## 希土類-珪酸塩赤色蛍光体

中山 享\* 石川 千尋\*\* 飯尾 奈々\*\*\*

辻 久 巳\*\*\*\* 塩 見 正 樹\*\*\*\* 朝 日 太 郎\*\*\*\*\*

## Rare-earth Silicate Red Phosphors

Susumu NAKAYAMA\* Chihiro ISHIKAWA\*\* Nana IIO\*\*\* Hisami TSUJI\*\*\*\* Masaki SHIOMI\*\*\*\* Taro ASAHI\*\*\*\*\*

Red phosphors of the composition of the  $Gd_{9,33x}Eu_xSi_6O_{26}$ ,  $LiGd_{1x}Eu_xSiO_4$  and  $LiY_{1x}Eu_xSiO_4$  were prepared and the strongest fluorescent intensity was observed in the composition of  $Gd_{8,53}Eu_{0,8}Si_6O_{26}$ ,  $LiGd_{0,94}Eu_{0,06}SiO_4$  and  $LiY_{0.95}Eu_{0,05}SiO_4$ , respectively. The order of those fluorescent intensities was  $LiY_{0.95}Eu_{0.05}SiO_4 > LiGd_{0.94}Eu_{0.06}SiO_4 > Gd_{8,53}Eu_{0.8}Si_6O_{26}$ . The fluorescent intensity was strong on the distorted crystal structure (symmetry in the crystal field is low). In case of the same crystal structure and the same composition, the fluorescent intensity increased by a decrease in the cell volume. On the other hand, the fluorescent intensity of  $Li(Sc_{0.94}Eu_{0.06})SiO_4$  was low though the strong fluorescence had been expected because the distortion of the crystallographic structure was large.

## 1. 緒 言

蛍光体の応用分野としては、① 新しい薄型ディスプレイ (プ ラズマディスプレイ、電界放射ディスプレイ、無機エレクトロ ルミネッセンス)、② 新しい光源 (白色発光ダイオード、無水 銀放電ランプ)、③ 医療用センサ (X線、放射線シンチレータ ー)、④ セキュリティ(赤外発光蛍光体)などがあげられる。 その中で、現在主流となっている液晶テレビにはバックライト 光源の蛍光体、さらにプラズマテレビの蛍光体にも多く使われ ている。それらには、光の三原色である青色、緑色、赤色、さ らに黄色の蛍光体を組み合わせて用いている。蛍光体の中で赤 色のものに限ってみると、CRT (陰極線管)用として Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S:Eu、 CCFL (冷陰極蛍光ランプ)用として Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu、YVO4:Eu、 3.5MgO・0.5MgF<sub>2</sub>・GeO<sub>2</sub>:Eu、プラズマディスプレイ (PDP) 用として YPVO4:Eu、白色 LED 用として CaAlSiN4:Eu のよう な組成を持つ赤色蛍光体が製品化されている。一方、赤色蛍光 体の母材としては、希土類-ケイ酸も古くから多くの研究報告 例がある[1・3]。希土類-ケイ酸塩は、低温域で優れた特性を 示す酸化物イオン伝導体として知られている[4]。酸化物原料 が白色であるランタンとガドリニウムを用いた場合に、励起波

平成 25 年 9 月 20 目受付 (Received Sept. 20, 2013)

<sup>\*</sup>新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580, Japan)

<sup>\*\*</sup>新居浜工業高等専門学校生物応用化学科(Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580, Japan) 現所属: 丸住製紙㈱、四国中央市(Present address: Marusumi Paper Co., Ltd, Shikokuchuo, 799-0196, Japan)

<sup>\*\*\*</sup>新居浜工業高等専門学校生物応用化学科(Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580, Japan) 現所属:広島大学、東広島市(Present address: Hiroshima University, Higashihiroshima, 739-8527, Japan)

<sup>\*\*\*\*</sup>新居浜工業高等専門学校ものつくり教育支援センター (Manufacturing Education Support Center, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580, Japan

