

希土類含有カルシウム－ランタン－ボレートガラスの蛍光

中山 享* 藤本 綾* 西岡 沙也花*

辻 久巳** 塩見 正樹** 朝日 太郎***

Fluorescence of rare earth-containing calcium-lanthanum-borate glasses

Susumu NAKAYAMA* Aya FUJIMOTO* Sayaka NISHIOKA*

Hisami TSUJI** Masaki SHIOMI** Taro ASAHI***

Using $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ base composition glass obtained by melting a mixture of CaCO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ and H_3BO_3 at 1100°C , $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{RE}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ glasses in which a part of La is substituted with another rare earth element RE were prepared. Under 365 nm UV lamp irradiation, the orange, red, green, white, blue, yellow, and violet luminescence were observed in the glasses doped of Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} , and Ce^{4+} respectively. Especially, the very strong luminescence was found in the glasses doped of Eu^{3+} , Tb^{3+} , and Dy^{3+} .

1. 緒言

これまでに多くの蛍光体の報告がされており、分裂した 4f 軌道間の電子遷移によって起こる希土類イオンの発光を用いたものがよく知られている^[1,2]。著者らは、これまでにアパタイト構造を有するランタンシリケートおよびガドリニウムシリケートのセラミックスを母材にしたユウロピウムイオン (Eu^{3+})、テルビウムイオン (Tb^{3+})、ジスプロシウムイオン (Dy^{3+}) の発光について報告してきた^[3-5]。例えば、 $\text{Sr}_3(\text{La}_{6.2}\text{Eu}_{0.8})\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ 組成で内部量子収率 0.80 の赤色発光が、 $\text{Sr}_3(\text{La}_{6.2}\text{Tb}_{0.8})\text{Si}_6\text{O}_a$ 組成で内部量子収率 0.44 の緑色発光が、そして $\text{Sr}_3(\text{La}_{6.8}\text{Dy}_{0.2})\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ 組成で内部量子収率 0.194 の白色発光が観察された。しかしながら、強い発光を得るためには、リチウムなどのアルカリ金属元素を含まない場合は 1500°C 以上の熱処理温度が必要である。高い熱処理温度はコスト高になるため、低い熱処理温度で作製が可能なガラスが蛍光体の母材候補になる。その中で、耐久性に優れたアルカリ金属

元素を含まないガラスで、熔融温度もガラスの中では 1000°C 付近と低いカルシウムランタンボレート $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ 組成に注目した^[6]。本報告では、母材の $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ 組成中の La を同じ 3 価で発光元素になり得る希土類元素 (RE) であるプラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ユウロピウム (Eu)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、加えて 4 価で発光元素になり得る希土類元素であるセリウム (Ce) で一部置換した $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{RE}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラスの蛍光について調べた。

2. 実験

2-1 試料作製

母材の出発原料には、炭酸カルシウム (CaCO_3 、99.9%品、高純度化学)、水酸化ランタン ($\text{La}(\text{OH})_3$ 、99.9%品、信越化学)、ホウ酸 (H_3BO_3 、特級試薬、富士フィルム和光純薬化学)

令和4年9月14日受付 (Received Sep. 14, 2022)

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

**新居浜工業高等専門学校エンジニアリングデザイン教育センター (Engineering design education center, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

***新居浜工業高等専門学校数理科 (Faculty of Fundamental Science, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

を用い、発光元素には信越化学の酸化プラセオジウム (Pr_6O_{11} 、99.9%品)、酸化ネオジウム (Nd_2O_3 、99.9%品)、酸化サマリウム (Sm_2O_3 、99.9%品)、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3 、99.9%品)、酸化テルビウム (Tb_4O_7 、99.9%品)、酸化ジスプロシウム (Dy_2O_3 、99.9%品)、酸化ホルミウム (Ho_2O_3 、99.9%品)、酸化エルビウム (Er_2O_3 、99.9%品)、酸化ツリウム (Tm_2O_3 、99.9%品)、酸化イッテルビウム (Yb_2O_3 、99.9%品) および酸化セリウム (CeO_2 、99.9%品) を用いた。出発原料を所定組成で 20 g 配合し、乳鉢中にて 30 分間混合した。混合物をアルミナ坩堝 (ニッカー、SSA-H) に詰め、大気雰囲気下 1100 °C にて 5 時間溶融した後、電気炉内にて放冷した。

