社会産業理工学研究交流会２０２５
2025.9.29@徳島大学理工学部

Kagawa University
東京工科大学 TOKYO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

電子スピン共鳴と帯磁率測定による Euを発光中心とする残光蛍光体$Ca_2Si_5N_8$の解析

Analysis of ESR Spectrum and Magnetic Susceptibility of Long-Persistent Phosphor $Ca_2Si_5N_8$ doped with Eu emission center

○宮川 勇人[1], 安田 裕亮[1], 杉山 仁望[1], Valentina Grandon[1], 神垣 良昭[2], 須田 順子[3]　1 香川大, 2 EBL, 3 東京工科大

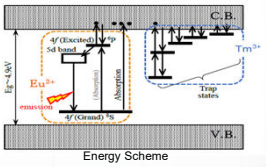
Background

EuやTmなどの希土類元素を発光中心として添加した蛍光体は、その高い変換効率や発光波長の制御性などの利点から応用上の重要度が増している。**電子スピン共鳴(ESR)**により結合欠陥の種類と数量を特定し発光中心周りの電子状態を把握・理解することは、より細やかな発光特性の制御に有効である。

しかしながら、取得されるESRスペクトルには母体結晶の不完全性からくる**欠陥信号(V_N)**に加え、**希土類元素の持つ核磁気モーメントに起因する微細構造**が重畳し解析を困難とするケースが少なくなく、系統だったESRデータの取得と蓄積、解析手法の確立が不可欠である。また磁気特性に関する評価報告も希少である。

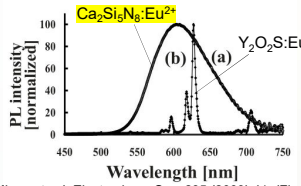
$Ca_2Si_5N_8$ (Ca258) : Eu^{2+}, Tm^{3+}

➢ 赤橙色～赤色発光(約600nm)
➢ 数分～数十分の残光視認性
➢ 母体が窒化物　➢ 青色励起が可能



Energy Scheme

発光中心　Eu^{2+} : 5d⇒4f発光
共ドープ Tm^{3+} による残光長時間化



Y. Miyamoto, J. Electrochem. Soc. 235 (2009) 41, (Figure 1)
(a)$Ca_2Si_5N_8$:Eu^{2+}(1.0%),Tm^{3+}(0.5%), (b) Y_2O_2S:Eu^{2+},Mg,Ti

Objective

希土類元素 Eu(0.05～0.5%)とTm(0～0.5%)を添加した赤色残光蛍光体**$Ca_2Si_5N_8$(Ca258)**についてESR(電子スピン共鳴)の長時間積算測定とVSM(振動試料磁力計)による帯磁率測定を行い、

➢ 重畳するESR信号の種類の分離
・**欠陥信号(V_N)**　・**核磁気モーメント**の寄与
・4f 電子の磁気モーメント の寄与
➢ UV照射効果(365nm、254nmの2段階)
➢ マクロ磁気特性とドープ量との関係
について検証する。

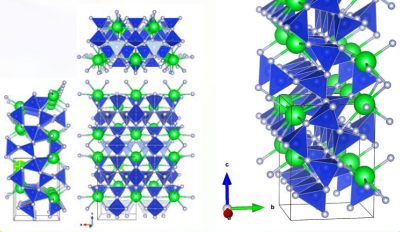
Samples

■赤色残光蛍光体Ca258のEu濃度、Tm濃度の異なる3つの試料

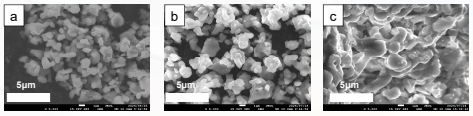
Sample name	Eu^{2+}	Tm^{3+}
#7000	0.05%	-
#7001	0.05%	0.25%
#7775	0.50%	0.50%

Tm^{3+}添加による影響
➢ 欠陥準位の変化？　➢ 4f 電子状態？

S.G.#31-1 (*Pmn21*)
a = 5.7069 Å
b = 6.8142 Å
c = 9.3269 Å



SEM

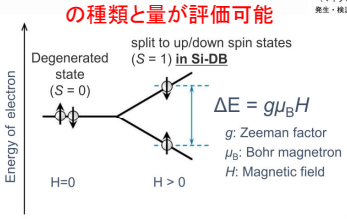


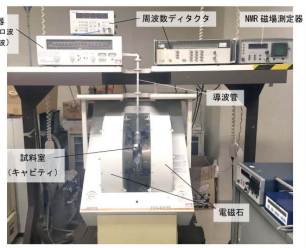
#7000　#7001　#7775

Experiments (ESR)

Electron Spin Resonance(電子スピン共鳴)

➢物質内の不対電子(主に結合欠陥)の種類と量が評価可能





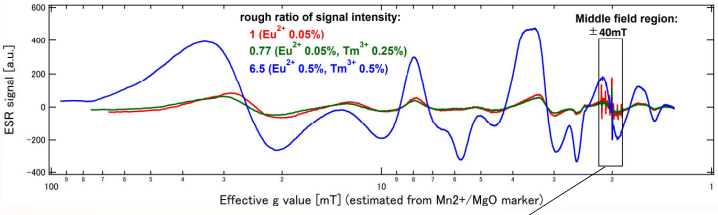
■ESR測定条件
➢ Freq. ～9.4 GHz　➢ Power: 0.025 ~ 0.8 mW(飽和性確認後:0.05mW fixed)
➢ 室温(およそ10 ℃ ~15℃)　➢ Gain×2500　➢ TC 0.3s　➢ Mod 0.2mT

磁場レンジ(狭域・広域) ±25~40mT (Narrow Range) / ±250mT (Wide Range)

