

蓄光材 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ の合成、構造と発光特性

Synthesis, structure, and luminescence property of the phosphorescent material, $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

応用化学専攻 小林 徳子

KOBAYASHI Noriko

1. 緒言

蓄光材とは太陽光などの光源を遮断した後も一定の時間発光し続ける物質のことであり、時計の文字盤や非常口の案内などに用いられている。従来の蓄光材料として使われてきた蓄光性蛍光体は、硫化亜鉛蛍光体($\text{ZnS}:\text{Cu}$)や硫化カルシウム蛍光体($\text{CaS}:\text{Bi}$)など、硫化物蛍光体に属するものばかりであった。蓄光体の発光時間を長くするために、放射性元素であるトリチウムやプロメチウムが用いられていたが、強い光で分解してしまうことや人体や環境への影響が懸念され、放射性元素を含まない蓄光体が望まれるようになった。そこで 1990 年代に、硫化物蛍光体の持つ問題点を解決するため、希土類イオン Eu^{2+} と Dy^{3+} を添加したアルミン酸ストロンチウム蓄光材が開発された。¹ この材料の特徴は、放射性元素を含まず、蓄光時間が長く、化学的安定性も優れている点である。² しかしながら、アルミン酸ストロンチウム蓄光材はすでに実用化されているものの、その発光特性と結晶構造の関係などの固体化学的な研究についてはほとんど行われて来なかった。

本研究では、出発原料として SrCO_3 , Al_2O_3 , Eu_2O_3 を用いる方法と SrCO_3 , Al_2O_3 , Eu_2O_3 , AlN を用いる³ 二通りの手法で $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ の合成を試みた。そして、得られた試料について、構造及び発光特性の関係を調べた。

2. 実験

2.1. Al_2O_3 のみを使用した $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ の合成

原料として SrCO_3 , Al_2O_3 , Eu_2O_3 粉末 (レアメタリック, 99.99%) を使用した。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) を金属イオンが化学量論比になるよう秤量混合後、一軸プレスによりペレット成形し、

カーボン炉で高純度 Ar 雰囲気 (低酸素分圧) 中、 1600°C で 2 時間反応焼結を行った。

2.2. $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}$ を使用した $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ の合成

原料として SrCO_3 , Al_2O_3 , Eu_2O_3 粉末、 AlN (トクヤマ社製、E グレート) を使用した。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0.3 \sim 1.0$) を金属イオンが化学量論比になるように秤量混合後、2.1. と同様の条件で合成を行った。

2.3. $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ のキャラクターゼーション

得られた試料について、X 線回折 (XRD) による構成相の同定を行い、得られた XRD パターンを Rietveld 解析ソフト PDXL2 (リガク) で解析し、試料の構造パラメーターを精密化した。

分光蛍光光度計 (FP-8500, JASCO) を用い、試料の発光特性を評価した。粉末試料をガラスセルに充填し、励起スペクトル、蛍光スペクトル、燐光寿命時間の測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1. Al_2O_3 のみを使用した $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ の合成

2.1. で得られた試料の XRD 測定結果より、 $0 \leq x \leq 0.2$ の範囲のみで単一相が得られたことを確認した。一方、 $x > 0.2$ の置換量では、他相として EuAlO_3 のピークが見られた。

3.2. $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}$ を使用した $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ の合成

2.1. と 2.2. で得られた試料の同じ Eu 置換量 ($x = 0.5$) における XRD パターンの比較をした。その結果、原料に AlN を使用していない場合は他相のピークが大きく出ていたが、原料に $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}$ を使用した場合は他相が見られず、単一相が出現していることを確認した。また、2.2. で得られた試料において、高濃度領域 ($0.2 < x \leq 1$) で単一相が確認できた。単一相試料粉末 X 線回折パターンの Rietveld 解析により、構造中の Sr1 及び Sr2 サイト

における Eu の占有率を精密化した結果を図 1 に示す。

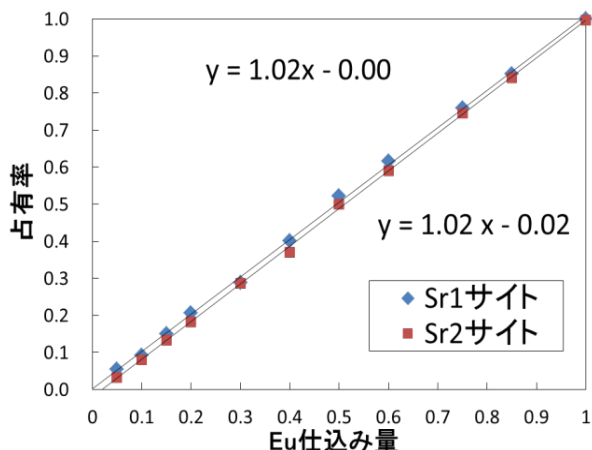


図 1 Sr1,2 サイトにおける Eu の占有率の組成依存性

図 1 より、全体的に Eu は Sr1 サイトを選択的に占有する傾向が見られ、低 Eu 置換量領域($x \leq 0.02$)においてそのサイト選択性は顕著であった。

