

長残光アルミン酸ストロンチウム蛍光体における付活剤の役割

太田雅壽・丸山みずほ*・早川陽喜**・西條智彦**

新潟大学工学部機能材料工学科, 950-2181 新潟市五十嵐二の町 8050

*新潟大学工学部化学システム工学科, 950-2181 新潟市五十嵐二の町 8050

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

Role of Dopant on Long-Lasting Phosphor of Strontium Aluminate

Masatoshi OHTA, Mizuho MARUYAMA,* Takayoshi HAYAKAWA** and Tomohiko NISHIJO**

Department of Material Science and Technology, Faculty of Engineering, Niigata University,
8050, 2-no-cho, Ikarashi, Niigata-shi 950-2181*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University,
8050, 2-no-cho, Ikarashi, Niigata-shi 950-2181

**Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 8050, 2-no-cho, Ikarashi, Niigata-shi 950-2181

SrAl_2O_4 phosphor excited with fluorescent light or sunlight, has been recently reported to be a long-lasting afterglow (AG) phenomenon. However, the AG mechanism has not been clarified yet. In this study, the long-lasting AG mechanism of SrAl_2O_4 phosphors doped with Eu and/or Dy, was investigated on the basis of AG, photoluminescence (PL), and thermoluminescence (TL) measurements after UV or X-ray irradiation. A hole trap is presumed to be ascribed to Sr defects, which increases and is stabilized by a charge compensation behavior upon doping Dy ion. An electron trap probably originates from oxygen defects, as produced by firing in a reductive atmosphere. Furthermore, the role of dopants (Eu, Dy ion) on SrAl_2O_4 phosphor co-doped with Eu and Dy ions, was studied by comparing the luminescence (AG and PL) phenomena with the distribution of dopant in SrAl_2O_4 matrix. Eu ion contributed closely to both the AG and PL behaviors, while the Dy ion contributes only to the AG phenomenon.

[Received June 14, 1999; Accepted December 13, 1999]

Key-words: Long-lasting afterglow, Photoluminescence, Thermoluminescence, Strontium aluminate, Europium, Dysprosium

1. 緒言

夜光塗料用蛍光体は、少なくとも残光強度が高く、残光の減衰速度が遅い性質を持っている必要がある。最近、このような特長を持つ蛍光体としてアルミン酸ストロンチウム系蛍光体が注目されている。とくに、アルミン酸ストロンチウム結晶を Eu イオンと Dy イオンで共付活した蛍光体は自然光や蛍光灯の光で十分に励起され、長時間残光を示すことが知られている^{1)~6)}。しかし、この長残光の発現機構に正孔トラップの安定性が密接に関与していることが明らかになりつつあるが、まだ十分解明されていない。

そこで、本研究では、アルミン酸ストロンチウム結晶を Eu イオン、Dy イオンあるいは両イオンで付活した蛍光体を合成し、それらの蛍光特性を測定することにより、アルミン酸ストロンチウム系蛍光体における長残光現象の発現機構について検討した。また、母結晶中における付活イオンの分布状態と残光現象との相関性より付活剤の役割についても検討した。

2. 実験

2.1 試料の合成方法

粉末試料の合成手順を図1に示す。まず、炭酸ストロンチウム（関東化学製、試薬特級）、酸化アルミニウム（和光純薬工業製、試薬特級）、酸化ユーロピウム（信越化学工業製、純度99.9%）及び酸化ジスプロシウム（和光純薬工業製）を $\text{Sr}_{(1-x-y-z)}\text{Eu}_x\text{Dy}_y\text{Al}_2\text{O}_4$ となるようにそれぞれ秤量し、更に、フラックスとして少量の酸化ホウ素（関東化学製試薬）を添加し、めのう乳鉢中でアセトンを用いて湿式混合したのち30 min 赤外線乾燥を行うことにより出発原料を調製した。つぎに、この出発原料を水素-窒素 ($\text{H}_2/\text{N}_2=1/9$) 混合気流 (100

