

# 固相反応法で作製した $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ にEuとDyを 添加した蛍光体の発光及び応力発光特性

Luminescence and mechanoluminescence properties of Eu and Dy doped  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  phosphor prepared by solid state reaction

(宮崎大工)

○蛸原正裕, 藤原光二郎, 横山宏有, 前田幸治

# ～背景～

応力発光(ML)・・・圧縮や引張り、ねじれなどの機械的応力によって引き起こされる発光



塗布、スプレー等

応力分布の可視化

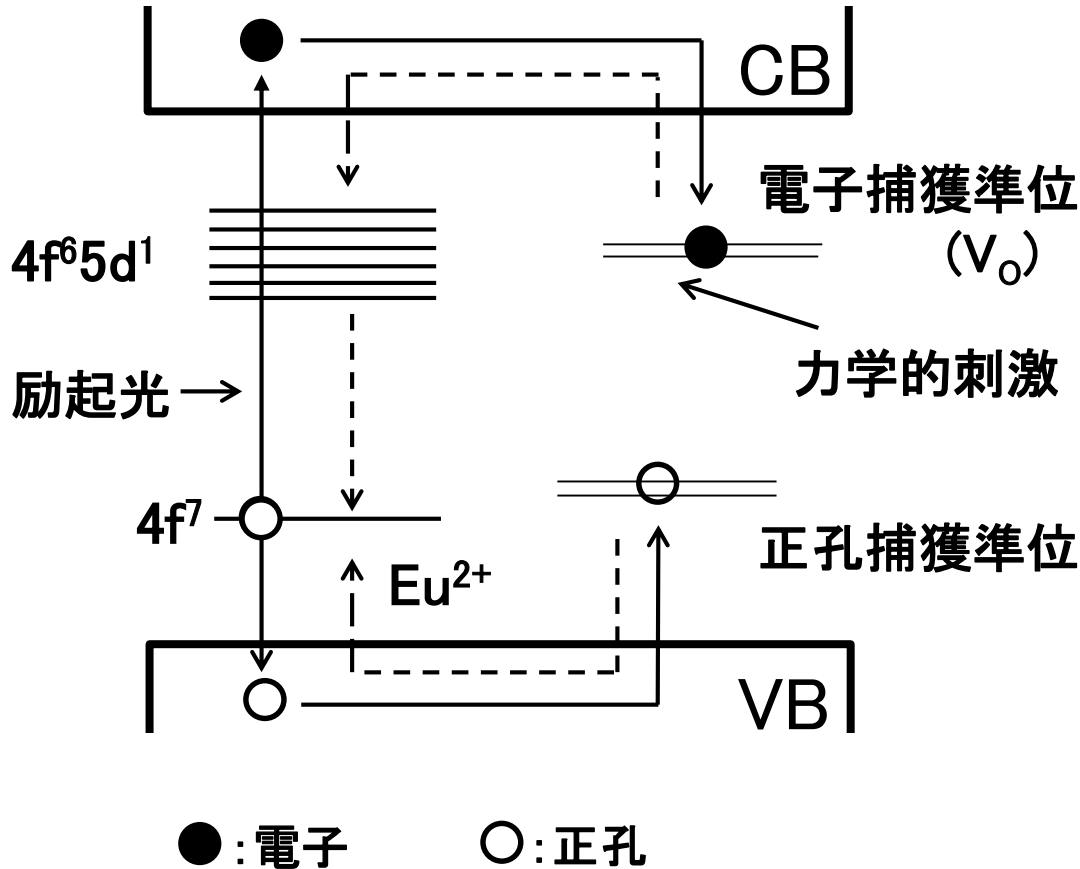


Fig1. 応力発光<sup>[1]</sup>

応用

疲労き裂の検出  
構造体外部の異常検出  
強度・耐久試験

# ～応力発光のメカニズム～



発光中心が励起光を吸収  
電子が伝導帯に励起



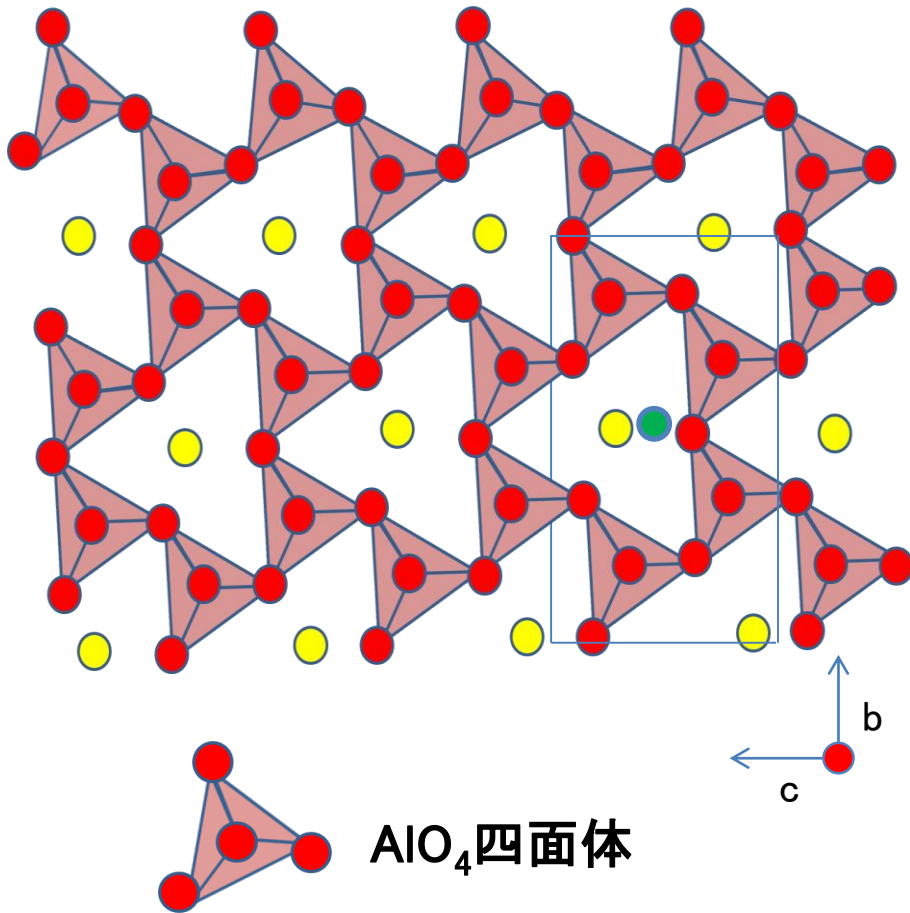
力学的刺激により捕獲準位に  
存在する電子を解放

正孔との再結合により  
発光する

Fig2. 応力発光のメカニズム

応力発光強度の高い $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ が注目

# ～SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の結晶構造～



AlO<sub>4</sub>四面体

● : Sr    ● : O    ● : Eu

Fig3. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の結晶構造<sup>[3]</sup>

- ・スタッフド・トリジマイト型構造
- ・フレキシブルなフレーム構造
- ・柔軟性があり、歪みやすい
- ・発光中心となるEu<sup>2+</sup>イオンはSr<sup>2+</sup>イオンサイトに置換される
