蓄光型蛍光体の結晶成長と評価*

○勝亦徹**・酒井理恵子**

小室修二***・森川滝太郎***

Growth and Characteristics of Long Duration Phosphors

T. KATSUMATA, R. SAKAI

S. KOMURO and T. MORIKAWA

1. はじめに

可視光の発光が数時間以上持続する蛍光体が、時計の文字盤照明や新しいタイプの蛍光管用材料として実用化されている。これらの蛍光体は、蓄光型蛍光体あるいは、長残光蛍光体と呼ばれ、トリジマイト型の結晶構造を持つアルカリ土類金属のアルミン酸塩に不純物として複数の希土類金属イオンを添加した材料である。SrAl₂O₄にEu, Dyを添加したものや、CaAl₂O₄にEu, Ndを添加した残光時間の長い蓄光型蛍光体が報告されている¹⁻³⁾。

蓄光型蛍光体の発光は、不純物として添加したEu²⁺イオンの5d-4f遷移によるものであり¹⁻⁴⁾、母材結晶の結晶場の影響のため、5d軌道のエネルギーが変化し、発光色が青から緑まで変化する^{5,6)}。また、長い残光は、Euとともに添加したDy³⁺やNd³⁺イオンがEu²⁺イオンの励起により生じたホールを一時的にトラップし、徐々に放出するためと考えられている。

状態図によれば、CaO-Al₂O₃、SrO-Al₂O₃、BaO-Al₂O₃系には、複数の化合物が存在し⁷⁻⁹⁾、種々の化合物を母材として用いることができる。母材となるアルカリ土類金属のアルミン酸塩にEu²⁺と適当な希土類金属イオンを添加することにより、様々な蓄光型蛍光材料への応用が期待できる。

2. 残光のメカニズム

蓄光型蛍光体の長い残光のメカニズムとしては、図1に示したような、付活動剤として添加したDy³⁺やNd³⁺等の3価のランタノイド金属によるホールトラップの形成によるものが提案されている¹⁻⁴⁾。このメカニズムによれば、Eu²⁺の励起により生成したホールがDy³⁺あるいはNd³⁺が形成するトラップにより捕獲される。次にトラップされたホールが室温の熱エネルギーで徐々に開放され、励起電子と再結合することにより発光する。この過程が長時間繰り返されることにより発光が持続する。これによれば蓄光型蛍光材料のDyやNd濃度による残光時間の変化をうまく説明するこ

図1 長残光蛍光体の発光メカニズム^{2,3)}

*平成12年11月16日本会第105回例会において発表

**東洋大学工学部応用化学科

***東洋大学工学部電気電子工学科

平成12年10月16日受理

図2 FZ法結晶育成の模式図¹⁸⁾

楕円鏡でハロゲンランプの光を1点に集光し加熱熔融する。熔融した後、熔融帯を移動することにより結晶育成を行う。

とができる。しかし、Euのみを添加した SrAl_2O_4 結晶でも、ある程度の残光が観測できることから、もとの結晶内にもホールトラップを形成する欠陥や、不純物が含まれていると考えられる。最近の研究では、異なるエネルギーレベルを持つ複数のトラップが存在することがわかっており、残光現象を正確に説明するため

にはさらに複雑なモデルが必要である。

これらの蓄光型蛍光体の応用や発光メカニズムの研究のためには、粉体試料が通常用いられているが、単結晶試料を作製することにより残光機構のより詳細な検討が可能になる¹⁰⁻¹³⁾。

3. 結晶成長法

ここでは、浮遊帯域溶融法（フローティングゾーン法、FZ法）を用いて、Eu、Ndを添加した CaAl_2O_4 結晶やEu、Dyを添加した $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 、 SrAl_2O_4 、 SrAl_4O_7 、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 結晶、Eu、Dyを添加した BaAl_2O_4 結晶の育成を試みた¹⁰⁻¹³⁾。さらに、残光特性への組成の影響を評価する目的で、原料組成を変えた SrAl_2O_4 結晶の育成や、組成 $X=\text{BaO}/(\text{BaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)=0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.65$ の原料からの BaAl_2O_4 結晶の育成をあわせて試みた。育成した結晶は切断、研磨した後、顕微鏡観察、X線回折等の評価、発光特性の評価を行った。