cm^3/min) 中、1300°Cで1 h 焼成したのち、めのう乳鉢で粉碎することにより粉末試料を合成した。それらの試料の明細を表1に示す。

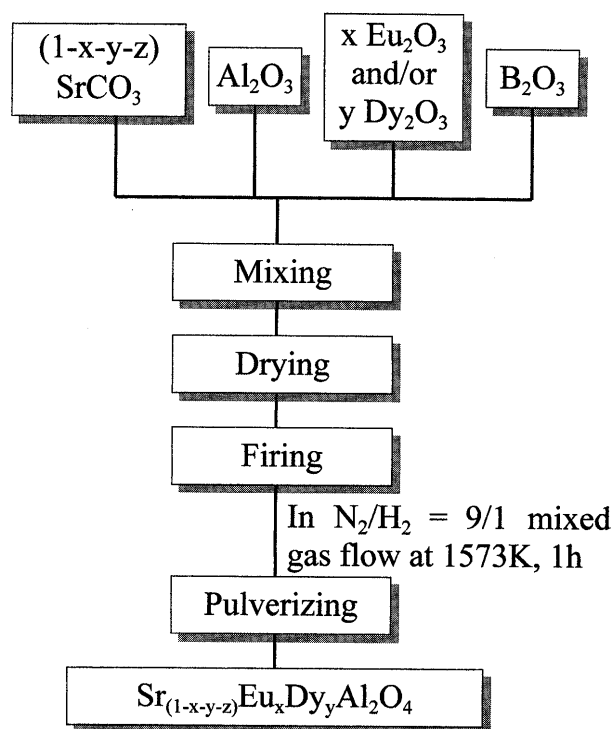
Fig. 1. Preparation of $\text{Sr}_{(1-x-y-z)}\text{Eu}_x\text{Dy}_y\text{Al}_2\text{O}_4$.

Table 1. Nominal Compositions of $\text{Sr}_{(1-x-y-z)}\text{Eu}_x\text{Dy}_y\text{Al}_2\text{O}_4$

| Sample | Composition |
|--------|---|
| A | SrAl_2O_4 |
| B | $\text{Sr}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4$ |
| C | $\text{Sr}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$ |
| D | $\text{Sr}_{0.9499}\text{Eu}_{0.0001}\text{Dy}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$ |
| E | $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$ |
| F | $\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$ |

Eu イオンと Dy イオンで共付活したディスク試料は、まず無付活の粉末試料、すなわちアルミン酸ストロンチウム母結晶を加圧成形した上面にアセトンを用いて湿式混合した酸化ユウロピウム及び酸化ジスプロシウムの混合物を塗布し、再び同一条件下で焼成することにより作製した。

2.2 装置

焼成に用いた混合気流はガス混合機（小島製作所製；GM-3A）を用いて調製した。また、焼成温度は、Pt-Pt13%Rh 熱電対で検出し、自動温度調節器（チノー製、MODEL DB）で制御した。

残光（AG）特性は分光器一体型簡易マルチチャンネル測光システム（浜松フォトンクス製、PMA-10）及び高感度 CCD（Charge Coupled Device）カメラ（浜松フォトンクス製、C5810-01）を用いて測定した。

熱蛍光（TL）特性は、SCR 電力調節器（チノー製、Model SV-2）及び発振式自動調節温度計（チノー製、E590）からなる定速昇温装置と分光器一体型簡易マルチチャンネル測光システムを組み合わせた装置を用いて測定した。

光蛍光（PL）は高感度 CCD カメラを用いて測定した。

付活イオンの分布状態は島津電子線マイクロアナライザー（EPMA-8705）を用いて測定した。

2.3 AG, TL, PL 及び EPMA の測定方法

2.3.1 AG 特性

AG 測定用装置の概要を図 2 に示す。粉末試料の AG 測定は、試料 50 mg を Ag 製皿（14.5 mmφ）に均一な厚さになるように入れ、紫外線（主波長 352 nm）で 60 min あるいは X 線（銅ターゲット、40 kV, 20 mA）で 10 min 照射したのち、分光器一体型簡易マルチチャンネル測光システムの光ファイバーをとりつけた暗箱中に置き、ふたを閉めてから AG 測定を開始した。その後、一定の間隔でスペクトルを測定し、発光が観測できなくなるまで測定を続けた。

ディスク試料の AG 測定は、付活剤を塗布した表面及び断面について、紫外線照射後、高感度 CCD カメラを用いて行った。

2.3.2 TL 測定

TL 測定は、298~433 K の温度範囲で各種昇温速度により、粉末試料の AG 測定終了後、同一装置を用いて昇温開始と同時に開始し、その後、一定の間隔でスペクトルを採取した。

