

長残光性蛍光体における希土類イオンの局所構造と価数のXAFS解析

北浦 守¹, 瀬戸山 寛之², 伊奈 稔哲³, 松嶋 雄太¹, 鎌田 圭⁴, 國本 崇⁵, 大西 彰正¹

¹山形大学, ²SAGA-LS, ³JASRI/SPRING-8, ⁴東北大学, ⁵徳島文理大学

1. はじめに

安全安心な社会の実現に向けた様々な取り組みがなされる中、長残光性蛍光体が注目されている。この物質は可視紫外光を吸収して数時間に渡って発光し続けるため、蓄光物質とも呼ばれている。太陽光などの自然エネルギーを有効利用できる点で魅力的であり、その仕組みを解き明かすことは省エネルギー性の高い究極の発光素子の開発にもつながる可能性を秘めている。

この長残光性蛍光体が通常の蛍光体と異なる点は、発光イオン以外に別の金属イオンを共賦活する点にある。残光を生じさせるには光励起で生じた励起電子が発光イオン位置で直ちに輻射消滅しないよう何らかの形で蛍光体中にとどめておく必要があり、そのトラップの役割を共賦活された金属イオンが担うことを意図している。事実、残光特性には最適な共賦活イオンが存在する^[1]。

多くの希土類イオンが3価の状態を取るので、電子トラップとして働く場合、その価数は3価から2価へと転移する。その価数変化を捉えるようとX線吸収端微細構造(XAFS)が調べられている^[2]。例えば、X線励起された $\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu,Dy}$ では励起電子を作り出す過程において $\text{Eu}^{2+}\rightarrow\text{Eu}^{3+}$ の価数転移は確認されるが、何故か Dy^{3+} イオンでは価数変化が見られない。この結果から、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu,Dy}$ では $\text{Dy}^{3+}\rightarrow\text{Dy}^{2+}$ の価数転移は起こらないと結論され、酸素空孔など別の電子トラップの関わりについて言及されている。しかし、我々が行ってきた赤外分光の実験では、酸素空孔による電子トラップの吸収バンドが中赤外域に現れ、浅いトラップを形成することを示唆する^[3]。酸素空孔は室温の熱エネルギーで電子を開放するような深い電子トラップを形成しないので長残光に関与するとは考えにくい。従って、長

残光に関与する電子トラップの正体は今もなお不明である。

本研究では、青色長残光性蛍光体として知られる $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\cdot\text{Eu,Dy}$ を紫外光照射して希土類イオンの L_3 端X線吸収端近傍構造(XANES)の変化を調べた。また、希土類イオンが占める格子サイトを調べるために、広域X線吸収微細構造(EXAFS)を調べた。比較のためにSrイオンのK端EXAFSも調べた。 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\cdot\text{Eu,Dy}$ では Eu^{2+} イオンや Dy^{3+} イオンが Sr^{2+} サイトを占めると考えられる。 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の場合、 Sr^{2+} サイトは1種類であり、このサイトを Eu^{2+} イオンや Dy^{3+} イオンが占めると予想される。従って、賦活された希土類イオンの局所構造解析が比較的容易に行えると期待される。その局所構造を調べるために、汎用のXAFS解析プログラムAthena^[4]を使って動径分布関数を決定した。

2. 実験

2-1 試料

測定試料はすべて固相反応で作製した。所定の組成になるように秤量した試薬を遊星ボールミルを使って湿式混合した。混合した試薬を室温で観測させてペレット化した。そのペレットを 1350°C に設定された電気炉の中で3時間焼成した。Euイオンを含む場合には5%の水素を含むアルゴン雰囲気中で還元焼成し、Euイオンを含まない場合には空気中で焼成した。焼成して得られた粉末が $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の構造を有することは粉末X線回折で確認した。その結果を図1に示す。なお、シミュレーション結果はプログラムVESTA^[5]を使って求めた。

