



硫黄とフッ素を導入したアルミン酸ストロンチウム
蛍光体の応力発光とトラップ準位との関係

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: 松本, 知真, 児玉, 直弥, 横山, 宏有, 境, 健太郎, 前田, 幸治, Matsumoto, Kazuma, Kodama, Naoya メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/00010074

硫黄とフッ素を導入したアルミン酸ストロンチウム 蛍光体の応力発光とトラップ準位との関係

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

Correlation between mechano-luminescence and activation energy of trap level in sulfur and fluorine doped strontium aluminate phosphor

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

Abstract

Light emission induced by applying an elastic deformation is called a mechano-luminescence (ML) in this paper. Although the mechanism has not been unknown yet, a model is proposed in which electrons excited by light irradiation are captured by electron traps, the electrons re-excited to the conduction band of the material by mechanical stimulation, and emitted light at the emission center of the material. Strontium aluminate doped Eu and Dy, and added the same amount (at.%) of fluorine (F) and sulfur (S) as impurities were prepared by a solid-state reaction method. The ML intensity increased with the addition of the amount of F and S, peaked at 0.17 at.% each, and then decreased. The activation energy of the trap levels also had a similar tendency for the samples. The results showed that the ML intensity had a strong correlation with the activation energy of the trap level.

Keywords: Mechano-luminescence, Europium, Fluorine, Phosphor, Activation energy, Trap level

1. はじめに

蛍光体は、LED や省エネルギー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。蛍光体において、希土類イオン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ユーロピウムイオン Eu^{2+} の発光の特徴は $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 遷移に基づくブロードな波長の発光を示し、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、材料を破壊しない程度の圧縮、摩擦などの力学的刺激を与えることで、繰り返し発光をする材料を応力発光(Mechano-luminescence : ML) 材料と呼ぶ。応力発光材料は、1996 年に Matsuzawa が Eu^{2+} と Dy^{3+} を共添加したアルミン酸ストロンチウム(SAOED)を報告したことから始まった³⁾。SAOED は強い応力発光強度を示す事が報告されている³⁾。応力発光現象のメカニズムがまだ解明されていないが、その中でもよく用いられているものを図 1 に示す。伝導帯と価電子帯の間に発光中心である Eu^{2+} の基底状態が存在し、伝導帯近傍に電子トラップ準位が存在している。まず励起された電子が電子トラップ準位に捕獲される。捕獲された電子が

外部からの力学的刺激により、トラップ準位から解放され、図 1 の点線の経路を通り、希土類の $4f^65d^1$ 準位に戻り、発光中心で正孔と再結合する際に発光するとされている⁴⁾。電子トラップ準位は真性的に存在する酸素空孔 (V_o) と言われている。また、 Dy^{3+} も電子を捕獲すると言われている⁵⁾。このように、ML の電子遷移過程において、電子トラップ準位が重要な役割を担っている⁶⁾。

我々の研究室では、応力発光体における酸素空孔の状態が変化することを期待して不純物(フッ素、硫黄)単独導入により、ML 強度が増加することを見いだした⁷⁻⁹⁾。本研究では、不純物であるフッ素と硫黄両方を導入し、不純物導入量を変え、これらの応力発光強度と、不純物の導入量やトラップ準位との関係の検討を目的とした。

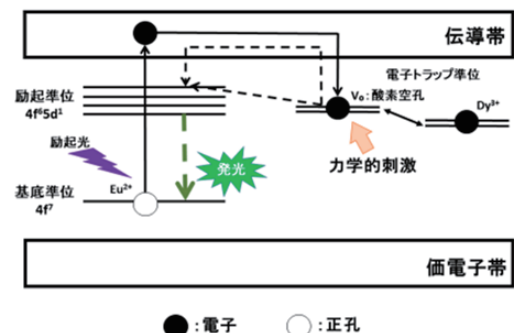


図 1 応力発光のメカニズムの 1 例⁶⁻⁷⁾

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) 宮崎大学 産学・地域連携センター 機器分析部門 准教授
d) 電子物理工学科教授

