

# 硫黄を添加したアルミン酸ストロンチウム 蛍光体の応力発光特性

蛭原 正裕<sup>a)</sup>・小牧 修也<sup>b)</sup>・横山 宏有<sup>c)</sup>・境 健太郎<sup>d)</sup>・前田 幸治<sup>e)</sup>

## Mechanoluminescence Properties of Sulfur Doped Strontium Aluminate Phosphor

Masahiro EBIHARA, Naoya KOMAKI, Hirosumi YOKOYAMA, Kentarou SAKAI,  
Kouji MAEDA

### Abstract

SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu, Dy phosphor added with sulfur were prepared by solid state reaction method. The phosphors are characterized using X-ray powder diffraction (XRD), thermoluminescence (TL), photoluminescence (PL) and mechanoluminescence (ML). It was found that TL grow curve shift to the lower temperature side and the trap level becomes shallower with increasing concentration of sulfur. PL Intensity was decreased with increasing concentration of sulfur added to SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu, Dy. ML Intensity increased with increasing sulfur content and decreased after taking maximum value. It was found that addition of small amount of sulfur had an effect of increasing ML Intensity.

**Keywords:** Mechanoluminescence, Europium, Sulfur, Phosphor

### 1. はじめに

応力発光 (Mechanoluminescence:ML) は、1990 年代後半に(独)産業技術総合研究所の徐らによって初めて見出された現象である<sup>1)</sup>。これは微弱な力学的刺激によって繰り返し発光する現象である。この性質を持つ物質の微粒子を塗布あるいは内包することで非接触に力の印加状態を知ることができる。これにより、大規模な構造体から微小な対象まで応力分布を可視化することが期待されている<sup>2)</sup>。

1990 年代後半に緑色蛍光体 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu (SAOE)で応力発光が報告されてから、数多くの応力発光材料が開発されてきた<sup>3)-5)</sup>。2002 年に秋山らが SAOE に Dy を添加した蛍光体(SAOED)が非常に高い ML 強度を示すことを初めて発見した<sup>6)</sup>。その以前から SAOED は長残光蛍光体として広く知られていたが、近年では応力発光体としての研究報告も多い<sup>7)-9)</sup>。

応力発光のメカニズムとして提案されているモデルの 1 例を図 1 に示す。応力発光プロセスは、励起された電子

が伝導帯近傍のトラップ準位 (酸素空孔 V<sub>o</sub> など) に捕獲され、外部からの力学的刺激により解放され、発光中心で再結合することにより発光すると言われている<sup>10)</sup>。ML ではトラップ準位が重要な役割を果たすことから、トラップ準位の数や状態を変化させることができれば ML 強度の増大が期待できる。

そこで、本研究では酸素と同族の硫黄(S)を SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu, Dy に添加することで、ML 強度に同族不純物が及ぼす影響を調査することを目的とした。

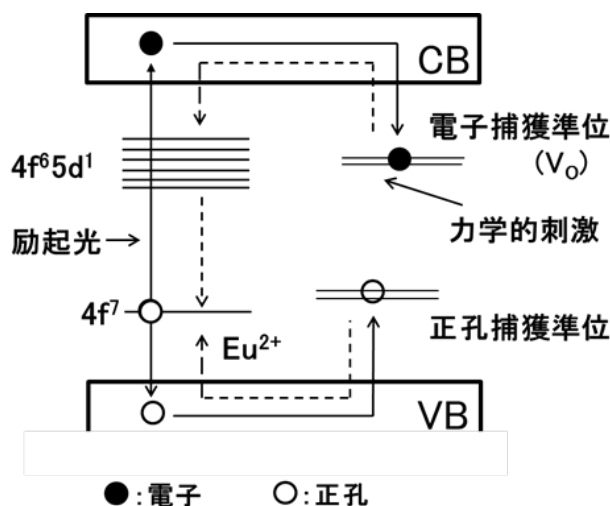


図 1. 応力発光のメカニズム

a)電気電子工学専攻大学院生 (筆頭著者)

