

塩化ユウロピウム結晶膜の低圧環境下で得られる

発光増大の機構とその増強に関する研究

吉留 俊史

鹿児島大学理工学域工学系

〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40

TEL: 099-285-8341

要 旨

希土類元素の発光の特異な性質を利用することで光触媒反応を赤色光で起こし、引いては太陽光での光触媒反応の効率を高める工学的研究を行ったことを端緒に、希土類元素の固相での発光増大に取り組んでいる。塩化ユウロピウム水溶液を真空排気（速排気）して水を蒸発させる過程で、強い発光が得られることを見出したことから、 EuCl_3 をひな型として、その水溶液から固相膜を様々な手法で生成・展開することで発光増大を目指し、さらに発光スペクトルを解析して化学状態を考察した。これまでの研究で発光スペクトル形状や発光増大率が再現性に乏しかったことに対して、ガラス製基板の滴下領域を予め紙やすりで研磨してみたところ、再現性・信頼性が向上した。基板上に出来た傷がアンカーの役割をして薄く広がった固相膜が生成したためと考察した。ゆっくりと真空排気する遅排気を試みて、準静的に固相膜を形成させたところ、発光強度は大きく増大した。排気を止めて系内を真空状態に保った閉鎖保存でも、発光強度は大きく、速排気膜の約 30 倍に達した。このように膜形成・展開法を工夫することで強い発光が得られた。遅排気膜と閉鎖保存膜とで発光スペクトルを比べると、スペクトル形状が異なることから、化学状態や構造が両者で異なることがわかり、強度増大の機構も両者で異なることが推測された。より準静的に固相膜を形成させるため、遅排気よりも更にゆっくり溶媒を蒸発させるシリカゲル吸湿膜や液体窒素吸湿膜では、発光スペクトル特性は遅排気膜とほぼ同じであった。これより、強く発光する遅排気膜および閉鎖保存膜は、ほぼ平衡状態にあると考察した。初回遅排気と再遅排気、および初回速排気と再速排気のそれぞれで比較すると、いずれにおいても、発光スペクトル形状は“初回”と“再”で異なる結果となり、この過程が不可逆変化であることが示された。 EuCl_3 の発光スペクトルを群論により解析して、 Eu^{3+} まわりの対称性、すなわち構造を考察した。他の塩として $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ で、同様の実験を行った結果、そのスペクトル変化は EuCl_3 よりもはるかに単調であり、このことから逆に、 EuCl_3 はその固相膜の形成・展開法で発光スペクトル特性が大きく変化することが示され、発光増大の機構も複雑であることが示唆された。

1. 諸 言

金属イオンへの水などの溶媒の配位に関しては、古くから特に液相においてその構造につ

いて多くの研究が行われてきた。希土類元素は可視領域に顕著な発光を示し、それは環境に依存しやすいため、分光学的研究対象、およびその手法を用いて配位化学の研究対象とされている。近年では水にアルコールやイオン液体などを共存させて希土類イオンへの水の相互作用を変化させ、その構造に関して分光学的な研究が行われている。

希土類元素は発光材料、磁性材料、半導体材料として多くの工業製品に利用されている。発光材料としては、発光特性の向上すなわち強度増大や発光バンド制御のために、様々な材料設計が行われている。発光材料としては薄膜化して使用される場合が多く、応用面からは液相よりもむしろ固相においての研究が望まれる。例えば、申請者は以前、希土類元素の発光性に関する特異な性質（アップコンバージョン）を利用することで光触媒反応を赤色光で起こし、引いては太陽光での光触媒反応の効率を高める工学的研究を行った¹⁾。そこでの問題は希土類元素が固相では発光が弱いことであった²⁾。その後の研究過程で、EuCl₃の水溶液を真空排気して水を蒸発させる過程で、発光が増大することを示唆する結果が得られたことから、EuCl₃の強い発光を継続的に得ることを目指した。しかしこれまで、その発光増大率および発光スペクトル形状は再現性に乏しく、その解決が先行すべき課題であった。

