



ユーロピウムを添加した蛍光体の光励起および応力による発光特性の評価

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): Phosphate, Photoluminescence, FDTD method, Europium, Mechanoluminescence 作成者: 藤原, 光二郎, 蔵元, 俊己, 横山, 宏有, 前田, 幸治, 藤原, 光二郎, Kuramoto, Toshiki メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10458/5564">http://hdl.handle.net/10458/5564</a>

# ユーロピウムを添加した蛍光体の光励起および 応力による発光特性の評価

藤原 光二郎<sup>a)</sup>・蔵元 俊己<sup>b)</sup>・横山 宏有<sup>c)</sup>・前田 幸治<sup>d)</sup>

## Stress Activated- and Photo-Luminescence Properties in Eu-Doped (Sr, Ba)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphors Prepared by Solid State Reaction

Koujiro FUJIHARA, Toshiki KURAMOTO, Hirosumi YOKOYAMA, Kouji MAEDA,

### Abstract

Eu doped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were prepared by solid state reaction method added with H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> as a flux. We developed a new measuring equipment for Mechano-luminescence (ML) which was emitted by application of vibration stress generated by a piezo actuator. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> emitted broad green light identified from Eu<sup>2+</sup> in Photoluminescence (PL) and ML. The both intensities of luminescence from BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> showed weaker than that from SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> caused by the difference in the symmetry of each crystalline structure.

**Keywords:** Phosphate, Photoluminescence, Europium, Mechanoluminescence

### 1. はじめに

応力発光(Mechanoluminescence)とは 1990 年後半に報告された新しい発光であり、弱い力学的刺激に対して敏感に反応し強い可視光を繰り返し放射できる発光<sup>1)</sup>である。それ以前からも機械発光や摩擦発光(Triboluminescence)といった機械的作用によって発光することが知られているが、これらに対して応力発光(または弾性変形発光とも呼ばれる)は弾性変形によって繰り返し発光することが可能であるという特徴がある。構造物に塗布することで目視できない疲労や亀裂や、検出不可能な亀裂先端の応力集中を可視化でき、様々な構造物の亀裂発生などの異常を検知するセンサシステムとして利用可能であることが実証されている<sup>2)</sup>。

これまで様々な応力発光体が報告されており、応力発光材料として最初に見いだされた SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>(緑)<sup>3)</sup>をはじめ、CaYAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>(青)<sup>4)</sup>や ZnS: Mn(橙)<sup>5)</sup>、SrMg<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup>(青)<sup>6)</sup>、BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>(赤)<sup>7)</sup>などが挙げられる。多くの材料において発光中心として希土類イオンである Eu が用いられている。

Eu<sup>3+</sup>、Eu<sup>2+</sup>イオンのエネルギー準位を図 1 に示す。Eu<sup>3+</sup>の発光は、励起された電子はその下の準位とのエネルギー

差が広く長寿命な<sup>5</sup>D<sub>0</sub>準位まで緩和し、ここから<sup>7</sup>F<sub>j</sub>(j=1, 2, 3, 4)準位へ遷移するときそれぞれ 557 nm、595 nm、618 nm、652 nm の赤色発光を示す。また、Eu<sup>2+</sup>の発光は下の準位とのエネルギー差が広い4f<sup>6</sup>5d から<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>へ遷移するとき主として青色発光する。励起準位である4f<sup>6</sup>5d軌道はバンド構造を持ち5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>軌道による遮へいがないため、周囲の配位子の影響を受けやすい。そのため光吸収効率が高く母材により異なる発光波長を示す。

本研究では、強い応力発光強度を示すことが知られている SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び、Sr サイトを Ba に置換した BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に Eu をドーブし PL 強度、応力発光強度ならびに両発光の関係性を明らかにすることを目的とする。また、応力発光強度は応力履歴、応力印加速度などの依存性があり、発光強度を定量的に測定するのが難しい。よって、今回は応力発光強度測定装置の作製を試みた。