2-2 特性評価

作製したガラスは、イットリア部分安定化ジルコニア乳鉢を用いて微粉碎し、蛍光体粉末を得た。その蛍光体粉末を、X 線回折装置 (XRD、株式会社リガク MiniFlex II) により $\text{CuK}\alpha_1$ 線を用い $2\theta = 10 \sim 70^\circ$ の範囲で測定した。また、蛍光スペクトルと励起スペクトルは、分光蛍光光度計 (日本分光株式会社 FP-6500) を用いて測定した。ガラスの研磨面をエネルギー分散型検出器 (EDS、日本電子株式会社 JED-2300) を装備した走査型電子顕微鏡 (SEM、日本電子株式会社 JSM-6510LA) により観察・分析した。

3. 結果及び考察

3-1 $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ 組成物のガラス化

$\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ 組成粉末を金型成型後に大気雰囲気下 900 °C にて 2 時間焼成して得た焼結体は、Fig.1 に示すように XRD ピークが観測されることから多結晶体 (セラミックス) であることがわかる。一方、1000 °C まで焼成温度を上げると焼結体

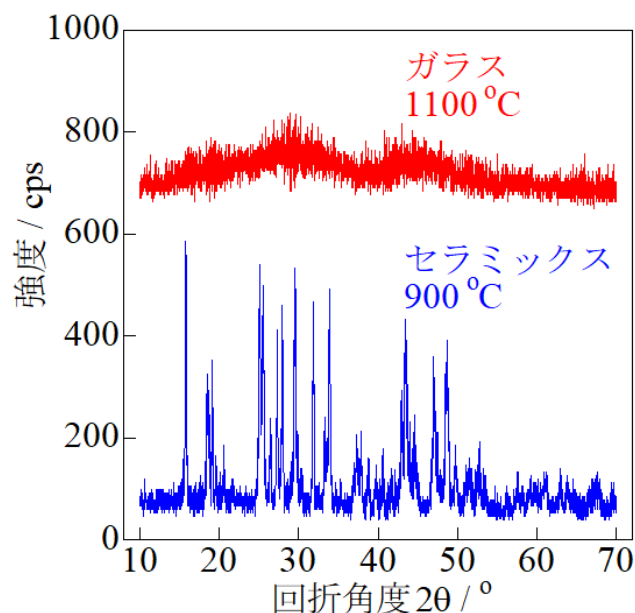


Fig.1 $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ 組成物の XRD パターン.

は溶融した。しかしながら、白色で不透明であった。そこで、 $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ 組成粉末をアルミナ坩堝に詰め、大気雰囲気下 1100 °C にて 5 時間溶融したところ、透明なガラスが得られた。その XRD パターンには Fig.1 に示すように回折ピークが観測されずハローのみであることから非結晶 (ガラス) 化したことがわかる。

3-2 $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{RE}^{\text{III}}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ (RE^{III} : Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) ガラスおよび $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Ce}^{\text{IV}}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$

$\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{RE}^{\text{III}}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ (RE^{III} : Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) 組成粉末および $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Ce}^{\text{IV}}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ 組成粉末をアルミナ坩堝に詰め、大気雰囲気下 1100 °C にて 5 時間溶融したところ、すべて透明であり、それらの XRD パターンには回折ピークが観測されずハローのみであることから非結晶 (ガラス) になっていることがわかった。作製したガラスは、それぞれの 3 価の希土類イオン (RE^{III}) および 4 価の Ce^{IV} イオンに起因する着色が Fig.2, 3 に示すように観察された。また、作製したガラスで 365 nm の UV ランプ照射下で蛍光が目視にて観察されたのは、Fig.4 に示すように Sm^{3+} ガラスの橙色、 Eu^{3+} ガラスの赤色、 Tb^{3+} ガラスの緑色、 Dy^{3+} ガラスの白色、 Tm^{3+} ガラスの青色、 Yb^{3+} ガラスの黄色および Ce^{4+} ガラスの紫色、であった。特に、 Eu^{3+} ガラスの赤色、 Tb^{3+} ガラスの緑色および Dy^{3+} ガラスの白色は非常に強い蛍光であった。