このような背景のもと、本研究の目標および計画は以下の通りである：

- 1) 発光増大率および発光スペクトル形状が再現性に乏しいことの原因究明と改善、
- 2) 発光増大率の決定、
- 3) 発光増大機構の解明、
- 4) 発光増大率の更なる増強。

このような目標のもと研究を進め、特に“1)”と“2)”に関して特筆すべき結果が得られた。

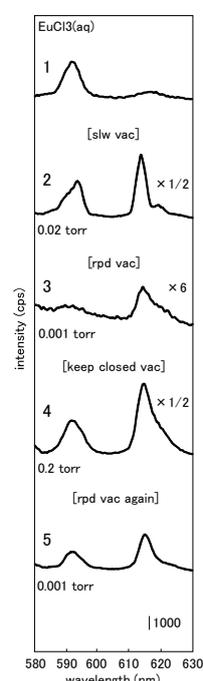


Fig. 1.1 EuCl₃ emission spectra on processes followed by “slow-evacuation”.

2. 実験

EuCl₃あるいはEu(ClO₄)₃水溶液をガラス製基板の上に滴下し、それをガラス容器内に静置した後、様々な手法で溶媒を蒸発させて固相膜を形成し、

それを制御された環境下で更に展開した。水溶液から結晶膜を薄く均一に生成させるために、予めガラス製基板の滴下領域を紙やすりで研磨した。用いた手法および特性は以下のとおりである：

- ・速排気(膜)：速く真空排気する。到達圧力は約 10^{-3} torr。
- ・遅排気(膜)：ゆっくりと真空排気する。到達圧力は約 2×10^{-2} torr。
- ・閉鎖保存(膜)：真空排気後、排気を止めて系内を真空状態に保つ。ゆっくりと圧力は上昇する。
- ・再速排気(膜)：再び速排気する。
- ・再遅排気(膜)：再び遅排気する。
- ・シリカゲル吸湿(膜)：系内にシリカゲルを準備し、空気を系内で循環して溶媒をゆっくり捕捉する。

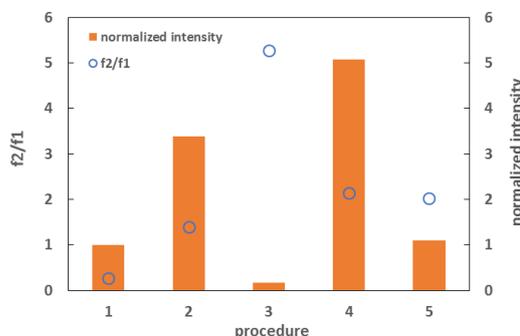


Fig. 1.2 f₂/f₁ and intensity of EuCl₃ emission on processes followed by “slow-evacuation”.

- ・液体窒素吸湿(膜)：空気を系内で循環し、循環経路の一部を液体窒素に浸すことで溶媒を捕捉する。

励起光は 391 nm で、LED によりガラス容器内の試料に照射し、放射された光は容器外へ取り出し、発光スペクトルは 580 nm から 630 nm の領域で分光測定した。

発光スペクトルには約 590 nm を中心とするバンドと約 615 nm を中心とするバンドが観測される。以下、590 nm 付近のバンドの積分面積強度を f1、615 nm 付近のバンドのそれを f2 と称する。発光強度比 f2/f1 が大きいと結晶の対称性が低く、小さいと高いとされている^{3, 4)}。

