

YSiO₂N が有する低/高対称性 Y³⁺ サイト中における Eu³⁺ の ⁵D₀→⁷F₂ 電気双極子遷移確率の評価

Characterization of ⁵D₀→⁷F₂ electric dipole transition of Eu³⁺ ions in Y³⁺ sites with
low and high symmetries in YSiO₂N

京大院人環¹ ○北川 裕貴¹, 上田 純平¹, 田部 勢津久¹

Kyoto Univ.¹, [°]Yuuki Kitagawa¹, Jumpei Ueda¹, Setsuhisa Tanabe¹

E-mail: kitagawa.yuuki.66w@st.kyoto-u.ac.jp

照明用光源として白色 LED が大いに普及している現在, その演色性向上のために近紫外光または青色光で励起可能な新規赤色蛍光体の開発が進められてきた. 我々はこれまでに, 近紫外光で効率よく励起可能な酸窒化物蛍光体 YSiO₂N:Eu³⁺を開発し, その蛍光特性について報告した[1,2]. この蛍光体では, N 2p 軌道がもたらす価電子帯上昇により, 配位アニオンから Eu³⁺への電荷移動 (Charge transfer; CT) エネルギーが低下する. その結果, 蛍光励起 (PLE) スペクトルにおいて 320 nm をピークとする遷移確率が高くブロードな CT 励起バンドが観測され, 近紫外光励起による Eu³⁺赤色発光を達成した. また Eu³⁺が置換する Y³⁺サイトには異種のアニオン (N³⁻と O²⁻) が配位しているため, アニオンの性質 (電気陰性度や分極率) の違いにより局所構造における対称性の低下が生じ, 非常に強い Eu³⁺: ⁵D₀→⁷F₂ 電気双極子遷移を観測した. しかしながら, 結晶学的には対称性が大きく異なる 2 種の Y³⁺サイト (対称性の高い Y_{hs} サイトと対称性の低い Y_{ls} サイト) が存在する[3]ため, サイトにより異なる蛍光 (PL) スペクトルを示す可能性が高い. 本研究では, YSiO₂N:Eu³⁺において異なる複合アニオン配位子場中の Eu³⁺発光を選択的に観測し, さらに Judd-Ofelt 理論[4,5]に基づいて, Eu³⁺発光の自然放出確率と局所構造における対称性との相関について調査した.

Figure 1 に YSiO₂N:Eu³⁺における PL-PLE 2 次元プロットを示す. 励起波長域は, Eu³⁺エネルギー準位のシュタルク分裂の影響が小さい ⁵D₁←⁷F₀ 磁気双極子遷移が位置する 520~530 nm の範囲とした. 励起波長 λ_{ex} をわずかに変えることにより, CT 励起 (λ_{ex} = 320 nm) の PL スペクトルを 2 種の異なる PL スペクトルに分離可能であることが明らかとなった. λ_{ex} = 524.5 nm の場合, 自然放出確率が配位環境にほとんど依存しない ⁵D₀→⁷F₁ 発光が支配的であったが, λ_{ex} = 527.0 nm では局所構造の非対称性に敏感な ⁵D₀→⁷F₂ 発光の強度が大きく増強されていた. この結果から, PL スペクトルにおいて対称性の高い Y_{hs} サイトと反転中心がなく対称性の低い Y_{ls} サイトのそれぞれを占有した Eu³⁺からの発光が観測されていると推測される. これらの分離された PL スペクトルを Judd-Ofelt 理論に基づいて解析することにより, Ln³⁺まわり局所構造の非対称性に大きく依存すると知られている Judd-Ofelt 強度パラメータ Ω₂ の値を計算した. その結果, Y_{ls} サイトは Y_{hs} サイトと比較すると 10 倍以上大きな Ω₂ の値を示しており, 非常に高い ⁷F₂ 発光の自然放出確率を与えていた. このように分光測定の観点から, YSiO₂N ホストにおいて対称性が大きく異なる 2 種の複合アニオン配位子場が存在していることを明らかにした. 本研究成果は, CT 励起バンドを低エネルギー化させ, さらに Eu³⁺の赤色発光強度を向上させる近紫外励起 Eu³⁺赤色蛍光体の材料設計指針において新たな知見を与えるものである.

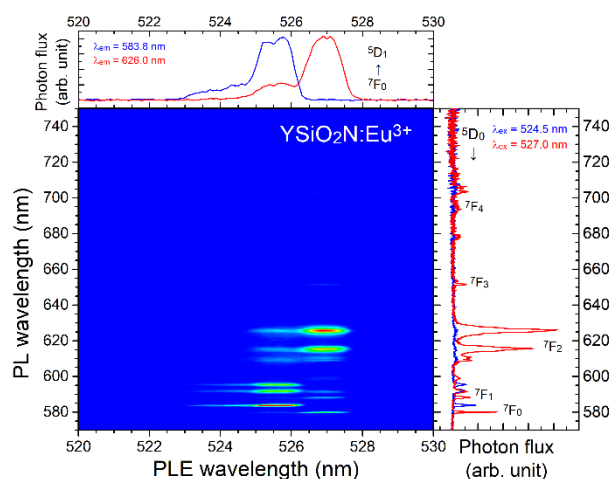


Figure 1. PL-PLE contour plot (λ_{em}-λ_{ex}) of the YSiO₂N:Eu³⁺ sample. Eu³⁺ ions in YSiO₂N are excited by ⁵D₁←⁷F₀ magnetic dipole transition (λ_{ex} = 520~530 nm).

参考文献

- [1] Y. Kitagawa, J. Ueda, M.G. Brik, S. Tanabe, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 18p-G204-1 (2018).
- [2] Y. Kitagawa, J. Ueda, M.G. Brik, S. Tanabe, *Opt. Mater.* **87**, 111-117 (2018).
- [3] L. Ouyang, H. Yao, S. Richey, Y.N. Xu, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* **69**, 094112 (2004).
- [4] B.R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750-761 (1962).
- [5] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511-520 (1962).