

応力発光体 SrAl₂O₄:Eu²⁺球状微粒子の精密構造解析

山田 浩志^a, 師 文生^b, 草場 一^a, 徐 超男^{ab}

^a 科学技術振興事業団さきがけ 2 1, ^b 産業技術総合研究所

背景: 力を加えると発光する物理現象のことを応力発光と呼ぶ。この現象自体は地震の際に起こる発光現象として古くから知られていたが、自然科学・応用科学の見地からこれまで詳細な研究はおこなわれてこなかった。我々は、応力分布を検出するためのセンサーにこの発光現象が利用できることを世界に先駆けて提唱し、材料開発から応力発光特性の定量的な評価、センサーの開発など、基礎から応用まで視野に入れた研究を展開している。実際にセンサーとして利用するには応力に対して強い発光をしめす材料の開発が要求されるが、これまでのスクリーニングによる材料探査の結果、SrO・Al₂O₃ に Eu²⁺イオンを少量ドーピングしたもの(以下 SEAO)がひじょうに強い緑色の発光をしめすことがわかった。しかしなぜこの物質が応力に対して強い発光をしめすのかは明らかにされておらず、材料設計の指針を得るうえでもその発光メカニズムの解明は急務である。

一方、これまでマイクロ領域の応力分布を検出することは不可能だったが、サブミクロン以下の応力発光ナノ粒子を使えばそのような応力センシングデバイスの作成が可能となろう。そのためにはナノサイズの粒径をもった良質なサンプル作りが要求されるが、我々は噴霧熱分解法を用いることにより SEAO の単相微粒子を合成することに成功した。走査電子顕微鏡の観察によって粒径のそろったサブミクロンサイズのきれいな球状粒子が合成できているのを確認している。ちなみにこの球状粒子はナノサイズの 1 次粒子が集合した 2 次粒子である。

噴霧熱分解法で合成した SEAO 球状粒子の結晶構造は再焼成温度・還元雰囲気非常に敏感でシリカのような多形(α, β相)をしめす。興味深いことに紫外励起光にたいして発光をおこすのは α相のみで β相はまったくひからない。②このような消光現象は結晶構造や結晶粒子径が大きく関与しているものと考えられ、その消光メカニズムを結晶構造の観点から明らかにすることが本研究の目的である。

実験: α-SEAO と β-SEAO の粉末試料を直径 0.2mm のリンデマンガラスキャピラリーに封入した。これらを BL02B2 に設置してある大型デバイ・シェラーカメラ上にのせた後、室温にて高分解能粉末 X 線回折実験をおこなった。試料への入射 X 線の波長は吸収補正の効果を考慮しないですむよう 0.77571 Å とした。BL02B2 では X 線フォトン検出器としてダイナミックレンジの高いイメージングプレート(IP)を使用しているが、精密な電子密度分布の決定には回折強度の測定値により高い統計精度が要求される。そこで IP の検出感度を最低にし、粉末回折パターン中の最大強度の値が IP の飽和限界の 7-8 割程度になるように測定時間を選んだ。測定時間は試料ごとにまちまちだがおおよそ 2-3 時間程度である。

測定データは最初にリートベルト法をもちいて解析した。計算には泉らの開発したリートベルト解析用プログラム RIETAN-2000 を使用した。リートベルト解析は結晶構造パラメータの精密化作業にあたるが、同時に結晶構造因子 F_0 を粉末回折パターンから抽出することもで

きる。この F_0 をもちいて Maximum Entropy method (MEM) 解析をおこなうことで単位胞内の電子密度分布を計算することができる。この手法は MEM/RIETVELT 解析とよばれ、多くの金属内包フラーレンの構造解析に大きな成果をあげている。 β -SAO についてはさらに最近泉らが提唱している MEM-based Pattern Fitting (MPF) 法を適用し、その解析精度を高めた。なお MEM の計算には PRIMA を使用した。

