

## ケイ酸塩系長残光蛍光体の合成と評価

戸田健司・今成裕一郎・野々川貴志・三好潤一\*・上松和義\*・佐藤峰夫\*

新潟大学大学院自然科学研究科, 950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050

\*新潟大学工学部, 950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050

## Synthesis and Characterization of New Long Persistent Phosphor

Kenji TODA, Yu-ichiro IMANARI, Takashi NONOGAWA, Junichi MIYOSHI,\*  
Kazuyoshi UEMATSU\* and Mineo SATO\*

Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi 950-2181

\*Faculty of Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi 950-2181

**Rare earth-doped alkaline earth silicates,  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ , with an akermanite-type structure show bright and long-lasting phosphorescence. After irradiation by a white-color fluorescent lamp (780 lm) for 5 min, the light blue emission of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  was observable by naked eye in the dark for over 100 min after removal of the excitation light source.**

[Received September 18, 2001; Accepted February 15, 2002]

**Key-words** : Long persistent phosphor, Silicate, Europium, Dysprosium, Trap

## 1. 緒言

長残光蛍光体は、時計の文字盤、照明や警告灯などに用いられる材料であり、緑色の蛍光を示す硫化亜鉛系の化合物が古くから知られている<sup>1)</sup>。従来の硫化亜鉛タイプの長残光蛍光体は残光時間が短いため、長時間の発光を必要とする用途での使用に対しては、放射性物質を添加することにより連続的な発光を維持している。しかしながら、法律により規制される放射性物質を含んでいるために、使用用途の制限や廃棄の厳しい管理が要求されていた。また、環境問題の観点からも、放射線を用いない夜光物質の開発が望まれていた。

1993年に、根本特殊化学により開発された二価のEuと三価のDyを共付活したアルミン酸塩ストロンチウムの長残光蛍光体は、放射性物質を含むことなく蛍光灯などの照明による励起で高輝度の長残光を示すために注目されてきた<sup>2)~4)</sup>。しかしながら、現在までに見だされているアルミン酸塩系長残光蛍光体の発光波長は、緑を中心とする比較的狭い波長に限られている。多彩な発光色<sup>5),6)</sup>を示す、より安価で化学的に安定な材料を得ることができれば、屋外の補助照明や道路の誘導標識のような大量に長残光蛍光体を使用する用途への幅広い展開が可能になると考えられる。既に、文献<sup>3)</sup>において、一部のアルミニウムケイ酸塩が室温で残光特性を示す可能性が示唆されているにもかかわらず、最近までケイ酸塩骨格を母体とする長残光蛍光体は報告されていなかった。

1999年に、Kodamaらは三価のセリウムをドーブした $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 及び $\text{CaYAl}_3\text{O}_7$ 結晶において365 nmでの紫外励起により室温で長残光を観測した<sup>7)</sup>。著者らが知る限り、これは結晶構造が同定されている結晶性のケイ酸塩系化合物における長残光現象の初めての報告である。2001年にLinらのグループは、アルミン酸塩化合物と同様の二価のEuと三価のDyを共付活したmervinite  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ において長残光現象を報告している<sup>8)</sup>。一方で、上述の組成を含有するケイ酸塩系蛍光体の長残光特性に関しても多くの特許が出版されているが、その多くは残光を示す結晶相を同定していないか、又は共付活イオンの有効性を明確に示していないという問題点を含んでいる<sup>9)~11)</sup>。長残光現象に重要な役割を果たしていると考えられ

ているアルミニウム<sup>7),12)</sup>を含まないケイ酸塩系長残光蛍光体の研究は、残光機構の解明という学術的な観点及び低コスト化という実用の両面から大いに注目される。

そこで、著者は、発光イオンとして母体構造に依存して多彩な発光を示す二価のEu、そしてマトリックスとして安価な $\text{SiO}_2$ 及びアルカリ土類酸化物から合成できるアルカリ土類ケイ酸塩(Ca-akermanite  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , Sr-akermanite  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , diopside  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , monticellite  $\text{CaMgSiO}_4$ , olivine  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , mervinite  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ )を選定し、系統的な調査により長残光現象を示す結晶相の同定と機構の解明を試みた。本論文では、調査したケイ酸塩の中で最も強い長残光を示したCa-akermanite  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 及びSr-akermanite  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ における共ドーブしたDyイオンの効果、Ca-akermaniteとSr-akermaniteの間の固溶系の形成による色調の変化そして推定される残光機構について論じる。

