



ゲル化燃焼法により作製した希土類添加
アルミン酸ストロンチウム蛍光体の応力発光特性の
評価

メタデータ	言語: jpn 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-10-30 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 児玉, 直弥, 松本, 知真, 横山, 宏有, 境, 健太郎, 前田, 幸治, Kodama, Naoya, Matsumoto, Kazuma メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/00010073

ゲル化燃焼法により作製した希土類添加 アルミン酸ストロンチウム蛍光体の応力発光特性の評価

児玉 直弥^{a)}、松本 知真^{a)}、横山 宏有^{b)}、境 健太郎^{c)}、前田 幸治^{d)}

Mechano-luminescence properties of rare-earth doped strontium aluminate phosphor prepared by gel-combustion method

Naoya KODAMA^{a)}, Kazuma MATSUMOTO^{a)}, Hirosumi YOKOYAMA^{b)}, Kentaro SAKAI^{c)},
Koji MAEDA^{d)}

Abstract

Strontium aluminate phosphor was synthesized using the gel-combustion method. The effect of changing the amount of Sr on the optical characteristics was evaluated. The Photo-luminescence and Mechano-luminescence intensities were greatly increased by reducing the amount of Sr. It seems that the trap state in the crystal changed. From the TL measurement, it was found that the total amount of carriers trapped in the sample were reduced with amount of Sr increasing, but the activation energy of the trap level did not change. So, increase in ML intensity was found to be due to increase in trap level. The activation energy was about 0.55 eV for all samples, consistent with previous studies.

Keyword: Combustion synthesis, Mechano-luminescence, Thermoluminescence, Activation energy, trap level

1. はじめに

1.1 応力発光材料

応力発光(ML:Mechano-luminescence)は、材料を破壊に至らない外部応力で刺激し、トラップされたキャリアを発光再結合させる現象である。この材料を用いると応力を光として可視化することができる。このシンプルで便利な特性から近年注目されているのが、構造物にかかる応力分布の測定、可視化である。構造物表面に応力発光材料を塗布することで、亀裂や表面まで達していない内部歪みまで可視化することができる。その他にも応力の面分布センサーや医療分野への応用が期待されている。

現在、最も強い ML 強度を示す材料として、緑色の発光波長をもつ SrAl₂O₄:Eu,Dy(SAOED)蛍光体がよく知られている。またこの物質は代表的な長残光蛍光体の一つで、表示プレートや道路標識などとして広く普及している。

蛍光体の発光過程には、フォトルミネッセンス(PL)、残光(AG)、熱ルミネッセンス(TL)など多くの種類が存在する。SAOED 蛍光体において発光中心は Eu²⁺の 4f5d 遷移であり、電子トラップとして V_o、正孔トラップとして V_{sr}、正孔トラップの賦活剤として Dy が働くと考えられている²⁾。

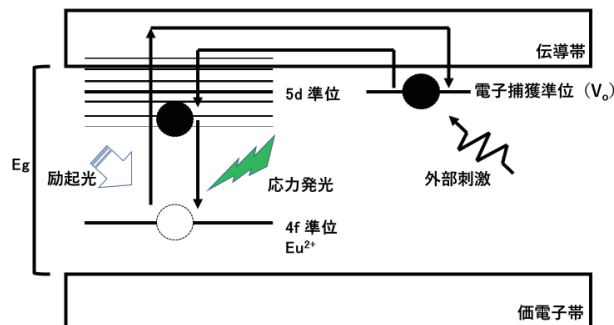


Fig.1 Mechanism of luminescence

Fig.1 に現在提案されている SAOED 蛍光体の発光メカニズムの一例を示す。光照射によって励起された電子は、一部 PL 光として再結合し、他の電子は酸素空孔などの電子トラップに捕獲される。励起光を遮断すると室温のエネルギーで電子がトラップ準位から徐々に解放され、これが残光となる。ここにさらに外部からエネルギーを与えるとトラップの深い部分から電子が解放される。化学刺激による解放が ML、熱エネルギーによる解放が TL となる。

