

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25249100

研究課題名(和文) 格子・電荷・光結合系の設計と制御によるフォトニクス機能の進化

研究課題名(英文) Developing mechanoluminescence materials by design and control of crystal, charge and optical coupling system

研究代表者

徐 超男 (XU, Chao-Nan)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・製造技術研究部門・総括研究主幹

研究者番号：70235810

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,500,000円

研究成果の概要(和文)：応力発光(力学刺激による発光)は構造物の健全性診断など安全安心な社会を支える基幹技術への利用が強く期待されている。本研究は、応力発光性能が有する特異構造酸化物を用いて、発現機構や増強法を多角的な視点から調べ、応力発光材料の高度化にフィードバックすることにより、高機能フォトニクス材料を創出した。具体的には、応力発光等フォトニクス機能に及ぼす結晶構造、電子構造、欠陥の影響とその増感効果の発現機構を解明し、それをもとにフォトニクス新材料の設計・創出することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Mechanoluminescence (ML) is strongly expected to be applied ML as a critical technology for effective and efficient safety diagnosis and maintenance of social structures. During the research, we have invented significant ML materials through deeply studying unique structure oxides with novel ML properties as breakthrough materials and elucidating the expression mechanism or enhancement methodology from diverse perspectives. In detail, we have firstly succeeded in the way to elucidate the enhancement mechanism of photonic properties (including ML) through analyzing the crystal structure, charge transfer, defect influence and ML enhancement of peculiar structure oxides. Then we have succeeded in inventing new types of significant ML materials based on the concept obtained in the aforementioned researches.

研究分野：構造・機能材料

キーワード：応力発光 近赤外発光 応力消光 非破壊検査技術 ナノテクノロジー 材料開発・製造

1. 研究開始当初の背景

我々は、弾性変形領域での応力発光の概念を提唱し、画期的な応力発光体【欠陥制御型 SrAl₂O₄:Eu²⁺ (SAO)】を開発した。SAO は、異方性の強いトリジマイト構造を有しており、微弱な力刺激でも繰り返し強い光を放出する。発光が格子欠陥の存在と電荷移動が深く関係する応力発光モデルに従うことや、Sr²⁺空孔欠陥の制御により発光が 2 桁以上も向上することなどを明らかにした。欠陥制御型 SAO は現在日本発・世界ナンバーワンの実用応力発光材料である。この材料を用いて、応力分布可視化・破壊予知・亀裂診断、さらには橋梁やタンクなど大きな構造体の健全性診断ができることを世界で初めて実証した。これにより応力発光技術の実用化が社会から強く望まれるに至ったが、同時に用途拡大には発光強度がまだ不十分であるなどの課題も顕在化し、発光強度の向上が緊急課題になっている。

2. 研究の目的

本研究では、応力発光等フォトンクス機能に及ぼす結晶構造、電荷移動、欠陥の影響とその機構を調べ、増感効果の発現機構を明らかにすることにより、それをもとに画期的なフォトンクス新材料の設計・創出(結晶成長の制御手法による単結晶化、欠陥の影響によるハイブリッド化など)を目指す。

3. 研究の方法

具体的には、ミクロ(結晶構造、格子空孔等)・メゾ(組織構造、転位等)物性解明、マクロ(光電流、応力発光、圧電性等)物性解明、新材料の設計開発の相互にフィードバックしながら、物理、化学、材料科学、計測技術、計算科学など分野との緊密に連携して、多角度のアプローチを進める。

4. 研究成果

(1) 物性解明について、理論と実験の両方から、結晶構造や電子構造等の解明で得られたミクロ(結晶構造、格子空孔等)・メゾ(組織構造、転位等)構造の知見と、マクロ物性(光電流、応力発光、圧電性等)解明で得た光物性・応力発光特性等との相関を統合的に考察した。第一原理計算、分子動力学計算からの理論解析も着手した。応力発光体のバンド構造、状態密度および化学結合状態について検討し、SAO (SrAl₂O₄)、SSO (Sr₃Sn₂O₇) 材料の電子構造の解析を進展させた (Fig.1 Fig.2)。

