

# ユーロピウム添加アルミン酸ストロンチウムの組成変化と酸化物添加による発光特性

木津 駿斗<sup>a)</sup>・前田 幸治<sup>b)</sup>・横山 宏有<sup>c)</sup>・境 健太郎<sup>d)</sup>

## Synthesis and Luminescent Properties in Sr Defect and Oxide Doped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Eu Phosphors

Hayato KIZU<sup>a)</sup>, Kouji MAEDA<sup>b)</sup>, Hirosumi YOKOYAMA<sup>c)</sup>, Kentaro SAKAI<sup>d)</sup>

### Abstract

Eu doped strontium aluminate (SAOE) with Sr defects and oxides (SiO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Sr<sub>1-x-y</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Eu<sub>y</sub> (y = 0.01, 0.81 ≤ 1-x ≤ 1.03) and Sr<sub>0.99</sub>Al<sub>2-w</sub>Si(B,P)<sub>w</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sub>0.01</sub> (0.5 ≤ w ≤ 10mol%) respectively were prepared by solid states reaction. When the cell volume of the SAOEs decreased with decreasing Sr content or adding oxides, mechanoluminescence (ML) intensity increased. The decreasing of the lattice volumes of each sample means the increasing in oxygen vacancies, it seems that oxygen vacancies contributed to the increasing of the intensity of mechanoluminescence.

**Keywords:** Mechanoluminescence, Oxide, Defect, Europium, Phosphor

### 1. はじめに

蛍光体は、省エネルギーなどの観点から興味が持たれ、多様化に伴って、多色化や高輝度化が図られている。その蛍光体の作製において、希土類イオンの添加は長い歴史を持っている。近年、様々なユーロピウムイオン (Eu<sup>2+</sup>) 添加蛍光体と青色もしくは近紫外 LED の組み合わせによる白色 LED などが注目を浴びるようになった<sup>1)</sup>。

Eu<sup>2+</sup>の発光の特徴は 4f<sub>6</sub>5d<sub>1</sub>→4f<sub>7</sub> 遷移に基づくブロードな発光を示し、添加する母体材料によって発光ピーク波長が 300~650nm まで変化する<sup>2)</sup>。ユーロピウムを発光中心とするアルカリ土類アルミン酸塩結晶は、暗中で 10 時間後も視認できるほどの残光を示し、長残光蛍光体<sup>3)</sup>としても利用され、近年では応力発光体としての報告もある。

応力発光とは圧縮、引張などの機械的外力により発光する現象であり、励起源が従来とは異なる新規な発光材料である。この応力発光は独立行政法人産業技術総合研究所の徐らにより見出され、弾性変形領域において可逆的に発光する新規な応力発光材料が開発された<sup>4)</sup>。これまで開発された主な応力発光体は、母体結晶としてアルミン酸塩やケイ酸塩やリン酸塩を用いたものがある。中でも高輝度な応力発光を示すユーロピウムを添加したアルミン酸ストロンチウム SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu に注目した<sup>5)</sup>。

応力発光のメカニズムは、応力発光体に励起光を照射す

ると、発光中心である希土類イオンが光を吸収し、伝導帯を経由して電子捕獲準位に励起された電子がトラップされる。トラップされた電子は力学的刺激を加えられることで電子捕獲準位から解放される。解放された電子は伝導帯を再經由して希土類イオン中で正孔と再結合する<sup>6)</sup>。SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu (SAOE)の Sr 濃度を変化させ、欠陥を導入することにより応力発光強度が増大したという報告があるが、詳細はよくわかっていない。

そこで本研究では、母材の SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の原料の比を変えて Sr 欠陥を導入し、電荷補償により酸素空孔を増加させることを試みた Sr 欠陥系、SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 結晶構造のフレームワークとなっている AlO<sub>4</sub> 四面体の一部を別の分子で置換し、電荷補償と構造的歪みを介して結晶場を変化させ、電子の捕獲準位に影響を与えることを狙った酸化物添加系の 2 つの系について研究を行った。

それらの格子体積、ML の組成依存性から、応力発光強度を強くするためのイオンやメカニズムを調べることを目的とした。

### 2. 実験

#### 2.1 試料作製

原料は炭酸ストロンチウム(SrCO<sub>3</sub>)、酸化ユーロピウム (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)、リン酸二水素アンモニウム(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)を用いた。Sr 欠陥試料は Sr<sub>1-x-y</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sub>y</sub> となるように秤量し、さらにフラックスとしてホウ酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)1mol%を加えた。x は Eu が Sr サイトを置換すると考えた場合の Sr 空孔率を、すなわち 1-x は Sr サイトの占有率を表す。-0.03 ≤ x