2.3.3 PL 測定

ディスク試料の PL 測定は、付活剤を塗布した表面及び断面について、紫外線照射しながら、高感度 CCD カメラを用いて

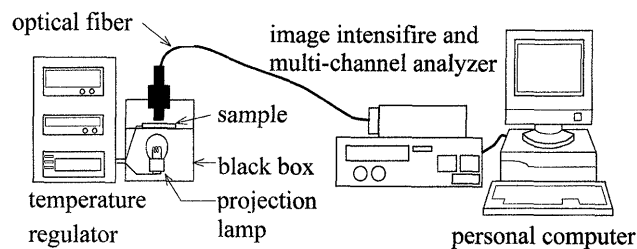
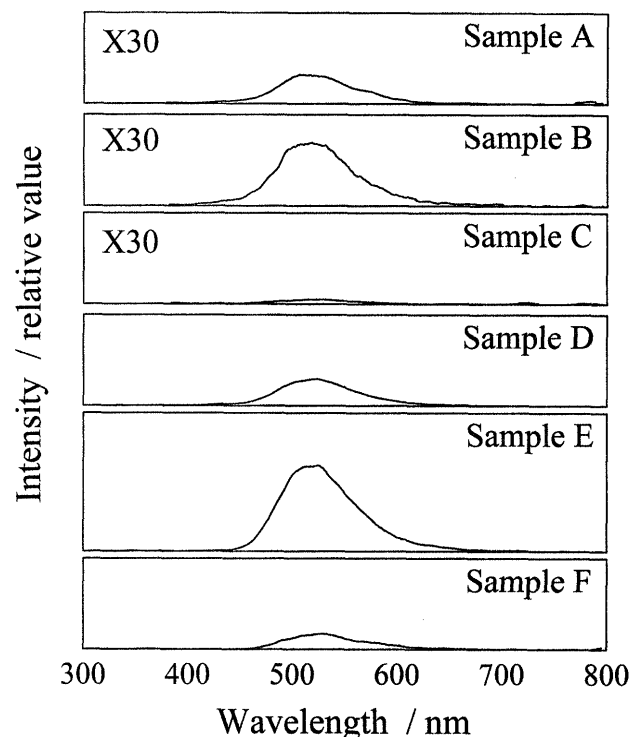


Fig. 2. Apparatus for measuring of AG and TL spectra.

Fig. 3. AG spectra of $\text{Sr}_{(1-x-y-z)}\text{Eu}_x\text{Dy}_y\text{Al}_2\text{O}_4$ after UV irradiation.

行った。

2.3.4 EPMA 測定

ディスク試料の表面及び断面について、EPMA により Eu 及び Dy の X 線像を観察した。

3. 結果と考察

3.1 AG 及び TL 測定

アルミン酸ストロンチウム結晶における付活イオンの挙動を調べるために種々の割合で Eu イオンと Dy イオンで付活した粉末試料について紫外線照射後の AG スペクトルを測定した（図 3）。化学量論組成の母結晶（試料 A）では、520 nm 付近にブロードなピークが観測され、このピーク強度は、Sr 欠損試料（試料 B）では増大した。ところで、 SrAl_2O_4 結晶における Al_2O_4 は、四面体中心の Al と互いに共有する頂点の O からなり、強固なネットワークを形成し、その周りに Sr が存在している。そこで、Sr 欠損試料では Sr 欠陥が形成され、また、希土類イオンの置換サイトは Al ではなく Sr であると推定される。したがって、Sr 欠損試料においては Sr 欠陥が正孔トラップの役割を果たしていることを示唆している。そこで、Sr 欠陥を電荷補償作用により効率的に導入するために Dy イオンで付活（試料 C）すると、予想に反して AG 強度は減少し

た. つぎに Dy 付活量を一定にして, Eu イオンで共付活する (試料 D, E) と Eu 配合量の増加とともに強度は高くなり, そのスペクトルは Eu 単独付活試料の場合と同様にブロードな Eu^{2+} の $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 遷移に由来するものであった.

また, 同様の粉末試料において X 線照射後の AG スペクトルを測定した (図 4). その結果, 試料 A では, 紫外線照射の場合と異なりかなり短波長の 350 nm 付近にブロードなピークが観測された. このピーク強度は, 紫外線照射の場合と同様に, 試料 B では増大し, 試料 C では減少した. また, 試料 C では新たに Dy^{3+} の $4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ 及び $4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ 遷移に由来するシャープなピークが 475 nm 及び 570 nm にそれぞれ観測された. Dy 付活量を一定にして, 少量の Eu イオンで共付活する (試料 D) と 350 nm 付近のブロードなピーク及び Dy^{3+} に由来するピーク強度が減少し, その代わりに Eu^{2+} の $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 遷移に由来する 520 nm 付近のブロードなピーク強度が増大した. そして Dy イオンと同量の Eu イオンで共付活した試料 E においては, Eu^{2+} に由来するピークのみが観測され, その強度は, Eu 単独付活試料 (試料 F) に比べて約 2 倍となった.