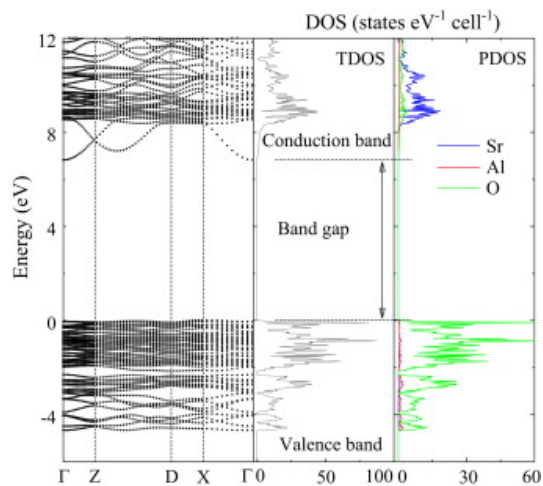


Fig.1 Calculated self-consistent energy band structure, total densities of states (TDOS), and partial densities of states (PDOS) of SAO obtained from MBJ-LDA scheme.

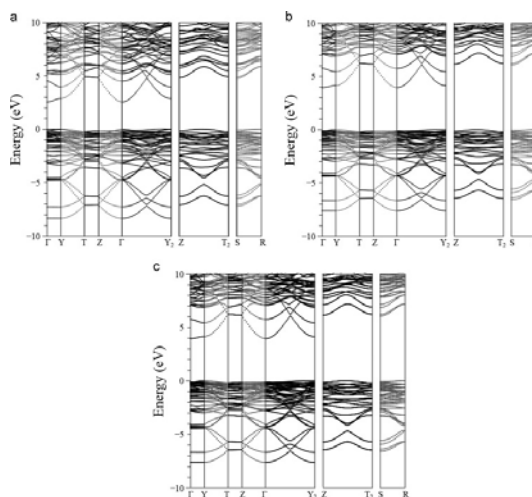


Fig.2 Calculated energy band structure along the symmetry lines of the first BZ of SSO obtained using the (a) PBE-GGA scheme, (b) MBJ-LDA and (c) MBJ-LDA with the spin-orbit interaction.

(2) 新材料の設計開発について、これまでに得られた物性解明を基にした応力発光材料の設計開発を行い、応力発光体 SAO から設計指針・増強方法を抽出し、新規材料として緑色発光クリスタル玉米の創製(規則成長の SAO 結晶; この成果は第 39 回セラミックスに関する顕微鏡写真展の日本セラミックス協会学術写真賞の優秀賞を受けて、セラミックス学会誌の 2015 年間表紙に選ばれた; Fig.3) に成功した。

また、SSO や CZOS (Cu⁺添加を行った CaZnOS の新規な青色発光材料) にこれらの増強方法を転写した。CaZnOS:Cu⁺材料は斬新な応力消光 (MQ) 機能を発現することを明らかにして、Nature 誌の Light: Science & Applications (LSA) に発表した (Fig. 4)。

さらに、この CaZnOS:Cu⁺材料の斬新な応力消光機能に着目し、Cu⁺のドーピング濃度および(励起した後の待機時間として) 残光強度の影響も検討して、応力発光 (ML) ・消

光 (MQ) が切替る機能のメカニズムを解明した。Cu⁺のドーピング濃度に関する XRD 変化を Fig.5 に、Rietveld 法で計算した結晶構造パラメータを Fig.6 に示す。

励起した後の待機時間として残光強度の影響による ML や MQ の詳細な関係を Fig. 7 にまとめる。ML と MQ の関係を解明するために、熱ルミネッセンス結果 (Fig. 8) としてトラップを分析した。浅いトラップは MQ と対応し、深いものは ML と対応することを明らかにした。

上記知見に基づき、ML と MQ のメカニズムを明らかにし (Fig. 9)、Cu⁺のドーピング濃度に関する ML や MQ の影響も検討した (Fig. 10)。