a) 電気電子工学専攻大学院生

b) 電子物理工学科教授

c) 電子物理工学科助教

d) 宮崎大学 産学・地域連携センター 機器分析部門 部門長

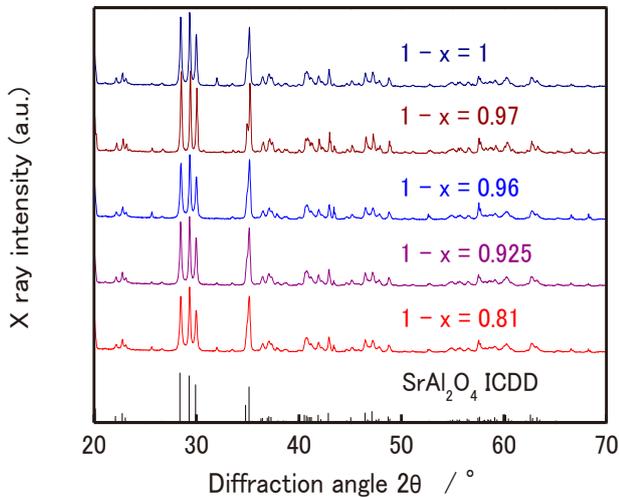


図 1. Sr 欠陥系試料の XRD パターン

≦0.1 の範囲で作製し、y は Eu の添加量で 1mol% と固定した。次に、酸化物添加試料は  $\text{Sr}_{0.99}\text{Al}_{2-w}\text{Si}(\text{B},\text{P})_w\text{O}_4:\text{Eu}_{0.01}$  ( $0.5 \leq w \leq 10\text{mol}\%$ ) となるように秤量した。それぞれ試料を混合粉碎し石英ガラス管に詰め、500~600°C で 3~5 時間空気中で仮焼きした後取り出し、粉碎後還元雰囲気ガス (95%Ar+5%H<sub>2</sub>) を流しながら、1000~1150°C で 3~5 時間本焼きを行った。完成したサンプルを光学測定用に紙やすりで研磨を行い、測定試料とした。応力発光用サンプルは焼成後の試料を粉碎しエポキシ接着剤と混ぜ、ガラス板に厚さ約 0.2mm 塗布し、厚膜サンプルを作成した。

## 2.2 評価方法

評価は X 線回折(XRD)測定、フォトルミネッセンス (PL) 測定、応力発光測定を行った。XRD では PANalytical X' Pert XRD を用いて、X 線の波長 1.5406 (Å)、加速電圧 45kV、X 線管電流 40mA の条件の下、粉末回折法で測定を行った。PL は He-Cd レーザー(波長 325 nm, 4 mW)を励起光源、370nm ロングパスフィルターを使用し、室温で発光スペクトルの測定を行った。応力発光強度は励起光源としてブラックライトを 1 分照射し、励起光遮断後 60 秒後にピエゾアクチュエーターで 3Hz の応力を印加し、発光をデジタルカメラで撮影し、画像処理により発光強度を測定した。

## 3. 実験結果

### 3.1 結晶の同定

Sr 欠陥系試料の XRD パターンを図 1 に示す。一番下の図は単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  の ICDD リファレンスパターンである。欠陥を導入した Sr 欠陥系試料、酸化物添加系試料の全て

において  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  と同定された。

### 3.2 格子体積変化

B 添加量に伴う XRD パターンの変化を図 2 に示す。B の添加量を増やしていくことで、ピークの位置が徐々に高角度側にシフトした。これは Al よりもイオン半径が小さい B が置換したことで、格子面間隔  $d$  が小さくなり、ブラッグの式を満たす  $\theta$  が大きくなったからであると考えられる。Si,P 添加系試料においても同様の傾向が見られたため、添加イオンと Al の置換が期待できる。

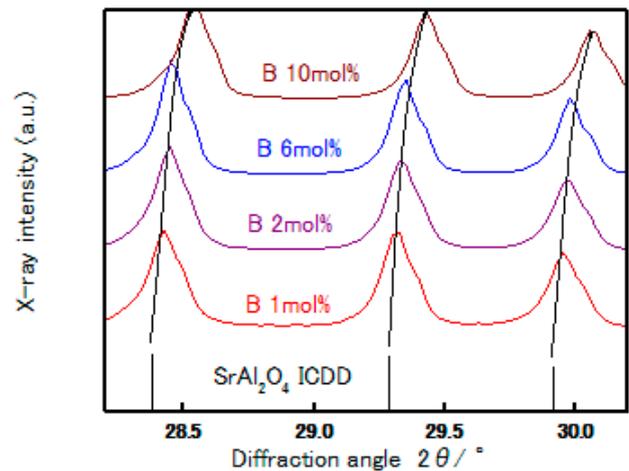


図 2. B 添加量に伴うピーク位置の変化

次に Sr 欠陥系試料の格子体積を図 3 に示す。図中の黒線は  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  の ICDD の値である。Sr を減らしていくと、格子体積は減少する傾向を示した。これは、次の式(1)より Sr が欠損したことにより、電荷バランスによる酸素空孔の生成が考えられる。

