

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360296

研究課題名（和文） 量子切断効果を利用した近赤外応力発光体の開発とその物性解明

研究課題名（英文） Development of infrared mechanoluminescent materials using the quantum cutting effect and its physical properties

研究代表者

山田 浩志（YAMADA HIROSHI）

独立行政法人産業技術総合研究所・生産計測技術研究センター・主任研究員

研究者番号：90415761

研究成果の概要（和文）：微量な希土類イオンを選択・添加する技術を開発することにより応力発光の発光波長を近赤外領域へ変換することに成功し、明環境下での応力発光計測へ目処をつけた。添加したイオンへのエネルギー伝達効率（量子効率）を定式化し評価した結果、量子効率は最大で30%程度と目標に掲げていた100%以上は達成できなかった。ただしエネルギー共鳴伝搬による量子切断効果が確認できたことから、添加イオンや母体材料を変えることによりさらなる量子効率の改善が期待できる。

研究成果の概要（英文）：The infrared mechanoluminescent (ML) materials have been successfully developed by co-doping suitable rare-earth ions and the development of the doping method. This achievement will be important roles for the ML measurement technique under photo-environment. Formulating the energy transfer efficiency (the quantum efficiency: QE), the QE could be evaluated to the 30 % less than 100 %, of which value was lower than the target value. However the further improvement of the quantum efficiency could be expected by optimizing the combination of the dopant ions and the matrix because the quantum cutting effect could be confirmed in this study.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：センサー材料、光機能材料、蛍光体、近赤外発光、応力発光体

## 1. 研究開始当初の背景

材料の動的変形により光を発する非常にユニークな新機能性発光材料が、1990年代半ばに産業技術総合研究所の徐超男により開発され「応力発光体」と名づけられた。その

後、徐の研究グループが中心となり新しい応力発光体の材料開発とその物性解明が精力的に進められ、それと同時に応力発光材料の応用に向けた研究開発も活発に進められて

おり、基礎・応用の両面から大きな関心が寄せられている。これまでに、アルミン酸塩化合物、ケイ酸塩化合物、アルミナ珪酸塩化合物、リン酸塩化合物、チタン酸塩化合物、硫化物等の母体材料に遷移金属・希土類金属の不純物イオンを微量添加することにより紫外から赤色までの可視光を発する応力発光体が発現されている。初期の応力発光体開発では、主に人間の目で見えることを目的にその発光波長が選択されてきたが、CCD カメラや光検知デバイスでの計測という観点からは波長が700~2000nmの近赤外領域の方が多くの利点をもつ。そのひとつとして、明環境下での応力発光計測があげられる。すなわちこれまでの応力発光体は発光波長領域が蛍光灯の波長帯域と重なるため、微弱な応力発光信号は蛍光灯スペクトルの中に埋もれてしまい暗環境下での計測に限られていた。ところが近赤外応力発光体ではこの問題が回避されるため、測定環境の影響の少ない計測が可能となるメリットがある。また近赤外は生体透過性が良好なため、現在進められている応力発光体の生体センシングへの応用に対して非常に有効であるなどその実現が産業界等から待望されている。このような研究背景の中、近赤外応力発光体の開発が国内外の大学・研究機関で進行中であるがその実現には未だ至っていない。

これまでの研究から、応力発光体には次のような特徴があることが明らかとなっている。①基本結晶構造としてSiO<sub>4</sub>やAlO<sub>4</sub>などの四面体を構成要素としたフレキシブルな3次元フレームワーク構造を有すること。②不純物イオン(発光中心)は非対称中心位置に存在すること。③強誘電性(強弾性)を有すること。④発光中心のイオンが励起光によって価数変化し易いこと。このような応力発光体の特徴を材料設計指針として、我々は様々な

発光色を示す応力発光体の開発を精力的に進めてきた。これまでにSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>(紫外)、CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>(青)、SrCaMgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>(青緑)、Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>(深緑)、(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>(赤)などの多彩な発光色を示す応力発光材料を開発してきたが、発光波長が700nm以上の近赤外領域に関しては未だ開発には成功していない。その要因の一つに、近赤外発光を示すイオンの電子遷移が主に希土類イオンの4*f*-4*f*遷移であり、これらは5*s*5*p*軌道の遮蔽効果により非常に安定した電子軌道を有するため応力発光に必要な価数変化を示す可能性が低いためだと推測される。

