



燃焼合成により作製したアルミン酸ストロンチウム
におけるトラップ準位のSr組成依存性

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2021-10-18 キーワード (Ja): キーワード (En): Mechano-luminescence, Thermo-luminescence, Activation energy, Trap level 作成者: 児玉, 直弥, 増本, 祐汰, 横山, 宏有, 境, 健太郎, 前田, 幸治, Kodama, Naoya, Masumoto, Yuta メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/00010266

燃焼合成により作製したアルミン酸ストロンチウムにおける トラップ準位の Sr 組成依存性

児玉 直弥^{a)}、増本 祐汰^{b)}、横山 宏有^{c)}、境 健太郎^{d)}、前田 幸治^{e)}

Sr Composition Dependence of the Trap Level in Strontium Aluminate Prepared by Combustion Synthesis

Naoya KODAMA^{a)}, Yuta MASUMOTO^{b)}, Hirosumi YOKOYAMA^{c)},
Kentaro SAKAI^{d)}, Koji MAEDA^{e)}

Abstract

SrAl₂O₄: Eu, Dy phosphors were synthesized by the combustion method and the dependence of Sr composition on the optical characteristics was evaluated. The integrated intensity of glow curve after excited UV light emission increased monotonically with the Sr composition decreasing. The results are shown that the amount of electron trap site would be increased due to the increase of Sr²⁺ vacancies. The mechano-luminescent intensity also increased with increase of the amount of trap.

Keywords: Mechano-luminescence, Thermo-luminescence, Activation energy, Trap level

1. はじめに

1.1 応力発光材料

応力発光 (ML: Mechano-luminescence) は弾性変形発光とも呼ばれ、材料に破壊に至らない力学的刺激を加えることで、浅い準位にトラップされた電子が発光再結合する現象である。この特性により力を光として検出でき、構造体にかかる応力分布センサーなどとして応用が期待されている。複雑形状の構造体にかかる応力場、潜在亀裂などを蛍光体塗布のみで簡単に光強度分布の形で可視化できる。その他にも車体の強度試験や医療分野への応用、産業の安全化においても有望な技術として期待されている¹⁾。

代表的な応力発光材料としてアルミン酸ストロンチウム (SrAl₂O₄) 母結晶に微量のユーロピウム (Eu) とジスプロシウム (Dy) イオンを添加した SAOED 材料がよく知られている[1]。SAOED 材料では Eu²⁺ イオンが発光中心として働き、O²⁻ 空孔が電子トラップ、Sr²⁺ 空孔が正孔トラップ準位として働くと考えられている²⁾。Dy 添加効果の詳細はまだ議論の余地が残るところではあるが、Ohta らは正孔トラップの賦活剤として働くモデルを提案している³⁾。Fig. 1 に SAOED 蛍光体における発光メカニズムのモデルを示す。Eu²⁺ の基底準位は母材のバンド間にあり、励起準

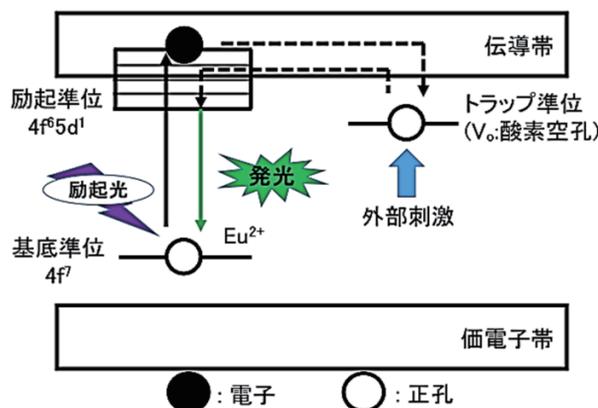


Fig. 1. Mechanism of mechano- and thermo-luminescence

位は母体のバンド間付近に重なって存在する。理論計算⁴⁾により伝導帯の底から 0.67 eV の深さに O²⁻空孔電子トラップが形成される。励起光照射により励起された電子の一部は伝導帯を経由し、トラップ準位に捕獲される。ここに外部刺激を加えるとそのエネルギーにより、トラップ準位から電子が解放・再励起され、Eu の励起準位から発光再結合する。ここで外部刺激を力学的エネルギーの形で与えた場合を ML、熱エネルギーの形で与えた場合を熱ルミネッセンス (TL) と呼ぶ。また室温のエネルギーで時間とともに電子が脱トラップする残光 (Afterglow) 現象も観測される。このように応力発光にはトラップ準位が大きく関係し、その状態を変化させることで ML 強度の向上が期待される。

a)工学専攻エネルギー系コース大学院生

b)電子物理工学科学部生

c)電子物理工学科助教

d)産学・地域連携センター

e)電子物理工学科教授

1.2 燃焼合成法

燃焼合成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、尿素は燃料としても作用し、低温の電気炉でも発熱反応により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⁵⁻¹¹⁾。

