ブラックライト照射により発光するセリウム (III) 及びテルビウム (III) 共付活バテライト蛍光体の合成とその蛍光特性

小嶋芳行・土井 淳・安江 任

日本大学理工学部物質応用化学科, 101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

Synthesis of Cerium (III) and Terbium (III) Codoped Vaterite Phosphor Emitting by Black Light Irradiation and Its Fluorescence Property

Yoshiyuki KOJIMA, Sunao DOI and Tamotsu YASUE

Department of Materials and Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University,
1-8-14, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308

This paper reports about synthesis and fluorescence properties of Ce (III) and Tb (III) codoped vaterite phosphor emitting by black light irradiation. Ce^{3+} and Tb^{3+} codoped vaterite was synthesized by a liquid phase reaction by adding $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solution into $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CaCl_2 solution including CeCl_3 and TbCl_3 at 35°C . The formation ratio of vaterite included Tb^{3+} increased by adding glutamine. The emission wavelengths of the vaterite phosphor excited with 275 nm light were 490, 545 and 580 nm. However, the emission intensity of 545 nm by codoping Ce^{3+} and Tb^{3+} into vaterite host increased by 50 times. Emission of Ce^{3+} and Tb^{3+} codoped vaterite phosphor observed at about 545 nm and the emitted color was green. The largest emission was observed in the vaterite phosphor prepared by synthetic conditions with a (Ce+Tb)/Ca atomic ratio 0.04 (Ce/Ca atomic ratio: 0.02, Tb/Ca atomic ratio 0.02).

[Received February 8, 2002; Accepted May 21, 2002]

Key-words: Calcium carbonate host, Ce^{3+} and Tb^{3+} activator, Phosphors, Black light, Green luminescence

1. 緒 言

近年, 表示板, 標識, ビルの外壁などに可視光線に近い近紫外線を照射することにより発光する景観材用蛍光体が注目されている^{1),2)}. また, これまでの蛍光体の合成は母体結晶と付活剤を混合して1000°C以上の高温で焼成しているが, 今後低エネルギー型の蛍光体の合成が望まれる³⁾. 著者らは, 非晶質炭酸カルシウムが生成時に付活剤としての陽イオンを取り込みやすい性質を利用して^{4),5)}, 低エネルギー型の液相反応による炭酸カルシウム蛍光体の合成に関する一連の研究を行っている^{6)~8)}. これまでに, 付活剤にスズ (II) イオンあるいは鉛 (II) とマンガン (II) イオンの両者を用いることにより254 nmの紫外線を照射して青⁶⁾又は赤色発光⁷⁾, セリウム (III) とマンガン (II) イオンの両者を用いることによりブラックライト照射により赤色発光する炭酸カルシウム蛍光体⁸⁾を合成した. 炭酸カルシウムを母体結晶としてブラックライト照射により緑及び青色発光する蛍光体を合成すれば, 光の三原色をすべて合成することができるため多彩な発光色を演出することができ沈降炭酸カルシウムの付加価値を高めることができる.

これまでに, テレビ, モニターなどの陰極線管などへの利用を目的とした緑色発光する蛍光体の母体結晶としては, 硫化物, 酸化物, ケイ酸塩及びリン酸塩など多種類のものがある^{9)~14)}. また, これらの蛍光体の付活剤としては, 銅 (II), マンガン (II) 及びセリウム (III) イオンなどを用いているが, 三色蛍光ランプ, X線の蛍光板などにはテルビウム (III) イオンも使用されている. セリウム (III) イオン, マンガン (II) イオンなどを付活剤として用いると母体結晶の影響を受けて発光ピーク波長は変化する. これは励起された電子が基底状態にもどるとき外部の f あるいは d 準位にあった電子が内部の f あるいは d 準位に落ちながら光を放出するためである. これに対して, テルビウム (III) イオンを付活した蛍光体の場合, 外部の f 準位はその外殻に d 準位があるため母体結晶の影響を

減少させる. このため, テルビウム (III) イオンを付活させた蛍光体は母体結晶の種類に関係なく緑色発光する. しかし, テルビウム (III) 付活蛍光体の励起波長は275 nm付近であり, テルビウム (III) イオンを単独で付活する蛍光体ではブラックライト照射により緑色発光することは困難である. これに対して, セリウム (III) イオンはブラックライトの発光波長領域に励起波長を持つため, これとテルビウムイオン (III) とを組み合わせることによりブラックライト照射により緑色発光する蛍光体を合成することが可能と考えられる. なお, テルビウム (III) イオンに対してセリウム (III) イオンが増感剤の役割をはたしていることは既に知られている^{15),16)}.

