

# Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : Eu 蛍光体の合成と蛍光特性

山口 一裕・柿谷 悟・三宅 寛

岡山理科大学理学部基礎理学科

(1996年10月7日 受理)

## 緒 言

珪酸塩を母体とする蛍光体の合成について多くの報告がなされ、ランプ用蛍光体として実用されているものもある<sup>1~4)</sup>。

我々の研究室においても、Eu を付活したオケルマナイト (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) を母体とする蛍光体の合成を行ってきた。Ca をEu で置換するためには、電荷補償として Na も同時に添加する必要があるが、オケルマナイトの構造中に Eu は 3 価として固溶されるため、発蛍光は赤色になることが分かった<sup>5)</sup>。青色蛍光体を合成するためには、混合試料を還元雰囲気中で焼成し、Eu を 2 価として母体の構造中に固溶させる必要があると思われるが、空気雰囲気下の焼成でも、母体を検討することによって Eu を 2 価で母体の構造中に固溶させることができる考えた。そこで、本研究では、オケルマナイトの Ca を Sr に置換した Sr-オケルマナイト (Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) を母体として Eu を付活した蛍光体を固相反応法により合成し、その蛍光特性について検討した。

## 実 験

出発物質として特級試薬の炭酸ストロンチウム、酸化マグネシウムと高純度 (99.9%) の酸化ユウロピウムおよび高純度石英粉末を用いた。炭酸ストロンチウムは 200°C で、他の酸化物は 800°C でそれぞれ 12 時間乾燥した。(Sr<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x = 1 ~ 1.0) 組成になるように試薬を秤量し、めのう乳鉢により乾式混合した。得られた混合試料を 30cc 白金坩堝に入れ、高速昇温高温電気炉中 (丸祥電器社製) で、空気雰囲気下とアルゴン雰囲気下で、それぞれ昇温速度 10°C/min で 800°C、12 時間、予備焼成を行った後、1330°C、12 時間本焼成を行った。得られた焼成物について粉末 X 線回折法により生成相の同定を行い、蛍光スペクトル測定により蛍光特性を検討した。粉末 X 線回折は、理学電機 RINT-2000 を使用した。測定条件は、CuK $\alpha$  線を用い、電圧 30kV、40mA、走査速度 4°/min で行った。蛍光測定は、島津製分光蛍光光度計 RF-5000 を使用した。測定条件は、走査速度 6.7nm/sec、レスポンス 0.06sec、励起光側スペクトルバンド幅 20nm、発光側スペクトル幅 1.5nm、励起波長 366nm、測定波長範囲 400~700nm とした。

## 結果と考察

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  ( $x = 1 \sim 0.01$ ) 組成の混合試料を焼成して得られた焼成物の XRD 結果を Fig. 1 に示す。 $x = 0$  の場合、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  (Sr-オケルマナイト) が生成するが、オケルマナイトの回折線以外にも回折線 ( $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_2$ ) が認められ、この生成相は本焼成を 3 回行っても消失しなかった。しかし、Eu を添加する ( $x = 0.005$ ) とこの生成相は消失し、Sr-オケルマナイトのみとなることが分かる。さらに、 $x = 0.025$  の場合、 $\text{SrEu}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  (アパタイト構造を持った化合物、以後アパタイト相と略す) の生成が見られる。さらに Eu 添加量を増加させた混合試料 ( $x = 0 \sim 1.0$ ) の焼成物の XRD 結果を Fig. 2 に示す。Eu を  $x = 0.01$  以上添加すると、Sr-オケルマナイトの回折線の強度は弱くなり、アパタイト相の回折線の強度は強くなる。 $x = 0.8$  以上では Sr-オケルマナイトは消失し、生成相はアパタイト相のみとなる。Eu 添加量の Sr-オケルマナイトの構造への影響を検討するため、生成した Sr-オケルマナイトの格子定数を求めた。その結果、Eu 添加量には関係なく、 $a$ 、 $c$  ともにほぼ一定 ( $a = 8.01$ ,  $c = 5.16$ ) となった。

Fig. 3 に焼成物の発光スペクトル (励起波長 366nm) を示す。また、Eu 添加量と発光強度の関係を図 4 にまとめた。 $x = 0$  の場合は、発光は認められない。 $x = 0.05$  の場合、466nm にピークを持つ青色の発光が認められる。466nm の発光を与える励起スペクトルを

