

# XAFS による Eu 賦活ケイ酸塩蛍光体の Eu 原子価の解析(1)

## Analysis of Eu Valence State for Eu Doped Silicate Phosphor by XAFS Measurements (1)

田所 大典<sup>a</sup>, 島田 健<sup>a</sup>, 梅田 鉄<sup>a</sup>, 川上 義貴<sup>a</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>  
Daisuke Tadokoro<sup>a</sup>, Ken Shimada<sup>a</sup>, Tetsu Umeda<sup>a</sup>, Yoshitaka Kawakami<sup>a</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>

<sup>a</sup>住友化学(株), <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Sumitomo Chemical Co., Ltd., <sup>b</sup>JASRI

Eu 賦活ケイ酸塩蛍光体について、Eu 還元反応を進行させるため合成法の改良を行った。改良により Eu の還元が進行したかどうかは、XAFS 法により Eu 原子価の解析をすることで評価した。Eu 還元率については、当初 10%台の還元率であったものが、改良法では 70%弱まで還元が進行していることが明らかになり、改良の効果を確認できた。

キーワード： 蛍光体、Eu<sup>2+</sup>、原子価、XAFS

### 背景と研究目的：

Eu<sup>2+</sup>を発光イオンとするケイ酸塩蛍光体 Li<sub>2</sub>SrSiO<sub>4</sub>:Eu(略称：LSS)[1]は、その温度特性と演色性に優れた性能を有することから、実用化に向けて開発に取り組んでいる。最大の課題は発光強度の向上であり、そのために発光イオンである Eu<sup>2+</sup>の賦活量増加を目標に、各種合成条件の検討を行ってきた。Eu は原料段階では 3 価であり、これを還元雰囲気中で焼成して 2 価に還元する必要があるが、融点の制約から通常より大幅に低い約 800°C で還元焼成しなければならない。そのため Eu の還元反応が進行し難く、実際 XAFS 法により Eu の還元率を調べたところ、10~20%に留まっていることが確認された。そこで我々は LSS 中の Eu<sup>2+</sup>量を増やすための合成手法について技術開発を行い、通常の固相合成法(Solid Phase Synthesis : SPS)に加えて、液相合成法(Liquid Phase Synthesis : LPS)、前駆体焼成法(Precursor Calcination Synthesis : PCS)を考案し、それら合成法によって実際に LSS を合成し物性の評価を行ってきた。本実験課題ではこれら合成した LSS 中の Eu 原子価を XAFS 法により評価し、Eu<sup>2+</sup>への還元率が各合成法によりどう変化したかを検証することによって、それぞれの合成手法の特徴とその有効性を確認することを目的とした。

### 実験：

SPS 法、LPS 法、PCS 法により合成した LSS をサンプルとして、Eu L<sub>III</sub> edge の透過法による XAFS 測定を行った。Eu<sup>2+</sup>の標準試料としては青色蛍光体である BAM (BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu) を、Eu<sup>3+</sup>の標準試料としては Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使い、カーブフィッティングにより Eu<sup>2+</sup>と Eu<sup>3+</sup>の割合を算出した。

### 結果および考察：

それぞれの合成法で条件を変えた数サンプルを作成し、XAFS 測定を実施した。各合成法の代表サンプルについて、XANES スペクトルを重ね書きした結果を図 1 に示す。XANES スペクトルの低エネルギー側が Eu<sup>2+</sup>によるピーク、高エネルギー側が Eu<sup>3+</sup>によるピークと帰属される。図 1 から分かる通り、通常の SPS 法で作成した LSS では、Eu はほとんど 3 価の状態で存在しており、2 価の割合は十数%しか存在しない。合成条件を変えても Eu の還元反応はこれ以上進行せず、したがって発光強度の向上もほとんど見込めないことが予想された。

そこで我々は合成方法の改良に着手し、Eu<sup>2+</sup>を増やすための合成法として LPS 法と PCS 法を考案し、実際に LSS 蛍光体の合成を行った。その結果、図 2 に示す通り、LPS 法と PCS 法では Eu<sup>2+</sup>の割合が飛躍的に増加し、当初意図した通り Eu の還元反応の進行に効果があることが分かった。特に PCS 法では Eu<sup>2+</sup>の割合が 70%近くまで向上しており、さらに条件を最適化すれば、より還元率の高い LSS を合成できることが期待された。しかしその一方で発光強度を調べたところ、LPS 法と PCS 法により合成した LSS では発光強度が総じて低く、Eu<sup>2+</sup>が増えたにも関わらず逆に発光

強度が下がるような傾向を示している(図3)。発光イオンである  $\text{Eu}^{2+}$  を増加させれば、それに応じて発光強度も向上すると考えていたため、この結果は予想外である。