2. 実験方法

2.1 試料作成

試料は固相反応法を用いて作製した。SrCO₃とAl₂O₃に、Eu原料としてEu₂O₃、EuF₃、EuSの3種類、Dy原料としてDy₂O₃、DyF₃、Dy₂S₃の3種類を用い、組成がSr_{1-x}Al₂O₄:Eu_x,Dy_y(x=0.01,y=0.02)となるように秤量した。これに不純物としてフッ素(F)と硫黄(S)の両方(F,S:それぞれ0~1.3at.%)を加え、その原料比を変化させた。原料を混合粉砕し石英ガラス管に詰め、1000°Cで5時間空气中で仮焼きをした。その後取り出し、粉砕後還元雰囲気ガス(95%Ar+5%H₂)を流しながら、1150°Cで5時間本焼きを行った。

2.2 評価方法

試料はX線回折(XRD)測定による同定と、XRD測定より最大のピーク強度である(-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の算出、フォトルミネッセンス(PL)測定、応力発光(ML)測定、残光測定、室温からの熱ルミネッセンス(TL)測定を行った。ML測定は励起光源(ブラックライト(365nm))を用いて、60秒照射し、励起光遮断後60秒後にピエゾアクチュエーター(3Hz)で応力を印加した。その時の発光をデジタルカメラで撮影し、画像処理によりML強度を算出した。残光測定は励起光源(ブラックライト(365nm))を60秒照射後60秒後の発光強度を残光強度として測定した。TL測定は試料に60秒UV光(253.7nm)を照射後、一定昇温速度(β)で温度を上げることで得たグローカーブのピーク温度(T_m)をHoogenstraaten法により、以下の β と T_m の関係式を用いて

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{\Delta E}{kT_m} + \ln\left(\frac{sk}{\Delta E}\right) \quad (1)$$

(s:頻度因子, k :ボルツマン定数, ΔE :トラップ深さ)トラップ準位の活性化エネルギー ΔE を求めた。

3. 実験結果

3.1 XRD 測定結果

今回作製したSrAl₂O₄:Eu,Dyのフッ素と硫黄の導入量を変化させた試料とSrAl₂O₄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SrAl₂O₄結晶と同定した。

図3にXRD測定の結果より求めた粒径を示す。不純物導入により粒径は52nmとなり、約10%増加したが、導

入量による依存性はなかった。格子体積は不純物導入で $8.818 \pm 0.001 \text{ \AA}^3$ から $8.787 \pm 0.014 \text{ \AA}^3$ 程度わずかに減少した。