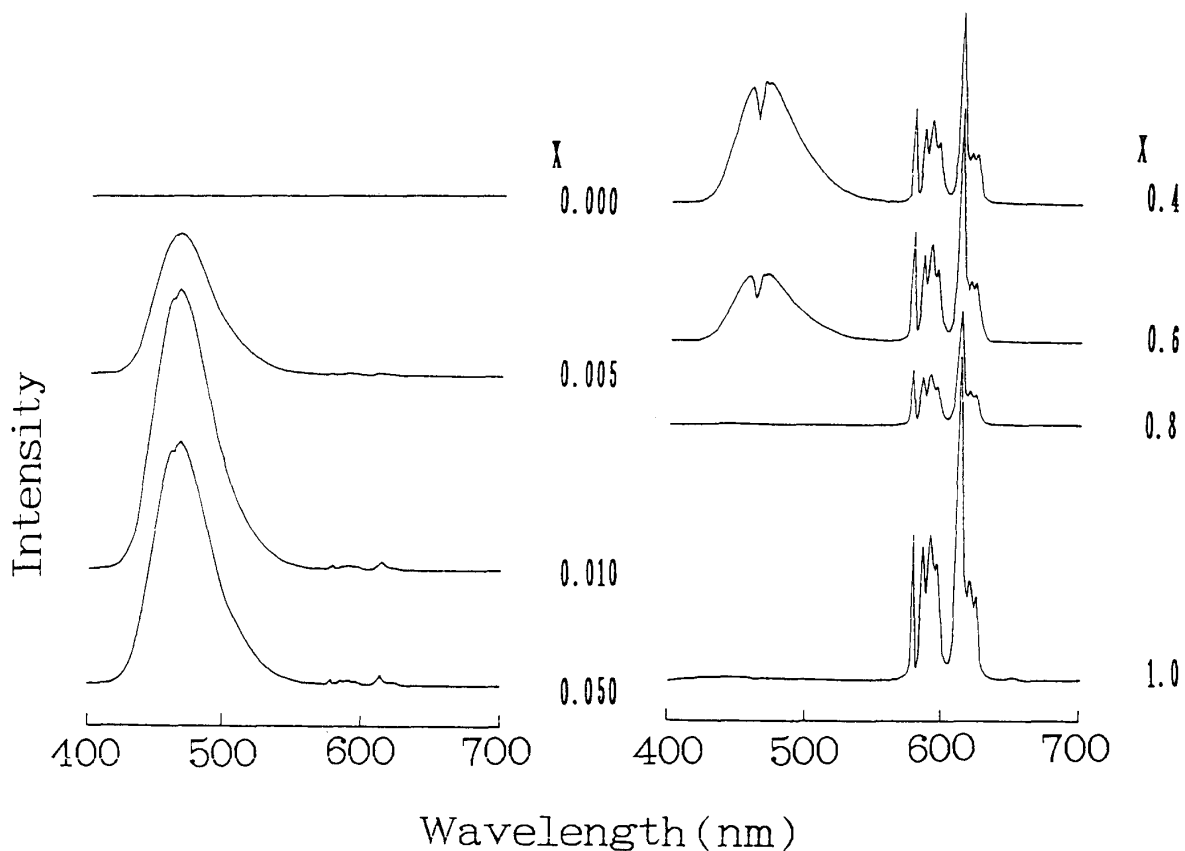


Fig. 1 Effect of Eu content on XRD patterns

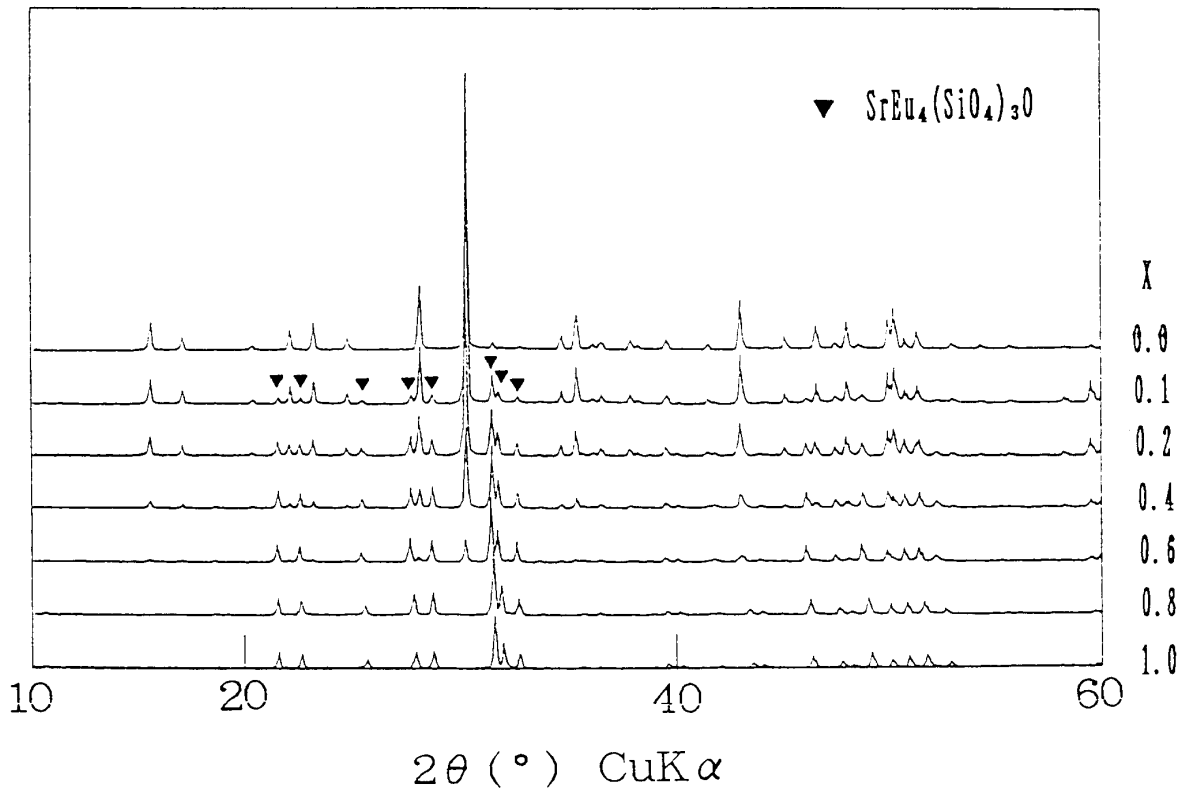


Fig. 2 Effect of Eu content on XRD patterns

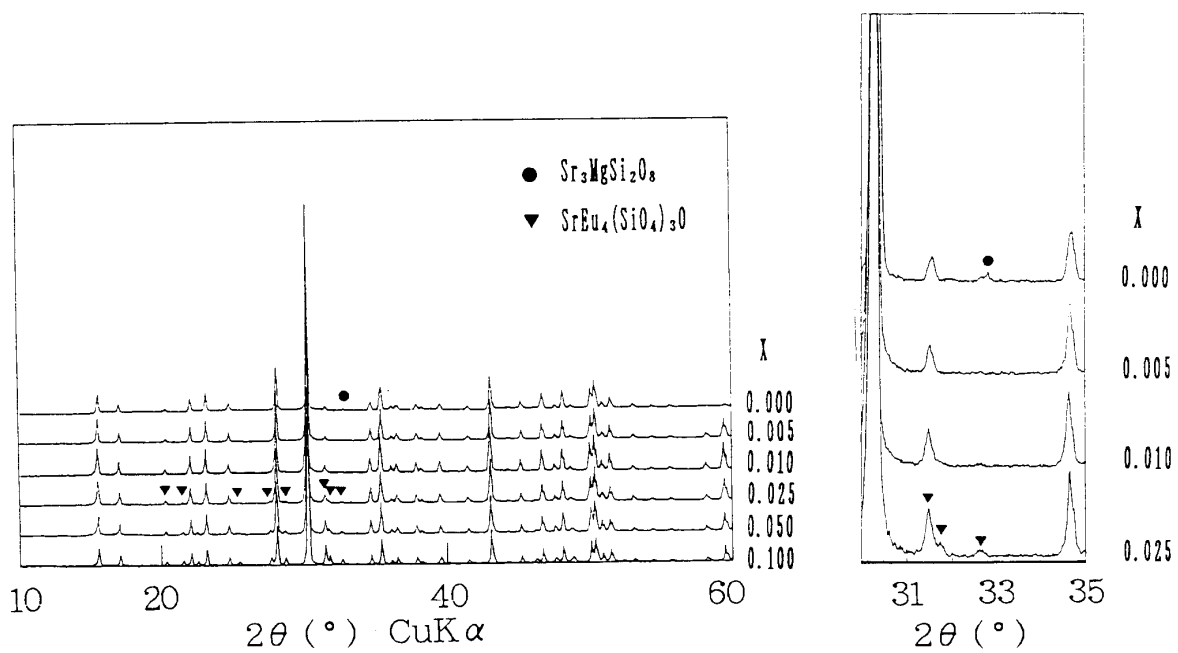


Fig. 3 Emission spectra of (Sr<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x=0~1.0)

