

新奇物性解明のための精密構造解析Ⅲ —結晶構造解析から見た応力発光のメカニズム—

久保園 紘士*・山田 浩志***・徐 超男***・鄭 旭光**

Structural Analysis for Novel Materials Exhibiting Exotic PropertiesⅢ -Correlation between Structure and Mechanoluminescence-

By

Hiroto KUBOZONO, X.G. ZHENG, Hiroshi YAMADA and C.N. XU

Abstract: This work aims at revealing the correlation between the crystal structure and mechanoluminescence. Structural analysis has been carried out on mechanoluminescence material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (SAO:Eu) and luminescence material $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (SAO:Eu). These two materials have similar crystal structures but show contrastingly different light-emission property. Correlation between the lattice anisotropy and the mechanoluminescence is revealed.

Key words: Mechanoluminescence, Luminescence, Local crystal structure.

1. 研究背景

ブラウン管やプラズマディスプレイ、蛍光灯など日常生活の中には多くの発光体が使われている。これらは電子線、紫外線などの励起エネルギーにより基底状態にある電子が励起され、再度基底状態に戻るときに発光を示す。一方、外部からの機械的なエネルギー（圧縮、引っ張り、ねじれ、摩擦など）によって励起する発光体が存在し、応力発光体と呼ばれている¹。破壊の際に発光する現象は知られていたが、弾性変形領域で発光する応力発光体はあまり知られていない。その中で $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (SAO:Eu) は弾性領域で強い発光を繰り返し示す事が発見され次世代の応力センシングデバイスなどへの応用が期待されている^{2,4}。一例として SAO:Eu 円盤状サンプルが上下から圧力を受けて発光する様子を図1に示し、強い応力のかかった所がより強く発光している様子を確認できる。このように応力分布を可視化できる特性から、注目を集めているが、発光のメカニズムについては明確な理解が得られていない。

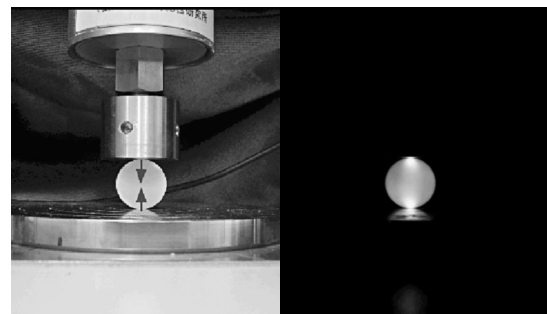


図1 応力発光の様子（産総研九州センター）

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ は応力発光体であると同時に、時計の文字盤などに使われる蛍光体として、一般的によく知られた発光材料でもある。蛍光体の多くは母体結晶に付活剤と呼ばれる微量の不純物イオンを分散させ、この不純物イオンが光の吸収、放射現象を起して発光体となる。この不純物イオンは発光中心と呼ばれ、主に遷移金属や希土類およびアクチニドイオンが使われる。発光中心の励起エネルギー準位は周囲の結晶場の影響を受けて変化し、各物質により異なる励起波長や、蛍光波長を示す事が知られている。特に $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ の発光中心である Eu^{2+} イオンは励起エネルギー準位が周囲の結晶場に影響されやすく、母体結晶の構造によって様々な発光スペクトルを示す。これは Eu^{2+} イオンの励起状態が $4f^65d^1$ であり、 d 電子が比較的広がった電子分布をもつため

平成 18 年 5 月 1 日受理

*工学系研究科物理学専攻博士前期課程

**理工学部物理科学教室

***産総研九州センター

©佐賀大学理工学部

である。このことは逆に結晶場の理解によって蛍光特性を理解できる可能性を示している。

応力発光もまた蛍光のメカニズムと同様に発光中心となるイオンの励起によって発光すると考えられている。したがって応力発光メカニズムの解明において、発光中心周囲の結晶構造の正確な理解は重要といえる。

