

令和 5 年 6 月 29 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05492

研究課題名(和文) 光照射したチオシリケート発光材料におけるEu発光中心の局所状態観察

研究課題名(英文) Study of chemical states of Eu luminescent centers of thiosilicate under photoirradiation

研究代表者

小林 義男 (Kobayashi, Yoshio)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授

研究者番号：30221245

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：不完全4f電子殻を有するユーロピウム(Eu)などの希土類元素をドーブした蛍光材料は、高い発光効率の可視光ルミネッセンスを示して長時間の残光発光を有し、様々な光源および液晶ディスプレイに利用されている。これらの発光材料では、Eu(2+)がBa(2+)を置換することで新たなエネルギー準位間の電子遷移で発光すると考えられている。¹⁵¹Euメスbauer吸収スペクトルや量子収率測定の結果から、Eu(2+)が減少してEu(3+)が増加する電荷移動が起こることを明らかとした。光照射前後のEuの電子状態を解明するために、内部転換電子ならびにX線を光照射条件で測定するメスbauer分光検出器を作製した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

EuやSm, Dy, Er, Ybなどの希土類元素をドーブした数多くの蛍光材料は、光学遷移を利用した波長変換レーザーや通信光増幅用ガラス、医療X線画像診断のイメージングなど広範に応用されている。発光中心にある元素ならびに周囲の化学状態や配位環境を調べることは、高い発光効率や残光現象の発現を解明する上で重要である。メスbauer効果で放出する内部転換電子や内部転換X線を測定することで、原子スケールで発光現象の発現メカニズムを観察することができ、新しい蛍光発光材料の設計と開発に寄与する研究である。

研究成果の概要(英文)：Fluorescent materials doped with rare earth elements such as europium (Eu), which are used in various light sources and liquid crystal displays, exhibit highly efficient visible light luminescence and have long-life emissions. In the fluorescent materials, it is considered that Eu(2+) replaces Ba(2+) to emit light through electronic transition between energy levels generated by impurities of Eu. ¹⁵¹Eu Mossbauer absorption spectra and quantum yield measurements revealed that Eu(2+) decreased and Eu(3+) increased due to charge transfer. In order to elucidate the electronic state of Eu before and after photo-irradiation, Mossbauer spectra used by CEMS and CXMS for internal conversion electrons and internal X-rays were measured.

研究分野：無機物理化学

キーワード：フォトルミネッセンス パリウムチオシリケート イメージングプレート メスbauer分光 ユーロピウム 光励起

1. 研究開始当初の背景

不完全 $4f$ 電子殻を有する Eu や Dy, Er, Yb などの希土類元素をドープした蛍光体材料は、様々な光源および液晶ディスプレイに利用されている。Eu ドープしたチオシリケート ($\text{BaSi}_2\text{S}_5: \text{Eu}$, $\text{Ba}_2\text{SiS}_4: \text{Eu}$) は、高い発光効率の可視光ルミネッセンスを示し、長時間の残光発光を有する。構成元素に Si を含むので Si 基板に成長させることが可能なためシリコンフォトニクス材料として注目されている。希土類元素をドープした蛍光体材料は、アルミン酸塩・ケイ酸塩・アルミノケイ酸塩および酸窒化ケイ素材料などにこれらの元素をドープした数多くの蛍光材料が研究されている[1]。蛍光体材料の一つであるチオシリケートは、製造時の生成温度が比較的低温であり、長波長の赤色発光の可能性があり、化学的に安定な物質であるために実用性の高い蛍光材料として新たな注目を集めている。チオシリケートは、酸化物とは異なり Si を含むのでシリコンフォトニクスの応用として期待されている。可視光ルミネッセンスを示すチオシリケートは、赤色発光のための材料である $(\text{Ca}, \text{Eu})_2\text{SiS}_4$ や $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{SiS}_4: \text{Eu}$ の良好なホスト材料となり得る。Eu ドープした Sr/Ba 系チオシリケートでは、 Sr^{2+} や Ba^{2+} が Ca^{2+} よりも大きなイオン半径をもつのでそのため青色または緑色の発光を有するが、青色または緑色のルミネッセンスをもつチオシリケートの系統的な研究の報告例はあまり多くない[2]。シリコンフォトニクスにおける高い発光効率やホスト材料として吸収波長が調整可能な点を考慮すれば、希土類元素をドープしたチオシリケートの蛍光特性や希土類元素の電子状態に関する知見を得ることは材料開発の上で重要である。Ba チオシリケートについては、 Ba_2SiS_4 , Ba_3SiS_5 , BaSi_2S_5 の合成と構造に関する報告はあるが、 Eu^{2+} をドープした蛍光材料の発光特性についての詳細な研究例も数少ない。