以上説明した通り、近赤外応力発光体を実現するためには、以前とは異なる材料設計指針の下で取り組む必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究プロジェクトでは、これまで実現が困難であった近赤外領域に発光を有する応力発光体の創製を目的とする。それと同時に応力発光メカニズムそのものの解明も視野に研究を進めた。

「研究の方法」で詳述するが、本プロジェクトでは近赤外応力発光を実現するために、量子切断効果と呼ばれる現象の適用を試みた。この現象は太陽光発電の効率を上げる方法に使えるとして、最近脚光を浴びており、この現象を利用することにより発光波長を可視光領域から近赤外まで延長させることが可能となる。さらに理論的に100%以上の量子効率も達成可能であることから、応力発光計測の高感度に繋がる技術として期待が大きい。また学術的な観点からは、応力発光現象が、深い準位にトラップされたキャリアの応力による励起過程とイオン-母体間、イオン-イオン間のエネルギー伝達挙動に関係していることから、応力(歪み)とキャリアが結合した物理系として興味深い学問領

域と言える。

### 3. 研究の方法

近赤外発光を実現させる方法として、本プロジェクトでは量子切断効果の利用を提案し、その実証を行った。量子切断効果とは別名ダウンコンバージョンとも呼ばれ、1フォトンの吸収に対して2個のフォトンが放出される現象である。一方、通常的光ルミネセンスは1個のフォトンの吸収に対して1個のフォトンが放出される。一般に光ルミネセンスでは励起光によるフォトンの吸収と発光によるフォトンの放出は同一イオン上で起こり、前者のエネルギーよりも後者のエネルギーの方が低く、その差はストークスシフトと呼ばれ格子振動（フォノン）として結晶内に放出される。一方、量子切断効果においては、励起と吸収は別々のイオンで起こり、このイオン間でエネルギー共鳴伝達が起こることで2つ以上のフォトンが放出されるので、理論的100%以上の量子効率を期待できる。このような考え方は以前から理論的に考案されていたが、1999年に Wegh 等によって  $\text{LiGdF}_3:\text{Eu}^{3+}$  が 200% 近い量子効率を示すことが報告され、大きな関心をもたれるようになった。その後、量子切断効果を利用して可視光領域の吸収フォトンをも2フォノン化して太陽光発電の高効率化を実現させよ

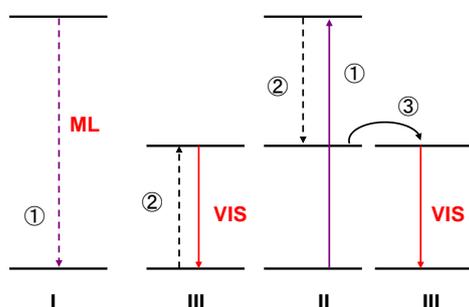


図1 可視応力発光から赤外発光への波長変換を説明するエネルギーダイアグラム。

うという動きが活発化している。

次に量子切断効果の概念を説明する。図1に応力発光を担うイオン (I)、量子切断を担うイオン (II)、赤外発光を担うイオン (III) 間のエネルギー伝播の様子を模式的に示した。

イオン I による応力発光 (ML) エネルギーは材料内でイオン II にエネルギー共鳴伝播し、イオン II を励起状態にする (①)。次に励起状態のイオン II はよりエネルギーの低い準安定状態に遷移しその差分エネルギーは共鳴伝播によりイオン III を励起する (②)。準安定状態のイオン II のエネルギーはイオン III に移動しもうひとつのイオン III を励起状態にする。励起状態にある2つのイオン III は基底状態に移り、その際赤外フォトンをも2つ放出することになる。通常、II と III は同一イオンが担っており、エネルギーを受け取る側としてアクセプターイオンと呼ばれている。一方、エネルギーを受け渡す方 (I) は、ドナーイオンと呼ばれている。以上が量子切断効果による近赤外応力発光のコンセプトである。