応力発光体の発光中心と周囲の結晶構造の関係について考えるためには、応力発光体が固有に持つ構造的特徴について把握する必要がある。そこで比較対象として SAO:Eu と類似した構造をもつ $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ に注目した。表 1 は SAO:Eu と CAO:Eu の特徴についてまとめたものである。SAO:Eu、CAO:Eu の結晶構造は共にスタッフドトリジマイト構造に分類され^{5,6}、さらに蛍光特性を示す点でも類似している。しかし SAO:Eu は応力発光特性を有するのに対し CAO:Eu は応力発光特性を示さない。本研究は、強力な X 線源である放射光を用いて CAO:Eu の構造を詳細に調べ、さらに SAO:Eu の構造と比較することにより、応力発光体の構造的特長を抽出する事を目的とした。

表 1 SAO:Eu と CAO:Eu の構造と発光特性の比較

	$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ (SAO:Eu)	$\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (CAO:Eu)
構造	スタッフドトリジマイト構造	
蛍光	あり (緑色)	あり (青色)
応力発光	あり (緑色)	なし

2. 実験

粉末 X 線回折実験のためにゾル・ゲル法で合成した化学組成 $\text{Eu}_{0.01}\text{Ca}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4$ の粉末状試料を用意した。スタッフドトリジマイト構造は対称性が低く、重なりあったピークが多数存在する事から通常の特異 X 線での精密解析は困難である。そこで本研究は放射光 X 線を利用した。実験は Spring-8 BL02B2 ラインに設置された大型デバイ・シェラー型回折装置を利用して行い格子定数、温度因子、などを各温度で細かく比較するため 100K から 400K の温度範囲で測定を行った。実験により得たデータはリートベルト法を用いて解析し、格子定数、各原子位置、等方性温度因子、プロファイル等の各パラメーターを精密化し、さらに、結晶中での電子相互作用について調べるため、マキシマムエントロピー法を用いて結晶内の 3 次元電子密度分布を決定した。解析にはリ

ートベルト解析用ソフト RIETAN2000 を使用し構造の表示には 3 次元構造描画ソフト VENUS を使用した。

3. 解析結果及び考察

実験では非常に鋭いピークを持つ解析に適したデータを得る事ができた。各温度データの比較から 100K~400K で構造相転移は確認されず、全てのデータに対して HÖRKNER らが報告したモデルをもとに解析を行った。解析結果の 1 例を図 2 に示す。解析データのずれを示す R 因子も低く、十分に精密な結果が得られたといえる。

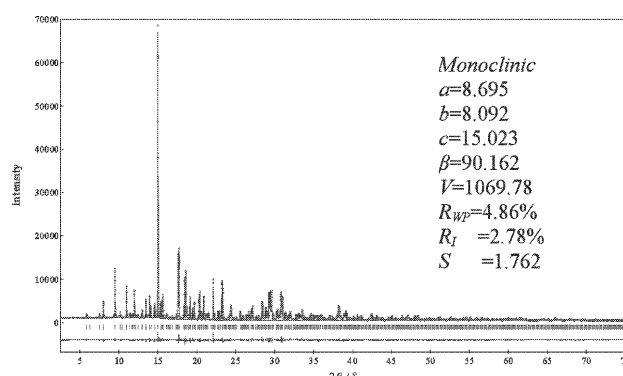
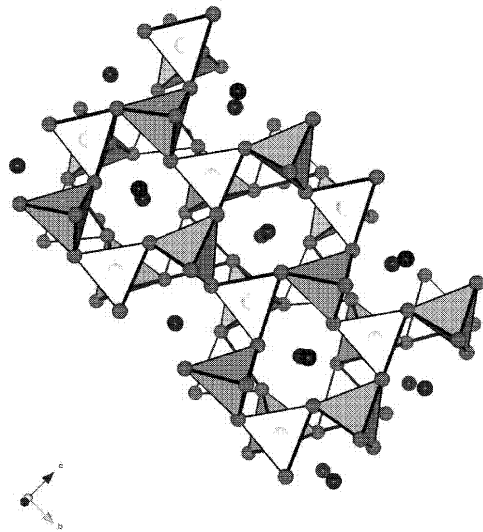


