

Zn₂SiO₄—Mn₂SiO₄系における相変化と蛍光スペクトル

森 修二・柿谷 悟・三宅 寛・山口 一裕

岡山理科大学理学部基礎理学科

(1994年9月30日 受理)

緒 言

Mn を付活剤として固溶させたウイレマイト (珪酸亜鉛, Zn₂SiO₄) は高輝度蛍光体として知られ, 電子線, 紫外線, X線などの照射により, 波長525 nm 付近の緑色の蛍光を発する。粉末状のウイレマイトは固体反応法によって工業的に製造され, 蛍光灯および各種のブラウン管など, すでに実用に供されている¹⁾。また, Li, Mn などの金属イオンを固溶させると, 抵抗の大きい半導体としての性質を示す²⁾。

ウイレマイトは, 天然では, 米国の New Jersey 州 Franklin の変成岩中などのように限られた地域に, ZnO, ZnFe₂O₄などと共生して, 小針状または塊状に集合して産し, 産出の稀な鉱物である³⁾。天然産のウイレマイト結晶は純粹ではなく Mn, Fe その他多くの不純物を含有すること, および単結晶の分離は容易でないので, これから良質の単結晶を得ることは困難であると考えられる⁴⁾。

ゆえに, 蛍光体としての物性を明確にするためには, 種々の割合で Mn を固溶したウイレマイト単結晶を人工的に育成する必要がある。そこで本研究においては, ウイレマイトの Mn 固溶限界量を明らかにし, Mn 固溶量 (x) と蛍光特性との関係を調べた。

実験方法

出発物質として, 関東化学社製の特級試薬 ZnO, レアメタリック社製の高純度試薬 MnO₂, 龍森社製の高純度石英粉末 SiO₂を使用した。

秤量に先立って, ZnO と SiO₂ は1000°C で, MnO₂ は200°C でそれぞれ4時間乾燥し吸着水を除去した。次に (Zn_{1-x}Mn_x)₂SiO₄, x=0.00~1.00組成となるように試料を秤量し混合した。これを30cc 白金坩堝に入れ, 大気下, カンタルスーパー発熱体電気炉中で, それぞれ1100°C, 12時間, 昇温速度10°C/min の予備焼成を行った。予備焼成後, 試料をメノウ乳鉢で十分に粉碎混合し, さらに, 予備実験⁵⁾で得たウイレマイトの最適焼成温度1400°C で, 12時間, 昇温速度10°C/min の本焼成を2回行った。得られた試料については, 粉末X線回折測定 (XRD) と蛍光スペクトル測定を行った。

XRD 測定は理学電気製 RINT-2000を使用し, Cu K α 線を用いた。測定条件は, 電圧30kV, 電流40mA, 走査速度4°(2 θ)/min であり, 2 θ =10~60°の範囲で測定した。

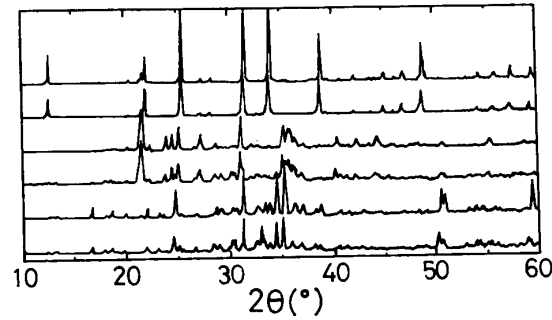


Fig. 1 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$, $x=0.00\sim 1.00$ の XRD 図 (上から0.00, 0.20刻みで1番下が1.00)

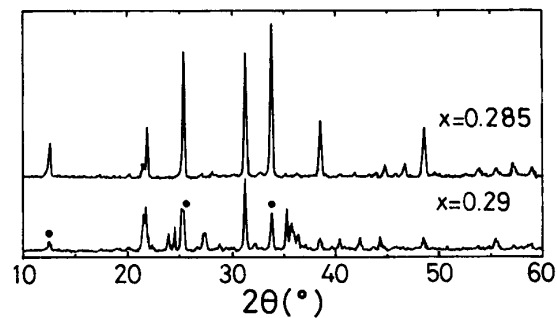


Fig. 2 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$, $x=0.285, 0.29$ の XRD 図 (黒丸はウイレマイト)

蛍光スペクトル測定は、島津製作所製分光蛍光光度計 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, 蛍光スペクトルバンド幅1.5nm, 励起波長281.6nm, 蛍光波長範囲400~700nmとした。さらに散乱光や励起波長の倍光を除去するために、励起光側にU-340, 蛍光側にUV-39フィルターを使用した。