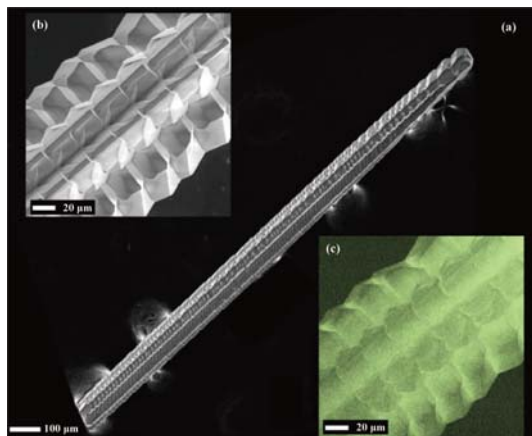


Fig.3 緑色発光クリスタル玉米(SAO)の創製

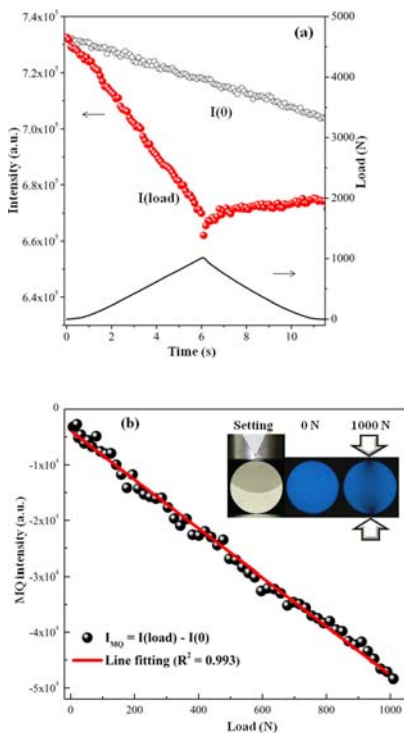


Fig.4 The phosphorescence curves for CaZnOS:Cu under a compressive load.

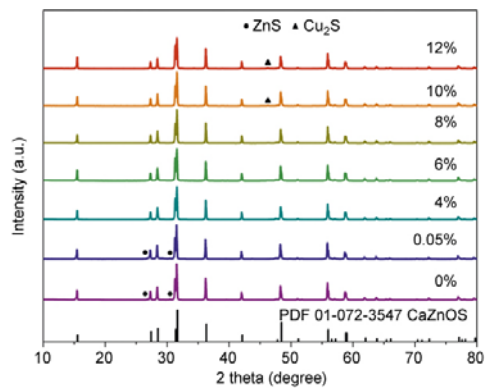


Fig.5 XRD patterns of CaZnOS:Cu with different Cu concentrations.

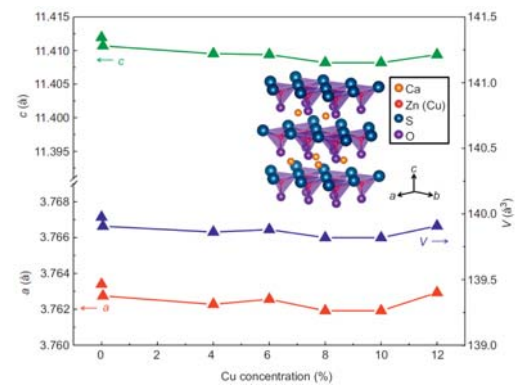


Fig.6 Characterization of CaZnOS:Cu lattice constants from the Rietveld refinement.

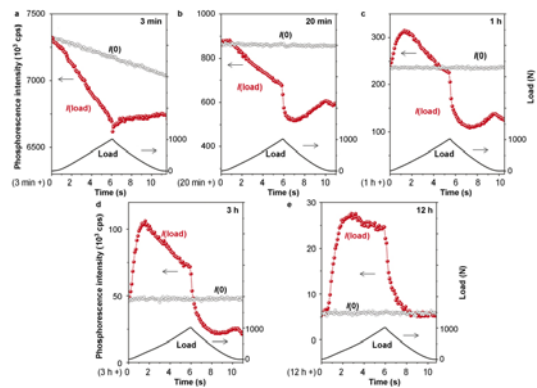


Fig.7 Phosphorescence curves, I(load) and I(0), monitored at 472 nm at decay times of 3, 20 min and 1, 3, 12 h.

