

植物栽培光源用 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu},\text{Mn}$ 蛍光体中の
Eu および Mn 局所構造解析
Local Structure Analyses of Eu and Mn Centers in $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu},\text{Mn}$
Phosphors for Plant-growth Light Source

國本 崇, 本間 徹生^c
Takashi Kunimoto^a, Tetsuo Honma^b

^a徳島文理大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター,
^aTokushima Bunri University, ^bJASRI

植物成長に関わる波長域に発光スペクトルを持つ $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu},\text{Mn}$ 蛍光体において発光中心 Eu および Mn に対して透過および蛍光 XAFS 測定を行った。抽出した EXAFS 振動スペクトルとフーリエ変換から得た動径構造関数から Eu は Sr, Mn は Mg を置換していることが示唆された。また Mn の動径構造関数は Eu 置換量と、一部はその価数状態に依存して、主に第二配位圏で変化が見られた。特に Mn 発光強度が特異的に高い試料と低い試料で相関が見られた。

キーワード: Plant cultivation、Phosphor、EXAFS

背景と研究目的:

完全人工光型の植物工場が気象変化に依存しない安定的な生産など多くの利点から非常に注目を集めている。植物工場の更なる発展には、拡散性を備える植物栽培専用の安価な高輝度光源が必要である。キーとなる材料は植物成長/光応答に適した光を発する蛍光材料である。我々はその材料開発に向け $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu},\text{Mn}$ を合成し、真空紫外～近紫外励起で Eu^{2+} の青色および Mn^{2+} の深赤色発光に加え、交換相互作用で結合した Mn-Mn ペア形成により、蛍光強度増強と、通常数十ミリ秒の蛍光寿命の Mn 発光がパルス放電への応答を高めるサブミリ秒の短寿命になることを見出した[1]。この蛍光体の発光はクロロフィルの吸収スペクトルと十分な重なりがあり、植物栽培用の蛍光体として有用であることが期待される。紫光技研(株)の協力で作製した Xe 放電を用いた試作光源では、Mn の短残光化に伴う Xe 放電パルス励起時の輝度飽和解消により、青/深赤の発光比を定常励起時と同一にし、植物生育に必要なスペクトルが得られることを確認している[1]。現在共同研究者によって株単位スケールであるが栽培用光源としての検討を始めている。一方パネルの輝度の面からみると、プラントスケールの栽培室内照明を行うには輝度向上が必要である。最適組成の再探索と焼成温度の最適化には発光中心周りの構造情報が必要である。この蛍光体の発光メカニズムとして、母体により吸収された真空紫外線のエネルギーが Eu^{2+} へ伝達し、さらに Eu^{2+} から Mn^{2+} へ伝達することにより Mn^{2+} の発光が得られる。十分な発光を得るには必然的に Eu および Mn の価数状態が 2 価であることが要求され、また付活量による各発光中心間の距離の制御が必要である。現状で最も Mn 発光が強く得られる試料の Eu と Mn の付活濃度は 5% (vs. Sr) と 11% (vs. Mg) であり、共に 2 格子に 1 イオンは存在している状態である。前年度行った XAFS 測定 (2018A1781) では、この試料において Eu が特異的に全て 2 価で付活されていることを XANES スペクトルから見出し、また Mn 発光の強度が Eu の価数状態に強く依存し、特に Eu^{3+} が増えることでその強度が低下していくことが明らかになっている。また Eu-L_{III} 端と Sr-K 端で測定した EXAFS 振動から Eu は想定通り Sr サイトを置換していると考えられる動径構造関数が得られている。Eu から Mn への伝達は Eu の発光と Mn の励起のエネルギー領域の重なりを介した共鳴エネルギー伝達であるが、Mn 発光強度を左右する伝達パスは、双極子相互作用 (長距離力)、交換相互作用 (短距離力) のどちらが優位かは明らかにできていない。今回は、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu},\text{Mn}$ の幾つかの Eu/Mn 濃度を組み合わせた試料に対して、発光中心周辺構造に関する知見を得る目的で、Mn-K 端、Eu-K 端 EXAFS 測定を行った。

