

ジスプロシウム添加カルシウム-ランタン-ボレートガラスの白色発光

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)

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)

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)

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)

White light emission of dysprosium doped calcium-lanthanum-borate glass

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

Aya Fujimoto (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, 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)

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

要約

出発原料を1,100~1,300°Cにて大気雰囲気中で溶融した後自然冷却して、 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{B}_7\text{O}_{13}$ ($x = 0.01 \sim 0.30$)、 $\text{M}^{\text{II}}(\text{La}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ($\text{M}^{\text{II}}: \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)、 $\text{Ca}(\text{RE}^{\text{III}}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ($\text{RE}^{\text{III}}: \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$)、 $\text{Ca}(\text{La}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_y\text{O}_{13}$ ($y = 3 \sim 7$) 組成のガラスを作製した。すべてのガラスにおいて、励起波長351 nmにて483 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$) と574 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) に蛍光ピークが観測された。 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラスの483 nmと574 nmの蛍光ピーク強度共に、 $x = 0.01 \sim 0.06$ ではDy量が増えるに従い強くなった。一方、 $x = 0.06$ 以上では低下し、濃度消光が確認できた。 $x = 0.06$ の色度座標は、(0.295, 0.346)であった。 $\text{M}^{\text{II}}(\text{La}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラスでは、Mgの蛍光強度がCa、Sr、Baに較べて僅かに強かった。また、 $\text{Ca}(\text{La}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_y\text{O}_{13}$ ガラスでは、 $y = 3 \sim 6$ の蛍光強度が $y = 7$ に較べて僅かに強かった。 Dy^{3+} の周りの対称性の低さが影響していると考えられる。

Abstract

The starting material was melted at 1,100-1,300 °C in an air atmosphere and then naturally cooled, and $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{B}_7\text{O}_{13}$ ($x = 0.01 \sim 0.30$), $\text{M}^{\text{II}}(\text{La}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ($\text{M}^{\text{II}}: \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{Ca}(\text{RE}^{\text{III}}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ($\text{RE}^{\text{III}}: \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$) and $\text{Ca}(\text{La}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_y\text{O}_{13}$ glasses were produced. Fluorescence peaks were observed at 483 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$) and 574 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) at an excitation wavelength of 351 nm for all glasses. The fluorescence peak intensity at 483 nm and 574 nm of $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{B}_7\text{O}_{13}$ glass increased with increasing Dy content at $x = 0.01$ to 0.06. On the other hand, it decreased at $x = 0.06$ or more, confirming the concentration quenching. The chromaticity coordinate at $x = 0.06$ was (0.295, 0.346). In the $\text{M}^{\text{II}}(\text{La}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}$ glass, the fluorescence intensity of Mg was slightly stronger than that of Ca, Sr and Ba. Moreover, in $\text{Ca}(\text{La}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_y\text{O}_{13}$ glasses, the intensity at $y = 3 \sim 6$ was slightly stronger than that at $y = 7$. It is considered that the low symmetry around Dy^{3+} has an effect.

キーワード

ホウ酸塩ガラス, 蛍光スペクトル, 励起スペクトル, 濃度消光, 色度座標

1. はじめに

著者らは、これまでに Eu^{3+} 、 Tb^{3+} または Dy^{3+} を添加したストロンチウム置換ランタン-ケイ酸塩蛍光体を作製し、 $\text{Sr}_3(\text{La}_{6.2}\text{Eu}_{0.8})\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ 組成で内部量子収率 (IQE) 0.80 の赤色発光が (Nakayama, 2019)、 $\text{Sr}_3(\text{La}_{6.2}\text{Tb}_{0.8})\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ 組成で IQE 0.44 の緑色発光が (Nakayama, 2021)、 $\text{Sr}_3(\text{La}_{6.8}\text{Dy}_{0.2})\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$ 組成で IQE 0.194 の白色発光が (中山他, 2020) 観察されることを報告した。 Dy^{3+} の高輝度白色発光については、 $20.70\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.94\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 2.06\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 39.40\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 36.57\text{SiO}_2 \cdot 0.33\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0.7\% \text{Dy}_2\text{O}_3$ 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 et al., 2020) で IQE 0.438、 $\text{Ca}_{2.85}\text{Li}_{0.15}(\text{PO}_4)_{1.85}(\text{SO}_4)_{0.15}:\text{Dy}$ セラミックス (Yu et al., 2020) で IQE 0.217、 $\text{CaLa}_{1-x}\text{B}_7\text{O}_{13}:\text{xDy}^{3+}$ ($\text{CaLa}_{0.92}\text{Dy}_{0.08}\text{B}_7\text{O}_{13}$ 組成) セラミックス (Xiong et al.,