<sup>\*\*\*\*\*</sup>新居浜工業高等専門学校環境材料工学科 (Department of Environmental Materials Engineering, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580, Japan)

長は 394 nm で発光元素のユーロピウムによって赤色に光る蛍光 スペクトルが観測される。ランタンーシリケートやガドリニウムー シリケートなどの結晶構造は**Fig.1**に示すようなアパタイト型構造 であるが、アパタイト型構造が少し歪んだ **Fig.2**に示すようなオリ ビン型構造をとるリチウムーイットリウムーシリケートも赤色蛍 光体の母材として知られている[5]。本研究では、アパタイト型 構造をとるガドリニウムーシリケート及びオリビン型構造をとる リチウムーイットリウムーシリケートの母材に発光元素のユーロ ピウムを固溶させた赤色蛍光体について、母材の結晶構造が蛍光特 性に与える影響について検討した。



Fig.1 RE<sub>933</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> (RE=La~Dy) と LiRESiO<sub>4</sub> (RE=La~Dy) に提 案されているアパタイト構造図



Fig.2 LiRESiO<sub>4</sub> (RE=Y, Ho~Yb) に提案されているオリビン構造 図

## 2. 実験

#### 2-1 試料作製

蛍光元素には Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度 99.9%)を用いた。母材の出発原料として、(Gd<sub>9.33</sub>,Eu<sub>2</sub>)Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>(x=0.05~0.8)系では Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度 99.9%)、SiO<sub>2</sub>(特級試薬)を、Li(Gd<sub>1</sub>,Eu<sub>2</sub>)SiO<sub>4</sub>(x=0.01~0.1)系では Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(特級試薬)、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度 99.9%)、SiO<sub>2</sub>(特級試薬)を、Li(Y<sub>1</sub>,Eu<sub>2</sub>)SiO<sub>4</sub>(x=0.01~0.1)系では Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(特級試薬)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度 99.9%)、SiO<sub>2</sub>(特級試薬)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度 99.9%)、SiO<sub>2</sub>(特級試薬)、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度 99.9%)、SiO<sub>2</sub>(特級試薬)を用いた。出発原料を所定組成になるように配合し、ボールミル(ポリプロピレン容器とジルコニアボール)にて適量の水を加えて 20時間湿式 混練を行った。100℃で乾燥し、乳鉢で粉砕した後、アルミナ坩堝(ニッカー、SSA-H)に詰め、大気雰囲気下にて、(Gd<sub>9.33</sub>,Eu<sub>2</sub>)SiO<sub>4</sub>(s 系は1500℃で、その他の系は1000℃で焼成を行った。

#### 2-2 各種測定

得られた試料は、粉末 X 線回折装置(リガク、MiniFlex II)によ り、CuKα 線を用いて赤色蛍光体は 20=10°~60°、青色蛍光体は 20 =20°~60°の範囲で室温にて測定し、母材が目的の結晶構造になっ ているか、蛍光元素が母材に固溶しているかを確認した。分光蛍光 光度計(日本分光、FP-6500)を用いて、得られた試料の蛍光スペ クトルと励起スペクトルを測定した。

## 3. 結果及び考察

#### 3-1 (Gd<sub>9.33-x</sub>Eu<sub>x</sub>)Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> (x=0.05, 0.3, 0.5, 0.6, 0.8)

すべて試料で、254 nm の励起光にて 590 nm 付近と 620 nm 付近 に赤色発光の蛍光スペクトルが観測された。(Gd<sub>933\*</sub>Eu<sub>\*</sub>)Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> の蛍 光スペクトルの結果を Fig.3 に示す。観測された 590 nm 付近のピー クは磁気双極子遷移に、620 nm 付近のピークは電子双極子遷移に 起因するものと報告されている。試料の Eu 置換量と蛍光強度の関 係を Fig.4 に示す。Eu 置換量が増えるに従って蛍光強度は大きくな り、Eu 置換量が 0.8 のときに最大で、(Gd<sub>853</sub>Eu<sub>08</sub>)Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> で最も強い 蛍光強度が得られた。また、(Gd<sub>853</sub>Eu<sub>08</sub>)Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> を 612 nm にて励起ス ペクトルを測定した結果を Fig.5 に示す。