## 2. 実験

目的生成物は、通常固相反応により合成した。出発原料には、高純度の $\text{SrCO}_3$ (関東化学製, 純度99.9%),  $\text{CaCO}_3$ (関東化学製, 純度99.9%),  $\text{MgO}$ (関東化学製, 純度99.99%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (信越化学工業製, 純度99.99%),  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ (関東化学製, 純度99.95%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (高純度化学研究所製, 純度99.99%),  $\text{SiO}_2$ (関東化学製, 純度99.9%)を用い、化学量論比になるようにそれぞれ秤量した。更に、フラックスとして全量に対し10 mol%の $\text{B}_2\text{O}_3$ (高純度化学研究所製, 純度>99.9%)を加え、めのう乳鉢で十分に混合したのち乾燥することにより原料混合物を得た。

この出発原料をステンレス製の型に入れ、一軸加圧成形により40 MPaの圧力でペレットに成形する。得られたペレットをアルミナボート中でアルゴン-水素混合ガス( $\text{Ar}:\text{H}_2=95:5$ )フローの下で1200°C, 6 h焼成する。焼成後に得られたペレットを粉砕し、水洗した後に評価用の試料とした。試料の同定には、粉末X線回折装置(マックスサイエンス製, MX-Labo)を用いた。合成した化合物の結晶構造は、粉末X線回折データのRietveld解析により決定した。Rietveld解析は、プログ

ラム RIETAN97及び2000を用いた<sup>13)</sup>.

励起及び発光スペクトルは、分光蛍光光度計(日本分光製, FP-6500)により測定した。残光の測定は、波長を固定して発光の時間変化を測定するタイムスキャンモードを使用した。最適な励起波長とモニターする発光波長の位置は、通常の測定法によりあらかじめ決定した。akermanite化合物に対する励起波長は、357.2 nmに固定した。最適励起波長の光を5 min 間照射した後に、励起光側のジャッターをおろして、測定を行った。

### 3. 結果と考察

評価した六種類のケイ酸塩の中で、Ca-akermanite  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  及び Sr-akermanite  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  が強い長残光現象を示した。mervinite  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  においても残光が観察され、この結果は Lin らの報告と一致している<sup>8)</sup>。図1に発光イオンとして Eu を 1 mol%, 共ドープイオンとして Dy を 1 mol% 加えた Ca-akermanite  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  及び Sr-akermanite  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  の粉末 X 線回折パターン of the Rietveld 解析の結果を、そして結晶学的なパラメーターを表1, 2, 3, 4に示す。Kimata らと Swainson らは、希土類をドープしていない  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  及び  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  の結晶学的パラメーターに関して信頼性のおけるデータを報告している<sup>14)~17)</sup>。そのデータと比較した場合に、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  の格子パラメーターは明確に異常を示している。Kimata により報告されている未ドープの  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  の格子パラメーターは、 $a = 0.7996(1) \text{ nm}$ ,  $c = 0.5152(1) \text{ nm}$  である<sup>15)</sup>。一方で、Eu と Dy をドープした  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  の格子パラメーターは、 $a = 0.80099(1) \text{ nm}$ ,  $c = 0.51654(1) \text{ nm}$  であり、ドープによる格子の拡張を示している。ドープした二価の Eu のイオン半径(八配位で 0.139 nm) は母体構造中における二価の Sr のイオン半径(0.140 nm) とほぼ等しい。また三価の  $\text{Dy}^{3+}$  (0.1167 nm) はそれより小さいイオン半径を持つことから、この格子の拡張は結晶構造中における骨格構造のわずかな変化に起因するものである。この格子パラメーターの変化が有意であることを確認するために、未ドープの  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  に対しても Rietveld 解析を行った。精密化の結果は、 $a = 0.80003(4) \text{ nm}$ ,  $c = 0.51570(3) \text{ nm}$  ( $R_{\text{wp}} = 12.16\%$ ) となり、Kimata らの報告と一致する格子パラメーターが得られた。このような格子パラメーターの増大は、ショットキー様の構造欠陥を持つ非化学量論の希土類オルソニオブ酸塩においても観察されている<sup>18)</sup>。そのことから、本化合物における格子パラメーターの変化は、還元雰囲気下で

焼成したことによる酸素欠陥の生成とそれに伴う陽イオンサイト欠陥によって、化学量論組成からわずかにずれた組成化合物が存在できることを示唆していると考えられる。現在、著者らはこの酸素欠損とわずかな構造変化を精密に同定するための粉末中性子回折実験を計画している。

同様に、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  の格子パラメーターは、 $a = 0.78363(1) \text{ nm}$ ,  $c = 0.50089(1) \text{ nm}$  であり、Swainson らによる  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  の  $a = 0.7829(1) \text{ nm}$ ,  $c = 0.5005(1) \text{ nm}$  よりも大きな値となっている。格子パラメーターの差はあるものの、Ca-akermanite  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  及び Sr-akermanite