そこで, 本研究では, 液相反応によるブラックライト照射により緑色発光するセリウム (III) 及びテルビウム (III) 共付活炭酸カルシウム蛍光体の合成を目的とし, このときの合成条件及び蛍光体の蛍光特性について検討を行った.

2. 試料及び実験方法

2.1 試 料

セリウム (III) (Ce^{3+}) 及びテルビウム (III) (Tb^{3+}) 共付活炭酸カルシウム蛍光体の合成は, 塩化セリウム (CeCl_3), 塩化テルビウム (TbCl_3) を含む塩化カルシウム (CaCl_2) 水溶液に炭酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) 水溶液を急速に添加後, かくはんすることによって行った. また, バテライトの生成率を向上させるためにあらかじめ塩化カルシウム水溶液中に所定量のグルタミン ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$) を添加した. これらの試薬はすべて関東化学製特級試薬である.

これまでの蛍光体に関する数多くの文献では, 蛍光体の発光強度はその報文中における最大発光を100%として表示していた. このため, 本報中では, 母体結晶又は付活剤の種類を変化させても比較できるように基準物質としてナカライテスク製タングステン酸カルシウムを用い, これに254 nmの励起波長を

照射したときの422 nmの発光強度を100%として表示した。タングステン酸カルシウムの選定は、安定性が高く、容易に入手できるためである。

2.2 実験方法

Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の合成は、所定濃度の CeCl_3 , TbCl_3 及びグルタミンを添加した $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の CaCl_2 水溶液に $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を急速添加することによって行った。このとき、それぞれの溶液の温度はウォーターバスを用いて 35°C に保持し、体積比は1/1とした。また、初期 $(\text{Ce} + \text{Tb})/\text{Ca}$ 原子比は0~0.1, 初期 $\text{Tb}/(\text{Tb} + \text{Ce})$ 原子比は0~0.8に調節した。両水溶液を急速に混合することによりゲル状の Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活非晶質炭酸カルシウムが生成したが、更にこの懸濁液を 35°C のウォーターバス中において200 rpm で10 min かくはんし、 Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体を合成した。なお、初期 $(\text{Ce} + \text{Tb})/\text{Ca}$ 原子比とは Ce/Ca 原子比を0.02と一定にし、 Tb/Ca 原子比を変化させたときの結果である。

また、バテライト中の Ca^{2+} イオンと添加した Ce^{3+} イオン及び Tb^{3+} イオンとの置換固溶量の限界を明らかにするため、 Ce^{3+} 及び Tb^{3+} を単独で付活した炭酸カルシウム蛍光体の合成も同じように行った。

得られた試料のキャラクタリゼーションは、X線回折、走査型電子顕微鏡及び熱分析 (TG-DTA) などによって検討した。バテライトの生成率はカルサイト及びバテライトのX線回折ピーク強度を比較する Rao の式により求めた¹⁷⁾。また、炭酸カルシウム中の Ce^{3+} イオン及び Tb^{3+} イオンの定量は、原子吸光分析、誘導結合プラズマ (ICP) 分析を用いて行った。これらの蛍光特性は日立製作所製 F-4500 形分光光度計を用い、室温において励起波長250~400 nm, 発光波長250~750 nm の範囲で測定を行った。なお、蛍光体の経時変化の発光強度は合成直後の発光強度を100%とした発光強度比で示した。

3. 実験結果及び考察

3.1 セリウム (III) 及びテルビウム (III) 単独付活バテライト蛍光体の合成と蛍光特性

Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の合成の基礎研究として、まず Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 単独付活炭酸カルシウム蛍光体の合成と蛍光特性について検討した。なお、前報において母体結晶の形態による発光強度を比較した結果⁸⁾、バテライトの発光強度はカルサイトのそれより高くなった。このため、本報でも発光強度を高めるため母体結晶としての炭酸カルシウムの変態はバテライトを選定した。