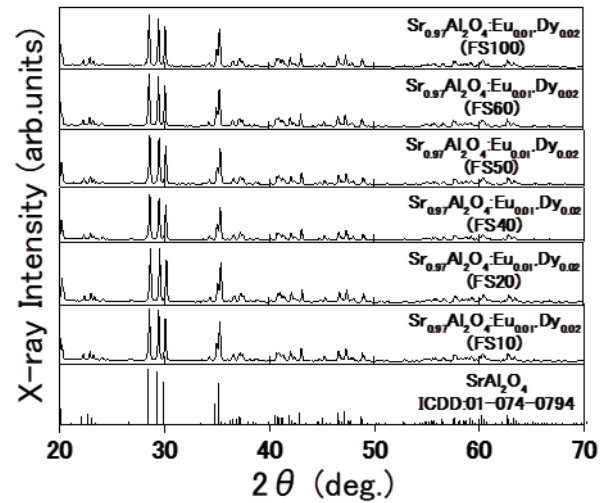


図2 フッ素と硫黄両方導入した試料のXRDパターン

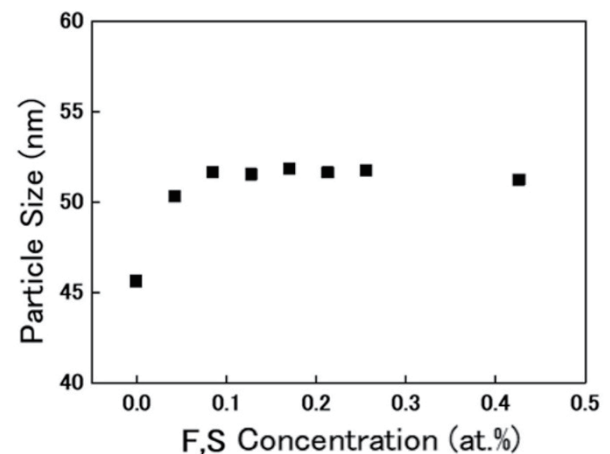


図3 フッ素と硫黄両方導入した試料の粒径

3.2 フォトルミネッセンス測定結果

図4にSrAl₂O₄:Eu,Dyに不純物を導入した試料のPLスペクトルを示す。スペクトルは、520nm付近にピークを持つブロードなピークとなった。これはEu²⁺イオンの4f⁶5dから4f⁷への電子遷移と同定した。4f⁶5dが幅のあるバンドとなっているので、PLスペクトルはブロードなピークになったと考えられる。また、図5にPL測定結果より求めたPL強度を示す。PL強度の不純物導入量依存性は、0.043at.%まで増加し、それ以降は減少した。増加したのは、粒径が増加したことにより、粒の表面積が減少し、表面の欠陥での非発光遷移が減少したためだと考えられる。一方、フッ素と硫黄のそれぞれの導入量が0.043at.%以上でPL強度が減少したのは、フッ素や硫黄が不純物として働き、不純物準位を形成し、非発光遷移が増加したためだと考えられる。

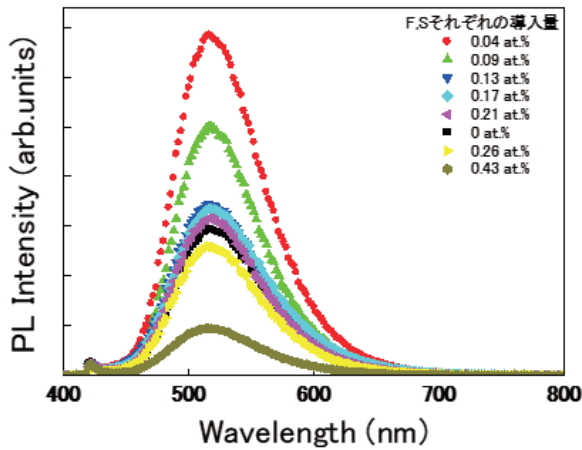


図4 フッ素と硫黄両方導入した試料の PL スペクトル

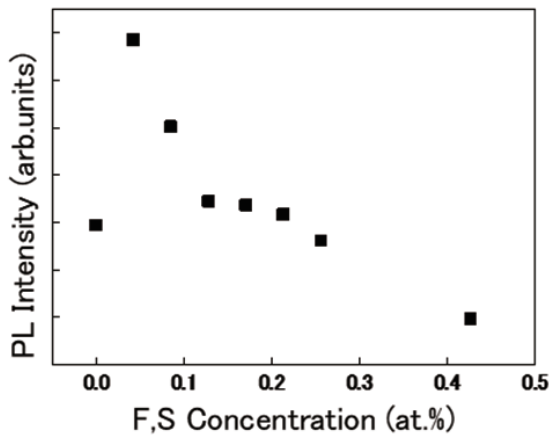


図5 フッ素と硫黄両方導入した試料の PL 強度の変化

3.3 応力発光測定結果

F と S を両方導入した ML 強度の変化とこれまでの結果⁷⁻⁹⁾を図6に示す。F と S を導入した試料は F 導入、S 導入、導入なしよりも ML の強度が増加した。F と S 導入の場合、不純物がそれぞれ 0.17at.%の導入量の時に最も高い ML 強度が得られた。しかし、それ以上の濃度では徐々に ML 強度は減少した。これは F の導入量の変化とほぼ一致した。一方で、S の導入量依存性は小さかった。また、不純物の導入量を増やすと ML の強度が減少したのは、PL 測定と同じ理由で、不純物が準位を形成し、励起され電子が発光中心に戻る際に一部がその準位を経由し、非発光遷移したからだと考えられる。