2018) で IQE 0.181 などの報告例があり、それらの蛍光体の中で構成元素に大気中の CO_2 や H_2O と反応し易いアルカリ金属元素を含まない化学的安定であると考えられる $\text{CaLa}_{1-x}\text{B}_7\text{O}_{13}:\text{xDy}^{3+}$ セラミックスに注目した。実際に $\text{CaLa}_{0.92}\text{Dy}_{0.08}\text{B}_7\text{O}_{13}$ セラミックスを作製したところ、緻密体が得られる焼成温度領域が 900 ~ 950 °C と非常に狭く、1,000 °C 以上では溶融することがわかった。その溶融物は、急冷法ではなく電気炉内での自然冷却でも透明なガラスが得られ、そのガラスも強い白色発光が観察された。ガラスはレーザーガラスにみられるように高品質かつ成形の容易性から様々な形状加工の光学材料を得ることのできる有力な素材であり、しかも量産性に富む潜在性を有している。また、ガラスは結晶のようにマトリックス全体に渡って連続的に構造を制御する必要のあるエネルギー輸送系材料と異なり、発光イオン周辺の局所構造の制御が可能であると考えられ、蛍光体としての応用展開が期待できる素材である (沢登, 2004; 赤井, 2019)。そこで、本研究では 1,100 °C 程度の比較的低い温度で溶融ができ、自然冷却法

でも透明なガラスが得られるCaLa_{1-x}Dy_xB₇O₁₃系ガラスに注目して、それらの組成と白色発光について調べた。

2. 実験

2.1 試料作製

出発原料は、信越化学株式会社製の水酸化ランタン(La(OH)₃、99.9%)、酸化ガドリニウム(Gd₂O₃、99.9%)、酸化ジスプロシウム(Dy₂O₃、99.9%)、酸化イットリウム(Y₂O₃、99.9%)を、富士フィルム和光純薬株式会社製のホウ酸(H₃BO₃、特級試薬)、炭酸カルシウム(CaCO₃、99.99%)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃、99.9%品)、炭酸バリウム(BaCO₃、99.9%)を、協和化学株式会社製の酸化マグネシウム(MgO、マイクロマグ3-30)を用いた。出発原料を所定組成で20g配合し、磁製乳鉢中にて30分間混合した。混合物をアルミナ坩堝(株式会社ニッカー、SSA-H)に詰め、大気雰囲気下1,100℃にて5時間溶融した後、電気炉内にて放冷し、ガラスを得た。

2.2 評価方法

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十分に微粉砕し、蛍光体粉末とした。ガラス化は、X線回折装置(株式会社リガクMiniFlex II)により線源にCuKα線を、検出器にモノクロカウンタ付NaI(Tl)シンチレータを用いて2θ = 10°~70°の範囲で測定し、確認した。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。

3. 結果

3.1 Ca(La_{0.92}Dy_{0.08})B₇O₁₃ 組成物のセラミックスおよびガラスの蛍光特性

遊星ボールミル(フリッチュ・ジャパン株式会社、P-6)を用いて3時間の湿式混練したCa(La_{0.92}Dy_{0.08})B₇O₁₃組成粉末を金型成型後に、大気雰囲気下900℃にて2時間焼成して得た焼結体のX線回折パターンには、図1に示すように回折ピーク

