

3 高輝度な赤色応力発光体を用いた応力が直接目視できるセンサーの開発

石原嗣生, 富田友樹

1 目的

摩擦、衝撃、圧縮などの機械的な外力（応力）によって、直接発光する高輝度・高効率な応力発光体センサーを創製することにより、対象物を選ばず複雑形状の計測が可能、動的対象物もリモートでリアルタイムな計測が可能、三次元的な情報が得られるなど、新たな応力センシングが可能、また、応力分布や歪みの計測をコンピュータによるシミュレーションにより行っていたものが、直接目視することができるため、応力計測技術の新たな展開が期待できる。しかしながら、現時点では、発光強度が十分ではなく、発光時間が短いため、アイデアレベルにとどまっている。現在までの研究から、応力発光のメカニズムとして、ピエゾ効果によるエレクトロルミネッセンスと、摩擦による熱ルミネッセンスの2つのメカニズムを提唱しており、なかでも、ピエゾ効果により発光する ZnS:Mn が最も高輝度な赤色応力発光を示すことを見出している。本研究では、ZnS:Cu に添加することによりトラップ準位の形成が確認されている Ga に着目し、応力発光が直接目視できる程度に高輝度で残光性を有する応力発光体の開発を目的として、微量の Ga 添加が、ZnS:Mn の応力発光特性に及ぼす影響について検討した。

2 実験方法

2.1 試料の作製

ZnS、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ をモル比で ZnS:Mn:Ga=100:1:x (x=0.1,0.2,0.3,0.5,1)の組成になるように秤量し、エタノール中で湿式混合した後、弱還元性雰囲気中 1100 で仮焼した。

2.2 評価

得られた試料は、X線回折測定により結晶構造を、蛍光分光光度計により蛍光特性を調べた。44 μm 以下に粉碎した試料をエポキシ樹脂で固めてディスク状成型体とし、材料試験機を用いて微小ガラス球による圧縮荷重を加え、生じた発光をビデオ観察するとともにモノクロメータで分光し、CCD 検出器およびフォトマルを用いてスペクトルを得た。また、エポキシ樹脂で試料をフィルム状に成型したものを、材料試験機で引張応力を印加した時の発光の様子をビデオカメラで撮影した。

3 結果と考察

3.1 結晶構造

得られた試料の X線回折測定結果を図1に示すが、

Ga 添加濃度 1mol%までは、すべて六方晶系の ZnS の回折線のみが確認された。図2に回折線の位置から求めた格子定数と Ga 添加濃度の関係を示すが、Ga の添加濃度の増加に伴い、a 軸および c 軸の格子定数のどちらも、僅かではあるが小さくなっている。このことは、Zn よりもイオン半径の小さな Ga が Zn のサイトを置換していることを示している。

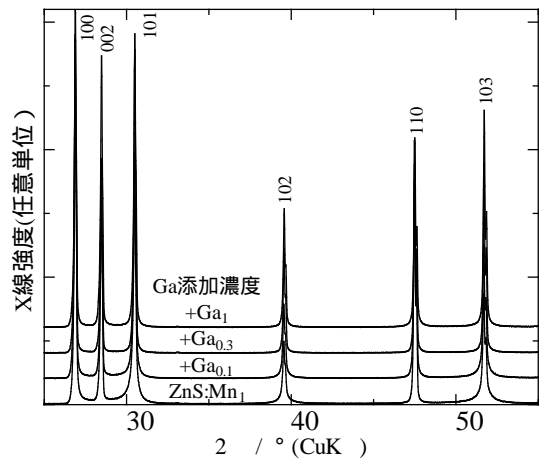


図1 X線回折測定結果

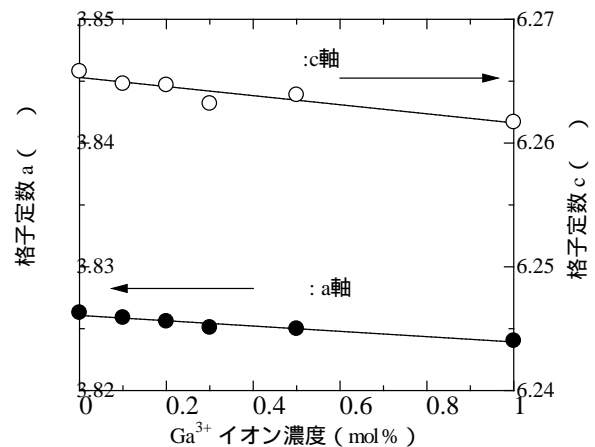


図2 Ga 添加濃度と ZnS 格子定数の関係

3.2 蛍光および応力発光スペクトルとその発光強度

微量の Ga を添加したすべての試料は、 Mn^{2+} の d-d 電子遷移による高輝度な蛍光および応力発光を示した。344nm 励起による蛍光スペクトル(PL)と応力発光スペクトル(ML)を図3に示すが、蛍光スペクトルは、Ga 添加