2-2 実験方法

紫外光照射に伴う価数変化をXANESに見出すには物質中にトラップが存在しなければならない。そこ

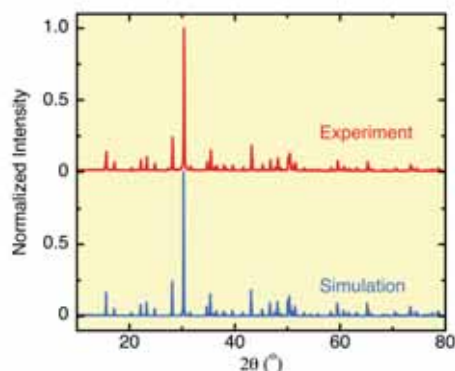


図 1 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ の粉末 X 線回折スペクトル:(上)実験結果と(下)シミュレーション結果。

で、まず熱発光グロー曲線の測定を行った。極低温で紫外光を数分間照射し、照射停止後に毎分 5 K の速度で昇温する。浅いトラップが存在する場合には再結合発光(熱発光)が観測されるので、その強度を温度の関数としてプロットすれば熱発光グロー曲線を得ることができる。こうして測定した $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ と $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ の熱発光グロー曲線を図 2 に示す。比較のために定常励起下で測定した Eu^{2+} イオンの発光強度の温度依存性も示した。 Dy^{3+} イオンを共賦活すると新たなグローピークが 300K よりも高温側に現れ、 Dy^{3+} イオンが電子トラップとして作用すると考えられる。

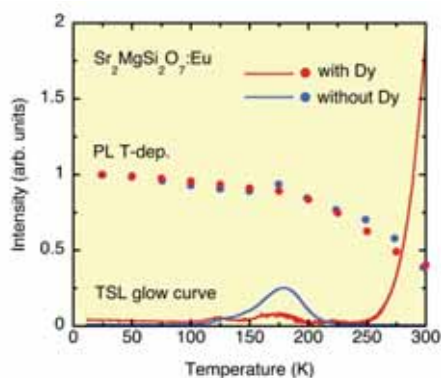


図 2 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ (青線)と $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ (赤線)の熱発光グロー曲線。二価 Eu の発光強度の温度変化も示した。

XAFS 実験では粉末試料を窒化ホウ素で希釈してペレット化した。そのペレットをクライオスタットに取り付けて冷却した。希土類イオンの L_3 端 XAFS の

測定は九州シンクロトン光研究センターのビームライン BL11 で行った。紫外光照射にはレーザーダイオードからの紫外光 (375nm) を用いた。測定は蛍光法で測定した。 Sr イオンの K 端 XAFS の測定は SPring-8 のビームライン BL01B1 で行った。測定は透過法で行った。XAFS スペクトルはクライオスタット前方に置かれたイオンチェンバーで X 線強度をモニタし、その強度変化を補正した。

3. 結果及び考察

図 3 には紫外光照射による Eu イオンの L_3 端 XANES の変化を示す。紫外光照射によって XANES には変化が見られる。その変化分を見ると、ディップとピークが観測され、それぞれ Eu^{2+} と Eu^{3+} の状態に対応する。両者の強度はほぼ同じ割合であり、紫外光照射で Eu^{2+} の状態から電子が抜けて Eu^{3+} の状態が形成されることを示す。図 4 には紫外光照射による Dy イオンの L_3 端 XANES の変化を示す。図 3 に見られたような変化は観測されない。この実験では、紫外域における Eu^{2+} イオンの吸収係数、 Eu^{2+} イオンの L_3 端近傍における X 線吸収係数および励起光源の光子フラックスを考慮して Eu^{2+} 濃度と Dy^{3+} 濃度を設定しており、 Dy^{3+} の価数変化が起こるなら観測されるはずである。それに関わらず、観測されないことから Dy^{3+} イオンが電子トラップとして作用していないと思われる。

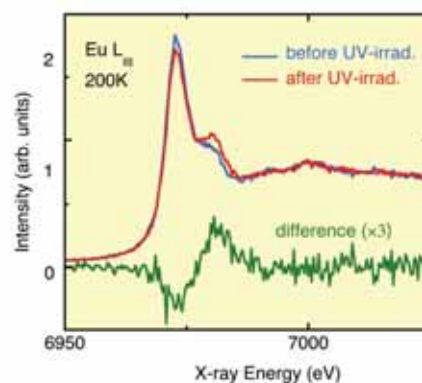


図 3 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ 中 Eu イオンの L_3 端 XANES スペクトルの紫外光照射効果。照射による変化がわかるように差スペクトルも示した。

