[研究論文]

Eu^{3+}を発光イオンとする新しいアルミン酸カルシウム系蛍光体
――材料分析室利用研究成果、その XXX(2)――

竹本稔・櫻井翔太

応用化学科

Calcium sulfo-aluminate phosphors activated by Eu^{3+} ions
--Research works accomplished by using materials analysis facilities: XXX(2)--

Minoru TAKEMOTO, Shota SAKURAI

Abstract

The samples with the composition of $(Ca_{1-x}Eu_x)_8[Al_{12}O_{24}](SO_4)_2$ were synthesized by a solid state reaction method with the aim of introducing Eu ions into calcium sulfo-aluminate $Ca_8[Al_{12}O_{24}](SO_4)_2$. Under irradiation of ultraviolet light with 254 nm, the samples exhibited red to orange fluorescence. From the emission spectra, it was confirmed that Eu ions were under a trivalent state in the samples. Fluorescence intensity increased with x till x = 0.003, and decreased with increasing x.

Keywords: Phosphor, Calcium sulfo-aluminate, Eu-ions, Ceramics

1. はじめに

現在実用化されている蛍光体のほとんどは 1 種類以上の金属元素を含む酸化物などをホストとし、これに希土類イオンを発光イオンとして微量添加して製造されている。そして蛍光特性はホストと発光イオンの組み合わせによって様々に変化する。材料開発の観点からは安価で安定的に確保しやすい元素を用いることが望ましい。そこで本研究では、ホストとして $Ca_8[Al_{12}O_{24}](SO_4)_2$（以下 CAOSO）を選んだ。

ホスト物質 CAOSO は温度によって結晶構造が変化し、常温では斜方晶系の構造(空間群: *Pcc*2(No. 27))が最も安定である[1]。結晶構造描画ソフトウェア VESTA [2]で描画した斜方晶系の CAOSO の結晶構造を図 1 に示す。CAOSO の基本構造はソーダライト $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$ と同じである。AlO4 四面体が頂点を共有して骨格構造を構成し、その隙間を Ca^{2+}と SO_4^{2-}が占有する。

発光イオンとしては 3 価のユウロピウムイオン Eu^{3+}を選んだ。一般に希土類イオンの発光は高効率であるため、Eu^{3+}はこれまでにさまざまな蛍光体の発光イオンとして使われてきた。このイオンの励起には紫外線、あるいはより短波長の光が必要で、それら励起功の照射により概ね波長 585 nm 付近や、610 nm～620 nm の波長で特徴的な発光を示す[3-5]。

6 配位イオン半径[6]を比較すると、Eu^{3+}は 0.0947 nm、一方、Ca^{2+}は 0.1 nm、Al^{3+}は 0.0535 nm、S^{6+}は 0.029 nm である。よってイオン半径だけを考慮するならば、Eu^{3+}は Ca^{2+}サイトを占有すると考えられる。そこで本研究では調

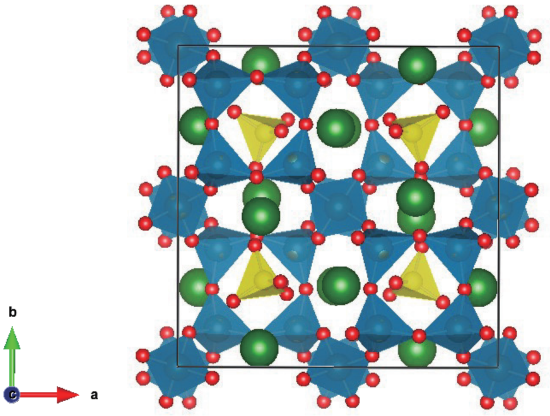

図 1　斜方晶の $Ca_8[Al_{12}O_{24}](SO_4)_2$ の結晶構造。図を見やすくするため[0 0 1]方向への投影図を示している。緑色の球は Ca、青色の四面体は AlO_4 四面体、黄色の四面体は SO_4 四面体を表している。