3.3. $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) の発光特性

得られた試料について目視で緑色の蓄光現象を確認できた。また、蛍光スペクトルにも、緑色に対応する蛍光 (520 nm 付近) が観測された。発光特性の組成依存性を調べたところ、Eu 置換量が増加するにつれて励起、蛍光波長共に伸びていることが分かった。Eu 置換量と Eu あたりの蛍光強度の関係を図 2 に示す。

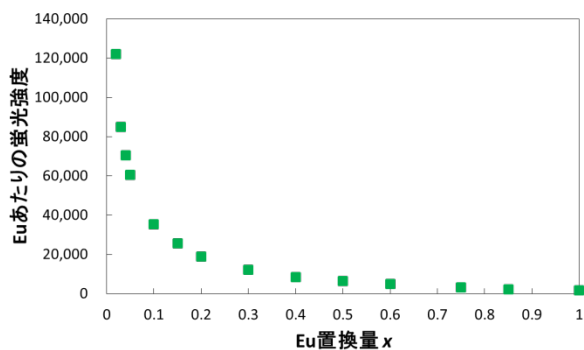


図 2 蛍光強度と Eu 置換量の関係

図 2 から、低置換量領域 ($x \leq 0.02$) において、蛍光強度が顕著に高く、図 1 の構造解析で示されたサイト選択性との相関が示唆される。

蛍光強度の時間変化から求めた燐光寿命と Eu 置換量の間を図 3 にまとめた。

Eu あたりの蛍光強度と同様に、低 Eu 置換量領域 ($x \leq 0.02$) で急激に燐光寿命が大きくなる振る舞いが見られた。

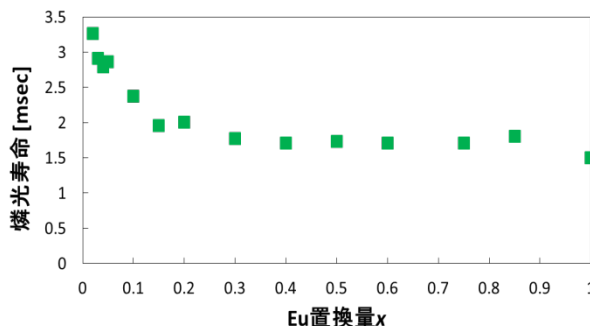


図 3 Eu 置換量と燐光寿命の関係

4. 結言

原料に Al_2O_3 , AlN を使用することによって全固溶領域 ($0 \leq x \leq 1$) での $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 試料の単一相の合成に成功した。また、Rietveld 構造解析結果より、低置換領域 ($0 < x \leq 0.02$) の範囲では Sr1 サイトのみに Eu が占有する傾向が示唆された。

発光特性についても、低 Eu 置換量領域の試料で急激に Eu あたりの蛍光強度が大きくなり、燐光寿命も長くなった。以上の結果は、結晶構造中の Eu の置換挙動と発光特性の間には密接な関係が存在することを示唆している。

5. 参考文献

- 1) N. Takeuchi, et al., *J. Soc. Mater. Sci., Japan*, **2010**, 59, 6, 413-417
- 2) S. Yesilay Kaya, et al., *Ceramics International*, **2012**, 38, 3701-3706
- 3) K. Tezuka, et al., *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 12972-12979

6. 学会発表

- 1) 小林徳子, 鈴木啓太, 岡研吾, 大石克嘉: 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 2015, 富山, 口頭発表
- 2) 小林徳子, 鈴木啓太, 岡研吾, 大石克嘉: 日本電子材料技術協会第 52 回秋期講演大会, 2015, 東京, 口頭発表
- 3) 小林徳子, 岡研吾, 大石克嘉: 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 2016, 広島, 口頭発表
- 4) 小林徳子, 岡研吾, 大石克嘉: 日本電子材料技術協会第 53 回秋期講演大会, 2016, 東京, 口頭発表