

## 植物栽培光源用蛍光体 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}, \text{Mn}$ 蛍光体中の 発光中心局所構造解析

### Local Structure Analyses of Luminescent 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<sup>c</sup>

Takashi Kunimoto<sup>a</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>

<sup>a</sup>徳島文理大学, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター,

<sup>a</sup>Tokushima Bunri University, <sup>b</sup>JASRI

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 XAFS 測定を行った。XANES スペクトルから、Mn イオンは期待通りにはほぼ 2 価の状態、また Eu イオンについても 87%以上が 2 価の状態、それぞれ付活されていることが明らかになった。また Mn 発光が最も強く得られた蛍光体では、Eu の価数が特異的にほぼ 100%が 2 価になっていることも明らかになった。

キーワード： Plant cultivation, Phosphor, XANES

#### 背景と研究目的：

近年農業分野において、光の積極的な利用が進められている。その代表は、完全人工光型の植物工場である。植物工場には気象変化に依存しない安定的な生産など多くの利点があり、非常に注目を集めている。人工栽培のキーは照明光源である。蛍光灯は、効率が高い拡散光源であるため大面積照明には好適であるが、植物成長に適したパルス発光(光合成周期の 200  $\mu\text{s}$  間隔、10  $\mu\text{s}$  程度の発光維持を達成できる程度の駆動が必要)ができない等の欠点があり植物栽培専用光源として開発されてこなかった。近年 LED 光源の登場に伴い、これを用いた生産研究が活発化している。LED は本質的に近接型小照射面積という弱点を持つため、近接照射に伴う過剰な投入パワーによる対象物の焼け、また多数のチップの大電流駆動に伴う光源の冷却が必須であることが問題となる。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。我々は、(1) 紫外～近赤外でスペクトル可変、(2) パルス幅と繰り返し周期可変、(3) 高輝度拡散光、という蛍光灯/LED の長所を兼ね備え、大面積/フレキシブルという工場用に用いる際の付加価値を持つ新光源の開発を進めている。これにより植物の一次代謝と二次代謝の促進を図り、機能付与と高収量に最適な工場システムの構築を目指している。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り、その開発が望まれている。Mn を発光中心とする赤色発光蛍光体に植物栽培用としての可能性を検討した。我々は候補の一つとして Eu-Mn を共付活した  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}, \text{Mn}$  を合成し、真空紫外～近紫外励起で  $\text{Eu}^{2+}$  による青および  $\text{Mn}^{2+}$  による深赤領域に発光スペクトルを持つことを見出している[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。現在紫光技研(合)の協力により Xe 放電を用いた試作光源(図 1)ができ、栽培用光源としての検討を始める段階になっている。一方、この蛍光体は母体により吸収された真空紫外線のエネルギーが  $\text{Eu}^{2+}$  へ伝達し、さらに  $\text{Eu}^{2+}$  から  $\text{Mn}^{2+}$  へ伝達することにより  $\text{Mn}^{2+}$  の赤色域の発光が得られる。必然的に Eu の価数状態が 2 価であることが要求されるが、申請者らがこれまで XAFS 測定を行ってきた類似のケイ酸塩蛍光体では、ドーパした Eu の内、比較的多数のイオンが合成後も 3 価のままどまっていることをこれまでの XAFS 測定の経験上わかっており[2,3]、添加量と実際にこの発光に寄与する活性イオンの量が異なっている可能性がある。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 Eu、Mn の価数状態、Mn-Mn ペア、Mn-Eu ペアの有無、Mn の付活サイトなどに関する知見を得る目的で、XAFS 測定(XANES (Eu-L<sub>III</sub>, Mn-K) および EXAFS (Mn-K, Sr-K, 3 価の Eu が無視できる程度であれば Eu-K) を試みた。