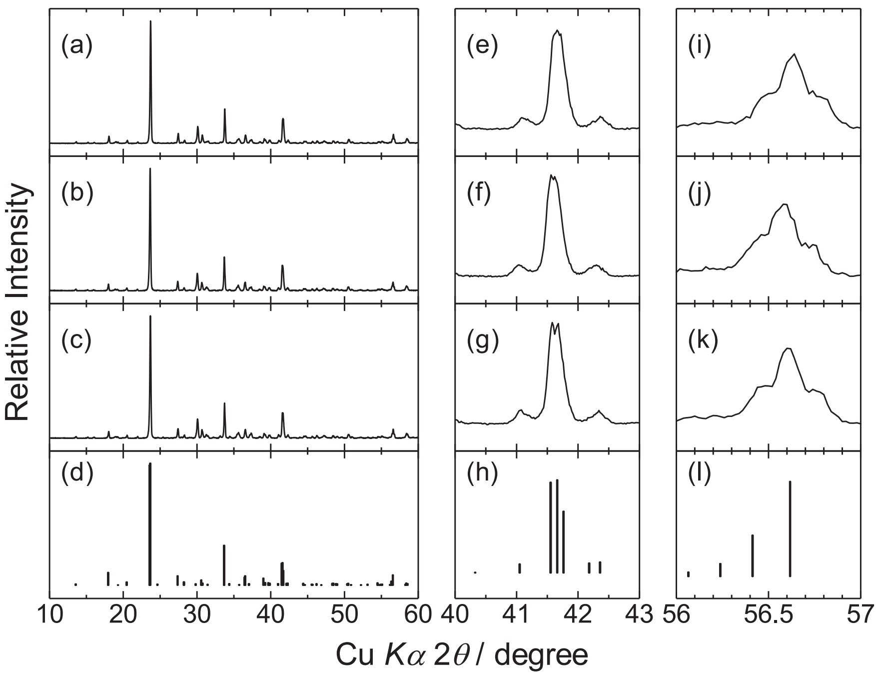

図 2　試料の粉末 X 線回折測定結果と粉末 X 線回折データベースとの比較。(a)、(e)および(i)は $x = 0$ の試料の測定結果、(b)、(f)および(j)は $x = 0.003$ の試料の測定結果、(c)、(g)および(k)は $x = 0.007$ の試料の測定結果である。(d)、(h)および(l)は斜方晶の CAOSO のデータ(#85-2210)である。

合組成として$(Ca_{1-x}Eu_x)_8[Al_{12}O_{24}](SO_4)_2$を採用した。合成の結果および得られた試料の蛍光特性について報告する。

2.　実験方法

試料は固相反応法によって合成した。$CaCO_3$ (関東化学、99.995 %)、$CaSO_4・2H_2O$ (関東化学、98 %)、α-Al_2O_3 (高純度化学、99.9 %)、Eu_2O_3 (レアメタリック、99.9 %)を出発原料に用いた。Eu_2O_3 以外はそれぞれあらかじめ灼熱減量を測定し、それを考慮して、化学量論比になるよう秤量した。Eu^{3+}導入量 x は 0、0.001、0.002、0.003、0.004、0.005、0.007 とした。

秤量した原料を瑪瑙乳鉢に移し入れ、エタノールを注ぎ、湿式混合を 3 回繰り返し行った。エタノールを十分に乾燥させた後、混合粉をアルミナるつぼに移し入れ、空気中 1473 K で 6 h 加熱という条件で焼成を 2 回行った。1 回焼成を終えた試料についてはエタノール中で湿式粉砕・混合を行い、乾燥後 2 回目の焼成を行った。

得られた試料についてそれぞれ粉末 X 線回折測定(RINT2500、Rigaku)を行い、生成相の同定を行った。また、試料の蛍光特性を調査するために、波長 254 nm の紫外線を照射した際の目視による観察を行った。さらに分光蛍光光度計(FP-8300, Jasco)を用いて室温で励起・蛍光スペクトルの測定を行った。すべてのスペクトルは、200 nm〜400 nm の範囲ではローダミン B の蛍光特性を用いて、400 nm〜900 nm の範囲では副標準ハロゲン光源(ESC-842、Jasco)を用いて補正した。

3.　実験結果と考察

図 2 に $x = 0$、0.003、0.007 の試料の粉末 X 線回折測定結果、および斜方晶の$Ca_8[Al_{12}O_{24}](SO_4)_2$のデータを示す。プロファイル全体の比較((a)〜(d))、あるいは特徴的なプロファイルが見られる角度範囲での比較((e)〜(h)、および(i)〜(l))から、いずれの試料においても、斜方晶の CAOSO が主相として生成していることが分かる。(a)〜(d)をもう一度比較すると斜方晶の CAOSO 以外の回折ピークが見られ、不純物が共存していることが示唆された。