- ・酸素空孔が電子捕獲準位となる

# ～これまでの研究～

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  蛍光体

強い応力発光を示す材料

実用化  $\longrightarrow$  さらに強い応力発光強度が必要



$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$  [4]

Dyを共添加することで正孔捕獲準位が増加

# ～研究目的～

応力発光(ML)は、電子および正孔捕獲準位が重要



不純物導入 → 電子捕獲準位の増加を期待

Dyの共添加 → 正孔捕獲準位の増加

不純物導入がML強度に与える影響の評価

# ～作製条件～

表2. 試料の作製条件

試料	$\text{SrAl}_2\text{O}_4$
原料	$\text{SrCO}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{H}_3\text{BO}_3$ , $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , $\text{EuS}$ , $\text{EuF}_3$ $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , $\text{Dy}_2\text{S}_3$
組成	$\text{Sr}_{1-x-z}\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_x, \text{Dy}_z$ (Eu : 1mol% , Dy : 2mol%)
作製方法	固相反応法
作製条件	仮焼き : 1000°C , 5h(空气中)
	本焼き : 1150°C , 5h(還元雰囲気)

## ・PL用試料

厚さ2mm程度のバルク試料

## ・ML用試料

粉末試料 : エポキシ = 1 : 1



ガラス板に塗布(膜厚 : 約0.2mm)

# ～測定方法～

・PL測定(室温) 励起光源: He-Cdレーザー(波長325 nm)

