



光ビームプラットフォーム XAFS ラウンドロビン実験(2019-2b)

須田 耕平¹, 杉山 陽栄¹, 野本 豊和¹, 瀬戸山 寛之², 家路 豊成³, 長谷川 孝行⁴, 上原 康¹

¹あいちシンクロトロン光センター, ²九州シンクロトロン光研究センター,

³立命館大学 SR センター, ⁴シンクロトロンアナリシス LLC

キーワード: XAFS, 全電子収量法, 蛍光法, 光ビームプラットフォーム, 蛍光体, ユーロピウム

1. 背景と研究目的

光ビームプラットフォーム事業の XAFS ラウンドロビン実験では、今年度から現場で実際に評価される材料(実材料)を対象にした測定を進めている⁽¹⁾。いわゆる標準試料が単一元素或いは単純な酸化物であるのに対し、実材料中における測定対象元素は絶対量や含有形態のバラエティに富み、特に軟 X 線領域の XAFS 測定においては測定条件の最適化が良好なデータを得るための鍵となる。今回、発光デバイス用蛍光体中の発光中心である希土類元素の M 吸収端 XAFS 測定を行い、発光色の違いと X 線吸収スペクトルとの関係について調べた。なお、蛍光体中希土類元素の価数を各元素の L₃ 吸収端シフトから評価することは広く行われており、今回も別実験番号にて L₃ 吸収端を評価した。

2. 実験内容

Table 1 に示す、発光デバイス用蛍光体粉末(いずれも三菱ケミカル(株)製)を入手した。少量の粉末をインジウム箔に塗布したものを測定試料とした。Eu(ユーロピウム)および Ce(セリウム)の M_{4,5} 端吸収スペクトルを BL1N2 において測定した。G1 回折格子(500 lines / mm) で分光した X 線を試料に入射し、全電子収量法(TEY, 試料電流を検出)と部分蛍光法(PFY, SDD 利用)の同時測定により吸収スペクトルを得た。入射 X 線強度は Au メッシュにてモニタし、また入射 X 線エネルギーは、吸収スペクトルの測定開始位置で励起した Au 4f 光電子の運動エネルギーにより較正を行った。

Table 1 Phosphors for XAFS Round-Robin measurements

Type	Name	Code	Chemical Formula	target contents
Red (nitride)	CASN	BR-101/J	CaAlSiN ₃ : <u>Eu</u>	Eu ₂ O ₃ : (0 ~ 5) %
Green (nitride)	βSiAlON	BG-601/E6	(Si,Al) ₃ (O,N) ₄ : <u>Eu</u>	Eu ₂ O ₃ : (0.1 ~ 5) %
Blue	SBCA	VB-202/A3	(Sr,Ba) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ : <u>Eu</u>	EuPO ₄ : (5 ~ 20) %
Yellow (nitride)	LSN	BY-201/M	La ₃ Si ₆ N ₁₁ : <u>Ce</u>	(not open)
Yellow (oxide)	YAG	BY-102D	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ : <u>Ce</u>	Ce ₂ O ₃ : (0 ~ 10) %
Green (oxide)	GYAG	BG-701/D	Y ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ : <u>Ce</u>	Ce ₂ O ₃ : (0 ~ 10) %

3. 結果および考察

Fig. 1 に SBCA(青色 Eu 系蛍光体)の Eu M_{4,5} 端吸収スペクトルを示す。図においてそれぞれ実線は TEY 法, 破線は PFY 法により得られたスペクトルである。双方のスペクトルで明らかな違いが認められ、特に TEY 法によるスペクトルで最も吸収が強く認められる約 1,130 eV において、PFY 法によるスペクトルにはピークが認められず形状が崩れている。Table 1 に記したように、SBCA は Eu の含有量が多いため、吸収端において強い蛍光 X 線が発生し、検出器の数え落としが発生したため、スペクトル形状が崩れたと判断される。すなわち、材

料中の含有率が高い元素において PFY 法は適さないことが、改めて確認された。一方で、図には示さないが、CASN や β SiAlON は Eu の含有量が少ないため、TEY 法によるスペクトルは右上がりのバックグラウンドの中に微弱なピークが現れるのみで、PFY 法により良好な P/B 比のスペクトルを得ることができた。

