

希土類添加アルミン酸ストロンチウムの残光及び 応力発光特性のフッ素添加効果

小牧 修也^{a)}・平川 大樹^{b)}・横山 宏有^{c)}・境 健太郎^{d)}・前田 幸治^{e)}

Effect of Mechanoluminescence and long-lasting Phosphorescence properties in SrAl₂O₄:Eu, Dy on Fluorine Doping

Naoya KOMAKI, Daiki HIRAKAWA, Hirosumi YOKOYAMA, Kentaro SAKAI,

Kouji MAEDA

Abstract

SrAl₂O₄: Eu, Dy added with fluorine was prepared by solid state reaction method. The X-Ray diffraction (XRD) results showed that all of the prepared samples exhibits single-phase SrAl₂O₄, but slight different phase was observed with increasing fluorine content. The activation energy of the trap level measured by thermoluminescence increased with addition of fluorine. We found that addition of small amount of fluorine had effects of increasing mechanoluminescence and long-lasting phosphorescence intensities. These results were explained by the increased activation energy and the increasing crystalline size.

Keywords: Mechanoluminescence, Europium, Fluorine, Phosphor, Activation energy of trap level

1. はじめに

蛍光体は、省エネルギー、低コストなどの観点から興味を持たれ、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[1]。その中でもよく使われる Eu²⁺の発光の特徴は 4f⁶5d¹→4f⁷ 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[2]。

蛍光体の中でも材料が破壊されない程度の力学的刺激に対して光を放射する材料を応力発光(Mechanoluminescence: ML) 材料と呼ぶ[3]。この材料によって応力を可視化できるため、構造物に塗布することで目視できない亀裂の進行を検出したり、表面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[4]。

一方、残光(Long-Lasting Phosphorescence :LLP)材料は暗中で 10 時間後も視認できるほどの残光を示し、長残光蛍光体として利用されている。残光には励起されたキャリアをトラップするトラップ準位が重要である。Eu²⁺を発光中心とするアルカリ土類アルミン酸塩結晶は、最も

強い応力発光体として知られている[5]。

これらの発光のメカニズムを図 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_O など)に捕獲され、ホールは正孔捕獲準位に捕獲される。そこに力学的刺激を与えることで解放され、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[6]。一方、残光発光は応力発光における力学的刺激の代わりに室温における熱的なエネルギーによって、トラップ準位から解放されて発光する。このように基本的なメカニズムは同じと言われている。応力発光や残光発光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応力発光や残光発光の強度の増大が期待できる。

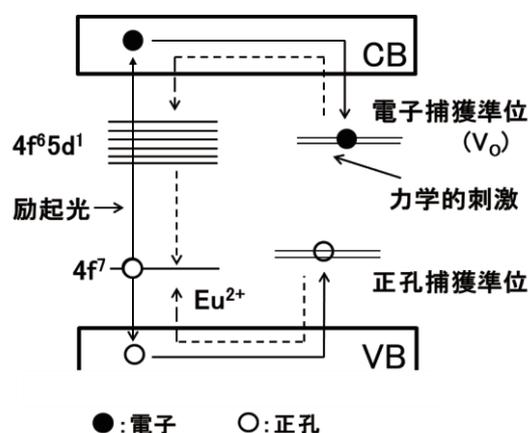


図 1 応力発光のメカニズム

a) 工学専攻エネルギーコース大学院生

b) 電子物理工学科学生

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 准教授

e) 電子物理工学科教授

我々はこれまでの研究で不純物添加により、ML 発光強度が増加することを見いだした[7]。しかし、そのメカニズムは不明であった。そこで本研究では、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ に酸素と価数が異なり、イオン半径の近いフッ素を添加し、応力及び残光への効果を調べた。それらの光学物性と、トラップ準位の活性化エネルギーのフッ素添加量依存との関係を知ることを目的とした。

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(SrCO_3)と酸化アルミニウム(Al_2O_3)に、Eu 原料として酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、フッ化ユーロピウム(EuF_3)の 2 種類、Dy 原料として酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)、フッ化ジスプロシウム(DyF_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(H_3BO_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、 H_2/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 の割合で十分に混ぜ、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 405 nm, 24 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 測定は自作した装置を用いた。室温で試料に殺菌ランプ(波長 : 253nm)を 60 秒間照射し、ランプ遮断後 60 秒後に、一定の昇温速度 $32 \sim 206 \text{ K} / \text{min}$ 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 150°C の範囲で測定を行った。また、励起光照射後から昇温までの 60 秒間の発光を長残光測定結果として使用した。ML 測定 [8]は、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)の先にロード(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 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ のフッ素濃度を変化させた試料と SrAl_2O_4 の ICDD(01-074-0794)の XRD パターンを図 2 に示す。作製した試料のピーク位置と ICDD のピーク位置がほぼ一致していたため、単相の SrAl_2O_4 結晶と同定した。フッ素濃度を変化させた試料では、フッ素濃度が増加するに従って 32° 付近にリファレンスパターンには見られないピークが増加していった。このピークは $\alpha\text{-F}_2$ と同定した。XRD 測定より最大の強度の $(\bar{2} \ 1 \ 1)$ 面のピークの半値全幅より、シェラーの式を用い粒径を算出した。その結果、フッ素無添加の粒径は 45nm、フッ素添加の粒径は 56nm となりフッ素の添加により粒径は増加したが、フッ素の添加量が 0.26(at.%)以降は粒径がほぼ一定の値を取った。

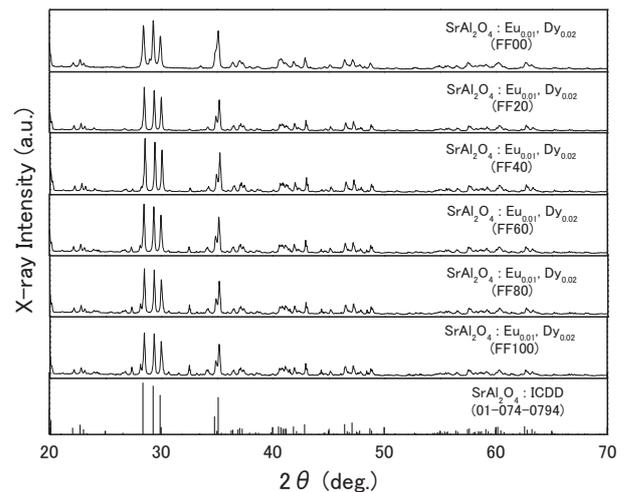


図 2 フッ素添加 SrAl_2O_4 の XRD パターン

3.2 フォトルミネッセンス

図 3 にフッ素を添加した $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ の PL 強度を示す。PL 強度は、フッ素 0.13at.%添加時に無添加の 1.3 倍増加し、それ以降フッ素の添加量が増加するに従って徐々に減少した。これはフッ素添加で試料の粒径が大きくなることにより粒界面の欠陥でエネルギーを失う機会が減って、PL 強度が増加したと思われる。その後さらにフッ素添加量が増加しても、XRD で見られたようにフッ素が結晶中で欠陥となり非発光緩和が増加し、PL 強度が減少したと思われる。

3.3 熱ルミネッセンス

応力発光を示す蛍光体はトラップ準位に捕獲されたキャリアが外部からの熱的刺激によって解放され、発光中心であるユーロピウムイオンが発光する。そこで熱ルミネッセンス(TL)測定により、トラップ準位の深さに関する情報を得ることは重要である。図4にフッ素を1.3at.%添加したSrAl₂O₄:Eu,Dyの異なる昇温速度におけるTL測定結果を示す。フッ素を添加したSrAl₂O₄:Eu,Dyのそれぞれのピーク温度(TL強度が最大となった時のサンプル温度)は50°C~75°C付近であった。また昇温速度が増加するに従い、TL強度も増加し、ピーク温度も増加する傾向が見られた。図5に図4からHoogenstraaten法[9]を用いてトラップ準位の活性化エネルギーを算出した結果を示す。フッ素無添加の活性化エネルギーは0.23eVに対し、フッ素添加試料の活性化エネルギーの平均値は0.62±0.06eVと増加し、

ほぼ一定だった。この結果からトラップ準位の活性化エネルギーがフッ素添加により増加したと言える。

3.4 ML強度と残光強度

図6にSrAl₂O₄:Eu,DyのML強度のフッ素濃度依存性を示す。ML強度はフッ素無添加試料に比べフッ素を約0.13at.%添加した時にフッ素無添加の1.41倍増加し最大となり、その後フッ素添加量を増加すると減少した。この変化は図3のPL変化と類似した結果となった。

次に図7にSrAl₂O₄:Eu,Dyの残光発光(LLP)強度のフッ素濃度依存性を示す。無添加の試料に対してフッ素を0.13at.%添加した試料はLLP強度が最大となりその後、フッ素添加試料では強度がほぼ一定となり、粒径の変化と類似した変化となった。

これらの結果からフッ素添加効果について2点考察す

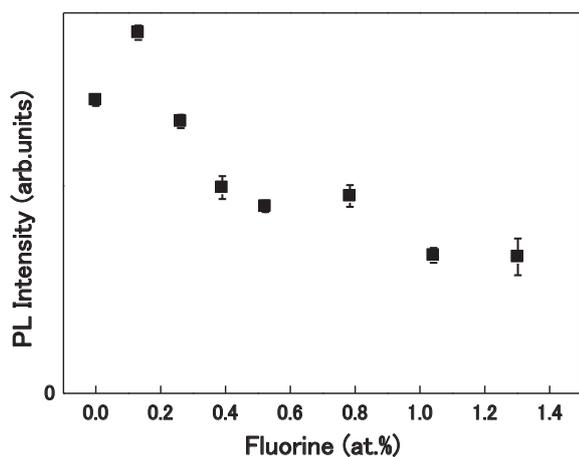


図3 フッ素添加 SrAl₂O₄:Eu,Dy の PL 強度

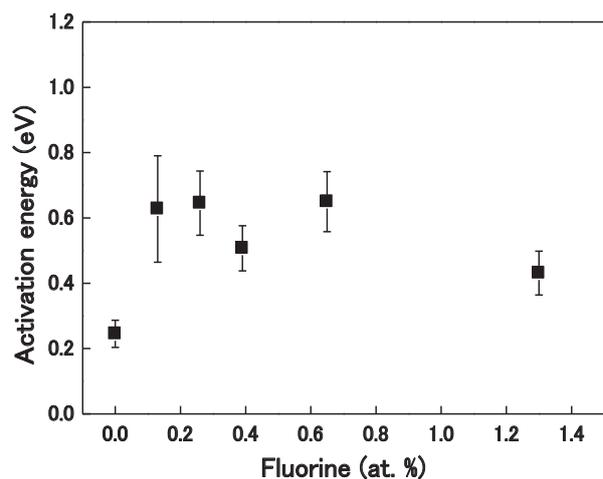


図5 フッ素添加 SrAl₂O₄:Eu,Dy の活性化エネルギー

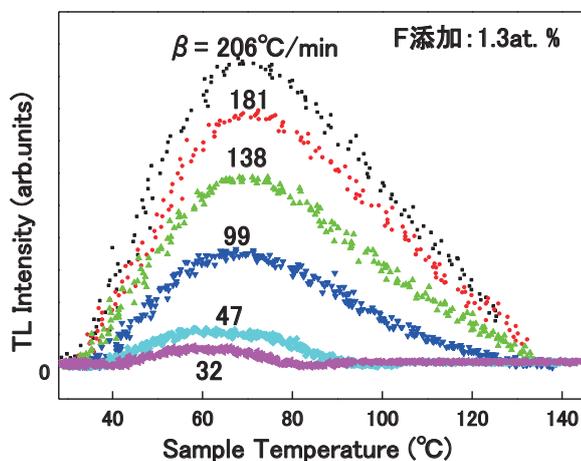


図4 フッ素添加 SrAl₂O₄:Eu,Dy の TL グローカーブ

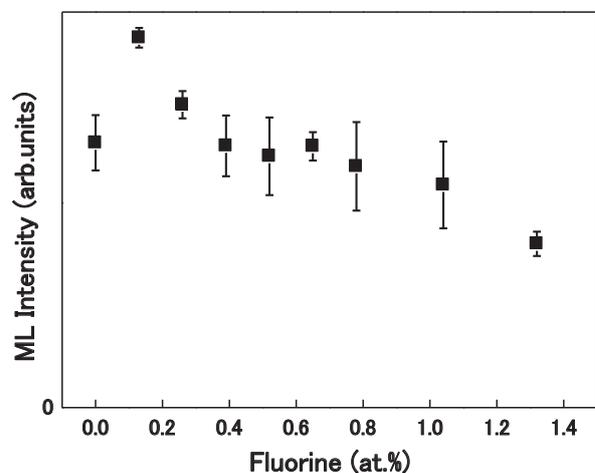


図6 フッ素添加 SrAl₂O₄:Eu,Dy の応力発光強度

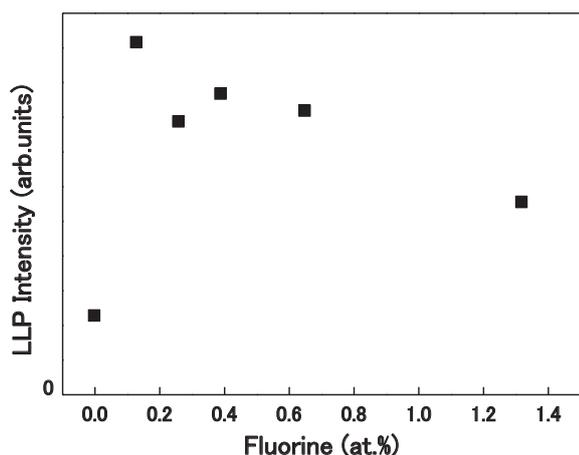


図7 フッ素添加 SrAl₂O₄:Eu,Dy の残光発光強度

る。まず、(1)フッ素の添加で結晶粒径が大きくなり無輻射遷移となる粒界の表面の欠陥が減少し、フォトルミネッセンス(PL)強度が増加した。ML強度はトラップから解放された電子により希土類が励起状態となり、その後の発光はPLと同じ経路を取ると考えられるので、PLの変化とMLのフッ素濃度依存性の変化が類似したと思われる。

次に(2)フッ素の添加によりトラップ準位が深くなったことにより、残光消滅後にもトラップに捕獲されたキャリアが増加していると考えられる。このキャリアのうち一部が力学的刺激で発光すると考えると、トラップ準位のエネルギーの増加はML強度の増加につながる。これら2つの効果により、MLの強度が増加したと思われる。

一方、図7の残光のフッ素添加0.13at.%の増加は(1)の原因だけでは説明できない程大きいので、フッ素の添加はトラップの数、又はキャリアの数を増加させたと思われる。この効果は、(2)の効果を通じて、MLの増加にも寄与する。このように考えると、フッ素の添加により、トラップ準位の活性化エネルギーが増加し、しかもトラップに捕らえられたキャリアの数が増加したと考えるとML、PL、LLPの変化をすべてうまく説明できる。

4. まとめ

SrAl₂O₄にフッ素を含むEuとDyを添加した応力発光体を固相反応法により作製した。フッ素濃度を変化させたSrAl₂O₄:Eu,Dyのフォトルミネッセンス、応力発光、残光発光強度は、フッ素の少量添加で増加後、減少した。これらはフッ素添加による粒径の増加による欠陥の減少と、トラップ準位のエネルギーの増加を考えると説明できる。

謝辞

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) Z.C. Wu, J.X. Shi, J. Wang, M.L. Gong, Q. Su, "A novel blue-emitting phosphor LiSrPO₄: Eu²⁺" 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, p.896, 1999.
- 3) Chun Che Lin, Zhi Ren Xiao, Guang-Yu Guo, Ting-Shan Chan, Ru-Shi Liu, "Versatile Phosphate Phosphors ABPO(4) in White Light-Emitting Diodes: Collocated Characteristic Analysis and Theoretical Calculations" J. Am. Chem. Soc., Vol. 132(9), pp.3020–3028, 2010.
- 4) 徐 超男, 「応力発光体による構造体診断技術」, エヌ・ティー・エス, p17, 2012.
- 5) S. Kamimura, H. Yamada, C. N. Xu, "Development of new elasticoluminescent material SrMg₂(PO₄)₂: Eu" J. Lumin., Vol.132, pp.526–530, 2012.
- 6) P. Jha, B. P. Chandra. "Impulsive excitation of mechanoluminescence in SrAl₂O₄:Eu, Dy phosphors prepared by solid state reaction technique in reduction atmosphere" J. of Lumin. Vol.143, pp.280-287, 2013.
- 7) 蛭原正裕, 小牧修也, 横山宏有, 境健太郎, 前田幸治, 「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」, 宮大工学部紀要 第46号, pp.101-104, 2017.
- 8) 木津駿斗, 甲斐朱音, 蛭原正裕, 横山宏有, 前田幸治, 「力学的刺激により発光する材料の測定条件依存性」, 宮大工学部紀要, 第45号, pp.83-86, 2016.
- 9) W. Hoogenstraaten, "Note on four-point resistivity measurements on anisotropic conductors" Philips Res. Rept, Vol.13, pp.513-693, 1958.