実験：

試料は、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{Mg}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{Si}_2\text{O}_8$ ($x=0.02, 0.05, 0.08, 0.1, y=0.05, 0.12$ (または 0.11) 0.15) で表 1 の 11 種類と、Mn の単独添加 ($x=0$ & $y=0.05$) で、2018A の実験に用いたものと同じロットを調整し直したものである。Mn-K 端に対しては、計 12 種類の蛍光体粉末をそれぞれ BN と混合しペレット化 (10ϕ) して蛍光法測定用試料とした。Eu-K 端に対しては、2018A で Eu^{2+} の存在比がほぼ 100 % である試料 ($\text{Eu}0.05\text{Eu}0.11$) に対して、蛍光体粉末のみをアクリルパイプに高密度充填し、透過法測定用の試料とした。蛍光法測定には蛍光検出に 19 素子 SSD を用いた。結晶分光器の面方位は、Mn-K については Si (111)、Sr-K/Eu-K については Si (311) を用いた。スペクトルの処理は Athena を用いて行った。

表 1. 測定に用いた蛍光体試料 ($(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{Mg}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{Si}_2\text{O}_8$) の仕込み組成

Eu0.02 Mn0.05	Eu0.02 Mn0.12	Eu0.02 Mn0.15
Eu0.05 Mn0.05	Eu0.05 Mn0.11	Eu0.05 Mn0.15
Eu0.08 Mn0.10	Eu0.08 Mn0.12	Eu0.08 Mn0.15
Eu0.10 Mn0.10	Eu0.10 Mn0.15	

結果および考察：

(Eu-K 端測定)

図 1(b) に今回 Eu-K 端で測定した EXAFS 振動スペクトルを示す。2018A1781 の結果から置換サイトは、Sr が有力であるため、Sr-K 端振動スペクトル (図 1(a)) との比較を行った。振動周期や振幅比は概ね一致していることがわかる。Sr-K 端で 105 nm^{-1} 以上の高波数域では、振動構造が見出しにくくなっているが、Eu-K 端においても振動構造の追従は 100 nm^{-1} 以下でしか見られず、高波数域ではノイズが優勢になり、振動構造が見出せない。この振動スペクトルをフーリエ変換して得た動径構造関数は、図 1(c) に示すように、 0.4 nm 以内の領域で両者の構造は似通っており、 Eu^{2+} イオンが Sr サイトを置換していることを支持している。一方 0.4 nm 以遠では Sr-K 端と比べて Eu-K 端でピークが不明瞭になっているが、これは図 1(d) に示す通り、Eu- L_{III} 端と同様である。 0.4 nm 以内のそれぞれのピークが何の原子の散乱に由来しているかについてはフィッティング等を行っていないため現在明らかにはなっていないが、おそらく第一配位圏の酸素と思われる[2]。今回ほぼ 100 % の Eu イオンが 2 価の状態である試料に対して K 端での測定を行ったが、高波数域まで有意な振動構造が得られず、動径構造関数を見ても L_{III} 端で得たものと大きな違いが見いだせなかった。今後の解析はすでに他の試料についてもスペクトルが取得できている L_{III} 端のデータを用いて進めていく予定である。