本研究の研究目的を達成するためには、材料開発とともにその基礎物性を多角的に評価し、材料合成の最適化にフィードバックした。さらに、未解明な点が多い応力発光現象自体に関しても、放射光や第一原理計算などの手法を取り入れ研究を進めた。具体的には、次の3つの課題を設定して取り組んだ。

- ① 量子切断効果を利用した応力発光体を開発するために、母体構造ならびに共添加物の探索。さらに探索によって有望である候補材料群に対して材料合成条件の最適化。
- ② 赤外応力発光評価装置の開発と構造特性・光学特性・電気特性・応力応答特性等の評価。

- ③ 印加応力から発光にいたるエネルギー伝達プロセスを解明するため、応力発光に重要な因子である結晶構造や電子状態などに関して SPring-8 などの高度な実験施設や第一原理計算等を利用してその複雑なエネルギー伝達メカニズムを解明。

#### 4. 研究成果

研究成果について上記①、②、③の項目を中心に説明するが、話の論旨が理解しやすいようにまず装置開発について報告する。

##### (1) 近赤外応力発光計測装置の開発

本プロジェクトで開発した応力発光体は近赤外だけではなく可視光領域にも発光スペクトルを有するため、近赤外応力発光の可否を評価するためには近赤外領域と可視光領域の発光スペクトルを区別する機構が必要であった。そこで光検出器の前にカットフィルターを設置できる機構を設け、可視光と赤外光を区別して測定できるように工夫した。また応力発光の検出感度を上げるため、光検出器には近赤外用の光電子増倍管を適用した。応力発光の検出システムの概略は図2に示した通りである。

##### (2) 近赤外応力発光体の開発

材料開発に関して、応力発光体の中で最も発光強度の高い  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  に対してアクセプターイオンとして希土類イオンを微量添加することにより近赤外応力発光の有無を評価した。共添加した希土類イオンの中で  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  を微量共添加した試料において応力発光

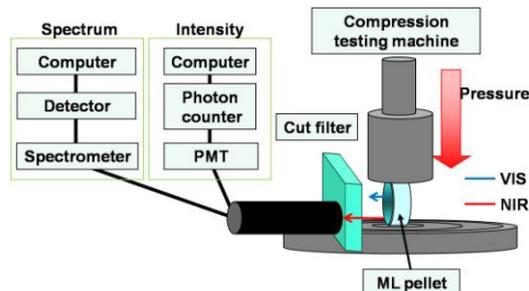


図 3 応力発光計測装置の概略図。

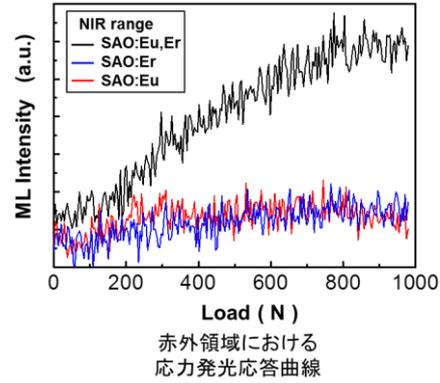


図 2  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Er}$  系の近赤外領域応力発光信号の印加応力応答特性。

信号が確認できた。  $\text{Er}^{3+}$  共添加の例を図3に示す。参照系として  $\text{Er}^{3+}$  のみ、  $\text{Eu}^{2+}$  のみ添加した評価結果を例示しているが、  $\text{Eu}^{2+}$  のみ、  $\text{Er}^{3+}$  のみを添加した試料からは近赤外応力発光は観測されず共添加試料のみから応力発光信号が観測された。観測された近赤外応力発光は  $\text{Er}^{3+}$  に由来する蛍光と考えられ、複数の  $4f-4f$  内核遷移に帰属される発光ピークを有する。また  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Er}^{3+}$  の可視光領域の蛍光スペクトルを測定すると、ちょうど  $\text{Er}^{3+}$  イオンの吸収ピークに帰属される  $520\text{nm}$  近傍にディップを有する蛍光ピークを観測された。この測定結果は、  $\text{Eu}^{2+}$  イオンに吸収されたエネルギーの一部がそれぞれの  $\text{Er}$  イオンにエネルギー共鳴伝搬されたために起こったものと推測される。

