛍光体 BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu について蛍光法ならびに転換電子収量法で XANES スペクトルを測定した。この蛍光体では蛍光法と転換電子収量法で Eu の 2 価、3 価のピーク強度比が大きく異なっている。これはオージェ電子の脱出深度(<100nm)に対して、本測定に用いた蛍光体粉末の粒径が 10 $\mu$ m 程度と非常に大きく、蛍光法での表面近傍の寄与が SCA よりもさらに少ないためである。図3(a)に示すように as-grown の状態(raw 試料)からすでに表面近傍では Eu<sup>3+</sup>の割合が多くなっており、加熱処理を経ると図3(b)のとおり表面近傍ではほとんどの Eu が 3 価の状態になってしまっている。また表面近傍の寄与が小さいにも関わらず、加熱処理により蛍光法のスペクトルでも Eu<sup>3+</sup>のピークがはっきり現れている。したがって表面からかなりの深さまで Eu の酸化が進行していることが示唆される。

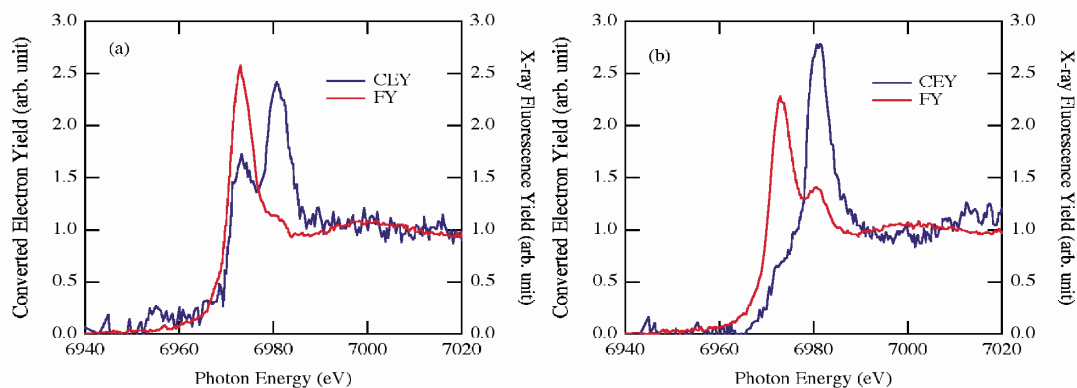


図3. BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu の Eu-L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトル. (a) raw 試料. (b) bake 試料

#### 4. (Sr,Ba)<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu

プラズマディスプレイや白色 LED に用いることが出来る(Sr,Ba)<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu について、蛍光法ならびに転換電子収量法で XANES スペクトルを測定した。図 4 の raw 試料のスペクトルに示すように、我々が合成した試料では、as-grown の状態ですら、3 価の Eu の割合が表面、バルクともに極めて多い。仕込みの Eu 濃度は、アルカリ土類に対してモル比で 3% であり、実際に発光に寄与している 2 価の Eu は 1% 程度にとどまっている。この状態での発光強度は市販 BAM の半分程度である。

