

層状ペロブスカイト酸化物における応力発光増大メカニズム

Mechanoluminescence enhancement mechanism of layered perovskite oxides

九大院総理工¹, 産総研² ○(PC) 上村 直¹, 山田 浩志¹², 徐 超男¹²Kyushu Univ.¹, AIST.² ○(PC) Sunao Kamimura¹, Hiroshi Yamada¹², Chao-Nan Xu¹²E-mail: cn-xu@aist.go.jp

【1. 緒言】一般的に、ペロブスカイト型酸化物は超伝導、イオン伝導、強誘電性、強磁性といった様々な物理的性質を示すことから新規な物性発現の源として材料科学的に大きな関心を持たれている。また Wang らは $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ が電場発光-電歪-応力発光という3つの異なる特性を1つの化合物で示すことを報告し、多機能性セラミックス材料としても注目されている [1]。最近、我々は Ruddlesden-Popper 型ペロブスカイト構造を有する $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$ ($n=1, 2, \infty$) が応力印加によって発光を示すことを発見した [1]。興味深いことに、この化合物は母体結晶の層状化によって応力発光強度が劇的に向上する。本研究では $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$ ($n=1, 2, \infty$) の応力発光特性を含む各発光特性の評価とその結果に基づく応力発光増大プロセスの検討結果について述べる。

【2. 実験方法】試料はすべて固相反応法により合成した。 SrCO_3 、 SnO_2 、 Sm_2O_3 を所定量秤量後、粉碎・混合し、大気中 1500°C で 5 時間焼成を行った。得られた粉末試料の結晶相同定は粉末 X 線回折測定により行い、吸光度計により吸光特性を評価した。さらに粉末試料とエポキシ樹脂を混合した複合ペレットを作製し、材料試験機・光電子増倍管を用いて応力発光特性を評価した。

【3. 結果および考察】Fig.1 に応力発光(ML)応答曲線を示す。 $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$ ($n=1, 2, \infty$) の ML 強度は印加荷重の増加とともに線形的に上昇しており、さらにその ML 強度は $\text{SrSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$ ($n=\infty$) $<$ $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ ($n=1$) $<$ $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ ($n=2$) の順に劇的に増加している。 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ の ML スペクトルと蛍光(PL)スペクトルは 570, 582, 610, 624, 665 nm にピークを持つシャープなスペクトルであり、これは発光中心である Sm^{3+} の 4f-4f 内殻遷移に由来する。ML スペクトルは PL スペクトルとよく一致しており、他のスペクトル(例えば N_2 放電)はみられなかったことから応力発光は蛍光と同じく Sm^{3+} の 4f-4f 内殻遷移による輻射であるといえる。さらに吸光スペクトルと励起スペクトルの結果から Sm^{3+} による発光は、4f-4f 内殻励起によるものではなく、母体励起エネルギーが Sm^{3+} へと伝達することにより生ずることが明らかとなった。母体励起(吸収)による遷移確率は母体結晶の層状化により増大する傾向がみられたことから、ML 強度増大現象は母体結晶の層状化による母体-発光中心間のエネルギー伝達の効率化に密接に関係していると考えられる。応力発光増大のメカニズムの詳細は発表時に述べる。

[1] S. Kamimura, H. Yamada, C. N. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, 101, 091113 (2012).

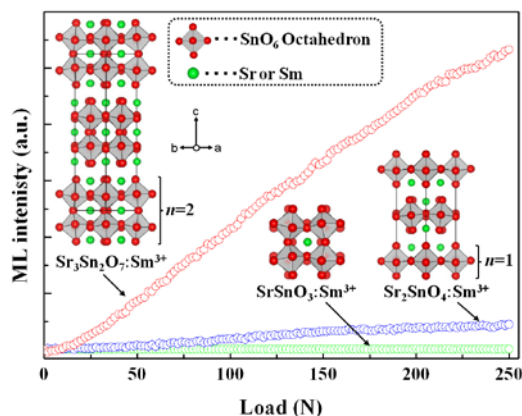


Fig.1. $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$ ($n=1, 2, \infty$) の応力発光応答曲線。挿図にはそれぞれの化合物の結晶構造を示している。