

高強度応力発光材料の設計と発光機構に関する研究

上村, 直

<http://hdl.handle.net/2324/1441284>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名：上村 直

論文題名：高強度応力発光材料の設計と発光機構に関する研究

区 分：甲

論 文 内 容 の 要 旨

応力発光とは機械的な外力（圧縮、摩擦、引っ張り）を加えることによって発光するユニークな現象である。当研究グループは、構造物の応力分布を検出・可視化するための力学センサとして、応力発光現象が利用可能であることを世界に先駆けて提唱し、材料開発研究からデバイス作製など基礎から応用まで幅広い研究を展開している。実際に力学センサとして利用するためには応力に対して強く発光する材料の開発が要求されるが、これまでに十分な応力発光強度が得られていないことが大きな課題であった。このような背景のもと、本論文は新しい応力発光材料の合成および応力発光機構解明を通して、高強度応力発光材料の設計法を提案することを目的に進めたものであり、以下に示すように第1章から第6章までの構成から成る。

第1章「序論」では、応力発光とその応用技術に関する概要をまとめた。また、応力発光材料開発研究の最新動向を詳述するとともに、これまでに提案されてきた応力発光強度増強の手法と課題点を整理し、そのなかで本研究の位置づけを行った。

第2章「 $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ の応力発光プロセス」では、既存の応力発光材料の結晶構造と類似構造を持つリン酸塩化合物を選択し、スクリーニング探査による材料探索を行った結果、新しい高強度応力発光材料 $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ を見出した。さらに $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ の応力発光特性や熱発光特性、電場発光特性を整理することによって、応力発光現象が $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 結晶内の酸素空孔に捕捉された電子と Eu^{2+} との再結合に起因することを明らかにした。

第3章「 $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$ ($n=1, 2, \infty$) の応力発光増強プロセス」では、第2章で得られた知見を基に、ペロブスカイト型酸化物に電荷補償効果を利用して欠陥（格子欠陥・空孔）導入を試みた結果、Ruddlesden-Popper型ペロブスカイト構造を有する一連の化合物群 $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$ ($n=1, 2, \infty$) に応力発光を発現させることに成功した。Figure 1(a)に示すようにこの化合物群の応力発光特性は非常にユニークで、250Nの荷重印加時における $n=\infty$ の応力発光強度を1とすると、 $n=1$ で100倍以上、 $n=2$ で1000倍以上と n に依存して応力発光強度が大きく異なる。特に $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ ($n=2$)は上下からの荷重印加に対して目視可能な強いオレンジ色の応力発光を示す(Fig.1(b)参照)。この研究成果により、従来の課題であった応力発光強度増強という問題点は解決できた。また、蛍光特性や吸光特性、構造物性を整理した結果、層状ペロブスカイト化合物では Sm^{3+} 周りの局所構造が変化し、 $\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 間で電荷移動状態が形成されていることを見出し、この電荷移動状態の形成が高強度応力発光材料の創出に重要なポイントであると提案した。