図 2 CAO:Eu (室温) リートベルト解析結果

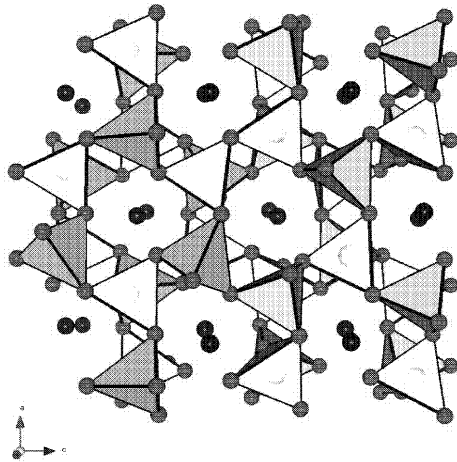
図 3 は SAO:Eu と CAO:Eu の結晶構造を描画した物である。スタッフドトリジマイト型構造は、 AlO_4 四面体の頂点酸素を共有して作られる六員環を特徴とし、それが 3 次元的に積み重なったフレームワーク構造を形成している。そして、フレームワークの隙間には電荷補償のため陽イオン (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Er^{2+}) が収容されている。このような構造のため結晶全体で歪みが生じやすく、発光中心の周囲の結晶場は変化しやすいと考えられる。図 4 は結晶内の電子密度を描画したものである。Al と O の間に電子密度が存在し、Al と O は共有結合的な振舞いを示しているといえる。一方 Sr/Eu、Ca/Eu が占有するサイトは球状の電子分布が存在しており、イオンの振舞いを示す事が確認できる。

ところで、 AlO_4 四面体の連結方式は SAO:Eu と CAO:Eu とでは異なる⁷。図 5 に図 3 を 90 度回転させ、六員環を水平に見た図を示す。ここでは 2 つの連結方式の違いを明確化するため、紙面上方向に頂点を差し出す四面体と紙面下方向に頂点を差し出す四面体を色分けして示し、それぞれ U、D と呼ぶ事にする。色分けした四面体を六員環の垂直方向から確認すると四面体連結方式の違いが明らかになる

(図6)。この表示法によると SAO:Eu の六員環は全て UDUDUD 型の構造をしている、それに対し CAO:Eu の六員環は UDUUDD 型と UDUDUD 型の複雑な連結方式をとっている。



SAO:Eu [100]方向から

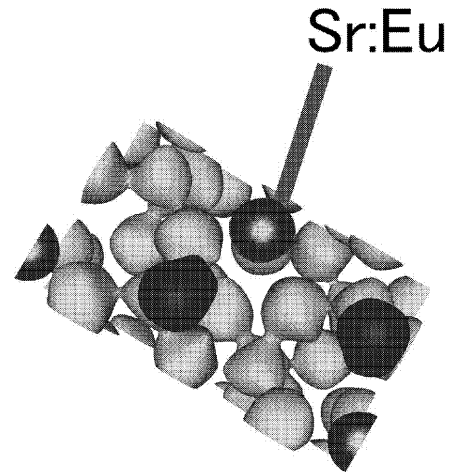


CAO:Eu [010]方向から

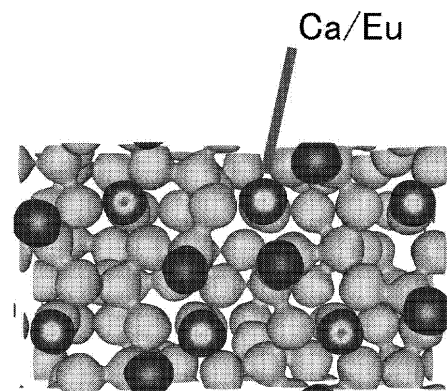
図3 SAO:Eu と CAO:Eu 結晶構造

このような構造的特徴は、格子定数の温度依存性にも反映されている。図7は SAO:Eu:Eu と CAO:Eu の格子定数の温度依存性を示したものである。この図はすべての格子定数値を 100K の値で規格化し、相対変化量として示している。SAO:Eu:Eu は温度上昇に伴って a 軸 b 軸は線形的に増加しているの対