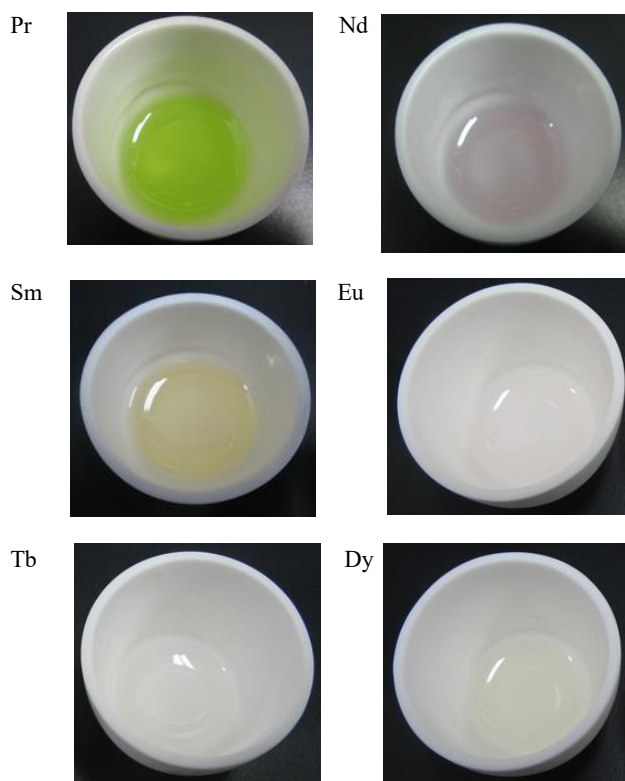


Fig.2 $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{RE}^{\text{III}}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ (RE^{III} : Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy) ガラスの着色状態.

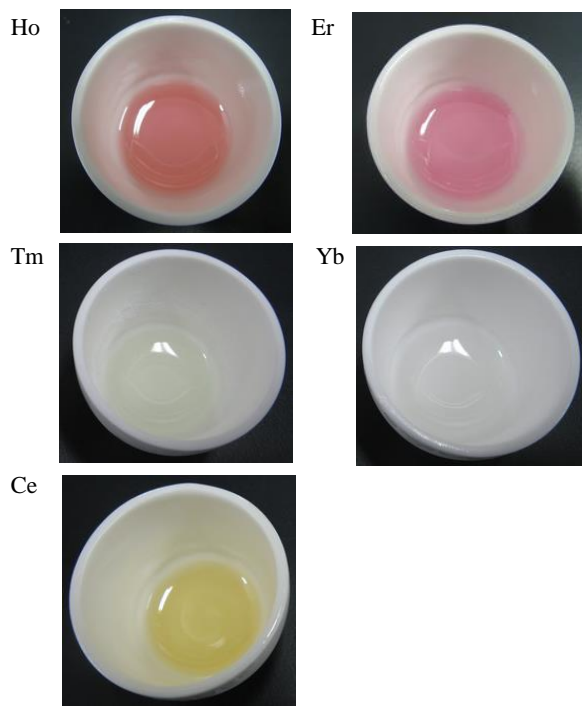


Fig.3 $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{RE}^{\text{III}}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ (RE^{III} : Ho, Er, Tm, Yb) ガラスおよび $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Ce}^{\text{IV}}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラスの着色状態.