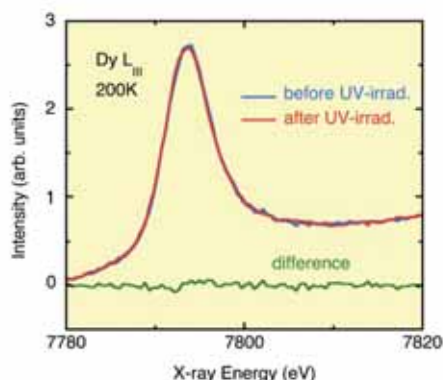


図4 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ 中 Dy イオンの L_{III} 端 XANES スペクトルの紫外光照射効果。照射による変化がわかるように差スペクトルも示した。

Dy^{3+} イオンが電子トラップとして働く従来の仮説では、 Dy^{3+} イオンが母体の Sr^{2+} サイトを占める。これを確かめるために EXAFS から動径分布関数を求めた。その結果を図5に示す。なお、フーリエ変換において位相シフトは考慮されていない。この測定は熱振動による影響をできるだけ抑えるために 10K で行った。

Sr^{2+} イオン周りの原子分布は Eu^{2+} イオン周りのそれとよく似ており、 Eu^{2+} イオンは Sr^{2+} サイトを占めると考えられる。一方、 Dy^{3+} イオン周りの原子分布は Sr^{2+} イオンと Eu^{2+} イオンのそれらとは全く異なる。ここでは示さなかったが、 Dy^{3+} イオンを共賦活するために用いた酸化ディスプレイウム中の Dy^{3+} イオン周りの原子分布とよく一致した。

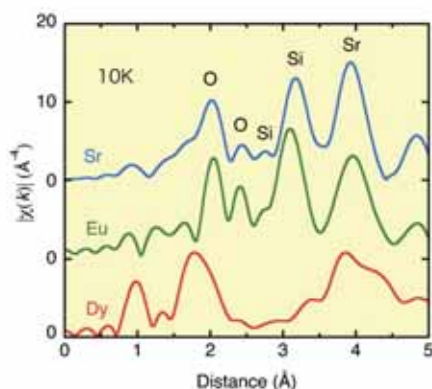


図5 L_{III} 端 EXAFS から得られた $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ 中 Eu^{2+} イオンと Dy^{3+} イオンの動径分布関数。比較のために K 端 EXAFS から得られた Sr^{2+} イオンの動径分布関数も示した。

Dy^{3+} イオンが Sr^{2+} サイトを占めることはなく、 Dy^{3+} イオンを共賦活することによって欠陥が導入され、それが長残光に関与する電子トラップを形成すると思われる。長残光過程における Dy^{3+} 共賦活の役割は今まだはっきりせず、その解明には洗練された実験結果の積み重ねが必要不可欠である。

4. まとめ

青色長残光蛍光体 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ において、紫外光照射による Eu イオンと Dy イオンの価数変化と局所構造を XAFS により低温で調べた。紫外光照射により Eu^{2+} イオンの一部が Eu^{3+} イオンへと変化した。このような紫外光照射による価数変化は Dy^{3+} イオンにおいて観測されなかった。 Eu^{2+} イオンの動径分布関数は Sr^{2+} イオンのそれとよく一致したが、 Dy^{3+} イオンの動径分布関数は全く異なっていた。このことから、 Dy^{3+} イオンは Sr^{2+} サイトを占めることなく母体 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ に固溶しないと思われる。

参考文献

- [1] P. Dorenbos, “Absolute location of lanthanide energy levels and the performance of phosphors”, J. Lumin. 122-123, 315-317 (2007).
- [2] K Korthout et al., “Luminescence and x-ray absorption measurement of persistent $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ powder: Evidence for valence state charges”, Phys. Rev. B **84**, 085140 (2011).
- [3] M. Kitaura., “Absorption spectroscopy on shallow electron traps in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ induced under ultraviolet light irradiation”, Abstract of the 2nd international workshop on luminescence materials 2015 (LumiMat’15). I-16.
- [4] B. Ravel, M. Newville, “ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT”, J. Synchrotron Rad. **12**, 537-541 (2005).
- [5] K. Monma, F. Izumi, “VESTA 3 for three dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272-1276 (2011).