

R1324

## 希土類イオン添加長残光蛍光体の価数同定による残光メカニズムの解明

Analysis of Valence State in Ce<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Persistent Phosphor by XAFS

上田 純平<sup>a, b</sup>, 田部 勢津久<sup>a</sup>, 片山 真祥<sup>c</sup>, 稲田 康宏<sup>c</sup>  
 Jumpei Ueda <sup>a, b</sup>, Setsuhisa Tanabe <sup>a</sup>, Misaki Katayama<sup>c</sup>, Yasuhiro Inada<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 京都大学大学院人間・環境学研究科, <sup>b</sup> 京都大学大学院地球環境学堂, <sup>c</sup> 立命館大学生命科学部  
<sup>a</sup>Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, <sup>b</sup>Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, <sup>c</sup>College of Life Sciences, Ritsumeikan University

我々は、Ce<sup>3+</sup>添加 Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 長残光蛍光体の紫外-青色光照射下における Ce の価数を XAFS 測定により調査し、その長残光メカニズムについて議論した。XAFS スペクトルの結果より、紫外-青色照射により電子トラップが満たされた試料の方が、IR 照射により電子トラップが解放された試料と比べて、Ce<sup>3+</sup>の 5726 eV のピークが減少した。以上から、本長残光蛍光体は、Ce<sup>3+</sup>が持つ電子が青色光によって、5d 励起準位に励起され、伝導帯を介して、結晶欠陥にトラップされ、Ce<sup>3+</sup>自身は Ce<sup>4+</sup>へ変化することが分かった。

We investigated the valences of Ce ions in the Ce<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> persistent phosphor under UV-blue irradiation by XAFS measurement and discussed the persistent mechanism. From the results of the XAFS spectrum, the Ce<sup>3+</sup> peak at 5726 eV in the sample with filled electron traps by UV-blue irradiation decreased compared with that in the sample de-trapped by IR irradiation. Therefore, in this persistent phosphor, the electrons of Ce<sup>3+</sup> ions transfer to the electron traps formed by the crystal defects via the 5d level of Ce<sup>3+</sup> and the conduction band under UV-blue irradiation and Ce<sup>3+</sup> ions themselves change to Ce<sup>4+</sup> ions.

**Keywords:** Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, persistent luminescence

**背景と研究目的:** 長残光蛍光体は、視認性夜光塗料として、避難用標識、時計の文字盤等に広く使用されている。現在、残光蛍光体の世界シェアの90%以上を占めているのが、1994年に根本特殊化学の松澤らが開発した SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>-Dy<sup>3+</sup>の残光蛍光体である。この蛍光体は、360nmに励起ピークを有し、紫外光で残光励起効率も高い。これまでは、紫外・紫光を含む蛍光灯が室内照明の主流であり、効率よく既存残光蛍光体を蓄光できていた。しかしながら、近年、白色LED（青色LED+黄色蛍光体）が、室内照明として普及し蛍光灯を置き変えつつあり、紫外・紫光を全く含まない白色LED照明下においては、既存残光蛍光体の効率が低下する問題が生じてきた。よって、白色LEDに含まれる青色光で効率よく励起できる長残光蛍光体の開発が望まれている。

2011年、我々は Ce<sup>3+</sup>添加 Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ガーネット蛍光体において、青色励起による Ce<sup>3+</sup>:5d→4f の緑色長残光の発現に成功した

[1]。これまでに、光電流励起スペクトル測定などの光電子物性評価によって Ce<sup>3+</sup>が有する 5d 励起準位と伝導帯のエネルギー位置関係を明らかにし、蓄光過程が Ce<sup>3+</sup>の電子が伝導帯を介して結晶欠陥にトラップされることによって生じることを見出した。しかしながら、実際に Ce<sup>3+</sup>が Ce<sup>4+</sup>に価数変化したという証拠は未だ得ていない。

我々は、電子トラップを形成できる紫外・青色を照射しながら XAFS 測定を行い、電子トラップを解放できる赤外光を照射して測定した XAFS スペクトルと比較することで価数変化の評価を行った。

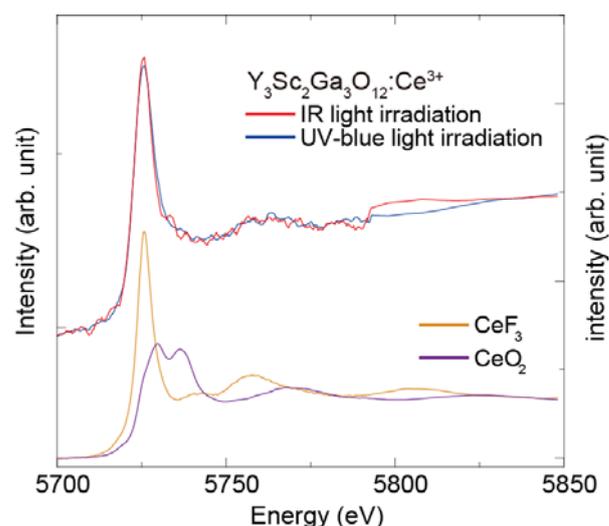
**実験:** Ce<sup>3+</sup> (3%) 添加 Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> セラミックスは、固相反応により作製した。立命館大学 SR センター BL-3 にて、サンプルに UV-Blue の光と IR の光を照射しながら、Ce の L 吸収端 XANES 測定を蛍光収量法によって測定した。また、参照試料として、3 価の CeF<sub>3</sub> と 4 価の CeO<sub>2</sub> の Ce の L 吸収端 XANES 測定を透過法によって測定した。