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¹²⁾。そこで 1.2 節で述べた利点を踏まえ、希土類元素の置換促進と均質な試料合成を目指して、燃焼法を用いて応力発光材料の合成を試み、光学特性を評価してきた⁵⁾。本研究では電荷中性条件により O²⁻欠陥の状態が変化することを期待し、Sr 組成を変化させた SAOED を作製し、ML 発光などとトラップ量、トラップ深さについて評価した。

2. 実験

2.1 作製方法

原料として Sr(NO₃)₂・H₂O、Eu(NO₃)₃・H₂O、Al(NO₃)₃・H₂O、Dy(NO₃)₃・6H₂O、燃料かつゲル化剤として尿素:CO(NH₂)₂、溶融剤としてホウ酸:H₃BO₃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で得られた。これを粉碎後プレスし、還元雰囲気 (Ar/H₂ = 95%/5%) で焼結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 2 mm の円柱状に削り底面と上面を紙やすりで研磨した。膜は粉末試料とエポキシ樹脂 (LOCTITE 0151 Hysol Epoxy Adhesive: Henkel) 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 0.2 mm に研磨した。各合成過程での試料の SEM 画像は以前に報告した⁵⁾。

2.2 評価方法

試料の結晶構造評価の目的で XRD 測定、発光遷移を見るために PL 測定を行った。ML 強度測定に加え、トラップ準位の状態を TL 測定によって測定した。ML および TL 測定では残光排出のため励起光遮断後 3 分間室温で放置し、その後外部刺激 (応力または熱) を与えた。さらに TL 測定の昇温条件を変化させ、Hoogenstraaten 法¹³⁾によりトラップされているキャリアの活性化エネルギーを計算し、Sr 組成依存性を評価した。

3. 結果および考察

3.1 XRD および PL 測定結果

Fig. 2 に試料の XRD 測定結果を示す。Sr 組成が化学量論組成に近い範囲 ($-0.04 < x < 0.03$) の XRD パターンは ICDD:01-074-0794 のピークデータと一致し、単相の SrAl₂O₄ 結晶と同定した。この x 範囲を超えると Al₂O₃ や Sr₃Al₂O₆ などの不純物相が出現した。

次に燃焼合成法による化学量論組成試料の PL スペクトル測定では、520 nm 付近を中心とした Eu²⁺イオン 4f⁶5d→4f 遷移の発光が見られた。燃焼法試料は従来の固相反応法試料と類似したスペクトルであったが、ピークが 19 nm 程ブルーシフトする結果を得た。これは Rivera らの結果¹⁰⁾とよく一致し、Eu²⁺の励起準位である 4f⁶5d 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、4f⁶5d 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¹⁰⁾。

3.2 残光測定

Fig. 3 に残光強度の Sr 組成依存性を示す。ここで残光強度は励起光遮断後 3 分後の強度とし、化学量論組成の強度で規格化した。厚膜試料とバルク試料は類似した組成依存性を示した。また Sr 組成の減少により残光強度は単調に増加する結果を得た。これは徐らの報告¹⁴⁾で説明される

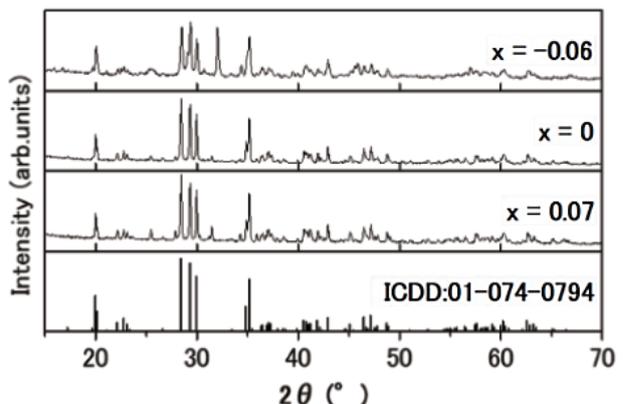


Fig. 2. XRD pattern of samples with defferent Sr composition

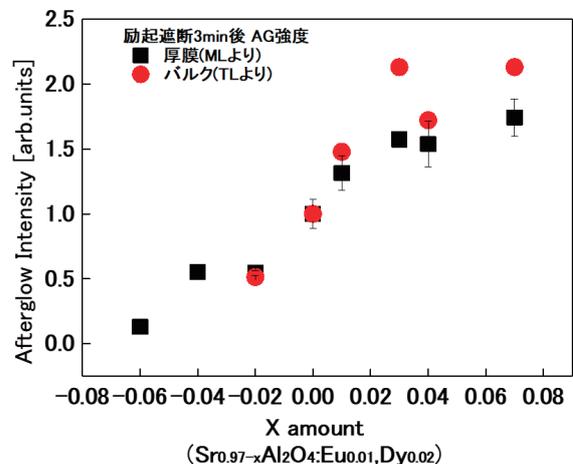


Fig. 3. Afterglow intensity depend on the Sr composition

ように、Sr 組成の減少により Sr²⁺空孔が生成されることで、電荷補償のため V_{O2}電子トラップの総量が増加したと考えることで説明できる。この結果から残光に寄与するトラップ量は Sr 組成の減少に対して単調に増加した。

