

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

中山 享 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, s.nakayama@niihama-nct.ac.jp)

坂本 みゆ (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, c1401418@niihama.kosen-ac.jp)

渡部 杏菜 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, c1401542@niihama.kosen-ac.jp)

藤本 綾 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, c1401633@niihama.kosen-ac.jp)

石川 千尋 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, c1400602@niihama.kosen-ac.jp)

辻 久巳 (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, h.tsuji@niihama-nct.ac.jp)

堤見 正樹 (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, m.shiomi@niihama-nct.ac.jp)

Preparation of Dy³⁺-doped strontium-substituted lanthanum-silicate ceramics exhibiting high-intensity white light emission

Susumu Nakayama (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Japan)

Myu Sakamoto (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, KOSEN, Niihama College, Japan)

Anna Watanabe (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, KOSEN, Niihama College, Japan)

Aya Fujimoto (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, KOSEN, Niihama College, Japan)

Chihiro Ishikawa (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, KOSEN, Niihama College, Japan)

Hisami Tsuji (Engineering Design Education Center, KOSEN, Niihama College, Japan)

Masaki Shiomi (Engineering Design Education Center, KOSEN, Niihama College, Japan)

要約

固相反応法によって作製したSr₃(La_{7-x}Dy_x)Si₆O_{25.5} (x = 0.05~1.1) セラミックスについて、X線回折装置、エネルギー分散型X線分析装置付きの走査型電子顕微鏡および分光蛍光光度計を用いて、結晶相、均一性および蛍光特性を調べた。観測されたX線回折ピークはアパタイト型構造を示すもののみであった。構成元素は偏在すること無く均一に分散していることが観察された。350 nmの励起光で青色域の480 nmおよび黄緑色域の572 nmにそれぞれ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}遷移由来および⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}遷移由来の強いピークを持つ蛍光スペクトルが観測され、白色に近い蛍光が得られた。x = 0.2で最も強い蛍光強度を示し、内部量子収率は0.246であり、色度座標は (0.293, 0.332) であった。

キーワード

オキシアパタイト, 蛍光スペクトル, 濃度消光, 量子収率, 色度座標

1. はじめに

蛍光体の母材として、希土類-ケイ酸塩 (RE_{9,33}Si₆O₂₆, RE: 希土類元素) も古くから多くの研究報告例がある (安江, 2001; 戸田, 2009; Zhang et al., 2017)。例えば3価の希土類元素ユーロピウム (Eu³⁺) およびテルビウム (Tb³⁺) を発光元素として用い、Eu³⁺ および Tb³⁺ の発光準位間にエネルギー準位を持たない同じく3価の希土類元素ランタン (La) と酸化ガドリニウム (Gd) を母材にした場合には、赤色および緑色の蛍光が観測される。La_{9,33}Si₆O₂₆ や Gd_{9,33}Si₆O₂₆ の結晶構造は、図1に示すアパタイト型構造 (六方晶系、空間群: P6₃/m) である (Felsche, 1972)。Eu³⁺ および Tb³⁺ の発光元素はアパタイト型結晶構造中の4fサイトと6hサイトのどちらにも位置することが可能であるが、4fサイトと6hサイトのどちらか一方に位置させることができれば発光元素の存在位置の違いによる蛍光特性の変化を観察できると考えた。しかしながら、Eu³⁺ および Tb³⁺ を添加したストロンチウム置換ランタン-ケイ酸塩 (Sr_x(La_{9.2-x}Eu_{0.8})Si₆O_{27-x/2} (x = 2-6) および Sr_x(La_{9.2-x}Tb_{0.8})Si₆O_{27-x/2} (x = 2-6)) 蛍光体を作製したが、Eu³⁺ および Tb³⁺ を4fサイトと6hサイトのどちらか一方のみに位置させることはできなかった (Nakayama, 2019)。一方、Sr₃(La_{6.2}Eu_{0.8})Si₆O_{25.5} 組成で内部量子収率が0.80と高い赤色蛍光特性 (Nakayama, 2019) が、

