

(様式第 5 号)

長残光蛍光体中に賦活された希土類イオン価数変化の XAFS 解析 XAFS analysis of valence change for rare earth ions doped in long persistent phosphors

北浦 守, 谷口 光, 樽川亮佑, 大西彰正, 山形大学理学部
Mamoru Kitaura, Hikaru Taniguchi, Ryosuke Tarukawa, Akimasa Ohnishi
Faculty of Science, Yamagata University

1. 概要

長時間に渡って持続する残光を示す $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ および $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ に 200K で紫外光を照射してユーロピウムおよびディスプロシウムの L_{III} 吸収端において X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルの変化を調べた。ユーロピウムの L_{III} 端 XANES スペクトルには明確な変化が観測された。その変化はユーロピウムにおける 4f 電子のイオン化に伴う価数変化で説明された。一方、ディスプロシウムの L_{III} 端 XANES スペクトルにはほとんど変化は見られなかった。この結果は、ディスプロシウムが励起電子を捕獲しない、あるいは、捕獲したとしても僅かな量である、ことを示唆する。

We have investigated the change in X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra around europium and dysprosium L_{III} edges for $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ and $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ irradiated at 200 K by UV-light. A remarkable change by UV-irradiation was found in XANES spectra around europium L_{III} edge. The spectral change was explained by valence change of europium ions due to the photoionization of 4f electrons. On the other hand, there is no UV-induced change in XANES spectra around dysprosium L_{III} edge. This fact suggests the following two possibilities: One is that dysprosium ions do not capture excited electrons, and the other is that excited electrons trapped by dysprosium ions are few.

2. 背景と目的

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。この長残光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に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]。希土類イオンが実際に電子トラップとして働く場合には、その価数は三価から二価へと転移するため、その変化を捉えようと XANES 実験が行われている[2]。例えば、X 線励起された $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ においてユーロピウムの価数転移は確認されたが、何故かディスプロシウムでは価数転移の兆候が全く見られない。その結果、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ ではディスプロシウムの価数転移は起こらないと結論されている。

上記した結果から、酸素空孔など別の電子トラップが長残光に関与する可能性が指摘された。しかし、申請代表者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、これが浅いトラップを形成する[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。

SrAl_2O_4 は複数の金属サイトを有する対称性の低い結晶構造を持つ。また、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ など同種の化合物が複数存在し固相反応で合成した場合には異相が必ず混入する。そのため、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ は上記した価数転移を XANES 測定で捉えるには適した系とは言い難い。そこで、この課題申請では、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ と $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ において紫外光照射の下、ユーロピウムとディスプロシウムの L_{III} 吸収端 XAFS スペクトルを 200 K で測定した。これらの物質もまた長残光を示す蛍光体であり、その基本的なメカニズムは $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ と同じと考えられる。この物質系ではユーロピウムやディスプロシウムが占める格子位置はただ一つであり価数転移を捉えるのに適した系であると思われる。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定に用いたサンプルは所定の組成になるように高純度試薬を秤量して混合し弱還元雰囲気中で 1300 °C で焼成して得た。粉末 X 線回折の測定から単相が得られたことを確認した。ユーロピウムとディスプロシウムの濃度は、紫外線の侵入長を考慮して仕込みで 0.1% および 0.5% になるよう設定した。粉末試料はディスク状になるように加圧整形し、クライオスタットの試料ホルダに取り付けて真空引きしてから冷却した。

この課題では、ユーロピウムとディスプロシウムの L_{III} 吸収端において XANES スペクトルを 200 K で測定した。ユーロピウムやディスプロシウムの濃度が低いので、XANES スペクトルは蛍光法で測定した。蛍光 X 線の測定には 7 素子 SDD を用いた。入射 X 線の強度は時間と共に小さくなるので、イオンチェンバーを使ってモニタした。価数変化を引き起こすために、レーザーダイオード(LD) からの紫外光を照射した。施設の協力により、クライオスタットに石英製の紫外光照射用窓を新たに取り付けた (図 1)。これにより、紫外光照射による価数変化など、従来は困難であった照射実験が可能になった。

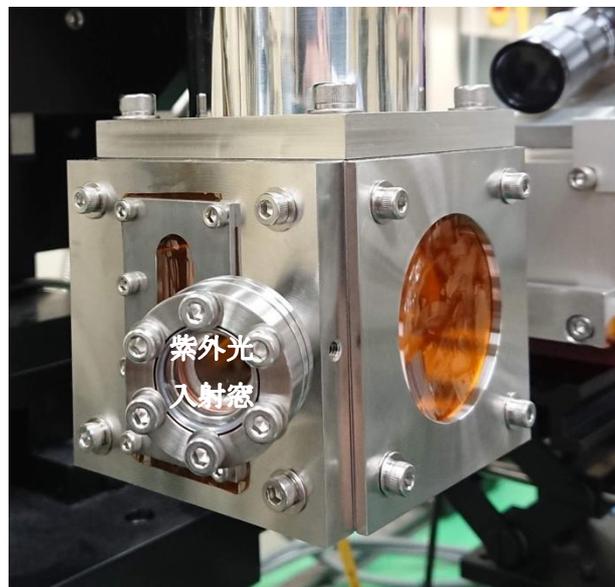


図 1: クライオスタットに取り付けられた石英製紫外光入射窓。

4. 実験結果と考察

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu,Dy}$ 中のユーロピウムとディスプロシウムの L_{III} 吸収端 XANES スペクトルをそれぞれ図 2(a)と図 2(b)に示す。試料中のユーロピウムとディスプロシウムの濃度はともに 0.5%であった。

