

研究課題別評価

1 研究課題名:無公害な電気・力 光変換素子の開発

2 研究者氏名:徐 超男

グループメンバー : 山田浩志 (研究期間 平成 14 年 1 月 ~ 平成 16 年 9 月)
草場 一 (研究期間 平成 14 年 4 月 ~ 平成 15 年 3 月)
王 旭升 (研究期間 平成 15 年 3 月 ~ 平成 17 年 3 月)

3 研究の狙い:

本研究の狙いは、無公害の元素のみからなる酸化物セラミックスを用いて、高効率の電気・力・光の多元変換素子を開発することである。これまでのセンサーやアクチュエーター類には鉛系物質が多用されてきたが、代替する無公害高性能変換素子の開発は、環境保全の観点からはもちろんのこと、情報、バイオ、エネルギーなど幅広い分野において欠かせない基盤技術である。我々は、結晶構造制御されたアルミン酸塩が斬新な力 光への変換機能(応力発光)をはじめ、電気・力・光間の多元変換機能を有することを発見し、その機構解明と更なる高効率化を目指している。本研究は、(1)新規なエネルギー変換機構の解明、(2)高効率応力発光微粒子の製造プロセスの開発、(3)斬新で高効率な電気・力・光変換素子の開発の 3 点を追求したものである。

4 研究成果:

1) 新規な変換機構の解明

これまで精力的な材料探索が行なわれてきたにもかかわらず、微小力学的なエネルギーにより強い応力発光を示す材料の数は非常に限られている。実用化に向けてさらなる高効率化や多色化を実現するためには、これまで開発した材料の構造的特長を明らかにし材料設計にフィードバックすることが重要である。まず発見した新規な応力発光材料、アルミン酸ストロンチウムの結晶構造について、世界一の性能を誇る放射光施設 SPring-8 を使って詳細に調べて検討した結果、新たな材料開発への設計指針を得ることができた。

結晶構造が制御された $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ はこれまで開発された応力発光材料の中で最も輝度が高い。その結晶構造の特徴として、 AlO_4 四面体が頂点酸素をお互いに共有し 3 次元的に連結することで大きな空間を有するフレームワーク構造をとり、 Sr^{2+} や Eu^{2+} はこの隙間に電荷補償のため挿入されている。このフレームワーク構造はフレキシブルな構造特性をもつため、挿入されるカチオンのイオン半径の違いによりその構造を歪ませて自由に結晶構造を変えることが可能である。例えば同じ 2 価のカチオンでもそのイオン半径を $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ と大きくしていくと、結晶構造は $P2_1/c$ $P2_1$ $P6_3$ と変化していく。この 3 つの構造は非常に似ているにもかかわらず、応力発光を示すのは $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ のみである。この原因は放射光 XRD による精密構造解析から明らかにすることができた。

格子定数の温度依存性から、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ のみが特異の挙動を示した。結晶系の単斜相は格子定数パラメータ a , b , c , の 4 つで表すが、 c を除く 3 つのパラメータが同じような温度依存性を示すのに対し、 c はほとんど温度依存を示さない。このような特異な温度依存性は、他のアルミン酸塩 ($\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$) ではみられなかった。この $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ に特有な格子定数の振る舞いは、歪み解析により自発的なせん断歪みに起因していることを明らかにし、応力発光体は強弾性体であることがわかった。これから、大きな自発歪みを持つ強弾性体は高効率な応力発光体になりうるという重要な材料設計の指針が得られた。

2) 応力発光体微粒子の合成と高効率化

サブミクロンサイズ以下の高輝度発光微粒子の創製は、ハイブリッド化変換素子の開発を始め、変換素子の応力応答性や空間分解能を向上させる上においては重要な要素技術である。

本研究では、マイクロ噴霧法の開発に成功した。SrAl₂O₄:Eu²⁺発光微粒子の合成条件を制御することにより、結晶構造を精密に制御することができた。SrAl₂O₄は2つの結晶相があり、高温の920Kになると相から相へ構造相転移するが、室温で安定な相の合成は困難であった。本研究は今までに不可能であった単一相をはじめ、相と相を任意な比率で混層させることが可能となった。しかも、相がほとんど発光しないことを明らかにした。これは今までの相がより強く発光するとの報告と相反しており、なぜ相が発光しないか、その機構を解明すると共に、高輝度化への指針を明らかにした。つまり応力発光に大きく寄与しうる強弾性特性が相では消失しており、応力発光体微粒子の高効率化のためには相を少なくする工夫が必要であることがわかった。