Eu は、希土類元素の中で蛍光体の発光中心として代表的な元素であり、長残光発光材料と呼ばれる物質群は発光中心の励起寿命が数時間に及ぶことが知られている。これらの長残光発光材料の発光中心である Eu イオンの基底状態は $4f^7$ の +2 価であり、紫外光照射により $4f^65d^1$ に励起される。励起準位を構成する $5d$ 軌道は長残光発光材料の伝導帯 (CB) の一部を構成するため、励起状態にある電子は伝導帯に「移動」した $4f^6\text{CB}^1$ 、または伝導帯を介して近傍の空孔 (Vacancy) にトラップされて $4f^6\text{V}^1$ のような準安定状態に遷移し、この準安定状態こそが長残光発光中心であるという提案 (Fig. 1) もなされている[2, 3]。

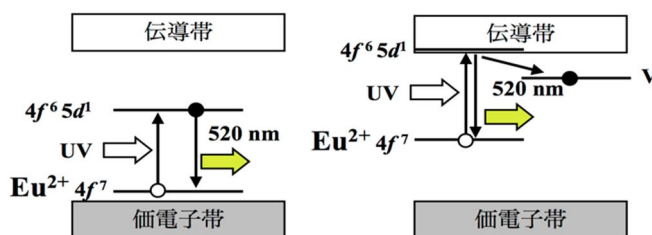


Fig. 1

蛍光体における光照射による励起状態 $4f^65d^1$ と準安定状態 $4f^6\text{CB}^1$ または $4f^6\text{V}^1$ のエネルギー差は室温程度 ($k_B T_{\text{RT}}$) と考えられるため、本研究では、Ba チオシリケートに Eu をドープした蛍光材料の光照射前後の Eu の電子状態とその濃度依存性や温度変化、準安定状態の電子配置とその生成メカニズムについてメスバウアー分光法を応用して明らかにすることを研究目標とした。これまで長残光発光材料に関する Eu 価数に関する知見は、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}$ の XANES による研究で得られており、発光中心における Eu 価数は主として +2 価であることが報告されている [4]。励起状態から準安定状態を経ない基底状態 $4f^7$ への遷移と励起状態から準安定状態への遷移の両方が観測され、前者は残光のない光励起の発光過程として Eu^{2+} であり、後者は準安定状態の Eu^{3+} として観測されたと解釈された。しかし、蛍光材料には元来発光に寄与しない Eu^{3+} の存在もあることから、すべての Eu^{3+} の成分を準安定状態として結論付けることには大きな疑問が残る。

[1] Y. W. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto (ed.), "Phosphor Handbook 2nd edn", CRC Press (2007).

[2] Y. Nanai et al., J. Phys. D: Appl. Phys., **44** (2011) 405402.

[3] F. Clabau et al., *Chem. Mater.*, **17** (2005) 3904-3912.

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

2 . 研究の目的

本研究の目的は、 ^{151}Eu メスバウアー共鳴吸収実験に加えて、内部転換電子メスバウアー分光法 (CEMS ; conversion electron Mössbauer spectroscopy) と放射光メスバウアー共鳴吸収法を適用して、Eu ドープ Ba チオシリケートの励起状態および長時間発光緩和と考えられる準安定状態での電子状態を明らかにすることにある。XANES などの X 線分光に比べてメスバウアー分光法の優位な点は、+2、3 価の価数の同定のみならず、スピン状態や異方的な波動関数が核位置に作る電場勾配に関する情報も同時に得られるところにある [5]。可視光による励起状態と準安定状態の区別だけではなく、波動関数が励起準位や準安定状態と異なることが期待される発光過程には無関係な Eu^{3+} との区別を可能にできる。密封線源を用いる従来の吸収メスバウアー分光は、長寿命の ^{151}Sm 線源を用いて行なうが、 ^{151}Eu 核はメスバウアー共鳴断面積と核四極子モーメントが小さいために、電場勾配に関する核四極子相互作用を精度良く測定することは難しく、発光中心の Eu 原子は固体表面の限られた原子数であるため吸収スペクトルから励起状態 $4f^65d^1$ と準安定状態 $4f^6CB^1$ または $4f^6V^1$ のエネルギー差を判断するのは極めて難しい。放射光メスバウアー分光では、計測時間窓を調整することで線幅を実験室の分解能限界である自然幅よりも狭くした高分解能測定が可能であり、放射光の指向性も利用できるようにビームの発散による計測機器の配置による線幅の広がりへの影響もほとんど受けず、非共鳴線を高分解能モノクロメータで軽減させることができるために精密な議論ができる [6]。電子密度を反映した核異性体シフトのみならず Eu 原子近傍に空孔があれば、 $4f^6V^1$ が作る電場勾配が生まれスペクトルに四極子分裂の異常が認められるはずである。これら 2 つのメスバウアー分光法を応用した研究例はこれまでになく、蛍光材料の物性研究のみならず新しい評価手法としても十分な価値あるものと考えられる。

