電子スピン共鳴法とリートベルト法による 青色発光蛍光体 $Sr_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ の Eu 周りの配位状況

Coordination state around Eu in blue phosphor $Sr_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ analyzed by ESR and Rietveld method

香川大学[1]，EBL[2]，東京化学研究所[3] ○宮川勇人[1]，小野綾音[1]，佐藤まみ[1]，上原一希[1]，神垣良昭[2]，岡本慎二[3]

Kagawa Univ.[1], E&B Research Lab.[2], Tokyo Kagaku Kenkyusyo[3]

○Hayato Miygawa[1], Ayane Ono[1], Mami Sato[1], Kazuki Uehara[1], Yoshiaki Kamigaki[2], Shinji Okamoto[3]

Email:miyagawa@eng.kagawa-u.ac.jp

青色蛍光体 $Sr_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$（SMS:Eu^{2+}）は内部量子効率が 100%に近く、白色 LED などへの応用が期待されている。しかし青色発光（波長 460nm）に加え，試料作製条件に依存した不要な異常黄色発光（波長 570nm）の存在が確認されており[1] 発光機構の解明が求められている。特に、低温焼成の試料では X 線回折から Sr_2SiO_4（SS）を母体とする相の出現が見られ異常黄色発光の原因と推測される。本研究では，焼成温度の異なる SMS:Eu^{2+} における Eu 周りの配位状況が発光特性に及ぼす影響について、電子スピン共鳴（ESR）法と X 線粉末構造解析のリートベルト法を 2 相混合状態に適用し検証した。 Fig.1 に ESR の積分スペクトルを焼成温度ごとに示す．点線の丸枠で示した各ピークのエネルギー位置は Eu^{2+}周りの一軸対称性を示しており[2]，酸素の脱離による原子配置の変化が，Eu^{2+}の置換サイトである Sr サイト周りの一軸性を変化させていると推察できる。各焼成温度試料についての X 線回折について、1100℃以上では 1 相フィッティング（SMS 相）、1000℃以下では 2 相フィッティング（SMS 相、SS 相）のリートベルト解析を行った結果、R_B 値, R_F 値ともに 5%以下の高い信頼度が得られた。分極座標から Eu-O 間の結合距離の統計を見ると、SS 相では平均結合距離 L_{AVE} が 2.2～2.4 Å と小さく、標準偏差 σ が 0.6～1.0 Å であるのに対し、SMS 相では L_{AVE} が 2.7 Å、σ が 0.2 Å であった。つまり、SMS 相では Eu 周りの O が、ばらつきの少ない均等に離れた球対称に近い配位であるのに対し、SS 相では極端に近い O が存在しており、これが Eu 5d 殻からの電子脱離、即ちイオン化（auto-ionization）を促す結果、異常黄色発光が起こるものと考えられる。また MEM（最大エントロピー法）にて取得した SMS（1200℃焼成）の電荷密度分布（Fig.2）において Eu の孤立が確認できた。

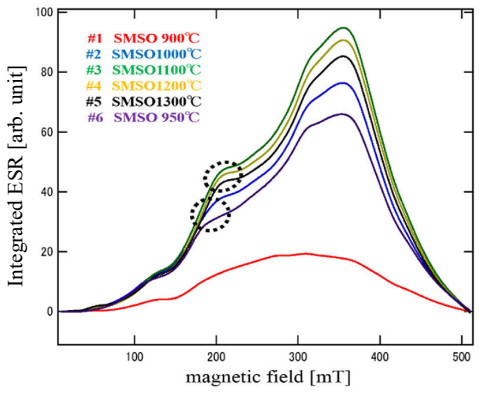

Fig.1 Integral spectrum of ESR of SMS:Eu

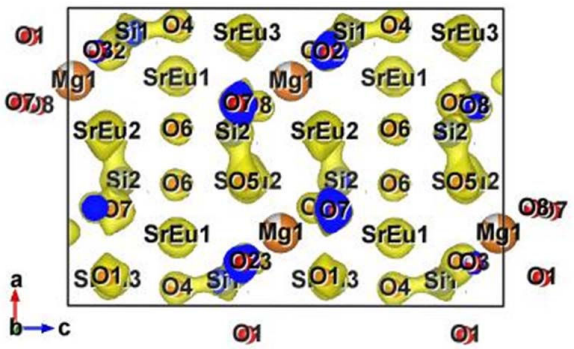

Fig.2 Charge density distribution of SMS:Eu (firing temperature 1200 °C)

[1] P.Dorenbos, J. Lumin. 91 (2000) 155, [2] C.M.Brodbeck *et.al.*, J.Chem.Phys. 83 (1985) 4285

© 2019年 応用物理学会