し c 軸にはほとんど変化なく、格子の変化が異方的であるといえる。一方、CAO:Eu はすべての軸が線形的に増加し、格子の変化は等方的であるといえる。これは、SAO:Eu:Eu の格子変化が異方的であり、CAO:Eu は等方的であることを示している。SAO:Eu:Eu、CAO:Eu は共に蛍光体であり、構造も近い事から格子変化の異方性が応力発光に寄与している可能性が高い。



SAO:Eu [100]方向から



CAO:Eu [010]方向から

図4 SAO:Eu, CAO:Eu₃ 次元電子密度分布 (0.5 e/Å³)

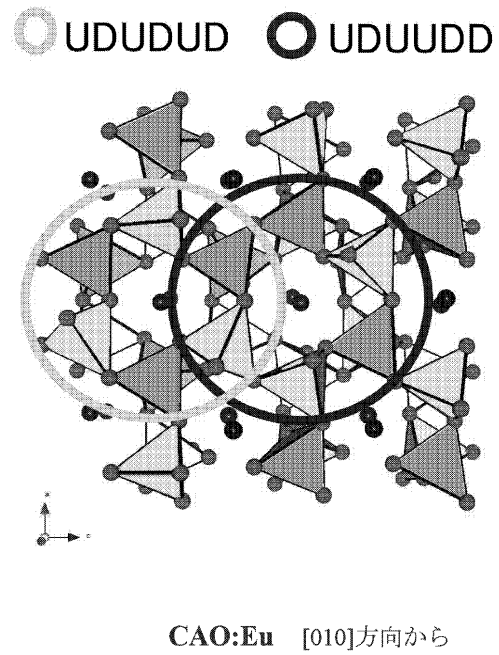
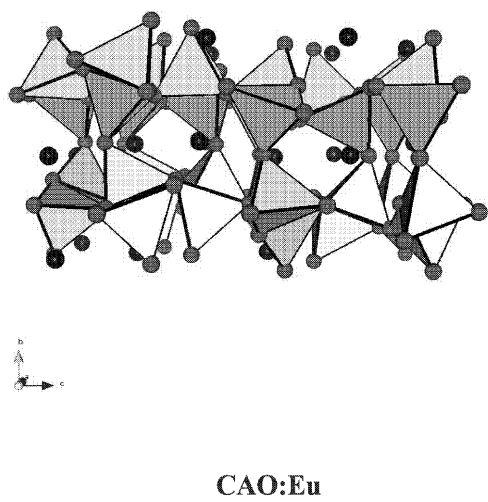
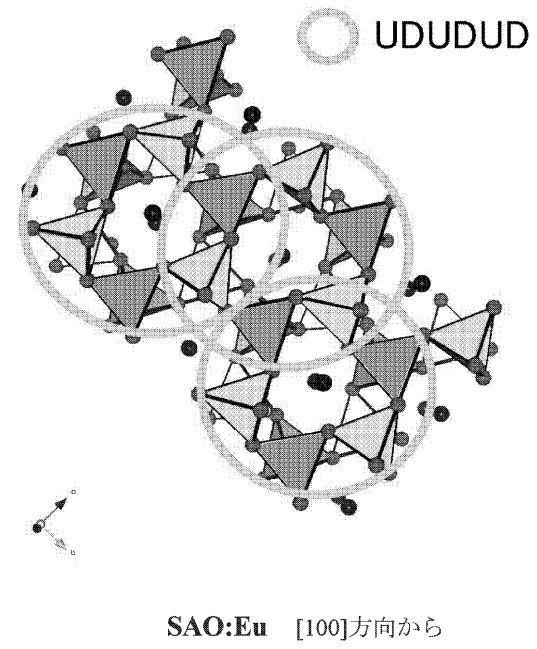
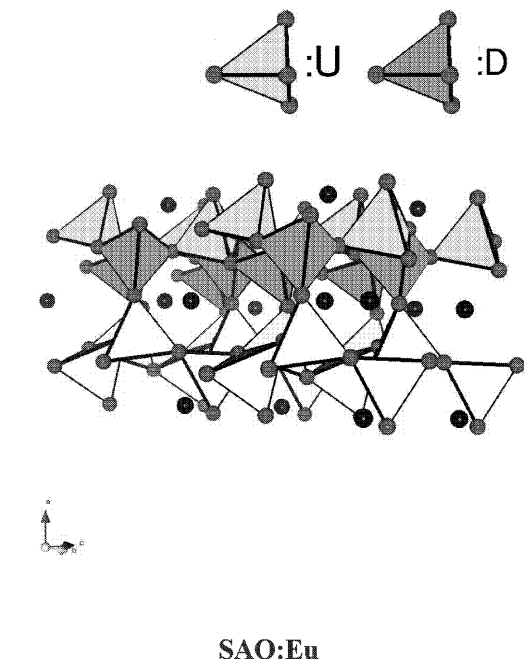