CaAl_2O_4 は包晶系であるが、 SrAl_2O_4 と BaAl_2O_4 は、一致熔融するため、コングルエント（一致熔融）組成の融液からの育成が可能である。状態図によれば⁷⁻⁹⁾、 CaAl_2O_4 の融点は、 1600°C と比較的低いが、 SrAl_2O_4 や、 BaAl_2O_4 は、 1960°C 、 1815°C と高融点である。FZ法では、種々のガス雰囲気中で 2000°C 程度の高温が比較的容易に得られるため、これらの結晶育成に適している。

4N- SrCO_3 、4N- CaCO_3 、3N- BaCO_3 、4N- Al_2O_3 及び、4N- Ln_2O_3 （Lnは希土類元素）の原料を種々の組成で秤量、混合した。直径約8mm長さ50mmの焼結棒を $1000\sim 1150^\circ\text{C}$ で作製し、FZ法により結晶育成を行った。結晶育成には、四楕円鏡型浮遊帯域溶融装置（FZ-4000H、

図3 FZ法を用いて $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 結晶を育成しているところ¹⁸⁾。

クリスタルシステムズ製)を用いた。Euを2価の状態
で添加するためにアルゴンガス中または水素・アルゴ
ン混合ガス中で育成した¹⁰⁻¹³⁾。雰囲気ガス中の酸素含
有量の影響を評価する目的で酸素・アルゴン混合ガス
中での結晶育成も併せて行った。

図2にFZ法による結晶成長の原理を模式的に示す。
集光加熱型の浮遊帯域熔融装置には、楕円鏡の数によ
り、単楕円、双楕円と4楕円鏡型の形式があり、ラン
プパワーや温度分布に違いがある。4楕円鏡型FZ装置
では、4枚の楕円鏡でハロゲンランプの光を試料の一
部に集光し、部分的に加熱熔融することにより結晶を
育成する。Eu、Dyを添加した SrAl_2O_4 結晶育成時の原料
ロッド、シードロッドの先端熔融状態、ネック部形成
過程、安定した結晶成長過程をそれぞれ図3a, b, cに
示す。集光加熱により熔融帯が形成されていることが
わかる。

4. 成長した結晶の評価

FZ法で育成した $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 結晶、
 $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 結晶、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 結晶を図4に
示した。結晶に紫外線を照射した後の残光像を同じく
図4に比較して示した。各結晶とも可視光の長い残光
が観察できた。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 結晶は黄緑色、
 $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 結晶は青色、 $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 結晶は
緑色の残光が明瞭に観察できた。

図5に育成した $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 結晶、
 $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 結晶、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 結晶の発光ス
ペクトルをそれぞれ比較して示した。すべての結晶に
 Eu^{2+} のd-f遷移による、ブロードな発光ピークが観
察された。ピーク波長は、 CaAl_2O_4 が λ 450nm、 SrAl_2O_4 が
520nm、 BaAl_2O_4 が λ 500nmであった¹³⁾。温度77Kの測定で
は、図6のように、ピーク強度の増加がみられた。
 BaAl_2O_4 は、発光ピークの波長が500nm(室温)から、
510nmに、長波長側にシフトした。それぞれの結晶の
室温での残光の減衰曲線を図7に示した。残光強度は、
励起停止後、約2時間で初期強度の100分の1に減
少することがわかった。

雰囲気ガスを変えて育成した場合、 CaAl_2O_4 結晶は、
Ar中で育成した場合最も良い結果が得られた¹¹⁾。紫外
線照射後の結晶の残光強度はAr中で育成したものが
最も強く、 O_2 +Ar中で育成したものが最も弱かった。
Eu, Dy添加 SrAl_2O_4 結晶の場合と異なり、2.5% H_2 +Ar中
で育成した結晶の残光強度はAr中で育成した結晶よ
りも弱かった。育成雰囲気による残光強度の変化及び、
結晶内部(成長方向及び円周方向)で残光強度分布の

図4 化学量論組成の原料から作成したEu, Nd添
加 CaAl_2O_4 結晶、Eu, Dy添加 SrAl_2O_4 結晶、
Eu, Dy添加 BaAl_2O_4 結晶¹³⁾。照明を消した後
の残光像を比較して図中に示す。