なお、前報において Ce^{3+} 単独付活炭酸カルシウム蛍光体の合成及び蛍光特性について明らかにしている。すなわち、 Ce^{3+} 単独付活バテライト蛍光体は、 Ce^{3+} を単独に含む非晶質炭酸カルシウムを 35°C で10 min 熟成して結晶化することにより得られた。しかし、 Tb^{3+} 単独付活バテライト蛍光体の合成では同じ方法で行ってもバテライト単一相を得られなかった。バテライトの合成において Zn^{2+} , Cu^{2+} 及び Al^{3+} などの金属塩あるいはグルタミンなどの有機物を添加することにより生成率を高めることができる^{18)~20)}、金属イオンは蛍光体の強度などに影響することを考慮して有機物質であるグルタミンを選定してバテライトの単一相の合成について検討した。

図1はバテライトの生成に及ぼすグルタミン濃度の影響について示したものである。グルタミン添加濃度の増大に伴いバテライトの生成率は向上し、グルタミン濃度 $0.034 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に

Fig. 1. Effect of concentration of glutamine on formation of Tb^{3+} doped vaterite phosphor. Temp.: 35°C , Time: 5 min, Tb/Ca atomic ratio: 0.05.

Fig. 2. Change in lattice constant of Ce^{3+} and Tb^{3+} doped vaterite phosphor. Temp.: 35°C , Time: 5 min, Concentration of glutamine: $0.034 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ●: Ce^{3+} doped vaterite phosphor, ○: Tb^{3+} doped vaterite phosphor, ■: Ce^{3+} and Tb^{3+} codoped vaterite phosphor.

おいて生成率は90%程度となった。

Ce^{3+} イオン及び Tb^{3+} イオンを単独でバテライトに添加した場合、それぞれのイオンは Ca^{2+} イオンと置換固溶するものと考えられる。そこで、バテライトに付活剤を添加したときの格子定数変化について検討を行った。

図2はバテライト蛍光体の格子定数に及ぼす Ce^{3+} 及び Tb^{3+} の添加量の影響について示したものである。 Ce/Ca 原子比の増大に伴いバテライトの格子定数 c は増大するが、これは Ce^{3+} イオンのイオン半径 (0.101 nm) が Ca^{2+} イオンのそれ (0.099 nm) より大きいためである。また、 Ce/Ca 原子比0.02以上において一定となることから、この値までバテライト構造中の Ca^{2+} イオンと Ce^{3+} イオンが置換固溶し、これ以上の添加において Ce^{3+} イオンは単独の炭酸塩として混入しているものと考えられる。また、 Tb^{3+} イオンのイオン半径 (0.092 nm) は Ca^{2+} イオンのそれより小さいため、 Tb/Ca 原子比の増大に

Fig. 3. Excitation spectrum of Ce^{3+} and Tb^{3+} doped vaterite phosphor.

Temp.: 35°C , Time: 5 min, Concentration of glutamine: $0.034 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (a) Ce^{3+} doped vaterite phosphor (Ce/Ca atomic ratio: 0.02), (b) Tb^{3+} doped vaterite phosphor (Tb/Ca atomic ratio: 0.05), Emission wavelength/nm, (a) 382, (b) 545.

Fig. 4. Effect of Tb/Ca atomic ratio on emission intensity of Tb^{3+} doped vaterite phosphor.

Temp.: 35°C , Time: 5 min, Concentration of glutamine: $0.034 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Excitation wavelength: 275 nm, Tb/Ca atomic ratio, (a) 0.02, (b) 0.05, (c) 0.07.