Fig.4 (Gd<sub>9.33-x</sub>Eu<sub>x</sub>)Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>のEu 置換量(x)と蛍光強度の関係



Fig.5 (Gd<sub>873</sub>Eu<sub>0.6</sub>)Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>の励起スペクトル

## 3-2 Li(Gd<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)SiO<sub>4</sub> (x=0.01、0.03、0.04、0.05、0.06、 0.07、0.1)

すべて試料で、254 nm の励起光で 590 nm 付近と 620 nm 付近に 赤色発光の蛍光スペクトルが観測され、Li(Gd<sub>094</sub>Eu<sub>006</sub>)SiO<sub>4</sub> 〈x=0.06 〉で最も強い蛍光強度が得られた。Fig.6 に示すように、 Eu 置換量が 0.04 ~ 0.06 では、置換量が増えるに従って蛍光強度は 増加していくが、Eu 置換量が 0.06 を越えると蛍光強度は低下した。 これは、発光元素量がある適正値を超えるとかえって蛍光強度が低 下する「濃度消光」と呼ばれる現象と考えられる。



Fig.6  $Li(Gd_{1,x}Eu_{x})SiO_{4}$ の Eu 置換量 (x) と蛍光強度の関係

# 3-3 Li(Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)SiO<sub>4</sub> (x=0.01, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.1)

すべて試料で、254 nm の励起光で 590 nm 付近と 620 nm 付近に 赤色発光の蛍光スペクトルが観測された。Eu 置換量と蛍光強度の 関係を Fig.7 に示す。Li(Y<sub>095</sub>Eu<sub>005</sub>)SiO<sub>4</sub> で最も強い蛍光強度が得られ た。Eu 置換量が 0.05 を超えると 3-2 と同様に「濃度消光」と思わ れる現象が観測された。



Fig.7 Li(Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)SiO<sub>4</sub>のEu置換量(x)と蛍光強度の関係

3種類の母材のうち、最も強い蛍光強度が観測された Li(Y<sub>035</sub>Eu<sub>005</sub>)SiO<sub>4</sub>は、620 nm 付近の蛍光が強いことから、他の組成 より結晶構造が歪んでおり、母体の結晶格子中に存在する発光元素 である Eu 周囲の結晶場の対称性が低く、母材の結晶格子における Gd または Y のサイトの対称性が低いとも考えられる。つまり、歪 んだ結晶構造中の結晶場の対称性が低いほど蛍光強度が強いと推 測される。したがって、同じ結晶構造で組成が同じ場合はセル体積 が小さいほど蛍光強度が強いと考えられる。

#### 3-4 Li(Sc<sub>0.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>)SiO<sub>4</sub>

より歪んだ結晶構造をもち、結晶場の対称性を低くするために、 最も強い蛍光強度が観測された  $Li(Y_{0.95}Eu_{0.05})SiO_4 \circ Y を、同じ3価$ でイオン半径が小さく酸化物原料は白色の Sc に置き換えてサンプ $ルを作製した。しかしながら、<math>Li(Sc_{0.94}Eu_{0.06})SiO_4 \circ 254$  nm の励起 光で測定した蛍光スペクトルには期待した 590 nm 付近と 620 nm 付 近の強い蛍光強度は観測されなかった。

## 4. 結 言

赤色蛍光体の母材の出発原料には、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又は Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、SiO<sub>2</sub>を用い、蛍光元素にはEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた。