3. 結果と考察

2021 年度分について述べる前にこれまでの実験結果と経緯について説明する。EuCl₃ 水溶液をガラス製基板上に準備して発光スペクトルを測定すると、f1 (中心約 590 nm) は強く、f2 (中心約 615 nm) は弱く観測された (Fig. 1 のスペクトル 1)。f2 が弱いのは、それが光学禁制遷移であり、かつ Eu³⁺ が溶液という対称性の高いマトリクス中に在るためである。続いて、速く真空排気する速排気を行うと (到達圧力約 10⁻³ torr)、相対的に f1 は弱く、逆に f2 は強くなり、絶対的に発光の全強度は溶液状態での約 1/4 と弱くなった。しかし速排気の過程で、発光強度が途中一時的に大きくなるのがわかった。そこで、この強い発光を継続的に得ることを目標に、固相膜の形成・展開法を工夫することとした。

ところが、この発光増大率や発光スペクトル形状は再現性に乏しかった。

この原因として、水溶液から生成した固相膜が厚いこと、また不均一であること、という仮説を立てた。この仮説を検証し、かつ再現性を向上させるため、予めガラス製基板の滴下領域を紙やすりで研磨してみた。基板上に出来た傷がアンカーの役割をして薄く広がった固相膜が生成することを期待した。その結果、次の段落以下に示す通り再現性の高い結果が得られるようになった。実際、水溶液から形成した固相膜は薄く均一に広がっており、上記仮説は正しかったものと考えている。

まず準静的な結晶形成を目指し、従来の速排気に代わって、真空排気をゆっくりと行う

遅排気 (到達圧力約 10⁻² torr) を試みた (Fig. 1)。すなわち、EuCl₃ 水溶液をガラス製基板上に準備してから (1)、遅排気により準静的に固相膜を形成し、その後様々に制御された環境下で展開し、その過程で発光スペクトルを測定した。遅排気膜 (2)、速排気膜 (3)、閉鎖保存膜 (4)、保存後再速排気膜 (5) の一連の発光スペクトルを Fig. 1. 1 に、f2/f1 と f1 の規格化強度を Fig. 1. 2 にそれぞれ丸印とヒストグラムで示す。遅排気膜では (2)、水溶液状態 (1) と比較して発光強度は大きく増大し、かつそれが維持された。それに続いて約 10⁻³ torr まで速排気す

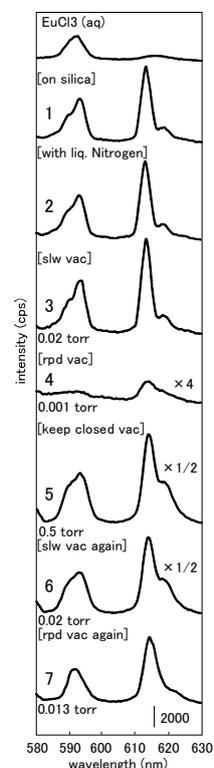


Fig. 2.1 EuCl₃ emission spectra on processes followed by “on-silica-gel-hygroscopic”.

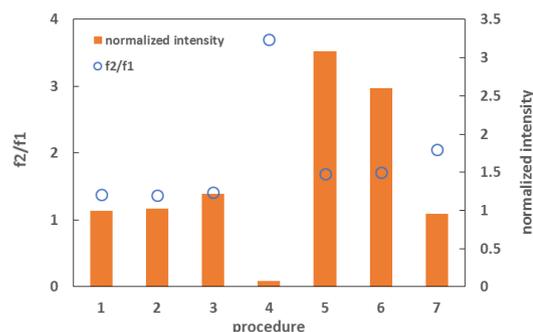


Fig. 2.2 f2/f1 and intensity of EuCl₃ emission on processes followed by “on-silica-gel-hygroscopic”.