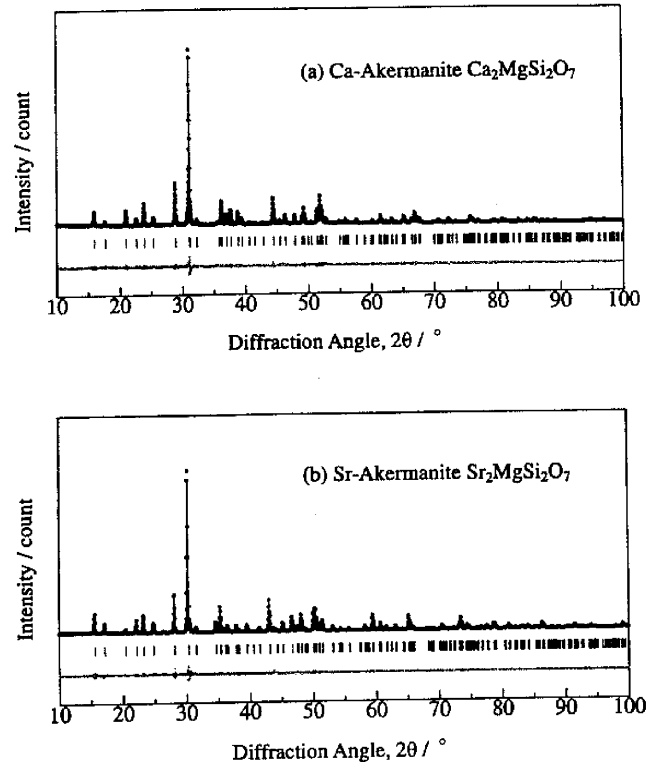


Fig. 1. Rietveld refinement profiles of XRD data for (a) Ca-akermanite  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  and (b) Sr-akermanite  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ . The calculated and observed patterns are shown on the top by the solid line and the dots, respectively. The vertical marks in the middle show the positions calculated for Bragg reflections. The trace on the bottom is a plot of the difference between the calculated and the observed intensities.

Table 1. Crystallographic Data of Ca-Akermanite

Radiation	CuK $\alpha$
2 $\theta$ range / °	10-100
Step scan increment / 2 $\theta$ °	0.02
Count time / s · step <sup>-1</sup>	4
Space group	P4 <sub>2</sub> m
a / nm	0.78363(1)
c / nm	0.50089(1)
Z	2
Reliable factor	$R_{\text{wp}} = 11.20\%$ , $R_{\text{p}} = 8.45\%$ , $R_{\text{e}} = 6.46\%$ , $R_{\text{F}} = 3.54\%$

Table 2. Positional Parameters of Ca-Akermanite

Atom	site <sup>a)</sup>	g <sup>b)</sup>	x	y	z	B / nm <sup>2</sup>
(Ca, Eu, Dy)	4e	1.0	0.3323(2)	0.1683(2)	0.5057(3)	0.0208(5)
Mg	2a	1.0	0.0	0.0	0.0	0.017(1)
Si	4e	1.0	0.1398(4)	0.3579(3)	0.9367(4)	0.0142(6)
O(1)	2c	1.0	0.5	0.0	0.179(1)	0.017(2)
O(2)	4e	1.0	0.1385(6)	0.3541(6)	0.2552(7)	0.005(1)
O(3)	8f	1.0	0.0800(4)	0.1891(4)	0.7943(8)	0.020(1)

a) Multiplicity of the Wyckoff position

b) Occupation factor

Table 3. Crystallographic Data of Sr-Akermanite

Radiation	CuK $\alpha$
2 $\theta$ range / °	10-100
Step scan increment / 2 $\theta$ °	0.02
Count time / s · step <sup>-1</sup>	4
Space group	P4 <sub>2</sub> m
a / nm	0.80099(1)
c / nm	0.51654(1)
Z	2
Reliable factor	R <sub>wp</sub> = 8.57 %, R <sub>p</sub> = 5.71 %, R <sub>e</sub> = 6.40 %, R <sub>F</sub> = 2.39 %