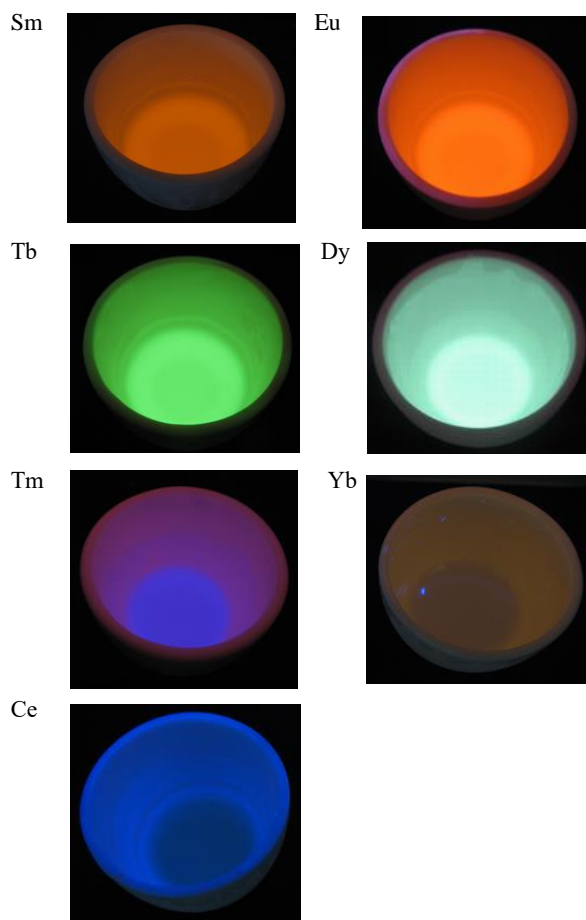


Fig.4 365 nm の UV ランプ照射下での $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{RE}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ (RE : Ce^{4+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}) ガラスの蛍光.

3-3 蛍光特性

365 nm の UV ランプ照射下で強い蛍光が観察された $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$, $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$, $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラスの蛍光スペクトルおよび励起スペクトルを、それぞれ Fig.5, 6, 7 に示す。 $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラスでは、395 nm 励起で観測される 589 nm の蛍光ピークは $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 遷移に、613 nm の蛍光ピークは $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 遷移によるものである^[3]。 $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラスでは、379 nm 励起で観測される 489 nm の蛍光ピークは $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 遷移に、544 nm の蛍光ピークは $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 遷移によるものである^[4]。 $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラスでは、351 nm 励起で観測される 482 nm の蛍光ピークは $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 遷移に、575 nm の蛍光ピークは $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 遷移によるものである^[5]。482 nm の蛍光が青色域、575 nm の蛍光が黄緑色域に位置し、その青色蛍光と黄緑色蛍光が混ざり白色に近い蛍光になって観察されていると考えられる。482 nm および 575 nm の蛍光波長での励起スペクトルは共に 325、350、363、387 および 426 nm にピークが観測される。325、350、363、387 および 426 nm に観測されるピークは、それぞれ $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ および $^6H_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ 遷移に由来する^[5]。

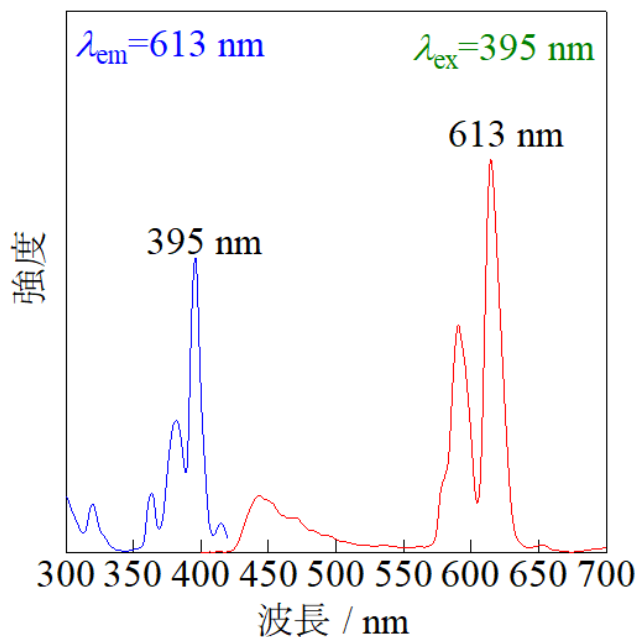


Fig.5 $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラスの励起スペクトル (左) および蛍光スペクトル (右) .