b)工学専攻エネルギー系コース大学院生

c)電子物理工学科助教

d)産学・地域連携センター機器分析支援部門准教授

e)電子物理工学科教授

## 2. 実験

### 2.1 実験方法

バルク試料は純度がそれぞれ 99.9%の炭酸ストロンチウム( $\text{SrCO}_3$ )と酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )に、Eu 原料として酸化ユーロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、硫化ユーロピウム( $\text{EuS}$ )の2種類、Dy 原料として酸化ジスプロシウム( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ )、硫化ジスプロシウム( $\text{Dy}_2\text{S}_3$ )の2種類を用い、モル濃度比が  $\text{Sr}_{1-y-z}\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_y, \text{Dy}_z (y = 0.01, z = 0.02)$  となるように秤量した。フラックスとしてホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )を外モルで 1 mol% 加え、原料を十分に混合し 1000°C、5 時間焼成を行った。その後、 $\text{H}_2/\text{Ar}$  ガス中で 1150°C、5 時間焼成した。バルク試料を厚さ 2mm 程度に切り出し光学測定試料とした。また、焼成した試料を粉末状にし、エポキシ接着剤(Hysol)と重量比が 1 : 1 の割合となるように十分に混ぜ、その後、ガラス板上に塗布し厚さ約 0.2mm の ML 測定用の塗布試料を作製した。

### 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、熱ルミネッセンス(TL)測定、応力発光(ML)測定を行った。XRD 測定は PANalytical X'Pert XRD を用いて粉末回折法で測定を行った。PL 測定は He-Cd レーザー(波長 325 nm, 20 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。TL 測定は奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科の柳田健之教授の研究室にある装置を用いて測定を行った。試料に UV ランプ(254nm)を 30 秒間照射し、30 秒経過後に昇温速度 1°C/s で試料を加熱しながら測定を行った。測定温度は室温から 400°C の範囲で測定を行った。ML 測定は、市販の測定装置が無いため、研究室で作製した装置を用いて測定を行った。ファンクションジェネレータ(3.0 Hz)に接続したピエゾアクチュエータ(メステック社製: MPA-UA2)の先にロッド(直径 2 mm)を取り付け、固定した塗布試料に周期的な力学的刺激を加えた。発光はカメラで 4 秒間撮影し、その間のすべての応力発光強度を測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 X 線回折測定

今回作製した試料の XRD パターンを図 2 に示す。図中の一番上は不純物無添加試料、中央は S を 0.58 at.% 添加した試料の XRD パターンであり、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (ICDD: 01-074-

0794)のパターンを一番下に示す。この結果より、不純物無添加試料及び S 添加試料は単相の  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  結晶と同定した。XRD の結果から算出した格子体積は S の添加量によらずほぼ一定であった。また、EDX 元素分析結果より S の添加量が多い試料ほど S の割合が増加した。これより、試料中に S を添加できたことが確認された。

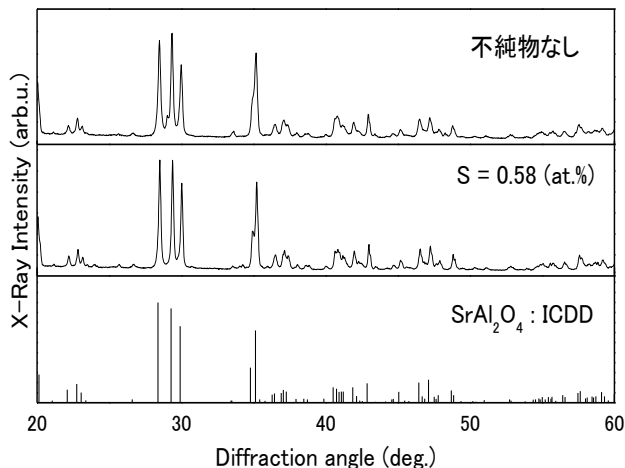


図 2. 各試料の XRD パターン

### 3.2 熱ルミネッセンス

図 3(a)に S を添加した SAOED の PL スペクトル、(b)に TL スペクトルを示す。PL スペクトルと TL スペクトルで、どちらも 520nm を中心とするブロードなピークを示した。これらのピークは、 $\text{Eu}^{2+}$  の  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  の電子遷移によるものと同定した。他の試料でも同様の形状のスペクトルが得られた。

図 4 に TL グロー曲線の S 濃度依存性を示す。同図よ

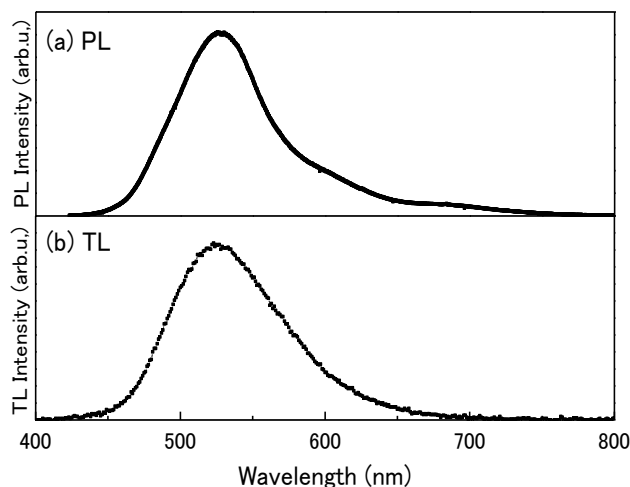


図 3. S 添加 SAOED の(a)PL スペクトルと (b)TL スペクトル

り、58~65°C付近にピークが確認できた。一部の試料を除いて S 濃度が増加するのに従ってグロー曲線が低温側にシフトした。これは、S の添加によって発光に参与する電子のトラップ深さが浅くなったことを意味している。