1.2 燃焼合成法

燃焼法とは原料の燃焼反応(発熱反応)を利用してセラミックスを合成する手法である。原料金属硝酸塩の混合水溶液に尿素などのゲル化剤を加え攪拌すると、加えたゲル化剤の配位子によって複数の金属イオンが配位高分子を形成し、ゲル状になる。さらに硝酸塩が酸化剤、尿素は燃

a)工学専攻エネルギー系コース大学院生

b)電子物理工学科助教

c)産学・地域連携センター 機械分析部門

d)電子物理工学科教授

料としても作用し、低温電気炉で燃焼させると発熱反応によりで瞬間的に高温となる。液相での工程があるため、固相法に比べて均一な原料の混合が見込め、ナノ粒子を作製する方法として知られている。

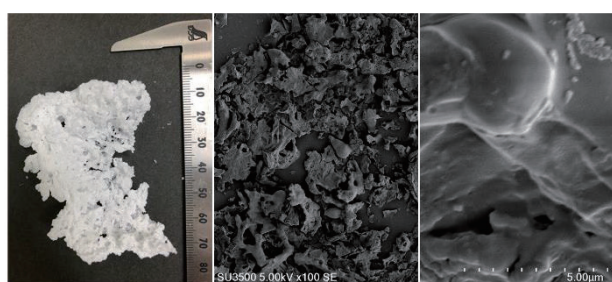
1.3 本研究の目的

本研究室ではこれまで固相反応法で SAOED 蛍光体を作製、評価してきた。³⁾そこで本研究では燃焼法を用いて応力発光材料の合成を試みた。そして従来の固相反応法試料と比較する。また Sr 量を変化させることにより酸素欠陥の状態が変化することを期待し、トラップ準位の深さとトラップ量について評価する。

2. 実験

2.1 作製方法

原料として $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、燃料かつゲル化剤として尿素： $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、溶融剤としてホウ酸： H_3BO_3 を使い、化学量論組成に基づき作製した。燃焼反応後、試料の見かけの体積は大きく膨張し、白い燃え殻のような外観 (Fig.2(a)) で得られる。これを粉砕後プレスし、還元雰囲気 ($\text{Ar}/\text{H}_2 = 95\%/5\%$) でアニール処理することで作製した。最終的に得られた試料は PL, TL 測定用のバルク試料と、ML 測定用の膜試料にそれぞれ加工した。バルク試料は高さ 2mm の円柱状に削り底面と上面を紙やすりで研磨した。膜は試料とエポキシ樹脂を質量比 1:1 で混合し、スライドガラス上に塗布、乾燥後厚さ 0.2mm に研磨した。試料の焼結前後での走査電子顕微鏡増像を Fig.2(b) と Fig.2(c) に示す。



(a) The picture of sample before reduction (b) SEM micrograph of sample before reduction (c) SEM micrograph of sample after reduction

Fig.2 The morphology of each stages of sample

比較のために固相反応法で化学量論組成の試料を作製した。これは以前から本研究室で用いられている作製方法³⁾で作製した。

2.2 測定

試料の結晶構造評価の目的で XRD 測定を行った。発光遷移を見るために PL 測定、トラップ準位の状態を TL 測

定によって測定した。

3. 結果および考察

3.1 XRD, PL 測定結果

Fig.3 に燃焼法で作製した化学量論組成試料の XRD 測定結果を、固相法の結果と併せて示す。ICDD:01-074-0794 のピークデータと一致し、単相の SrAl_2O_4 結晶と同定した。Sr 量を変化させた試料でも同様の結果を得た。