・応力発光測定

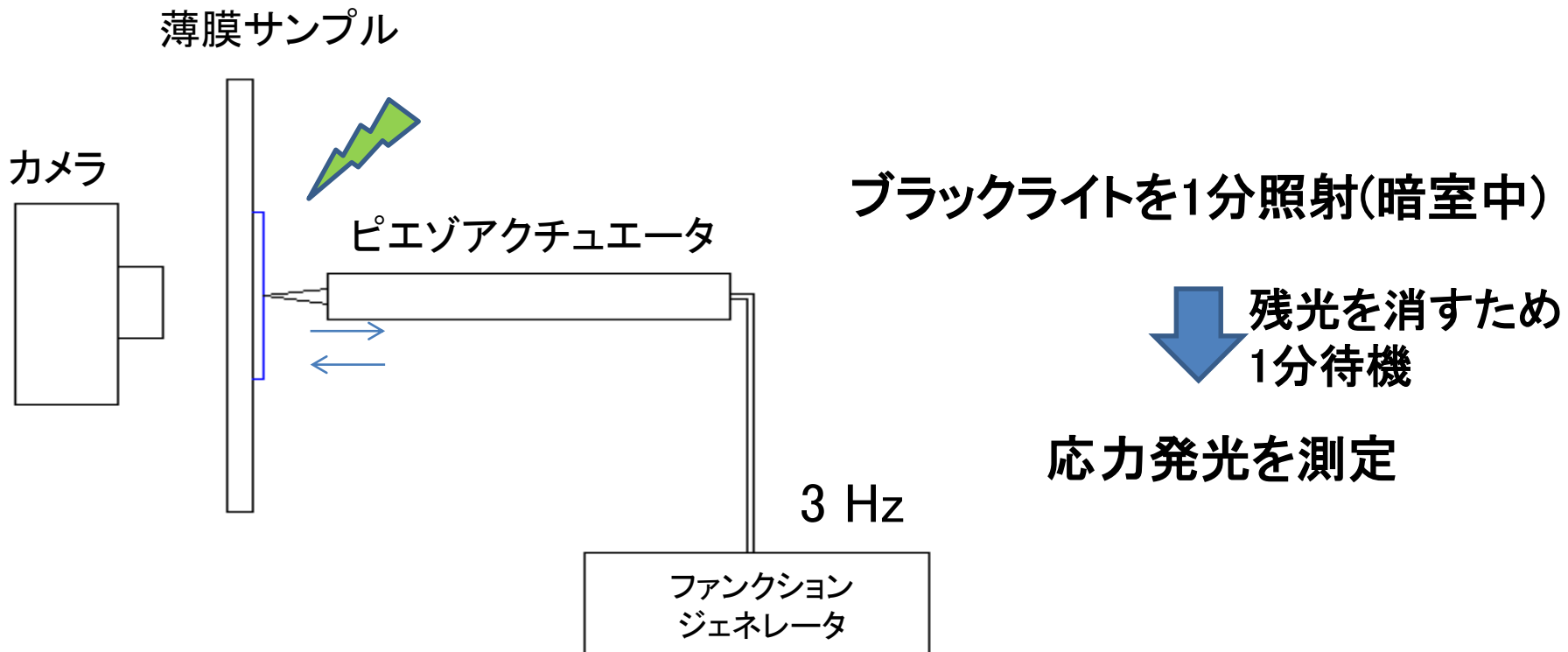


Fig4. 応力発光測定装置



# ～PL測定結果～

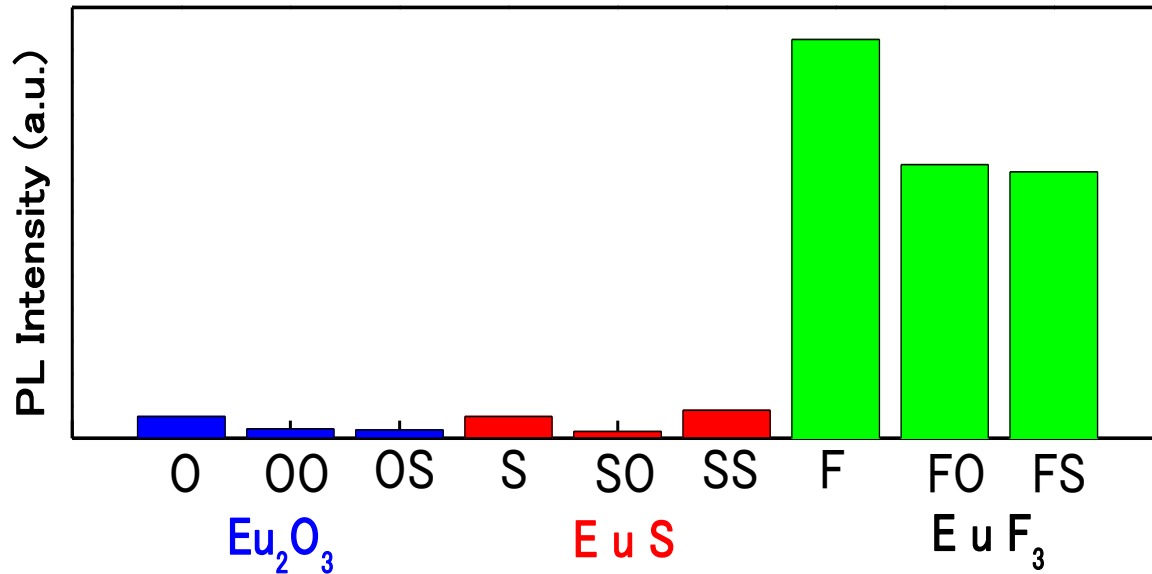


Fig5. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>蛍光体の EuとDyの原料を変えた時のPL強度

表3. 試料名と添加原料

Dy \ Eu	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	EuS	EuF <sub>3</sub>
なし	O	S	F
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	OO	SO	FO
Dy <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	OS	SS	FS

