

長残光蛍光体 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu},\text{Dy}$ におけるドーパントの XAFS 解析

XAFS analysis of dopants in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Dy}$ long persistent phosphorescence phosphor

山形大¹, 東北大多元研², JASRI/SPring-8³, SAGA-LS⁴, 徳島文理大⁵

◦(M1)谷口 光¹, 北浦 守¹, 松嶋雄太¹, 山根久典², 伊奈稔哲³, 瀬戸山寛之⁴, 大西彰正¹, 國本 崇⁵

Yamagata Univ.¹, Tohoku Univ.², JASRI/SPring-8³, SAGA-LS⁴, Tokushima Bunri Univ.⁵

◦H.Taniguchi¹, M.Kitaura¹, Y.Matsushima¹, H.Yamane², T.Ina³, H.Setoyama⁴, A.Ohnishi¹, T.Kunimoto⁵

長残光蛍光体には吸収や発光に関与する元素とは別に第三元素が共賦活される。この第三元素が長残光過程において果たす役割は多くの研究者によって調べられている。現在最も受け入れられている現象論的なモデルにおいて第三元素は励起電子を捕獲する役割を担う。例えば、代表的な長残光蛍光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ではジスプロシウムにおいて三価と二価の間で価数変化が起こると考えられている[1]。しかし、こうした第三元素の価数変化を示唆する結果は得られているが[2]、その価数変化を直接観測した例はこれまでに無い。

本研究では、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 蛍光体においてユーロピウムとジスプロシウムの L_{III} 吸収端の X 線吸収端近傍構造(XAENS)スペクトルを測定し、紫外光照射による価数変化を調べた。また、ユーロピウムとジスプロシウムの L_{III} 吸収端およびストロンチウムの K 吸収端に現れる広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)スペクトルも測定した。実験に用いた試料は 1350°C で焼成し、固相反応によって合成した。合成した試料の構造は XRD によって確認した。XANES と EXAFS の測定は SPring-8 の BL01B1 と SAGA-LS の BL-11 において行った。得られた結果を汎用ソフトウェアの Demeter を使って解析した。

100K で測定したユーロピウムの L_{III} 吸収端 XAENS スペクトルは波長 375nm の紫外光を照射する前後において明確な変化を示した。その差スペクトルから、二価の状態が減少し三価の状態が増加することを明らかにした。これは紫外光照射によってユーロピウムの 4f 電子が励起されたためである。EXAFS の解析結果から、ユーロピウムはストロンチウムサイトを占めることが判明した。一方、ジスプロシウムの L_{III} 吸収端 XANES スペクトルは 375nm の紫外光を照射する前後において有意な変化を示さなかった。このことから、ジスプロシウムは励起電子を捕獲しないか、捕獲しても極微量であることを示す。また、EXAFS の解析結果からはジスプロシウムがストロンチウムサイトとは異なるサイトを占めることが判明した。

電子捕獲中心の濃度を見積もるために蛍光と残光の時間応答を測定した。蛍光強度はユーロピウム濃度を反映し、残光強度は電子捕獲中心の濃度を反映する。残光強度から見積もられる電子捕獲中心の濃度はユーロピウム濃度の約 0.1% であり、ジスプロシウムが電子捕獲中心として働いたとしてもその価数変化を XANES スペクトルの変化として見出すのは容易ではないと考えられる。

[1] P. Dorenbos: J. Lumin. 122-123, 315 (2007).

[2] J. Botterman *et al.*: Phys. Rev. B 90, 085147 (2014).

[3] K. Korthout *et al.*: Phys. Rev. B 84, 085140 (2011).