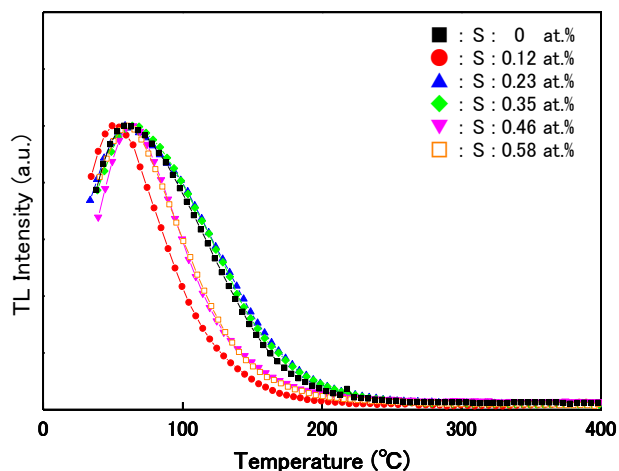


図 4. S 添加 SAOED の TL グロー曲線

### 3.3 PL 強度と ML 強度

まず各種イオンの添加効果を述べる。図 5(a)に、SAOED の PL 強度を示す。図中の A は Dy 無添加で、さらに A と B は S 無添加、C は S : 0.58 at.% 添加した試料である。Dy を添加した試料 B、C は Dy を添加していない試料 A よりも PL 強度が減少した。S を添加していない B を基準として考えると、S を添加した試料 C は PL 強度が減少した。

図 5(b)に同じ試料の SAOED の ML 強度を示す。Dy を添加していない A に比べ、Dy を添加した B、C は ML 強度が大幅に増加した。B を基準として C について考えると、S の添加はあまり ML 強度に変化が見られなかった。

S の添加効果を詳しく見るために図 6 に SAOED の PL 強度の添加濃度依存性を示す。S 濃度の増加に従って PL 強度が減少した。これは S が非発光欠陥として働いた結果と考えられる。

図 7 に ML 強度の濃度依存性を示す。ML 強度は S が約 0.4 at.% の時に最大値をとり、それ以降は減少した。少量の S は ML 強度を増加させる効果があるが、多すぎると効果は無くなった。また、その最大値の濃度は PL 強度が減少し始める濃度付近となった。

これは、S が O と置換し、酸素空孔  $V_o$  に影響を与えた為だと考えた。また、これらの結果を考察すると、TL 測定から得られたように S の添加でトラップ準位が浅くなり、その影響で伝導帯へ励起される活性化エネルギーも減少し、同じ応力に対して発光が強くなったと考えた。S を多く添加すると ML 強度が減少したのは、図 5(a)の PL 測

定結果から分かるように、S が非発光欠陥として働いた為だと考えられる。S の過剰な添加により伝導帯からの非発光遷移が増加すると、応力によって励起されたキャリアも非発光過程で緩和したと思われる。