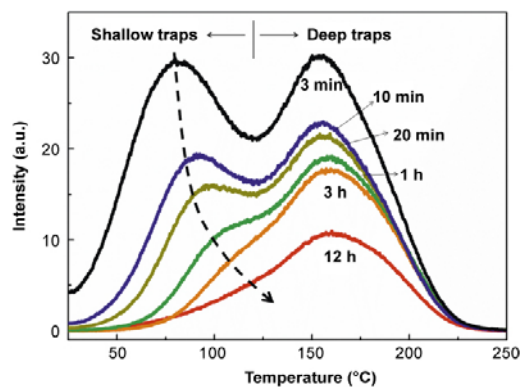


Fig.8 Thermoluminescence (TL) curves at different decay times (3,10,20 min and 1, 3, 12 h) monitored at 472 nm (25~250 °C).

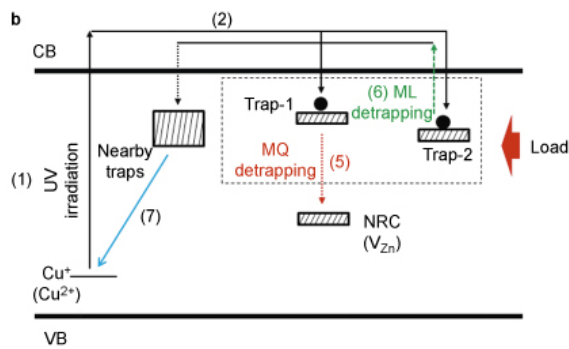


Fig.9 Schematic diagram of the mechanisms for MQ and ML in CaZnOS:Cu.

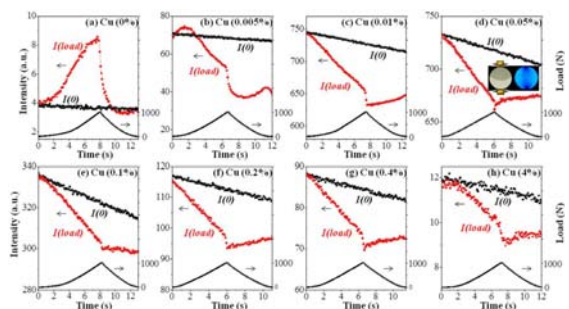


Fig.10 Mechano-optical response of CaZnOS: Cu with different Cu concentration.

(3) 得られた機構モデルに基づいて、高感度 ML 特性を有する圧電材料 $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ を創出した。この材料は低ひずみに対しても高感度応力発光機能を持ち、低ひずみのセンシング、破壊診断、電気・機械・光のエネルギー転換および光電特性を利用した多機能制御への応用を突き止めた。 $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ の ML および低ひずみに対する高感度 ML 特性を Fig. 11 に示し、ML および構造パラメータの Li 依存性を Fig. 12 に示す。更に、この新規材料は同じ低ひずみに対して優れた ML 再現性を持っている (Fig. 13)。高感度なひずみや応力のセンシングへ適用できることを示唆した。

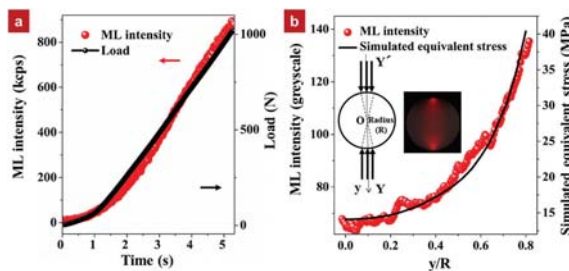


Fig.11 $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ の ML 特性

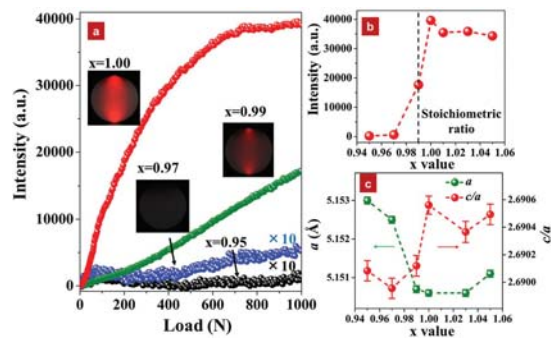


Fig.12 Comparison of ML intensities for $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ with different x values: a) ML curves and photographs, b) dependence of ML intensities on the x value, and c) change of lattice constants with x.

