

(様式第5号)

高温融液から合成した長残光蛍光体における希土類イオンの 価数・局所構造の XAFS 解析

XAFS analyses on valence and local structure of rare-earth ions in long persistent phosphorescence phosphors synthesized from high-temperature melt.

北浦 守, 小野慎太郎, 山形大学理学部

M. Kitaura, S. Ono, Faculty of Science, Yamagata University

瀬戸山寛之, 九州シンクロトロン光研究センター

Hiroyuki Setoyama, Kyushu Synchrotron Light Research Center

1. 概要

長残光蛍光体である $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ において Dy が占めるサイトを特定するために高温融液から $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}$ を合成し 約 10K において Dy L_3 端 X 線吸収スペクトルを測定した。得られた結果から EXAFS 振動を抽出してフーリエ変換し動径構造関数を得た。その結果を構造モデルを基に構造精密化した結果、Ca サイトを占めることを明らかにした。Dy から第一配位圏の酸素までの動径距離は Dy と O のイオン半径の和とほぼ一致しており、酸素が動径方向に格子緩和することを見出した。

(English)

To identify the lattice site of the Dy ion in $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ long persistent phosphorescence phosphor, Dy L_3 edge XAS spectra were performed at 10 K for $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}$ grown from high temperature melt. EXAFS oscillations were extracted from Dy L_3 edge XAS spectra, and radial distribution functions were analyzed by Fourier transform of the EXAFS oscillations. From the structure refinement of the radial distribution functions, it turned out that Dy occupies the Ca site. The Dy-O distance almost agreed with the sum of the ionic radii of Dy and O. It was found that lattice relaxation of O around Dy occurs into the radial direction.

2. 背景と目的

申請者はこれまで固相合成した青色長残光蛍光体 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ において光照射 XANES の実験を行い、光照射で Dy の価数転移が起こらないことを報告してきた。その原因を調べるために Eu- L_3 端と Dy- L_3 端 EXAFS を測定し解析して得た動径構造関数を Sr-K 端 EXAFS を測定し解析して得た動径構造関数と比較した。その結果、Eu は Sr サイトを占め、Dy の大部分が Sr サイトを占めないことが判明した。固相反応では粒子表面での原子の拡散移動を通して反応が進み粒子表面の不完全性(原子空孔など)に律速される。そのため、価数の異なる格子サイトに不純物をドーピングするのは容易でないと思われる。この問題点を克服するためには高温融液を急冷して試料を合成すればよい。しかし、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ は高温で分解してしまうためにこの方法を適用できなかった。そこで $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ と同じ

格子構造を持つ $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ [1]を高温融液から合成すれば Dy がドーブされ光照射価数転移が見出せるのではないかと考えた。 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ では融液成長によって単結晶が得られている[2]。本研究では、融液成長させた $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}$ において Dy の L_3 吸収を測定し、EXAFS 振動を解析して動径構造関数を得た。その結果から Dy が Ca サイトに導入されることを確認した。

3. 実験内容

Dy- L_3 端XAFS実験には、フローティングゾーン法で高温融液を固化して得た $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}$ 結晶を粉砕した粉末を試料として用いた。Dyの $L\alpha$ 蛍光X線のエネルギーは部分的にEuの $L\beta$ 蛍光X線のエネルギーと重なるためにEuを含まない $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}$ を合成した。育成はアルゴン雰囲気で行った。得られた試料の組成と構造は粉末XRDによって確認した。試料は直径10mmのペレットに成形してクライオスタットに取り付けて10K程度に冷やした。XAFS実験はBL11ビームラインで行った。Dyのドーブ量が少ないのでX線吸収の測定は蛍光法で行った。入射X線の強度分布や変化の影響を除去するためにクライオスタット前方に設置したイオンチャンバーで入射X線強度をモニタして、その出力で蛍光強度を補正した。得られたXAFSスペクトルは汎用ソフトウェアDemeter[3,4]を使って解析した。