また、通常では粒子サイズは小さくなると、発光強度は低下することが知られている。従来の固相反応法で作成したサブミクロンの粒子が応力発光はほとんどしなかった。しかし、新方法で作成した発光微粒子がサブミクロン以下のサイズを有しながら、強い応力発光強度を示した。このことは微粒子の発光が粗大粒子より弱いという今までの常識を履した。その理由としては新方法で作成した発光粒子は従来不可能であった純相かつ高結晶性の特徴を有することに帰属すると考えている。以上の本研究の成果から、高効率発光微粒子の合成プロセスを確立することができた。

3) 斬新で高効率な電気・力・光の変換素子の展開

構造制御されたアルミン酸ストロンチウム微粒子を用いて、強い緑色に発光するハイブリッド多元変換素子を作成できた。この素子は、力・光変換する応力発光機能が非常に高い上に、電気・力変換する電歪機能、さらに電気・光変換する電場発光機能も高いことを実証した。

また、新規の多元変換原理を基に、斬新な電気・力・光の変換素子の開発にも成功した。この素子は、斬新な材料系として無公害なチタン酸塩を利用しており、非常に強い赤色の発光を実現した。本素子には、発光相と圧電相という二つの結晶相を有することが特徴である。微量のPr³⁺を添加した(Ba, Ca)(Ti, Al)O₃は、高効率な圧電相とその粒界に分散する微粒子の高効率な発光相を同時に形成するで、圧電相から発生した圧電(電歪)効果は発光層の電場発光効果を発現させ、新規な電気・力・光の多元変換機能を達成した。このような新規な応力発光も圧電(電歪)効果、電場発光効果の相乗効果であることを実証した。

アルミン酸塩の緑色の応力発光、およびチタン酸塩の赤色の応力発光は、いずれも肉眼で明確に認識できる画像を示し、スペクトル解析や発光強度解析にも成功している。また、この応力発光により、今まで不可能であった応力分布の直接可視化を実現できるだけでなく、センサー、アクチュエーター、アミューズメント、ディスプレイなど幅広い応用が期待されている。

5 自己評価:

さきかけ研究期間中で得られた成果は、当初の研究目標を十分に達成したと自己評価する。本研究では、環境にやさしい酸化物を用いて、結晶構造を制御することにより、同時に応力発光機能と電歪機能、電場発光機能を発現させることに成功し、今までにない斬新な電気・力・光の変換素子を作製することができた。また当初の目標に明確にできなかった高効率変換材料の設計指針が得られたことをはじめ、複相材料にも新規な変換機能を発現可能であることや高効率な電場発光機能を示すことを実証した。さらに本研究で得られた新規の変換原理を利用し、斬新な材料系を開拓できた上に、新たな電気・力・光の変換素子を実現できた。これらの成果を基に、現在は各分野の産業界や研究機関との連携を強め、幅広い領域での利用を図っている。今後はさらに材料および素子の両方から高効率化を図ると共に、様々の応用分野に適した変換素子を提案したいと考えている。

6 研究総括の見解:

新しい電気・力・光変換素子材料を見出し、そのメカニズムを解明した。更にそれを材料として実用化するための製法の基本的プロセスを完成させている点で大きな成果を上げていると判断される。今後、更に性能向上を目指して研究を進めると共に、用途の探索を各分野の研究者・技術者と共同して進めることを期待する。単なる性能向上ではなく新しい機能を持つ材料の場合、この過程が重要で時間が掛かり、かつ困難なので、ねばり強い努力を望みたい。

7 主な論文等:

論文

1. Y.Liu, C.N. Xu "Influence of calcining temperature on photoluminescence and triboluminescence of europium doped strontium aluminates particles from Sol-Gel process" *Journal of Physical Chemistry B* Vol.107 No.17 P3391-P3395 2003.
2. S. Matsushima, C.N. Xu, H. Nakamura, M. Arai "First-Principles Energy Band Calculation for SrAl_2O_4 with Monoclinic Structure" *Chemistry Letters*, No.7 P700-P701 2002.
3. H.Yamada, C.N. Xu, X. S. Weng, K. Nishikubo "Determination of crystal structure of spherical particle $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ prepared by spray method" *Journal of the Electrochemical Society* Vol.150, No.4 P251-P254 2003.
4. 徐 超男 "新規な応力発光体の開発" *科学と工業* 4月号 Vol.77 P191-P195 2003.
5. Agyeman, C.N. Xu, M.Suzuki, X.G.Zheng "Triboluminescence of $\text{ZnS}:\text{Mn}$ films deposited on quartz substrates with ZnO buffer layers" *Japanese Journal of Applied Physics* Vol.41 P5259 - P5261 2002.
6. Y. Liu, C.N. Xu, H. Chen, K. Nonaka "Investigation of temperature dependence of photoluminescence in $\text{Re}_x\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5$ " *Optical Materials* Vol.25, Issue3 P243-P250 2004.
7. Y. Liu, C.N. Xu "Electroluminescent ceramics excited by low electrical field" *Applied Physics Letters* Vol.84 No.24 P5016-P5018 2004.
8. H. Yamada, H. Kusaba, W. S. Shi, C.N. Xu "Structural characterization of - and - $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor with spherical particle" *SPring-8 User Experiment Report* No.11P40 2003.
9. W. S. Shi, H. Yamada, K. Nishikubo, H. Kusaba, C.N. Xu "Stabilization of beta- SrAl_2O_4 with Eu Prepared by Spray Pyrolysis" *Solid-State Chemistry of Inorganic Materials IV (Materials Research Society)* Vol.755 P401-P406 2003.
10. W. S. Shi, H. Yamada, K. Nishikubo, H. Kusaba, C.N. Xu "Novel structural behavior of the strontium aluminate doped with europium" *Journal of the Electrochemical Society* Vol.151 No.5 H97-H100 2004.
11. X.G. Zheng, H.Yamada, Daniel J. Scanderbeg, M. B. Maple, C.N. Xu "Effect of hole-doping in $\text{Li}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}$ " *Physical Review B* Vol.67, P214516(1)-P214516(4) 2003.
12. 徐 超男 "ハイブリッド化応力発光材料" *セラミックス* Vol.39 (No.20) P130-P133 2004.
13. H.Yamada, C.N. Xu, H.Kusaba, W.S.Shi, K.Nishikubo "Lattice Deformation and Lattice Strain of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ Induced by Thermal Treatment" *The Journal of the Ceramic Society of Japan* Vol.112 No.5 S1451-S1454 2004.
14. C.N. Xu, H. Yamada, X.S.Wang, X.G.Zheng "Strong elasticoluminescence from monoclinic-structure SrAl_2O_4 " *Applied Physics Letters* Vol.84 No.16 P3040-P3042 2004.

15. H. Yamada, W. S. Shi, C.N. Xu "Observation of Orientational Disorder in Hexagonal Stuffed Tridymite, $\text{Sr}_{0.864}\text{Eu}_{0.136}\text{Al}_2\text{O}_4$, by Maximum Entropy Method" Journal of Applied Crystallography Vol.37 P698-P702 2004.
16. H. Matsui, C.N. Xu, Y.Liu and H. Tateyama "Origin of mechanoluminescence from Mn-activated ZnAl_2O_4 : Triboelectricity induced electroluminescence" Physical Review B Vol.69 P235109(1)-P235109(7) 2004.
17. X.G.Zheng, C.N. Xu, Y. Sakurai, Y. Okayama, T.Q. Yang, L.Y. Zhang, X. Yao, K. Nonaka "Dielectric measurement to probe electron ordering and electron-spin interaction." Journal of Applied Physics Vol.92 No.5 P2703 – P2708 2002.
18. X.G.Zheng, C.N. Xu, M. B. Maple "Fast suppression of antiferromagnetism in $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ " Physical Review B Vol.69 P094510(1)-P094510(5) 2004.
19. 徐 超男 "押すと光る発光粒子とその応用" 月刊ディスプレイ 3月号 Vol.9, No.3 P83-P86 2003.
20. H. Yamada, H. Kubozono, X. S. Wang, D. R. Reddy C.N. Xu "Anisotropic elasticity in Eu doped strontium aluminate phosphor" SPring-8 User Experiment Report No.12 P34 2004.
21. H. Yamada, W. S. Shi, C.N. Xu, "Lattice deformation in thermally-degraded Barium Magnesium Aluminate Phosphor", Journal of the Electrochemical Society, Vol.151 E349-E351 2004.
22. H. Yamada, H. Kubozono, T.Uruga, C.N. Xu, "XANES study on valence state in spherical particle $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ phosphor" SPReing-8 User Experiment Report No.13 P7 2004.
23. X.S.Wang, H.Yamada, C.N.Xu "Large Electrostriction Near the Solubility Limit in $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ Ceramics" Applied Physics Letters, Vol.86 No.2 022905(1)-022905(3) 2005.
24. X.S.Wang, H.Yamada, K.Nishikubo, C.N.Xu "Synthesis and Electric Property of CeAlO_3 Ceramics" Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 144, 961-973 2005.
25. X. S. Wang, C. N. Xu, H. Yamada, K.Nishikubo and X. G. Zheng, Electro-Mechano-Optical Conversions in Pr^{3+} -Doped $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ Ceramics, Advanced Materials, in Press (2005).