PL強度

EuF<sub>3</sub>を添加した試料は  
PL強度が高い



Fは非発光中心としては  
働かなかった

Dyの共添加によって  
PL強度は減少

# ～ML(応力発光)測定結果～

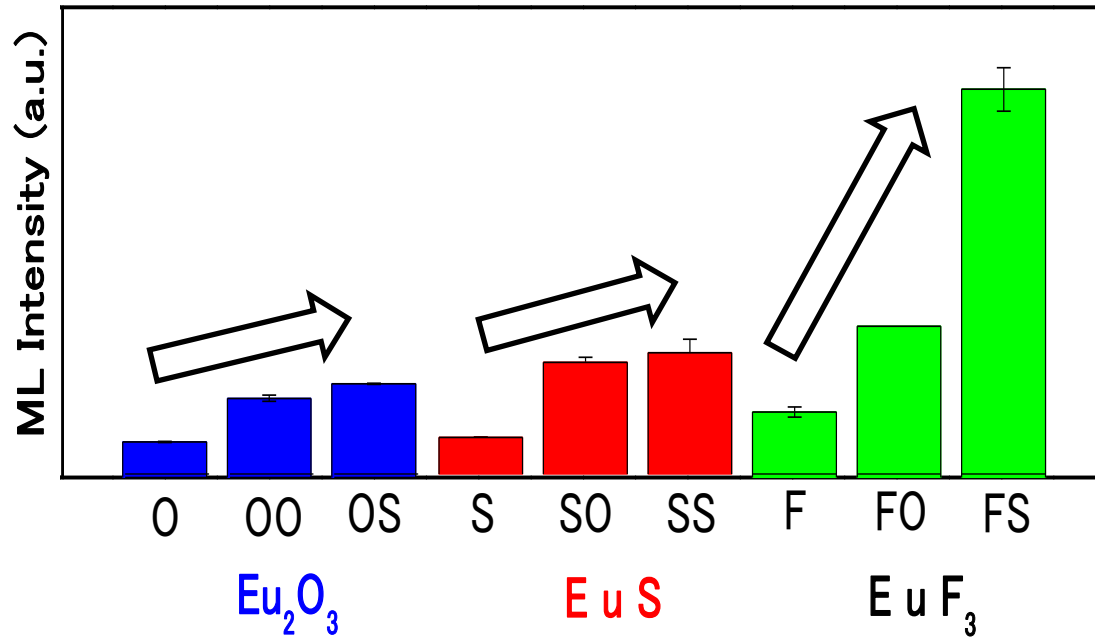
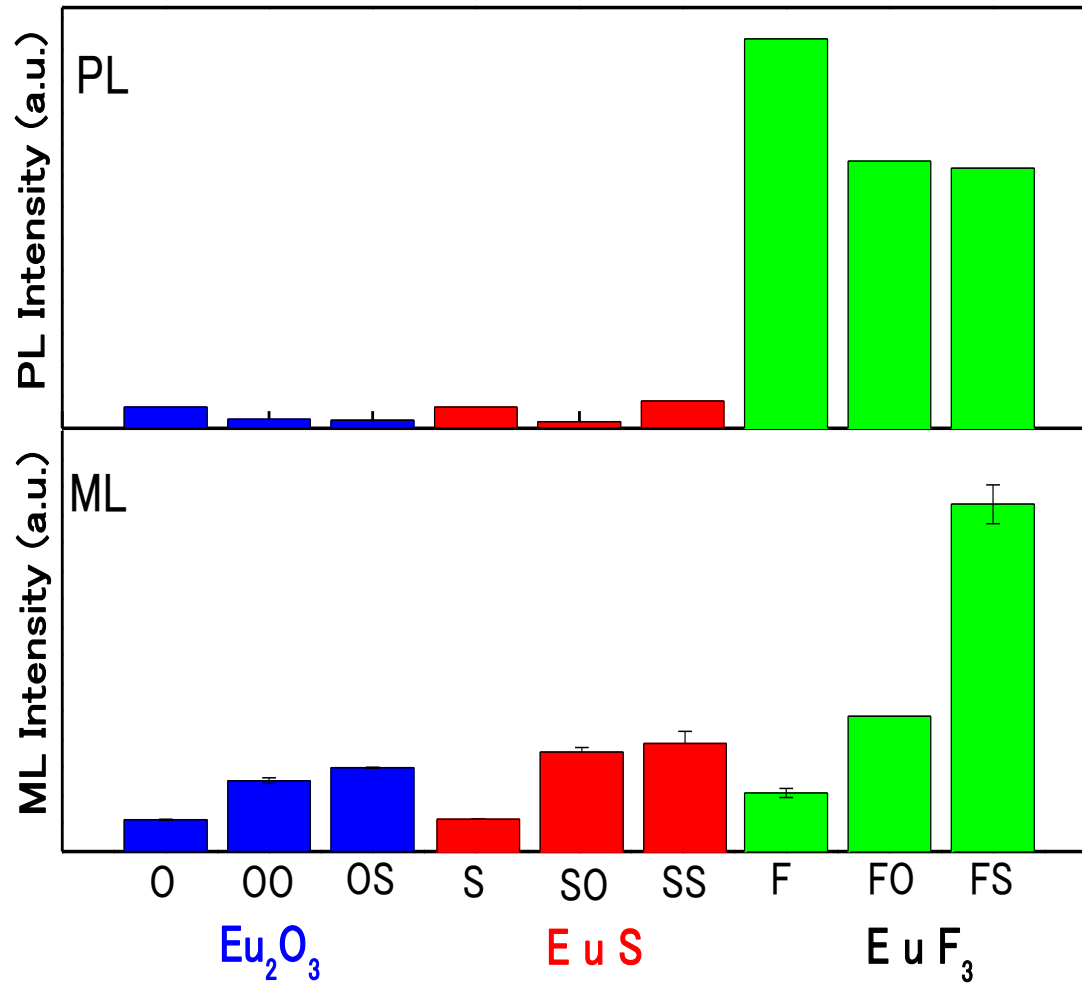


Fig6.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  蛍光体の Eu と Dy の原料を変えた時の ML 強度

## ML 強度

- ・  $\text{EuF}_3$  と  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  を添加した試料が最も ML 強度が強い
- ・ Dy を共添加すると、ML 強度が増大
- ・ S が不純物として含まれる試料で ML 強度が強い

# ～PL, MLの比較～



・EuF<sub>3</sub>を添加した試料は  
PL、ML強度が高い

・PLとMLで逆の傾向

Dy、SはPL強度を下げるが  
ML強度を上げる効果がある



OとSが同族なので、電子捕獲  
準位(V<sub>o</sub>)に影響を与えた

Fig5. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>蛍光体の EuとDyの原料を  
変えた時のPL及びML強度

## ～まとめ～

- ・EuF<sub>3</sub>を添加した試料はPL、ML強度が高くなった
- ・PLでは、F不純物は非発光中心として働かなかったため、PL強度が高くなった
- ・S不純物はPL強度を低くするが、ML強度は高くなる傾向