



環状ネットワーク侵入型発光中心の価数評価

北浦 守
山形大学理学部

キーワード：蛍光体，発光中心，価数評価，XAFS

1. 背景と研究目的

蛍光体を光学的に活性化するにはホスト物質に発光イオンをドーピングするのが一般的である。発光イオンには母体構成原子を置き換える置換型と母体格子の隙間に侵入する侵入型がある。数多くの研究事例は置換型であり、侵入型はほとんど研究されていない。一方、侵入型でも β サイアロン蛍光体には数多くの研究事例がある。この蛍光体はスペクトル線幅が狭く輝度の高い緑色発光を示す[1]。その発光中心であるユーロピウムイオンは環状ネットワークに侵入して安定化すると考えられているが、その格子サイトや配位構造のモデルには議論の余地がある[2-4]。母体組成は化学式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で表され Al と O の量 (z 値) によって発光帯のスペクトル線幅や温度特性が変化する。本研究では、発光イオンであるユーロピウムイオンの添加濃度によってユーロピウムの価数がどのように変化するかを X 線吸収端近傍構造(XANES)によって調べたので、その結果を報告する。

2. 実験内容

測定に用いた試料は $z = 0.03$ に調整した β サイアロン蛍光体 ($\text{Eu}_x\text{Si}_{5.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{0.03}\text{N}_{7.97}$) であり、物質・材料研究機構蛍光体グループに作製していただいた。ユーロピウムイオンの価数を評価するために Eu の $L\alpha$ 蛍光をモニタして Eu の L_3 端 XANES スペクトルを室温で測定した。入射 X 線と蛍光 X 線を測定するためにイオンチャンバーと 7 素子 SDD を用いた。2 価と 3 価の標準試料としてそれぞれ EuS と Eu_2O_3 を BN で希釈して用い、その XANES スペクトルを透過法で測定した。得られたデータを Demeter パッケージを用いて解析した。

3. 結果および考察

Fig. 1 は $\text{Eu}_x\text{Si}_{5.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{0.03}\text{N}_{7.97}$ の Eu- L_3 端 XANES スペクトルである。標準試料と比較して、低エネルギー側のピークが 2 価に、高エネルギー側のピークが 3 価に対応する。Eu 濃度 $x = 0.001$ において約 80% が 3 価であり、残り 20% が 2 価であった。また、3 価のユーロピウムは原料中の Eu と同じ局所構造を示し、母体にドーピングされていなかった。一方、 $x = 0.03$ では 2 価が増加して 3 価が減少した。以上のことから、 β サイアロン中にユーロピウムを 2 価の状態ではドーピングすることは困難であると考えられる。

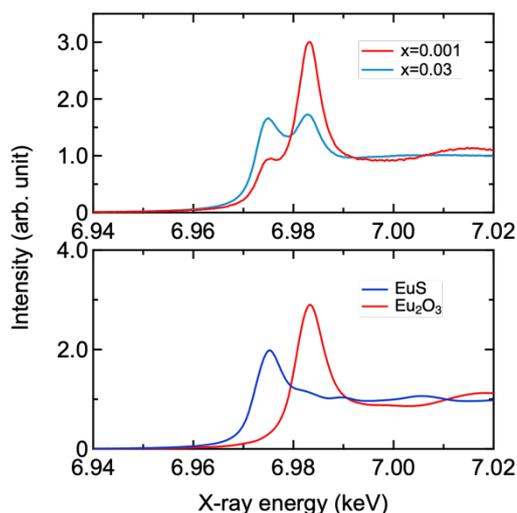


Fig. 1: (上) $\text{Eu}_x\text{Si}_{5.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{0.03}\text{N}_{7.97}$ の Eu- L_3 端 XANES スペクトル。(下) BN で希釈した EuS と Eu_2O_3 の Eu- L_3 端 XANES スペクトル。

4. 参考文献

1. X. Zhang et al.: Chem. Mater. **29** (2017) 6781.
2. K. Kimoto et al.: Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 041908.
3. Z. Wang et al.: Chem. Mater. **28** (2016) 8622.
4. T. Takeda et al.: Scr. Mater. **207** (2022) 114238.