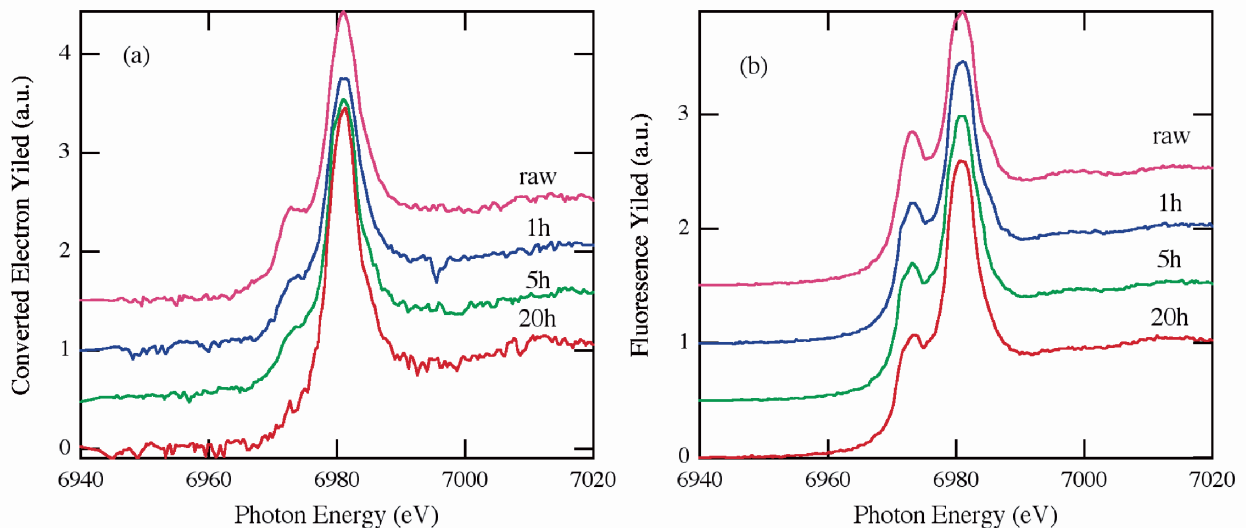


図 4. 加熱時間に対する (Sr,Ba)<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu の Eu-L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトルの変化. (a)転換電子収量法 (表面近傍). (b)蛍光法 (バルク)

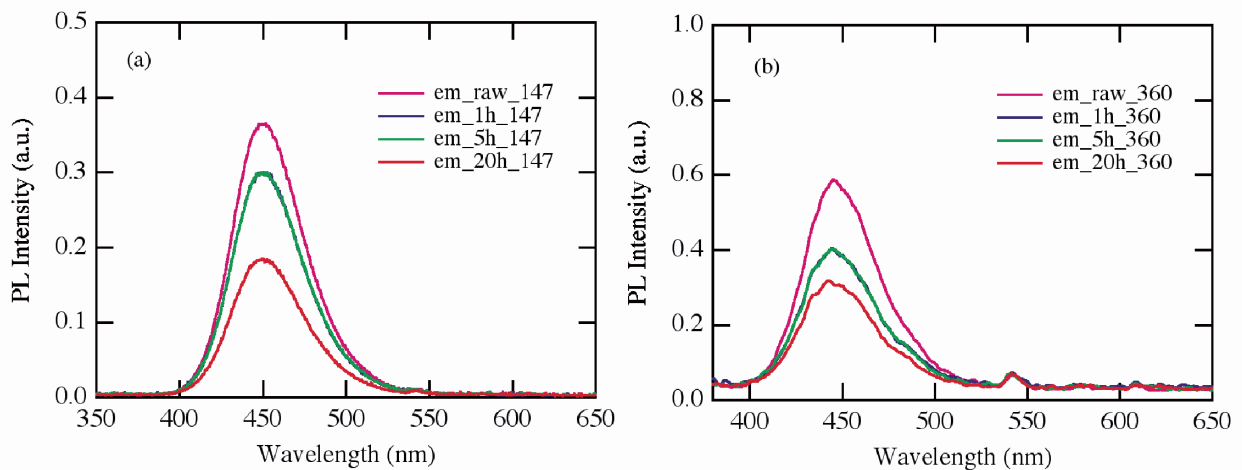


図 5. (Sr,Ba)<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu の PL 発光スペクトル. (a)母体励起 (励起波長 147nm). (b)Eu<sup>2+</sup>直接励起 (励起波長 360nm)

この試料に対してベーク処理の加熱時間を変えて、Eu-L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトルの変化と PL 発光強度の変化との相関を調べた。XANES スペクトルからベークにより Eu<sup>2+</sup> のピークの減少と Eu<sup>3+</sup> のピークの上昇が単調に起こっており、Eu<sup>2+</sup>→Eu<sup>3+</sup> の酸化が時間とともに進んでいることがわかる。20 時間の加熱後、バルクでは、8 割程度 Eu<sup>2+</sup> が残っているが、表面近傍では、ほぼすべての Eu<sup>2+</sup> が Eu<sup>3+</sup> に変わってしまった。PL 発光強度については、Eu<sup>2+</sup> の発光強度は、表面近傍の母体励起、ほぼバルク全体を励起する Eu<sup>2+</sup> 直接励起ともに、単調減少している。直接励起では加熱初期には維持している Eu<sup>2+</sup> 量以上の減少が見られるが、その後飽和し、長時間では再び減少しているがその割合は小さい。一方母体励起では 20 時間の加熱後表面近傍にほとんど Eu<sup>2+</sup> が残って