ほか 10 件

招待講演

1. 徐 超男 "無公害な電気 - 力 - 光の多元エネルギー変換素子" 第3回制御部門大会 2003.5.29.
2. 徐超男 "新規な応力発光材料とその応用" ニューセラミックス懇話会 第158回研究会 2003.9.19.
3. 徐超男 "高輝度応力発光材料とその応用" 第4回生活系フォーラム「生活環境における照明・光源技術」 2003.12.9.
4. 徐超男 "ハイブリッド化応力発光材料" 日本セラミックス協会第3回ハイブリッド材料研究会 2004.3.22.
5. 徐 超男, "高輝度応力発光体 - H16 年度文部科学大臣賞(研究功績)受賞" 日本機械学会 九州支部 第8回フォーラム 2004.7.16
6. C.N.Xu, "Strong Mechanoluminescence ultrafine Materials and Applications" Italy-Japan Joint Symposium Nano-structured Materials Structural Applications and Nano-devices 2002.1.261

7. C.N.Xu, H.Yamada, X. S. Wang , K. Nishikubo, "Mechanical sensors using smart coating with mechanoluminescence" The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, 2003.10.01
8. C.N.Xu, "Development of Strong Elasticoluminescence from Ferroelectric Phase" 2004 IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control 50th Anniversary Joint Conference, 2004.8.23
9. C.N.Xu, New Approach to the "Acho" Smart Coating, China Symposium on Materials Science and Technology, 2004.11.3

ほか招待講演 11 件

学会発表

30 件

特許

(国内)

1. 徐 超男、立山博 「発光素子、表示装置、および応力センサ」
特願 2002-074978 (2002.3.18)
2. 徐 超男、師文生、西久保桂子 「高輝度発光材料とその製造方法」
特願 2002-094795 (2002.3.29) 特開 2003-292949 (2003.10.15)
3. 徐 超男、師文生 「高輝度メカノルミネッセンス材料及びその製造方法」
特願 2002-203781 (2002.7.12) 特開 2004-43656 (2004.2.12)
4. 徐超男、草場一、山田浩志 「発光体およびその製造方法」
特願 2003-011286 (2003.01.20) 特開 2004-224830 (2004.8.12)
5. 徐、王、山田、西久保、「発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、応力発光体、及びこれらの製造方法」 特願 2004-343000 (2004.11.26)

(外国)

6. 徐超男、立山博 「発光素子、表示装置、および応力センサ」
PCT/JP03/03230 (2003.9.25) WO03/078889
7. 徐 超男、秋山守人、師文生 「高輝度メカノルミネッセンス材料及びその製造方法」
PCT/JP03/08853 (2003.7.11) WO 2004/007637 A1(2004.1.22)

受賞

1. 「文部科学大臣賞」 平成 16 年 4 月 15 日
新規な高輝度応力発光体・デバイスに関する研究
2. 「日本接着学会第 42 回年次大会 ベストポスター賞」 平成 16 年 7 月 27 日
応力発光粉分散接着剤を用いた接着剤層内応力分布の可視化