伴いバテライトの格子定数は低下し、Tb/Ca 原子比0.05以上において一定となった。このことから、この値までは Tb^{3+} イオンは Ca^{2+} イオンと置換固溶しているものと考えられる。なお、 $(\text{Ce} + \text{Tb})/\text{Ca}$ 原子比については Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 単独と比較するために示したが、この蛍光体については後述する。

つぎに、 Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 単独付活バテライト蛍光体の励起及び発光スペクトルについて検討を行った。図3は Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 単独付活バテライト蛍光体の励起スペクトルについて示したものである。発光ピーク波長545 nmにおける Tb^{3+} 単独付活バテライト蛍光体の励起スペクトルを測定すると275 nm付近に励起バンドが観察された。発光強度が励起波長275 nm付近においてももっとも高くなるため、発光波長範囲300~400 nmのブラックライト照射では発光しないものと考えられる。一方、 Ce^{3+} 単独付活バテライト蛍光体の励起波長は、発光ピーク波長382 nmにおいて300及び336 nm付近に励起バンドが観察された。このことより、 Ce^{3+} 単独付活バテライトはブラックライト照射により発光することが示唆された。

図4は Tb^{3+} 単独付活バテライト蛍光体の発光強度に及ぼす Tb/Ca 原子比の影響について示したものである。励起波長275 nmにおける Tb^{3+} 単独付活バテライト蛍光体の発光ピーク波長は490, 545及び580 nmに観察された。これはそれぞれ $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 及び $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ の発光に起因するものである²¹⁾。緑色発光領域は500~560 nmであることより、バテライトの母体結晶中に Tb^{3+} イオンを付活することにより緑色発光することが明らかとなった。また、相対発光強度に及ぼす Tb/Ca 原子比を変化させた場合、固溶限界値を示した Tb/Ca 原子比0.05において相対発光強度は最大となり、これ以上では Tb^{3+} イオンが置換固溶をしないため低下した。なお、 Ce^{3+} 単独付活バテライト蛍光体でも固溶限界値である Ce/Ca 原子比0.02において発光強度は最大となった。

3.2 セリウム (III) 及びテルビウム (III) 共付活バテライト蛍光体の合成と蛍光特性

バテライト構造内の Ca^{2+} イオンに対して Ce^{3+} イオン及び Tb^{3+} イオンが置換固溶し、所定波長の光を照射することによ

り発光することが確認された。しかし、 Tb^{3+} 単独付活バテライト蛍光体はブラックライト照射による発光を示さなかった。そこで、ブラックライトの発光波長領域に励起波長を持つ Ce^{3+} イオンと可視光領域の545 nmに発光ピーク波長を持つ Tb^{3+} イオンの両者を加えることによりブラックライト照射により可視光領域で緑色発光する Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の合成について検討を行った。なお、この付活剤の組み合わせについては母体結晶にリン酸塩、ガラスなどを用いた報告はあるが^{22),23)}、室温下でブラックライト照射により発光する蛍光体の合成に関する報告は見られない。

Ce^{3+} 及び Tb^{3+} の両者を固溶したバテライト蛍光体の格子定数変化を図2に示す。初期条件を Ce/Ca 原子比0.02とし、これに Tb^{3+} イオンを添加したため Tb^{3+} イオンの添加量の増大に伴い格子定数は低下した。添加量 $(\text{Ce} + \text{Tb})/\text{Ca}$ 原子比0.07、すなわち Tb/Ca 原子比0.05, Ce/Ca 原子比0.02において格子定数はもとのバテライトの格子定数と同じ0.8461 nm程度となった。なお、これ以上 Tb/Ca 原子比を増大しても格子定数は一定であった。すなわち、 Ca^{2+} イオンに対してイオン半径の小さい Tb^{3+} イオン、イオン半径の大きい Ce^{3+} イオンを同時に固溶することにより格子定数の変化は緩和されたものと考えられる。

つぎに、図5に Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の格子ひずみに及ぼす Tb/Ca 原子比の影響を示す。格子ひずみを Hall の式²⁴⁾により求めた結果、Tb/Ca 原子比の上昇に伴い格子ひずみは低下する傾向が見られ、原子比0.02において格子ひずみは最小の 2.2×10^{-3} 程度となった。しかし、これ以上では再び上昇する傾向が見られた。このことから、 Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の格子定数は $(\text{Ce} + \text{Tb})/\text{Ca}$ 原子比0.07 (Ce/Ca 原子比0.02, Tb/Ca 原子比0.05) においてバテライトのそれと同じになるが、格子ひずみは $(\text{Ce} + \text{Tb})/\text{Ca}$ 原子比0.04 (Ce/Ca 原子比0.02, Tb/Ca 原子比0.02) において最小となることが確かめられた。

つぎに、 Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の蛍光特性について検討した。図6は Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライ

Fig. 5. Effect of Tb/Ca atomic ratio on lattice strain of Ce^{3+} and Tb^{3+} codoped vaterite phosphor.
Temp.: 35°C, Time: 5 min, Concentration of glutamine: 0.034 mol·dm⁻³, Ce/Ca atomic ratio: 0.02, Excitation wavelength: 322 nm.