XRD 測定の結果から格子定数を計算した。燃焼法、固相法試料それぞれの化学量論組成試料について Table 1 に示す。燃焼法試料では固相法試料に比べて格子体積が約 1.8% 小さくなる結果を得た。このことから燃焼法の瞬間的な高温発熱反応が結晶中に何らかの空孔を生成し、格子体積が小さくなったと考えられる。次にシェラーの式から 2 試料の結晶粒径を計算した結果、燃焼法試料で $60 \pm 2\text{nm}$ 、固相法試料で $56 \pm 1\text{nm}$ となった。燃焼反応によって微小粒子を生成する燃焼法であるが、後の焼結過程によって結晶粒径の点では固相法と大きな違いは見られなかった。

Table 1. The lattice constants depending on fabrication method

格子定数 試料	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
燃焼法	8.38	8.72	5.13	93.27	374
固相法	8.42	8.80	5.15	93.36	381

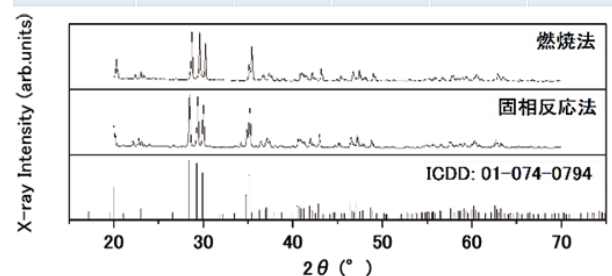


Fig.3 XRD pattern of prepared sample for both methods

Fig.4 に化学量論組成試料の PL 測定結果を示す。スペクトル形状はほぼ相似であり、通常の Eu^{2+} イオンを発光中心とする $4f^65d \rightarrow 4f$ 遷移の発光が見られた。また、燃焼法試料ではピークがブルーシフトする結果を得た。

これは Rivera らの結果⁹⁾とよく一致し、 Eu^{2+} の励起準位である $4f^65d$ 軌道が結晶場の影響を受けて縮退したためと考えられる。これは 2 価の希土類イオンでよく見られる現象で、Fig.5 に示すように $4f^65d$ 準位が混成軌道を成すため電子軌道状態が広がっているため周りの結晶場の影響を受けやすいことに起因する。

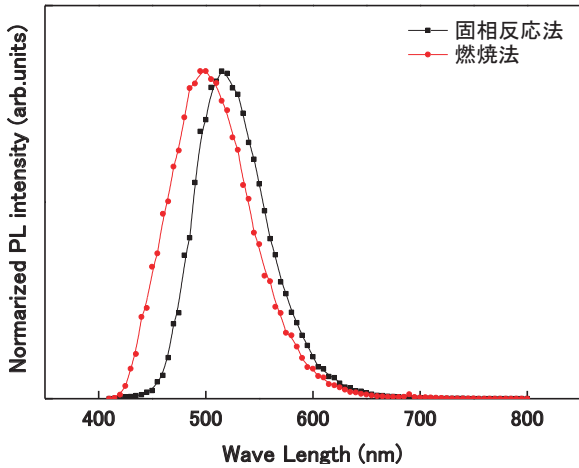


Fig.4 PL spectrum of both samples

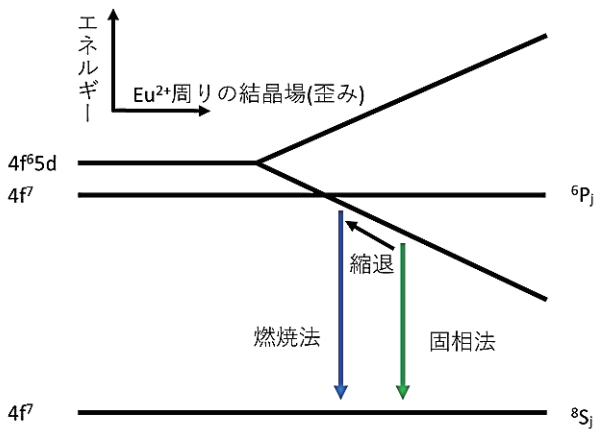


Fig.5 Energy diagram of 4f⁶5d level degeneration

3.2 ML 測定

ML 測定結果を Fig.6 に示す。まず、燃焼合成法によって固相法試料と同程度の ML 強度を得ることができた。また、Sr 量を減らすと ML 強度が増加し、Sr 量を増やすと減少した。Sr 量に強い相関が見られた。