3.3 残光測定結果

図7に F と S を導入した試料の残光強度を示す。残光強度はトラップ準位に捕獲された電子が室温で再励起された量を表している。F と S の導入量がそれぞれ 0.17at.%のときに最大となった。その後、残光強度は減少する傾向が見られた。しかし、不純物導入なしより残光強度が

高い結果が得られた。このことから、不純物導入なしに比べ不純物導入は残光強度を増加させる効果があり、不純物導入はトラップ準位数の増加を意味していると考えられる。

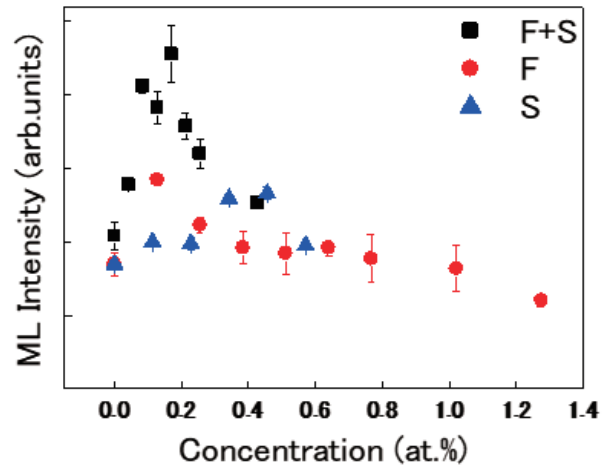


図6 フッ素と硫黄両方導入した試料の ML 強度

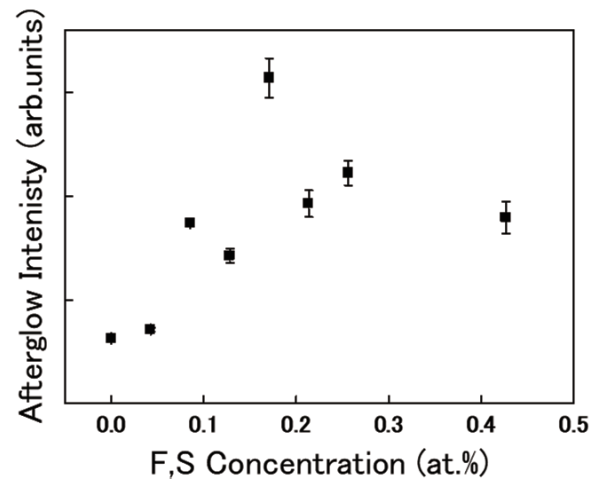


図7 フッ素と硫黄両方導入した試料の残光強度

3.4 熱ルミネッセンス測定結果

図8に SrAl₂O₄:Eu,Dy にフッ素と硫黄を導入した試料の熱ルミネッセンス測定結果より求めたトラップ準位の活性化エネルギーを示す。結果は、不純物導入なしに比べ、フッ素と硫黄を導入することで、活性化エネルギーを増加させることが分かった。特にフッ素と硫黄をそれぞれ 0.17at.%導入したときの活性化エネルギーは約 2.0 eV となり、不純物導入なしに比べ2 倍もの活性化エネルギーの増加が得られた。

図9に ML 強度とトラップ準位の活性化エネルギー(ΔE)の関係を示す。 ΔE の増加に伴い、ML 強度も増加し正の相関(相関係数: 0.72)があった。これより、 ΔE の増加が ML 強度が増加した原因の1つと考えられる。