Fig. 6. Excitation spectrum of Ce^{3+} and Tb^{3+} codoped vaterite phosphor.
Temp.: 35°C, Time: 5 min, Concentration of glutamine: 0.034 mol·dm⁻³, Ce/Ca atomic ratio: 0.02, Tb/Ca atomic ratio: 0.02, Emission wavelength: 545 nm.

ト蛍光体の励起スペクトルを示したものである。発光ピーク波長545 nmにおける Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の励起スペクトルを測定すると320 nm付近に励起バンドが観察された。この励起バンドは Ce^{3+} イオンに起因するものである。このことより、 Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体はブラックライトの発光波長(300~400 nm)範囲内に励起波長を持つため、この照射により緑色発光することが確かめられた。

図7は Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の発光スペクトルを示したものである。322 nmの紫外線を照射したときの Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の発光ピーク波長は490, 545及び580 nmに観察され、 Tb^{3+} 単独付活バテライト蛍光体のそれと大差が見られなかった。しかし、発光ピーク波

Fig. 7. Emission spectrum of Ce^{3+} and Tb^{3+} codoped vaterite phosphor.
Temp.: 35°C, Time: 5 min, Concentration of glutamine: 0.034 mol·dm⁻³, Ce/Ca atomic ratio: 0.02, Excitation wavelength: 322 nm, Tb/Ca atomic ratio, (a): 0.02, (b): 0.05, (a): Ce^{3+} and Tb^{3+} codoped vaterite phosphor, (b): Tb^{3+} doped vaterite phosphor.

長545 nmの発光強度は Tb^{3+} 単独付活バテライト蛍光体のそれと比較して50倍以上となった。これは、 Ce^{3+} イオンが Tb^{3+} イオンの増感剤として作用しているためである。なお、380 nm付近に観察される発光ピークは Ce^{3+} イオンの $^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 及び $^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ に起因するものである。このことより、ブラックライトの発光波長範囲に励起波長を持たない Tb^{3+} イオンの発光が観察されるのは、 Ce^{3+} イオンを付活させることにより320 nm付近に Ce^{3+} イオンの励起バンドが見られるようになったためである。すなわち、ブラックライトを Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体に照射すると Ce^{3+} イオンが励起され、このエネルギーの一部は格子振動などに使われた後、 Tb^{3+} イオンの励起エネルギー状態に伝達されて基底状態にもどるときに緑色発光するものと考えられる。

つぎに、蛍光体の発光強度に及ぼす付活剤の影響について検討を行った。図8は Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の発光強度に及ぼすTb/Ca原子比の影響について示したものである。なお、Ce/Ca原子比は0.02一定とした。Tb/Ca原子比の増大に伴い、蛍光体の発光強度は増大する傾向が見られ、Tb/Ca原子比0.02において発光強度は最大の310%程度となった。Tb/Ca原子比0.02以上において相対発光強度が低下するのは濃度消光によるものと考えられる。この傾向は、図5で示した格子ひずみとTb/Ca原子比との結果と逆となり、バテライト蛍光体の発光強度を高めるためには、格子ひずみを低くすることが有効であった。

以上の結果より、Tb/Ca原子比0.02, Ce/Tb原子比0.02で共付活したバテライト蛍光体の発光強度が最大となった。つぎに、この蛍光体の安定性について検討を行った。図9は Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の発光強度に及ぼす大気中での放置日数の影響について示したものである。なお、これは室内中で保持した結果であり、52 d経過後においてもバテライトからカルサイトなどへの転移は、X線回折、赤外吸収スペクトルから観察されなかったが、結晶性の低下は確認された。このため、 Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の発光強度比は時間の経過に伴い順次低下して32 dで元試料の25%

Fig. 8. Effect of Tb/Ca atomic ratio on emission intensity of Ce^{3+} and Tb^{3+} codoped vaterite phosphor. Temp.: 35°C , Time: 5 min, Concentration of glutamine: $0.034 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Ce/Ca atomic ratio: 0.02, Excitation wavelength: 322 nm, Emission wavelength: 545 nm.