図 3 は不純物を同定した結果である。いずれの試料においても $CaAl_2O_4$ が不純物相として最も多く検出された。x が増加するとこの $CaAl_2O_4$ の生成量が増加している。$x = 0.007$ の試料ではそれに加えてごく微量の $CaSO_4$ や CaO が検出された。$CaSO_4$ は原料として用いた $CaSO_4・2H_2O$ が加熱脱水して生じたものと思われる。CaO は、反応に関与しないまま $CaSO_4$ の高温での加熱分解により生成したものと推測している。

得られた試料に UV ランプを用いて波長 254 nm の紫外線を照射したときの試料の発光のようすを図 4 に示す。いずれの組成の試料においても赤〜ピンク色に発光した。また、いずれの組成においても残光は観察されなかった。

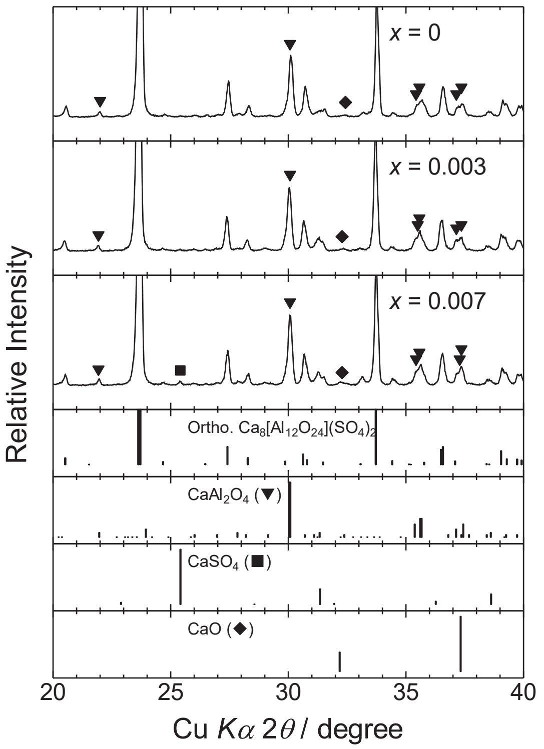

図 3　試料に含まれる不純物の同定の結果

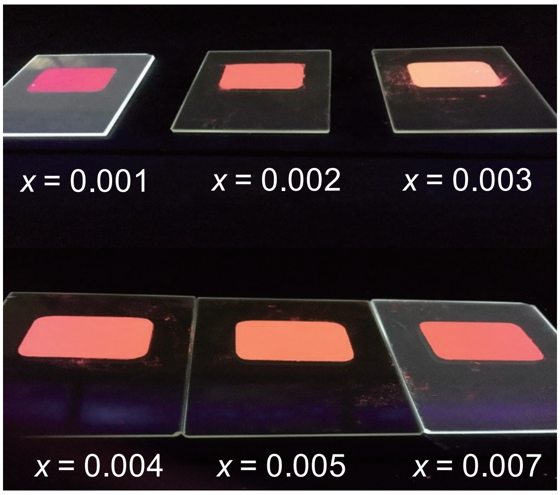

図 4　254 nm の紫外線を照射したときの試料の発光のようす

なお、$x = 0$ の試料では発光は確認されなかったため、この発光は導入した Eu によるものと考えられる。

図 5 に得られた試料の発光スペクトル測定結果を示す。いずれの組成の試料においても波長 242 nm～244 nm の励起によって特徴的な発光スペクトルが測定された。$x = 0.007$ のスペクトルで示すようにそれぞれの発光ピークは Eu^{3+}による発光[3-5]であると帰属され、合成した試料には Eu^{3+}が導入され、発光に寄与していることが確認された。

次に Eu^{3+}が CAOSO 中のいずれのサイトを占有しているか検討する。Eu^{3+}の $^5D_0 - {}^7F_2$ 遷移による発光強度と $^5D_0 - {}^7F_1$ 遷移による発光強度の比は Eu^{3+}の占有サイトの対称性を強く反映することが知られている[7]。Eu^{3+}が反転対称のないサイトを占有している場合、$^5D_0 - {}^7F_2$ 遷移による発光が強く出現し、両者の強度比は大きくなる。例えば $CaWO_4:Eu^{3+}$の場合、Eu^{3+}は Ca^{2+}サイトを占有するが、そのサイトは S_4 の対称のため反転対称のないサイトである。この $CaWO_4:Eu^{3+}$では、比の値は 6 を超える[7]。表 1 に本研究の試料について求めた強度比の値をまとめる。特に調合組成依存性は見られず、いずれの試料においても概ね 2.5～2.9 の範囲の値となり $CaWO_4:Eu^{3+}$と比較すると小さ