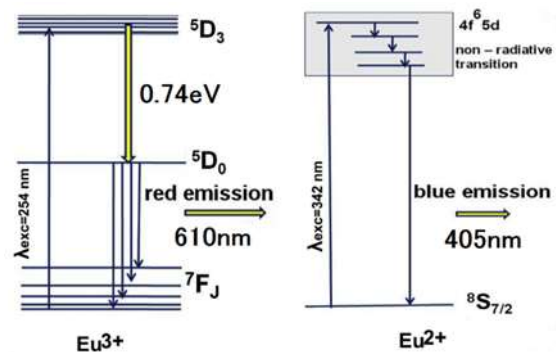


図 1. Eu<sup>3+</sup>と Eu<sup>2+</sup>のエネルギー準位図.<sup>8)</sup>

a)電気電子工学専攻大学院生

b)電気電子工学科学部生

c)電子物理工学科助教

d)電子物理工学科教授

## 2. 実験

### 2.1 実験方法

内径 7 mm の石英ガラス管を用い、洗浄はセミコクリーン及び純水での超音波洗浄を行なった。試料は純度がそれぞれ 99.9%の炭酸ストロンチウム( $\text{SrCO}_3$ )、炭酸バリウム( $\text{BaCO}_3$ )、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化ユーロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )をモル濃度比が  $\text{M}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_x$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ )となるように混合したものを使用した( $x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$ )。また、フラックスとしてホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )を 1 mol%を混合した。秤量した原料は乳鉢で十分に混ぜ合わせて石英ガラス管に入れ、十分に詰めた。焼成条件は  $1150^\circ\text{C}$ 、4 時間で還元雰囲気にするため  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ガスを 300 ml/min で流しながら焼成した。円柱状のバルクサンプルは切り出して光学測定用に紙やすりで研磨を行ない、直径 6 mm、厚さ 2 mm のバルク試料とした。また、焼成した試料をメノウ乳鉢で十分に粉末状にし、エポキシ樹脂と質量比が 1 対 1 の割合となるように十分に混ぜた。その後、ガラス板上に薄く塗ることで薄膜状の測定試料を作成した。

### 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 を用いて粉末回折法で測定を行った。PL 測定では He-Cd レーザー(波長 325 nm, 4 mw)を励起光源とし、室温で発光スペクトルの測定を行った。図 2 に応力発光測定の測定装置概略図を示す。応力発光測定ではファンクションジェネレータに接続したピエゾアクチュエータ(メステック社製: MPA-UA6)の先に針を取り付け、固定した膜状サンプルに力学的刺激を加えて応力発光を測定した。応力発光測定ではピエゾアクチュエータの発信周波数を約 1.8 Hz とし、受光器であるカメラの露光時間を 8 秒で応力発光を測定した。受光器にはデジタルカメラを用い、撮影した画像は画像処理ソフトで RGB 分解して G 成分のみを取り出し発光強度を求めた。

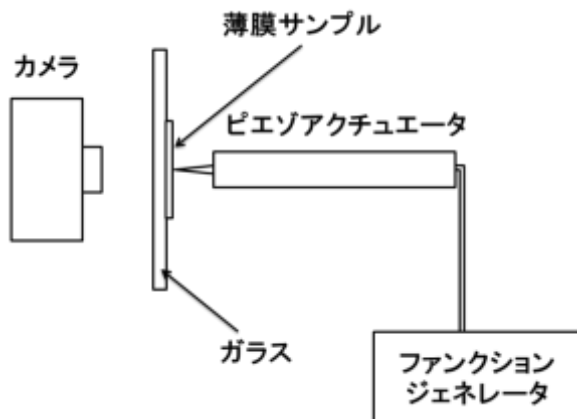


図 2. 応力発光の測定装置概略図。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 X 線回折測定

$\text{SrAl}_2\text{O}_4$  と  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  試料の XRD パターンを図 3 に示す。XRD 測定の結果から今回作製した試料は、目標の物質である  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ (ICCD : 00-010-0061) と  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ (ICCD : 01-073-0202)であると同定できた。また、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  はスタッブド・トリジマイト構造と呼ばれる構造を形成することが知られている<sup>[9]</sup>。

