

アルミン酸ストロンチウム蛍光体における 熱ルミネッセンス測定によるトラップ準位と 応力発光強度の関係

藤原 祐^{a)}・児玉 直弥^{a)}・松本 知真^{b)}・横山 宏有^{c)}・境 健太郎^{d)}・前田 幸治^{e)}

Relationship between Trap Level Measured by Thermoluminescence and Mechanoluminescence Intensity in Strontium Aluminate Phosphor

Yu FUJIHARA, Naoya KODAMA, Kazuma MATSUMOTO, Hirosumi YOKOYAMA,
Kentaro SAKAI, Koji MAEDA

Abstract

The trap level of photoexcited carriers plays an important role in Mechanoluminescence (ML) emission. ML and TL were measured for SAOED prepared under various conditions. The activation energy (ΔE) of the trap level was obtained from the peak of TL. There was a strong correlation between TL and ΔE . This can be explained by considering that when ΔE is large, the number of carriers relaxed from the trap level decreases at room temperature.

Keywords: Mechanoluminescence, Thermoluminescence, europium, trap energy, activation energy

1. はじめに

蛍光体は外部から X 線や光などのエネルギーを吸収することで電子が励起し、それが基底状態に戻る際に余分なエネルギーを電磁波として放出する物質である。蛍光体の中には、励起光遮断後も数秒～数時間の長残光性をもつ物質があり、それらのいくつかは力学的刺激で繰り返し発光する応力発光 (Mechanoluminescence: ML) を示す²⁾。応力発光強度と加える力学量が線形関係にあることから構造物の非破壊検査への応用に期待されている。アルミン酸ストロンチウム SrAl₂O₄ に希土類 Eu と Dy を微量添加した SAOED は強い発光強度を示すことで知られている³⁾。

長残光はトラップ準位と呼ばれる格子欠陥等に起因する準位で捕獲されたキャリアが、室温の熱エネルギーにより解放されることで起こる現象である。長残光の特性としては、キャリアのトラップ濃度が高いこと、トラップから解放されたキャリアの発光効率が高いこと、一次励起により構造が変化しないことが要求される¹⁾。残光性をもつ蛍光体の多くが応力発光を示すことから、

応力発光においても同様の発光メカニズムであると考えられる

しかし、キャリアの解放メカニズムは未解明な部分が多い。Fig.1 に現在考えられている SAOED の応力発光メカニズムの 1 例を示す¹⁾。まず、励起光により発光中心のイオンが基底状態から励起され、キャリアの一部がトラップ準位に捕獲される。外部からの力学的刺激によるエネルギーで解放され、発光中心で再結合する際に発光する。このように応力発光においてキャリアの捕獲と解放が起こるトラップ準位が重要な役割をもつ。

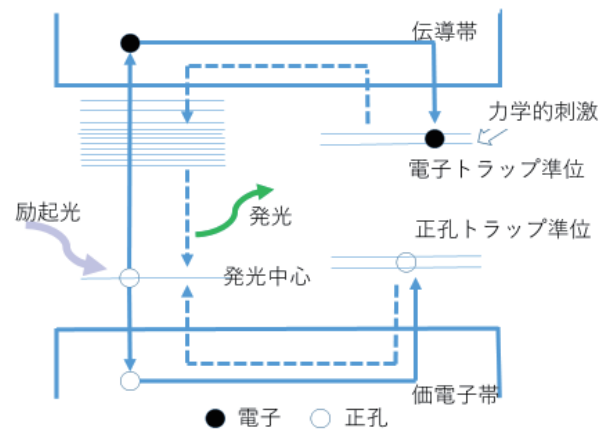


Fig.1 Mechanism of Mechanoluminescence.

