

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
奈良先端科学技術大学院大学	助教	加藤 匠

### 研究テーマ

省エネルギー照明に対応した透明セラミックス蓄光体の開発

### 研究報告

#### 1. 研究の背景と目的

蓄光体は、励起光を遮断した後も材料内に蓄積されたエネルギーを用いて長時間の発光（残光）を示す蛍光体であり、緊急避難用の標識や夜間認識用の看板などに広く用いられている。実際の使用現場では、原理的に蛍光灯の紫外線が励起光の役割を果たし、その光エネルギーが蓄光体の捕獲準位に蓄積され、これを室温程度の熱刺激によって徐々に開放することにより蓄光体は残光を呈する。これにより、本来2次的利用が困難であった蛍光灯や白熱電球のエネルギーを蓄光体によって再利用することが可能となる。特に、この過程で電力は不要で CO<sub>2</sub> 排出量はゼロであるため、究極のエコ照明であるとも言える。

しかしながら、2012年に閣議決定された「日本再生戦略」により、白色 LED や有機 EL 照明といった省エネルギー照明の普及が広まるにつれ、従来の蓄光体を用いた標識が機能しないことが明らかとなってきた。この理由は、白色LEDなどの次世代照明の発光波長が蛍光灯などの紫外線に比べより長波長であり、従来の蓄光体では捕獲準位にエネルギーの蓄積が出来ないためである。そのため、次世代照明の発光波長で効率的にエネルギー蓄積が可能な蓄光体の開発が求められている。

次世代照明が普及しつつある中、本研究における目標は、既存の標識利用を代替可能な蓄光体の開発である。具体的な研究開発目標は、可視光励起が可能で、比視感度が最も高い緑色近傍の色合いで長残光を示す蓄光体を見出すことである。蓄光現象は物理用語で言えば室温付近におけるTLであり、特に欠陥（捕獲準位）のできやすい材料系が理想である。そのため、本研究における具体的な研究内容は、放射線計測分野で実績のある欠陥のできやすいTL材料の化学組成を中心に様々な賦活剤を添加した蓄光体を開発することである。また、材料形態は従来の粉末と樹脂を混ぜ合わせたものではなく、透明セラミックスを選択することで残光の高輝度化・長時間化を図る。従来型の不透明な蓄光体では励起光の散乱が表面で強く起こるため、試料の厚みを厚くしてもすぐに残光輝度は飽和してしまうが、透明セラミックスは光散乱の影響が小さいため、内部まで励起光が到達することで、体積で残光輝度を稼ぐことができる。

#### 2. 研究成果および考察

図1に実際に作製したサンプルの一例を示す。いずれのサンプルも無色透明で、背景の黒線が透けて確認することができる。図2にはそれぞれの拡散透過スペクトルを示す。CaF<sub>2</sub>サンプルの透過率はNa濃度に依存することなく、全サンプルで60-70%程度であった。Li添加MgOサンプルにおいては、透過率は最大で70%であった。またLi添加によって250 nmおよび300 nm付近に新たな吸収端が観測された