いないにも関わらず、raw 試料の半分程度の発光強度を維持している。この母体励起での発光強度維持は、表面近傍で吸収した真空紫外光のエネルギーが内部のバルク領域に伝播していることを示唆している。

#### まとめと今後の課題：

表面敏感な転換電子収量法により、 $\text{Eu}^{2+}$ を発光中心とする蛍光体では、材料によらず表面近傍では Eu は還元されず  $\text{Eu}^{3+}$ のままとどまっていることが明らかになった。as-grown の状態(raw 試料)では、アルカリ土類サイトを置換すべき Eu はバルク領域に向かうにつれ 2 価の状態で拡散しているが、表面近傍では Eu は 3 価の状態、表面アモルファス層や付着した不純物相、また目的相にも存在していると思われる。結果のみを見ているため、3 価で存在する理由は明確ではないが、不純物相については、X 線回折から 3 価 Eu の化合物が同定されるケースが多く、合成時に還元されずに別相として掃き出されていることが示唆される。また材料によっては、アモルファス層の中で、合成後に Eu が酸化されたものがある可能性はあるが、少なくとも as-grown ではこの割合は極めて小さいと考えている。

表面近傍での  $\text{Eu}^{2+}$ と  $\text{Eu}^{3+}$ の割合は母体によって異なり、さらに加熱プロセスによる価数状態変化の度合いも異なることが明らかになった。これら価数状態とその変化は初期輝度の強さのみならず、デバイス実装後の駆動劣化の大小にも関わっていると推測している。

しかしながら今回はもっとも劣化解析が進んでいる BAM 蛍光体において、塗膜形成時のプロセスに依存して蛍光体の（表面）状態が変化してしまったため系統的な実験を行うことが出来なかった。表面処理などを行っていない試料を用い、劣化試験を行った粉末を十分に用意した上で、それらを用いた塗膜を作製し、転換電子収量法 XAFS を行い、表面近傍での Eu の状態と劣化との相関を、フォトルミネッセンス、さらに欠陥についての情報を与える熱ルミネッセンスの結果と合わせて議論していきたい。また安定な CMS 蛍光体で同様の実験を行い、母体材料の構造と  $\text{Eu}^{2+}$ の安定性との関係を明らかにし蛍光体開発のあらたな指針を見いだしたい。

#### 参考文献：

- [1] S. Oshio, T. Matsuoka, S. Tanaka and H. Kobayashi, J. Electrochem. Soc. **145**, 3903, (1998).
- [2] S. Zhang, T. Kono, A. Ito, T. Yasaka and H. Uchiike, J. Lumin., **106**, 39 (2004)
- [3] S. Fukuta, T. Onimaru, T. Misawa, K. Sakita, S. Kasahara, K. Betsui, Proc. IDW'04, 1077 (2004)
- [4] I. Hirose, T. Honma, K. Kato, Y. Shimomura and N. Kijima., IEICE Trans. **E89-C** (2006) 1413.
- [5] I. Hirose, T. Honma, K. Kato, N. Kijima, and Y. Shimomura., J. Soc. Inf. Display. **13** (2005) 269., T. Honma, I. Hirose, Y. Shimomura, N. Kijima and H. Yamamoto., Proc. IDW'04 1167 (2004).
- [6] 岡本慎二、山元 明：2003 年秋季第 64 回応用物理学会学術講演会 1a-ZE-7
- [7] T. Kunimoto, R. Yoshimatsu, K. Ohmi, S. Tanaka and H. Kobayashi, IEICE Trans., **E85-C**, 1888, (2002)., T. Kunimoto, H. Kobayashi, R. Yoshimatsu, S. Honda, E. Hata, S. Yamaguchi and K. Ohmi, J. Soc. Inf. Display. **13/11** (2005) 929.
- [8] T. Honma, T. Kunimoto, T. Hiragi, H. Tanno, H. Kajiyama, A. Kobayashi S. Orita and K. Ohmi, Proc. IDW'08, 827 (2008).