

4 微量 Ga 添加 ZnS:Mn の応力発光強度に及ぼす焼成温度の影響

石原嗣生

1 目的

機械的な外力により発光する応力発光材料は、遠隔での応力センシング、応力分布のビジュアル化への応用が検討されている。なかでも、ZnS:Mn は、古くから高輝度な応力発光を示す材料として知られている。当センターでは、応力発光が直接目視できる程度に高輝度で燐光性を有する応力発光体の開発を目的として、ZnS:Mn にトラップ準位の形成を検討してきた。その結果、現在までに、ZnS:Mn へ Ga を 0.1mol% 添加した場合に、応力発光強度が約 2 倍に増加することを見出している。

本研究では、希薄な Ga を添加した ZnS:Mn の仮焼温度が応力発光強度に及ぼす影響について調べた。

2 実験方法

ZnS、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ をモル比で ZnS:Mn:Ga=100:1:0.1 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°C から 1300°C で仮焼した。

得られた試料は、蛍光分光光度計により蛍光特性を、X 線回折測定により結晶構造ならびに格子定数を調べた。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、生じた発光スペクトルおよびその強度を CCD 検出器およびフォトマルを用いて測定した。

3 結果と考察

種々の温度で仮焼した $ZnS:Mn_1Ga_{0.1}$ 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。その応力発光(ML)および蛍光(PL)の相対強度を図 1 に示す。図中の強度は、Ga を添加せずに 1100°C で仮焼した $ZnS:Mn_1$ の ML 強度および PL 強度をそれぞれ 1 とした場合の相対強度を示している。図より ML 強度は、1100°C と比較して、より高温の 1200°C および 1250°C で仮焼した試料の方が増加し、約 2.5 倍となり、さらに温度が高い 1300°C では逆に減少した。それに対して、PL 強度は、仮焼温度が高くなるに従い、単調に減少した。仮焼温度による ML スペクトルのピーク位置およびピーク幅には、ほとんど変化が見られなかった。一方、燐光特性を比較すると仮焼温度が高いほど燐光寿命が長くなっており、トラップ準位の形成が考えられる。

X 線回折測定の結果を図 2 に示す。仮焼温度が高くなるに従い a 軸、c 軸のどちらの方向も格子定数が単調に減少している。このことは、弱還元雰囲気中で仮焼して

いるため、高温になるほど硫黄の欠陥が多く生じ、格子が縮んだことによると考えられる。

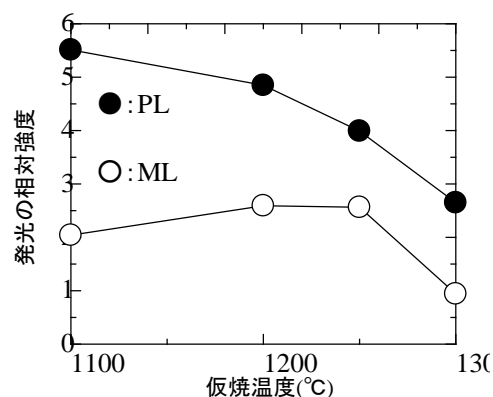


図 1 仮焼温度と蛍光強度および応力発光強度の関係

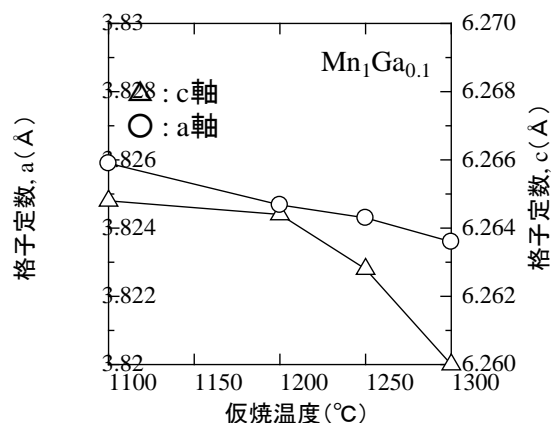


図 2 仮焼温度による格子定数の変化

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、0.1mol% Ga を添加した ZnS:Mn の仮焼温度が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。

- ① 応力発光強度は、仮焼温度が高くなるに従い増加し、1250°C で最大となった。
- ② 仮焼温度が高くなるに従い格子定数が単調に減少していることから、硫黄の欠陥が生じていると考えられ、その適度な格子欠陥の生成が応力発光強度の増加に繋がっていると推測された。

(文責 石原嗣生) (校閲 柏井茂雄)