Fig. 9. Change in emission intensity of Ce^{3+} and Tb^{3+} codoped vaterite phosphor. Ce/Ca atomic ratio: 0.02, Tb/Ca atomic ratio: 0.02, Excitation wavelength: 322 nm, Emission wavelength: 545 nm, Concentration of glutamine/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ●: 0.034, ○: 0, ●: Ce^{3+} and Tb^{3+} codoped vaterite phosphor, ○: Ce^{3+} and Tb^{3+} codoped calcite phosphor.

程度となったが、これ以上では一定となった。しかし、強度低下後の発光強度は Tb^{3+} 付活バテライト蛍光体と比較して10倍以上であり、共付活剤によって発光強度は増大している。なお、バテライトの結晶性の低下は空気中の水分などの結晶表面への吸着による変質などが原因と推察される。このため、結晶表面の疎水化などが有効と考えられる。また、発光強度の低下を抑制として合成時に Mg^{2+} イオンを添加して Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活 Mg^{2+} 固溶カルサイト蛍光体を合成することも有効な手段であった。とくに、合成時の初期 Mg/Ca 原子比0.6で合成した Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活 Mg^{2+} 固溶カルサイト蛍光

体 (Mg/Ca 原子比0.42) の発光強度が最大となり、この発光強度は600%程度であった。この蛍光体の発光強度比は60%程度で一定となり、蛍光体の発光強度低下を改善することが可能であった。

4. 結 論

著者らは液相反応での炭酸カルシウム蛍光体の低エネルギー合成について一連の研究を行っており、既にブラックライト照射で赤色発光する Ce^{3+} 及び Mn^{2+} 共付活炭酸カルシウム蛍光体の合成について報告している⁸⁾。赤、青及び緑色発光する蛍光体を合成することができれば、これらを配合して多彩な発光色を得ることができる。本研究では、炭酸カルシウムを母体結晶とし、ブラックライト発光波長内に励起波長を持つ Ce^{3+} イオンと緑色発光領域の545 nm 付近に発光ピーク波長を持つ Tb^{3+} イオンを選定し、この両者を付活させることによりブラックライト照射により緑色発光する Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の合成を目的とし、このときの合成条件及び蛍光体の蛍光特性などについて検討を行った。

グルタミンを添加することにより Tb^{3+} イオン存在下において、バテライト単一相 (バテライト生成率90%) を合成することができた。 Tb^{3+} イオンは Tb/Ca 原子比0.05まで Ca^{2+} イオンと置換固溶し、 Ce^{3+} イオンは Ce/Ca 原子比0.02まで置換固溶した。

一方、 Tb^{3+} 及び Ce^{3+} 共付活バテライト蛍光体は320 nm 付近に励起バンドを持ち、ブラックライト照射により発光ピーク波長545 nm の緑色発光した。なお、この発光強度は Tb^{3+} 単独付活バテライト蛍光体の50倍以上に増大した。このことより、 Ce^{3+} イオンは Tb^{3+} イオンに対して増感剤として作用していることが確認された。また、 Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の相対発光強度に及ぼす (Ce+Tb)/Ca 原子比の影響について検討を行った結果、原子比0.04 (Ce/Ca 原子比0.02, Tb/Ca 原子比0.02) において相対発光強度は最大となった。これはこのときの蛍光体の格子ひずみが最小であったことに起因する。

このように、ブラックライト照射することにより緑色発光する低エネルギー型の炭酸カルシウム蛍光体を合成することができた。なお、 Ce^{3+} 及び Tb^{3+} 共付活バテライト蛍光体の発光強度は時間の経過に伴い低下するが、表面の疎水化、構造内への Mg^{2+} イオンの置換固溶さらにプラスチックなどとの複合化することにより強度の低下を防止できるものと考えられる。更に、青色発光する炭酸カルシウム蛍光体の合成についても検討中である。