応力発光体の実用化のための研究は多く行われているが⁴⁾、まだ強度が不足している。そこで発光強度を上げる

a) 電子物理工学科学生

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) 宮崎大学 産学・地域連携センター 機器分析部門

e) 電子物理工学科教授

研究が盛んに行われてきた。しかし、トラップ準位に関しては未解明なことが多く、トラップ準位の研究は応力発光体の発光特性を知る上で必要である。

そこで本研究はアルミン酸ストロンチウム蛍光体の応力発光強度とトラップ準位の活性化エネルギーを比較することで応力発光とトラップ準位の関係の調査を目的とした。

2. 実験

2.1 試料作製方法

本研究で使用した試料は固相反応法により作製した。秤量は必要量の純度が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)、硫化ユーロピウム(EuS)の3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)、硫化ジスプロシウム(Dy_2O_3)の3種類を用い、モル濃度比が $\text{Sr}_{0.97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0.01}, \text{Dy}^{3+}_{0.02}$ に不純物としてフッ素、硫黄が加わるようにした。助剤としてホウ酸(H_3BO_3)を外モルで1 mol%加え、十分に混合し、 1000°C で5時間仮焼きし、再粉碎・混合の後、 1150°C で5時間本焼きによって焼成した。試料の組成は、 SrAl_2O_4 :Eu, Dyに不純物無添加のものや不純物としてフッ素添加、硫黄添加、フッ素と硫黄共添加のものなど、10種の試料を用いた。ここでは区別せずにa~jと名付けた。

2.2 測定方法

XRD測定はPANalytical X'Pert XRDを用いて粉末回折法で測定を行った。X線源は $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し、X線管電流は40 mA、加速電圧は45 kV、測定範囲は $20\sim 70^\circ$ 、測定間隔は 0.025° 、測定速度は 0.04 deg/s で行った。

ML測定には試料を粉末状にし、エポキシ接着剤(Hysol)と重量比1:1で混合してスライドガラスに厚さ0.2 mmで塗布した膜試料を用いた。測定法の詳細はこれまでに発表した⁹⁾とおりである。

熱ルミネッセンス(Thermoluminescence: TL)測定には試料を直径0.7 mm、厚さ0.2 mmのバルク状にして使用した。装置は前年に立ち上げたものを改良して使用した。詳しくは3.3.1節で述べる。測定は、まず室温で励起光(253 nm, 0.8 W ランプ)を60秒間照射し、励起光遮断後に残光排出を60秒間行なった。その後一定昇温速度(5~40 K/min)で 120°C まで加熱した。温度制御はヒータ内部の熱電対で行い、昇温は温度制御機(アズビル株式会社, SDC46)により、100 msの間隔で温度を参照試料(SrAl_2O_4)の熱電対よりサンプリングして決定した。昇温速度に応じて電圧制御機(スライダック)によりヒータ印加電圧を45~70Vとした。

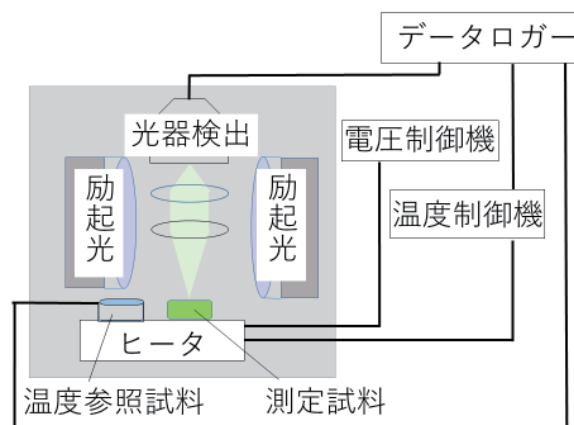


Fig.2 Schematic diagram of TL device.

3. 実験結果及び考察

3.1 XRD 測定

Fig.3に作製した不純物無添加の試料のXRDパターンとICDD(01-074-0794)のXRDパターンを示す。図より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 SrAl_2O_4 結晶と同定した。図に掲示した以外の試料においても同様の結果を示した。

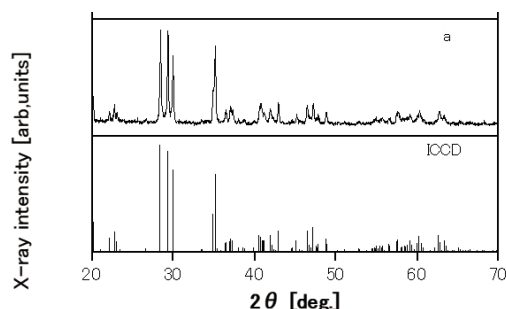


Fig.3 XRD measurement of undoped SAOED and reference chart.

3.2 応力発光測定の結果

Fig.4に各試料の応力発光強度の比較を示す。これから試料ごとに応力発光強度が2倍程異なることがわかった。

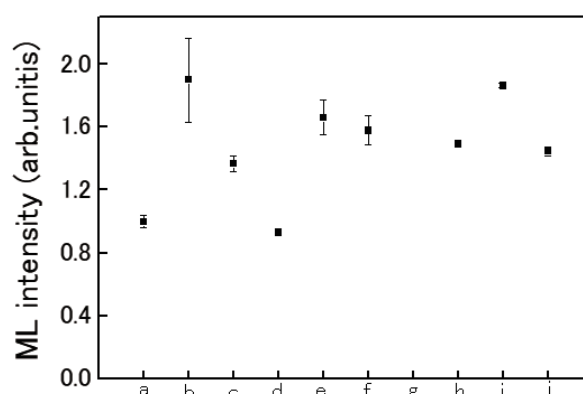


Fig.4 ML intensity of each sample.