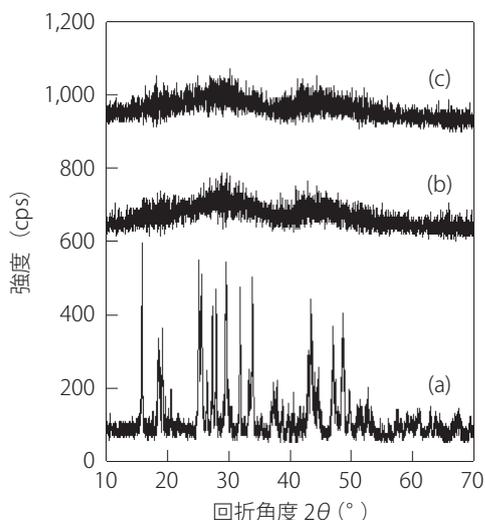


図1: Ca(La_{0.92}Dy_{0.08})B₇O₁₃ 組成物の900℃焼成セラミックス(a)、1,100℃溶融ガラス(b)、1,100℃溶融ガラスの800℃再加熱品(c)のXRDパターン

が観測されることから多結晶(セラミックス)であることがわかる。一方、1,000℃まで焼成温度を上げると焼結体は溶融した。そこで、Ca(La_{0.92}Dy_{0.08})B₇O₁₃組成粉末をアルミナ坩堝に詰め、大気雰囲気下1,100℃にて5時間溶融したところ、そのX線回折パターン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)であることがわかる。また、作製したガラスを800℃で5時間再加熱したが、そのX線回折パターンには回折ピークが観測されず結晶化は認められなかった。

Ca(La_{0.92}Dy_{0.08})B₇O₁₃組成物の900℃にて焼成して得たセラミックスおよび1,100℃にて溶融して得たガラスの蛍光スペクトルを351nmの励起光にて測定した結果を、図2に示す。ガラスの蛍光強度はセラミックスの約2倍であった。CaLa_{1-x}B₇O₁₃:xDy³⁺セラミックス蛍光体の他に、アルカリ土類-希土類-ホウ酸塩を母材とした蛍光体としては、Eu³⁺、Tb³⁺またはCe³⁺を添加したCaLaB₇O₁₃組成物(Risheng et al, 1988)、CaLa_{1-x}B₇O₁₃:xEu³⁺組成物(Xiong et al, 2018)、およびEu³⁺を添加したLa₂SrB₁₀O₁₉組成物(Guo et al, 2013)などが報告されているが、それらの蛍光体のX線回折パターンには回折ピークが観測されることが各報告で示されており、すべて多結晶(セラミックス)であった。