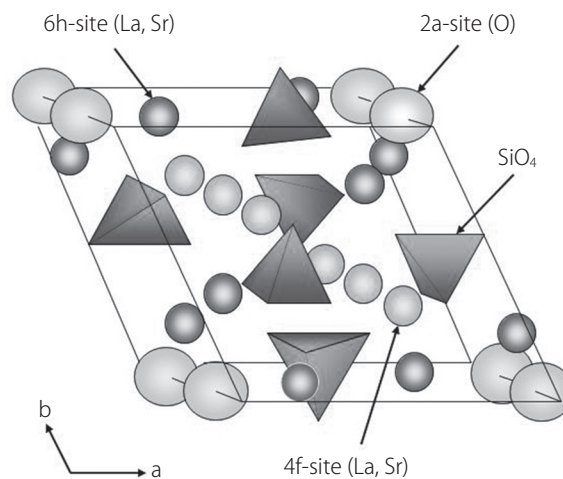


図1: アパタイト型ストロンチウム置換ランタン-ケイ酸塩に提案される結晶構造図

Sr₃(La_{6.2}Tb_{0.8})Si₆O_{25.5} 組成でも内部量子収率が0.44と緑色蛍光体としては高いレベルの蛍光特性が得られた。

本研究では、ストロンチウム置換ランタン-ケイ酸セラミックスを母材としたオキシアパタイト蛍光体の発光元素をEu³⁺ および Tb³⁺ 以外の3価の希土類元素に変えた場合の蛍光特性を調べた。

2. 実験

2.1 原料および器具

出発原料は、信越化学株式会社の水酸化ランタン ($\text{La}(\text{OH})_3$ 、純度：3N)、酸化プラセオジウム (Pr_6O_{11} 、純度：3N)、酸化ネオジウム (Nd_2O_3 、純度：3N)、酸化サマリウム (Sm_2O_3 、純度：3N)、酸化ジスプロシウム (Dy_2O_3 、純度：3N)、酸化ホルミウム (Ho_2O_3 、純度：3N)、酸化エルビウム (Er_2O_3 、純度：3N)、酸化イットルビウム (Yb_2O_3 、純度：3N)、キシダ化学株式会社の二酸化ケイ素 (SiO_2 、特級試薬)、富士フィルム和光純薬株式会社の炭酸ストロンチウム (SrCO_3 、99.9%品)を用いた。遊星ボールミルは、フリッチュ・ジャパン株式会社のP-6を用いた。

2.2 $\text{Sr}_3(\text{La}_{6.1}\text{RE}_{0.9})\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ 組成物の作製

母材の原料に $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 SiO_2 、 SrCO_3 を、発光元素の原料に Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 を用いた。上記の原料を所定組成になるように配合した。遊星ボールミル (テフロン容器とジルコニアボール) を用い、適量の水を加えて3時間湿式混練を行った。混練後、100 °Cで乾燥し、乳鉢で解砕した後、100 MPaにて金型成形して直径10 mm×厚み3 mmのペレットを得た。マグネシア安定化ジルコニアセッター上にて大気雰囲気下1500 °Cで2時間焼成を行い、焼結体を得た。

2.3 $\text{Sr}_3(\text{La}_{7-x}\text{Dy}_x)\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ ($x = 0.05 \sim 1.1$) 組成物の作製

母材の原料に $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 SiO_2 、 SrCO_3 を、発光元素の原料に Dy_2O_3 を用い、2.2と同様な操作を行った。

