

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：17104

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17895

研究課題名(和文)ペロブスカイト型酸化物の力学-光エネルギー変換機構解明と材料設計

研究課題名(英文) Mechano-electro-optoelectronic conversion in perovskite oxides

研究代表者

上村 直 (Kamimura, Sunao)

九州工業大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：80737370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：結晶構造制御および希土類イオンの微量添加により、ペロブスカイト型酸化物の力学-光エネルギー変換機能の創出に成功した。しかし、なぜ力学的刺激で発光するのは明らかになっていない。そこで本研究では、Ruddlesden-popper型 $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2, \dots$ ) の内、 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  ( $n=2$ )、 $\text{SrSnO}_3$  ( $n=1$ ) を対象に、希土類ドーピングを行い、結晶構造と応力発光特性の相関を基礎的に解明することを目的とした。その結果、対称中心を持たない結晶構造において力学-光エネルギー変換が効率よく達成されることが明らかとなり、強誘電性・圧電性が大きく関与していることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We have successfully developed the functional materials with mechano-electro-optoelectronic conversion. This unique property offers the advantages of wireless detection and nondestructive analysis, making it a promising candidate for various applications, such as stress sensing and damage diagnosis, and in particular for immediate in situ dynamic visualization of stress distribution in industrial plants and buildings. Using ferroelectric matrix with lanthanide ion doping, we have achieved high-performance mechano-electro-optoelectronic conversion. This unusually mechano-electro-optoelectronic conversion is attributed to the enhancement of a radiative recombination of carriers near the lanthanide ion sites under mechanical stimuli. The present discovery provides new research opportunities, not only for exploring piezo-photonic material, but also for applying stress-sensing devices.

研究分野：材料化学

キーワード：光物性 材料化学 材料工学

### 1. 研究開始当初の背景

一般的に発光材料の励起源としては紫外線や電子線、X線、放射線、電界、化学反応などが知られている。一方で機械的な外力（摩擦、衝撃、圧縮、引っ張りなど）を加えることによって発光する現象も古くから知られており、機械発光と呼ばれてきた。機械発光現象は材料の変形様式に従って、破壊発光と変形発光に分類される。破壊発光は材料の破壊に伴う発光であるが、変形発光は破壊を伴わない発光であり、材料の変形過程に応じてさらに塑性変形発光と弾性変形発光に分類される。塑性変形発光については放射線を照射したアルカリハライドや高分子に関しての報告があるが、弾性変形領域の発光に関してはこれまでに強く発光する材料は開発されてこなかった。

1990年代後半、産業技術総合研究所の徐らにより微弱な動的弾性変形に対して目視可能な変形発光体  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  が開発され、またこの材料を用いることで構造物の応力分布の可視化に成功したことから、新しいセンサ材料として一躍脚光を浴びることになった。現在、応力発光センサとして構造物の危険予知など様々な応用分野への利用が期待されている。徐らはこのような弾性変形領域において繰り返し発光を示す新しい発光材料を「応力発光体」と定義し、これまでにアルミン酸塩 ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  [緑色発光]、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Ho}^{3+}$  [紫外発光]、 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  [青色発光]、 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  [青色発光]、 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$  [橙色発光]、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  [青色発光]、 $\text{SrMg}_2\text{P}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  [紫色発光]) など多くの応力発光体が報告されている。

このように応力発光体における発光色の多色化や材料の多様化が進む一方で、応力発光機構（弾性変形発光機構）に関しては不明な点が多く、材料設計の指針は確立されていない。今後、応力発光現象のさらなる理解と発展に向けて、応力発光機構の解明は必須の課題であり、得られた知見を材料設計にフィードバックしていくことが重要である。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、Ruddlesden-popper 型  $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2, \dots, \infty$ ) の内、 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$  ( $n=1$ )、 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  ( $n=2$ )、 $\text{SrSnO}_3$  ( $n=\infty$ ) を対象に、希土類ドーピングを行い、結晶構造と応力発光特性の相関を基礎的に解明することで、強い応力発光を与える結晶構造を明らかにすることを第一の目的としている。とくに  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  が機械的刺激に対して強く発光することを見出したため、 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  の構造物性や発光特性を解明し、応力発光過程の詳細を明らかにすることを第二の目的としている。