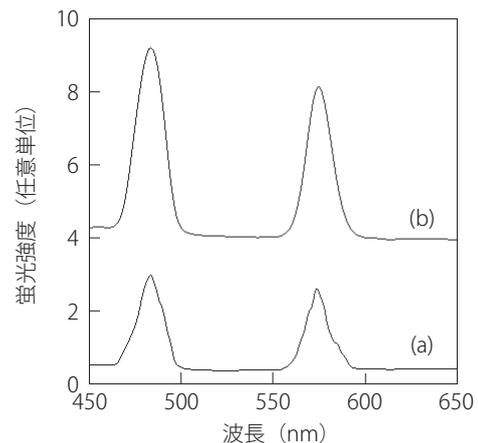


図2: 351 nmで励起したCa(La_{0.92}Dy_{0.08})B₇O₁₃組成物のセラミックス(a)およびガラス(b)の蛍光スペクトル

3.2 Ca(La_{1-x}Dy_x)B₇O₁₃ (x = 0.01 ~ 0.30) 蛍光ガラス

作製したCa(La_{1-x}Dy_x)B₇O₁₃ (x = 0.01 ~ 0.30) は、すべて透明であった。また、それらの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)であることが確認できた。Ca(La_{1-x}Dy_x)B₇O₁₃ガラスについて、351nmの波長で励起した蛍光スペクトルを図3にまとめた。x = 0.05 ~ 0.12で強い蛍光強度が観測され、x = 0.15以上ではDy量が増えるに従い、著しく蛍光強度は下がっていく。観測される蛍光ピークは483 nm (⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2})と574 nm (⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2})であり(Chao et al, 2020)、365 nmのUVランプ照射下では比較的強い白色の蛍光が目視にて観察された。483 nmは青色、574 nmは黄緑色に位置する波長で、その青色と黄緑色が混ざり擬似白色として見えているものと思われる。351 nmで励起した蛍光スペクトルからJIS Z8726-1990(光

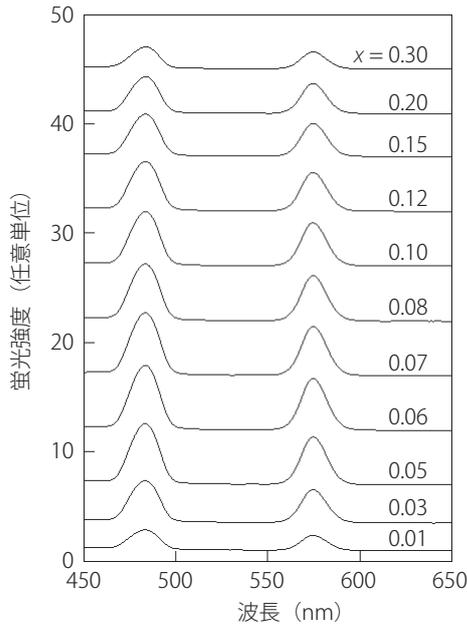


図3：351 nmで励起したCa(La_{1-x}Dy_x)B₇O₁₃ (x = 0.01 ~ 0.30) ガラスの蛍光スペクトル

表1：351 nmで励起したCa(La_{1-x}Dy_x)B₇O₁₃ (x = 0.01 ~ 0.30) ガラスの色度座標(x, y)

Dy量(x)	x値	y値
0.01	0.261	0.304
0.03	0.290	0.336
0.05	0.292	0.341
0.06	0.295	0.346
0.07	0.291	0.343
0.08	0.293	0.344
0.10	0.292	0.340
0.12	0.296	0.345
0.15	0.292	0.339
0.20	0.286	0.342
0.30	0.283	0.322

源の演色性評価方法)にて求めたCa(La_{1-x}Dy_x)B₇O₁₃ (x = 0.01 ~ 0.30) ガラスの色度座標(x, y)を表1に示す。白色点は(0.33, 0.33)であり、x = 0.03 ~ 0.20では白色に近い蛍光が実現できた。

Ca(La_{1-x}Dy_x)B₇O₁₃ (x = 0.01 ~ 0.30) ガラス中の発光元素Dy量(x値)と351 nmで励起した時の483 nmおよび574 nmに観測されるピーク強度の関係を図4に示す。x = 0.06まではDy量が増えるに従い蛍光強度は強くなったが、x = 0.06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)。

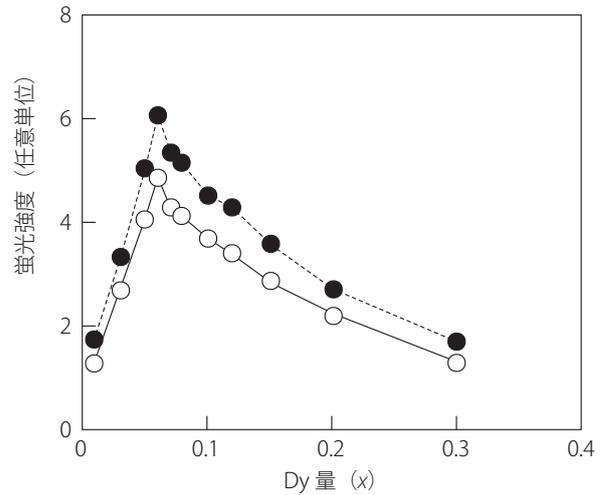


図4：351 nmで励起したCa(La_{1-x}Dy_x)B₇O₁₃ (x = 0.01 ~ 0.30) ガラスの組成と蛍光強度の関係

注：黒丸、483 nmでの蛍光強度；白丸、574 nmでの蛍光強度。

483 nmおよび574 nmのそれぞれの蛍光波長でのCa(La_{1-x}Dy_x)B₇O₁₃ (x = 0.01 ~ 0.30) ガラスの励起スペクトルを図5に示す。483 nmおよび574 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付近にピークが観測される。325、350、363、387および426 nm付近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)。483 nmおよび574 nmの蛍光波長での励起スペクトルも、x = 0.06で、そして351 nmに最も強いピークが観測された。

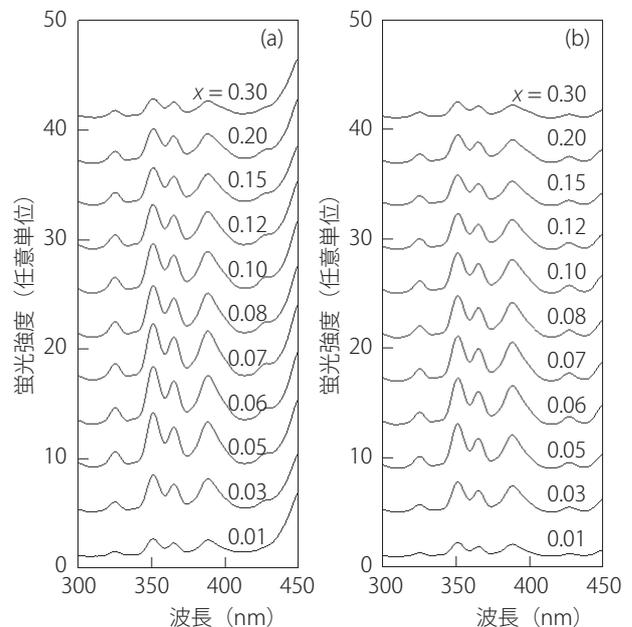


図5：蛍光波長483 nm (a) および蛍光波長574 nm (b) でのCa(La_{1-x}Dy_x)B₇O₁₃ (x = 0.01 ~ 0.30) ガラスの励起スペクトル

3.3 M^{II}(La_{0.94}Dy_{0.06})B₇O₁₃ (M^{II}: Mg, Ca, Sr, Ba) 蛍光ガラス 作製したM^{II}(La_{0.94}Dy_{0.06})B₇O₁₃ (M^{II}: Mg, Ca, Sr, Ba) は、

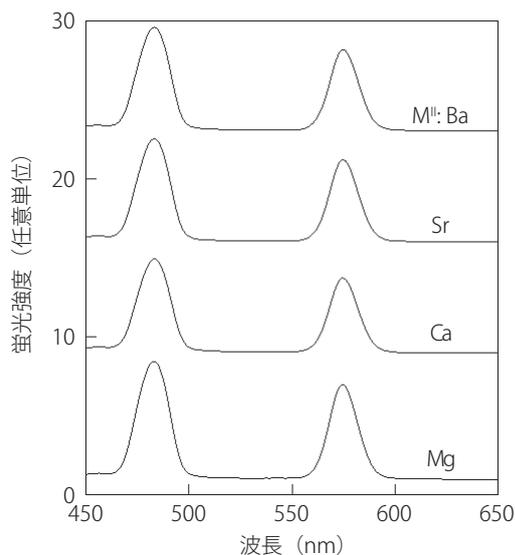


図6：351 nm で励起した $M^{II}(\text{La}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}$ (M^{II} : Mg、Ca、Sr、Ba) ガラスの蛍光スペクトル

すべて透明であった。また、それらの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)であることが確認できた。 $M^{II}(\text{La}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラスについて、351 nmの波長で励起した蛍光スペクトルを図6にまとめた。483 nmおよび574 nmに観測されるMgガラスの蛍光強度は、Ca、Sr、Baガラスの蛍光強度に較べて僅かに強い。これは、Mgガラス中では発光イオンである Dy^{3+} の周りの対称性が、Ca、Sr、Baガラスに較べて低く、強い白色発光を示すと考えられる。

483 nmおよび574 nmのそれぞれの蛍光波長での $M^{II}(\text{La}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}$ (M^{II} : Mg、Ca、Sr、Ba) ガラスの励起スペクトルも図5と同様に、483 nmおよび574 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付近にピークが観測された。また、483 nmおよび574 nmの蛍光波長での励起スペクトル共に、351 nmで最も強いピークが観測された。

3.4 $\text{Ca}(\text{RE}^{III}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}$ (RE^{III} : La、Gd、Y) 蛍光ガラス

作製した $\text{Ca}(\text{RE}^{III}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}$ (RE^{III} : La、Gd、Y) の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)であることが確認できた。しかしながら、LaおよびGdガラスが透明であるのに対し、Yガラスは白濁していた。 $\text{Ca}(\text{RE}^{III}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}$ ガラスについて、351 nmの波長で励起した蛍光スペクトルを図7にまとめた。Yガラスは、白濁化により励起光の吸収率が高くなり蛍光強度の向上、もしくは発光した蛍光が白濁化により吸収され蛍光強度の低下が考えられたが、La、Gd、Yガラスの蛍光強度に顕著な差は観測されなかった。

483 nmおよび574 nmのそれぞれの蛍光波長での $\text{Ca}(\text{RE}^{III}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}$ (RE^{III} : La、Gd、Y) ガラスの励起スペクトルも図5と同様に、483 nmおよび574 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付近にピークが観測された。また、483 nmおよび574 nmの蛍光

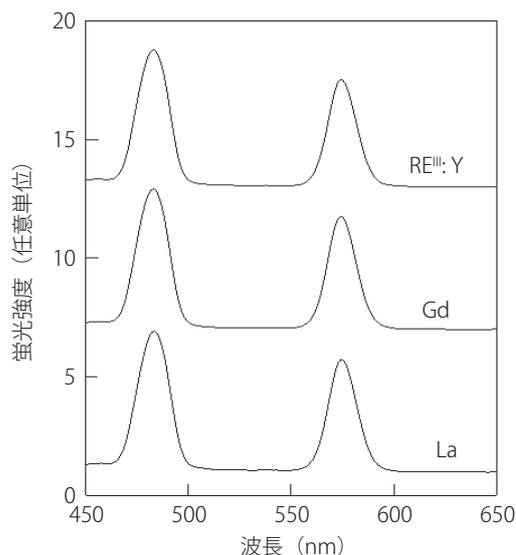


図7：351 nm で励起した $\text{Ca}(\text{RE}^{III}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_7\text{O}_{13}$ (RE^{III} : La、Gd、Y) ガラスの蛍光スペクトル

波長での励起スペクトル共に、351 nmで最も強いピークが観測された。

3.5 $\text{Ca}(\text{La}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_y\text{O}_{13}$ ($y = 3 \sim 7$) 蛍光ガラス

$\text{Ca}(\text{La}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_y\text{O}_{13}$ ($y = 1 \sim 7$) 組成物粉末をアルミナ坩堝に詰め、大気雰囲気下1,100 °Cにて5時間熔融したところ、 $y = 5 \sim 7$ で透明なガラスが得られた。 $y = 3, 4$ は1,300 °Cに上げた場合に熔融しガラスが得られたが、 $y = 1, 2$ は熔融しなかった。 $y = 3 \sim 7$ 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)であることが確認できた。透明なガラスが得られた $y = 3 \sim 7$ について、351 nmの波長で励起した蛍光スペクトルを図8にまとめた。

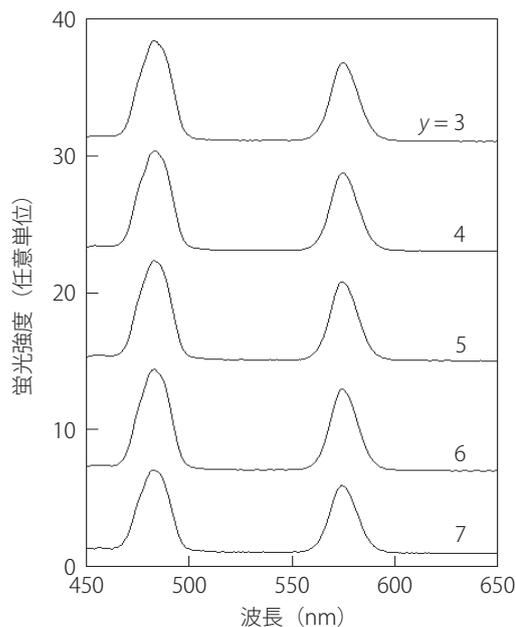


図8：351 nm で励起した $\text{Ca}(\text{La}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})\text{B}_y\text{O}_{13}$ ($y = 3 \sim 7$) ガラスの蛍光スペクトル

$y = 7$ の蛍光強度に対して、 $y = 3 \sim 6$ の蛍光強度は1.2倍程度高かった。その要因として、 $y = 3 \sim 6$ ガラス中では発光イオンである Dy^{3+} の周りの対称性が $y = 7$ ガラスに較べて低く、強い白色発光を示すと考えられる。

483 nm および 574 nm のそれぞれの蛍光波長での $Ca(La_{0.94}Dy_{0.06})B_7O_{13}$ ($y=3 \sim 7$) ガラスの励起スペクトルも図5と同様に、483 nm および 574 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 付近にピークが観測された。また、483 nm および 574 nm の蛍光波長での励起スペクトル共に、351 nm で最も強いピークが観測された。

4. まとめ

$Ca(La_{1-x}Dy_x)B_7O_{13}$ ($x = 0.01 \sim 0.30$) ガラス、 $M^{II}(La_{0.94}Dy_{0.06})B_7O_{13}$ ($M^{II} : Mg, Ca, Sr, Ba$) ガラス、 $Ca(RE^{III}_{0.94}Dy_{0.06})B_7O_{13}$ ($RE^{III} : La, Gd, Y$) ガラス、 $Ca(La_{0.94}Dy_{0.06})B_7O_{13}$ ($y = 3 \sim 7$) ガラスの Dy^{3+} 白色発光を調べた。 $Ca(La_{0.94}Dy_{0.06})B_7O_{13}$ ($y = 3, 4$) は 1,300 °C で、その他は 1,100 °C に熔融でき、白濁した $Ca(Y_{0.94}Dy_{0.06})B_7O_{13}$ ガラス以外は透明なガラスが作製できた。すべての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)であることがわかった。また、作製したガラスを 800 °C の再加熱し結晶化を試みたが、結晶化は認められなかった。作製したすべてのガラスにおいて、351 nm の波長で励起し測定した蛍光スペクトルには、483 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$) と 574 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) に蛍光ピークが観測された。また、365 nm の UV ランプ照射下では強い白色発光が目視にて観察された。 $Ca(La_{1-x}Dy_x)B_7O_{13}$ ガラスの 483 nm と 574 nm の蛍光ピーク強度共に、 $x = 0.01 \sim 0.06$ では Dy 量が増えるに従い強くなり、 $x = 0.06$ 以上では低下した。 $M^{II}(La_{0.94}Dy_{0.06})B_7O_{13}$ ガラスでは Mg ガラスの蛍光強度が Ca, Sr, Ba ガラスに較べて、また $Ca(La_{0.94}Dy_{0.06})B_7O_{13}$ ガラスでは $y = 3 \sim 6$ ガラスの蛍光強度が $y = 7$ ガラスに較べて僅かに強かった。 Mg ガラスおよび $y = 3 \sim 6$ ガラスでの僅かに強い蛍光強度には、 Dy^{3+} の周りの対称性の低さが影響していると考えられる。