結果と考察

$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$, $x=0.00\sim 1.00$ 組成の各焼成物についての XRD 測定結果を Fig. 1 に示す。 $x=0.00$ 組成の焼成物はウイレマイトのみの回折パターンを示す。Mn を $x=0.01\sim 0.20$ 添加しても、ウイレマイトのみの回折パターンを示している。さらに Mn 添加量を増加させると、 $x=0.40$ 以上でウイレマイトの回折線は消失し、新たに β -ウイレマイトの回折線が現れる。そして、 $x=0.60$ 以上でテフライトの生成が認められる。

次に、生成相がウイレマイトから β -ウイレマイトに、さらに β -ウイレマイトからテフライトに変化する Mn 固溶量を詳細に検討した。

$x=0.285, 0.29$ 組成の各焼成物についての XRD 測定結果を Fig. 2 に示す。 $x=0.285$ まではウイレマイトの回折パターンを示している。しかし、 $x=0.29$ からは β -ウイレマイ

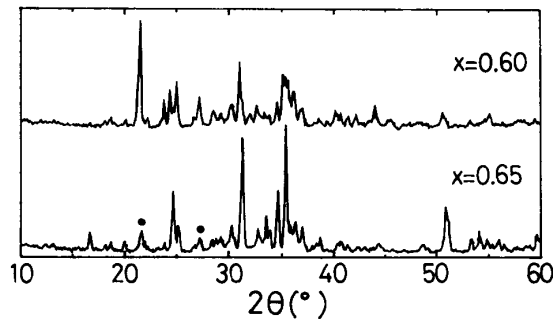


Fig. 3 (Zn_{1-x}Mn_x)₂SiO₄, x = 0.60, 0.65の XRD 図 (黒丸は β-ウイレマイト)

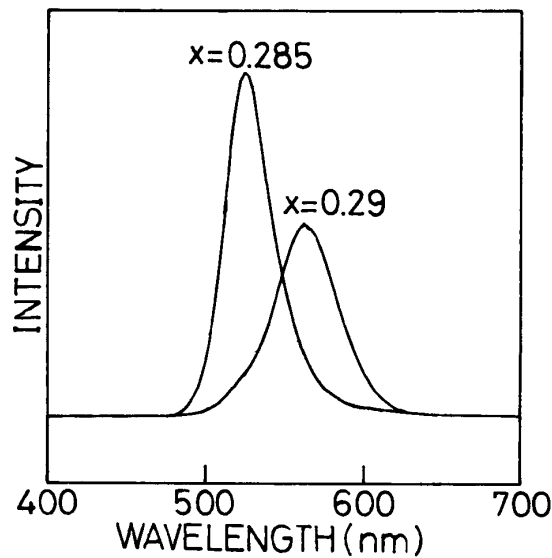


Fig. 4 紫外線照射による (Zn_{1-x}Mn_x)₂SiO₄, x = 0.285, 0.29の蛍光スペクトル図

トの回折パターンへと変化している。

また、x=0.60~0.65組成の各焼成物についての XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。x = 0.60までは β-ウイレマイトの回折パターンが主であり、テフライトの回折線が多少見られる。しかし、x=0.65からは β-ウイレマイトの回折線は小さくなり、テフライトの回折パターンへと変化していることが分かる。また、β-ウイレマイトの回折線はx=0.80付近まで現れているが、x=0.90になると消失する。

蛍光スペクトル測定の結果、x=0.00は蛍光はなく、少しでも Mn を固溶するとウイレマイトは緑色に蛍光する。蛍光スペクトルは波長520~525nm付近の緑色蛍光である。Fig. 4 にx=0.285, x=0.29組成の各焼成物の蛍光スペクトルパターンを示す。x=0.285は波長524.4nmの緑色蛍光を示すが、x=0.29は波長563.2nmの黄色蛍光に変化する。

また、蛍光スペクトル測定による蛍光強度の変化を調べた。x=0.00~0.285の蛍光強度の変化を Fig. 5 に示す。緑色の蛍光は、x=0.02~0.03付近が最大の蛍光強度になる。そして、xが増加するにつれて蛍光強度は弱くなる。x=0.285~0.90の蛍光強度の変化を Fig.