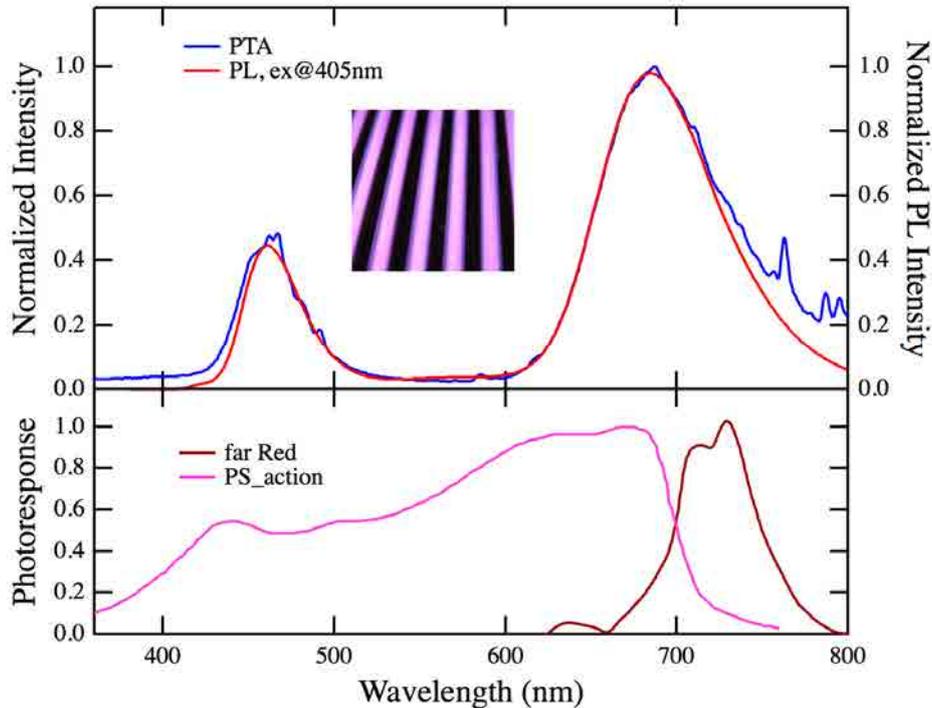


図 1. (上)合成した蛍光体を用いて作製したパネルの発光スペクトルと近紫外励起 PL スペクトルとの比較. 挿入図は発光像. (下)比較用の光合成作用スペクトルと遠赤色光応答スペクトル.

**実験：**

試料は、共添加は  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{Mg}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{Si}_2\text{O}_8$  ( $x=0.02, 0.05, 0.08, 0.1, y=0.05, 0.12$ (または  $0.11$ )  $0.15$ ) で表 1 の 11 種類と、Eu および Mn の単独添加 ( $x=0.02&y=0, x=0&y=0.05$ ) を、固相反応により  $\text{H}_2/\text{N}_2$  雰囲気下、 $1400^\circ\text{C}$  で合成したものである。計 13 種類の蛍光体粉末を、それぞれ BN と混合しペレット化 ( $10\phi$ ) して測定用試料とした。発光中心 (Eu-L<sub>III</sub>, Mn-K, および Eu-K 吸収端) と Sr-K 吸収端に対して透過 XAFS 測定を行った。結晶分光器の面方位は、V-K/Eu-L<sub>III</sub> 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：**

図 2 に Eu-L<sub>III</sub> 端 XAENS スペクトルを示す。大半の試料で、 $\text{Eu}^{2+}$  (6972 eV) と  $\text{Eu}^{3+}$  (6980 eV) の 2 つのピークが観測され、参照用試料スペクトルの交点とほぼ同じエネルギーに等吸収点が見られる。これは  $\text{Eu}^{2+}$  を付活した他の類似ケイ酸塩蛍光体において見られたものと同様である[3]。強度比から算出した  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの存在比は、Eu5%Mn5%の試料で最も少なく 87%、Eu10%Mn10%で 89%、他は 91%以上が 2 価として存在している。実験前には半数程度の Eu イオンしか 2 価になっていない懸念があったが、大多数の Eu イオンが目的の 2 価で添加できていることが明らかになった。一方同じ Mn 仕込量では、Eu 仕込量が多くなるほど 2 価の量が少なくなる傾向が見られた。従って Eu 量を増やす組成にする場合、焼成温度および還元ガスの条件を調整する必要がある。Mn11%前後の試料では、特異的に Eu5%のときにほぼ 100%の Eu が 2 価になっていることが明らかになった。この試料で Mn 発光強度が他に比べて 20%以上高くなっていることに繋がっている可能性がある。

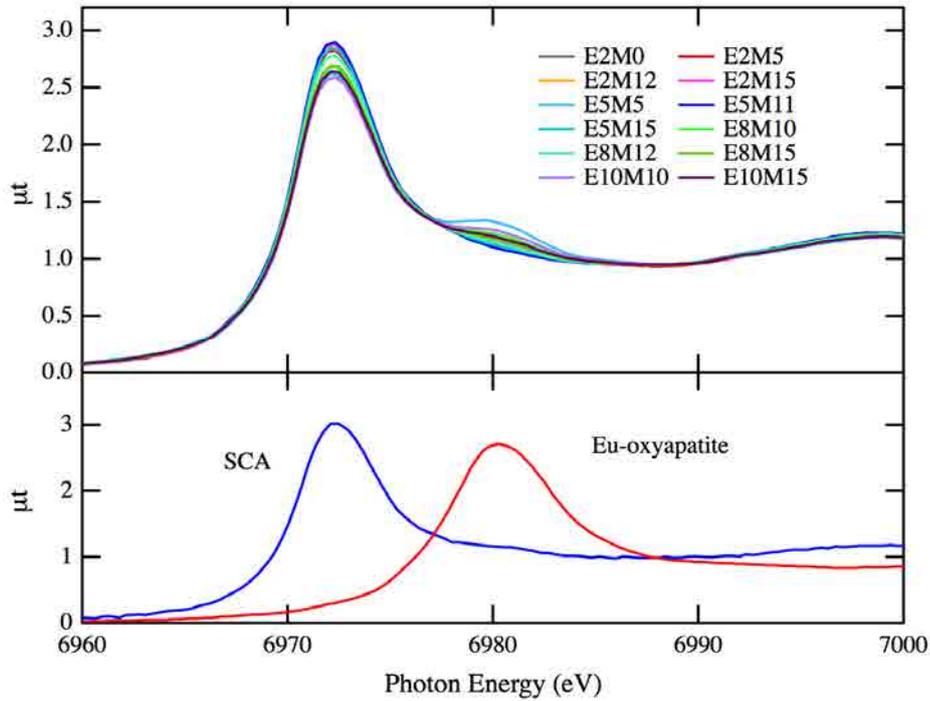


図 2. Eu-L<sub>III</sub> 端 XANES スペクトル(上)測定した蛍光体試料(下)参照用試料(SCA : 2 価 Eu, Eu-oxyapatite : 3 価 Eu)