**結果、および、考察：** Fig. 1 にCe<sup>3+</sup>添加 Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、CeO<sub>2</sub>、CeF<sub>3</sub> のCe L吸収端 XANES スペクトルを示す。Ce<sup>3+</sup>添加 Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>において、青色と赤色のスペクトルは、それぞれUV-blue光とIR光照射時のXANESスペクトルである。両方のスペクトルにおいて、5726eV 付近に鋭いピークが観測された。参照試料のCeF<sub>3</sub>とCeO<sub>2</sub>と比較すると、Ce<sup>3+</sup>の化合物であるCeF<sub>3</sub>は5726eVに鋭いピークを有し、Ce<sup>4+</sup>の化合物であるCeO<sub>2</sub>は、5730eVと5736eVにピークを有することが分かった。よって、Ce<sup>3+</sup>添加 Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>において観測された5726eVのピークは、Ce<sup>3+</sup>のピークとして帰属できる。以上のことから、本試料においては、発光中心であるCeイオンの大部分は、3価として存在していることが分かった。

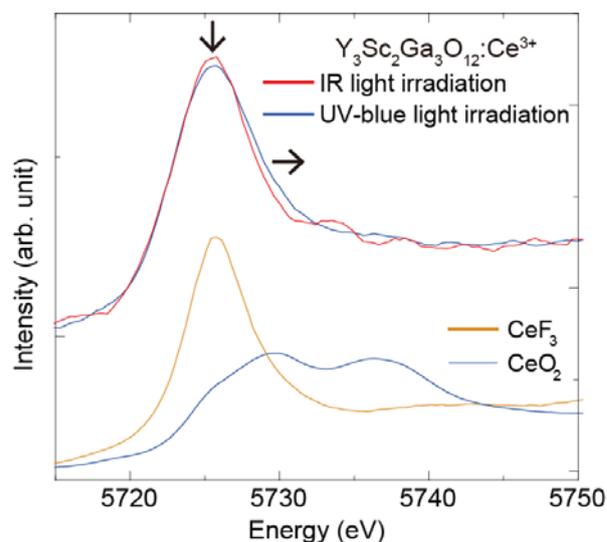
また、IR 光照射時と UV-blue 光照射時のスペクトルを詳細に比較すると (Fig.2)、UV 光を照射すると、若干ながら5726eVのピーク強度が減少し、5730eVの強度が増加し、スペクトルの右裾が広がる傾向が観測された。変化量は非常に小さいが、この傾向はCe<sup>3+</sup>濃度が減少しCe<sup>4+</sup>濃度が増加したことに起因すると考えられる。つまり、本試料にUV-blue 光を照射すると、蓄光過程が生じ、Ce<sup>3+</sup>が電子を一つ失って、Ce<sup>4+</sup>への価数変化が起きたと考えられる。また、IR 光を照射した理由は、X線によっても蓄光過程が生じるため、生成した電子トラップを意図的に光エネルギーにより解放し、生成したCe<sup>4+</sup>との再結合を引き起こし、通常状態（非蓄光状態）を作るためである。

以上の結果から、Ce<sup>3+</sup>添加 Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 長残光蛍光体の蓄光状態においては、Ce<sup>3+</sup>イオンが電子を失いCe<sup>4+</sup>に変化することで、Ceイオン自身がホールトラップになり、電子は結晶欠陥に捕獲される。また、残光はその捕獲された電子が熱エネルギーによって解放されることにより、Ce<sup>4+</sup>と再結合し、Ce<sup>3+</sup>:5d-4f 発光を生じていると考えられる。

しかしながら、Ceイオンの価数変化が微小であったので、今後より強い放射光の利用やCW光ではなくレーザーによる価数変化誘起等の実験を行う予定である。また、最近、我々は、Ce<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>において、非常に強い残光蛍光を発見した[2]。この材料においては、電子トラップはCr<sup>2+</sup>と考えられるため、CeイオンとCrイオン両方の価数変化を観測することで、より詳細なキャリアトラップの議論ができると考えている。



**Fig. 1. XANES spectra of Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> samples irradiated with IR (red line) and UV-blue (blue line) light, CeF<sub>3</sub> (orange line) and CeO<sub>2</sub> (violet line).**



**Fig. 2. Enlarged XANES spectra of Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> samples irradiated with IR (red line) and UV-blue (blue line) light, CeF<sub>3</sub> (orange line) and CeO<sub>2</sub> (violet line).**

## 文 献

- [1] J. Ueda, K. Aishima, S. Nishiura, and S. Tanabe, *Appl. Phys. Express* **4**, 042602 (2011).
- [2] J. Ueda, K. Kuroishi, and S. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 101904 (2014).