測定すると、360nm 付近にピークを持つ励起スペクトルになり、短波長の紫外線(254nm)よりも長波長の紫外線(366nm)により強く励起されることがわかった。2価の Eu は、4f<sup>6</sup>5d 励起状態から 4f<sup>7</sup> 基底状態へ遷移することによって発光をするものと考えられている。この

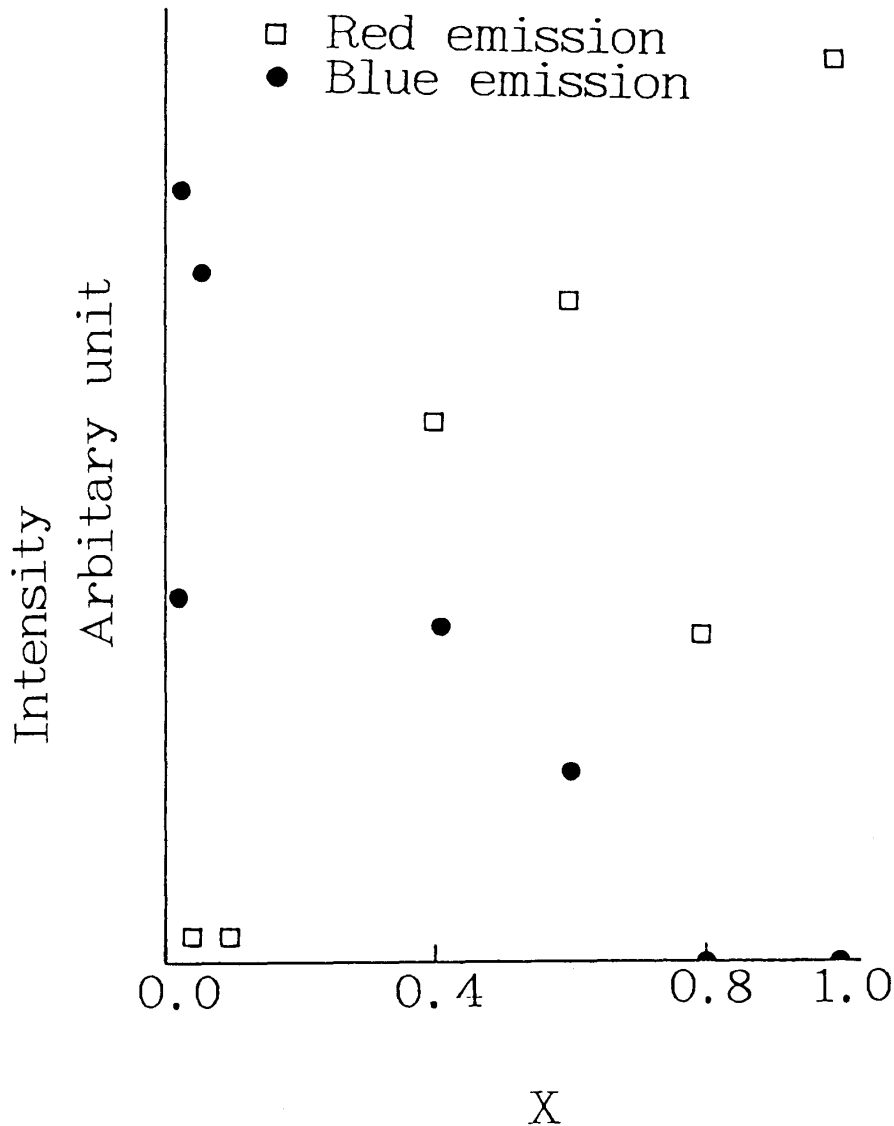


Fig. 4 Relation between emission intensity and Eu content

発光は励起状態で5d電子が関係するため結晶場の変化に大きく影響され、母体により緑色～青色まで変化することが多い。Sr-オケルマナイト：Euの発光が青色であることは、添加したEuが2価としてSr-オケルマナイト構造中に固溶されたためであると考えられる。オケルマナイト ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) にEuを付活した焼成物（電荷補償としてNa（イオン半径0.102nm）も同時に添加している）の場合、Eu添加量の増加とともに格子定数a, cとともに大きな変化が見られ、赤色の発光をする。これは付活したEuが3価としてオケルマナイトの構造中に固溶し、 $\text{Ca}^{2+}$ イオン半径(0.100nm)と $\text{Eu}^{3+}$ イオン半径(0.0947 nm)との違いによるものと考えられる。しかし、 $\text{Sr}^{2+}$  (0.112nm)と $\text{Eu}^{2+}$  (0.113nm)のイオン半径はほぼ同じであるので、 $\text{Sr}^{2+}$ の位置に $\text{Eu}^{2+}$ が置換したとしても格子定数に大きな変化は現れないと考えられる。

Eu添加量の増加とともに青色発光強度は大きくなり $x=0.01$ で最高となる。しかし、そ

の後は Eu 添加量とともに発光強度は小さくなる。x = 0.8 で青色発光は認められなくなる。また、このとき、ピーク波長には Eu 添加量の変化による移動は見られなかった。Eu<sup>2+</sup>の発光は結晶場の影響を受けやすいため、Eu 添加量の増加とともに発光のピーク波長は長波長側に移動することが、アルミン酸塩などを母体とした蛍光体では認められることが報告されている<sup>4)</sup>。しかし、Sr-オケルマナイトの場合は、Eu 添加量の増加による発光のピーク波長の移動は認められなかった。