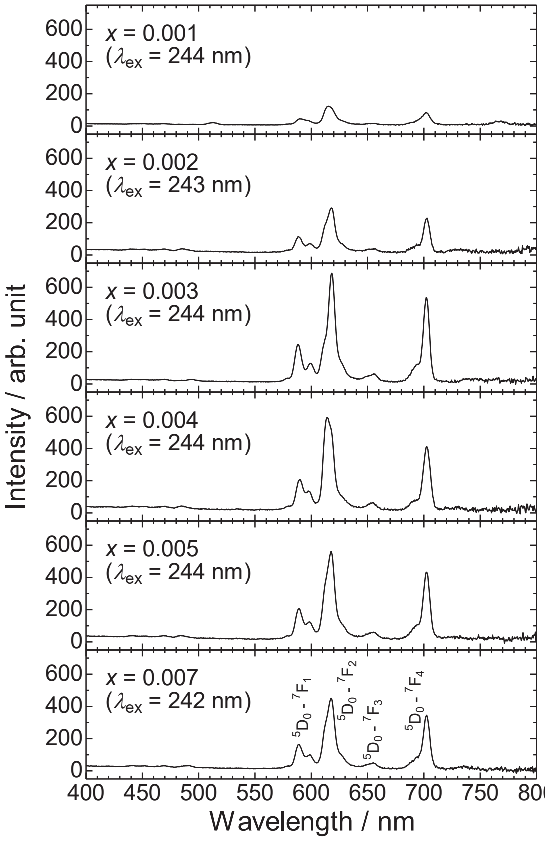

図 5　試料の発光スペクトル

表 1　$^5D_0 - {}^7F_2$ 遷移による発光強度と $^5D_0 - {}^7F_1$ 遷移による発光強度の比

x	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.007
強度比	2.75	2.54	2.80	2.87	2.73	2.75

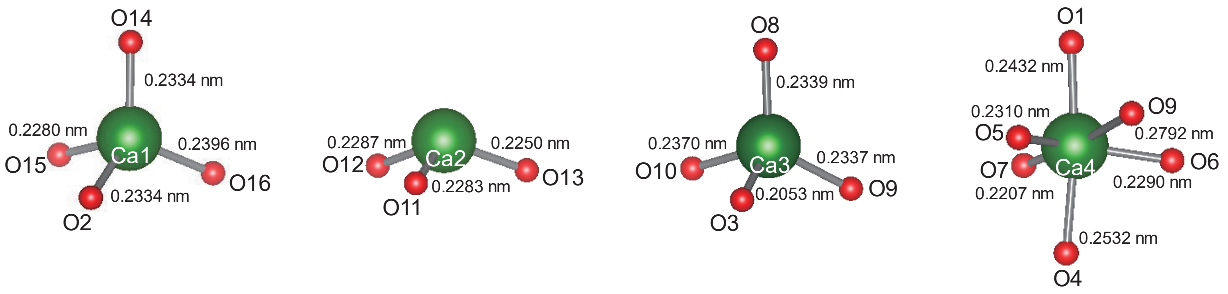

図 6 斜方晶の $Ca_8[Al_{12}O_{24}](SO_4)_2$ の中の 4 種類の Ca サイト周辺の局所構造

い。Cuesta ら [1] によって精密化された斜方晶の $Ca_8[Al_{12}O_{24}](SO_4)_2$ の結晶構造データを用い、ソフトウェア VESTA[2]で描画した 4 種類の Ca サイトの局所構造を図 6 に示す。Ca1 サイトと Ca3 サイトは四面体形のサイト、Ca2 サイトは三方錘形でいずれも反転対称がない。Ca4 サイトは八面体形のサイトである。反転対称のある正八面体形から著しく歪んでいる。さらなる詳細な検討が必要であるが、試料中で Eu^{3+}が占有するサイトはこの Ca4 サイトである可能性が最も高いと考えられる。