$$-V_{\text{Sr}^{2+}} = V_{\text{O}^{2-}} \quad (1)$$

$1-x < 0.96$  では格子体積はほぼ一定となり、欠陥がそれ

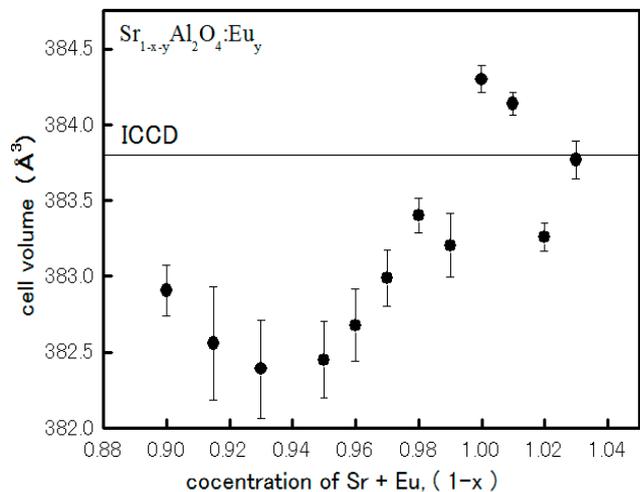


図 3. Sr 欠陥系試料の格子体積

以上は生成されないと考えられる。

次に酸化物添加系試料の格子体積を図4に示す。酸化物を添加していくと、格子体積は全て減少した。AlO<sub>4</sub>四面体がSiO<sub>4</sub>,BO<sub>4</sub>,PO<sub>4</sub>四面体に置換すると、Al-Oの結合距離(1.93Å)がSi-O(1.66Å),B-O(1.52Å),P-O(1.57Å)の結合距離よりも長いため、単位格子が縮小したことが考えられる。さらに、式(2)の関係からAl<sup>3+</sup>と価数が異なるSi<sup>4+</sup>やP<sup>5+</sup>の置換により、酸素空孔の生成が考えられる。

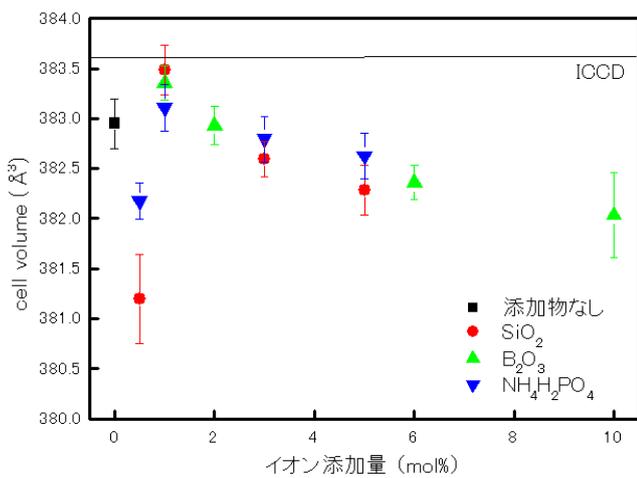
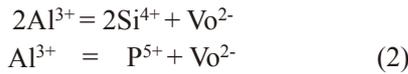
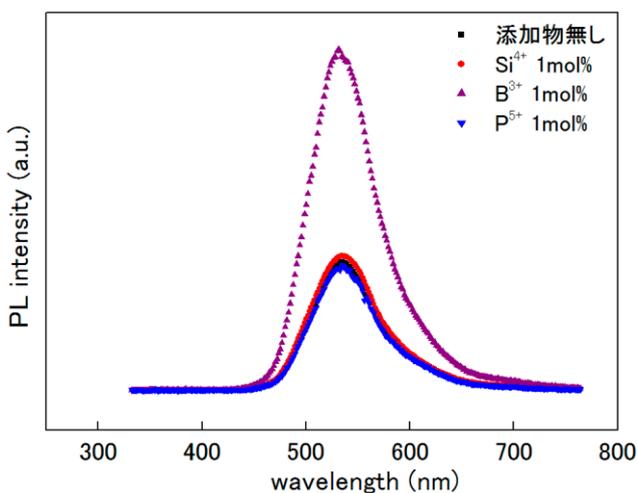