紫外線照射あるいは X 線照射した試料における AG 強度の時間依存性を図 5 に示す. いずれの照射源で照射した試料の場合も, AG 強度の時間依存性は種々のエネルギー準位のトラップが共存しているときに適用される⁷⁾(1)式で表現できることが分かる.

$$I(t) = I_0 / (1 + \gamma t)^n \quad (1)$$

ここで, $I(t)$ は t 秒後の AG 強度, I_0 は初期 AG 強度, t は経過時間, γ 及び n は定数である.

これらの曲線を AG 強度の対数と経過時間で表示すると, この曲線の接線は(2)式で示され, 接点の経過時間において主に関与しているトラップにおける電子あるいは正孔の減衰特性を示す.

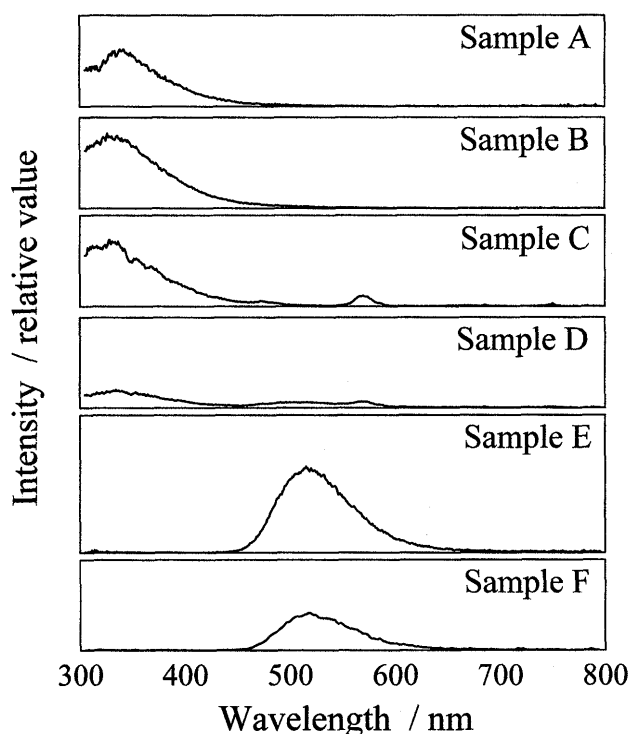


Fig. 4. AG spectra of $\text{Sr}_{(1-x-y-z)}\text{Eu}_x\text{Dy}_z\text{Al}_2\text{O}_4$ after X-ray irradiation.

$$I(t) = I_0 \exp(-\lambda t) \quad (2)$$

ここで, $I(t)$ は t 秒後の AG 強度, I_0 は初期 AG 強度, t は経過時間, λ は壊変定数を示す.

この式を用いて, 初期 AG 強度及びその 1/10 の強度における減衰特性を各試料について求め, 壊変定数を比較した (表 2). その結果, 壊変定数は無付活試料に比べ Eu イオンで付活すると大きくなり, Dy イオンで付活すると逆に小さくなること分かった. このことは, Dy イオンがトラップを深くする効果のあることを示唆している. また, いずれの粉末試料においても, 壊変定数は X 線照射した場合の方が紫外線照射した場合よりも小さく, 更に Eu イオンで付活されていない試料では Eu^{2+} の $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 遷移より短波長の発光が観測されている. これらのことから, バンドギャップ (6.52 eV, 約 190 nm)¹⁾より高エネルギーの X 線照射時には正孔トラップよりも深い準位のトラップの生成を示唆している. このトラップは還元雰囲気中で試料を調製したさいに母結晶の一部が還元されることにより生成する酸素欠陥に起因し, 電子トラップの役割を果たしているものと推察される. その詳細については今後試料調製雰囲気による影響を調べることにより確認する予定である.

各種温度下で紫外線照射した試料について, 同一温度下で測定した AG 曲線を図 6 に示す. 図より, 初期 AG 強度及びその 1/10 の強度における接線より壊変定数を求め, その壊変定数の対数を測定温度の逆数に対してプロットした結果が図 7 である. この直線の傾きから AG に関与しているトラップのエネルギー準位 (e) を(3)式により求めた (表 3).