### 3. 研究の方法

各種ペロブスカイト粉末は固相法により作製した。発光中心イオンとして添加する希土類元素にはネオジムやサマリウムを用いた。応力発光の評価は独自の計測システムを用いて次のような手順で行った。まず測定用サンプルとして、粉末試料とエポキシ樹脂を混合して直径 25 mm、厚さ 15 mm の円柱状ペレットを作製した。そして、材料試験機を用いてこのペレットに上側から三角波形の圧縮荷重を加えることにより、その応力発光を評価した。応力発光強度は光電子増倍管とフォトカウンタからなる光計測システムにより測定し、また応力発光スペクトルに関しては二次元光子計測型分光測光装置器により評価した。その他、強誘電特性評価や第一原理計算など、実験・理論の両面から多角的に検討した。

### 4. 研究成果

第一の目的でもある“強い応力発光を与える結晶構造を明らかにすること”に関しては、対称中心を持たず、かつ自発分極を許す結晶構造が好ましいことを実験的に明らかにした。図1に示したのは、Ruddlesden-popper 型  $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2, \dots, \infty$ ) の結晶構造である。Ruddlesden-popper 型ペロブスカイト構造は、 $\text{SnO}_6$  八面体がお互いに頂点共有した2次元シートを構成単位とし、 $n$  の数に応じてこの2次元シートの厚み（ペロブスカイトユニットの数）が[001]方向に増加する層状ペロブスカイト構造である。

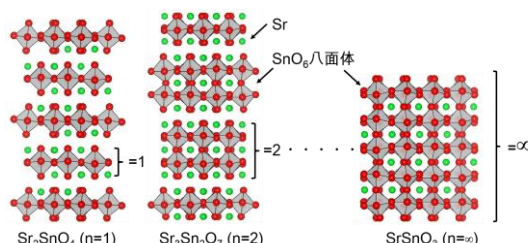


図1. Ruddlesden-popper 型  $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2, \dots, \infty$ ) の結晶構造

粉末中性子回折実験で得られた初期の研究結果 (M. A. Green *et al.*, *Int. J. Inorg. Mater.* 2000) では、 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  が斜方晶 (空間群  $Cmcm$ ) であることが示された。しかしながら、最近の理論研究では、 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  における  $\text{SnO}_6$  八面体の歪が誘起する Hybrid improper ferroelectrics に由来する非対称中心構造が提案されている。そこで、 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$  の多結晶セラミックスペレットを作製し、透過型電子顕微鏡を用いて電子回折図形を観察したところ、 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  の空間群は  $A2_1am$  であることが新たに判明し、対称中心をもたない構造であることが明らかとなった。また、ダブルパルス三角波法により自発分極が確認されたことから、 $A2_1am$  が妥当であると判断した。

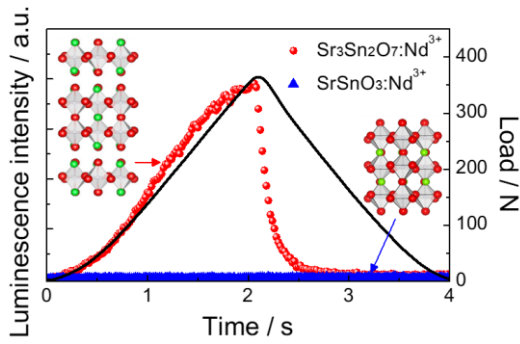


図 2.  $\text{Nd}^{3+}$  を 1 mol% ドーピングした  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  (赤丸) と  $\text{SrSnO}_3$  (青丸) の応力発光応答曲線。黒線は圧縮荷重の印加波形を示す。