図5 BaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺結晶の発光スペクトルをCaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺、SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺の発光スペクトルと比較して示す^{13, 15}。(室温での測定結果)

図6 BaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺結晶の発光スペクトルをCaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺、SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺の発光スペクトルと比較して示す^{13, 15}。(温度、77Kの測定)

図7 Eu, Nd添加CaAl₂O₄結晶、Eu, Dy添加SrAl₂O₄結晶、Eu, Dy添加BaAl₂O₄結晶の残光強度の時間変化¹⁰⁾。

存在が明らかになった¹¹⁾。

O₂+Ar中、Ar中、2.5% H₂+Ar中で育成したEu, Dy添加SrAl₂O₄結晶では、H₂+Ar中で育成した場合、長さ15 mm程度の多結晶が比較的容易に得られた¹¹⁾。育成したインゴット中には、3 mm x 3 mm程度のサイズの単結晶グレインが存在し、各グレインにはスジ状の構造が観察された。残光強度は2.5% H₂+Ar中が最も強く、O₂+Ar中で育成したものが最も弱かった。これはO₂を含むガス中では、Eu²⁺の酸化により残光に寄与しないEu³⁺が生成するためと考えられる。また、最も残光の強い2.5% H₂+Ar中育成結晶では、励起直後の蛍光強度分布は均一であったが、結晶周辺部に、より強い残光が観察された¹¹⁾。

2.5% H₂+Ar中で育成したSr₃Al₂O₆、SrAl₂O₄、SrAl₄O₇、SrAl₁₂O₁₉結晶では、照明を消した後の残光像の観察からSrAl₂O₄、SrAl₄O₇、SrAl₁₂O₁₉結晶は可視光の残光を示すことがわかった¹²⁾。Eu, Dyを添加したSrAl₂O₄、SrAl₄O₇、SrAl₁₂O₁₉結晶は、それぞれ、Eu²⁺イオン特有の蛍光が観察されたが、Sr₃Al₂O₆では蛍光は弱く、Eu²⁺、Dy³⁺による発光がともに観察された。Eu²⁺による蛍光の残光時間は化合物によって大きく異なっていた¹²⁾。

5. 残光特性への組成の影響

Sr/Al、Eu/Dy比を変えて育成したSrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺結晶の残光強度の時間変化から、Al リッチあるいは、

表1 Sr/Al比、Eu/Dy比を変えて育成した $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 結晶の残光強度の時間変化曲線のカーブフィッティング結果¹⁰⁾。

Nominal composition	Decay times, (min)
$\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}$	3.2 12.2 60.3
$\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.05}$	2.2 10.0 70.9
$\text{Sr}_{0.90}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}$	3.3 15.6 79.6
$\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_{1.95}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}$	3.3 13.9 79.7
$\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.05}\text{Dy}_{0.25}$	3.4 14.4 80.7

Dy濃度が高い試料ほど残光強度が強いことがわかった。残光強度の時間変化曲線をカーブフィッティングして得られた蛍光寿命の計算結果を表1に示した。残光の減衰曲線は主に3種類の寿命成分からなり、残光時間は変化していたが、それぞれの寿命は組成、不純物濃度によって変化しないことがわかった¹⁰⁾。

SrAl_2O_4 結晶では、原料組成により残光特性が変化する結果が得られたが、組成の効果はあまり明確ではなかった。これは、 SrAl_2O_4 結晶では、母材結晶自体の

図8 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 結晶の波長500nmの発光ピーク強度の積分値を時間に対してプロットしたもの。x > 0.5のBaリッチの試料では残光は観察されなかった。Alリッチな試料で残光強度が大きい¹⁵⁾。

組成の変動幅が小さいためであると考えられる。アルカリ土類アルミン酸塩の中でも、 BaAl_2O_4 結晶は、Ba含有率44.4mol%から50mol%の広い組成範囲で固溶体を形成することが強誘電相転移温度の組成依存性から報告されている¹⁴⁾。そこで、Eu, Dy添加 BaAl_2O_4 結晶を用いて残光特性の組成依存性を評価した¹³⁾。

