

## ■ はじめに

最近、社会インフラの腐食起因による破損・破壊が深刻化しており、破損・破壊を防止するための検査技術が求められている。こうした社会インフラの破損・破壊の主な原因として、腐食により生じたクラックへの応力集中が考えられており、クラック周辺の応力分布を簡易に調査する検査技術の開発が急務となっている。そこで、センシング技術として応力発光体に注目が集まっている。応力発光体とは、力学的エネルギーの強さに相関したルミネッセンスを示す蛍光体セラミックスであり、クラックに生じる応力集中箇所に塗布することで、応力発光センサとしてクラック周辺の応力分布を簡易に調査し把握することが可能である(1,2)。

産業総合研究所はシンプルな結晶構造を有する層状ペロブスカイト型酸化物を母相とする応力発光体の研究開発に取り組んだところ、Ruddlesden-Popper型ペロブスカイトの結晶構造をとる $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ が近赤外応力発光を示すことを発見した(3)。可視光は生体組織透過しにくいに対して、近赤外光は生体組織を透過しやすい性質がある。そのために、赤外線の一部波長域は、生体の窓と呼ばれており、生体イメージング技術への活用が期待されている(4,5,6)。このため、近赤外応力発光体は構造物センシングへの活用が考えられるとともに生体内イメージング技術にも応用できると考えられる。構成金属イオンが多様であるペロブスカイト型酸化物は、構造欠陥や結晶構造を制御することで自由度の高い材料設計が期待される。層状ペロブスカイト型酸化物は添加する希土類元素イオンを変えて層形成させることで、光特性を変化させることが可能である。そこで、本研究ではペロブスカイト型酸化物をモデル物質として、応力発光体の光特性を向上させることを目標とした。

## ■ 実験方法

近赤外応力発光体 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ を固相法により合成した。高純度試薬を原料として秤量し混合及び粉碎した後、窒素雰囲気下で焼成することにより目標物質を得た。焼成後に試料をメノウ乳鉢で粉碎し分級することで、応力発光体微粒子を得た。試料を粉末X線回折測定により結晶相を同定した。そして、蛍光特性を分光光度計により測定し、バンドギャップを吸光測定により導出した。

## ■ 結果及び考察

粉末X線回折測定により、目標物質である $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ が形成されていることが判明した。また、母相は $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ 単相で形成されておらず、近赤外長残光を示す $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Nd}^{3+}$ との複相で形成されているこ

とが分かった。こうして、近赤外領域において特有のエネルギー準位を持つ $\text{Nd}^{3+}$ が発光中心として母体結晶に取り込まれていることが確認された。一方で、焼成時に生じた不純物相に起因すると考えられるピークが認められた。固相反応法は結晶粒の成長に起因する不純物相が形成されやすく蛍光特性、応力発光特性が低下する問題点があるため、不純物相を形成しにくい焼成条件を検討する必要性を認めた。応力発光現象は、応力の作用による結晶の変形で局所的な電場の揺らぎが生ずることにより、発現すると考えられている。 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ は空間群 $Cmcm$ に属する直方晶であり、 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Nd}^{3+}$ は空間群 $I4mmm$ に属する正方晶であり、対称性が低い $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ は、結晶の変形による電場の揺らぎが生じやすいと考えられる。そのため、応力発光特性の向上に向けて、結晶相の作り分け、構造欠陥や結晶構造の制御が必要であると考えられる。

続いて、応力発光体の蛍光特性とバンドギャップを調べた。 $\text{Nd}^{3+}$ イオンのd-d電子遷移に起因する蛍光スペクトルが観測され、近赤外領域での蛍光スペクトルのピークが観測された。蛍光スペクトルのピークは $\text{Nd}^{3+}$ の励起状態Fから基底状態Iへの電子遷移に由来すると考えられる。また、測定された拡散反射スペクトルをKubelka-Munkの式により光吸収スペクトルに変換し、バンドギャップを求めた。この結果は、第一原理エネルギーバンド計算法により求められた $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ の理論値とよく合う。そのために、近赤外応力発光体のバンドギャップが求められ、直接遷移型のワイドギャップ半導体であることが明らかになった。

## ■ 参考文献

- (1) S. Kamimura, H. Yamada, C. N. Xu, Appl. Phys. Lett. 101, 091113 (2012)
- (2) S. Kamimura, H. Yamada, C. N. Xu, Appl. Phys. Lett. 102, 031110 (2013)
- (3) S. Kamimura, C. N. Xu, H. Yamada, N. Terasaki, M. Fujihara, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 092403 (2014)
- (4) X. Wu, S. Yin, Q. Dong, C. Guo, T. Kimura, J. Matsushita, and T. Sato: J. Phys. Chem. C 117, 8345 (2013)
- (5) C. H. Lee, S. H. Cheng, Y. J. Wang, Y. C. Chen, N. T. Chen, J. Souris, C. T. Chen, C. Y. Mou, C. S. Yang, and L. W. Lo, Adv. Funct. Mater. 19, 2015 (2009)
- (6) Ying-Ying Huang, Michael Hamblin, and Aaron C.-H. Chen, SPIE Newsroom, DOI:10.1117/2.1200906.1669 (2009)

代表発表者 加賀谷 健太(かがたに けんた)  
所属 九州大学  
問合せ先 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

■キーワード: (1) 結晶構造  
(2) 近赤外発光  
(3) バンドギャップ