図 2 に  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$  と  $\text{SrSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$  の応力発光応答曲線を比較した様子を示す。図から明らかなように、層状ペロブスカイト構造  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$  の応力発光は通常のペロブスカイト構造  $\text{SrSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$  の応力発光よりも大きい。 $\text{SrSnO}_3$  が常誘電体 (空間群  $\text{Pnma}$ ) であることを考慮すると、応力発光に好ましい結晶構造は中心対称を持たず、かつ自発分極を許す構造であると考えられる。

次に、第二の目的 “ $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$  の応力発光過程の詳細を明らかにする” を達成するために、応力発光特性をさらに注意深く検討した。図 3 のように、 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$  の応力発光は、900, 1079, 1348 nm にそれぞれピークを持つシャープなスペクトルを示す。これは  $\text{Nd}^{3+}$  の励起状態  ${}^4\text{F}_{3/2}$  から基底状態  ${}^4\text{I}_j$  ( $J=9/2, 11/2, 13/2$ ) の電子遷移に帰属される。したがって、 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$  の応力発光は、希土類イオンの 4f-4f 内殻遷移に由来している。また、リートベルト解析の結果から、 $\text{Nd}^{3+}$  は  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  の  $\text{Sr}^{2+}$  サイトに置換固溶していることが明らかとなった。

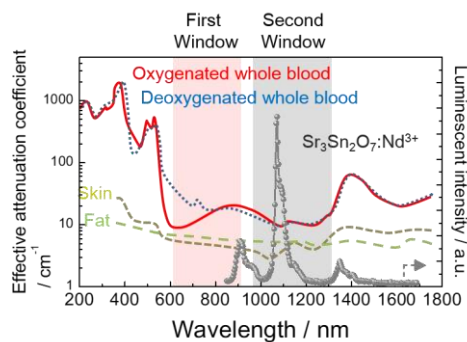


図 3.  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$  の応力発光スペクトル (灰色) と生体組織 (血液・皮膚・脂肪) の吸収スペクトル。 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$  の応力発光スペクトルは、生体透過性の高い領域に位置しているため、生体組織の力を光の強度分布として可視化する新奇なプローブとして活用できると思われる。

さらに本研究で得られた  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$  の応力発光特性の重要な知見を図 4. に示す。 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$  の応力発光強度は圧縮荷重を繰り返し印加するにつれて徐々に減少していく傾向にあるが、材料に外部から紫外光を照射すると応力発光強度は完全に回復する。

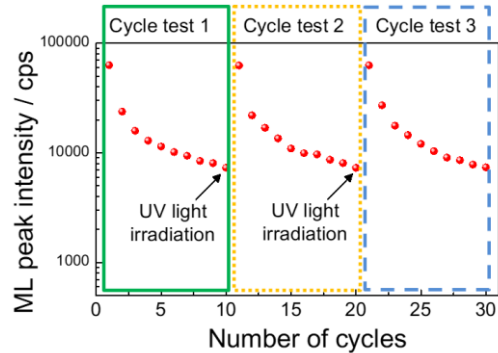


図 4. 繰り返し荷重に対する  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$  の応力発光強度の減衰特性と回復現象。印加荷重の波形は図 2 と同様である。

このような外部励起による応力発光強度の回復現象は、結晶中の電荷トラップの存在が深く関与していると考えられる。すなわち、紫外光照射によって励起されたキャリア (電子 or ホール) が電荷トラップに捕捉され、それらのキャリアが応力発光現象に関与しているものと思われる。そこで  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$  の熱ルミネッセンス測定を行い、電荷トラップの準位を求めた。図 5 に得られた結果を示す。