量の増加に伴いピーク位置が長波長側にシフトするとともに、Ga を 1mol% 添加した試料では、ピークの幅が大きく広がっている。一方、応力発光スペクトルは、Ga 添加量の増加に伴うピーク位置のシフト量は僅かなものであり、また、いずれのピークの幅も、蛍光スペクトルと比較して狭いものであった

蛍光強度は、Ga を 0.1mol% 添加することにより、無添加のものと比較して約 5.5 倍と大幅に増加し、さらに添加量が増加するに伴い僅かではあるが減少する傾向が見られた。応力発光強度は、Ga を 0.1mol% 添加することにより、無添加のものと比較して約 2 倍と大幅に増加した。さらに添加量が多くなると応力発光強度は単調に減少し、0.5mol% 以上添加した試料では、無添加の試料よりも応力発光強度が減少した(図 4)。

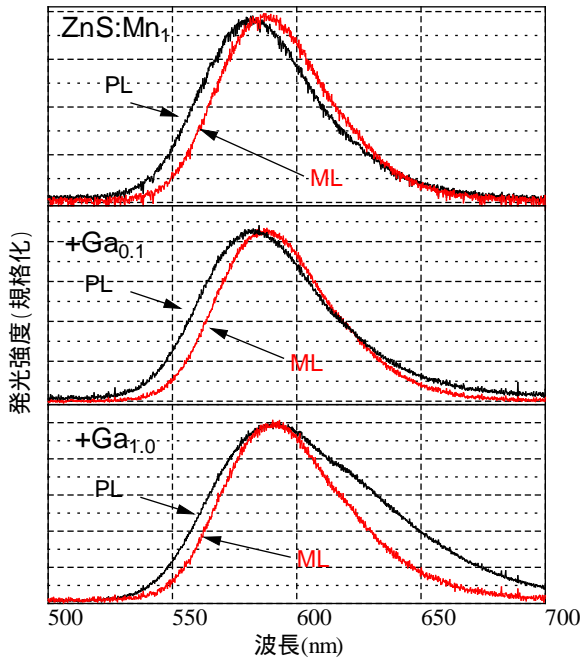


図 3 蛍光スペクトルと応力発光スペクトルの比較

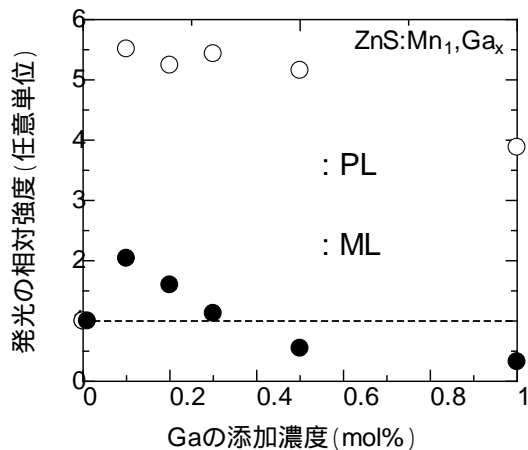


図 4 Ga 添加濃度と蛍光および応力発光強度の関係

3.3 応力発光挙動とセンサーへの応用

ディスク状試料に微小球で局所的な応力を印加した時の応力発光の様子を図 5 に示すが、蛍光灯下の明るい状況でも、応力発光が目視で十分に観察できた。その時に得られた最大の発光輝度は、 82cd/m^2 であった。さらに、フィルム状試料に引張応力を印加すると、応力が集中する箇所が特に明るく発光し、応力センサーとして利用可能であることが示された(図 6)。

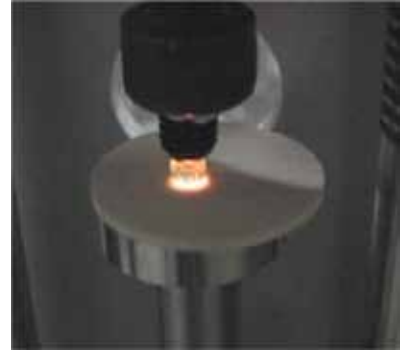


図 5 微小球での応力印加時の発光の様子



図 6 フィルム状試料の応力分布の観察結果

4 結 論

応力発光が直接目視できる程度に高輝度で残光性を有する応力発光体の開発を目的として、Ga 添加が ZnS:Mn の応力発光特性に及ぼす影響について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

微量の Ga を添加したすべての ZnS:Mn 試料は、 Mn^{2+} の d-d 電子遷移による赤色の応力発光を示した。

応力発光強度は、Ga を 0.1mol% 添加することにより、無添加のものと比較して約 2 倍と大幅に増加した。

蛍光灯下の明るい状況でも応力発光が十分に確認できるほど発光輝度が増加した試料が得られた。さらに、フィルム状試料に引張応力を印加すると、応力が集中する箇所が特に明るく発光し、応力センサーとして利用可能であることが示された。

(文責 石原嗣生) (校閲 柏井茂雄)