$\text{Eu}^{2+}$  量と発光強度が相関しない理由については、現在考察中であるが、SPring-8 による放射光 X 線回折測定を実施し、得られたスペクトルのリートベルト解析を行ったところ、格子定数などの結晶構造パラメータについてはほとんど変化が見られないことが分かった。したがって合成手法が変わったことにより結晶構造が変化したのではなく、 $\text{Eu}^{2+}$  イオンの周囲のミクロな構造変化が影響している可能性が高いと考えている。

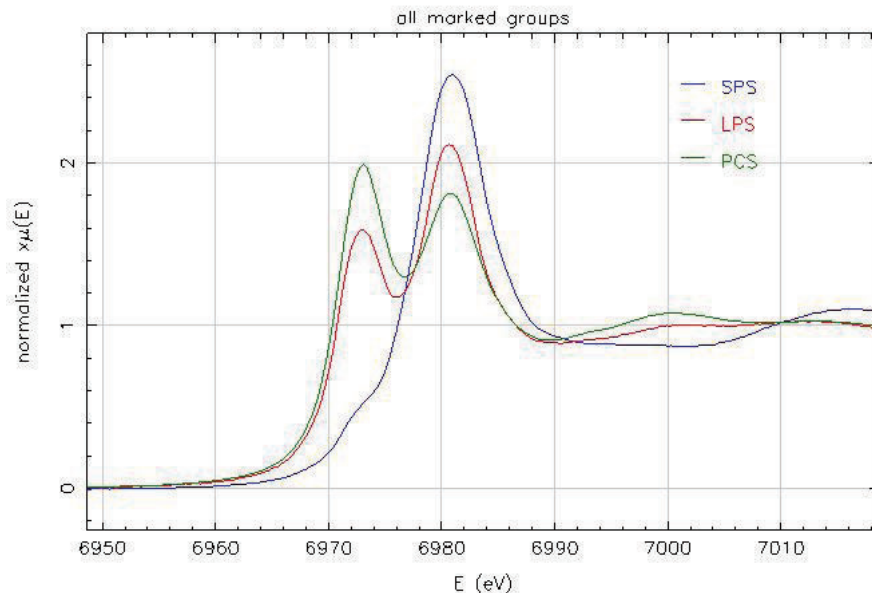


図1. 各種合成法により合成した蛍光体の  $\text{Eu L}_{III}$  Edge XANES スペクトル

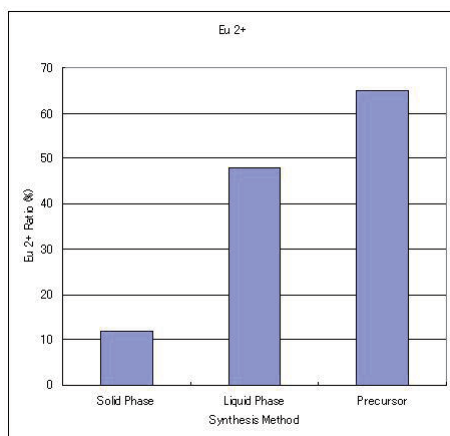


図2. 各種合成法により合成した蛍光体の  $\text{Eu}^{2+}$  還元率

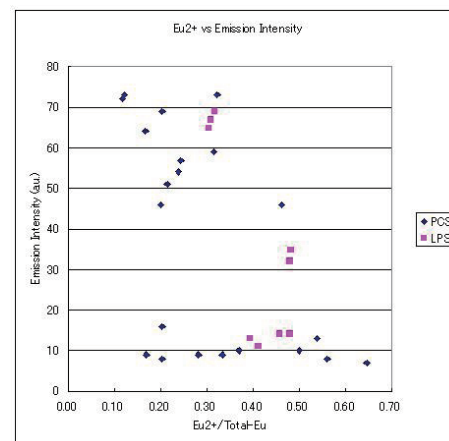


図3. 蛍光体の  $\text{Eu}^{2+}$  割合と発光強度の関係

#### 今後の課題：

LPS 法、PCS 法を適用することにより、Eu の還元反応は飛躍的に向上させることができた。しかし一方で、発光強度については上昇が見られないため、この原因について調査を続ける。特に Eu イオン周囲の局所構造が影響している可能性が高いため、その点に注力して調べていく。また LPS 法、PCS 法以外の新たな合成法についても探索を行い、発光強度の向上につながるような手法を見出す。

#### 参考文献：

- [1] K. Toda, Y. Kawakami, S. Kousaka, Y. Ito, A. Komeno, K. Umetsu, and M. Sato, *IEICE Trans. Electron. E.* **89-C**, 1406 (2006).