

応力発光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ の示す異方的な弾性特性
Anisotropic elasticity in mechanoluminescent material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$

山田 浩志^a、王 旭升^a、久保園 紘士^b、徐 超男^{ac}

H. Yamada^a, X. S. Wang^a, H. Kubozono^b, C. N. Xu^{ac}

^a 科学技術振興機構さきがけ 2 1、^b 佐賀大学、^c 産業技術総合研究所

^a JST PREST, ^b Saga university, ^c AIST

応力発光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ の弾性特性を微視的な観点から評価するため、格子定数の温度依存性を高分解能粉末 X 線回折装置を用いて調べた。各温度での粉末回折データはリートベルト法を用いて解析し、格子定数、原子位置、原子振動の各パラメータを精密化した。その結果、格子定数 c の線熱膨張係数が他の格子定数に比べ桁ほど小さく、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ の弾性特性が異方的であることがわかった。

The temperature dependence of the lattice constants in the mechanoluminescent material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ have been investigated with high-resolution powder X-ray diffraction for characterizing the elastic property from a microscopic viewpoint. The XRD data at each temperature are analyzed by the Rietveld method, and the lattice constants, the atomic positions, and the atomic displacement parameters are refined. These results make it to clarify that the elasticity in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ exhibit an anisotropic property since the linear expansion coefficient of the c is significantly less than that of others.

背景

外部からの力に応答して発光する現象のことを一般に応力発光と呼ぶ。応力発光は破壊発光と変形発光に分類することができる。前者は比較的多くの物質で見られ、固体が砕ける際に発光する現象の事を指す。地震の際に見られる発光も破壊発光だと考えられている。一方、変形発光は固体の破壊を伴わない発光のことで、塑性変形発光と弾性変形発光とに分けられる。この2つの発光ともいくつかの無機・有機材料で報告されているが、可逆的な強い変形発光を示す

物質はほとんどない。

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ は緑色の燐光を示す蛍光体として従来から知られており、顔料として実用化されている。我がグループは、この材料が可逆的で強い弾性変形発光を示すことを初めて見だし、歪みセンサー材料としての実用化を視野に入れた研究をおこなっている。現在、様々な機械的な力(例えば摩擦、衝撃、圧縮、引っ張りなど)を加えて応力発光特性を評価しているが、いずれの力に対しても良好な発光特性を示しており、この物質がなぜ様々な応力に対して強い発光を

示すのかまだ理解できていない。この特異な応力発光特性を理解する上でその弾性特性は重要な役割を担っているものと考えられる。

本研究では、微視的な観点から $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ の弾性特性を評価することを目的として、格子定数の温度依存性を測定した。

実験

試料には AMP(amorphous malic acid precursor) 法で合成した微粒子状粉末試料 $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_7$ を用意した。これを直径 0.2mm のリンデマンガラスキャピラリーに封入した後、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。試料温度は窒素ガス吹付け型冷凍機を用いて制御し、100K から 400K の温度範囲において高分解能粉末 X 線回折実験をおこなった。試料への入射 X 線は吸収補正の影響を最小限に抑えるため Sr K 吸収端の直前の波長である 0.77571 Å とした。BL02B2 では X 線検出器としてイメージングプレート (IP) を使っており、一枚の IP で最大 16 点の XRD データを記録することが可能である。そこで測定温度ステップを 25K、各温度での露出時間を 30 分として連続測定した。

各温度での測定データはリートベルト法 (RIETAN-2000) をもちいて、格子定数、原子位置、等方性原子振動の各パラメータを精密化した。

結果と考察

図 1 に格子定数 a 、 b 、 c 、 β 、 V の温度依存性を示す。各格子定数値は 100K の値で規格化し相対値化している。各軸方向の変化をしてみると、格子定数 c は他の軸方向に比べ温度依存性が非常に小さい。また、格子定数 a 、 b は同じ温度変化を示している。昇温に伴う格子の伸びは普通、格子振動の非調和項に由来する。したがって、

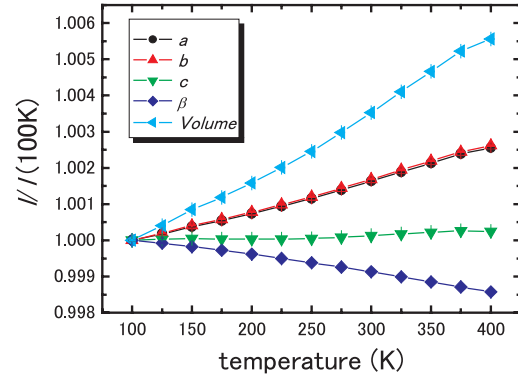


図 1 昇温に伴う格子定数の相対変化。各格子定数値は 100K の値で規格化している。

この実験結果は c 軸方向の非調和性が他の方向に比べ小さいことを示唆している。また $a-c$ 軸間の角度 β も負の温度変化を示しており、ずれ変形に対して一種の非調和項が存在するのかもしれない。

次にこれらの温度依存性から熱膨張係数を求めた。一般に熱膨張係数 α は $\alpha = dL/dT \times 1/L_0$ で定義される。そこで上記の格子定数変化を温度微分すればよいわけだが、普通、格子定数は特性温度であるデバイ温度 θ_D よりも高温側では温度 (T) の 1 次の形として表され (T 則)、低温側では格子振動による伸びは急に T 則から外れる。そこでまず格子定数の温度変化を 2 次の多項式でフィッティングし、その結果を温度微分してか苦戦熱膨張係数を計算した。100K と 300K での線熱膨張係数を表 1 に示す。ここで 100K での α_c の値が負になっているが誤差の範囲内ではぼ

表 1 100K と 300K における各格子定数に対する線膨張係数。

	100 K ($10^{-6}/\text{K}$)	300 K ($10^{-6}/\text{K}$)
α_a	6.97	9.33
α_b	7.42	9.38
α_c	-0.14	1.22
α_V	14.54	20.42

0であり熱膨張はほとんどないと考えてよい。一方、室温付近での線熱膨張係数を比較すると約一桁 α_c が α_a 、 α_b よりも小さい。この結果は室温における SrAl₂O₄:Eu²⁺の弾性特性が異方的であること意味している。

参考文献

- [1] C. N. Xu, T. Watanabe, and M. Akiyama, X. G. Zheng, Appl. Phys. Lett. **74**, 2414 (1999).