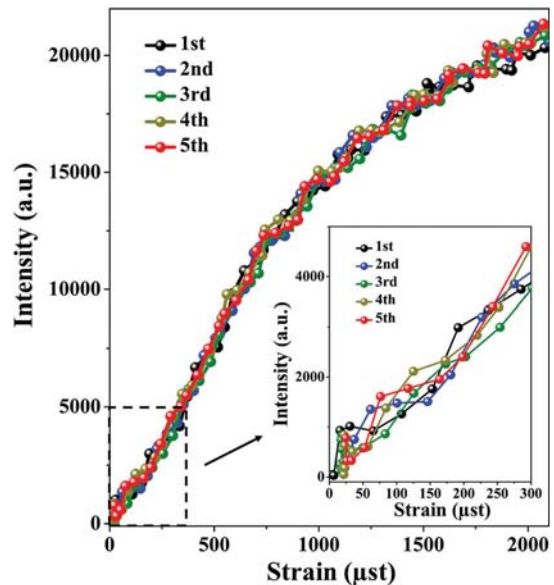


Fig.13 ML response of the $\text{Li}_{1.00}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sheet during five repetitions of the tensile strain test. The inset shows the ML response of the $\text{Li}_{1.00}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sheet in the strain range from 0 to 300 μm .

(4) 多結晶である SAO 材料の物性解明のため、結晶高度化制御も模索した。特異の合成条件で従来できなかった単結晶の規則成長が可能であることを発見し、得られた合成法と材料設計指針の有効性を検証し、多機能を有する低次元 SAO ファイバ状単結晶の安定的な合成法を確立した。この材料バンドギャップ、結晶構造パラメータ、点欠陥の解析、ML 優位性の定量評価および 100 μm レベルの低ひずみに対する高感度 ML 特性、電気特性およびその温度・湿度依存性、導電性の UV 照射による 100~10,000 増強、UV 出力パワーの依存性および高速な応答特性を詳しく評価した。得られた成果は論文・学会等で多数発表し、その中で圧電性と高感度 ML 特性の両方を有する新規材料が Advanced Materials 誌に掲載された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 15 件)