図4. 酸化物添加系試料の格子体積の変化

### 3.4 PL スペクトル

酸化物添加系試料のPLスペクトルを図5に示す。全ての試料において、発光中心であるEu<sup>2+</sup>の520nm中心のブロードなスペクトルを観測した。Bに関しては添加物無しよりもPL強度は増大した。これはBがフラックスとして働き、粒径を増大させたからであると考えられる。応力発



光も同じ発光起源である。

### 3.5 応力発光

酸化物添加系試料の酸化物添加に伴う応力発光強度依存性を図6に示す。それぞれのイオンの添加によって極大組成は異なるが、無添加よりも約50%程度増加した。これは図4の格子体積の結果と比較すると、格子体積が減少し、四面体中心イオンの置換が起こることで、電荷バランスによる酸素空孔量が増え、応力発光の増加に寄与したと考えられる。

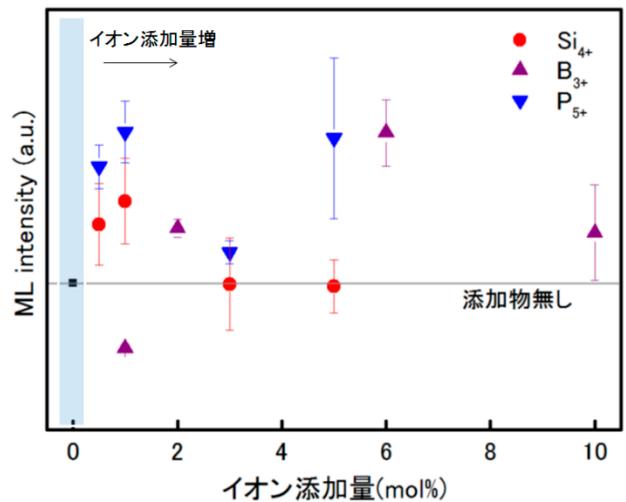


図6. 酸化物添加系試料の応力発光

次に、Sr欠陥系試料のSr欠陥導入に伴う応力発光強度依存性を図7に示す。1-x=0.97付近で欠陥無し(1-x=1)よりも約3倍増加した。図3の格子体積の結果と比較すると、格子体積が減少したことで、Sr欠陥導入に伴う電荷補償による応力発光に寄与する電子トラップの生

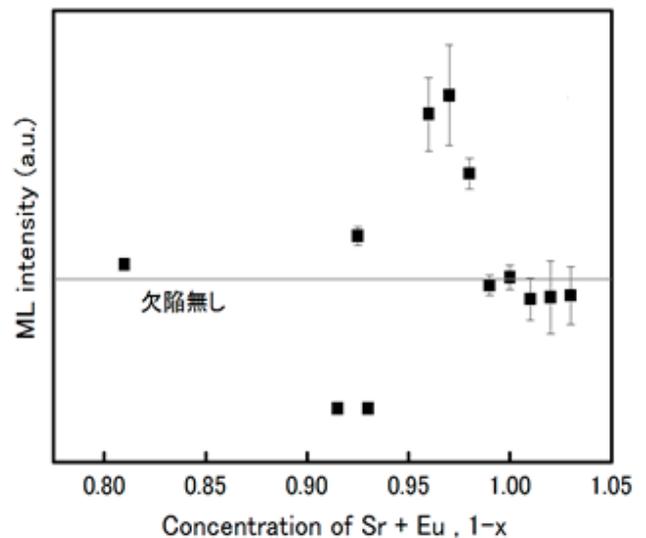


図7. Sr欠陥系試料の応力発光

成が考えられる。

#### 4. 結論

Sr 欠陥系試料、酸化物添加系試料を固相反応法により作製した。どちらの系も添加による格子体積の減少が見られ、酸素欠陥が増加したと思われ、それに伴って応力発光強度の増加が観測された。このことから、応力発光強度を増大させるためには、格子体積の減少が見られるような酸素空孔の生成を促すことが重要である。

#### 参考文献

- 1) Z.C. Wu, J.X. Shi, J. Wang, M.L. Gong, Q. Su J. Solid State. Chem. Vol.179, pp.2356–60, 2006.
- 2) 足立吟也, 希土類の科学, 化学同人, 896, 1999.
- 3) Chun Che Lin, Zhi Ren Xiao, Guang-Yu Guo, Ting-Shan Chan, Ru-Shi Liu, J. Am. Chem. Soc.vol. 132(9), pp.3020–3028, 2010.
- 4) S.Kamimura, H.Yamada, Chao-Nan Xu. J. of Lumine, Vol.132, pp.526–530,2012.
- 5) Chao-Nan. Xu et al. Applied Physics Letters, Vol.74, pp.2414-2416, 1999.
- 6) P.Jha, B.P.Chandra, J.Lumine, Vol.143, pp.280-287, 2013.