Fig.2 に、SBCA と CASN (赤色蛍光体) および Eu_2O_3 (参照試料) の Eu M_5 端吸収スペクトルを重ねて示す。SBCA と Eu_2O_3 は TEY 法、CASN は PFY 法による信号をグラフ化している。SBCA のスペクトルは Eu_2O_3 のそれと一致度が高いが、CASN のスペクトルにおいて最大ピークの 1,128 eV 付近にもピークを示す。文献⁽²⁾との比較から、CASN のスペクトルは EuO のそれとよく一致しており、CASN における Eu はほぼ2価にあることが示唆される。これに対し SBCA では、3価の Eu が主で2価が混在している状態が考えられる。この結果は、Eu の発光挙動の一般説(3価は赤色、2価は周辺環境によって青色、緑色、黄色に変化)と定性的に一致せず、また別実験番号⁽³⁾で実施した L_3 吸収端の測定結果から推察される価数の状態とも一致しない。 M_5 吸収端と L_3 吸収端では信号の脱出深さが大きく異なり、また同じ M_5 吸収端でも TEY 法と PFY 法で信号の脱出深さが異なる。今回、 M_5 吸収端と L_3 吸収端それぞれの測定結果から推察される試料の化学状態が異なった要因として、粉末のバルクと表面で状態が異なっているため、といった推察は成り立つが、更なる考察が必要である。

希土類蛍光体の L_3 吸収端に現れるホワイトラインは $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ 空準位への遷移に伴うものであるのに対し、 M_5 吸収端の各ピークは $3d^{10}4f^n \rightarrow 3d^9 4f^{n+1}$ の遷移によるとされている⁽⁴⁾。当該材料の蛍光特性は、 $5d$ 軌道と $4f$ 軌道の電子の状態が支配していることから、 L_3 吸収端だけでなく M_5 吸収端の評価も特性理解の上で重要であり、利用研究の拡大が期待される。

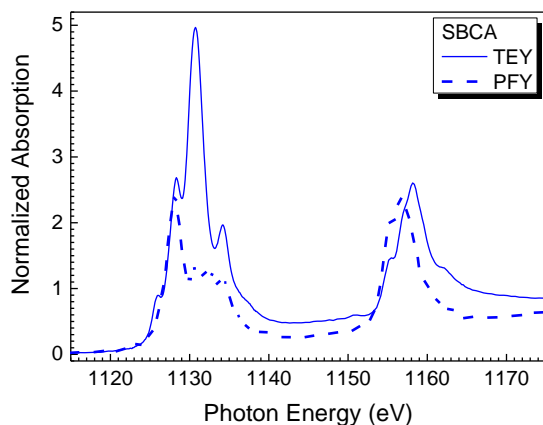


Fig.1 Eu $M_{4,5}$ absorption spectra of SBCA.

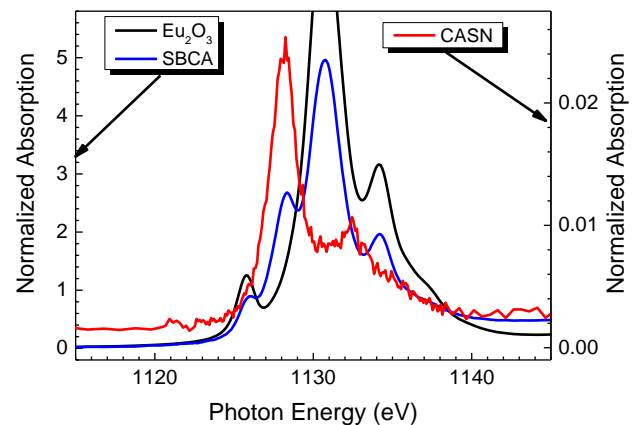


Fig.2 Eu M_5 absorption spectra of Eu_2O_3 and phosphors.

4. 参考文献

- (1) 須田, 他, AichiSR 2019 年度公共等利用成果報告書(実験番号:201902040, 201902041).
- (2) E. Negusse, et al., J. Appl. Phys., **99**, 08E507 (2006).
- (3) 須田, 他, AichiSR 2019 年度公共等利用成果報告書(実験番号:201906035).
- (4) B. T. Thole. et al., Phys. Rev. B **32**, 5107 (1985).