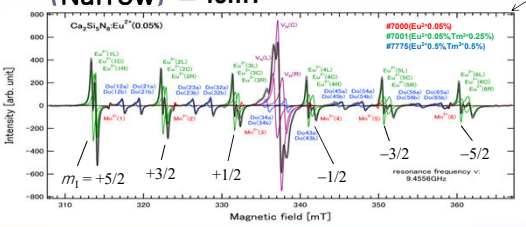
データ積算(長時間測定) 16min/Scan x 300回 ≒ 3days

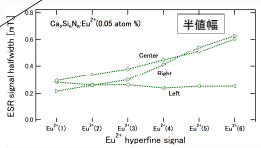
ESR Spectra

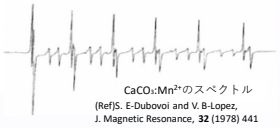
(Wide) ±250mT　10 ～ 510 mT (Center 260 mT) / 86 ～ 586 mT (Center 336.3 mT)



(Narrow) ±40mT



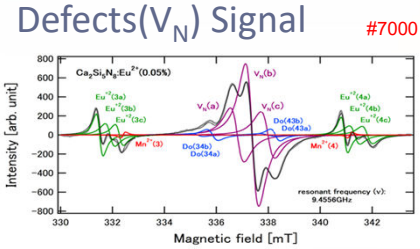



CaCO3:Mn^{2+}のスペクトル
(Ref)S. E-Dubovoi and V. B-Lopez, J. Magnetic Resonance, 32 (1978) 441

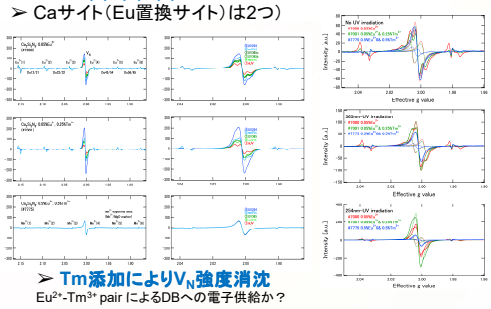
➢ Eu^{2+} の核磁気($m_I = 5/2$)起因の 6 peaks @ g = 2.0
★それぞれが3分裂(L・C・R) : 3つの欠陥配位?
➢ 6つのピークの間隙にDoublet(Do) と 更に細かな構造

Q: Tbの核磁気($m_I = 1/2$)は ?
Q: Tb^{3+}の4f ($m_J = 6$)の寄与は ?
Q: Eu3+($m_J = 0$)の存在は ?

Defects(V_N) Signal　#7000



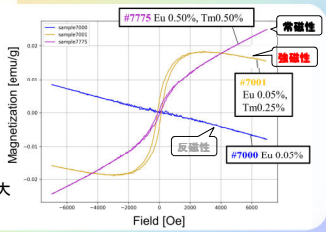
➢ **欠陥信号(V_N)** @ g = 2.0
3 分裂(a), (b), (c) : 3つの欠陥配位?
➢ Caサイト(Eu置換サイト)は2つ)



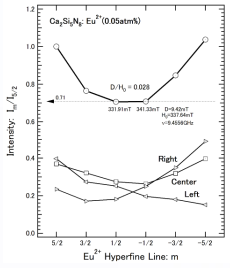
➢ **Tm添加によりV_N強度消沈**
Eu^{2+}-Tm^{3+} pair によるDBへの電子供給か？

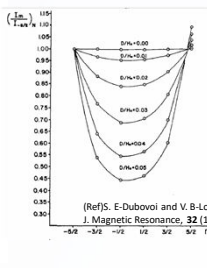
帯磁率評価

■#7000
Euの磁気寄与は小さく、母体Ca258の反磁性を呈す
■#7001
Eu および Tm による強磁性
⇒ 中濃度ドープにより・・・
ドープイオン間距離の近接
or 不均一分散(凝集)
■#7775
高濃度ドープにより磁化の増大と常磁性を示す



Intensity (磁気量子数依存性)



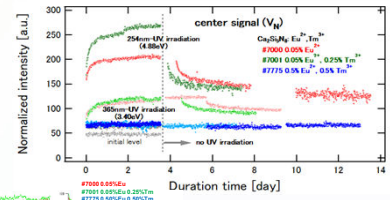

(Ref)S. E-Dubovoi and V. B-Lopez, J. Magnetic Resonance, 32 (1978) 441

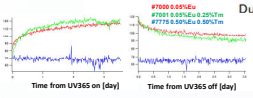
$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H}\cdot\mathbf{S} + D\left[S_z^2 - \tfrac{1}{3}S(S+1)\right] + A\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}$$

電子スピンのゼーマン効果　結晶場の影響　電子スピンと核磁気の相互作用

UV照射効果 (254nm, 365nm)

Non-UV ⇩ UV365 ⇩ Non-UV ⇩ UV254 ⇩ Non-UV




Time from UV365 on [day]　Time from UV365 off [day]

#7000、#7001 はUV照射による増減
(#7775ではUV照射効果が見られない)
➢UV254nmでは、#7001が増強。
➢UV365nmでは、同程度の増強。
#7000が時定数が長い

Conclusion

赤色残光蛍光体**Ca258:Eu^{2+},Tm^{3+}**のESR測定を行い fitting解析をした。
➢ **V_N と Euの核磁気のピークは3分裂している**(3つの欠陥状態)
(さらに細かい微細構造は理論と整合した)
➢**#7775では**UV照射効果が**見られない**(Tm^{3+}による電子供給)？
➢ 中濃度ドープにて、**Eu,Tmイオン間距離の近接**の可能性