

令和 4 年 6 月 25 日現在

機関番号：33302
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2019～2021
課題番号：19K05065
研究課題名（和文）残光性能を向上させるキャリアトラップを積極導入したLED照明対応型の長残光蛍光体

研究課題名（英文）Long afterglow phosphors with active introduction of carrier traps for LED lighting

研究代表者
深田 晴己（Fukada, Haruki）

金沢工業大学・工学部・准教授

研究者番号：90509176
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：長残光蛍光体において高い輝度と長い残光時間を実現するための要素技術開発を推進した。その結果、Eu付活アルカリ土類アルミン酸塩長残光蛍光体において、発光中心やトラップ中心の添加濃度と非発光過程の出現の関係性について明らかにした。さらに、電子線励起方式の熱ルミネッセンス測定システムを用いた、トラップ準位の新しい可視化技術の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

開発した電子線励起方式の熱ルミネッセンス（TL）測定によるトラップ準位の可視化技術は、従来の光励起によるTL測定では計測できなかったトラップの解析が可能である。この技術は、非発光過程へ導く欠陥や非発光中心を形成せずに、発光再結合に至るキャリアを捕獲するトラップ中心のみを形成する不純物元素を積極導入した長残光蛍光体を創製していくうえで極めて有用である。また、本手法は蛍光体に限らず各種半導体や絶縁体内の欠陥解析においても適用可能である。

研究成果の概要（英文）：The elemental technologies to obtain a phosphor with high brightness and long afterglow time were developed. The relationships between the concentration of impurities, such as luminescent centers and trap centers, and the non-radiative process were shown in the Eu-activated alkaline earth aluminate long afterglow phosphors. In addition, thermoluminescence (TL) measurement system by an electron beam irradiation with an acceleration voltage of 10 kV was developed as a new visualization technology for trap levels. The TL measurement system can measure TL signal variations in the temperature range from 80 to 600 K.

研究分野：材料工学

キーワード：長残光蛍光体 キャリアトラップ 非発光過程 光音響分光 熱ルミネッセンス 電子線励起 残光蓄光

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

太陽光や人工照明(蛍光灯や白色LEDなど)の光を受けた後に、数秒から十数時間といった長時間で発光し続ける長残光蛍光体は、現在、緊急避難用の標識や時計の文字盤などに広く用いられている。しかしながら、現在市場に普及している長残光蛍光体のほとんどは、 Eu^{2+} を発光中心とするアルカリ土類金属アルミン酸塩に Dy^{3+} を共添加した蛍光体材料($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$)である。この蛍光体は、開発されてからすでに20年以上経過しているが、未だにこの材料の性能を超える長残光蛍光体は見出されていない。一般的に、長残光蛍光体において高い残光輝度と長い残光時間を実現するには、①蛍光体自身が光を十分に蓄積でき(蓄光でき)、言い換えると、キャリアを捕獲することができるトラップ中心が蛍光体内に多く存在し、かつ、②このトラップされたキャリアが経時的な室温の熱エネルギーによって解放され、最終的に発光中心に移動して、効率良く発光再結合することが要求される。しかしながら、上記の実用蛍光体でさえ、共付活された Dy^{3+} が電子トラップ中心(Dy^{3+} が Dy^{2+} に変化)として働いているか、正孔トラップ中心(Dy^{3+} が Dy^{4+} に変化)として働いているか未だに議論の最中であり、しかも蛍光体が吸収したエネルギーがトラップに蓄積されるまでの伝達過程(蓄光過程)、およびトラップされたキャリアの発光中心へのエネルギーの伝達過程について明確にされていない。特に、残光輝度を低下させる大きな要因となる、蛍光体自身が吸収したエネルギーがトラップに蓄光されるまでに生ずる非発光過程、およびトラップされたキャリアが発光再結合に至らずに熱として失活する過程(非発光過程)についてはほとんど検討されていない。以上のように、優れた残光特性を有する蛍光体の報告例が少ない要因の一つとして、蓄光または発光過程におけるエネルギー失活過程が明確になっていないことが考えられる。

ところで、近年では屋内照明が蛍光灯からLED照明(青色LEDと蛍光体を組み合わせた白色LED)に置き換わりつつあるが、現在市場に普及している $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 蛍光体は、波長約400nm以上の光を照射した場合には、残光輝度が低いため、LED照明に対応した蛍光体材料が必要となる。特に、最近では地震災害や異常気象に伴って停電が発生する確率が高まっており、高層ビル内や地下施設における停電時(特に夜間)の緊急避難用の標識となるLED照明対応(青色蓄光型)の長残光蛍光体の開発は急務となっている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、LED照明に対応した、青色蓄光型の高輝度な緑色および赤色長残光蛍光体を実現するための要素技術の開発である。具体的には、蓄光または発光過程におけるエネルギー失活過程を明確にして、非発光過程へ導く欠陥や非発光中心を形成せずに、発光再結合に至るキャリアトラップ中心を形成するための長残光蛍光体の作製条件について検討する。特に、蛍光体内に形成されるトラップ準位の可視化技術の開発に注力する。