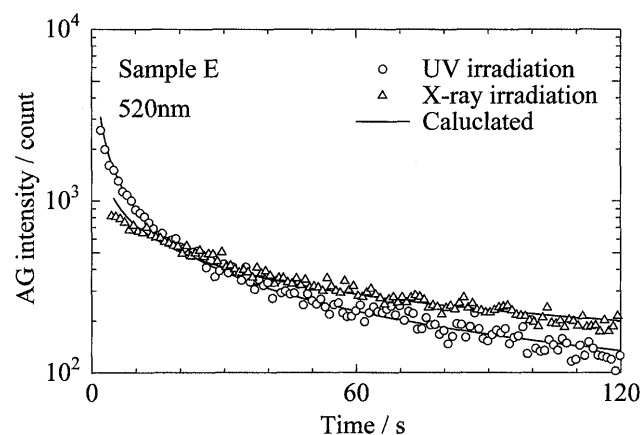


Fig. 5. AG curves of UV or X-ray irradiated sample.

Table 2. Decay Constant of AG in Various Samples

| Sample | Decay constant (ksec ⁻¹) | | | |
|--------|--------------------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| | UV | | X-ray | |
| | I/I ₀ =1 | I/I ₀ =0.1 | I/I ₀ =1 | I/I ₀ =0.1 |
| A | 360 | 12.0 | 320 | 7.0 |
| B | 370 | 12.0 | 310 | 6.0 |
| C | 280 | | 240 | 1.0 |
| D | 320 | 7.0 | 250 | 2.0 |
| E | 360 | 12.0 | 280 | 4.0 |
| F | 430 | 19.0 | 350 | 12.0 |

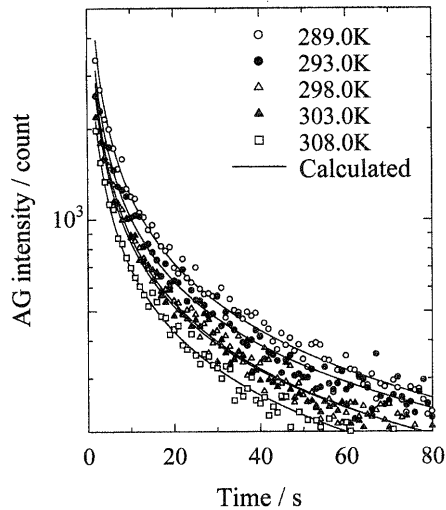


Fig. 6. AG curves in sample E for various temperature.

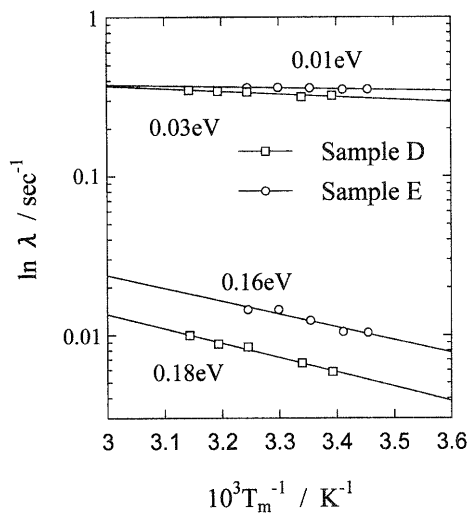


Fig. 7. Temperature dependence of decay constant.

Table 3. Trap Depth of AG and TL in Various Samples by UV or X-ray Irradiation

| Sample | UV | | TL trap depth (eV) | X-ray TL trap depth (eV) |
|--------|--------------------|-------------|--------------------|--------------------------|
| | AG trap depth (eV) | | | |
| | $I/I_0=1$ | $I/I_0=0.1$ | | |
| A | | | | 0.46 |
| B | | | | 0.61 |
| C | | | | 1.15, 1.05 |
| D | 0.03 | 0.18 | 0.82 | 1.02 |
| E | 0.01 | 0.16 | 0.75 | 0.86 |
| F | | | 0.58 | 0.66 |