3.3 熱ルミネッセンス測定と活性化エネルギー算出

熱ルミネッセンスは長残光蛍光体などで見られる、熱的刺激でトラップ準位のキャリアの解放によって発光する現象である。本研究ではトラップ準位の活性化エネルギーを求める方法の1つである Hoogenstraaten 法⁶⁾を用いた。昇温速度 β と熱ルミネッセンスのピーク温度 T_m の間には(1)式の関係がある。

$$\ln(\beta/T_m^2) = -(\varepsilon/kT_m) + \ln(sk/\varepsilon) \quad (1)$$

(s: 頻度因子, k: ボルツマン定数, ε : トラップ準位の活性化エネルギー)

これより横軸を $1000/T_m$ 、縦軸を $\ln(\beta/T_m^2)$ でプロットしたグラフの傾きより ε が求められる。

3.3.1 TL 装置の改良と再現性

本節の内容は前年度の研究⁷⁾を引き継いだものである。前年度の測定はヒータが 100 W で大きく、昇温速度が 32~206 K/min と大きい範囲を測定した。しかし、蛍光体のトラップ準位の活性化エネルギーから昇温速度 β (K/min) と TL ピーク温度 T_m (°C) を Hoogenstraaten 法 ($\beta = 60$ K/min, $T_m = 60$ °C, $\varepsilon = 0.24, 0.64, 1.04, 1.44$ eV を基準) から逆算すると Fig.5 のようになり、昇温速度の小さい範囲で TL ピーク温度の変化が大きい。したがって、本年度は昇温速度の小さい範囲の測定を試みた。

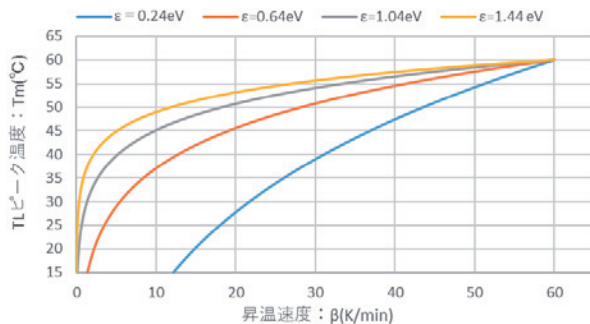


Fig.5 Plot of β vs T_m assuming the activation energy are depended on Hoogenstraaten's equation.

前年度の測定で使用していた装置では①試料の温度を上昇させるヒータの温度反応性と②試料の発光を検出する光検出器の感度が低速の測定に不向きであったため、装置の改良を行った。①に関してヒータは MS-1(坂口電熱株式会社, 1×2 cm, 100 W) から MCHSSC(株式会社ミスミ, 直径=8mm, 長さ=50mm, 50W) に変更した。②に関して光検出器は 9742-10 光センサ(日置電機株式会社) から C10439 フォトダイオードモジュール(浜松フォトニクス株式会社) に変更した。前年度測定した試料を用いて比較実験を行い、変更前と変更後のデータを併せて、Hoogenstraaten 法に従ってプロットしたのが Fig.6 である。活性化エネルギーの算出に必要な傾きが変更前後で

同等である。よって、本研究では昇温速度 $\beta = 5 \sim 40$ K/min の範囲での測定を行った。Fig.6 は不純物無添加の SAOED(a) の結果で活性化エネルギーは 0.67 eV となった。文献値 0.6 eV⁸⁾ とほぼ一致した。

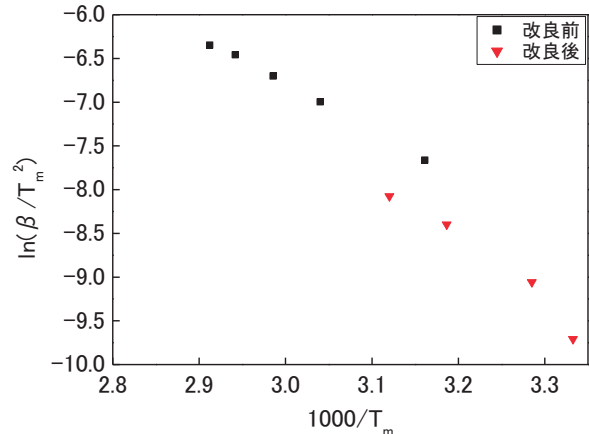


Fig.6 Hoogenstraaten's plot before and after improvement of equipment.