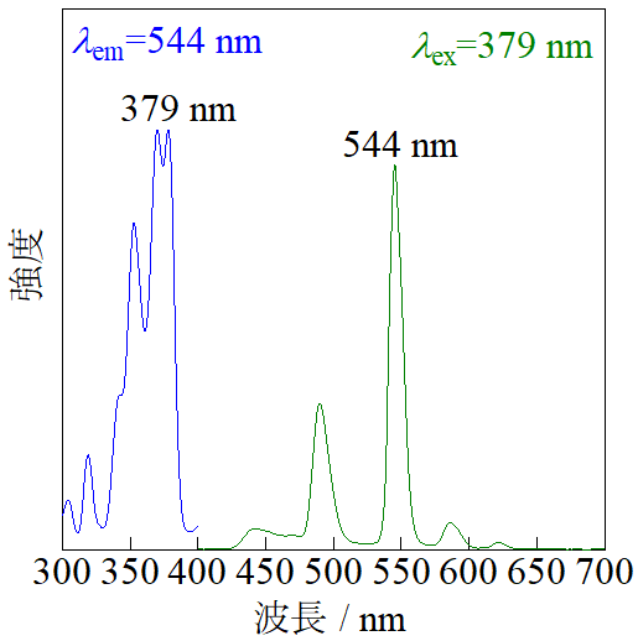
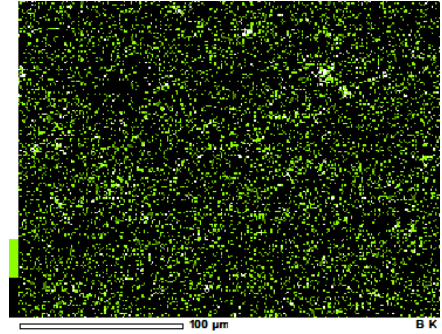


Fig.6 $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラスの励起スペクトル (左) および蛍光スペクトル (右) .

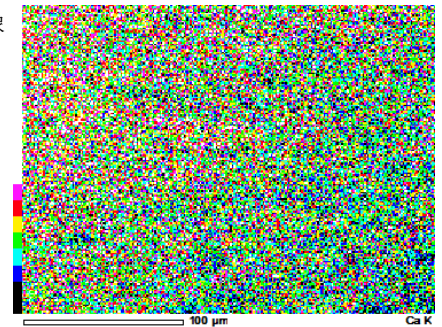
反射電子像



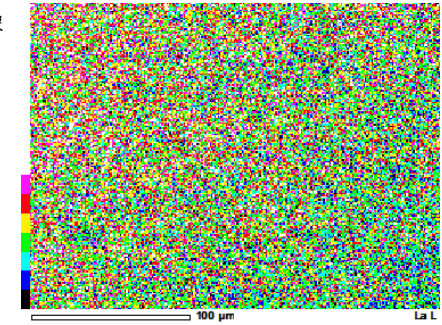
B マッピング像



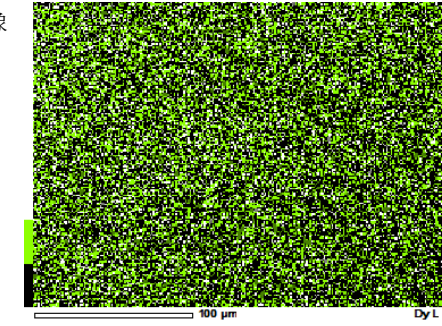
Ca マッピング像



La マッピング像



Dy マッピング像



100 μm

Fig.8 $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラス研削面の反射電子像および各構成元素マッピング像.