謝 辞 本研究の実験に当たり、熱心に協力した日本大学理工学部生の加藤敏彦君に感謝の意を表する。

文 献

- 1) Yasue, T. and Arai, Y., *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **70**, 606-15 (1997) [in Japanese].
- 2) Yasue, T., *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **74**, 232-46 (2001) [in Japanese].
- 3) Toyama, T., Motoki, K., Yasue, T. and Arai, Y., *J. Soc. Inorg. Mater. Japan (Muki-Materiaru)*, **5**, 314-20 (1998) [in Japanese].
- 4) Kojima, Y., Kawanobe, A., Yasue, T. and Arai, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1145-52 (1993) [in Japanese].
- 5) Kojima, Y., Kawanobe, A., Yasue, T. and Arai, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 1128-36 (1994) [in Japanese].
- 6) Kojima, Y., Endo, N., Yasue, T. and Arai, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 395-400 (1996) [in Japanese].

- 7) Kawashima, M., Kojima, Y., Yasue, T. and Arai, Y., The 13th Ceramics Research Conference of Kanto Branch, Ceram. Soc. Japan (1997) p. 15 [in Japanese].
- 8) Kojima, Y., Machi, K., Yasue, T. and Arai, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, **108**, 836-41 (2000) [in Japanese].
- 9) Zhang, H. X., Buddhudu, S., Kam, C. H., Zhou, Y., Lam, Y. L., Wong, K. S., Ooi, B. S., Ng, S. L. and Oue, W. X., *Mater. Chem. Phys.*, **68**, 31-35 (2001).
- 10) Ding, S. J., Zhang, D. W., Wang, P. F. and Wang, J. T., *Mater. Chem. Phys.*, **68**, 98-104 (2001).
- 11) Thi, M. P., *J. Alloys Comp.*, **225**, 547-51 (1995).
- 12) Hao, J., Studenikin, S. A. and Cocivera, M., *J. Lumin.*, **93**, 313-19 (2001).
- 13) Nakanishi, Y., Miyake, A., Kominami, H., Aoki, T., Hatanaka, Y. and Shimaoka, G., *Appl. Surf. Sci.*, **142**, 233-36 (1999).
- 14) Mežnar, L. Ž., Žumer, M., Nemamič, V. and Spruk, S., *Vacuum*, **46**, 1005-08 (1995).
- 15) Shionoya, S. and Nakazawa, E., *Appl. Phys. Lett.*, **6**, 117-18 (1965).
- 16) Blasse, G. and Bril, A., *J. Chem. Phys.*, **51**, 3252-54 (1969).
- 17) Rao, M. S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1414-17 (1973).
- 18) Yasue, T., Kojima, Y. and Arai, Y., *J. Soc. Inorg. Mater. Japan (Gypsum & Lime)*, No. 247, 63-72 (1993) [in Japanese].
- 19) Nakamae, K., Nishiyama, S., Tahara, S., Fujimura, T., Yamasiro, J., Urano, A. and Matsumoto, T., *Nippon Sechaku Kyokaiishi*, **22**, 573-79 (1986) [in Japanese].
- 20) Kitano, Y. and Hood, D. W., *Geochim. Cosmochim.*, **29**, 29-41 (1965).
- 21) Tonooka, K. and Nishimura, O., *J. Lumin.*, **87-89**, 679-81 (2000).
- 22) Baccaro, S., Dall'Igna, R., Fabeni, P., Martini, M., Mares, J. A., Meinardi, F., Nikl, M., Nitsch, K., Pazzi, G. P., Polato, P., Susini, C., Vedda, A., Zanella, G. and Zannoni, R., *J. Lumin.*, **87-89**, 673-75 (2000).
- 23) Lenggorgo, I. W., Xia, B., Mizushima, H., Okuyama, K. and Kijima, N., *Mater. Lett.*, **50**, 92-96 (2001).
- 24) Hall, W. H., *Proc. Phys. Soc.*, **A62**, 741 (1949).