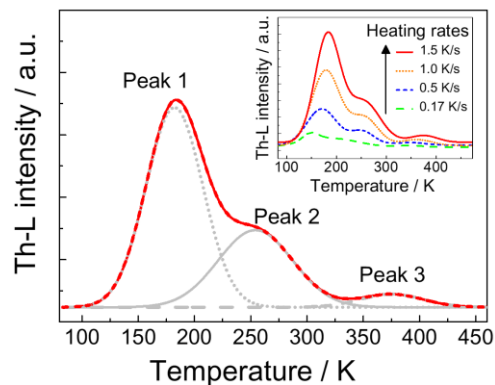


図 5. 1.5K/s の昇温速度で得られた  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$  の熱ルミネッセンスグロー曲線。挿図は各昇温速度で計測した時の熱ルミネッセンスグロー曲線を示している。

測定温度範囲において 3 つのピークをもつブロードなグロー曲線が観察された。また挿図からも明らかなように、グロー曲線のピーク位置は昇温速度が速くなるにつれて徐々に高温側にシフトしている。電荷トラップの深さ、すなわちトラップされたキャリアの活性化エネルギー  $E$  は熱ルミネッセンスにおける輻射再結合過程が一次反応形で表わされると仮定して次の式で表わされる。

$$E = -k \ln (\beta / Tm^2) / (1/Tm)$$

この式において $\beta$ は昇温速度、 $Tm$ はグロー曲線のピーク温度、 $E$ は活性化エネルギー、 $k$ はボルツマン定数である。活性化エネルギー $E$ を求める方法としては *Hoogenstraaten* の方法が良く使われており、各昇温速度でのグロー曲線のピーク位置温度の逆数 ( $1 / Tm$ ) に対して  $\ln (\beta / Tm^2)$  をプロットしそのデータ点を結ぶ直線の傾きから計算する。そこで、それぞれ3つのブロードなピークの活性化エネルギー $E$ を計算した結果、 $Sr_3Sn_2O_7:Nd^{3+}$ の電荷トラップの準位は Peak1: 0.16 eV、Peak2: 0.47 eV、Peak3: 1.40 eV と算出された。この結果は、欠陥にトラップされたキャリアが室温 (約 0.03 eV) において熱的に放出される確率が非常に小さく安定して存在していることを意味している。

本研究で得られた実験結果を参考に  $Sr_3Sn_2O_7:Nd^{3+}$ の応力発光プロセスを提案する (図6参照)。基底状態にある  $Nd^{3+}$ 中の4f電子は紫外線照射により伝導帯まで励起され、伝導帯を通り酸素欠陥にトラップされる。ここに外部応力が加えられると結晶の変形に伴い結晶中の各原子位置が本来の位置よりもわずかに変位する。この原子位置の変位により電場が増強される。この電場により結晶欠陥にトラップされた電子は解放され、ネオジムイオンで再結合することにより近赤外光を発する。

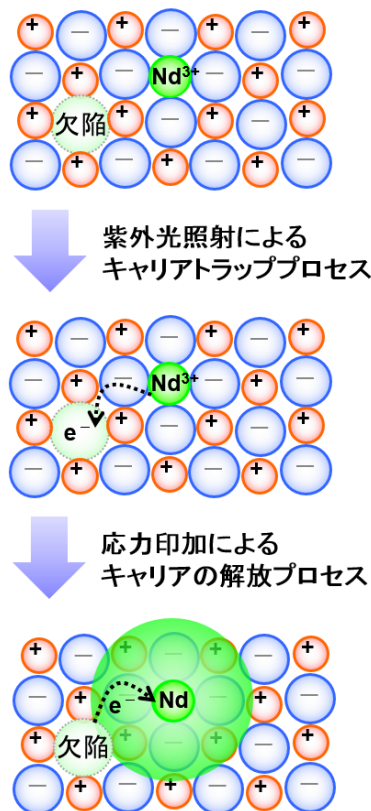


図6. 本研究で提案する  $Sr_3Sn_2O_7:Nd^{3+}$ の応力発光プロセス。

したがって、繰り返し荷重に対しては発光に寄与するキャリアの数が減少してくために、次第に発光強度も低下していく (図4参照)。ただし、紫外光を材料に照射し、キャリアを励起することで、減少したキャリアを再充填することが可能であるので、繰り返し応力発光を起こすこと自体は問題ない。