2.4 蛍光体の特性評価

得られた焼結体は、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、セラミックス蛍光体粉末を得た。その蛍光体粉末を、X線回折装置 (株式会社リガク：MiniFlex II) により $\text{CuK}\alpha_1$ 線を用い $2\theta = 20^\circ \sim 60^\circ$ の範囲で測定した。また、 $\text{Sr}_3(\text{La}_{6.8}\text{Dy}_{0.2})\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ 焼結体表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。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。発光量子収率は、絶対PL量子収率測定装置 (浜松ホトニクス株式会社：Quantaurs-QY / C11347-01) を用いて求めた。

3. 結果

3.1 $\text{Sr}_3(\text{La}_{6.1}\text{RE}_{0.9})\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ (RE：希土類元素) の蛍光

発光元素として Eu^{3+} および Tb^{3+} を用いた時に強い蛍光を示した $\text{Sr}_3(\text{La}_{6.1}\text{RE}_{0.9})\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ 組成にて、 Eu^{3+} および Tb^{3+} 以外の希土類元素を発光元素に用いた試料を調製した。暗室中254 nm および365 nmのUV照射下にて目視で、発光元素に Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} および Er^{3+} を用いた試料で蛍光が観察された。図2に、254 nmで励起した時のそれらの蛍光スペクトルを示す。 Dy^{3+} を用いた試料のみで強いピークが観測できた。そこで、 Dy^{3+} を添加した $\text{Sr}_3(\text{La}_{7-x}\text{Dy}_x)\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ ($x = 0.05 \sim 1.1$) セラミックスについて、Dy量と蛍光特性の関係を調べた。

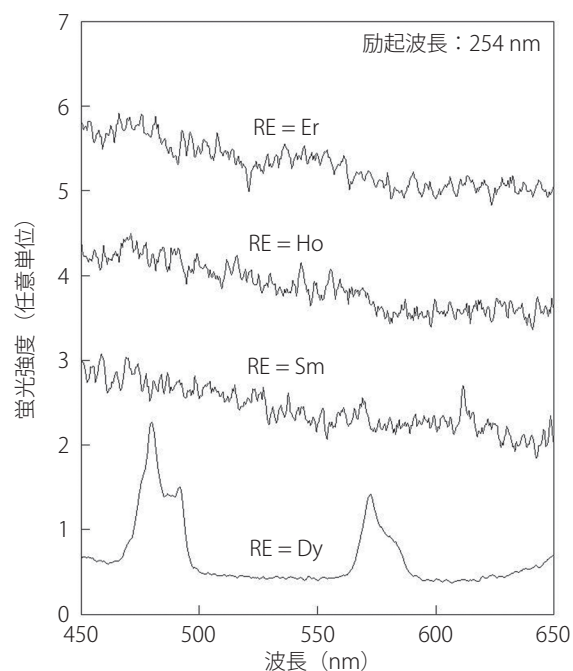


図2：254 nmで励起した $\text{Sr}_3(\text{La}_{6.1}\text{RE}_{0.9})\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ (RE = Sm, Dy, Ho, Er)の蛍光スペクトル

3.2 $\text{Sr}_3(\text{La}_{7-x}\text{Dy}_x)\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ ($x = 0.05 \sim 1.1$) のX線回折

$\text{Sr}_3(\text{La}_{7-x}\text{Dy}_x)\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ の粉末X線回折結果を図3に示す。 $x = 0.05 \sim 1.1$ のX線回折パターンでは、黒丸で示すアパタイト型構造のストロンチウム置換ランタン-ケイ酸塩に帰属される回折ピーク以外、未反応物や不純物に帰属される回折ピークは観測されなかった。したがって、発光元素のDyは母材中に固溶していると示唆される。