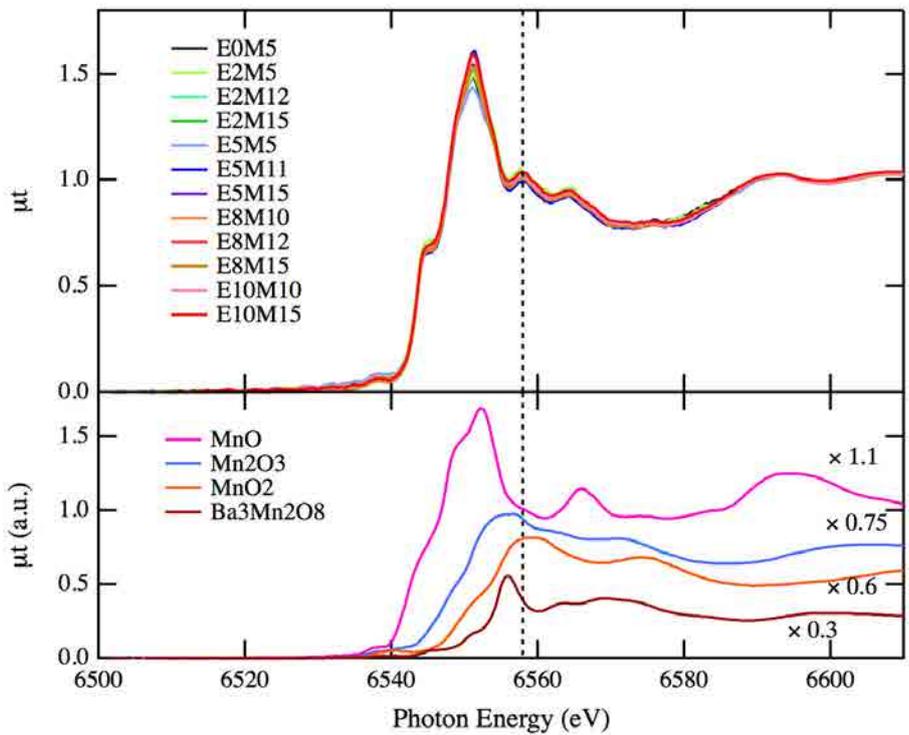


図 3. Mn-K 端 XANES スペクトル。(上)測定した蛍光体試料(下)参照用試料(MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)。

一方図 3 に示すように Mn-K 端 XANES スペクトルでは、全ての試料でスペクトル形状に目立った変化がない。吸収の立ち上がりと近傍構造は参照用 MnO とよく一致している。一方、高エネルギー側には MnO には見られない小さなピークが共通に見られる。これは MnO<sub>2</sub> のピーク位置に近く、高価数の Mn の存在の可能性もあるが、Eu のような等吸収点も見られず、変動幅も小さい

ことから、試料内の Mn イオンは仕込量に関わらず、ほぼ 2 価で存在しているものと考えている。

#### 今後の課題：

EXAFS 測定については、Mn-K 端では、BN との圧粉体中での試料濃度不足によるグリッチ除去の失敗、Eu-K 端では圧粉体中の粉末移動により解析に耐えるスペクトルが得られていない。Eu、Mn とともに近傍構造の情報が得られていない。Eu は Sr 置換をしていることは、過去の報告からも明らかであるが、Mn については Mg、Sr のいずれを置換しているのか不明である。また高周波電子スピン共鳴のスペクトル形状から Eu-Eu、Mn-Mn、Eu-Mn 間に交換相互作用が働いている可能性を示唆する結果を得ており[4]、配位イオンを介した超交換相互作用が働いていることを推測しているが、比較的これらのイオンが近接するようなペアができている可能性がある。Eu-K および Mn-K 端 EXAFS によりこれらを検証していく必要があるが、Eu 量、Mn 量の変化で局所構造が変化しているのかどうかといった情報が得られていない。注意深く測定試料を調整して、EXAFS 測定に再チャレンジしたい。

#### 参考文献：

- [1] 藤田佳子 國本 崇, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 13p-P18-5 (2015.03).
- [2] T. Honma et al., Proc. of the 13th Int. Display Workshop, pp.551-554 (2005)
- [3] T. Kunimoto et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**(2013)042402.
- [4] 國本 崇, 他第 65 回応用物理学会春季学術講演会 18p-G204-16 (2018.03)