4. 実験結果と考察

Dy が $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ にドーブされたかを確認するために、Dy- L_3 端 EXAFS 振動をフーリエ変換して得た動径構造関数を図 1 に青丸で示す。この図では位相シフトは考慮されていない。動径構造関数には 2 つのピークが観測される。 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶中の 3 つのカチオン位置に Dy をドーブして構造最適化を行った結果、Ca サイトに導入した場合に妥当な構造パラメータを得ることができた。構造精密化の結果を図 1 に赤線で示す。第一配位圏は近接した 2 種類の酸素に、第二配位圏には 1 種類の酸素に、第三配位圏には 2 種類の珪素に対応する。構造精密化によって得られたパラメータを表 1 に示す。Ca サイトを Dy が占めることで第一配位圏の距離は約 0.09\AA だけ縮まった。この値は Ca と Dy のイオン半径の差に対応しており[5]、第一配位圏の酸素が動径方向に格子緩和したことを示す。

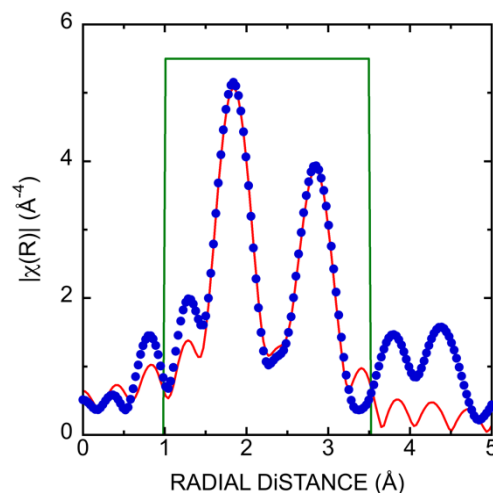


図 1: $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}$ の Dy L_3 端 EXAFS 振動から決定した動径構造関数。青丸が実験結果を解析して得た結果で、赤線が Ca サイトを Dy が占めるモデルに従って構造精密化した結果。

表 1: 構造精密化された酸素(第一配位圏と第二配位圏)と珪素(第三配位圏)の結合距離 $r(\text{\AA})$ とデバイワラー因子 $\sigma^2(\text{\AA}^2)$ 。Nは配位子の数を示す。

配位圏 (元素)	N	Dy		Ca
		$r(\text{\AA})$	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	$r(\text{\AA})$
1(酸素)	4	2.33411	0.00512	2.41960
2(酸素)	4	2.53793	0.01217	2.69410
3(珪素)	3	3.16683	0.00342	3.02200

5. 今後の課題

本研究では、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ も融液から合成し Eu L₃ 端 XAFS も測定した。その XANES を標準試料(EuS と Eu_2O_3)の XANES と比べたところ、Eu には 2 価と 3 価の状態が共存していた。これは、フローティングゾーン法での結晶育成を還元雰囲気で行えなかったためである。育成雰囲気を調整して 2 価と 3 価の価数制御を行い、光誘起価数変化に加えてドープした Eu 周りで起こる格子緩和の実態を 2 価と 3 価で区別して調べることで、発光中心の真の構造を解き明かせば、格子緩和が光学的特性に及ぼす影響を明らかにできると期待される。

6. 参考文献

- [1] G. M. Kuz'micheva et al., Russ. J. Inorg. Chem. 40, 1368 (1995).
- [2] K. Igashira et al., Mater. Res. Bull. 135, 111155 (2021).
- [3] B. Ravel, M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12, 537 (2005).
- [4] S. I. Zabinsky et al., Phys. Rev. B 52, 2995 (1995).
- [5] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. Sect. A 32, 751 (1976).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- (1) M. Kitaura: J. Ceram. Proc. Res. 12, s33 (2011).
- (2) Y. Kamiyanagi, M. Kitaura, M. Kaneyoshi: J. Lumin. 122, 509 (2007).
- (3) H. Nakagawa, K. Ebisu, M. Zhang, M. Kitaura: J. Lumin. 102, 590 (2003).

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

長残光蛍光体、XAFS、光励起

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2025年3月)