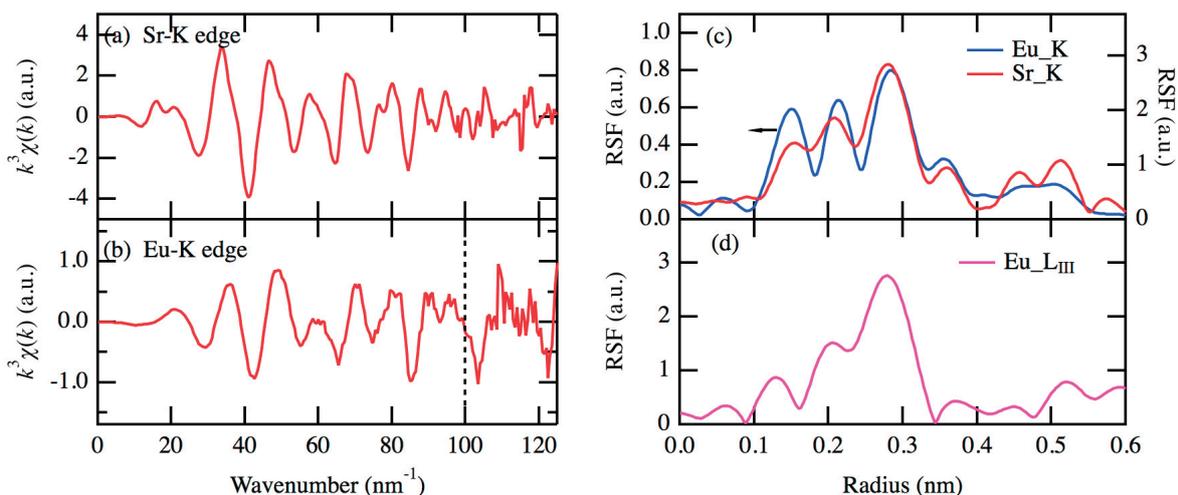


図 1 Eu0.05 Mn0.11 試料の(a) Sr-K 端 EXAFS 振動, (b) Eu-K 端 EXAFS 振動, (c) Sr-K 端, Eu-K 端の振動スペクトルから得た動径構造関数 (フーリエ変換範囲: Sr-K 端, Eu-K 端共に $30 \leq k \leq 100$) (d) 2018A1781 で測定した Eu- L_{III} 端 EXAFS 振動から得た動径構造関数。

(Mn-K 端測定)

2018A の実験でグリッチ除去に失敗したすべての試料で測定し直した Mn-K 端 EXAFS 振動スペクトル

ルを図 2 に示す。今回の実験では除算後にグリッチは残らず、順調に測定ができています。Mn のみを添加した参照試料を含め、振動周期はすべての試料でよく一致しており、共添加試料では試料によってその振幅が異なっていることがわかる。これらを図 2 の窓範囲でフーリエ変換して得た動径構造関数を Eu の添加量ごとにまとめて図 3 に示した。