3. 研究の方法

(1) 蛍光体の作製

Eu 付活アルミン酸塩蛍光体は固相反応法を用いて作製された。ここでは一例として、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ 蛍光体の作製方法について述べる。まず、原料として化学量論比に基づいて秤量された SrCO_3 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Eu_2O_3 および Dy_2O_3 粉末を約30分間乾式混合した(反応促進剤として適量の B_2O_3 粉末を添加する場合もある)。なお、 Eu 濃度は約0.5~約4at%、 Dy 濃度は無添加から約8at%の範囲でそれぞれ変化させた。次に、混合粉末を約1400°Cの温度条件下において酸化処理(乾燥空気中において約1時間の焼成)と還元焼成($\text{Ar}(95\%)\cdot\text{H}_2(5\%)$ 混合ガス雰囲気中において約2時間の焼成)を連続して施すことで目的の蛍光体を作製した。

(2) 蛍光体の評価

① 発光特性・非発光特性

蛍光体の発光特性と非発光特性は、光音響(PA)・フォトルミネッセンス(PL)同時測定システムを用いて測定された。本測定システムは、励起光源として300Wのキセノンランプを使用し、光源からの白色光を分光器によって単色化(約250nmから約800nmまでのいずれかの波長の光)し、これをライトチョッパーで25Hzに変調した断続光をPAセル内に設置された蛍光体試料に照射する構成となっている。なお、非発光特性は、試料表面での光吸収によって発生する音響波をコンデンサマイクロフォンで検出し、これをプリアンプで増幅した後にロックインアンプでS/N比を向上させて得られた。また、発光特性は、同じ励起光(断続光)を照射した際に生じるPLをマルチチャンネル分光器により測定して得られた。

② 蓄光・残光特性

残光特性は、蛍光体に励起光を約20分間照射した後の残光を分光放射計により測定された。なお、励起光として、キセノンランプと各種フィルターを組み合わせることで得られる白色光(色温度は約7000K、照度は約200lx)を採用した。

③ 熱ルミネッセンス (TL) 特性

トラップ準位の解析方法のひとつとして、80K 以下に冷却された蛍光体に紫外光もしくは可視光を照射した後に、一定の速度で加熱した際の熱ルミネッセンス (TL) を測定する手法がある。しかしながら、従来の光励起の TL 測定では、照射した光のエネルギーを吸収することが可能な特定の電子 (例えば、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ では Eu^{2+} の 4f 電子) が伝導帯の底から比較的近い位置に存在するトラップ準位に捕獲され、このトラップされたキャリアの熱緩和に起因した TL 信号を観測しているため、得られるトラップの情報は限定的である。そこで本研究では、蓄光・発光メカニズムの解明や、無輻射再結合を引き起こすトラップに関する新しい知見を得るために、蛍光体内に形成される様々な深さのトラップ準位に効率よく電子を捕獲させるために、励起源として電子線を採用した新しい TL 測定システムの確立を目指した。具体的には、研究室に保有している高真空排気装置を改良して、電子線励起方式の TL 測定システムを設計・製作し、液体窒素温度 (約 80K) まで冷やされた蛍光体試料に電子線を約 20 分間照射した後に、試料を一定の速度で約 600K まで昇温した際に試料から放出される TL 信号を光電子増倍管で測定した。

4. 研究成果

(1) Eu^{2+} 付活アルカリ土類アルミン酸塩長残光蛍光体のエネルギー失活過程

Eu^{2+} 付活アルカリ土類アルミン酸塩長残光蛍光体におけるエネルギー失活過程を明らかにするために、 Eu^{2+} と Dy^{3+} の添加濃度をそれぞれ変化させた $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 蛍光体の発光・非発光特性および蓄光・残光特性について詳細に検討した結果、次に示す 2 つのことが明らかとなった。

- ① トラップ中心となる Dy^{3+} の高濃度化は、キャリアを捕獲できるトラップ密度の向上が期待できるが、トラップに一旦捕獲された電子の非発光中心を介した熱失活過程の出現にも著しく影響を及ぼすことが明らかとなった。特に、 Dy^{3+} の過剰添加によって非発光過程による熱失活が顕著になるため、 Dy^{3+} の高濃度添加によるトラップの高密度化には限界があることがわかった。
- ② 発光中心となる Eu^{2+} の高濃度添加 (ただし、濃度消光が認められない Eu の濃度領域) は、非発光過程の出現と無関係であることがわかった。また、 Eu^{2+} の過剰添加は、残光の高輝度化とは無関係であることもわかった。