[5] Y. Kobayashi, 'Chapter 3 In-beam Mössbauer spectroscopy using radioactive beam and neutron capture reaction' in "Mössbauer Spectroscopy –Application in Chemistry, Biology, Industry, and Nanotechnology", V. K. Sharma, G. Klingelhöfer, T. Nishida (eds.), (2014) p58-69.

[6] M. Seto et al., *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009) 217602.

3 . 研究の方法

本研究で用いる CEMS は、目的とする ^{151}Eu 核がメスバウアー効果により励起状態に遷移し、その後脱励起の際に放出される内部転換電子を測定する手法である。通常の共鳴吸収法では観測が困難な領域、すなわち表面における原子の電子状態やスピン状態、配位環境を調べることができる [5]。メスバウアー線を吸収して原子核が励起した後の脱励起過程では、そのエネルギーを γ 線として放出する過程 (γ) と内部転換電子を放出する過程 (e^-) がある。この放出割合 (内部転換係数 $\alpha = e^-/\gamma$) が、 ^{151}Eu 核では $\alpha = 28$ と非常に高い頻度で内部転換電子を放出する。したがって、可視領域の光を照射した Eu ドープ Ba チオシリケート表面の Eu の電子状態やスピン状態、配位環境を観察するには CEMS で測定する方が高効率である。

4 . 研究成果

(1) Eu ドープ Ba チオシリケート $\text{BaSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ (Eu at % = 5, 10, 20, 30) を合成した。各試料は、Eu が Ba サイトを置換した単相であることを粉末 X 線回折から確認した。

(2) $\text{BaSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}30\%$ をアクリル板電極に塗布して紫外光を照射した。緑色発光を示すことを確認した (Fig. 2)。

(3) $\text{BaSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}30\%$ を塗布したアクリル板電極とカーボン電極を組み合わせたガス充填型平行平板電子なだれ式型検出器 (PPAC) を作製した。カウンターガスには、パーフルオロプロパン C_3F_8 を用いた。 ^{151}Sm メスバウアー線源を使って、PPAC 内に格納した $\text{BaSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ 電極に -800 V を印加して、内部転換電子の fast signal をデジタルオシロスコープで観測した。ピーク立上り ~ 2 nsec、電圧 ~ 180 mV の内部転換電子による鋭いピークを観測することに成功した (Fig. 3)。この fast signal を fast Amp. と CFD モジュールに入力した回路系を用いて、CEMS を測定した。

(4) 平行平板型 PPAC では $\text{BaSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ に電圧印加しているため、時間経過とともにアクリル板から粉末試料が剥離して、ノイズ源となることが判明した。そのため、改良版 CEMS スペクトロメトリを新たに設計した。

(5) $\text{BaSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ を塗布したアクリル板に対して、タングステン線 (0.025 mm 径) を張った CEMS 検出器を作製し、可視光領域および紫外領域の光を試料に照射できるように LED 光源を設置した。この CEMS 検出器を使って光照射下での Eu の存在状態を観測した。その成果は学会で講演発表した。

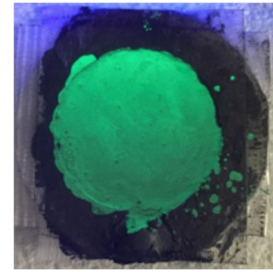


Fig. 2

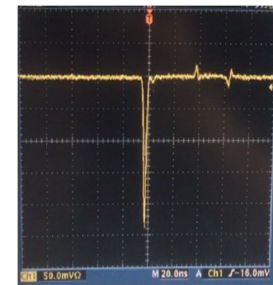


Fig. 3

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊藤史菜、小林義男、渡辺裕夫、落合隆夫
2. 発表標題 輝尽発光材料の照射前後におけるEu発光中心の局所状態観察
3. 学会等名 日本放射化学会第66回討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------