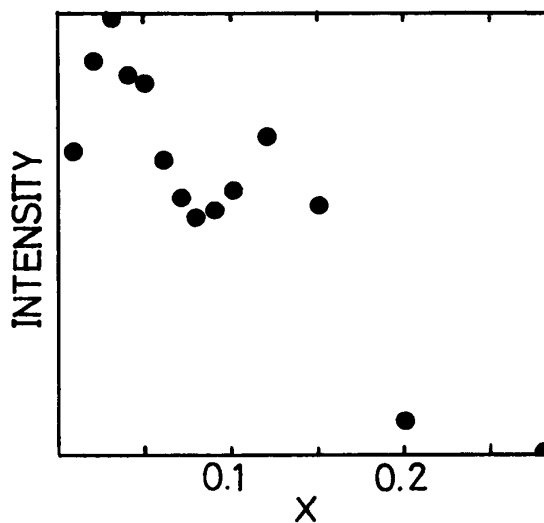


Fig. 5 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$, $x = 0.00 \sim 0.285$ の緑色蛍光強度の変化図

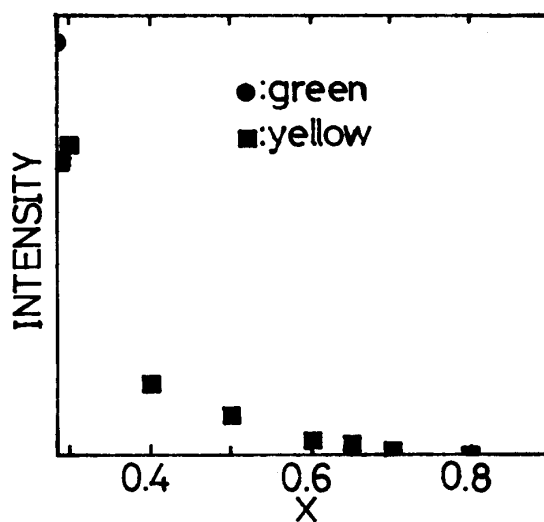


Fig. 6 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$, $x = 0.285 \sim 0.90$ の蛍光強度の変化図

6に示す。なお緑色蛍光の $x = 0.285$ は、黄色蛍光の蛍光強度との比較のために示してある。黄色の蛍光は、 $x = 0.29 \sim 0.30$ 付近が最大の蛍光強度になるが、Fig. 5の緑色蛍光と比べると、黄色蛍光は蛍光強度がかなり弱く、約60分の1である。黄色の蛍光強度も x が増加するにつれて弱くなり、 $x = 0.90$ になると蛍光がなくなる。

XRD測定と蛍光スペクトル測定の結果から、 $x = 0.01 \sim 0.285$ の場合、ウイレマイトにMnが固溶した緑色蛍光体が生成する。 $x = 0.29$ では β -ウイレマイトの生成と共に黄色蛍光を発することにより、 β -ウイレマイトにMnが固溶した黄色蛍光体が生成することが明らかになった。

参考文献

- 1) 日本化学会編：“化学便覧 応用編”丸善（1965）p.275—81
- 2) 坂上 登, 長谷川修三, 広田慎一郎, 和田正信：第14回人工鉱物討論会講演要旨集（1969）p.92—93
- 3) E. S. Dana and W. E. Ford：“A Textbook of Mineralogy” John Willey & Sons, Inc.（1962）p.601
- 4) 瀬戸口正宏, 坂本千秋：窯業協会誌, **83**[9]（1975）428—433
- 5) 柿谷 悟, 森 修二, 三宅 寛, 山口一裕, 瀬戸口正宏：日本鉱物学会平成5年度年会講演要旨集(1993)
p.172

Phase Changes and Fluorescent Spectra of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$

Shuji MORI, Satoru KAKITANI, Hiroshi MIYAKE and Kazuhiro YAMAGUCHI

Department of Applied Science,

Faculty of Science

Okayama University of Science, Ridai-cho 1-1,

Okayama 700, Japan

(Received September 30, 1994)

The fluorescent substances, $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ have been prepared at 1400°C according to the solid-state reaction for x values between 0 and 1.

The heating product between $x=0$ and 0.285 is a single phase of willemite. β -willemite phase was formed between $x=0.290$ and $x=0.900$. Tephroite phase was formed at $x \geq 0.600$. The heating product between $x=0$ and 0.285 emitted a green fluorescence ($\lambda = 520 \sim 525$ nm) under ultraviolet light ($\lambda = 281.6$ nm) excitation. A yellow fluorescence was emitted from the heating products between $x=0.290$ and $x=0.800$.

Accordingly it has been concluded that willemite and β -willemite replaced by Mn were green and yellow fluorescent substances respectively.