結果と考察: 図 1 は、Dilanian と泉が開発した描画プログラム VENUS をもちいて描いた β -SAO の電子密度分布図である。まず O(1) サイトの電子密度分布が三角形に幅広く分布しているのがわかる。また O(2) サイトの電子密度分布も c 軸方向に伸張しており、酸素イオンが非常に不安定であることが推察される。図 1(b) の 2 次元等高線図からあきらかなように、O(1) サイトの酸素イオンは 3 つに分裂しており、実際には酸素イオンはこれら 3 つの位置のどこかに空間的・時間的にゆらぎながら存在しているといえる。一般に、SEAO の結晶構造はスタッフド・トリジマイト型構造とよばれ、 AlO_4 四面体がお互いにその頂点を共有することで無限に広がったフレーム構造をとっている。 AlO_4 四面体は剛体として単純化して考えることができるので、さきの結果はフレーム内の AlO_4 四面体が三方向に無秩序に配向していることをあらわしている。したがって、O(2) サイトの電子密度分布が伸張して見えるのは AlO_4 四面体が剛体として傾いている証拠である。また、 α -SAO の解析結果では酸素イオンの分裂は観測されず、個々のイオンは確定した位置を占有していた。また、 α -SAO と β -SAO の結晶構造の比較から、特定のフォノンモードが凍結することにより β -SAO から α -SAO に転移できる可能性が示唆された。したがって、 β -SAO の消光現象を理解するためには、今後、動的な構造を含めた理解が必用であろう。

以上、本結果から β -SEAO は Orientational disorder 状態にあることを高分解能粉末 X 線回折データをもちいた MEM/RIETVELT 解析および MPF 解析によりはじめて明らかにした。[1]、[2]

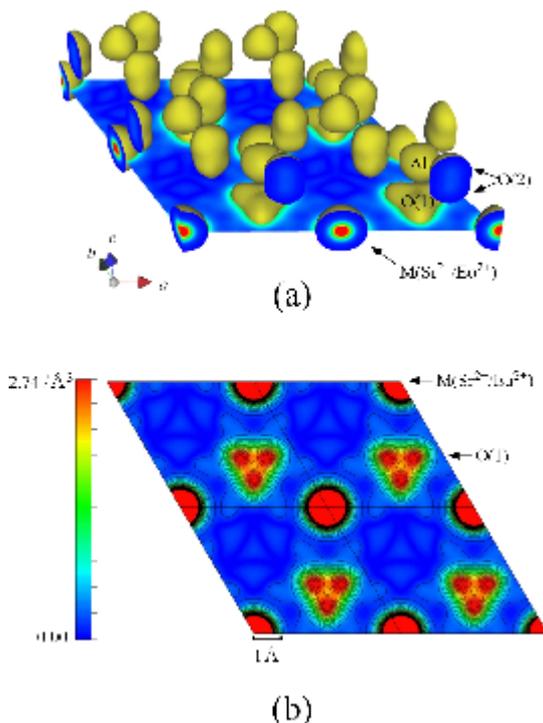


図 1 β -SAO の電子密度分布図。(a) $1.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 等電子面図。 $z=1/4$ 断面図を含む。(b) $z=1/4$ 面における 2 次元等高線図。等高線の間隔は $0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ で 0 から $5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ まで描いている。

参考文献

- 1) C. N. Xu, T. Watanabe, and M. Akiyama, X. G. Zheng, Appl. Phys. Lett. **74**, 2414 (1999).
- 2) W. S. Shi, H. Yamada, K. Nishikubo, H. Kusaba, and C. N. Xu, J. Electrochem. Soc. In submission.

発表

- [1] H. Yamada, H. Kusaba, W. S. Shi, K. Nishikubo, and C. N. Xu, AsCA'03 Crystallography Conference.
- [2] 山田 浩志、師 文生、西久保 桂子、徐超男, 第 64 回応用物理学会講演会。