3.3.2 熱ルミネッセンス測定の結果

Fig.7 に TL 測定の結果例を示す。すべての試料で各昇温速度の TL グロー曲線を得ることができた。また、昇温速度が大きくなると TL ピーク温度が高温側にシフトした。室温付近では、昇温速度が一定になるまで TL 強度値が乱れるのでプロットしていない。この測定の低温部分は室温の影響を大きく受けることがわかった。

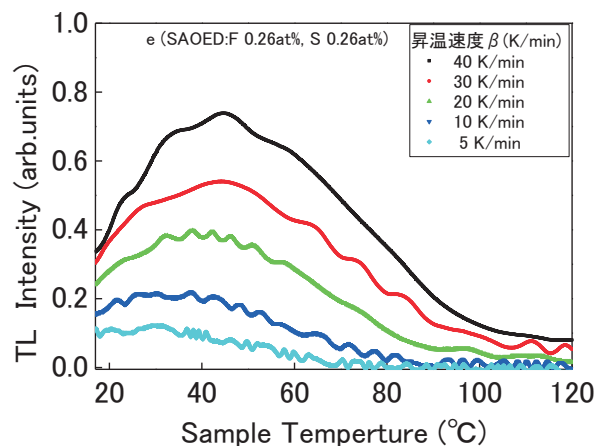


Fig.7 Example of TL grow curve measured by SAOED: F0.26at%, S0.26at%.

3.3.3 活性化エネルギーの算出

Fig.8 に Fig.7 の結果からピーク温度を求め、Hoogenstraaten 法によりプロットしたものを示す。同様に他の試料でもプロットし、それぞれのグラフの傾きからトラップ準位の活性化エネルギーを算出した。Fig.9 に各試料の活性化エネルギーを示す。

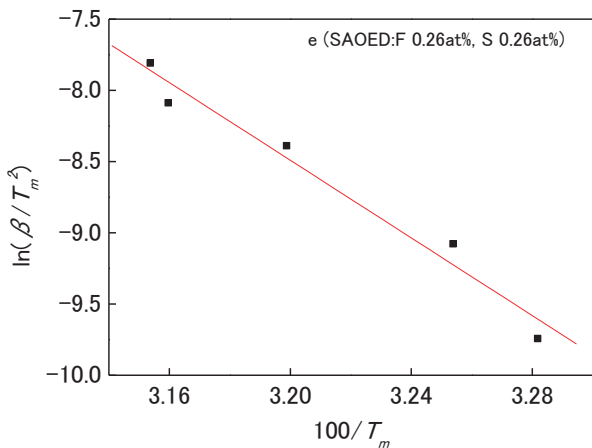


Fig.8 Hoogenstraaten's plot from the result of Fig.6.

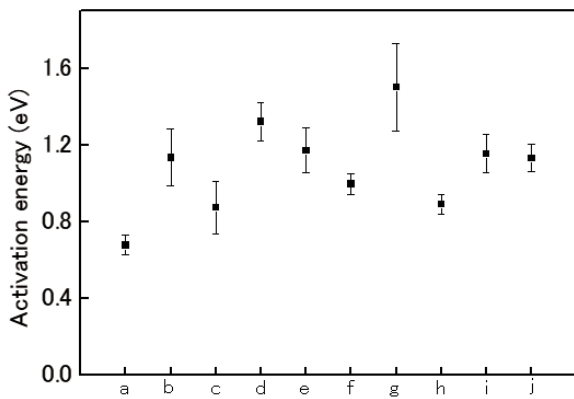


Fig.9 Activation energy of each SAOED sample.