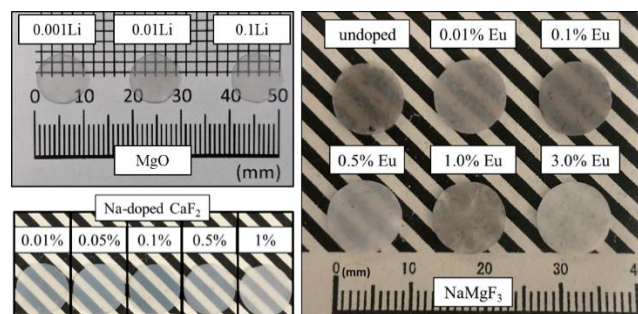


図1. 透明セラミックスサンプルの外観。

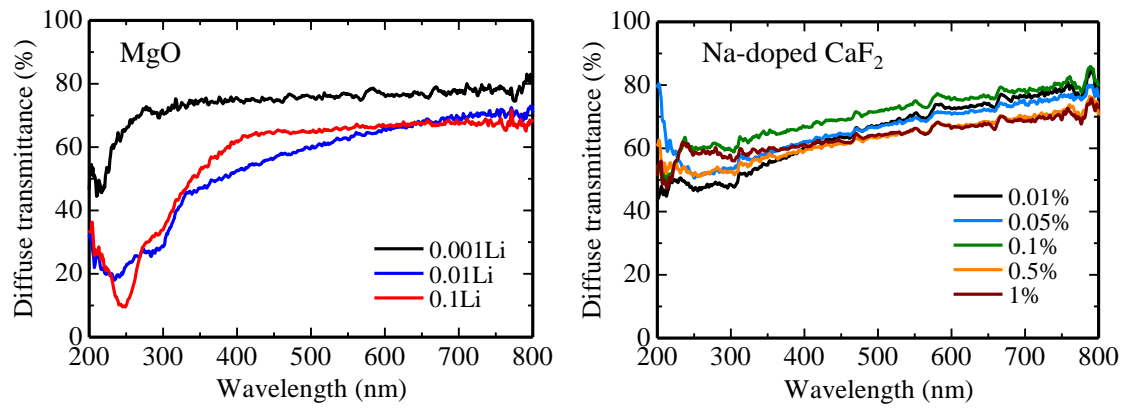


図2. Li添加MgOおよびNa添加CaF<sub>2</sub>の透明セラミックスサンプルの拡散透過スペクトル。

図3に各サンプルのX線照射後のTLグロー曲線を示す。Eu添加NaMgF<sub>3</sub>では、Eu添加によってTL強度は増加したものの、ピーク温度は80-90℃であり、蓄光体としての機能を有しているとは言い難い。一方、Na添加CaF<sub>2</sub>においては、より低温側にグローピークが観測された。しかしその強度はEu添加NaMgF<sub>3</sub>と比較するとおおよそ100分の1程度であり、長残光を示すには発光強度が不十分である。Li添加MgOでは、Li濃度に依存してTLグロー曲線の形状が大きく異なる結果となり、Li濃度が少ない時、140℃付近にグローピークが検出されたが、0.1% Li添加サンプルでは低温領域に明瞭なグローピークが観測され、蓄光体としての機能を有することが示唆された。これらの結果を基に、0.1% Li添加MgOに対してフォトルミネセンス (PL) 特性を評価した結果を図4に示す。