$$\ln \lambda = \ln s - (\varepsilon/k)/T \quad (3)$$

ここで、 ε は壊変定数、 s は振動数因子、 k はボルツマン定数、 T はAG曲線を測定した温度(K)を示す。

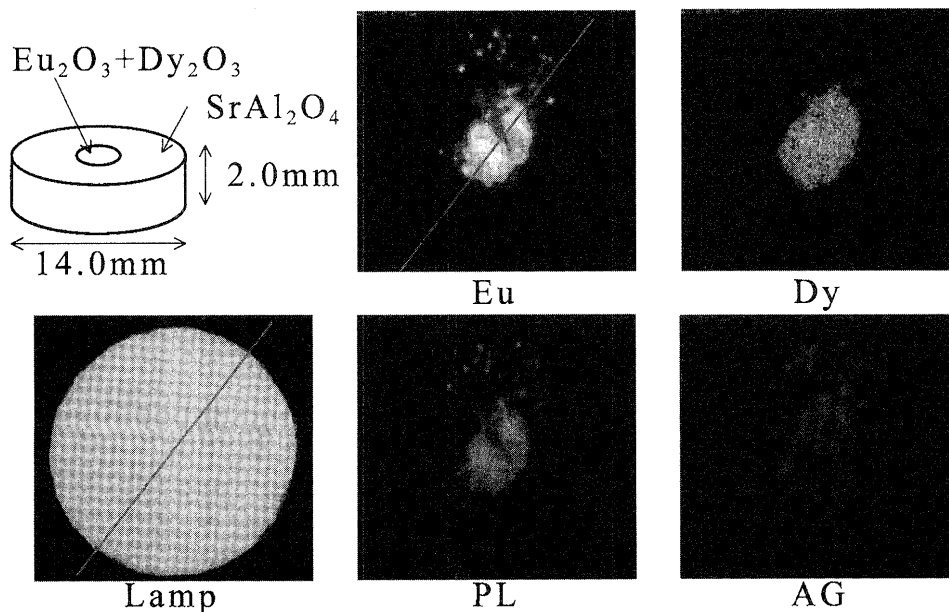
AGに関する大半のトラップのエネルギー準位は、EuイオンとDyイオンで共付活した試料では、約0.01から0.2 eVの範囲にあり、Eu共付活量の少ない方が多少高かった。これらの試料以外は、AG強度が低い、あるいはAGの減衰が早すぎるために(3)式によりエネルギー準位を求めることが困難であった。

つぎに、紫外線あるいはX線照射した粉末試料においてAGに関与していない深いトラップのエネルギー準位を調べるために、AGが検出されなくなったのちに昇温速度を変えてTL測定を行った。いずれの試料においても、TLスペクトルはAGスペクトルと同じであった。得られた結果に(4)式で示されるHoogenstraaten法⁸⁾を適用してAGに関与していない深いトラップのエネルギー準位を求め、表3に併記した。

$$\ln \beta/T_m^2 = \ln k/\pi_0 - \varepsilon/kT_m \quad (4)$$

ここで、 T_m は各昇温速度におけるTLグローブーク温度、 β は昇温速度、 π_0 は緩和時間を示す。

TLに関与したトラップのエネルギー準位は、Dyイオンで

Fig. 8. Microscopic and EPMA images in surface of SrAl₂O₄: Eu, Dy disk.

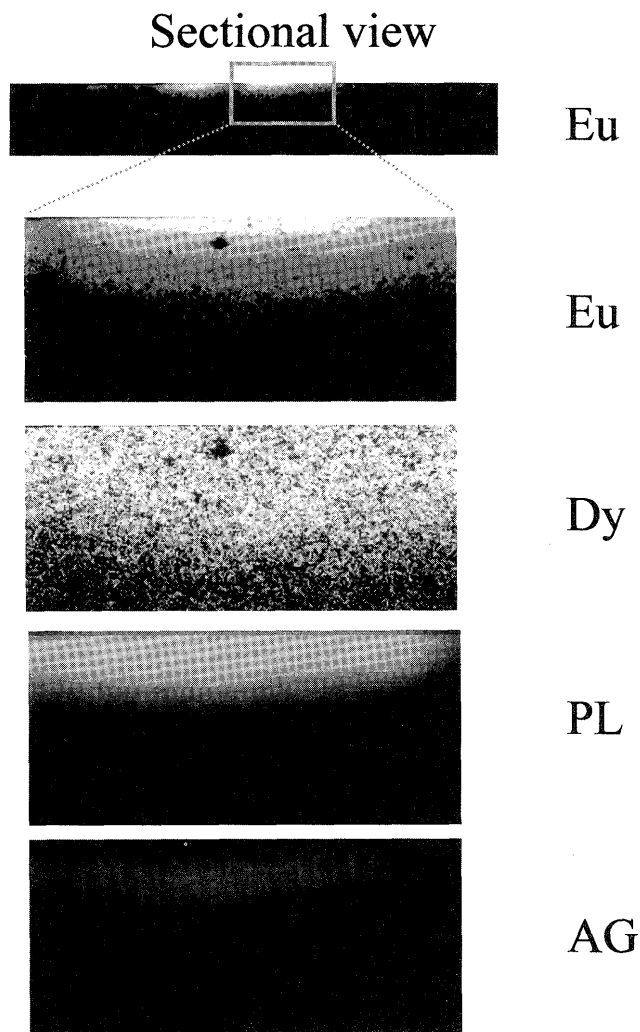


Fig. 9. Microscopic and EPMA images in sectional view of SrAl_2O_4 : Eu, Dy disk.

付活した試料 C, D 及び E において深くとくに Dy 単独付活の場合が著しく深かった。しかし、興味深いのは Sr 欠損試料 (試料 B) においても化学量論組成の試料 A に比べてかなりエネルギー準位が深くなっていることである。

3.2 AG 及び PL 現象と付活イオンの分布状況との比較

アルミニウム酸ストロンチウム蛍光体における付活イオンの役割について検討するために、Eu イオン、Dy イオン共付活ディスク試料について、AG 及び PL 現象を付活イオンの分布状況と比較した。

共付活ディスク試料表面に関する結果を図 8 に示す。EPMA の X 線像より、Eu の分布は不均一であるのに対し、Dy は比較的均一に分布していることが分かる。また、PL 強度は、Eu 量とよく対応している。他方、AG 強度は基本的には Eu と Dy が共存しているところが高いが、必要以上に Eu 量の多いところは逆に低い値を示した。これらの事実、AG に関与するトラップのエネルギー準位が Eu イオンの付活により浅くなり、Dy イオンの付活により逆に深くなることを視覚的に明示しているといえる。

Eu と Dy の分布状態に大きな差が現れた原因を追求するために、母結晶に対するそれら付活イオンの拡散現象の違いに着目し、ディスク試料を垂直に二分し、得られた断面について試料表面と同様な実験を行った (図 9)。ディスク試料の断面

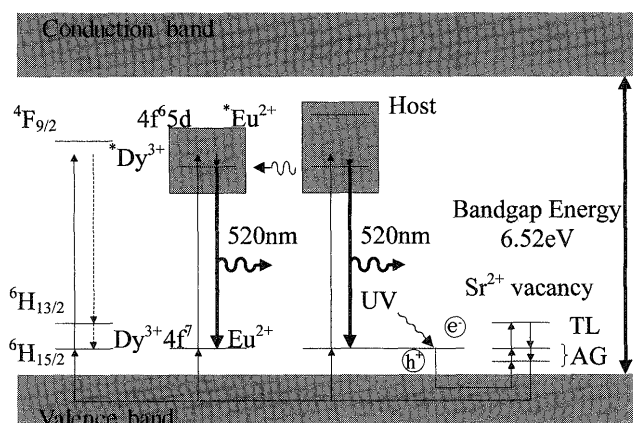


Fig. 10. Energy level diagram for the SrAl_2O_4 : Eu, Dy phosphor by UV irradiation.

における Eu, Dy の分布状況は明らかに異なり、 Sr^{2+} と電荷の等価な Eu^{2+} よりも、イオンサイズの小さい Dy^{3+} の方が電荷補償作用により Sr 欠陥を作る必要があるにもかかわらず拡散しやすいことが分かった。また、AG 及び PL 強度と付活イオンの対応は表面試料と同じであり、AG 強度は Eu と Dy の共存が必須であるが、Eu 量が多くなると著しく AG 寿命の短縮されることが明らかになった。

これらのことから、Eu イオンは AG 及び PL 現象に関与し、Dy イオンは AG 現象のみに関与しているといえる。

3.3 AG 発現機構

以上の実験結果を基に、まず、紫外線照射したアルミニウム酸ストロンチウム蛍光体における AG 機構を検討した (図 10)。AG 現象については、紫外線照射により遊離した電子と正孔が生成し、そのうち正孔は Sr 欠陥に捕獲される。紫外線照射を止めると Sr 欠陥に捕獲されていた正孔が浅いエネルギー準位から順に開放され、電子と再結合する。その再結合エネルギーにより、母結晶あるいは Eu^{2+} が励起され、いずれも 520 nm 付近の AG が観察される。しかし、 Dy^{3+} は $4\text{F}_{9/2}$ に励起されることはなく、 Dy^{3+} に由来する AG は観察されなかったであろう。また、AG 現象が観察されなくなったのに観察された TL 現象は、AG の場合よりも深いトラップに捕獲されていた正孔が加熱により開放される以外は、AG 現象と同じ機構で生じる。