図5 六員環を横から見た図

四面体頂点を上に突き出すものをU (up) 下に突き出すものをD (down) として色分けしてある。

図6 四面体の連結方式の違い

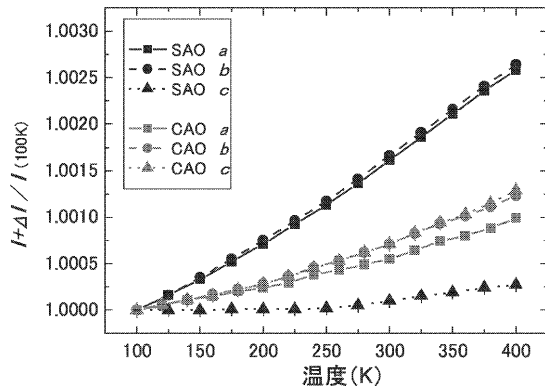


図 7 SAO:Eu と CAO:Eu の格子定数温度依存性の比較 (100K の格子定数で規格化)

4. 結論

本研究は応力発光体の構造と発光特性の相関を調べるために応力発光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (SAO:Eu) と応力発光を示さない蛍光体 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (CAO:Eu:Eu) の結晶構造を比較した。放射光粉末 X 線回折実験及びリートベルト解析の結果から以下の結果を得た。

1、SAO:Eu と CAO:Eu:Eu は共にスタッフトリジマイト構造に分類され、 AlO_4 四面体の六員環を積み重ねたフレームワーク構造をもつが、 AlO_4 四面体の結合方式に違いがある。

2、SAO:Eu と CAO:Eu:Eu では格子定数の温度依存性に違いがある。SAO:Eu は a, b 方向にのみ大きく変化し異方的であるのに対し CAO:Eu:Eu は a, b, c が等方的に変化する。

上記の違いから $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ で見られた格子の異方性が応力発光の発現に寄与している可能性が高いと結論できる。

参考文献

- (1) 徐 超男, 高輝度応力発光体の開発とその応用 in 「新規クロミック材料の設計・機能・応用」シーエムシー出版 (2005).
- (2) C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, X.G. Zheng, Appl. Phys. Lett. **74**, 2414 (1999).
- (3) C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, X.G. Zheng, Appl.

Phys. Lett. **74**, 1236 (1999).

(4) C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, X.G. Zheng, Appl. Phys. Lett. **76**, 179 (2000).

(5) A.-R. SCHULZE, HK.MÜLLER-BUSCHBAUM, Z. Anorg. Allg. Chem. **475**, 205-210 (1981).

(6) WHÖRKNER, HK.MÜLLER-BUSCHBAUM, J. Inorg. Nucl. Chem. **38**, 983-984 (1976).

(7) 伊藤祐敏, 坂野史朗, 鈴木一孝, 稲垣道夫, 窯業協会誌 **87** [7], 344 (1979).