Table 4. Positional Parameters of Sr-Akermanite

Atom	site <sup>a)</sup>	g <sup>b)</sup>	x	y	z	B / nm <sup>2</sup>
(Sr, Eu, Dy)	4e	1.0	0.3349(1)	0.1658(1)	0.5072(4)	0.0080(3)
Mg	2a	1.0	0.0	0.0	0.0	0.006(1)
Si	4e	1.0	0.1373(6)	0.3606(6)	0.9447(9)	0.008(1)
O(1)	2c	1.0	0.5	0.0	0.153(2)	0.014(4)
O(2)	4e	1.0	0.143(1)	0.360(1)	0.245(1)	0.008(2)
O(3)	8f	1.0	0.0810(8)	0.1907(7)	0.808(1)	0.003(1)

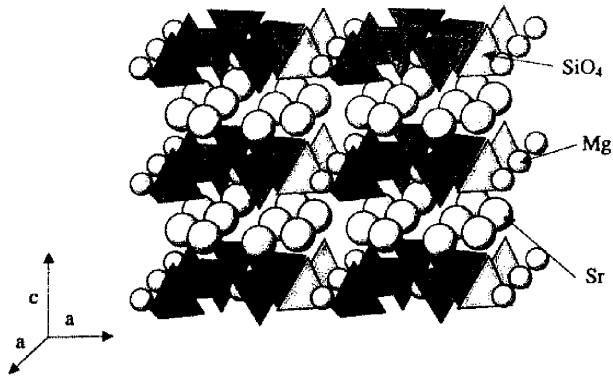
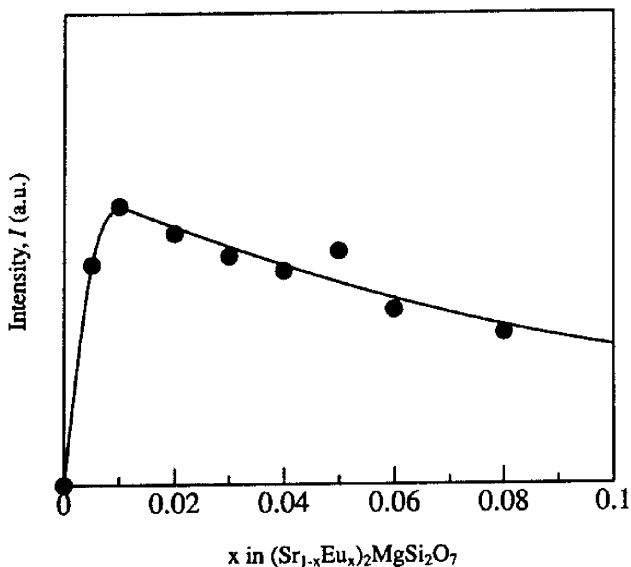
a) Multiplicity of the Wyckoff position

b) Occupation factor

Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>に関する結晶学的データは、未ドーパの Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 及び Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の結晶学的パラメーターに関する過去の文献値とほぼ類似しており、akermanite 型化合物の単一相成分が長残光を示していることが確認できた。

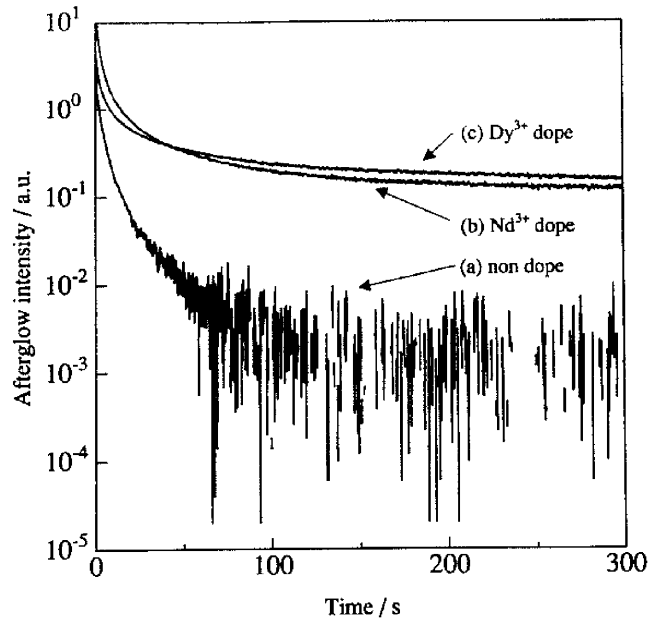
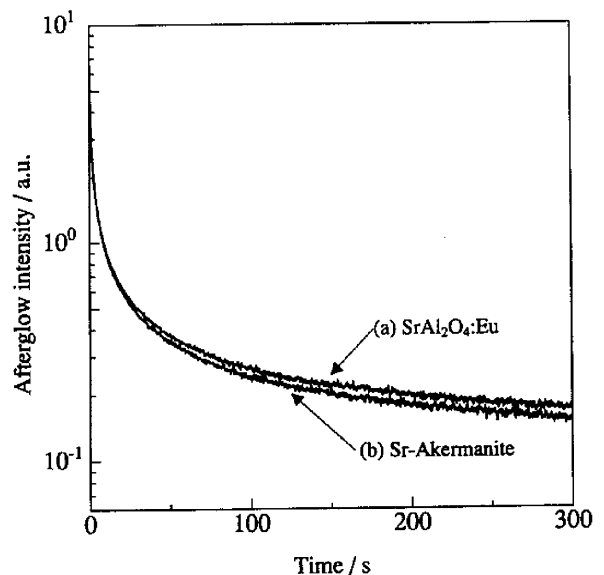
Sr-akermanite Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の結晶構造を図 2 に示す。

Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は、二つの Si-O 四面体が一つの角を共有してつながっているソロケイ酸塩であり、Al-O 四面体が連結してフレーム状構造を形成している SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> とは異なる結晶構造を形成している<sup>19)</sup>。akermanite の結晶構造において発光イオンの存在するアルカリ土類のサイトは 2 次元的に配列している。

Fig. 2. Crystal structure of Sr-akermanite  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ .Fig. 3. Dependence of emission intensity on  $\text{Eu}^{2+}$  concentration.

発光イオンを低次元配列させることで励起エネルギーの回遊による損失を抑制できることから、発光イオンの高濃度ドーピングが可能であると予測される<sup>20)~22)</sup>。図3は、Dyを共ドーピングしていないSr-akermaniteの $\text{Eu}^{2+}$ の発光強度の発光イオン濃度に対する依存性を示している。1~8 mol%の程度Eu濃度において発光強度はほとんど変化せず、過剰な発光イオンのドーピングに伴う濃度消光が抑制されていることを示している。図4は、共ドーピングする希土類の残光特性に対する影響を示している。希土類の中では、DyとNdが残光特性の改善に効果があった。TiやVのような遷移金属の添加は、還元雰囲気下で蛍光体に強い色味を与えるので好ましくない。最も良好な残光特性を示したのは、Sr-akermaniteでは $\text{Sr}_{1.96}\text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、Ca-akermaniteにおいては $\text{Ca}_{1.96}\text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の組成であった。SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>と比較しての残光減衰曲線を図5に示す。残光は、780 lmの白色蛍光灯で5 min間の励起後に、100 min以上目視によって確認できるほど長いものである。Sr-akermaniteの残光特性は、市販の長残光蛍光体SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>(根本特殊化学製、ルミノーパG300)に匹敵する。

図6は、Sr-akermanite及びCa-akermanite化合物の励起及び発光スペクトルを示している。両化合物とも、近紫外から可視光まで広がった幅広い励起バンドをもつことから、紫外光の

Fig. 4. Effects of dopants on long-lasting afterglow of Sr-akermanite  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ .Fig. 5. Decay curves of afterglow for (a) commercial SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and (b) Sr-akermanite  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>.

みならず太陽光や蛍光灯による励起も可能である。また、Sr-akermaniteとCa-akermaniteは同形の化合物であり、全領域で固溶体の形成が可能である。一方で、アルミン酸塩系長残光体MAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>(M=Ca, Sr, Ba)は全率固溶しないために、固溶体の作製により発光波長を幅広い範囲で調整することはできない<sup>23),24)</sup>。図7は、Ca-akermaniteとSr-akermanite固溶系の発光スペクトルを示している。アルカリ土類イオンがSrからCaに変化するに伴い、長残光は青から黄色まで連続的に変化する。これは二価のEuの配位環境がアルカリ土類イオンの半径の減少に伴い変化するためである<sup>25)</sup>。可視波長域の明暗の知覚が最大となる波長の感度を最大視感度という。人間の最大視感度は、明所視で555 nm、暗所視で507 nmであ

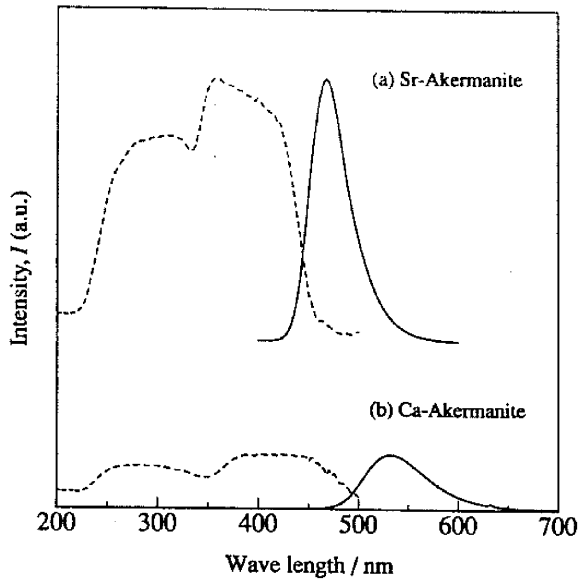


Fig. 6. Excitation and emission spectra of Ca-akermanite  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  and Sr-akermanite  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ .

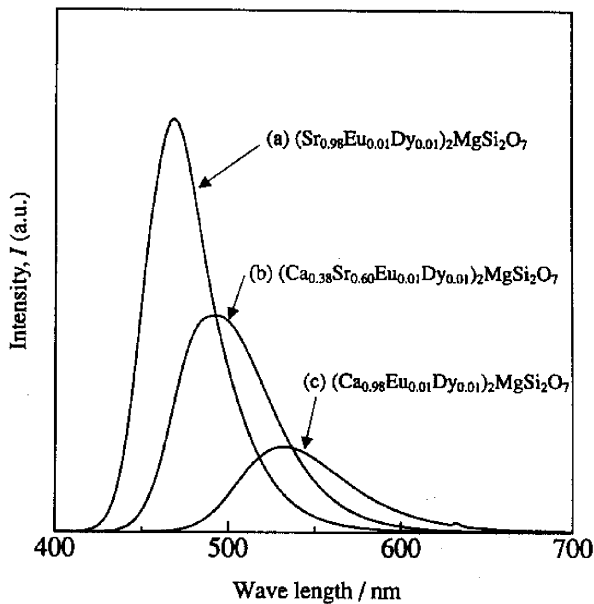


Fig. 7. Emission spectra of solid solution between Ca-akermanite  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  and Sr-akermanite  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ .

り、発光波長を制御できる akermanite 型長残光蛍光体は幅広い用途開発に対してアルミン酸塩系長残光蛍光体よりも有利である。例えば、突然の夜間緊急災害時を考えると、暗所視での視感度に適合した 507 nm 付近で発光する Sr-Ca 固溶系  $\text{Ca}_{0.48}\text{Sr}_{0.50}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01}\text{MgSi}_2\text{O}_7$  を利用すればよい。また、夜間や暗所での火災時に光源が失われたときを考えると、5 min 程度の初期避難に対応できる初期の発光強度の高さは、安全対策の効果として最適である。

現在まで、アルミン酸塩系長残光蛍光体の長残光の原因は明らかになっていない。Abbruscato により Eu のみをドープした  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu の光伝導のキャリアーは正孔であることが報告されている<sup>26)</sup>。Matsuzawa らは、励起によって生成される正孔

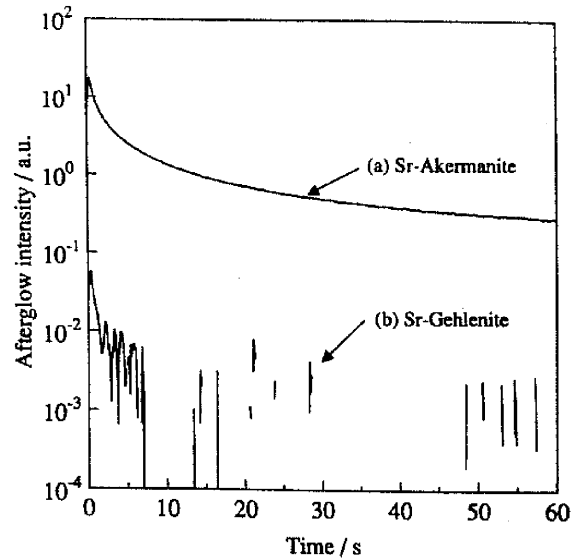


Fig. 8. Decay curves of afterglow for (a) Sr-akermanite  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and (b) Sr-gehlenite  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ .

が  $\text{Dy}^{3+}$  や  $\text{Nd}^{3+}$  イオンに捕獲されて四価イオンの正孔トラップとなり、電子を捕獲した  $\text{Eu}^{2+}$  が  $\text{Eu}^{1+}$  に変化するというモデルを提唱している。この価数変化は、希土類イオンの安定性から考えても不合理である<sup>27)</sup>。また、アルミ-酸素空孔中心がトラップとして働くモデルも提唱されている<sup>12)</sup>。今回の研究で合成に成功した akermanite 型長残光蛍光体は、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  とは全く異なる結晶構造グループであり、かつ Al-O 四面体を含まない。このことから正孔トラップとしては、ケイ酸塩系とアルミン酸塩系で共通する成分であるアルカリ土類イオンの欠陥によるものでなければならない。現時点で最も合理的なモデルは、Ohta らにより提唱されている<sup>28), 29)</sup>。Ohta らのモデルでは、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  における Sr 欠陥が正孔トラップとして働いており、共ドープした希土類はトラップの安定化に寄与している。akermanite 型長残光蛍光体も同様な機構により長残光を示していると推測される。このことを確認するために、Sr-akermanite と類似した構造を持つ Sr-gehlenite  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  の残光特性を調査した。Sr-gehlenite は、Sr-akermanite における Si サイトの半分と Mg サイトが置換された構造であり、Sr-akermanite と同じ mellilite 構造のグループに属している<sup>30)</sup>。 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  と比較しての残光減衰曲線を図 8 に示す。類似の構造を持つにもかかわらず、残光はほとんど消失している。このことは、正孔トラップとしてアルミ-酸素空孔中心がトラップとして働いていないことを示している。この残光現象の差異は、結晶学的な観点からの mellilite 構造の安定性により説明できる。mellilite 構造における骨格構造は、T1 サイトと T2 サイトの二種類の四面体サイトに分類できる。Sr-akermanite において、T1 サイトは大きな Mg イオン (0.071 nm) により占有され、T2 サイトは小さな Si イオン (0.040 nm) によってのみ占有されている。この秩序化は、Sr-akermanite に大きな構造歪みをもたらしている。一方で、Sr-gehlenite  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  では、T1 サイトは Mg と Si の中間のイオン半径を持つ Al イオン (0.053 nm) のみで、T2 サイトは Al と Si の両方のイオンに占有されることにより格子歪みが緩和されている<sup>30)</sup>。このような緩和された構造中に導入された陽イオン欠陥は、室温以下で解放されるような浅いトラップを形成

するために、室温で長残光現象を示さない。実際に、液体窒素中で冷却した Sr-gehlenite  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  が、室温までの昇温中において強い熱蛍光を示していることを確認した。これまでのデータより、長残光蛍光体の母体構造に要求される特徴としては、陽イオン欠陥を許容できるような環状又は層状構造を持つことに加え、形成されるトラップが室温で解放されるような適度な深さを持つように適度な構造歪みを持つことが必要とされる。tridymite 型のアルミン酸塩系長残光体  $\text{MAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )<sup>31)</sup> や melilite 構造の akermanite 型長残光蛍光体は、上記の性質を満たした結晶群である。

残光特性に対する欠陥構造に基づく組成の影響を調査するために、アルカリ土類の Sr と Mg の量を化学量論比からそれぞれ 10 mol% 増減させた試料の残光特性を調査したが、化学量論比で合成した試料が最も良好な残光特性を示し、過剰な組成変動は好ましくないことが分かった。一方で、Sr-akermanite の結晶相は、幅広いアルカリ土類組成でも主相として形成される。例えば、アルカリ土類が Ba の場合には、Ba : Mg = 1 : 2 の組成である  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  の仕込み組成では、 $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  型の結晶相<sup>32)</sup> が形成される。対照的に、アルカリ土類が Sr の場合には、Sr : Mg = 1 : 2 である名目組成の  $\text{SrMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  においてもマグネシウムケイ酸塩を不純物として伴い Sr-akermanite が主相として生成し、依然として長残光を示す。このような組成変動に対する大きな許容性と構造における多様なイオン置換が可能なマトリックスである akermanite 型長残光体は、結晶化ガラスを含めた組成調整によるガラス化や天然鉱石などの組成変動が大きな原料の利用に対してアルミン酸塩系の長残光体よりも有利である。

#### 4. 結 論

akermanite 型構造を持つアルカリ土類ケイ酸塩  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  及び  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  に発光イオンとして二価の Eu、トラップイオンとして三価の Dy 又は Nd を共ドーブしたときに、目視で確認できるほどの長く明るい長残光現象が確認された。残光は、市販の蛍光灯で 5 min 間の励起後に、100 min 以上目視によって確認できるほど長いものである。本長残光蛍光体は、資源として豊富な Si 成分から構成される化合物であり、より安価で薄膜化やガラス化などの形態制御が容易な材料として幅広い分野に応用可能であると考えられる。

謝 辞 本研究の一部は、ミレニアムプロジェクト「水銀フリーランプ用蛍光体の開発」(課題番号12317)及び日本学術振興会科学研究費補助金 奨励研究 (A)「廃棄アスベストからの超高輝度長残光蛍光体の作製」(課題番号13750773)により行われたことを付記し、感謝の意を表します。

#### 文 献

1) Phosphor Research Society Ed., "Phosphor Handbook," (1993) pp. 346-50 [in Japanese].