- ① D. Tu, C.N. Xu, A. Yoshida, M. Fujihara, X.G. Zheng, LiNbO₃:Pr³⁺: a multi-piezo material with simultaneous piezoelectricity and sensitive piezo luminescence, *Advanced Materials*, 査読有, 2016, 1606914(1-4), DOI: 10.1002/adma.201606914
 - ② D. Tu, C.N. Xu, Lifetime-based measurement of mechanical load using mechanical-quenching of CaZnOS:Cu, *Journal of the Ceramics Society of Japan (Special Issue)*, 査読有, 2016, DOI: 10.2109/jcersj2.17036
 - ③ D. Tu, D.F. Peng, C.N. Xu, A. Yoshida, Mechanoluminescence properties of red-emitting piezoelectric semiconductor MZnOS:Mn²⁺ (M = Ca, Ba) with layered structure, *Journal of the Ceramics Society of Japan*, 査読有, Vol.124, No.6, 2016, 702-705, DOI: 10.2109/jcersj2.124.P6-1
 - ④ S. kamimura, Y. Obukuro, S. Matsushima, H. Nakamura, M. Arai, C.N. Xu, First-principles energy band calculation of Ruddlesden-Popper compound Sr₃Sn₂O₇ using modified Becke-Johnson exchange potential, *Journal of Solid State Chemistry*, 査読有, Vol.232, 2015, 163-168, DOI: 10.1016/j.jssc.2015.09.032
 - ⑤ D. Tu, C.N. Xu, Y. Fujio, A. Yoshida, Tuning the mechano-optical conversion in CaZnOS with Cu ion concentration, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 査読有, Vol.48, No.47, 2015, 475105(1-6), DOI: 10.1088/0022-3727/48/47/475105
 - ⑥ D. Tu, C.N. Xu, Y. Fujio, A. Yoshida, Mechanism of mechanical quenching and mechanoluminescence in phosphorescent CaZnOS:Cu, *Light-Science & Applications*, 査読有, Vol.4, 2015, e356(1)-(7), DOI: 10.1038/lsa.2015.129
 - ⑦ Y. Fujio, C.N. Xu, N. Terasaki, N. Ueno, Influence of organic solvent treatment on elasticoluminescent property of europium-doped strontium Aluminates, *Journal of Luminescence*, 査読有, Vol.148, 2014, 89-93, DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.11.084
 - ⑧ Y. Obukuro, S. Matsushima, H. Nakamura, M. Arai, H. Yamada, C.N. Xu, Electronic structure of Eu²⁺-doped SrAl₂O₄ using modified Becke-Johnson exchange potential, *Solid State Communications*, 査読有, Vol.186, 2014, 46-49, DOI: 10.1016/j.ssc.2014.01.026
 - ⑨ Y. Fujio, C.N. Xu, M. Nishibori, Y. Teraoka, K. kamitani, N. Terasaki, N. Ueno, Development of highly sensitive mechanoluminescent sensor aiming at small strain measurement, *Journal of Advanced Dielectrics*, 査読有, Vol.4, No.2, 2014, 1450016(1-6), DOI: 10.1142/S2010135X14500167
 - ⑩ D. Tu, C.N. Xu, Y. Fujio, Intense red emitting mechanoluminescence from CaZnOS:Mn, Li with c-axis preferred orientation, *Journal of Advanced Dielectrics*, 査読有, Vol.4, No.3, 2014, 1450017(1-4), DOI: 10.1142/S2010135X14500179
 - ⑪ D. Tu, C.N. Xu, Y. Fujio, S. Kamimura, Y. Sakata, N. Ueno, Phosphorescence quenching by mechanical stimulus in CaZnOS:Cu, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol.105, No.1, 2014, 011908(1-4), DOI: 10.1063/1.4890112
 - ⑫ S. Kamimura, C.N. Xu, H. Yamada, N. Terasaki, M. Fujihara, Long-persistent luminescence in the near-infrared from Nd³⁺-doped Sr₂SnO₄ for in vivo optical Imaging, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol.53, No.9, 2014, 092403(1-5), DOI: 10.7567/JJAP.53.092403 他、3 件
- 〔学会発表〕 (計 54 件うち、招待講演 18 件)
- ① 徐超男, 応力発光と応力消光現象, 第 35 回エレクトロセラミックス研究討論会, 2015 年 10 月 23 日, 東京工業大学大岡山キャンパス: 蔵前会館(東京都目黒区)
 - ② 徐超男, 低次元結晶化応力発光体の開発, 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第 4 回サマーセミナー, 2015 年 09 月 26 日, 休暇村志賀島(福岡県東区)
 - ③ 徐超男, 応力発光体の新展開, 公益社団法人日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 2015 年 09 月 18 日, 富山大学: 五福キャンパス(富山県富山市)
 - ④ C.N. Xu, New frontiers in photonic functions, 4th International Conference on New Frontiers in Physics ICNFP2015, 2015/08/27, Orthodox Academy of Crete (Crete island, Greece)
 - ⑤ C.N. Xu, Novel elasticoluminescence materials with multifunctions, EMN Summer Meeting, Energy Materials and Nanotechnology 2014, 2014/6/10, The Westin Resort & Spa, Cancun (Cancun, Mexico)
 - ⑥ 塗東, 上村直, 藤尾侑輝, 藤原理賀, 寺澤佑仁, 川崎悦子, 徐超男, 緑色発光クリスタル玉米の創製, 第 39 回セラミックスに関する顕微鏡写真展, 学術写真賞 優秀賞を受賞 2014 年 03 月 17 日~2014 年 03 月 19 日, 慶応義塾大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市)
 - ⑦ C.N. Xu, Development of mechanoluminescence and the novel

structural diagnosis, 2nd International Workshop on Persistent and Photostimulable Phosphors, 2013/11/19, South China University of Technology (Guangzhou, China)