発光強度は Eu^{3+}導入量によって異なっている。$^5D_0 - {}^7F_2$ 遷移に伴う発光強度と Eu^{3+}導入量の関係を図 7 に示す。発光強度は $x = 0.003$、つまり 0.3 %で最大となる。一般に、蛍光体においては発光イオンを過剰に導入すると濃度消光によって発光強度が低下する現象がみられる。先に紹介した Eu^{3+}含有蛍光体では発光強度が最大となり、それを超えると濃度消光が起こる。つまり本研究の試料ではこれらの蛍光体よりも少ない導入量で濃度消光が起こっていることになる。よって $x = 0.003$ で発光強度最大となるという結果は濃度消光とは関係がないと考えられる。先に Eu^{3+}の占有サイトの可能性として Ca4 サイトを指摘した。これが正しければ試料中で Ca^{2+}の一部が Eu^{3+}で置換されていることになる。このイオン置換が行われても電気的中性条件が維持されるためには、何らかの陽イオンの欠損あるいは過剰な陰イオンの導入が同時に起こらなければな

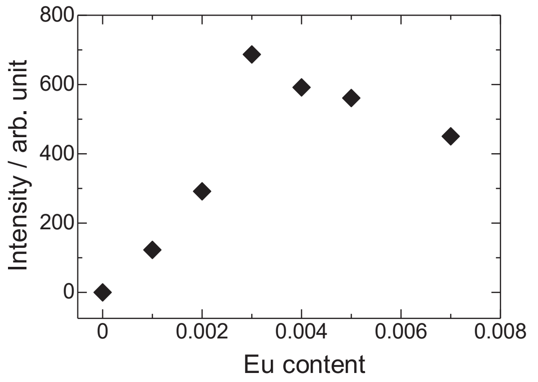

図 7 $^5D_0 - {}^7F_2$ 遷移に伴う発光強度の Eu 導入量依存性

らない。Eu^{3+}導入量が極微量であるため実験的に明らかにすることは難しいが、母体となる物質 $Ca_8[Al_{12}O_{24}](SO_4)_2$ が「陽イオンの欠損あるいは過剰な陰イオンの導入」をほとんど許容しない物質であるならば、Eu^{3+}の置換固溶限界が $x = 0.003$ にあり、それを超えると調合組成とともに不純物が増加し、結果として発光強度が低下するのではないかと考えられる。

4. まとめ

本研究では、固相反応法によって調合組成が $(Ca_{1-x}Eu_x)_8(Al_{12}O_{24})(SO_4)_2$ である化合物を合成した。粉末 X 回折測定の結果から、空気中 1473 K の焼成を 2 回繰り返すことで比較的良質の試料が得られることが確認された。Eu を含む試料はいずれも 254 nm の紫外線照射下で赤色の蛍光を示した。発光スペクトルの測定によってその蛍光は Eu^{3+}に由来するものであり、Eu は試料中に 3 価の状態で導入されていることが分かった。また、$x = 0.003$ で発光強度が最大になることが分かった。

参考文献

[1] Ana Cuesta, Angeles G. De la Torre, Enrique R. Losilla, Vanessa K. Peterson, Pawel Rejmak, Andrés Ayuela, Carlos Frontera, and Miguel A. G. Aranda: Structure, Atomistic Simulations, and Phase Transition of Stoichiometric Yeelimite, Chem. Mater., 25(9), 1680, (2013).

[2] K. Momma and F. Izumi: VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, J. Appl. Crystallogr., 44, 1272, (2011).

[3] Yingjun Meng, Weiren Zhao, Long Wang, Yiyang Zhou, Miao He, and Yanjuan Zhu: A novel red persistent luminescence from Eu^{3+}-doped $CdGeO_3$ phosphor, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 28(6), 4984, (2017).

[4] S. Som, A. K. Kunti, Vinod Kumar, Vijay Kumar, S. Dutta, M. Chowdhury, S. K. Sharma, J. J. Terblans, and H. C.Swart: Defect correlated fluorescent quenching and electron phonon coupling in the spectral transition of Eu^{3+} in $CaTiO_3$ for red

emission in display application, J. Appl. Phys., 115, 193101, (2014).
[5] Tian Xu, Qi Zhang, Xiaojuan Yang, Quan Liu, Lixi Wamg, Le Zhang, Qitu Zhang: Luminescence characteristics of single-phase white-emitting phosphor Sr_2CeO_4:Eu^{3+}: J. Mater. Sci. Mater. Electron., 28(14), 10131, (2017).
[6] R. D. Shannon: Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, Acta Crystallogra.,A32, 751, (1976).
[7] Yiguo Su, Liping Li, and Guangshe Li: Synthesis and optimum luminescence of CaWO4-based red phosphors with codoping of Eu^{3+} and Na^{+}, Chem. Mater., 20, 6060, (2008).