(2) 電子線励起方式の熱ルミネッセンス (TL) 測定システムを用いたトラップ準位の可視化技術

図 1 に、構築した電子線励起方式の TL 測定システムの概略図を示す。構築した測定システムは、蛍光体試料への安定な電子線照射、試料の厳密な温度制御、および信頼性の高い計測を可能としている。具体的には、研究室保有の高真空排気装置 (10⁻⁴Pa 台の高真空) に、液体窒素による冷却と 50W カートリッジヒーターによる加熱機構によって約 80K から 600K まで厳密な温度制御が可能なクライオスタット、励起源となる熱電子放出型の電子銃 (加速電圧は最大 10 kV)、および微弱な TL 光を測定するための光学系 (受光側) を組み合わせることで構成されている。また、同測定システムでは光ファイバーを介して試料表面に紫外線を照射でき、光励起後の TL 測定も可能である。

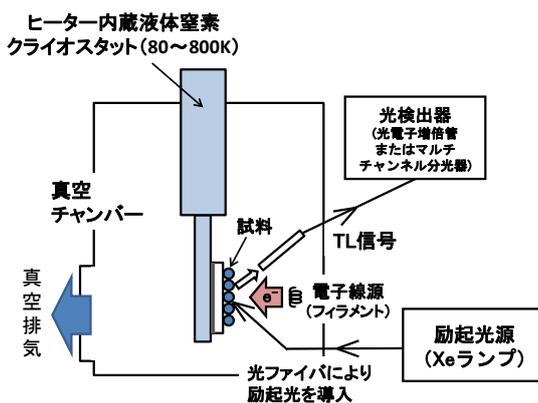


図 1 電子線励起方式の熱ルミネッセンス (TL) 測定システムの概略図

この測定システムを使用して、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 蛍光体の TL 測定を実施した結果、従来の光励起 TL 測定では観測することができなかったトラップ準位の存在を示唆するような実験結果が得られた。図 2 に電子線励起した場合の TL スペクトルの一例を示す。比較として、同じ試料を光励起した場合の結果も示した。なお、これらのスペクトルはピーク強度で規格化されている。同図より明らかなように、光励起した場合のスペクトルは主として約 340K 付近をピークとする TL スペクトルが観測されるのに対し、電子線励起の場合では低温から高温領域にかけて複数のピークで構成されたスペクトルを有していることがわかる。特に、約 300K よりも低温側に

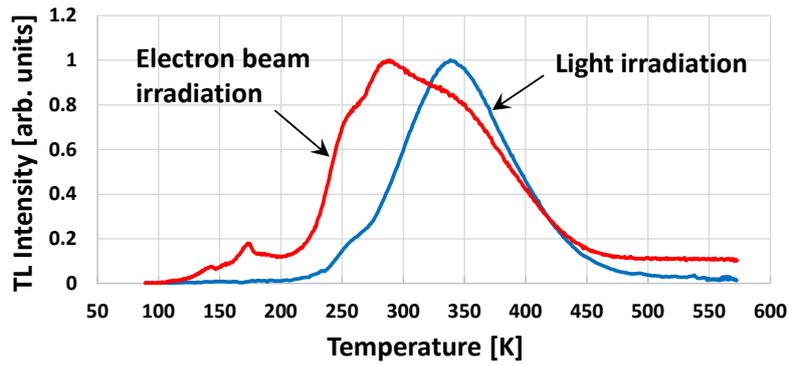


図2 電子線照射または光照射された $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ 蛍光体の TL スペクトル

多数のピークが確認できる。これは、伝導帯の下端から比較的浅い位置にトラップ準位が多数形成されていることを示唆している。このような浅いトラップ準位の形成が蓄光・残光特性に対してどのような影響を及ぼしているかは今後も継続して検討する必要があるが、もし、これらのトラップが非発光過程によるエネルギー失活を引き起こしている場合には、このトラップ形成の最小化による蛍光体開発が必要となる。開発したトラップ準位の可視化技術は、従来技術では計測できなかったトラップの解析が可能であるため、非発光過程へ導く欠陥や非発光中心を形成せず、発光再結合に至るキャリアを捕獲するトラップ中心のみを形成する不純物元素を積極導入した長残光蛍光体を創製していくうえで極めて有用であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 有江奈緒子, 太田孔勇, 堀佑斗, 深田晴己, 山口 敦史
2. 発表標題 SrAl ₂ O ₄ :Eu,Dy長残光蛍光体における輻射および無輻射遷移過程
3. 学会等名 2019年 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 有江奈緒子, 太田孔勇, 堀佑斗, 深田晴己, 山口 敦史
2. 発表標題 SrAl ₂ O ₄ :Eu,Dy長残光蛍光体のトラップ準位形成に関する検討
3. 学会等名 2020年 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------