以上のように  $Sr_3Sn_2O_7:Nd^{3+}$ の応力発光現象は微視的で複雑なメカニズムが関与しているが、母体結晶内にキャリアを捕獲するための欠陥 (空孔や不純物イオンのドーピング)、そして対称中心を持たない結晶構造が重要であることが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① Toshiki Tsubota, Kotaro Ishimoto, Satoshi Kumagai, Sunao Kamimura, Teruhisa Ohno, Cascade use of bamboo as raw material for several high value products: production of xylo-oligosaccharide and activated carbon for EDLC electrode from bamboo, *Journal of Porous Materials* (2018). DOI: <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0567-6>. 査読有
- ② Sunao Kamimura, Shungo Abe, Toshiki Tsubota, Teruhisa Ohno, Solar-driven  $H_2$  evolution over  $CuNb_2O_6$ : Effect of two polymorphs (monoclinic and orthorhombic) on optical property and photocatalytic activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 356, 263-271 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.039>. 査読有
- ③ Sunao Kamimura, Yuki Kubo, Toshiki Tsubota, Teruhisa Ohno, Photoelectrochemical synthesis of aniline from nitrobenzene in a neutral aqueous solution by using a p-type  $Cu_2ZnSnS_4$  electrode, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 225, 445-451 (2018.). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.021>. 査読有
- ④ Junie Jhon M. Vequizo, Sunao Kamimura, Teruhisa Ohno, Akira Yamakata, Oxygen Induced Enhancement of NIR Emission in Brookite  $TiO_2$  Powders: Comparison with Rutile and Anatase  $TiO_2$  Powders, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 20, 3241-3248 (2018). DOI: [10.1039/C7CP06975H](https://doi.org/10.1039/C7CP06975H). 査読有
- ⑤ Eero Holmström, Simiam Ghan, Hitoshi Asakawa, Yasuhiro Fujita, Takeshi Fukuma, Sunao Kamimura, Teruhisa Ohno, and Adam S Foster, Hydration Structure of Brookite  $TiO_2$  (210), *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 121(38), 20790-20801 (2017). DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b05524](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05524). 査読有
- ⑥ Sunao Kamimura, Naoki Beppu, Yousuke Sasaki, Toshiki Tsubota and Teruhisa Ohno,