x = 0.005 では、青色発光のみとなるが、x = 0.025 以上では若干赤色発光も認められる。x = 0.01 では線状の赤色発光が見られる。この赤色発光強度も Eu 添加量の増加とともに増大する。x = 0.8 では赤色発光のみとなり、x = 1.0 では赤色発光強度が最高になる。この赤色発光は、Eu<sup>3+</sup>の<sup>6</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>遷移によるものと考えられている。Eu<sup>3+</sup>の電子準位は母体の結晶場の作用によりいくつかの準位に分裂し、610nm を中心とした赤色系の線状発光スペクトルになる。この発光スペクトルの形（微細構造）は母体結晶の対称性の違いにより微妙に変化する。x = 1.0 の発光スペクトルの微細構造は、合成したアパタイト相の発光スペクトルの微細構造と類似していた<sup>6)</sup>。このことより、この赤色発光は、アパタイト相によるものであると考えられる。

また、x = 0.4, 0.6 の焼成物の発光スペクトルには、ブロードな青色発光スペクトルの 462nm 付近に吸収が認められる。アパタイト相の赤色発光（波長 610nm）を与えるための励起スペクトルを測定すると 462nm にピークが存在しているため、アパタイト相の発光のために Sr-オケルマナイトから発光された青色発光の一部が吸収されたものと考えられる。

青色発光強度が最高の x = 0.01 の場合でも、アパタイト相の生成と赤色発光が認められることより、添加した Eu はすべて Sr-オケルマナイトの構造中に固溶されていないものと考えられる。そこで、焼成雰囲気アルゴン雰囲気に変えて、焼成物の生成相と蛍光特性への焼成雰囲気の影響について検討した。x = 0.01 の混合試料をアルゴン雰囲気下で焼成して得られた焼成物の XRD と発光スペクトルを Fig. 5 と Fig. 6 に示す。XRD の結果、空気雰囲気下焼成の時に生成していたアパタイト相の生成は見られない。発光スペクトルにおいても線状の赤色発光スペクトルは見られず、ブロードな青色発光のみが認められる。しかし、青色発光の強度は低下していることが分かる。これは、アルゴン雰囲気下で焼成すると、添加したユウロピウムがすべて 2 価として Sr-オケルマナイト中に固溶され、アパタイト相は生成しないと考えられる。青色発光強度の低下は、Eu の濃度消光によるものと考えられるが、さらに焼成条件、Sr-オケルマナイトの Eu 固溶量や蛍光特性との関係を詳細に検討する必要があるものと思われる。