ると(3)、強い発光は維持されず、発光全強度は約 1/20 まで減少した。f2/f1 は約 1.4 から約 5.2 に増大し、Eu³⁺周りの対称性が低くなったことが分かる。しかしそれに続いて閉鎖保存を開始すると(4)、発光強度は次第に大きくなり、速排気膜(3)の約 30 倍に達した。f2/f1 は約 2.1 という小さい値に戻り、対称性が再び高くなったことが分かる。このように、遅排気および閉鎖保存といった工夫した膜形成・展開法を用いることで強い発光が得られた。閉鎖保存膜(4)の発光スペクトルは遅排気膜(2)に比べて、f1 および f2 とともにブロードであり、f2/f1 値もそれぞれ約 2.1 および約 1.4 と異なることから、化学状態や構造が両者で異なることがわかり、強度増大の機構も両者で異なることが推測される。閉鎖保存に続いて再速排気すると(5)、発光強度は約 1/4 まで小さくなり、f2/f1 はほぼ同じ値であったが、発光スペクトル形状は変化した。更に初回速排気膜(3)と比較すると、発光強度、f2/f1 および発光スペクトル形状ともに大きく異なる結果となり、この過程が不可逆変化であることがわかった。しかし、操作履歴によっては、例えば発光強度が初回速排気膜(3)の値まで減少して戻る場合もあり、発光スペクトルの強度や形状は履歴に依存すること、圧力が発光スペクトルの特性全てを決定するのではなく、他の何らかの因子も関わった複雑な現象であることが示唆された。

次に、より準静的な結晶形成を目指し、EuCl₃ 水溶液の水をシリカゲルで吸湿することで更にゆっくり溶媒を蒸発させ、発光強度等のスペクトル特性への影響を調べた (Fig. 2)。すなわち、EuCl₃ 水溶液をガラス製基板上に準備した後、シリカゲル吸湿により更に準静的に固相膜を形成し、その後様々に制御された環境下で展開し、その過程で発光スペクトルを測定した。EuCl₃ 水溶液からのシリカゲル吸湿膜(1)、液体窒素吸湿膜(2)、遅排気膜(3)、速排気膜(4)、閉鎖保存膜(5)、保存後再遅排気膜(6)、再速排気膜(7)の一連の発光スペクトルを Fig. 2. 1 に、f2/f1 と規格化強度を Fig. 2. 2 にそれぞれ丸印とヒストグラムで示す。シリカゲル吸湿(1)から遅排気(3)まで

スペクトル形状、f2/f1 および発光強度ともにほぼ同じであった。速排気すると(4)、f1 バンドは急に減少し、f2/f1 は 1.41 から 3.70 に増大した。これより速排気下で Eu³⁺周りの対称性が低くなったことが分かる。それに続いて閉鎖保存すると(5)、発光強度は約 40 倍に増大し、f2/f1 は約 1.7 という小さい値に戻り、対称性が再び

高くなったことが分かる。このように、遅排気前にシリカゲル吸湿や液体窒素吸湿を挿入

して、より準静的に固相膜を形成しても、発光スペクトルの形状・強度に大きな変化はなかった。すなわち、強い発光を発する遅排気膜および閉鎖保存膜は、ほぼ平衡状態にあると考えられる。閉鎖保存に続いて再遅排気(6)すると、発光強度は若干小さくなったが、f2/f1 および発光スペクトル形状に変化はなかった。更にそれに続いて再速排気(7)すると発光強度は約 2/5 まで小さくなり、f2/f1 は若干大きくなり、発光スペクトル形状は大きく変化した。こ

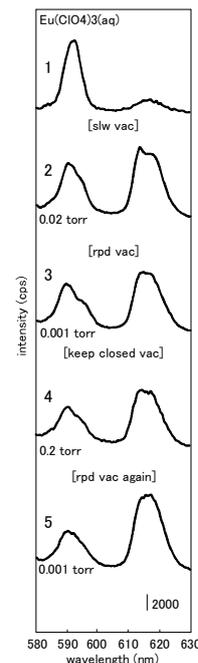


Fig. 3.1 Eu(ClO₄)₃ emission spectra.