- (Gd<sub>933\*</sub>Eu<sub>t</sub>)Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> (x=0.05、0.3、0.5、0.6、0.8) 系では、254 nm の励起光にて蛍光スペクトルを測定した結果、すべての試料 について磁気双極子遷移に起因する 590 nm 付近と電子双極子 遷移に起因する 620 nm 付近に赤色発光の蛍光スペクトルが観 測された。(Gd<sub>853</sub>Eu<sub>0.8</sub>)Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>にて蛍光スペクトルを測定した結 果、最も強い蛍光強度が得られた。
- Li(Gd<sub>1</sub>,Eu<sub>x</sub>)SiO<sub>4</sub> (x=0.01、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.1)
  系では、254 nm の励起光にて蛍光スペクトルを測定した結果、
  1.と同様にすべての試料について 590 nm 付近と 620 nm 付近に 赤色発光の蛍光スペクトルが観測された。Li(Gd<sub>0.94</sub>Eu<sub>0.05</sub>)SiO<sub>4</sub>

組成で最も強い蛍光強度が得られた。Eu 置換量が 0.04 ~ 0.06 では置換量が増えるに従って蛍光強度は増加していくが、Eu 置換量が 0.06 を越えると「濃度消光」の現象が起きた。

- 3. Li(Y<sub>1\*</sub>Eu<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (x=0.01、0.02、0.04、0.05、0.06、0.07、0.1)系では、254 nmの励起光にて蛍光スペクトルを測定した結果、 1.及び2.と同様にすべての試料について 590 nm 付近と 620 nm 付近に赤色発光の蛍光スペクトルが観測された。 Li(Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)SiO<sub>4</sub> 組成で最も強い蛍光強度が得られた。 Li(Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)SiO<sub>4</sub> 組成で最も強い蛍光強度が得られた。 Li(Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)SiO<sub>4</sub> 組成は、他の組成より結晶構造が歪んでいる ため、母体の結晶格子中に存在する蛍光元素である Eu 周囲の 結晶場の対称性が低く、母材の結晶格子における Gd 又は Y のサイトの対称性も低いと考えられる。つまり、歪んだ結晶 構造中の結晶場の対称性が低いほど蛍光強度が強く、同じ結 晶構造で組成が同じ場合はセル体積が小さいほど蛍光強度が 強いと考えられる。
- より歪んだ結晶構造をもち、結晶場の対称性を低くするために、最も強い蛍光強度が観測されたLi(Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)SiO<sub>4</sub>のYを、同じ3価でイオン半径が小さく酸化物原料は白色のScに置き換えてサンプルLi(Sc<sub>0.94</sub>Eu<sub>0.05</sub>)SiO<sub>4</sub>を作製した。しかしながら、Li(Sc<sub>0.94</sub>Eu<sub>0.05</sub>)SiO<sub>4</sub>の254 nmの励起光で測定した蛍光スペクトルの結果では、期待した590 nm付近と620 nm付近の強い蛍光強度は観測されなかった。

### 参考文献

- X. M. Han, J. Lin, H. L. Zhou, M. Yu, Y. H. Zhou and M. L. Pang: "Effects R<sup>3+</sup> on the photoluminescent properties of Ca<sub>2</sub>R<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:A (R=Y, La, Gd; A=Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) phosphor films prepared by the sol–gel process", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, 2745–2755 (2004)
- [2] Y. C. Li, Y. H. Chang, B. S. Tsai, Y. C. Chen and Y. F. Lin: "Luminescent properties of Eu-doped germanate apatite Sr<sub>2</sub>La<sub>8</sub>(GeO<sub>4</sub>)O<sub>2</sub>", *Journal of Alloys and Compounds*, 416, 199-205 (2006)
- [3] T. Hirai and Y. Kondo: "Preparation of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln=Eu, Tb, Sm) and Gd<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln=Eu, Tb) phosphor fine particles using an emulsion liquid membrane system", *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 168-174 (2007)
- [4] 中山享:『希土類の材料技術ハンドブックー基礎技術・合成・ デバイス製作・評価から資源までー』、pp.246-252、(㈱エヌ・ ティー・エス (2009)
- [5] G Blasse and A. Bril: "Structure and Eu<sup>3+</sup>-fluorescence of lithium and sodium lanthanide silicates and germinates", *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 29, 2231-2241 (1967)