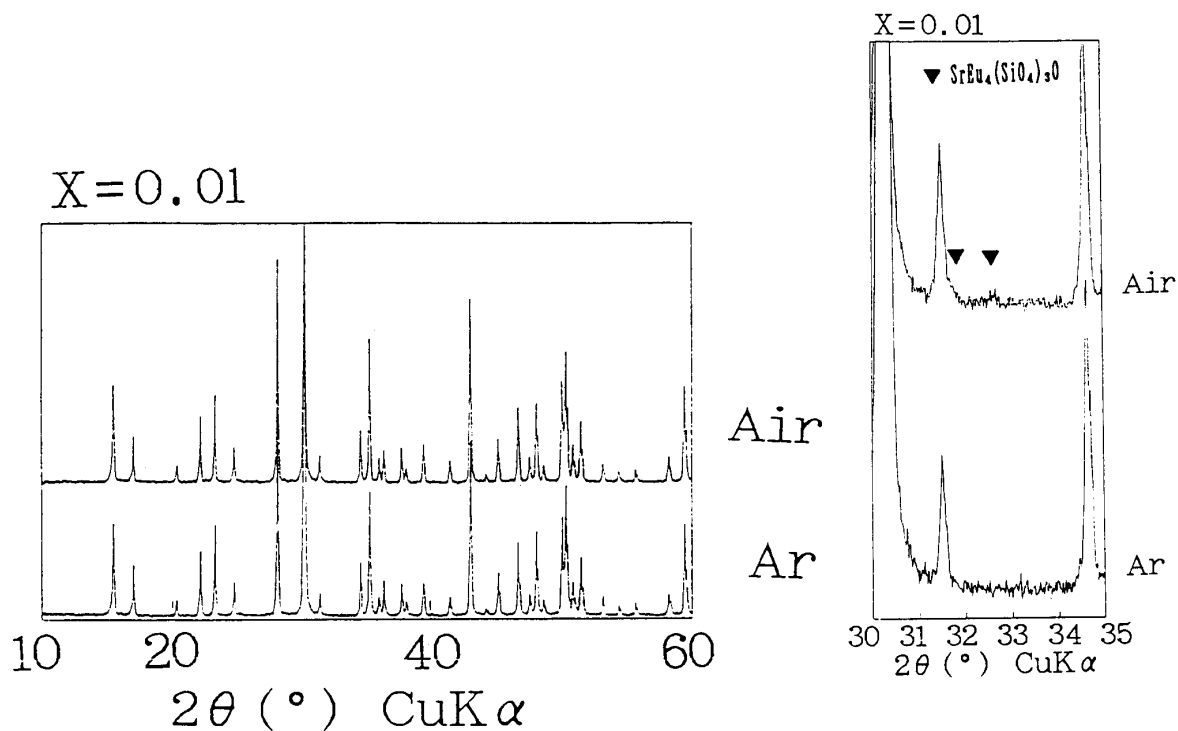


Fig. 5 Effect of heating atmosphere on XRD patterns of  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  ( $x=0.01$ )