3.4 応力発光とトラップ準位の関係

Fig.10 に応力発光強度とトラップ準位の活性化エネルギーの関係を示す。一部の試料を除いて活性化エネルギーが大きくなると応力発光強度も大きくなる傾向が見られた。応力発光強度の増加と活性化エネルギーの増加には強い正の相関があり、相関係数は0.6 となった。

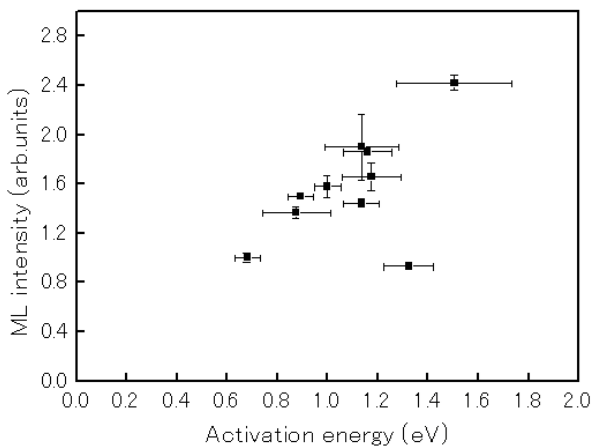


Fig.10 Comparison of Mechanoluminescence intensity and Activation energy in SrAl₂O₄:Eu, Dy.

3.5 トラップ準位モデル

応力発光と活性化エネルギーの比較結果から Fig.11 のようなトラップ準位のモデルを考えた。縦軸は電子のエネルギー(ϵ)を表し、横軸はキャリアの状態密度 $g(\epsilon)$ を表す。トラップ準位は色々な準位が広く分布していると考えられるので、活性化エネルギー(ϵ_1)を中心にガウス型とした。ML 強度は室温でトラップ準位に捕獲されているキャリア量に比例すると考えた。室温のエネルギーによって解放されるトラップされたキャリアは面積(R)、室温で解放されないキャリアは面積(S₁)となる。トラップ準位の数が変わらないとすると、活性化エネルギー(ϵ_2)ただし $\epsilon_1 < \epsilon_2$ を持つトラップ準位の試料では、室温で解放されるキャリアは R から R' に減少し、室温で解放されないキャリアが S₁ から S₂ に増加する。これにより ML で発光する可能性のあるキャリアが増加するので、ML 強度が増加するというモデルである。

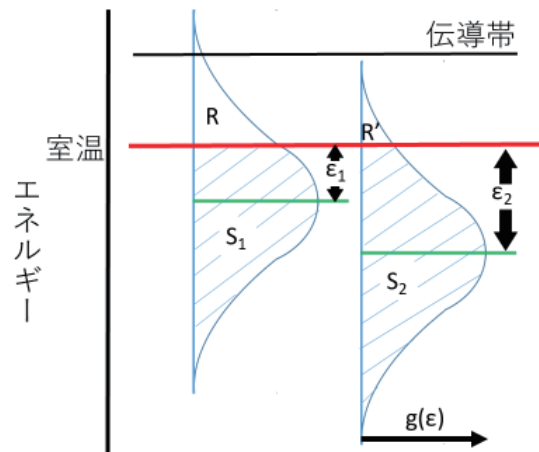


Fig.11 The model of Trap level in ML phosphor.

4. まとめ

様々なアルミン酸ストロンチウム SrAl₂O₄ に希土類 Eu²⁺ と Dy³⁺ を共添加した応力発光体について熱ルミネッセンス測定によりピーク温度を決定して、Hoogenstraaten 法を用いてトラップ準位の活性化エネルギーを算出した。応力発光強度と比較すると、活性化エネルギーの増加により応力発光強度は増加する傾向があることがわかった。これにより応力発光体の評価にトラップ準位の活性化エネルギーが有効であると思われる。

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 JP16K05955 の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) 金光義彦, 「発光材料の基礎と新しい展開」, オーム社, 790-792, 2008.
- 2) 徐超男, 「応力発光による構造体診断技術」, NTS, 3-43, 2012.
- 3) M. Akiyama, Chano-Nan Xu, Y. Nonaka, T. Watanabe, Influence of Eu, Dy co-doped strontium alminate composition on machanoluminescence, J. of Lumine. 97, 13-18, 2002.
- 4) 徐超男, 「応力発光を用いたセンシング」, セラミックス 44, 154-159, 2009.
- 5) 木津駿斗, 甲斐朱音, 蛭原正裕, 横山宏有, 前田幸治 H28年 宮大工学部紀要 第45号「力学的刺激により発光する材料の測定条件依存性」, 83-86, 2016.
- 6) W. Hoogenstraaten, “Note on four-point resistivity measurements on anisotropic conductors” Philips Res. Rept, 13 (1958) 513-693.
- 7) 平川大樹, 平成 29 年度卒業論文, アルミン酸ストロンチウム応力発光体への不純物添加によるトラップ準位の変化, 10-17, 2018.
- 8) 田部勢津久, 花田禎一, 希土類アルミネート系蓄光型蛍光体の出現とその物性, ニューセラミックス 10, 27-31, 1996.