- ⑧ C.N. Xu, Recent Innovation in Elasticoluminescence and Its Application, 2nd International Conference on Mechanoluminescence and Novel Structural Health Diagnosis, 2013/11/10, Tongji University (Shanghai, China)
- ⑨ 徐超男, 応力発光体とその計測診断への展開, 平成 25 年度結晶成長の科学と技術第 161 委員会 第 82 回研究会「先端計測を拓く結晶材料」, 2013 年 07 月 19 日, 主婦会館 (東京都千代田区) 他 45 件

[図書] (計 4 件)

- ① 徐超男, 立山博, シーエムシー出版, 次世代蛍光体材料の開発, 2016, pp. 12
- ② 劉臨生, 徐超男, 九州大学九州大学クリーン実験ステーション利用報告書, 2015, pp. 6 他 2 件

[産業財産権]

○出願状況 (計 10 件)

- ① 名称: 応力発光材料及び同応力発光材料を含有する塗料、応力発光体並びに応力発光材料の製造方法
発明者: 徐超男、塗東
権利者: 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
種類: 特許
番号: 特願 2017-007633
出願年月日: 2017 年 01 月 19 日
国内外の別: 国内
- ② 名称: 応力発光材料、及び、応力発光体、並びに応力発光材料の使用
発明者: 徐超男、塗東
権利者: 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
種類: 特許
番号: 特願 2016-200954
出願年月日: 2016 年 10 月 12 日
国内外の別: 国内
- ③ 名称: 応力消光材料及び応力消光体、並びに応力消光材料
発明者: 徐超男、藤尾侑輝、塗東
権利者: 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
種類: 特許
番号: 特願 2014-205315
出願年月日: 2014 年 10 月 04 日
国内外の別: 国内
- ④ 名称: 近赤外応力発光材料及び近赤外応力発光体並びに近赤外応力発光材料の製造方法
発明者: 寺崎正、徐超男

権利者: 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: PCT/JP2014/066725

出願年月日: 2014 年 6 月 24 日

国内外の別: 外国

- ⑤ 近赤外蓄光性蛍光材料、及び近赤外蓄光性蛍光体、並びに近赤外蓄光性蛍光材料の製造方法

発明者: 徐超男、上村直

権利者: 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2013-227366

出願年月日: 2013 年 10 月 31 日

国内外の別: 国内

- ⑥ 応力発光材料、応力発光体、及び、応力発光材料の製造方法

発明者: 徐超男、上村直

権利者: 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2013-227653

出願年月日: 2013 年 10 月 31 日

国内外の別: 国内

- ⑦ 近赤外応力発光材料及び近赤外応力発光体並びに近赤外応力発光材料の製造方法

発明者: 寺崎正、徐超男

権利者: 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2013-186698

出願年月日: 2013 年 9 月 9 日

国内外の別: 国内

他 3 件

[その他] ホームページ等

徐 研究室ホームページ

<https://staff.aist.go.jp/cn-xu/>

応力発光技術コンソーシアム

<https://unit.aist.go.jp/kyushu/MLTC/index.html>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者: 徐 超男 (XU, Chao-Nan)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・製造技術研究部門・総括研究主幹
研究者番号: 70235810
- (2) 研究分担者: 藤尾 侑輝 (FUJIO, Yuki)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・製造技術研究部門・研究員
研究者番号: 90635799
研究分担者: 鄭 旭光 (ZHENG, Xu-Guang) 佐賀大学大学院工学系研究科・教授
研究者番号: 40236063
研究分担者: 寺崎 正 (TERASAKI, Nao)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・製造技術研究部門・グループ長
研究者番号: 00399510