3.3 ML 測定結果

ML 測定結果を Fig. 4 に示す。化学量論組成から Sr 組成を増やすと(グラフ左方向)ML 強度は急激に減少した。また Sr 組成を減らすと(グラフ右方向)、Sr 組成減少量 x = 0.01 で ML 強度は最大(1.4 倍)となり、それ以上組成を減少させると ML 強度も減少した。これは徐らの固相反応法による Dy を添加しない SAOE を用いた報告¹⁴⁾と傾向が一致した。3.2 節で述べたトラップ量の増加により ML に寄与する電子の数が増加したと考えることで説明できる。

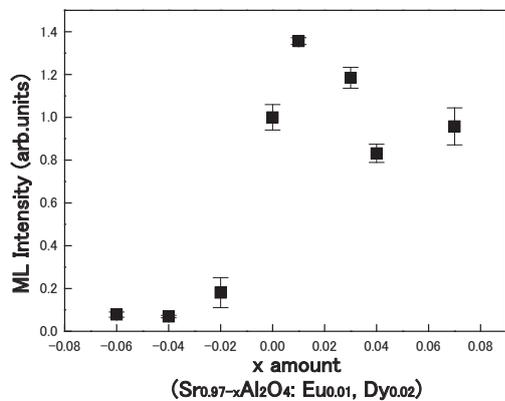


Fig. 4. Sr composition dependence of ML intensity

3.4 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。3.3 節での ML 測定において発光が見られた -0.02 < x < 0.07 の試料の TL 測定を行った。Fig. 5 に昇温速度 $\beta = 60$ °C/min での結果を、横軸を温度、縦軸を発光強度で示す。主に 1 つのピークを持ったグロー形状が観測された。

得られたグロー曲線の積分強度を縦軸とした図を Fig. 6 に示す。Sr 組成の減少に応じて TL 強度は増加し、x = 0.03

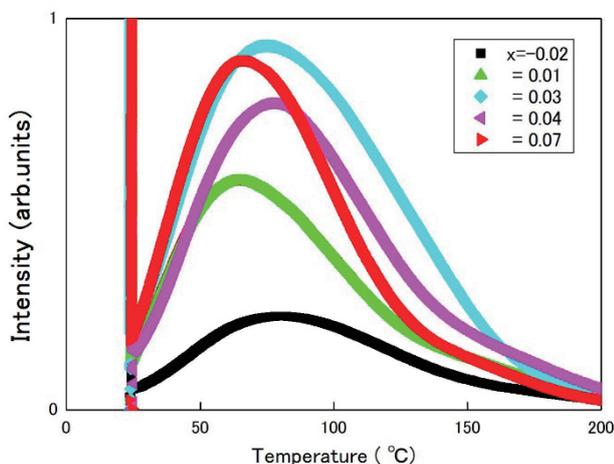


Fig. 5. TL glow curves for all samples

で強度最大(1.9 倍)となった。ここで熱的刺激により全てのトラップされた電子が解放されたと考えると、Sr 組成の減少により x=0.03 までトラップ量が増加することを明らかにした。

また $\beta = 10 \sim 70$ °C/min の範囲で測定した TL 結果を用

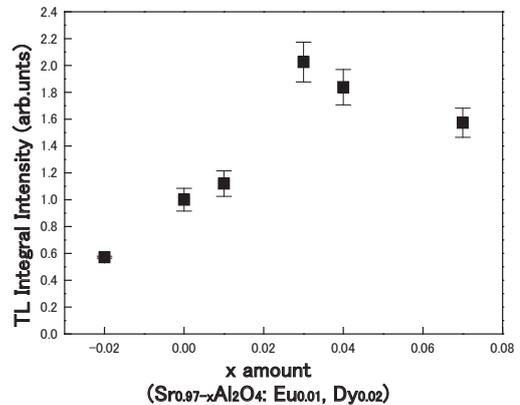


Fig. 6. Sr composition dependence of TL integral intensity (β : 60 °C/min).

