

## 焼結法によって作製したユーロピウムを添加した SrMg<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 蛍光体の作製条件による発光特性の変化

前田 幸治<sup>a)</sup>・藤原 光二郎<sup>b)</sup>・久米田 朋晃<sup>c)</sup>・境 健太郎<sup>d)</sup>

### Luminescence Properties of Eu-doped SrMg<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Prepared by Sintering Method

Kouji MAEDA, Koujiro FUJIHARA, Tomoaki KUMEDA, Kentaro SAKAI

#### Abstract

Phosphate compounds have lower melting points than other inorganic oxide materials as well as wide band gap and good stability. The luminescence spectrum of divalent europium (Eu<sup>2+</sup>) has characterized by intense and broad peak excited by UV light. Then Eu doped phosphates are one of the useful phosphor in the visible light range. We reported here luminescence properties of Eu-doped phosphate compounds SrMg<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. The samples prepared in H<sub>2</sub>/Ar gas flow were the largest and the sharpest luminescence spectrum in 410 nm band identified the transition from divalent europium ions. The spectra showed broader and smaller shapes in the condition of condition of lower temperatures sintering or in ambient air. Elasticoluminescent has not obtained by all these samples in this time.

**Keywords:** phosphate, photoluminescence, europium, sintering

#### 1. はじめに

希土類イオンの光学的応用は長い歴史を持っており、中でも単結晶、粉末、ガラスを用いた発光材料は特に重要である。希土類イオンの中でも Eu イオンは添加するホスト材料によって発光ピーク波長が 370~650 nm まで変化し、発光は近紫外から可視域に位置し、紫色から赤色まで示す。発光色は母材を変えることにより自由に変えることができるため、様々な分野で応用されており蛍光ランプや赤外検出などに使用されている。また、結晶内に格子欠陥を持つ SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> や CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を母材とし発光中心 Eu を用いることで、長残光蛍光体として利用されており、近年では応力発光体としての報告例もある。応力発光とは 1990 年後半に報告された新しい発光で、弱い力に対して敏感に反応し強い可視光を繰り返し放射できる発光<sup>1)</sup>である。構造物に塗布することで目視できない疲労や亀裂や、検出不可能な亀裂先端の応力集中を可視化でき、様々な構造物の亀裂発生などの異常を検知するセンサシステムとして利用可能であることが実証されている<sup>2)</sup>。

Eu<sup>3+</sup>、Eu<sup>2+</sup>イオンのエネルギー準位を図 1 に示す。Eu<sup>3+</sup>の発光は、励起された電子はその下の準位とのエネルギー差が広く長寿命な <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 準位まで緩和し、ここから <sup>7</sup>F<sub>j</sub>

(j = 1, 2, 3, 4) 準位へ遷移するときそれぞれ 557 nm、595 nm、618 nm、652 nm の赤色発光を示す。また、Eu<sup>2+</sup>の発光は下の準位とのエネルギー差が広い 4f<sup>6</sup>5d から <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> へ遷移するとき青色発光する。励起準位である 4f<sup>6</sup>5d 軌道は 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup> 軌道による遮へいがなく、周囲の配位子の影響を受けやすく、バンド構造を持つ。そのため吸収効率が大きく母材により異なる発光波長を示す。

本研究では、低コストでありバンドギャップが大きく高い化学的安定性を持つ<sup>4)</sup>リン酸化合物 SrMg<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を母材とし、発光イオンとして Eu を添加した SrMg<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の作製と光励起による発光特性を調べた。また、応力発光の応力を加えた際の発光の確認を試みた。

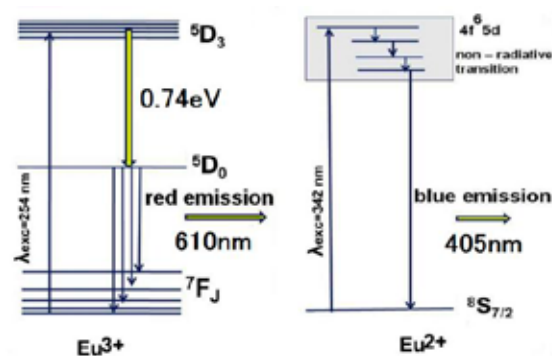


図 1. Eu<sup>3+</sup> と Eu<sup>2+</sup> のエネルギー準位図<sup>3)</sup>。

a)電気電子工学科教授

b)電気電子工学科学部生

c)電気電子工学専攻大学院生

d)産学・地域連携センター機器分析部門准教授

## 2. 実験

### 2.1 実験方法

内径 10 mm の石英ガラス管を用い、洗浄は、セミコクリン及び純水での超音波洗浄を行なった。試料は純度がそれぞれ 99.9% の炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ )、酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、炭酸マグネシウム ( $\text{MgCO}_3$ ) と純度が 99.9% のリン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) をモル濃度比が  $\text{Sr} : \text{Eu} : \text{Mg} : \text{PO}_4 = 0.99 : 0.01 : 2 : 2$  となるように混合したものを使用した。秤量した原料は乳鉢でエタノールを少量加えながら十分に混ぜ合わせて石英ガラス管に入れ、焼結させるために十分に詰めた。600°C で 1h 保持して仮焼きを行った。その後一度取出し試料を再度粉碎して石英ガラス管に詰め、電気炉内を空気、 $\text{N}_2$  ガス、還元雰囲気ガス ( $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) を 500 ml/min で流しながら、1050~1150°C で 4 時間本焼きし焼成した。完成した円柱状のバルクサンプルは切り出して光学測定用に紙やすりで研磨を行ない、直径 6 mm、厚さ 2 mm とした。

### 2.2 評価方法

評価は X 線回折 (XRD) 測定、フォトルミネッセンス (PL) 測定、フォトルミネッセンス励起 (PLE) 測定を行った。XRD では PANalytical X'Pert XRD を用いて粉末回折法で測定を行った。PL は He-Cd レーザー (波長 325 nm, 4 mw) を励起光源とし、室温で発光スペクトルの測定を行った。PLE は株式会社島津製作所の RF-5300PC を用いて計測した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 X 線回折測定

$\text{H}_2/\text{Ar}$  ガス中、1050°C で本焼きした試料の XRD パターンを図 2 に示す。この結果から作製した試料はほとんどが目標の物質である  $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2$  となっているが、 $\text{SrMgP}_2\text{O}_7$  などのピークも見られるため単相とはなっていないことがわかった。

### 3.2 PL および PLE 測定

図 3 に  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ガス中、1150°C で焼成した試料の PL 測定及び PLE 測定の結果を示す。PLE は蛍光波長 411 nm をモ

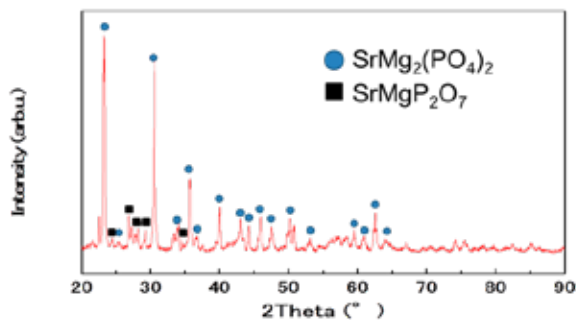


図 2.  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ガス中 1050°C で作製した試料の XRD パターン。

ニタシ、PL は 269 nm の励起波長で測定した。PL スペクトルは 411 nm にブロードなピークが得られた。これは図 1 に示す  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの  $4f^65d$  から  $^8\text{S}_{7/2}$  の電子遷移と同一した。

PLE スペクトルでは 269 nm にピークを持ち 250 nm 付近から 350 nm 付近にかけて幅の広いピークが確認された。これは図 1 に示す  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの  $4f^65d$  から  $^8\text{S}_{7/2}$  の電子遷移が幅のあるバンド状の準位となっているため、図 3 のようなスペクトルになったと考えられる。このバンド状の  $4f^65d$  準位の波長帯は 270 nm から 380 nm でエネルギー差は 1.33 eV 相当する。文献によると PLE スペクトルから計算した  $4f^65d$  準位の帯は  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$  で 1.49 eV<sup>5)</sup>、 $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4 : \text{Eu}^{2+}$  で 1.74 eV<sup>6)</sup> となり、ほぼ一致したが、他よりやや小さい値となった。

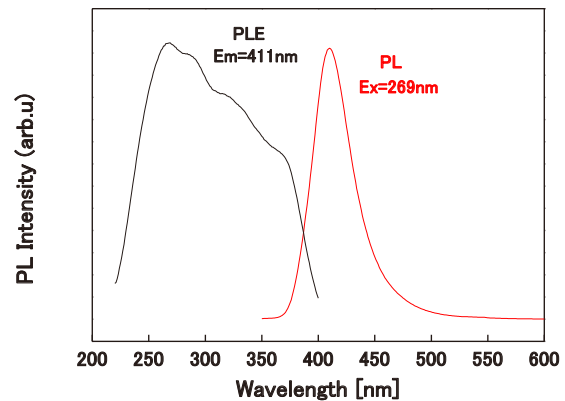


図 3.  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ガス中 1150°C で焼成した試料の PL (右) 及び PLE (左) スペクトル。

### 3.3 作製条件による PL スペクトルの変化

図 4 に各作製条件での PL スペクトルを示す。空气中 1050°C と  $\text{N}_2$  ガス中 1050°C で焼成した試料では 600 nm 前後で鋭い 4 つのピークが見られる。これは図 1 に示す  $\text{Eu}^{3+}$  の  $^5\text{D}_0$  から  $^7\text{F}_j$  ( $j=1, 2, 3, 4$ ) への緩和による電子遷移と同一した。

次に  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ガス中で焼成した試料では 1150°C で 410 nm 付近に 1 つのブロードなピークが得られた。 $\text{N}_2$  ガス中と同様のこのピークは、図 1 に示す  $\text{Eu}^{2+}$  の  $4f^65d$  と  $^8\text{S}_{7/2}$  のエネルギー差が 410 nm に相当するので、この電子遷移と同一した。空气中及び  $\text{N}_2$  ガス中では同じ起因と思われるピークが少しずれて 400 nm に見られた。最後に空气中では小さいが、 $\text{N}_2$  ガス中と  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ガス中 1050°C では、450、480 nm 付近にブロードなピークが見られた。

これらの結果を考察する。空气中、 $\text{N}_2$  ガス中で焼成した試料でのみ  $\text{Eu}^{3+}$  特有のピークが確認できた。空气中では十分に酸化されて  $\text{Eu}^{3+}$  が生成されたためだと考えられる。 $\text{N}_2$  ガス中では、電気炉内は、脱離した酸素の影響などでまだ完全な還元雰囲気になっていなかったと思われる。また、 $\text{Eu}^{2+}$  のピークの方が強く表れているのは、 $\text{Eu}^{2+}$  が  $\text{Eu}^{3+}$

より発光効率が高いためだと思われる。

H<sub>2</sub>/Ar ガス中で焼成した試料でピーク強度が強くなっているが、これは焼成時に原料の Eu<sup>3+</sup>が還元されて Eu<sup>2+</sup>が生成されたためだと考えられる。次に、同じ H<sub>2</sub>/Ar ガス中で焼成温度が低い 1050℃の条件で作製したものより強度が強くなったのは、高い温度で焼成することにより母材の結晶性がよくなったため、又は、Eu の還元が進んだためと考えられる。

N<sub>2</sub> ガス中、H<sub>2</sub>/Ar ガス中 1050℃で作製した試料では、410 nm 以外に 450 nm と 480 nm 付近に 2 つのピークが見られた。これらのピークは結晶中に存在する配位数の異なる Sr サイトに Eu<sup>2+</sup>がトラップされ、酸素イオンとの距離が変わり結晶場から受ける影響が変化しピーク位置が変化した<sup>7)</sup>という報告がある。同様の原因で Eu<sup>2+</sup>のピークが異なる 3 つになったと思われる。

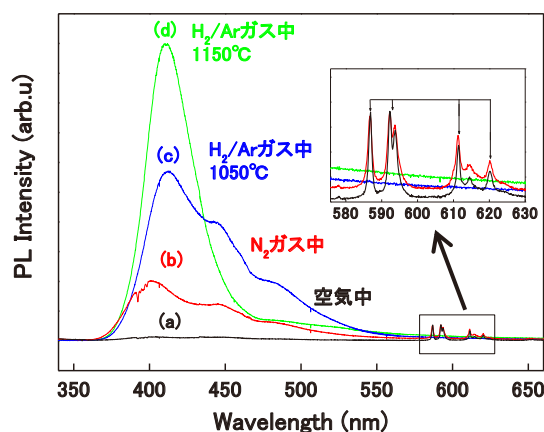


図 4. 各条件下で焼成した試料の PL スペクトル。  
(a)空気中 1050℃ (b)N<sub>2</sub> ガス中 1050℃  
(c)H<sub>2</sub>/Ar ガス中 1050℃ (d)H<sub>2</sub>/Ar ガス中 1150℃

### 3.4 応力発光測定

今回初めて応力発光を測定するので、標準試料として市販のものを用いた。試料は乳鉢で粉状に粉碎しエポキシ樹脂と混ぜアルミ板に 0.2 mm 程度の厚さで塗布した。測定方法は、暗室で固定したアルミ板をピンセットでなぞり、

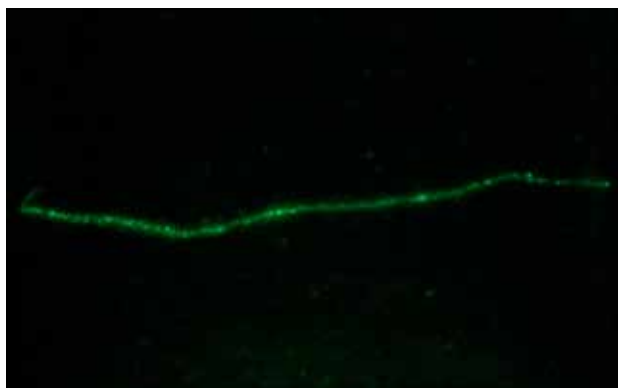


図 6. 標準試料の応力発光の様子。

その様子をカメラを用いて撮影した。図 6 に標準試料での応力発光の様子を示す。

応力発光は Eu<sup>2+</sup>からの発光と知られているので H<sub>2</sub>/Ar ガス中で作製したものを同様の方法で測定したが発光は確認できなかった。この結果、今回作製したサンプルは市販のものより応力発光強度はかなり弱いことが分かった。この理由としては、XRD の結果で異相が出現し不純物として働いたことが考えられる。標準試料でも発光は確認できたが非常に弱く測定方法にもまだ改良の余地があったと考えられる。

## 4. 結論

ユーロピウムを添加したリン酸塩化合物の作製条件による発光特性の変化を調べた。その結果、PL 測定によって H<sub>2</sub>/Ar ガス中では Eu<sup>2+</sup>、空気中では Eu<sup>3+</sup>、N<sub>2</sub> ガス中では Eu<sup>2+</sup>と Eu<sup>3+</sup>のピークがそれぞれ確認できた。このことから、還元雰囲気である H<sub>2</sub>/Ar ガス中で焼成することで強い発光を示す Eu<sup>2+</sup>を多く含んだ蛍光体が作製できることが分かった。また、この材料は応力発光も期待されたが今回作成した試料では確認できなかった。

## 謝辞

本研究を行うにあたり PLE 測定において、宮崎大学工学部物質環境化学科の松本仁准教授の協力をいただいたことに深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) S.Kamimura, H.Yamada, Chao-NanXu: Journal of Luminescence, Vol.132, pp.526–530, 2012.
- 2) 吉田 隆:「応力発光による構造体診断技術」, エヌ・ティー・エス, pp.3-9, 2012.
- 3) R. Hari Krishna, B.M. Nagabhushana, H. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar, N. Suriya Murthy, R. Sivaramakrishna, C. Shivakumara, J.L. Rao, Tiju Thomas: Journal of Alloys and Compounds, Vol.589, pp.596–603, 2014.
- 4) C. Guo, L. Luan, X. Ding, D. Huang: Appl.Phys.A, Vol.91, pp.327–331, 2008.
- 5) N.Sawanobori:Materials Integration, Vol.17, pp. 51-56, 2004.
- 6) X. Wanga, F. Dua, D. Weia, Y. Huang, H. Jin Seo:Sensors and Actuators B, Vol.158, pp.171-175, 2011.
- 7) X. Zhang, Q. Pan, S. Il Kim, Y. Moon Yu, H. Jin Seo,:Materials Research Bulletin, Vol.51, pp28–34, 2014