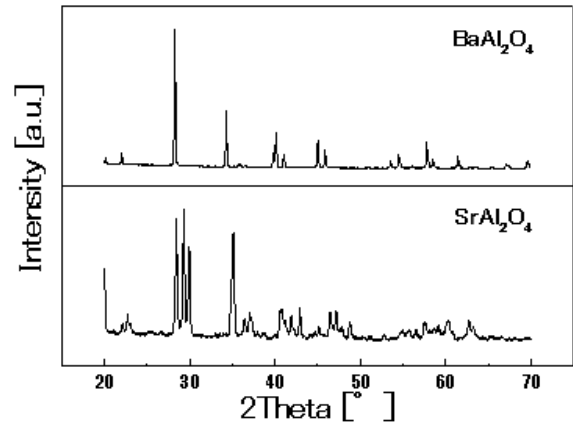


図 3.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  と  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  試料の XRD パターン。

### 3.2 PL スペクトルおよびピーク強度の比較

図 4 に Eu 濃度 5 mol% の  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  と  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  の PL スペクトルを示す。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  と  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  ではそれぞれ 534 nm と 519 nm にピークを持つブロードなスペクトルとなった。このブロードなスペクトルは  $\text{Eu}^{2+}$  のバンド状の準位である  $4f^65d$  から  $^8\text{S}_{7/2}$  への遷移であると同定した。各材料でピーク波長が異なったのは、 $4f^65d$  軌道は  $5s^25p^6$  軌道による遮へいがなく、周囲の配位子の影響を受けやすいため母材によって異なるピーク波長になったと思われる。

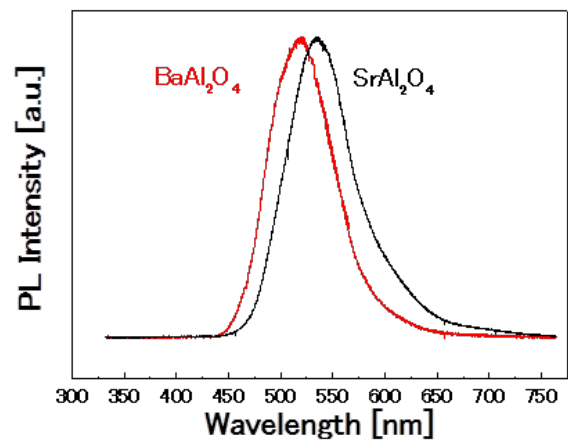


図 4.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ (右)と  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ (左)の PL スペクトル。

図5にバルク試料のPLピーク強度のEu濃度依存性を示す。バルク試料では両試料ともEu濃度の増加とともにPLピーク強度も増加傾向となっている。薄膜試料ではSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>においてバルク試料と同傾向となったが、BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ではEu濃度が0.5mol%で最大となり濃度増加に伴いピーク強度は減少していった。バルクとは傾向が異なった。薄膜表面の凹凸や局所的な粉末試料塊の存在など薄膜の不均一性によって散乱の効果が大きくなったと思われる。薄膜の試料作製方法にはまだ改良が必要である。

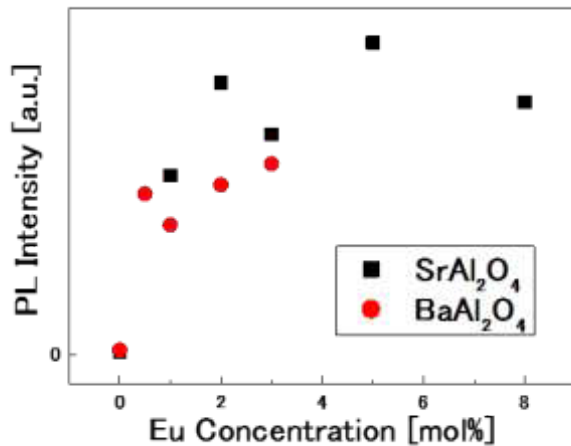


図5. バルク試料におけるEu濃度依存性。

### 3.3 応力発光測定

定量的な応力発光測定はPL測定で最も発光強度が強かったSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>試料の薄膜を用いて行った。図6にSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>におけるPL、MLのEu濃度依存性を示す。薄膜試料ではML強度はPL強度の傾向と同じでEu濃度の増加とともに強くなり、濃度3mol%で最大となったのちEu濃度の増加とともに減少していった。このことから、光励起によって伝導帯に励起されたキャリアと応力によって伝導帯に励起されたキャリアのその後の発光過程は同じであり、応力