いて Hoogenstraaten の式¹³⁾を用いて Sr 量を変化させた試料のトラップされた電子の活性化エネルギー ϵ 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)

Fig. 7 にトラップされた電子の活性化エネルギー ϵ の Sr 組成依存性を示す。Sr 組成の減少により、励起光遮断 3 分後にトラップされている電子の活性化エネルギーは減少する傾向を示した。この結果から、Sr 組成減少によりトラップ量は増加するが、その平均的トラップ深さは減少することを明らかにした。

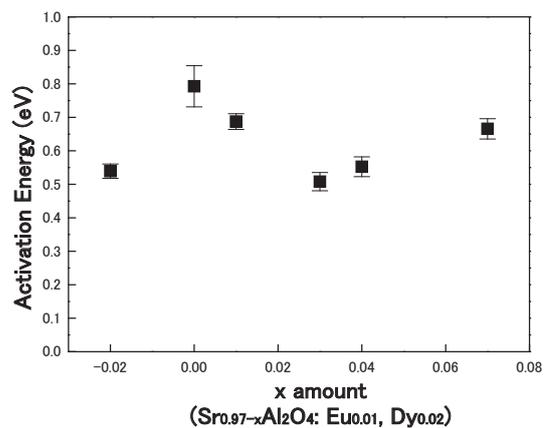


Fig. 7. Sr composition dependence of the activation energy in the trap level

3.5 考察

Sr 組成の割合を減らした試料での残光強度が増加し、残光に寄与するトラップ量は 2.1 倍程度増加した。また Sr 組成減少により TL 積分強度も最大で 1.9 倍程度増加し、

残光として排出されない、深いトラップ準位に残った電子の数が増加した。さらにトラップ量増加に伴いトラップされている電子の活性化エネルギーは減少した。つまりこれらの実験結果は、Sr量の減少によりトラップ量が増加し、トラップ深さは伝導帯の底側にシフトし、浅いトラップ準位が増加したことを意味している。また、トラップ量の増加により ML 強度は 1.4 程増加した。これは残光と TL 測定結果で得られたトラップ量の増加に対して小さかった。Sr 組成の減少は全トラップ量を増加させた結果 ML 強度の増加にも寄与したが、浅いトラップ準位の数も多く増加させ、ML 強度より残光強度の増加により有利に働いた。

トラップ量が増加した結果は徐らによる報告¹⁴⁾で説明されるように、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_{α} 電子トラップの総量が増加したと思われる。しかし、トラップ深さの変化については明確な原因が分かっていない。今後トラップ準位として働き得る結晶欠陥等を吟味し、構造評価からのアプローチも行う必要があると考える。

4. まとめ

燃焼法を用いて、SAOED 蛍光体を作製した。XRD 測定によって試料は単斜晶アルミン酸ストロンチウムと同定した。Sr 変化量が化学量論組成に対して 4% 減以内では、単相で合成された。Sr 組成を減らすことでトラップ量が 2 倍程度増加した。さらにこのトラップ量の増加に伴い、トラップの平均深さは浅くなることを明らかにした。同時に ML 強度は 1.4 倍ほど増加した。この結果より ML と残光強度の増加がトラップされている電子の数と活性化エネルギーの両方に深く関係していることが明らかになった。

参考文献

- 徐超男: 応力発光による構造体診断技術, NTS, 2012.
- Joel Renaud Ngouanom Gnidakoung, and Gun Jin Yun: Dislocation density level induced divergence between stress-free afterglow and mechanoluminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, *Ceramics International* 45, pp.1794–1802, 2019.
- 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*, pp.284-289, 2000.
- Intrinsic Defects Drive Persistent Luminescence in Monoclinic $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, *J. Phys. Chem.*, 122, 28, pp. 16309-16314, 2018.
- 児玉直弥, 松本知真, 横山宏有, 境健太郎, 前田幸治: 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, *宮崎大学工学部紀要* 20, pp.61-64, 2020.
- 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, pp.110-113, 2004.
- D. Singh, V. Tanwar, A. P. Samantilleke, B. Mari, S. Bhagwan, P. S. Kadyan, and I. Singh: Preparation and Photoluminescence Properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ Green Nanophosphors for Display Device Applications, *J Elec. Mater.* 46, pp.2718-2724, 2016.
- 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 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ phosphors, *Opt. Mater.* 92, pp.46-52, 2019.
- Vishal harma, Amrita Das, Vijay Kumar, Vinay Kumar, Kartikey Verma, H. C. Swart: Combustion synthesis and characterization of blue long lasting phosphor $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and its novel application in latent fingerprint and lip mark detection, *Physica B* 535, pp.149-156, 2018.
- 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 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ combustion synthesized phosphor”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 326, pp.99-102, 2014.
- Shalinta Tigga, Nameeta Brahma, 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* 28, pp.4750–4757, 2017.
- 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.
- W. Hoogenstraaten, *Philips Res. Rept* 13, pp.513-693, 1958.
- C. N. Xu: *Encyclopedia of Smart Materials*, 1, John Wiley & Sons, pp.190-201, 2002.
- Erin Finley, Aria Mansouri Tehrani, and Jakoah Brgoch: