

(様式第5号)

## 実施課題名※

### XAFSによるSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu応力発光材料中のEuの状態分析 State analysis of Eu in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mechanoluminescent materials by XAFS study

著者・共著者 氏名

藤尾 侑輝、上原 雅人、徐 超男

Yuki Fujio, Masato Uehara, Chao-Nan Xu

著者・共著者 所属

独立行政法人産業技術総合研究所

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開{論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表}が必要です。(トライアルユースを除く)

#### 1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

優れた応力発光特性を示すEuをドーピングしたアルミン酸ストロンチウム(SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu)中のEuの酸化状態、局所構造を評価するために、佐賀県立九州シンクロトロン光センターのビームラインBL11において、Eu L<sub>3</sub>-edge XAFS測定を行った。室温、大気雰囲気下での透過法を用いたEu L<sub>3</sub>-edge XANES測定の結果、3 mol.%の極微量のEu添加試料においてもXANESスペクトルを得ることができた。また、異なるEu濃度のSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu、および異なる方法で調製したSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu中のEuは、いずれの場合もEu<sup>2+</sup>として存在していることが明らかとなった。

#### (English)

We have examined the electronic and local states of Eu in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mechanoluminescent materials by using x-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy at beamline BL11 of SAGA-LS. The XAFS spectroscopies were performed with transmission mode at room temperature, and the obtained spectra were analyzed by ATHENA software. As a result, XAFS spectra of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> doped with various amounts of Eu (1, 3, 5 mol.%) showed that the valence states of Eu ions in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> are divalent in each case, and the local structures of Eu were speculated to hardly change with the loading amount of Eu in the examined range. In addition, the valence state of Eu in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by using a nitrate decomposition method was same as the one synthesized by a solid-state reaction, which showed a divalent state.

#### 2. 背景と目的

外部からの力学的刺激によって繰り返し発光する応力発光体は、構造物の安全管理や製品の設計・開発ツールなどの応力・ひずみ分布の可視化技術として非常に高いポテンシャルを有している。我々は、これまでに多くの応力発光体を開発・報告してきたが、その中でも、発光中心としてEuを添加した欠陥制御型アルミン酸ストロンチウム(SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu)は、目で確認できるほどの高い発光を示し、力学的パラメータの可視化技術として有用な材料であることがわかった[1]。このSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Euの応力発光メカニズムは、紫外光等の光によって励起したとき、Euから放出されたキャリアが材料中の欠陥準位に捕獲され(準安定状態)、この捕獲されたキャリアが力学的刺激によって放出され、Euの軌道で再結合することで発光していると考えられている[2]。すなわち、Euの酸化状態やEu近傍の局

所構造を明らかにすることができれば、応力発光メカニズムについて重要な知見を得ることができる。

これまでに、当研究所において、X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) により Eu の価数を評価してきたが、Eu 4d3/2 および 4d5/2 のピーク位置が SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu を構成する Sr の 3d5/2 および 3d3/2 のピーク位置と重なるため、Eu の価数について議論することができなかった。そこで本研究では、Eu 添加濃度の異なる SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu や異なる方法で調製した SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu の Eu の価数状態および局所構造について評価することを目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定試料は、窒化ホウ素粉末と SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu 粉末とを乳鉢上で十分に混合し、錠剤成型器を用いてペレット (10 mmφ×1 mm<sup>l</sup>) を作製した。Eu<sup>3+</sup>の L<sub>3</sub>-edge の位置について評価するために、標準試料として Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた。XAFS 測定は、佐賀県立九州シンクロトン光研究センター (SAGA-LS) の BL11 において、室温・大気雰囲気下で Eu L<sub>3</sub>-edge 付近 (6500-7600 eV) の XANES および EXAFS 測定を行った。測定は、図1に示すように、イオンチャンバー (入射X線強度モニター用: 50% N<sub>2</sub> + 50% He、透過X線強度モニター用: 100% N<sub>2</sub>) を用いた透過法により行った。得られた XAFS スペクトルは、Athena (ver. 0.8.056) により解析した[3]。

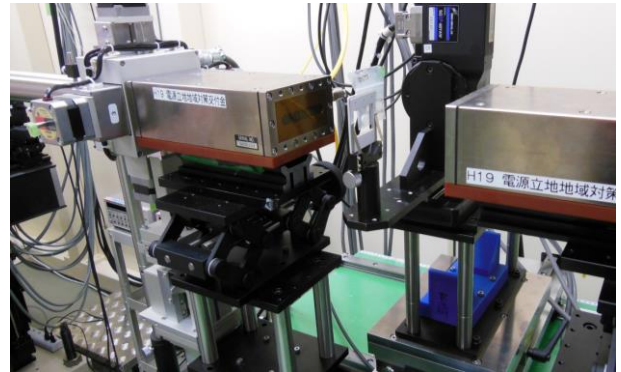


図1 XAFS 測定の実験装置図

### 4. 実験結果と考察

まず、固相反応法により調製した Eu 濃度の異なる SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu について、XAFS 測定を行った。図 2 には、3、5、10 mol.% の Eu を添加した SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu および Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Eu L<sub>3</sub>-edge 付近 (6950 ~ 7050 eV) の XANES スペクトルを示す。これより、Eu 濃度の異なる SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu は、いずれの場合も 6977 eV の位置に大きなピークが観測された。一方、Eu<sup>3+</sup>の標準試料として選択した Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合、6985 eV のみにピークが観測された。すなわち、6985 eV のピークは Eu<sup>3+</sup>を示し、今回測定した SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中のほとんどの Eu は、Eu<sup>2+</sup>として存在していることを示唆している。これは、既報の EuO と Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の XANES 測定結果[4]、および本試料の 514 nm を中心としたブロードな蛍光スペクトル (Eu<sup>2+</sup>の 4f<sup>6</sup>5d→4f<sup>7</sup> 遷移) の結果と一致した。また、異なる Eu 濃度の SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu の Eu 近傍の局所構造を調べるために、EXAFS 領域の振動について解析を行ったが、本測定で得られた動径構造関数は、既報の結晶モデル[5]と一致しなかった。ただし、Eu 濃度の変化に対して、EXAFS 領域の振動はほとんど変化していないことから、Eu 濃度を増加させても Eu 近傍の局所構造は変化しないと推測される。詳細な Eu 近傍の局所構造解析については、今後、XAFS 測定の測定条件を最適化して、S/N 比の高い EXAFS 領域の振動を解析する必要がある。

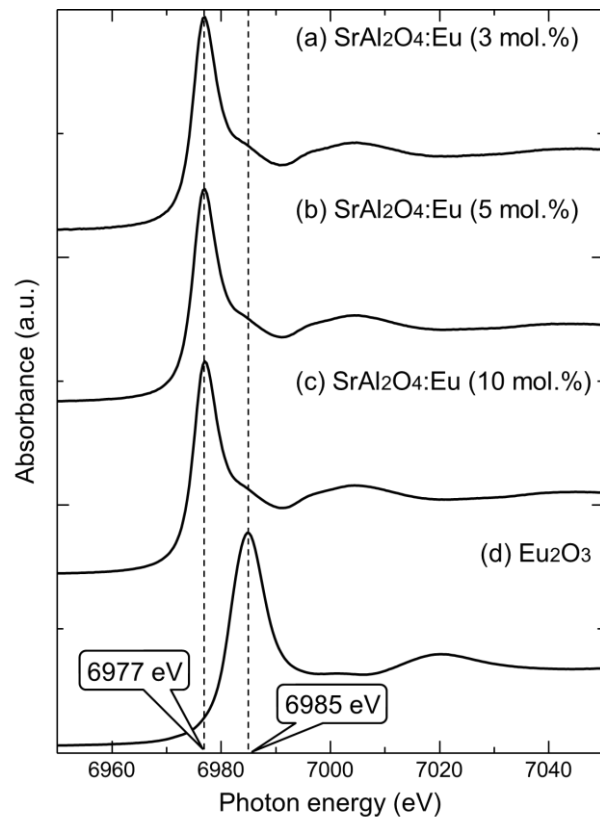


図 2 固相反応法を用いて調製した異なる濃度の Eu を添加した SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (3, 5, 10 mol.%) と Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Eu L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトル

次に、異なる方法により調製した SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu (Eu 濃度: 3 mol.%) の XAFS 測定を行った。今回は、金属硝酸塩を用いた溶液法と固相反応法により調製した SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu を選択した。これらの試料の Eu L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルを図 3 に示す。その結果、金属硝酸塩を用いた溶液法により調製した SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu の Eu L<sub>3</sub>-edge は、固相反応法により調製した場合と同様に、6977 eV に大きなピークが観測された。また、EXAFS 領域の振動もほとんど同じであることがわかった。これより、SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu の調製方法に金属硝酸塩による溶液法を用いた場

合においても、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  中の Eu は  $\text{Eu}^{2+}$  として存在し、Eu 近傍の局所構造は変化しないことが示唆される。

以上の結果より、佐賀県立九州シンクロトン光センターの BL11 における XAFS 測定により、極微量の Eu を添加した  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  中の Eu の酸化状態を明らかにすることができた。また、異なる Eu 濃度の  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、および異なる方法で調製した  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  中の Eu は、いずれの場合も  $\text{Eu}^{2+}$  として存在していることがわかった。さらに、EXAFS 領域の振動を比較・検討したところ、Eu 添加濃度、調製方法が異なる場合においても大きな違いが観測されなかったことから、Eu 近傍の局所構造は変化していないと考えられる。ただし、本測定によって得られた動径構造関数については、測定法、測定条件を最適化し、再度検討する必要がある。

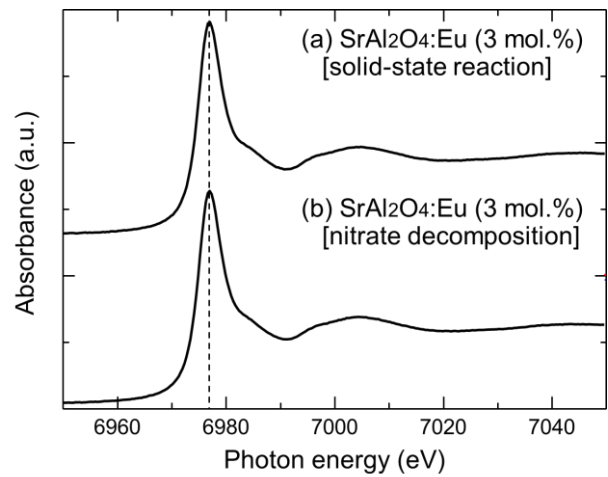


図 3 固相反応法および金属硝酸塩を用いた溶液法により調製した  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  (3 mol.%) の Eu  $L_{3}$ -edge XANES スペクトル

## 5. 今後の課題

応力発光体は、力学的刺激によって発光するだけでなく、熱的刺激によっても発光を示す。そこで、SAGA-LS の BL11 を用いた XAFS 測定によって、室温および高温での Eu の電子状態や室温から高温へ昇温する際の Eu の電子状態を明らかにすることができれば、応力発光メカニズムについてより詳細な知見を得ることが期待される。

## 6. 参考文献

- [1] C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, X.G. Zheng, *Applied Physics Letters*, **74**, 2414-2416 (1999).
- [2] C.N. Xu, *Encyclopedia of Smart Materials*, John Wiley & Sons, Inc., **1**, 190-201 (2002).
- [3] B. Ravel, M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation*, **12**, 537-541 (2005).
- [4] N.M. Souza-Neto, J. Zhao, E.E. Alp, G. Shen, S.V. Sinogeikin, G. Lapertot, D. Haskel, *Physical Review Letters*, **109**, 026403 (2012).
- [5] H. Yamada, K. Nishikubo, C.N. Xu, *Journal of The Electrochemical Society*, **155**(7), F139-F144 (2008).

## 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

本実験に関連する論文発表はありません。

## 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

応力発光体、アルミン酸ストロンチウム、ユウロピウム

## 9. 謝辞

本実験は、トライアルユースとして実施させていただきました。この場をお借りして、感謝申し上げます。

## 10. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい。(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

ありません。