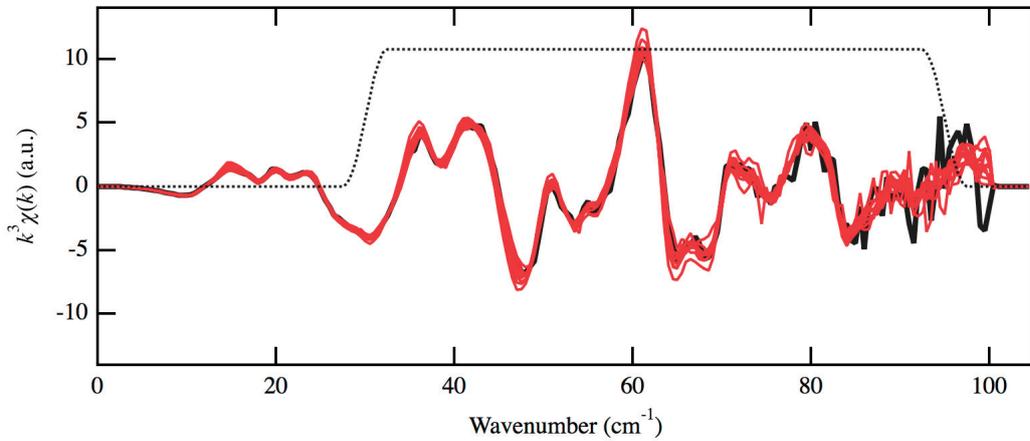


図 2 Mn-K 端 EXAFS 振動 (赤線：全ての Eu,Mn 共添加試料、黒線 Mn のみを添加した参照試料)．点線はフーリエ変換窓を示す。

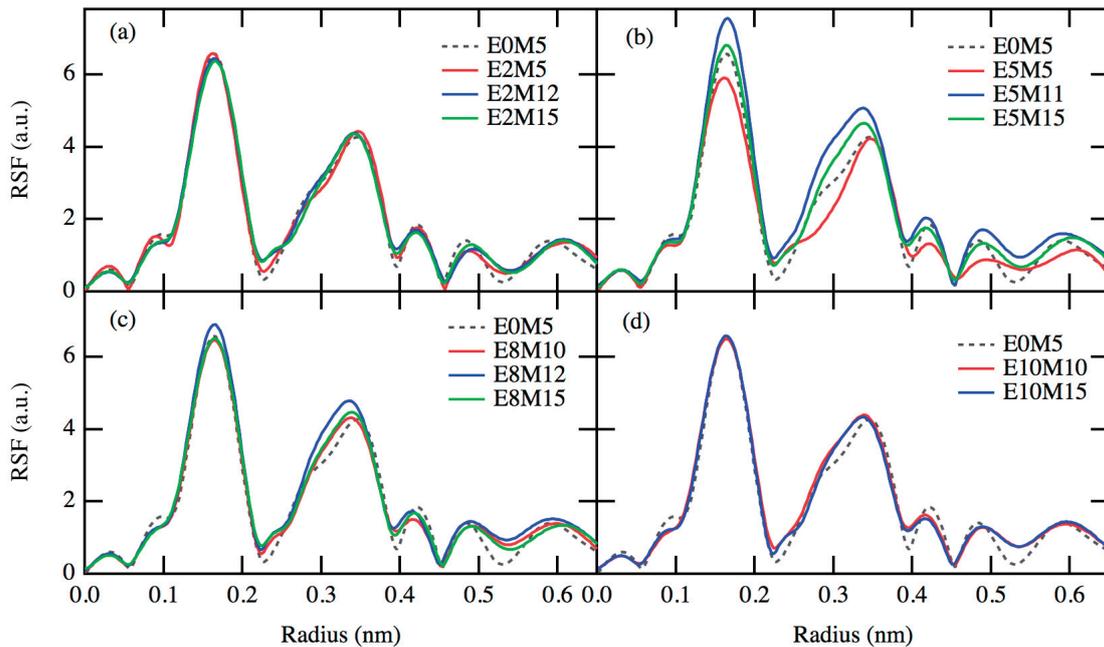


図 3 図 2 の振動スペクトルから得た Mn-K 端動径構造関数. (a) Eu0.02Mn(y)試料 (y=0.05, 0.12, 0.15), (a) Eu0.05Mn(y)試料 (y=0.05, 0.11, 0.15), (a) Eu0.08Mn(y)試料 (y=0.10, 0.12, 0.15), (a) Eu0.10Mn(y)試料 (y=0.10, 0.15)．点線は参照用の Mn0.05 試料の動径構造関数。

図 3 に示すように、Mn-K 端の動径構造関数は先に図 1 に示した Sr サイトとは大きく異なっている。添加した Mn イオンは 2018A の実験からほぼすべて 2 価をとっていることが示唆されている。この価数とイオン半径を考慮すると、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ の結晶中では、Si サイト以外の、Mg サイトか Sr サイトを置換することになるが、この動径構造関数から Mg サイトを置換していることが示唆される。Mg サイト周辺は、第一配位圏は、8 配位の酸素であるが、図に示すように、ほとんどの共添加試料で、そのピーク強度は Mn 単独ドーパと同等であるが、図 2(b)の Eu0.05Mn(y)試料では、Mn 発光強度が想定以上に低い Eu0.05Mn0.05 試料で有意に低下、一方特異的に Mn 発光強度が高い Eu0.05Mn0.11 試料で

は有意に増加していた。また第二配位圏の 0.25~0.4 nm に存在するピークについても、Eu0.05Mn0.05 試料で 0.28 nm のピークが大幅に低下し、Eu0.05Mn0.11 試料では 0.28 nm、0.34 nm のピークが共に増加していた。この 2 つの試料の動径構造関数を解析することで、Mn 発光を支配する、Eu-Mn エネルギー伝達パス、Mn-Mn ペアセンター形成の情報が得られるのではないかと考えている。

今後の課題：

Eu0.05Mn0.05 と Eu0.05Mn0.11 試料の Eu-*L*_{III} 端動径構造関数、および Mn-K 端動径構造関数のカーブフィッティングを行い、その周辺構造を明らかにしていく。その情報をもとに、他の試料について同様の検討を行い、発光特性の違いが理解できるかどうか調べる予定である。

参考文献：

- [1] T. Kunimoto *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, SFFD03 (2019).
- [2] Y. Yonesaki *et al.*, *J. Solid State Chem.* **182**, 547 (2009).