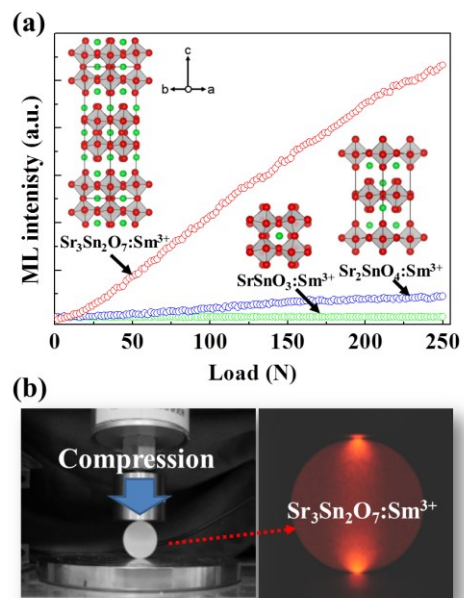


Figure1(a)応力発光応答曲線。

(b) $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ ($n=2$)の応力発光の様子。

第4章「 $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Eu}^{3+}$ ($n=1, 2, \infty$) のフォトクロミックプロセス」では、第2章、第3章で得られた知見を基に、 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 間の電荷移動状態を利用した $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Eu}^{3+}$ ($n=1, 2, \infty$) のフォトクロミック現象を取り上げ、層状構造に基づく電荷移動状態の形成が応力発光だけでなくフォトクロミズムにも大きく影響を与えることを見出した。また、結晶内の格子欠陥・空孔濃度を上げることによってフォトクロミック特性が著しく増強することを明らかにし、層状構造-電荷移動状態-格子欠陥の制御により材料中の発光特性・吸光特性を増強させることができると提案した。

第5章「 $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Nd}^{3+}$ ($n=1, 2, \infty$)の近赤外蓄光および応力発光プロセス」では、 Nd^{3+} をドーピングした $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, \infty$) を取り上げ、近赤外領域における応力発光、蓄光特性を検討し、第2章、第3章、第4章で得られた知見の検証を行った。前章の結果と同様に、近赤外応力発光強度は母体結晶の層状化によって著しく増強することを見出し、層状化における電荷移動の形成が高強度応力発光に重要なポイントであることを実証した。さらに、結晶内の格子欠陥・空孔濃度を上げることによって近赤外蓄光強度を2桁以上増強させることに成功し、層状構造-電荷移動状態-格子欠陥が発光強度の増強に重要な役割を果たすことを示した。

第6章「総括」では、本研究の総括を実施し、高い応力発光強度を実現させるための材料設計法として以下の3点を提案した。

1. **欠陥構造の導入**: 応力発光は格子欠陥・空孔にトラップされたキャリア (電子あるいはホール) と発光中心との再結合に起因している。格子欠陥・空孔濃度の増加により、捕獲するキャリア密度が増えるために、応力発光増強が可能となる。したがって欠陥構造の導入は高強度応力発光材料設計に欠かせない。
2. **希土類イオンの電荷移動状態**: 応力発光強度は発光中心である希土類イオンの発光効率に依存する。希土類イオン-酸素間の電荷移動状態は、発光中心の発光効率を向上させるのに有効な手法であることから、高強度応力発光材料設計に重要である。
3. **ペロブスカイト構造の選択**: ペロブスカイト型酸化物は単純な結晶構造であるために発光機構解明のモデル材料として適しているだけでなく、結晶構造の制御、そして欠陥構造制御が容易である。従って応力発光材料の結晶構造としてペロブスカイト構造を選択することで上記手法 (1), (2) を協奏的に制御することが可能となり、高強度応力発光材料を効率よく創出することができると考えている。本研究で主として取り上げたRuddlesden-Popper型ペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, \infty$)は層状構造-電荷制御-格子欠陥を利用した応力発光強度増強を初めて達成したものであり、今後は実験的な面だけでなく理論的な考察も行っていくことで、より洗練された高強度応力発光材料設計指針になるものと考えている。

本研究「高強度応力発光材料の設計と発光機構に関する研究」に関連して、Ruddlesden-Popper型ペロブスカイト構造 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ の第一原理エネルギーバンド計算を付録に取り上げた。これまでに SrSnO_3 と Sr_2SnO_4 に関しては第一原理エネルギーバンド計算の報告があるものの、 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ に関しては報告がなされていない。そこで、固体量子論に基づく第一原理エネルギーバンド計算法を用いて $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ のエネルギーバンド計算を行ったところ、光学的バンドギャップは4.15 eVとなり、実験値4.13 eVとよい一致を示した。また価電子帯頂上付近ではエネルギーバンドの分散が小さく光生成したホールの有効質量が大きいことが明らかになった。また伝導帯は分散が大きいため、光生成した電子の有効質量は小さいと考えられる。今後、希土類イオンをドーピングした $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, \infty$)に対して第一原理エネルギーバンド計算を実行することで、高強度応力発光材料設計指針につながる重要な知見が得られると考える。