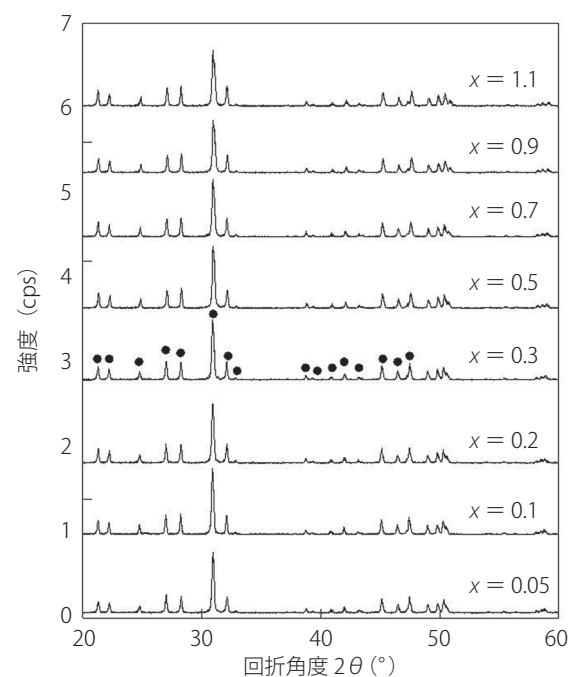


図3： $\text{Sr}_3(\text{La}_{7-x}\text{Dy}_x)\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ ($x = 0.05 \sim 1.1$)のX線回折パターン
注：黒丸、ICDDカード28-1237 ($\text{Sr}_2\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$)

3.3 Sr₃(La_{6.8}Dy_{0.2})Si₆O_{25.5} 焼結体の元素マッピング

粉碎前のSr₃(La_{6.8}Dy_{0.2})Si₆O_{25.5}焼結体表面を研削加工した後、鏡面研磨し大気雰囲気下1500℃にてサーマルエッチングした面のSEM観察像とEDSによるO、Si、Sr、La、Dyのマッピング分析結果を図4に示す。各元素の偏りは認められず、焼結体中で均一に存在していた。

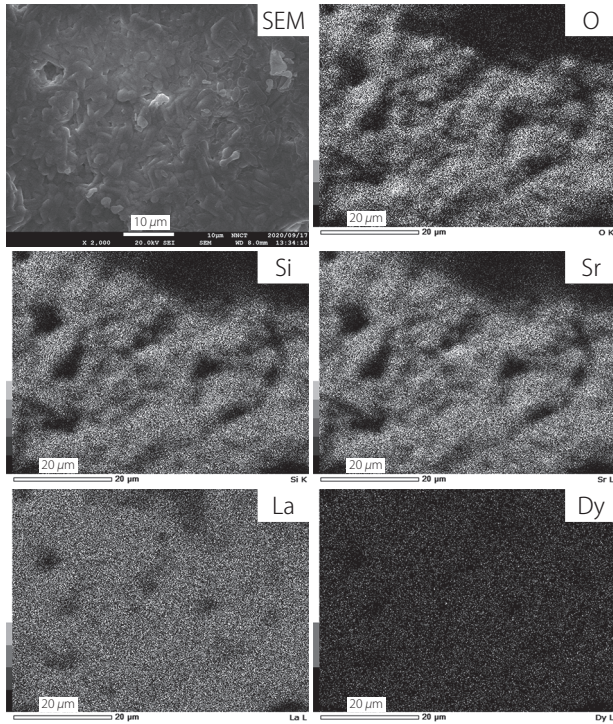


図4：大気雰囲気下1500℃にてサーマルエッチングしたSr₃(La_{6.8}Dy_{0.2})Si₆O_{25.5}焼結体表面のSEM観察像および各元素EDSマッピング像

3.4 Sr₃(La_{7-x}Dy_x)Si₆O_{25.5} (x = 0.05 ~ 1.1) の蛍光特性

Sr₃(La_{7-x}Dy_x)Si₆O_{25.5}について、350 nm励起した時の蛍光スペクトルを図5に示す。480 nmに観測されるピークは⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}遷移に由来、572 nmに観測されるピークは⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}遷移に由来する (Chao et al., 2020)。Sr₃(La_{7-x}Dy_x)Si₆O_{25.5}中の発光元素Dy量(x値)と350 nmで励起した時の480 nmおよび572 nmに観測されるピーク強度の関係を、図6に示す。x = 0.05 ~ 0.3で高い蛍光強度が観測され、x = 0.5以上ではDy量が増えるに従い蛍光強度は低下した。蛍光体で母材中の発光元素量が増えるに従い蛍光強度は低下する現象は、濃度消光と呼ばれる。その原因は、発光元素量が最適濃度以上になると、発光元素イオン間の距離が短くなりエネルギー移動が起こり、そのエネルギー移動が多くなると母材中の格子欠陥および不純物によってエネルギーを失うためである (安江, 2001)。最も強い蛍光強度はx = 0.2で観測され、365 nmのUVランプ照射下で比較的強い白色に近い蛍光が目視にて観察された。Sr₃(La_{7-x}Dy_x)Si₆O_{25.5} (x = 0.1 ~ 1.1) に観測される480 nmの蛍光が青色域、572 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となっている。

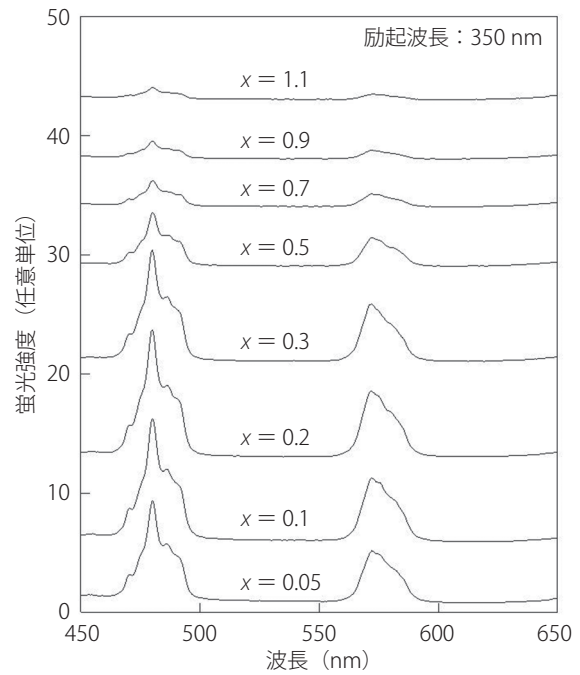


図5：350 nmで励起したSr₃(La_{7-x}Dy_x)Si₆O_{25.5} (x = 0.05 ~ 1.1)の蛍光スペクトル

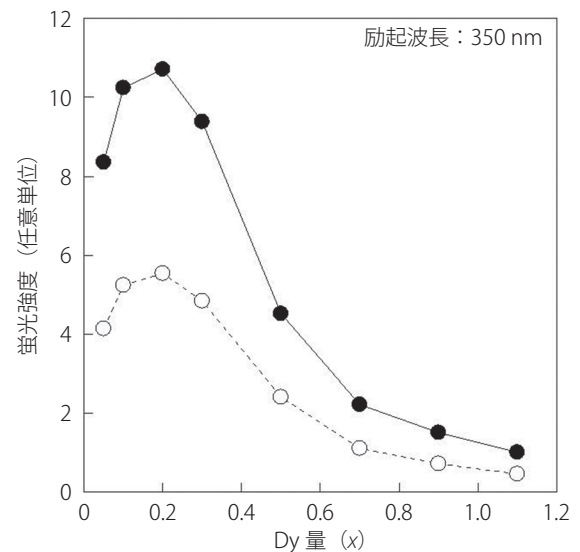


図6：350 nmで励起したSr₃(La_{7-x}Dy_x)Si₆O_{25.5} (x = 0.05 ~ 1.1)の組成と蛍光強度の関係

注：黒丸、480 nmでの蛍光強度；白丸、572 nmでの蛍光強度。

次に、480 nmおよび572 nmのそれぞれの蛍光波長でのSr₃(La_{7-x}Dy_x)Si₆O_{25.5} (x = 0.1 ~ 1.1)の励起スペクトルを、図7に示す。480 nmおよび572 nmの蛍光波長での励起スペクトル共に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} → ⁶P_{3/2}、⁶H_{15/2} → ⁶P_{7/2}、⁶H_{15/2} → ⁶P_{5/2}、⁶H_{15/2} → ⁴I_{13/2}および⁶H_{15/2} → ⁴G_{11/2}遷移に由来する (Chao et al., 2020)。どちらの励起スペクトルも、x = 0.2で強いピークが350 nmに観測された。

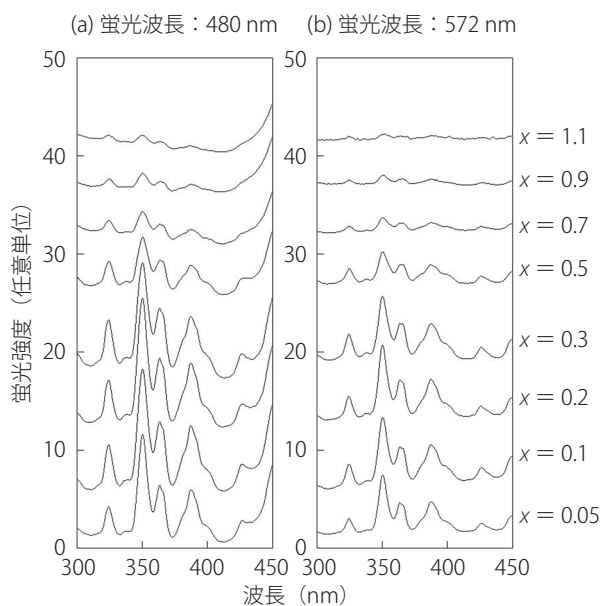


図7：蛍光波長480 nm (a) および蛍光波長572 nm (b) での $\text{Sr}_3(\text{La}_{7-x}\text{Dy}_x)\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ ($x = 0.05 \sim 1.1$) の励起スペクトル

表1：350 nm で励起した $\text{Sr}_3(\text{La}_{7-x}\text{Dy}_x)\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ ($x = 0.05 \sim 1.1$) 蛍光体の色度座標 (x, y)

Dy量(x)	x値	y値
0.05	0.263	0.310
0.1	0.279	0.326
0.2	0.293	0.332
0.3	0.292	0.333
0.5	0.301	0.332
0.7	0.298	0.318
0.9	0.296	0.305
1.1	0.280	0.277

350 nm で励起した時の蛍光スペクトルから JIS Z8726-1990 (光源の演色性評価方法) にて求めた $\text{Sr}_3(\text{La}_{7-x}\text{Dy}_x)\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ ($x = 0.05 \sim 1.1$) 蛍光体の色度座標 (x, y) を表1に示す。白色点は (0.33, 0.33) であり、特に $x = 0.1 \sim 0.5$ では白色に近い蛍光が実現できた。

3.5 $\text{Sr}_3\text{La}_{6.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ 蛍光体の発光量子収率

最も強い蛍光強度を示した $\text{Sr}_3\text{La}_{6.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ の発光量子収率測定を行った。まず、内部量子収率はマルチチャンネル CCD 検出器に取り付けた積分球と励起光源としてキセノンランプを使用して測定した。350 nm で励起した時の内部量子収率は 0.246 であった。また、サンプル有り時の励起光強度をサンプル無し時の励起光強度で割った値を 1 から引くことで求めた吸収率は 0.194 であった。内部量子収率と吸収率を掛けることで得られる発光量子収率 (外部量子収率) は、0.048 であった。 Dy^{3+} の白色発光を示す蛍光体で高い内部量子収率を示した報告例として、 $20.70\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.94\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 2.06\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 39.40\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 36.57\text{SiO}_2 \cdot 0.33\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Dy}_2\text{O}_3$ (出 発組成から作製した $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ 相含有ガラスセラミックス

(Wang 他, 2020) の 347 nm 励起による内部量子収率 0.438 および $\text{Ca}_{2.85}\text{Li}_{0.15}(\text{PO}_4)_{1.85}(\text{SO}_4)_{0.15} \cdot \text{Dy}$ セラミックス (Yu et al., 2020) の 325 nm 励起による内部量子収率 0.217 などがある。

4. まとめ

オキシアパタイト ($\text{Sr}_3(\text{La}_{6.1}\text{RE}_{0.9})\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$) を母材として、蛍光元素に Eu および Tb を除く希土類元素 RE を用いた時の蛍光特性を調べた。Sm、Dy、Ho および Er を用いた試料で暗室中目視にて蛍光が観察され、特に Dy が用いた試料で強い蛍光が観察された。次に、 $\text{Sr}_3(\text{La}_{7-x}\text{Dy}_x)\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ ($x = 0.05 \sim 1.1$) について、結晶相、均一性、蛍光特性を調べた。X線回折測定では未反応物や不純物の回折ピークは観測されず、アパタイト型構造の単一相のみであることを示した。EDS マッピングの結果、各構成元素は焼結体中で均一に存在していることを示した。励起光 350 nm で得られた蛍光スペクトルは 480 nm と 572 nm に強いピークが観測され、480 nm の青色蛍光と 572 nm の黄緑色蛍光が混ざった白色に近い蛍光であった。最も強い蛍光強度は $\text{Sr}_3\text{La}_{6.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ で得られ、吸収率および内部量子収率はそれぞれ 0.194 および 0.246 であった。

謝辞

本研究の発光量子収率測定は、第一稀元素化学工業株式会社の技術支援を受けて実施した。厚く御礼申し上げます。

引用文献

- Chao, C-H., Ni, W-C., Chen, C-T., Chang, B. K., Huang, C-H., Su, C-Y., and Liu, W-R. (2020). Synthesis, luminescence properties and theoretical calculations of $\text{La}_3\text{BSi}_2\text{O}_{13}:\text{Dy}^{3+}$ phosphor coatings for light-emitting diodes. *Thin Solid Films*, Vol. 698, 137865.
- Felsche, J. (1972). Rare earth silicates with the apatite structure. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 5, 266-275.
- Nakayama, S. (2019). Red-light emission characteristics of $\text{Sr}_x(\text{La}_{9.2-x}\text{Eu}_{0.8})(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x/2}$ ($x = 2-6$) oxy-apatite phosphors. *Optik*, Vol. 182, 944-948.
- 戸田健司 (2009). 白色LED用蛍光体. 光学, Vo. 38, No. 3, 132-137.
- Wang, L., Guo, Z., Wang, S., Zhang, H., Lv, H., Wang, T., and Su, C. (2020). $20.70\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.94\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 2.06\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 39.40\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 36.57\text{SiO}_2 \cdot 0.33\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Dy}_2\text{O}_3$ ($x = 0.7\%$). *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 543, 120091.
- 安江任 (2001). 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, Vo. 74, No. 5, 232-246.
- Yu, M., Xu, X., Zhang, W., Chen, X., Zhang, P., and Huang, Y. (2020). The effect of Sm^{3+} co-doping on the luminescence properties of $\text{Ca}_{2.85}\text{Li}_{0.15}(\text{PO}_4)_{1.85}(\text{SO}_4)_{0.15}:\text{Dy}^{3+}$ white-emitting phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 817, 152761.
- Zhang, Z. W., Wang, L. J., Yang, S. S., Chen, W. G., and Chu, X. J. (2017). Synthesis and characterizations of novel $\text{Ba}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ oxyapatite phosphors. *Dyes and Pigments*, Vol. 142, 272-276.

(受稿：2020年10月14日 受理：2020年11月10日)