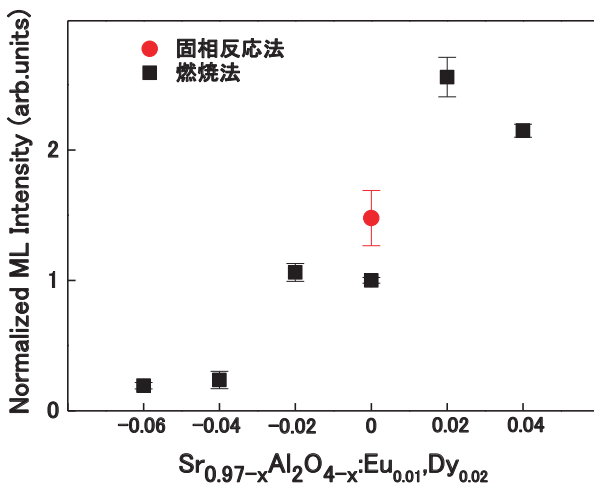


Fig.6. ML intensity of each sample

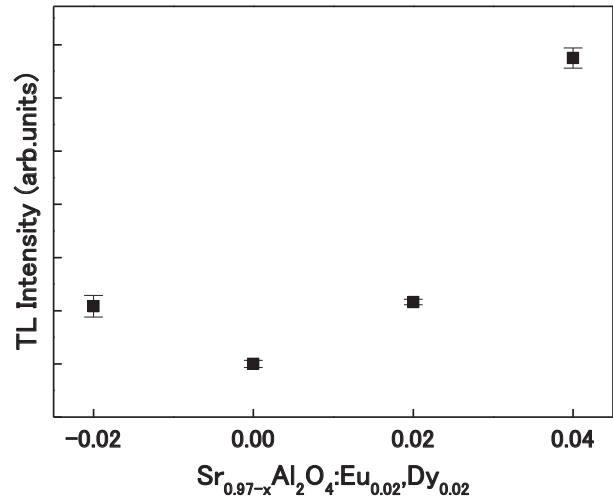


Fig.7 TL intensity of each sample (β :10~70[°C/min])

3.3 TL 測定結果

TL 測定によって試料のトラップ深さと、トラップ量を定量化できる。試料の昇温速度 β を 40°C/min で固定し、ML 測定において発光が見られた $x = -0.02 \sim 0.04$ の 4 試料の TL 測定を行った。得られたグローブの積分強度を縦軸に取ると Fig.7 のようになった。これは ML 強度の傾向と一致した。このことから、TL 測定で熱的に解放された電子の一部が ML に寄与していることが予想される。

また $\beta = 10 \sim 70$ [°C/min] の範囲で測定した TL 結果を用いて Hoogenstraaten の式¹²⁾を用いて Sr 量を変化させた試料の活性化エネルギーを求めた。

$$\ln(\beta/T_m^2) = -(\epsilon/k)(1/T_m) + \ln(sk/\epsilon)$$

(s : 頻度因子, k : ボルツマン定数, β : 昇温速度,

T_m : ピーク温度, ϵ : トラップ準位の活性化エネルギー)

全ての試料で 0.53 ± 0.02 [eV] となり、固相法による SAOED 蛍光体の文献値(0.57 [eV])¹³⁾ と近い値となった。

3.4 考察

XRD の結果から格子体積が減少しているため燃焼法は V_o を生成しやすいと考えられる。また Sr 量を減らした試料での TL 測定の結果よりトラップの総量が増加しているため、これらを合わせると格子体積の減少は電子トラップとして働く V_o の増加と関連している。

