

バナジウム酸塩化合物系レア・アースフリー蛍光体の XAFS 解析 XAFS analyses for rare-earth-free phosphors based on vanadate compounds

松嶋雄太, 廣岡正大, 柿沼直翔

¹ 山形大学大学院理工学研究科 〒992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16

Yuta Matsushima, Masahiro Hiro-oka, Naoto Kakinuma
Chemistry and Chemical Engineering, Yamagata University
4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata Yamagata, 992-8510, Japan

1 はじめに

筆者らはこれまで、希土類元素を含まない蛍光体—レア・アースフリー蛍光体—として、バナジウム酸イオン(VO_4)³⁻を蛍光中心に利用したバナジウム酸塩による新規蛍光体の開発を行っている。これまでに、濃青色蛍光体 $\text{Sr}_2\text{VO}_4\text{Cl}$ を始め、青白 $\text{Ca}_2\text{VO}_4\text{Cl}$ 、緑 $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、黄緑 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、黄色 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ を合成してきた[1,2]。これらの一連のバナジウム酸塩化合物蛍光体では、共通して VO_4 クラスタが蛍光中心として機能するにも関わらず、塩を形成する陽イオンの種類と結晶構造により発光色が大きく変化するという特徴がある。

これらのレア・アースフリー蛍光体の特性を更に向上させるためには、①発光色の制御、②発光効率の向上、③励起波長のチューニング技術の確立、が欠かせない。特に現状の課題は、なぜ塩を形成する陽イオンの種類によって発光色が変化するか? という点である。結晶構造データベース(ICSD)によれば、いずれの化合物においても蛍光中心となるバナジウム酸は孤立した VO_4 クラスタの形で存在しており、平均構造を見る限り蛍光体ごとの相違は見られない。機能物質の特性は、欠陥などによって引き起こされる局所的な配位環境の歪みの影響を受けることが多く、特に蛍光体では、XAFS 法における蛍光中心元素の周囲の配位環境の解析が発光メカニズム解明に強力なツールとなり得る。そこで、今回 V K 吸収端における X 線吸収微細構造解析(XAFS)によるメカニズム解明を試みた。その途中経過を報告する。

2 実験

塩化物熱分解法と液相沈殿法を用いて各種バナジウム酸アルカリ土類塩化合物は合成した[1,2]。XAFS 測定は、KEK-PF の XAFS ステーション(BL-9A, 9C)にて行われた。イオンチャンバーを用いた通常の透過法で、各種バナジウム酸塩化合物における V K 吸収端吸収スペクトルを測定した。

3 結果および考察

図 1 に各種バナジウム酸塩化合物の V K 吸収端における XANES スペクトルの比較を示す。実線は室温において蛍光を示すバナジウム酸塩化合物を表し、破線は非発光性のバナジウム酸塩化合物を表す。

しかしながら、XANES スペクトルにおいて発光性と非発光性の化合物の明瞭な違いは見られず、また、発光波長と XANES スペクトルにも相関は認められなかった(図 1)。一部のバナジウム酸塩化合物について EXAFS 解析により V-O 距離を精密化し、発光波長エネルギーとの相関を調べたところ、図 2 のようにパラボリックな変化を示すことがわかった。現在、これらの結果の解釈を含め、結晶構造の情報とも照らし合わせながら詳細な検討を行っている。

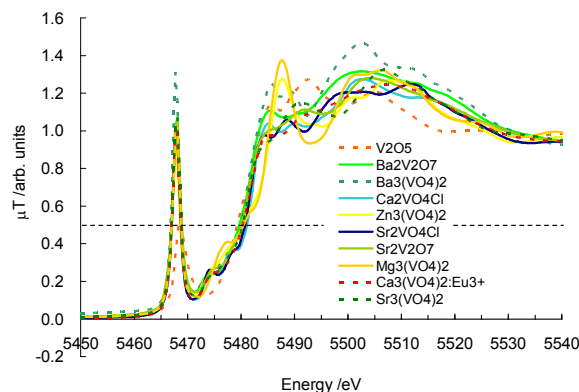


図 1 各種バナジウム酸塩化合物の V K XANES スペクトル

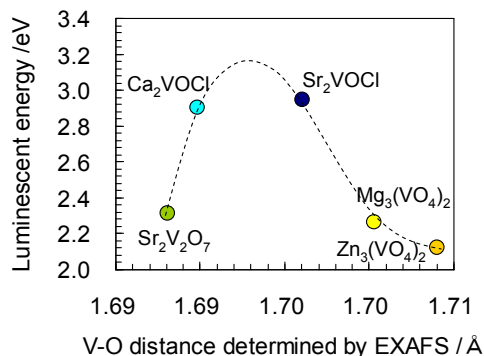


図 2 EXAFS 解析により求められた発光性のバナジウム酸塩化合物の V-O 距離と発光エネルギーの関係

参考文献

- [1] Y. Matsushima et al., ECeS XIII (Limoges, France), Abstract p.619 [Poster-II B-92] (2013).
- [2] M. Hirooka et al., IUMRS-ICEM2012 (Yokohama, Japan), Program#A-9-P26-022 (2012).