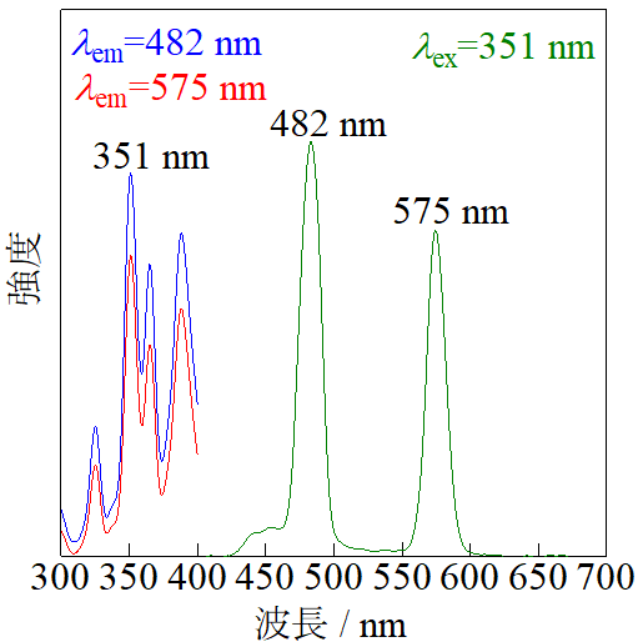


Fig.7 $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラスの励起スペクトル (左) および蛍光スペクトル (右) .

3-4 分析電子顕微鏡観察

$\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラスを#200 ダイヤモンド砥石のラップ盤を用いて研削加工した後、その研削面を SEM 観察した反射電子像および EDS 分析したガラス構成元素 B、Ca、La、Dy のマッピング像を Fig.8 に示す。各ガラス構成元素は、偏在することなく、ガラス中で均一に存在していた。

4. 結 言

Ca(La_{0.9}RE_{0.1})B₇O₁₃ ガラスを母材として、希土類元素の蛍光特性を調べた。1100 °Cに熔融した Ca(La_{0.9}RE_{0.1})B₇O₁₃ 組成物は透明で、X 線回折パターンには回折ピークが観測されずハローのみであることから非結晶（ガラス）になっていることがわかった。365 nm の UV ランプ照射下で Sm³⁺ガラスでは橙色、Eu³⁺ガラスでは赤色、Tb³⁺ガラスでは緑色、Dy³⁺ガラスでは白色、Tm³⁺ガラスでは青色、Yb³⁺ガラスでは黄色および Ce⁴⁺ガラスでは紫色の蛍光が観察され、特に Eu³⁺ガラスの赤色、Tb³⁺ガラスの緑色、Dy³⁺ガラスの白色の蛍光は、非常に強いことがわかった。

参考文献

- [1] 安江任, “カルシウム塩を母材結晶とする無機蛍光体の固体化学”, *色材*, **74**, 232-246 (2001).
- [2] 戸田健司, “白色 LED 用蛍光体”, *光学*, **38**, 132-137 (2007).
- [3] S. Nakayama, “Red-light emission characteristics of Sr_x(La_{9.2-x}Eu_{0.8})(SiO₄)₆O_{3-x/2} (x = 2-6) oxy-apatite phosphors”, *Optik*, **182**, 944-948 (2019).
- [4] S. Nakayama, “Fluorescence properties of Sr_x(La_{9.2-x}Tb_{0.8})(SiO₄)₆O_x (x=2-6) prepared by heat-treating mixtures of SrCO₃, La₂O₃, SiO₂, and Tb₄O₇”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **129**, 223-225 (2021).
- [5] 中山享, 坂本みゆ, 渡部杏菜, 藤本綾, 石川千尋, 辻久巳, 塩見正樹, “高輝度白色発光 Dy³⁺添加ストロンチウム置換ランタン-ケイ酸セラミックスの作製”, *科学・技術研究*, **9**, 133-136 (2020).
- [6] W. Zhang, Z. Chen, F. Wang, X. Chen, H. Mao, “Comprehensive effects of La/B ratio and CaO additive on the efficiency of lanthanum borate glass-ceramics as sintering aids for LTCC application” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, 24369-24380 (2021).