測定温度は 200 K であった。ユーロピウムの L_{III} 吸収端には 2 つのピークが現れる。LD 照射するとその強度は明らかに変化する。LD 照射後の XANES スペクトル照射前のそれで引いた差スペクトルには 2 つのピーク位置において減少と増加が見られ、それぞれ二価と三価のユーロピウムの L_{III} 吸収端に対応する。また、差スペクトルに見られる減少分の面積と増加分の面積はほぼ等しく、価数変化が LD 照射で直接起こることを示す。すなわち、LD 照射によって二価ユーロピウムの 4f 電子がイオン化し、三価ユーロピウムへと変化すると考えられる。

ディスプレイウムの L_{III} 吸収端には一つのピークが観測される。LD 照射しても、そのピークはほとんど同じであり、差スペクトルにも変化は見られない。この結果は、ディスプレイウムが励起電子を捕獲しない、あるいは捕獲しても少量にすぎないことを示唆する。長残光に関与する電子捕獲中心がディスプレイウムかどうか、残念ながら明らかにすることはできなかった。

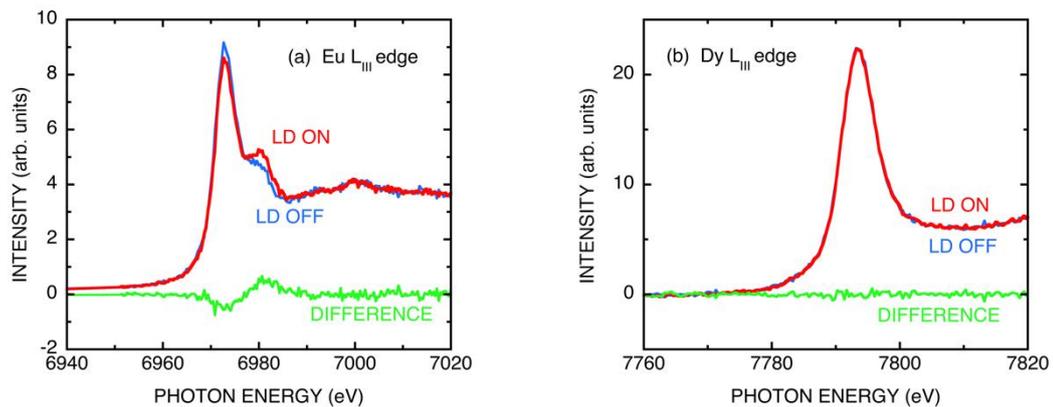


図 2: $Sr_2MgSi_2O_7:Eu,Dy$ 中のユーロピウム(a)とディスプレイウム(b)の L_{III} 吸収端 XANES スペクトル。測定温度は 200 K であった。

5. 今後の課題

今回の課題申請では、ユーロピウムとディスプレイウムが占めうる一種類のサイトを持つ $Sr_2MgSi_2O_7:Eu,Dy$ を測定対象として選び、その物質中で紫外光と X 線の侵入長さを予め計算して等しくなるようにユーロピウムとディスプレイウムの濃度を調整し、電子トラップが熱的に安定な低温において測定を行うなど、実験条件を慎重に吟味して実験を行った。それにもかかわらず、明瞭なディスプレイウムの価数変化を示す実験事実を XANES スペクトルに見出すことはできなかった。現時点でもなお、いくつかの検討を要する項目が残されており、これらをひとつづつ解き明かしていくことが望まれる。

6. 参考文献

- [1] P. Dorenbos *et al.*: J. Lumin. 122-123, 315 (2007).
- [2] K. Korthout *et al.*: Phys. Rev. B 84, 085140 (2011).
- [3] 未公開データ.

7. 論文発表・特許

- (1) M. Kitaura *et al.*: Appl. Phys. Lett. 113, 041906 (2018).
- (2) M. Kitaura *et al.*: Appl. Phys. Lett. 112, 031112 (2018).
- (3) M. Kitaura *et al.*: Appl. Phys. Express. 9, 072602 (2016).
- (4) M. Kitaura *et al.*: J. Appl. Phys. 11, 083517 (2014).

- (5) A. Sato, M. Kitaura et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FK01 (2014).
(6) M. Kitaura: J. Ceram. Proc. Res. 12, s33 (2011).
(7) Y. Kamiyanagi, M. Kitaura, M. Kaneyoshi: J. Lumin. 122, 509 (2007).
(8) H. Nakagawa, K. Ebisu, M. Zhang, M. Kitaura: J. Lumin. 102, 590 (2003).

8. キーワード

長残光蛍光体、XAFS、希土類イオン、価数変化

9. 研究成果公開

- ① 論文（査読付）発表の報告 （報告時期：2020年12月）