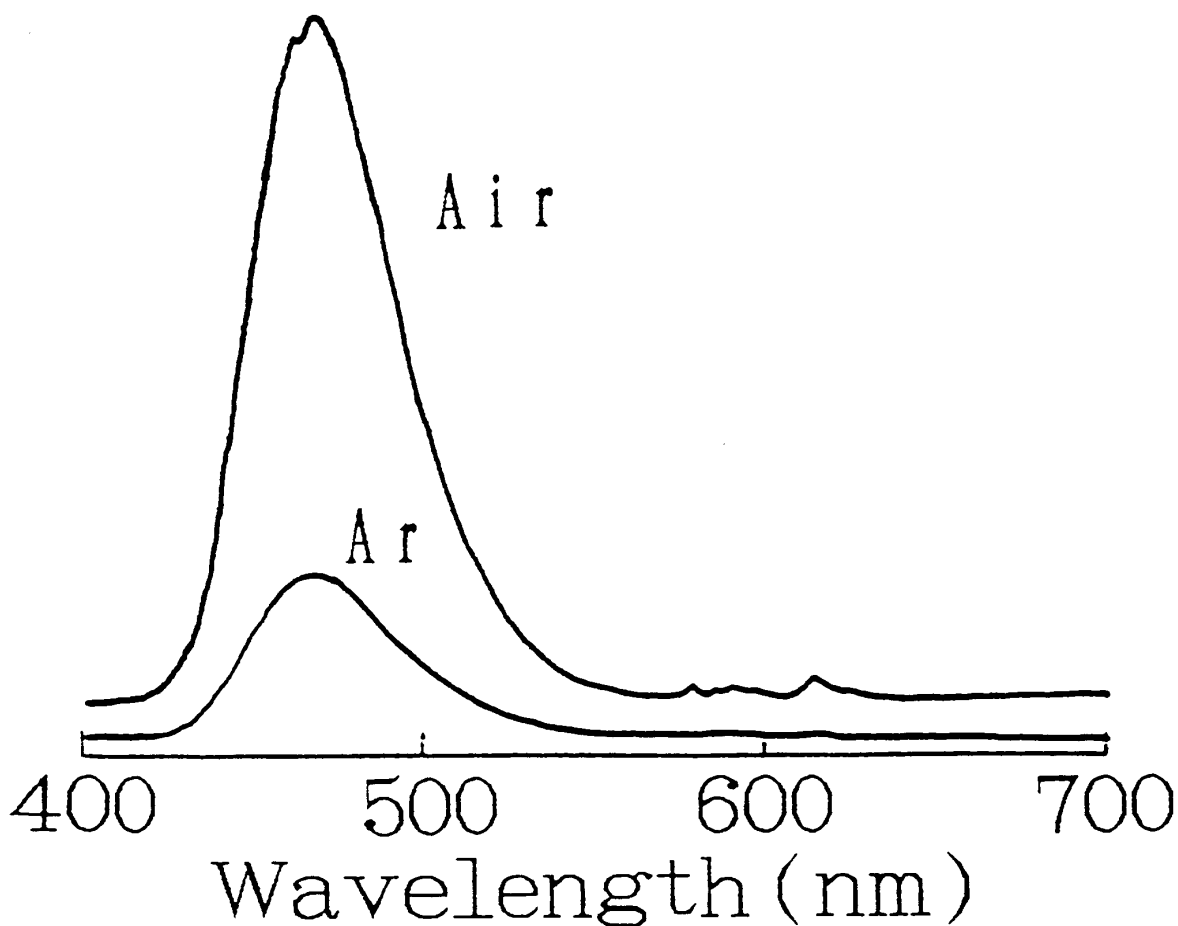


Fig. 6 Effect of heating atmosphere on emission spectra of  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  ( $x=0.01$ )

## 謝 辞

実験に協力された前岡山理科大学理学部基礎理学科学生，葉狩理恵氏に感謝の意を表す。なお，本報告の一部は平成5年度日本鉱物学会年会において発表した。

## 参考文献

- 1) J. B. Merrill and J. H. Shulman : J. Opt. Soc. Amer., 38, 471 (1948).
- 2) H. A. Klasens : J. Electrochem. Soc., 104, 93 (1949).  
C. R. J. Leete and A. H. McKeag B. P. 1087, 655 (1967).
- 3) T. L. Barry : J. Electrochem. Soc., 115, 733 (1968).
- 4) J. M. P. J. Verstegen, D. Radielovic and L. E. Vrenken : J. Electrochem. Soc., 121, 1627 (1974).
- 5) 柿谷 悟, 山崎博宣, 山口一裕, 三宅 寛, 瀬戸口正宏, 日本セラミックス協会1993年年会予稿集, 591 (1993).
- 6) 柿谷 悟, 寺岡久恵, 山崎博宣, 山口一裕, 三宅 寛, 平成5年度日本鉱物学会予稿集, 197 (1993).

## Synthesis and fluorescent properties of Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu

Kazuhiro YAMAGUCHI · Satoru KAKITANI and Hiroshi MIYAKE

*Department of Applied Science,*

*Faculty of Science,*

*Okayama University of Science,*

*Ridai-cho 1-1, Okayama 700, Japan*

(Received October 7, 1996)

Sr-akermanite ((Sr<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(x=0~1.0)) activated by Eu has been prepared by solid-state reaction at 1330°C in an air atmosphere and its luminescence properties were studied. Sr-akermanite (x=0.05~0.6) shows a blue emission whose peak is near 466nm under long-wavelength ultraviolet light excitation (366nm). Sr-akermanite (x=0.01) has the strongest emission intensity. It is found that Eu<sup>2+</sup> substitute in Sr<sup>2+</sup> site of Sr-akermanite fired under an air atmosphere.