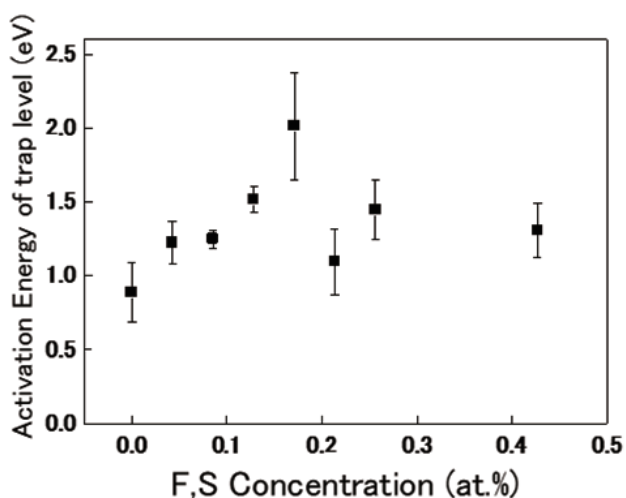


図8 フッ素と硫黄両方導入した試料のトラップ準位の活性化エネルギー

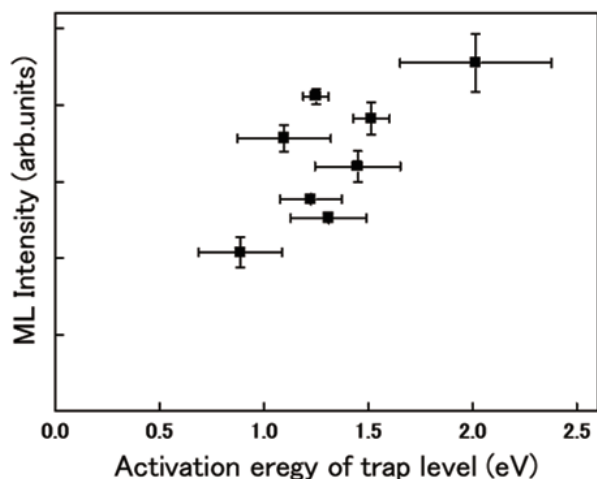


図9 フッ素と硫黄両方導入した試料のトラップ準位の活性化エネルギーと ML 強度の関係

4. 考察

ML、残光、トラップ準位の活性化エネルギーは類似した不純物濃度依存性を示した。一方 PL 強度はやや異なる傾向を示した。その理由は、励起光照射後 Eu イオンの励起準位からすぐ基底準位に落ちて再結合して発光する PL 発光過程と励起光照射後トラップ準位に電子が一時的に捕獲され力学的または熱的エネルギーによって発光する ML, TL 発光過程で異なり、トラップ準位が発光に重要な役割を果たしているからである。ML 測定結果から、フッ素と硫黄を導入した試料はフッ素導入、硫黄導入、導入なしよりも ML の強度が増加したことがわかった。

ML および残光の強度は、不純物導入量をそれぞれ 0.17at.%より増やすと減少した。不純物がトラップ準位に

影響を与えて、発光を増加した効果より、PL 強度が 0.04at.%以上で急減し、0.4at.%で非常に弱くなったことから非発光遷移を引き起こす準位の効果が大きくなり、ML 強度や残光強度が減少したと思われる。

5. まとめ

固相反応法により作製した $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$ 蛍光体にフッ素と硫黄を導入した試料の ML 強度、残光強度、トラップ準位の活性化エネルギーは、F と S それぞれ 0.17at.% 導入で最も高い発光強度、活性化エネルギーを示し、それ以降導入量を増やすと発光強度、活性化エネルギーは減少した。ML 強度、残光強度が増加した原因として、不純物添加により、トラップ準位の活性化エネルギーが増加したことが原因の 1 つと思われる。これらの結果は、今後の応力発光材料の開発の指標になると考えられる。

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: J. Solid State. Chem. Vol. 179, pp.2356–60, 2006.
- 2) 足立 吟也, 希土類の科学, (株)化学同人, 896, 1999.
- 3) T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama: J. Electrochem. Soc. Vol. 143, pp.2670–2673, 1996.
- 4) P. Jha, B. P. Chandra: J. Lumin, Vol. 143, 280-287, 2013.
- 5) J. Renaud, N. Gnidakouong, Gun Jin Yun: Ceram. Inter. Vol. 45, pp.1794-1802, 2019.
- 6) Y. Jia, M. Yei, W. Jia: Opti. Mater. Vol. 28, pp.974-979 2006.
- 7) 蛭原 正裕, 小牧 修也, 横山 宏有, 境 健太郎, 前田 幸治: 宮崎大学工学部紀要, 46, pp.101-104, 2017.
- 8) 小牧 修也, 平川 大樹, 横山 宏有, 境健 太郎, 前田 幸治: 宮崎大学工学部紀要, 47, pp.87-90, 2018.
- 9) 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, 19p-235-8, 2018.