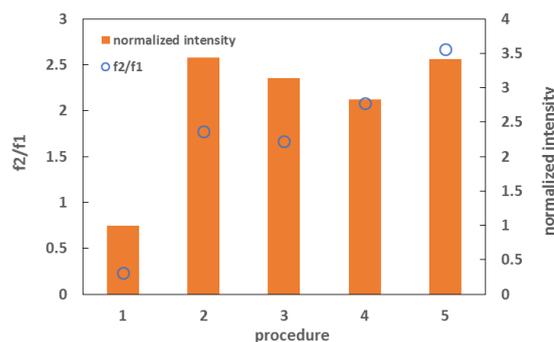


Fig. 3.2 f2/f1 and intensity of Eu(ClO₄)₃ emission.

こでも注意したいのが、初回遅排気(3)と再遅排気(6)との比較、および初回速排気(4)と再速排気(7)との比較である。いずれにおいても、発光スペクトル形状や f2/f1 は“初回”と“再”では異なる結果となり、こでも、この過程が不可逆変化であることが確認された。以上、様々な環境下での EuCl₃ の発光特性に関するまとめを Table 1 に示す。

Forsberg 等⁵⁾は結晶場の対称性と双極子遷移の性質を関連づけている。彼らの結果を用いて、各展開過程下での Eu³⁺回りの結晶場の対称性を決定でき、構造についての知見を得ることができる。発光バンドが、初回速排気 1.0 h (Fig. 2. 1 スペクトル 3 に近い) で f1 として 3 本、f2 として 2 本存在すると解釈すると D₃ 対称性となる。また、初回速排気 10 h (Fig. 2. 1 スペクトル 4) で f1 として 0 本、f2 として 3 本以上が存在すると解釈すると C_{3h} 対称性となる。再速排気下 (Fig. 2. 1 スペクトル 7) で f1 として 2 本、f2 として 3 本以下と解釈すると D_{2d} または C_{4v} 対称性となる。

Table 1 EuCl₃-Luminescence characteristics under various surroundings.

操作	—	On silica 遅排気	速排気	閉鎖保存 再遅排気	再速排気
環境	On Sol.	低湿 ~10 mTorr	~mTorr	<100 mTorr ~10 mTorr	~mTorr
全発光強度	小	大	極微	非常に大 非常に大	中
f2/f1	0.2~0.3	1.35 1.4	3.7	1.7 1.7	2.0
結晶の歪	なし	小	大	小	小

他の塩として Eu(ClO₄)₃ を取り上げ、同様の実験を行った。対イオン ClO₄⁻は Cl⁻とは水に対する性質が異なることから興味を持たれる。水溶液(1)、遅排気膜(2)、速排気膜(3)、閉鎖保存膜(4)、保存後再速排気膜(5)の一連の発光スペクトルを Fig. 3. 1 に、f2/f1 と規格化強度を Fig. 3. 2 にそれぞれ丸印とヒストグラムで示す。遅排気すると(2)、f2 が増大し、f2/f1 は 0.24 から 1.77 に増大し、EuCl₃ の場合と同様に Eu³⁺周りの対称性が低くなったことが分かる。それに続いて速排気(3)、閉鎖保存(4)、更に保存後再速排気(5)しても発光強度に大きな変化はなく、また、f2/f1 は約 1.8 から約 2.6 へ大きくなったものの、EuCl₃ ほど大きな変化ではなかった。このように Eu(ClO₄)₃ は EuCl₃ よりも形成・展開過程での変化は単調であり、このことから逆に、EuCl₃ は固相膜の形成・展開法で発光スペクトル特性が大きく変化することが浮き彫りになり、発光増大の機構も複雑であることを示唆する結果となった。

4. 結言

EuCl₃ をひな型として、その水溶液から固相膜を様々な手法で生成・展開することで発光増大を目指し、さらに発光スペクトルを解析して化学状態を考察した。これまでで発光スペク