- 2) Matsuzawa, T., Takeuchi, N., Aoki, Y. and Murayama, Y., The 248th Meeting Technical Digest, Phosphor Research Society (1993) pp. 7-13 [in Japanese].
- 3) Murayama, Y., *Nikkei Science*, 26, 20-29 (1996) [in Japanese].
- 4) Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N. and Murayama, Y., *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2670-73 (1996).
- 5) Murasaki, Y., Arai, K. and Ichinomiya, K., *Kidorui*, 36, 146-47 (2000) [in Japanese].
- 6) Morinaga, K., Murata, T. and Iwasaki, M., The 288th Meeting Technical Digest, Phosphor Research Society (2001) pp. 19-26 [in Japanese].
- 7) Y., Lin, Zhang, Z., Tang, Z., Wang, X., Zhang, J. and Zheng, Z., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 683-85 (2001).
- 8) Kodama, N., Takahashi, T., Yamaga, M., Tani, Y., Qiu, J. and Hirao, K., *Appl. Phys. Lett.*, 75, 1715-17 (1999).
- 9) Kasei Optonix, Ltd., Kokai-Tokkyo-Koho, Heisei 9-194833 [in Japanese].
- 10) Kasei Optonix, Ltd., Kokai-Tokkyo-Koho, Heisei 9-241631 [in Japanese].
- 11) Ohara Inc., Kokai-Tokkyo-Koho, Heisei 11-2152 [in Japanese].
- 12) Tanabe, S. and Hanada, T., *New Ceramics*, 9, 27-33 (1996) [in Japanese].
- 13) Izumi, F. and Ikeda, T., *J. Crystallogr. Soc. Jpn.*, 42, 516-21 (2000) [in Japanese].
- 14) Shimizu, M., Kimata, M. and Iida, I., *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., Jg.*, H.1, 39-47 (1995).
- 15) Kimata, M., *Z. Kristallogr.*, 163, 295-304 (1983).
- 16) Shimizu, M., Kimata, M. and Iida, I., *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., Jg.*, H.1, 39-47 (1995).
- 17) Swainson, I. P., Dove, M. T., Schmah, W. W. and Putnis, A., *Phys. Chem. Minerals*, 19, 185-95 (1992).
- 18) Toda, K., Honda, M., Ishimoto, Y., Ye, Z.-G. and Sato, M., *Solid State Ionics*, 136-137, 25-30 (2000).
- 19) Von Schulze, A.-R. and Muller-Buschbaum, Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 475, 205-10 (1981).
- 20) Endo, T., Shibuya, A., Takizawa, H. and Shimada, M., *J. Alloys Comp.*, 192, 50-52 (1993).
- 21) Toda, K., Kameo, Y., Ohta, M. and Sato, M., *J. Alloys Comp.*, 218, 228-32 (1995).
- 22) Honma, T., Toda, K., Ye, Z.-G. and Sato, M., *J. Phys. Chem. Solids*, 59, 1187-93 (1998).
- 23) Ju, S. H., Kim, S. G., Choi, J. C., Park, H. L., Mho, S.-I. and Kim, T. W., *Mater. Res. Bull.*, 34, 1905-09 (1999).
- 24) Ju, S. H., Oh, U. S., Choi, J. C., Park, H. L., Kim, T. W. and Kim, C. D., *Mater. Res. Bull.*, 35, 1831-35 (2000).
- 25) Poort, S. H. M. and Blasse, G., *J. Lumin.*, 72-74, 247-49 (1997).
- 26) Abbruscato, V., *J. Electrochem. Soc.*, 118, 930-33 (1971)
- 27) "Science of Rare Earths (Kidorui no Kagaku)," Ed. by Adachi, G., Kagakudojin (1999) pp. 127-63 [in Japanese].
- 28) Ohta, M., Maruyama, M. and Nishijo, T., *Kidorui*, 36, 244-45 (2000) [in Japanese].
- 29) Ohta, M., Maruyama, M., Hayakawa, T. and Nishijo, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, 108, 284-89 (2000) [in Japanese].
- 30) Kimata, M., *Z. Kristallogr.*, 167, 103-16 (1984).
- 31) Nayak, M. and Kutty, T. R. N., *Mater. Res. Bull.*, 32, 227-34 (1996).
- 32) Yao, G. Q., Lin, J. H., Zhang, L., Lu, G. X., Gong, M. L. and Su, M. Z., *J. Mater. Chem.*, 8, 585-88 (1998).