今後は Dy^{3+} の周りの対称性の低さと蛍光強度の関係に注目し、 $Ca(La_{0.94}Dy_{0.06})B_7O_{13}$ ($y = 3 \sim 6$) ガラス中の Ca^{2+} や La^{3+} を 2 ~ 6 価の $Zn^{2+}, Sc^{3+}, Zr^{4+}, Nb^{5+}, Mo^{6+}$ などに置換したガラスの作製とその蛍光特性についての検討を進めていく計画である。

引用文献

赤井智子 (2019). 蛍光ガラスの研究開発の現状と実用化への課題. *New Glass*, Vol. 34, No. 126, 3-6.

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 $La_5BSi_2O_{13}:Dy^{3+}$ phosphor coatings for light-emitting diodes. *Thin Solid Films*, Vol. 698, 137865.

Guo, R., Tang, S., Cheng, B., and Tan, D. (2013). A new red emitting phosphor: $La_2SrB_{10}O_{19}:Eu^{3+}$. *Journal of Luminescence*. Vol. 138, 170-173.

Nakayama, S. (2019). Red-light emission characteristics of

$Sr_x(La_{9.2-x}Eu_{0.8})(SiO_4)_6O_{3-x/2}$ ($x=2-6$) oxy-apatite phosphors. *Optik*, Vol. 182, 944-948.

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 (2020). 高輝度白色発光 Dy^{3+} 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, Vol. 9, No. 2, 133-136.

Nakayama, S. (2021). Fluorescence properties of $Sr_x(La_{9.2-x}Tb_{0.8})(SiO_4)_6O_x$ ($x=2-6$) prepared by heat-treating mixtures of $SrCO_3, La_2O_3, SiO_2$, and Tb_4O_7 . *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 129, 223-225.

Risheng, C., Jinggen, H., Ling, L., and Yan, X. (1988). Study of the new boron-rich calcium rare earth borate $CaLnB_7O_{13}$. *Materials Research Bulletin*, Vol. 23, 1699-1744.

沢登成人 (2004). 蛍光ガラスの開発. マテリアルインテグレーション, Vol. 17, No. 3, 51-56.

Wang, L., Guo, Z., Wang, S., Zhang, H., Lv, H., Wang, T., and Su, C. (2020). $20.70Na_2CO_3 \cdot 0.94Gd_2O_3 \cdot 2.06P_2O_5 \cdot 39.40H_3BO_3 \cdot 36.57SiO_2 \cdot 0.33Sb_2O_3 - xDy_2O_3$ ($x=0.7\%$). *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 543, 120091.

Xiong, F. B., Liu, S. X., Lin, H. F., Meng, X. G., Lian, S. Y., and Zhu, W. Z. (2018). A novel white-light-emission phosphor Dy^{3+} -doped $CaLaB_7O_{13}$ under UV excitation. *Optics and Laser Technology*, Vol. 106, 29-33.

Xiong, F. B., Luoa, J. J., Lina, H. F., Menga, X. G., Wang, Y. P., Shen, H. X., and Zhu, W. Z. (2018). Luminescence properties of $CaLaB_7O_{13}: Eu^{3+}$ red-emitting phosphors for near UV-based white LED. *Optik*, Vol. 156, 31-38.

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, Vol. 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 $Ca_{2.85}Li_{0.15}(PO_4)_{1.85}(SO_4)_{0.15}:Dy^{3+}$ white-emitting phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 817, 152761.

(受稿：2022年10月26日 受理：2022年11月9日)