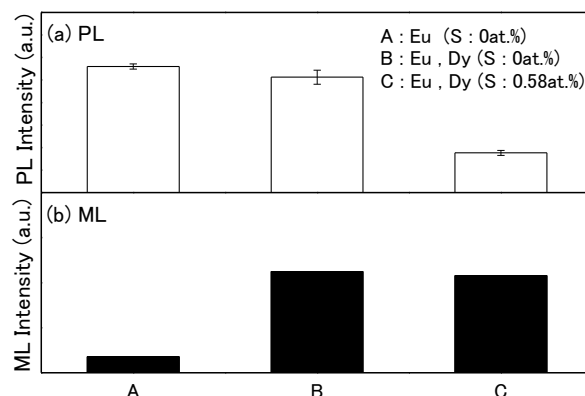


図 5. A : Eu, B : Eu, Dy, C : Eu, Dy, S 添加 SAOED の (a)PL 強度と(b)ML 強度

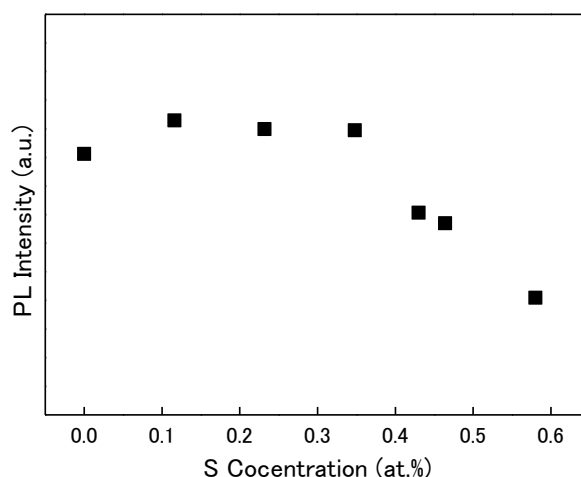


図 6. SAOED の PL 強度の S 濃度依存性

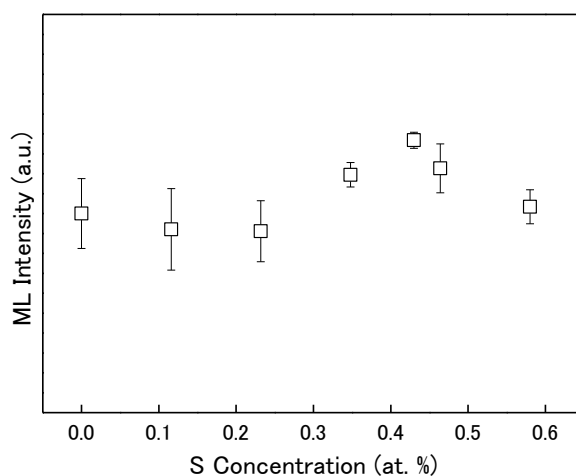


図 7. SAOED の ML 強度の S 濃度依存性

#### 4. 結論

固相反応法により不純物として S を添加した  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$  を作製し、ML 強度に与える影響を調査した。添加した S の濃度が増加するのに従って ML 強度は増加し、最大値をとった後、減少した。今回の結果より、少量の硫黄の添加は応力発光強度を増加させる効果があることが分かった。

#### 謝辞

本研究を行うにあたり TL 測定において、奈良先端科学技術大学院大学・物質創成化学研究科の柳田健之教授、岡田豪助教の協力をいただいたことに深く感謝いたします。この研究の一部は JSPS 科研費(JP16K05955)の助成を受けた物です。

#### 参考文献

- 1) S. Kamimura, H. Yamada, Chao-Nan Xu. Development of new elasticoluminescent material  $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$ . J. of Lumine, 132 (2012), 526–530.
- 2) 徐 超男, 応力発光による構造診断技術, エヌ・ティー・エス, (2012), 33.
- 3) Chao-Nan Xu, T. Watanabe, M. Akiyama. Direct view of stress distribution in solid by mechanoluminescence. Appl. Phys. Lett. 74, (1999) 2414-2416.
- 4) H. Zhang, H. Yamada, N. Terasaki, C. N. Xu. Ultraviolet mechanoluminescence from  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$  and  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce, Ho}$ . Appl. Phys. Lett. 91, (2007) art. no.081905.
- 5) V. K. Chandra, B. P. Chandra. Suitable material for elastico mechanoluminescence-based stress sensors. Opt. Mater. 34, (2011) 194-200.
- 6) M. Akiyama, Chano-Nan Xu, Y. Liu, K. Nonaka, T. Watanabe. Influence of Eu, Dy co-doped strontium aluminate composition on mechanoluminescence. J. of Lumine. 97, (2002) 13-18.
- 7) G.J. Yun, M. R. Rahimi, A. Gandomi, G. C. Lim, J. S. Choi. Stress sensing performance using mechanoluminescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}(\text{SAOE})$  and  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}(\text{SAOED})$  under mechanical loadings. SmartMater. Struct. 22, (2013) 055006.
- 8) Y. Lin, Z. Zhang, Z. Tang, J. Zhang, Z. Zheng, X. Lu. Characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . Mater. Chem. Phys. 70, (2001) 156-159.
- 9) P. Jha. Effect of UV irradiation on different types of luminescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$  phosphors. Luminescence. (2016) 1302-1305.
- 10) P. Jha, B. P. Chandra. Impulsive excitation of mechanoluminescence in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$  phosphors prepared by solid state reaction technique in reduction atmosphere. J. of Lumine 143, (2013) 280-287.