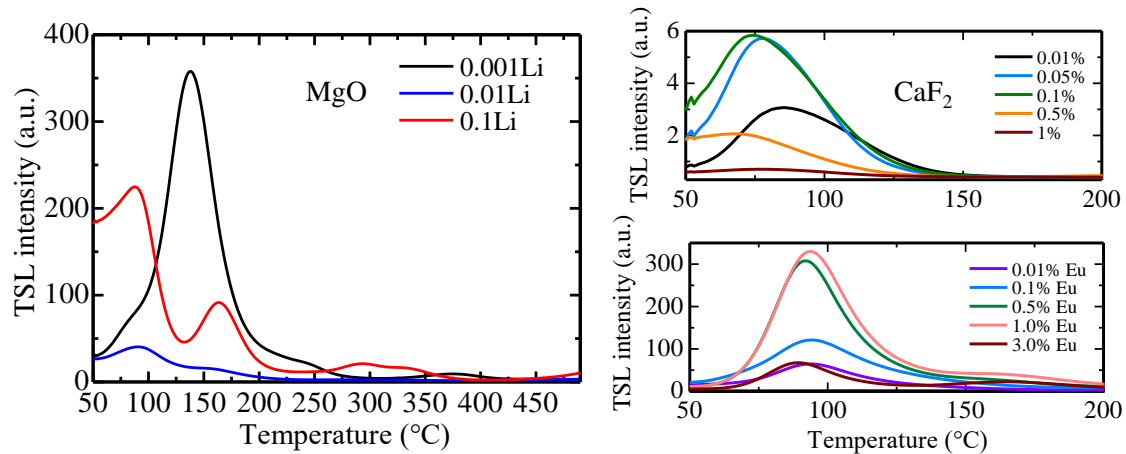


図3. 各サンプルのX線照射後のTLグロー曲線。

励起波長が250 nmのとき、蛍光ピークは450 nmで観測された。この励起波長は拡散透過スペクトルで観測された吸収波長と一致する。さらに励起光を遮断した後も、励起光照射時と同様の蛍光ピークが観測された。またこのピーク強度は励起光遮断後、時間経過に伴い減少した。このことからMgOにLiを添加することによって残光特性の発現に成功したと言える。

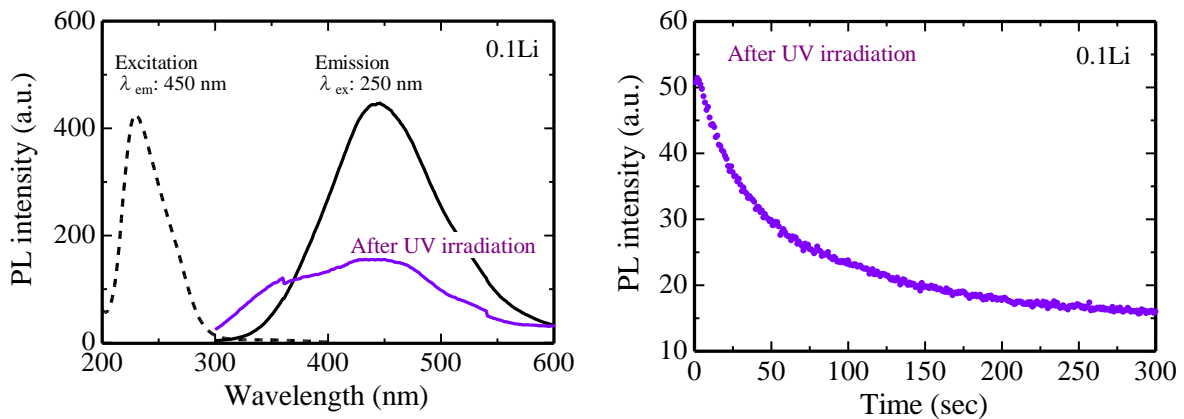


図4. 0.1% Li添加MgOのPLスペクトルと残光曲線。

### 3. 将来展望

本研究では、発光中心を添加せずとも残光特性を付与することが出来た。今後、Liだけではなく発光中心も添加することで高い残光強度が得られる可能性がある。また、Li添加MgOにおける波長依存性の調査、残光強度の定量化を行うことで、省エネルギー照明光に対応した蓄光体であるかどうかの有用性を検証する。その後、発光中心および捕獲中心の同定を行い、残光のメカニズムを解明することで高特性化を図る。

### 4. 研究発表

#### 発表論文

- [1] Scintillation and Dosimetric Properties of LiF/CaF<sub>2</sub>:Dy Eutectic Composite, N. Kawaguchi, H. Kimura, D. Nakauchi, T. Kato, T. Yanagida, Jpn. J. Appl. Phys., 61 SB1004 (2022).
- [2] Dosimetric Properties of Dy-doped LiCaPO<sub>4</sub>, Y. Takebuchi, T. Kato, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Optik, 269 169079 (2022).
- [3] TSL and OSL properties of undoped and Eu-doped NaMgF<sub>3</sub> translucent ceramics prepared by a spark plasma sintering method, T. Kato, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Radiat. Meas., accepted (2022).
- [4] Na-concentration dependence on radiophotoluminescence properties of CaF<sub>2</sub>, T. Kato, G. Okada, D. Nakauchi, N. Kawaguchia, T. Yanagida, Solid State Sciences, 28 106892 (2022).