近赤外応力発光強度の改善のため、応力発光母体材料（ドナー）とアクセプターの組み合わせを再検討した。これはドナーである  $\text{Eu}$  からアクセプターである  $\text{Er}$  へのエネルギー遷移確率が小さいことに起因して近赤外発光強度が上がらないと考えたからである。ドナー・アクセプター間のエネルギー遷移はフェルスター機構により起こるので、①ドナー発光とアクセプター吸収のスペクトルマッチング、②アクセプター吸収の遷移確率が重要となってくる。そこでドナーイオンとして

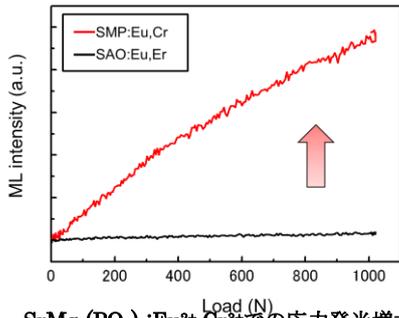


図 5  $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+},\text{Cr}^{3+}$ での応力発光増大の様子。

4f-5d 許容遷移を有する  $\text{Eu}^{2+}$ 、アクセプターイオンとして青色領域に大きな吸収バンドを有する  $\text{Cr}^{3+}$ を選択し、既存の応力発光母体の中から最近開発した高強度青色応力発光体  $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ を選択した。それぞれの添加量を最適化した結果、図 4 に示すように近赤外発光強度は  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Er}^{3+}$ と比較して光子数で約 30 倍以上に増大させることに成功した。

### (3) ドナー・アクセプター間エネルギー移動の量子効率

本プロジェクトで開発した材料系について、量子切断効果を検証するため、①発光減衰特性によるエネルギー共鳴伝搬の確認と②エネルギー共鳴伝搬による近赤外（アクセプター）発光量子効率の計算を行った。

Inokuchi-Hirayama 理論によると、ドナーイオンからアクセプターイオンへのエネルギー共鳴伝搬が起こる場合、ドナーイオンの発光減衰曲線は非指数関数型の振る舞いを示

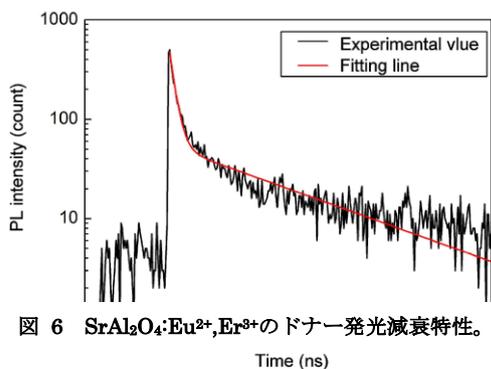


図 6  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Er}^{3+}$ のドナー発光減衰特性。

す。一例として  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Er}^{3+}$ 系における

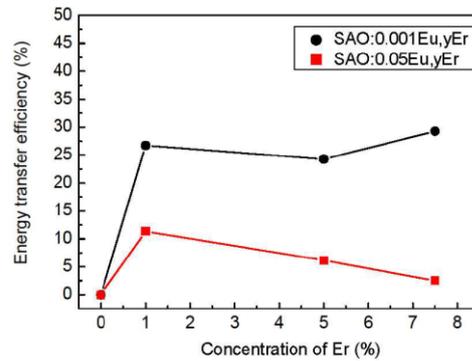


図 4 ドナー・アクセプター間エネルギー移動に関する量子効率のアクセプター濃度依存性

ドナーイオン ( $\text{Eu}^{2+}$ ) の発光減衰特性を図 5 に示す。グラフから明らかなように、減衰特性は非指数関数型を示し、ドナーイオンからアクセプターイオンへのエネルギー伝搬はフェルスター型の共鳴伝搬である可能性が高い。