トル形状や発光増大率が再現性に乏しかったことに対して、ガラス製基板の滴下領域を予め紙やすりで研磨してみたところ、再現性・信頼性が向上した。遅排気を試みて、準静的に固相膜を形成させたところ、発光強度は大きく増大した。閉鎖保存でも、発光強度は大きく、速排気膜の約 30 倍に達した。このように膜形成・展開法を工夫することで強い発光が得られた。遅排気膜と閉鎖保存膜とで発光スペクトルを比べると、スペクトル形状が異なることから、化学状態や構造、引いては発光強度増大の機構が両者で異なることがわかった。シリカゲル吸湿膜や液体窒素吸湿膜では発光スペクトル特性は遅排気膜とほぼ同じであった。これより、強く発光する遅排気膜および閉鎖保存膜は、ほぼ平衡状態にあると考察した。初回遅排気と再遅排気、および初回速排気と再速排気のそれぞれで比較すると、いずれにおいても、発光スペクトル形状は“初回”と“再”で異なる結果となり、この過程が不可逆変化であることが示された。EuCl₃の発光スペクトルを群論により解析して、Eu³⁺まわりの対称性、すなわち構造について知見が得られた。Eu(ClO₄)₃との比較から、EuCl₃はその固相膜の形成・展開法で発光スペクトル特性が大きく変化することが示され、発光増大の機構も複雑であることが示唆された。

5. 謝 辞

本研究を遂行するに当たり研究助成をしていただいた公益財団法人サンケイ科学振興財団に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) 吉留俊史, 鹿児島科学研究所研究報告, No. 11, 1 (2001).
- 2) J. B. Rabor, T. Yoshidome, et al., *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, Vol. 3, No. 3, p. p. 159 – 181 (2013).
- 3) G. CHEN. *J. Phys. Chem. Solids* Vol. 56, No. 8, p. p. 1095-1100(1995).
- 4) Z., Zhao, et al., *J. Luminescence*, 122-123, p. p. 862 (2007).
- 5) J. Forsberg, *Cood. Chem. Rev.*, 10, pp. 195 (1973).

Luminescence increase of a Europium Chloride crystal film under a low-pressure environment and its further enhancement study

Toshifumi YOSHIDOME

Department of Chemistry, Biotechnology, and Chemical Engineering,
Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University
1-21-40, Korimoto, Kagoshima 890-0065, JAPAN
tel/fax: +81-99-285-8341

We aim to increase luminescence by generating and developing solid phase membranes from the aqueous solution using Europium Chloride as a model, and further analyze its emission spectrum to consider the chemical state of Eu^{3+} surroundings. The emission spectral shape and the luminescence increase have been poor in reproducibility thus far, but reproducibility and reliability have been improved using our developed technique: the solution-dripping region of the glass substrate was polished with sandpaper in advance. When a solid phase film was quasi-statically formed by a “slow-evacuation” operation, the luminescence intensity greatly increased. A “keep-closed vacuum” operation also made the luminescence intensity larger, reaching about 30 times of a “rapid-evacuation” operation. In this way, strong emission was obtained by devising the film formation and development method. Comparing the emission spectra between the “slow-evacuation” film and the “keep-closed vacuum” film showed clearly that the chemical state and structure were different in both because the spectral shape was different. Both an “on-silica-gel-hygroscopic” film and a “liquid nitrogen hygroscopic” film were almost the same as the “slow-evacuation” film in emission spectral characteristics, indicating that the

“slow-evacuation” film and the “keep-closed vacuum” film which emit strongly are almost in equilibrium. Compared between the first “slow-evacuation” and the re “slow-evacuation”, and the first “rapid-evacuation” and the re “rapid-evacuation”, respectively, the emission spectral shape was different in the “first” and the “re”, indicating that this process was an irreversible change. The emission spectrum of EuCl_3 was analyzed using Group theory, and the symmetry around Eu^{3+} , that is, the structure was discussed. Comparison with $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ suggests that the emission spectral characteristics change greatly by the formation and development method of the solid phase film, and that the mechanism of luminescence increase is also complicated in case of EuCl_3 .