つぎに、バンドギャップより高エネルギーの X 線照射したアルミニウム酸ストロンチウム蛍光体の AG 機構を検討した (図 11)。この試料では、遊離した電子と正孔はそれぞれ電子トラップ及び正孔トラップに捕獲される。それらのトラップのエネルギー準位は、両照射源における AG 曲線の壊変定数の比較により、電子トラップの方が正孔トラップよりも深いものと推察される。X 線照射を止めると直ちに電子トラップに捕獲されていた電子が徐々に開放され、既に開放されている正孔と再結合し、その際発生するエネルギーにより、それぞれの試料に対応した遷移による AG が観察される。すなわち、付活しない試料 A 及び B の場合は、350 nm を主波長とする AG が観察され、Dy 単独付活の場合は、この AG のほかに Dy^{3+} の $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 6\text{H}_{15/2}$ 及び $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 6\text{H}_{13/2}$ 遷移にそれぞれ由来する 475 nm と 570 nm の AG が観察される。これらの AG は Eu の付活量の増加に応じて消滅し、そのかわりに Eu^{2+} に由来する発光が増大した (図 4)。これらの事実は母結晶における励起準位及び Dy^{3+} の $4\text{F}_{9/2}$ のエネルギー準位が Eu^{2+} の $4\text{f}^65\text{d}$ によ

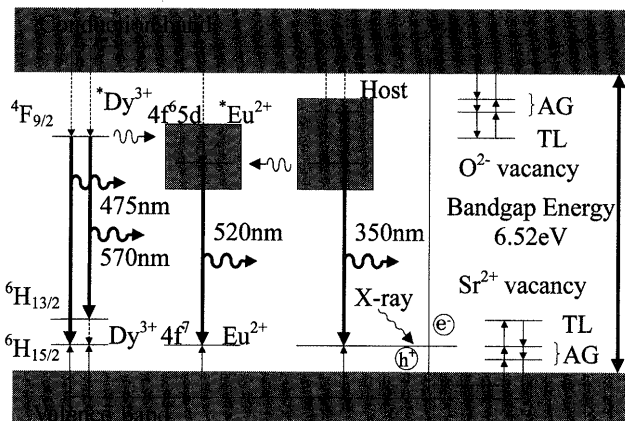


Fig. 11. Energy level diagram for the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ phosphor by X-ray irradiation.

るエネルギー準位と重なり、それらの準位の電子が禁制遷移である f-f 遷移に比べて輻射遷移の起こりやすい Eu^{2+} の励起準位 ($4f^65d$) に移動することを示唆していると考えられ、その結果として、ある濃度以上の Eu^{2+} が存在すると、許容遷移である Eu^{2+} の $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 遷移に由来する AG のみが観測されるようになったものと推察される。また、TL 現象も電子トラップ及び正孔トラップの準位が AG の場合よりも高く、電子及び正孔を開放するために加熱を必要とする以外は AG 現象と同様な発光機構が提案される。

4. 結 論

アルミン酸ストロンチウム蛍光体において、AG に関与している正孔トラップは Sr 欠陥であると推察され、 Dy^{3+} による

電荷補償作用により増加し、安定化される。また、電子トラップは還元雰囲気中で焼成したさいに生じる酸素欠陥が関与しているものと推察した。更にアルミン酸ストロンチウム蛍光体において、輻射遷移が起こりやすい Eu^{2+} は AG における量子効率の向上に有効であることが分かった。

(1998年10月日本セラミックス協会第11回秋季シンポジウム講演発表)

謝 辞 EPMA の測定にご協力頂いた新潟大学分析センター X 線マイクロアナライザー室の小林正義氏に深く感謝致します。また酸化ユロビウム及び酸化ジスプロシウムの提供を受けた信越化学工業株式会社武生工場の吉田紀史氏に感謝致します。更に分光器一体型簡易マルチチャンネル測光システム及び高感度 CCD カメラの構成にご助言を頂いた浜松ホトニクス株式会社中央研究所の小楠俊彦氏に感謝いたします。

文 献

- 1) T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and Y. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2670-73 (1996).
- 2) H. Takasaki, S. Tanabe and T. Hanada, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 322-26 (1996) [in Japanese].
- 3) E. Nakazawa and T. Mochida, *J. Lumin.*, **72-74**, 236-37 (1997).
- 4) H. Yamamoto and T. Matsuzawa, *J. Lumin.*, **72-74**, 287-89 (1997).
- 5) T. Katsumata, T. Nabae, K. Sasajima, S. Komuro and T. Morikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L243-45 (1997).
- 6) W. Jia, H. Yuan, L. Lu, H. Liu and W. M. Yen, *J. Lumin.*, **76 & 77**, 424-28 (1998).
- 7) Keikoutaidogakkai ed., "Keikoutai Handbook," Ohmsha (1993) pp. 65-74.
蛍光体同学会編, "蛍光体ハンドブック", オーム社 (1993) pp. 65-74.
- 8) W. Hoogenstraaten, *Philips Res. Rept.*, **13**, 515-693 (1958).