次にドナーからアクセプターへのエネルギー遷移効率（量子効率）を定式化し、量子効率のアクセプター ( $\text{Er}^{3+}$ ) 濃度依存性を調べた。定式化の詳細については割愛する。評価結果を図 6 に示すが、アクセプターの濃度に関して量子効率はほぼ一定であった。一方、ドナーに関しては高濃度試料で量子効率が激減している結果となった。これはドナー間でエネルギー回遊が起こっており、このエネルギー回遊の間に非輻射的なエネルギー浪費が起こることによって量子効率が減少するものと考えている。

以上の結果は、適切なアクセプターイオンを共添加することにより応力発光波長を近赤外領域にダウンコンバージョンすることが可能であることを意味している。またこの現象がドナー・アクセプター間のエネルギー共鳴伝搬に由来するものであり、量子切断効果も起こっていることは近赤外発光スペクトルの帰属から確認できたが、100%以上のエネルギー遷移量子効率による発光強度の

増大は残念ながら今回のプロジェクトでは確認できなかった。

今後の課題としては 100%以上のエネルギー移動量子効率を有する近赤外応力発光体を実現するため、①ドナーの発光バンドとアクセプターの吸収バンドの最適化、②吸収遷移確率（許容遷移）の高くバンド幅の広いアクセプターイオンの選択、③輻射遷移確率の高いアクセプターイオンの選択が重要となってくると思われる。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 8 件）

- ① Sunao Kamimura, Hiroshi Yamada, Chao-Nan Xu, Purple photochromism in  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$  with layered perovskite-related structure, Applied Physics Letters, 査読有, 102, 2013, 031110-1-3  
DOI:10.1063/1.4788752
- ② Sunao Kamimura, Hiroshi Yamada, Chao-Nan Xu, Strong reddish-orange light emission from stress-activated  $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$  ( $n=1, 2, \infty$ ) with perovskite-related structure, Applied Physics Letters, 査読有, 101, 2012, 091113-1-3  
DOI:10.1063/1.4749807
- ③ Sunao Kamimura, Hiroshi Yamada, Chao-Nan Xu, Development of new elasticoluminescent material  $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$ , Journal of Luminescence, 査読有, 132, 2012, 526-530.

〔学会発表〕（計 27 件）

- ① 上村 直 (山田 浩志)、フォトクロミズムを有する層状ペロブスカイト型酸化物、応用物理学会、2013 年 3 月 29 日、神奈川工科大学（神奈川県）
- ② 上村 直 (山田 浩志)、層状ペロブスカイト酸化物における応力発光増大メカニズム、応用物理学会、2013 年 3 月 27 日、神奈川工科大学（神奈川県）
- ③ 上村 直 (山田 浩志)、Purple color photochromism in  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ 、2012 MRS Fall Meeting & Exhibit、2012 年 11 月 26 日 Boston, Massachusetts, USA
- ④ 寺澤 佑仁 (山田 浩志)、近赤外応力発光体  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Er}$  の光学特性とエネルギー

ギー伝搬機構、応用物理学会、2012 年 9 月 14 日、愛媛大学

- ⑤ 寺澤 佑仁 (山田 浩志)、ダウンコンバージョン近赤外応力発光体の開発指針の提案、電気化学会、2012 年 3 月 29 日、アクトシティ浜松（静岡県）

〔図書〕（計 1 件）

- ① 山田浩志, 等、NTS 出版、「応力発光による構造体診断技術」2012、321

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：フォトクロミック材料、および、フォトクロミック材料の吸収スペクトルを可逆的に変化させる方法

発明者：山田 浩志

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2012-192636

出願年月日：2012 年 08 月 31 日

国内外の別：国内

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 浩志 (YAMADA HIROSHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・生産計測技術研究センター・主任研究員

研究者番号：90415761

(2) 連携研究者

徐 超男 (XU CHAO-NAN)

独立行政法人産業技術総合研究所・生産計測技術研究センター・チーム長

研究者番号：70235810

寺崎 正 (TERASAKI NAO)

独立行政法人産業技術総合研究所・生産計測技術研究センター・主任研究員

研究者番号：00399510

松嶋 茂憲 (MATSUSHIMA SHIGENORI)

北九州工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：80229476