組成の異なる原料からのEu, Dy添加 BaAl_2O_4 結晶の育成はすべて2.5% H_2+Ar 中で行った。Eu, Dy添加 BaAl_2O_4 結晶は、組成xによらず発光が観察されたが、Baリッチ原料から作成した結晶には残光が見られなかった。Eu, Dy添加 BaAl_2O_4 結晶の場合、残光強度は、出発原料の組成に大きく依存し、Ba0リッチな原料から育成した結晶では残光は非常に弱く、 Al_2O_3 リッチな原料から育成した結晶ほど残光が強いことがわかった¹⁵⁾。

$\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 結晶の発光スペクトルの時間変化を図8に示した。500nmの残光強度は、紫外線照射後の時間経過とともに大きく減少したが、ピーク波長には組成による変化は見られなかった。x > 0.5のBaリッチの試料では、励起後50msec程度の短時間で発光強度が急激に減衰し、長時間の残光は観察されなかった。一方、x = 0.35及び、0.5の試料では残光が観察された。Alリッチな試料で残光強度が大きくなる(残光時間が長くなる)現象は、前述したように弱いながらも、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 結晶にも見られる。これはアルカリ土類元素に関係した欠陥(例えば空孔)が残光に影響するトラップ形成に重要な役割を担っているためと考えられる¹⁵⁾。

6. まとめ

ここでは、FZ法で育成した種々のアルカリ土類のアルミン酸塩の長残現象と、結晶組成の残光特性への影響について述べた。残光のメカニズムについては、前述のホールトラップによるもので、ある程度説明できる。しかし、トラップの正体と、その形成メカニズムには不明確な点が多い。最近、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Nd}$ の発光メカニズムに関連した多くの報告がなされており、残光メカニズムも次第に明らかになりつつある^{16, 17)}。

謝 辞

この研究の一部は、東洋大学特別研究の一環として行われた。

参 考 文 献

- 1) T. Matsuzawa, Y. Aoki, M. Takeuchi and Y. Murayama, in Proceedings of 188th Meeting of the Electrochem. Soc., (1995) p.160.
- 2) T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and Y. Murayama, J. Electrochem. Soc. 143 (8) (1996) 2670.
- 3) Y. Murayama, Scientific American Japanese 26, 20 (1996) in Japanese.
- 4) H. Takahashi, S. Tanabe and T. Hanada, J. Ceram. Soc. Jpn. 104 (1995) 322 in Japanese.
- 5) F. C. Pallila, A. K. Levine and M. R. Tomkus, J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 642.
- 6) V. Abbruscato, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 930.
- 7) F. Massazza, "Phasediagram for Ceramists", 1:294, (1985) edited by The American Ceramic Society.
- 8) F. Ganits, T. Yu. Chemekova and Yu. P. Udalov, "Phasediagram for Ceramists", 6:6427, (1987) edited by The American Ceramic Society.
- 9) N. A. Toropov and F. Ya. Galakhov, "Phasediagram for Ceramists", 1:206, (1985) edited by The American Ceramic Society.
- 10) T. Katsumata, T. Nabae, K. Sasajima, S. Komuro and T. Morikawa, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L234.
- 11) T. Katsumata, T. Nabae, K. Sasajima, T. Matsuzawa, J. Crystal Growth 183 (1998) 361.
- 12) T. Katsumata, T. Nabae, K. Sasajima, S. Komuro and T. Morikawa, J. Amer. Ceram. Soc. 81 (1998) 413.
- 13) T. Katsumata, R. Sakai, S. Komuro, T. Morikawa and H. Kimura, J. Crystal Growth 198/199 (1999) 869.
- 14) S. Y. Huang, R. Von Der Muhll, J. Ravez and P. Hagenmuller, J. Phys. Chem. Solid 55 (1994) 119.
- 15) R. Sakai, T. Katsumata, S. Komuro and T. Morikawa, J. Luminescence 85 (1999) 149.
- 16) H. Yamamoto and T. Matsuzawa, J. Luminescence 72-74 (1997) 287.
- 17) E. Nakazawa and T. Mochida, J. Luminescence 72-74 (1997) 236.
- 18) 勝亦, 第269回蛍光体同学会要旨集、(1998) p.13.