Sr 組成を変化させたところ活性化エネルギー(トラップ深さ)は変化せず、トラップされるキャリアの総量(トラップ量)が増加する結果を得たことから、Sr 原料を減らした試料では V_o の量が増加したと考えられる。これは、Sr 量を減らすことで Sr 空孔の形で欠陥が導入され、電荷補償のため V_o の量が増加したものと思われる。トラップ準位は分布を持っていると思われるので、伝導帯から見て深い位置のトラップ量が増加したことにより ML 強度の増加が説明できる。

4. まとめ

燃焼法を用いて、SAOED 蛍光体を作製した。XRD 測定によって全ての試料は単斜晶アルミン酸ストロンチウムと同定した。燃焼法では固相反応法試料よりも格子体積が約 1.8%小さくなっており、作製手法による違いにより酸素空孔の生成量が燃焼法では多くなる可能性がある。さらに Sr 量を減らすことで ML および TL 強度が大きく増加した。トラップ準位の活性化エネルギーは Sr 量で変化せず、電子トラップの量が増加することにより ML 強度が増加したと思われる。

参考文献

- 1) 徐超男: 応力発光による診断技術, 2012.
- 2) 太田雅壽, 丸山みずほ, 早川陽喜, 西條智彦: 長残光アルミン酸ストロンチウム蛍光体における賦活剤の役割, JSC-Japan108, 284-289, 2000.
- 3) 松本知真, 児玉直弥, 横山宏有, 境健太郎, 前田幸治: 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会(2018), 19p-235-8.
- 4) 徐超男: セラミックス 44 No.3, 156, 2009.
- 5) 吉川信一: 機能性セラミックスナノ結晶の創製と微構造制御, ホソカワ粉体工学振興財団年報 12 巻, 2004.
- 6) D. Singh, V. Tanwar, A. P. Samantilleke, B. Mari, S. Bhagwan, P. S. Kadyan, and I. Singh: Preparation and Photoluminescence Properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, RE^{3+} Green Nanophosphors for Display Device Applications, J Elec. Mater. 46, 2718-2724, 2016.
- 7) V. Chernov, P. Salas-Castillo, L.A. Díaz-Torres, N.J. Zúñiga-Rivera, R. Ruiz-Torres, R. Meléndrez, M. Barboza-Flores: Thermoluminescence and infrared stimulated luminescence in long persistent monoclinic $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} phosphors, Opt. Mater. 92, 46-52, 2019.
- 8) Vishal Sharma, Amrita Das, Vijay Kumar, Vinay Kumar, Kartikey Verma, H.C. Swart: Combustion synthesis and characterization of blue long lasting phosphor $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and its novel application in latent fingerprint and lip mark detection, Physica B 535, 149-156, 2018.
- 9) N.J. Zúñiga-Rivera, R. García, R. Rodríguez-Mijangos, V. Chernov, R. Meléndrez, M. Pedroza-Montero, M. Barboza-Flores: "Persistent luminescence: TL and OSL characterization of beta irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} combustion synthesized phosphor", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 326, 99-102, 2014.
- 10) Shalinta Tigga, Nameeta Brahme, D. P. Bisen: Photoluminescence and mechanoluminescence investigation of bluish-green afterglow $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor, J Mater Sci: Mater Electron (2017) 28, 4750-4757.
- 11) Yuanhua Lin, Zhongtai Zhang, Zilong Tang, Junying Zhang, Zishan Zheng, Xiao Lu: The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 , Mater. Chem. Phys. 70 (2001), 156-159.
- 12) W. Hoogenstraaten, Philips Res. Rept 13, 513-693, 1958.
- 13) 高崎久子, 田部勢津久, 花田禎一: Eu, Dy 共ドーブ $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系蛍光体の長残光特性, JSC-Japan104, 322-326, 1996.