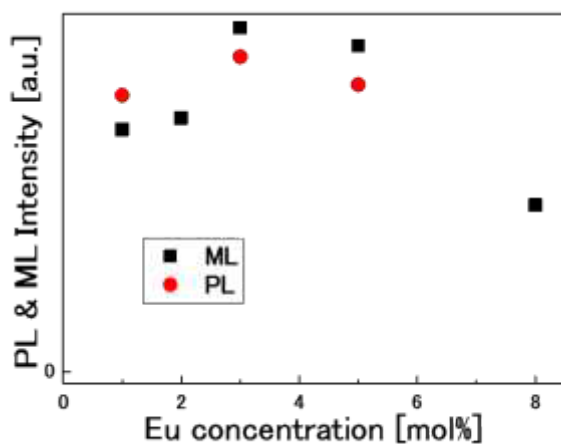


図6. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>におけるPL、MLのEu濃度依存性。

発光強度の強い材料を探すときにPL強度の相対的に強い材料が有効であることが明らかになった。

今回の作製した試料においてBaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と比較しSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は強い応力発光を示した。これはSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>がスタッド・トリジマイト構造と呼ばれる3次元フレームワーク構造を有し対称性の低い単斜相とる。この対称性の低さより結晶内部に大きな自然歪みが存在するため外部応力に対して歪みやすく、応力場の発光中心への伝達効率が高くなるとされる<sup>10)</sup>。これに対してBaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は同じ基本構造をとりながらも対称性の良い六方相(P6<sub>3</sub>22)である<sup>11)</sup>ため歪みが打ち消しあいEuの発光効率が低く、強い応力発光を示さなかったと考えられる。

## 4. 結論

今回作製した試料ではPL、ML強度ともにSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を母材とした試料のほうが強い傾向となった。また、PL、ML強度はEu濃度の増加とともに同傾向で増減していった。今回の応力発光測定装置で発光自体は定量的に測定できたが、まだ試料の作製条件や測定配置などにも改善の余地があると考えられる。

## 参考文献

- 1) S.Kamimura, H.Yamada, Chao-NanXu: Journal of Luminescence, Vol.132, pp.526-530, 2012.
- 2) 吉田 隆:「応力発光による構造体診断技術」, エヌ・ティー・エス, pp.3-9, 2012.
- 3) C.N. Xu, H. Yamada, X.S. Wang, X.G. Zheng: Appl. Phys. Lett, Vol.84, pp.3040-3042, 2004.
- 4) H. Zhang, H. Yamada, N. Terasaki, C.N. Xu: J. Electrochem. Soc, Vol.155, pp.128-131, 2008.
- 5) C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, X.G. Zheng: Appl. Phys. Lett, Vol.74, pp.1236-1238, 1999.
- 6) S.Kamimura, H.Yamada, Chao-NanXu: Journal of Luminescence, Vol.132, pp.526-530, 2012.
- 7) X.S. Wang, C.N. Xu, H. Yamada, K. Nishikubo, X.G. Zheng: Adv. Mater, Vol.17, pp.1254-1258, 2005.
- 8) R. Hari Krishna, B.M. Nagabhushana, H. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar, N. Suriya Murthy, R. Sivaramakrishna, C. Shivakumara, J.L. Rao, Tiju Thomas: Journal of Alloys and Compounds, Vol.589, pp.596-603, 2014.9
- 9) Abanti. Nag, T.R.N. Kutty: Journal of Alloys and Compounds, Vol.354, pp.221-331, 2003.
- 10) Lin Zhang, Hiroshi Yamada, Yusuke Imai, Nao Terasaki, Yoshio Adachi, Keiko Nishikubo, Chao-Nan Xu: J. Soc. Powder Technol. , Vol.44, pp.673-679, 2007.
- 11) Suketoshi Ito, Shirou Banno, Kazutaka Suzuki, Michio Inagaki: Yogyo-Kyokai-Shi, Vol.87, pp.344-349, 1979.