- Platinum and indium sulfide-modified  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, 10450-10456 (2017). DOI: 10.1039/C7TA02740K. 査読有
- ⑦ Sunao Kamimura, Chao-Nan Xu, Hiroshi Yamada, Gerard Marriott, Koji Hyodo and Teruhisa Ohno, Near-infrared luminescence from double-perovskite  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7\text{:Nd}^{3+}$ : A new class of probe for in vivo imaging in the second optical window of biological tissue, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 125(7), 591-595 (2017). DOI: 10.2109/jcersj2.17051. 査読有
- ⑧ Sunao Kamimura, Shinpei Yamashita, Shungo Abe, Toshiki Tsubota, Teruhisa Ohno, Effect of core@shell (Au@Ag) nanostructure on surface plasmon-induced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 211, 11-17 (2017). DOI: [https:// doi.org/ 10.1016/ j.apcatb.2017.04.028](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.028). 査読有
- ⑨ Junie Jhon M. Vequizo, Hironori Matsunaga, Tatsuya Ishiku, Sunao Kamimura, Teruhisa Ohno, and Akira Yamakata Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on Brookite  $\text{TiO}_2$  Powders: Comparison with Anatase and Rutile  $\text{TiO}_2$  Powders, *ACS Catalysis*, Vol. 7, 2644-2651 (2017). DOI: 10.1021/ acscatal.7b00131. 査読有
- ⑩ Toshiki Tsubota, Masaki Morita, Sunao Kamimura, Teruhisa Ohno, Performance as electrode of electrical double layer capacitor of activated carbon prepared from bamboo using guanidine phosphate and  $\text{CO}_2$  activation, *Journal of Porous Materials* (2017). DOI: [https:// doi.org/ 10.1007/s10934-017-0390-5](https://doi.org/10.1007/s10934-017-0390-5). 査読有
- ⑪ Toshiki tsubota, Daisuke nagata, Sunao kamimura, Teruhisa Ohno, Partial Delignification as Pretreatment for Nanoporous Carbon Material from Biomass, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 17(1), 815-820 (2017). DOI:10.1166/jnn.2017.12534. 査読有
- ⑫ Sunao Kamimura, Yousuke Sasaki, Masaki Kanaya, Toshiki Tsubota, Teruhisa Ohno, Improvement of selectivity for  $\text{CO}_2$  reduction by using  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  electrodes modified with different buffer layers (CdS and  $\text{In}_2\text{S}_3$ ) under visible light irradiation, *RSC Advances*, Vol. 6, 112594-112601, (2016). DOI:10.1039/c6ra22546b. 査読有
- ⑬ Nobuhiro Sagara, Sunao Kamimura, Toshiki Tsubota, Teruhisa Ohno, Photoelectrochemical  $\text{CO}_2$  reduction by a p-type boron-doped g- $\text{C}_3\text{N}_4$  electrode under visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 192(5), 193-198 (2016). DOI:10.1016/j.apcatb.2016.03.055. 査読有
- ⑭ Sunao Kamimura, Masanobu Higashi, Ryu Abe, Teruhisa Ohno, Fabrication of a porous  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  photocathode for photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation and significant effect of surface modification by ZnO necking treatment, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 4, 6116-6123 (2016). DOI: 10.1039/c6ta01567k. 査読有
- ⑮ Sunao Kamimura, Takeshi Miyazaki, Ming Zhang, Yuqing Li, Toshiki Tsubota, Teruhisa Ohno, (Au@Ag)@Au double shell nanoparticles loaded on rutile  $\text{TiO}_2$  for photocatalytic decomposition of 2-propanol under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 180, 255-262 (2016). DOI: 10.1016/ j.apcatb.2015.06.037. 査読有
- [学会発表] (計 6 件、すべて招待講演)
- ① 上村 直、機械的刺激で発光する光機能性材料、第 10 回 最先端の光の創成を目指したネットワーク研究拠点プログラム、2018 年 1 月 23 日、京都府京都市
- ② 上村 直、力学的刺激で発光するペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の開発とバイオイメージングへの応用、光電相互変換第 125 委員会 239 回研究会、2017 年 12 月 15 日、東京都千代田区
- ③ 上村 直、機械的刺激で発光する機能性セラミックスの開発と応用、第 18 回 情報フォトンクス研究グループ研究会、2017 年 09 月、福岡県福岡市
- ④ 上村 直、バイオ分野への応用を指向した応力発光材料の設計と開発、応力発光技術コンソーシアム平成 29 年度総会・第 1 回講演会・第 1 回社会インフラ検査分科会、2017 年 05 月 19 日、福岡県福岡市
- ⑤ Sunao Kamimura, Design and development of near - infrared mechanoluminescent materials as a new class of nanoprobe for in vivo imaging, The 2nd Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials、2016 年 12 月 茨城県つくば市
- ⑥ 上村 直、力学的刺激で発光する光機能性材料の創製とナノ光源センサへの応用、第 21 回規則性多孔体研究会セミナー、招待講演、2016 年 12 月 福岡県北九州市

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者：上村 直

( KAMIMURA, Sunao )

九州工業大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号：80737370