

## 放射光を用いた SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu 応力発光体中の Eu の状態分析

藤尾侑輝、徐超男、上野直広、寺崎正

産業技術総合研究所 生産計測技術研究センター

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<sup>1)</sup>。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、中でも、発光中心として Eu を添加した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強い発光を示す<sup>2)</sup>。この SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu の応力発光機構は、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<sup>3)</sup>。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、応力発光機構について重要な知見を得られる。本発表では、応力発光体および応力発光体を用いた計測技術について紹介する。また、SAGA-LS BL11 において実施した SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu 応力発光体中の Eu L<sub>3</sub>-edge XANES 測定結果についても報告する。

図 1 には、SAGA-LS において測定した 3、5、10 mol.% の Eu を添加した SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu と 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がわかった。これは、Eu 濃度の異なる SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の蛍光スペクトル測定で得られた Eu<sup>2+</sup>の 4f<sup>6</sup>5d→4f<sup>7</sup> 遷移に帰属される 514 nm を中心としたブロードなピークと一致した。

(参考文献)

- 1) 徐超男ら, 応力発光による構造物診断技術, 株式会社 NTS, (2012).
- 2) C. N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, X. G. Zheng, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2414 (1999).
- 3) C. N. Xu, *Encyclopedia of Smart Materials*, John Wiley & Sons, Inc., **1**, 190-201 (2002).

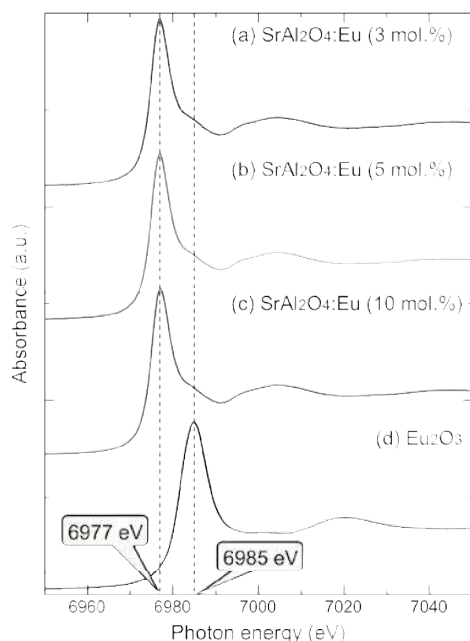


Fig. 1 Eu L<sub>3</sub>-edge XANES spectra of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> doped with various amounts of Eu and Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> used as a reference compound.

# 放射光を用いたSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu応力発光体中のEuの状態分析

○藤尾 侑輝・徐 超男・上野 直広・寺崎 正  
(独)産業技術総合研究所 生産計測技術研究センター 応  
発光技術チーム

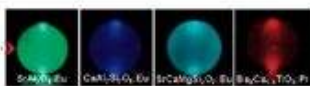
## 応力発光技術の紹介

### 応力発光体



力学的な刺激により発光する応力発光体を構造物表面に  
塗布することで、破壊に繋がる危険な応力集中の早期発見、  
診断、予知を行う技術です。

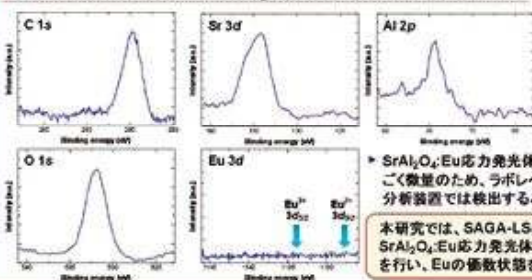
- ▶ 構造物の欠陥、亀裂、破壊の現状や進行方向を可視化
- ▶ 応力(ひずみ)分布をリアルタイムで定量的に計測
- ▶ 近赤外応力発光体の使用により、明暗域・生体内での計測も可能



- ▶ 紫外～可視～赤外の幅広い発光波長を選択可能
- ▶ 対象物の応力分布を2次元画像として可視化

Ref.: C.N. Xu et al., Appl. Phys. Lett., 74, 2414 (1999), H. Zheng et al., Electrochem. Solid-State Lett., 10, J129 (2007),  
L. Zhang et al., J. Electrochem. Soc., 155(3), #3 (2008), J.C. Zhang et al., J. Electrochem. Soc., 157(12), G269 (2010).

### ■ X線光電子分光法によるSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu応力発光体の元素分析

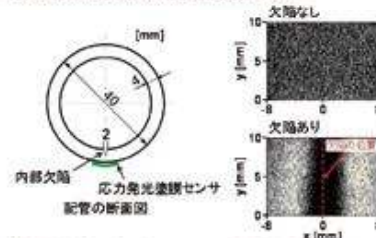


▶ SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu応力発光体中のEuはごく微量のため、ラベル用の分析装置では検出することができない。

本研究では、SAGA-LSのBL11においてSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu応力発光体中のEuの状態分析を行い、Euの価数状態を調査した。

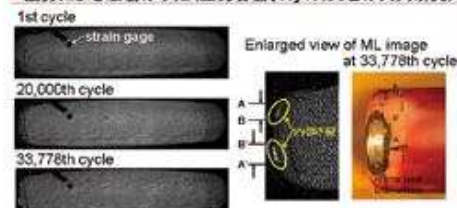
### 応力発光技術の適用事例

#### ■ 配管の減肉位置と危険レベルの可視化



- ▶ 特徴的な応力発光パターンにより配管内部欠陥を外側から可視化
- ▶ 発光強度分布から配管の危険レベルを推定可能

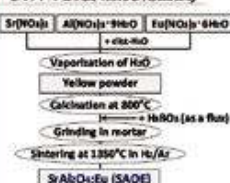
#### ■ 疲労による破壊の予知(压力容器, HyTReCとの共同研究)



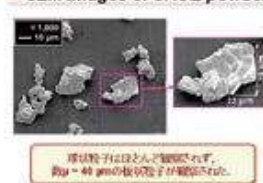
- ▶ 压力容器に生じるひずみ値を2次元的に可視化可能
- ▶ 破壊前に压力容器内部のき裂箇所を特定

## 結果と考察

### ■ 試料の調製(蒸発乾固法)



### ■ SEM images of SAOE powder

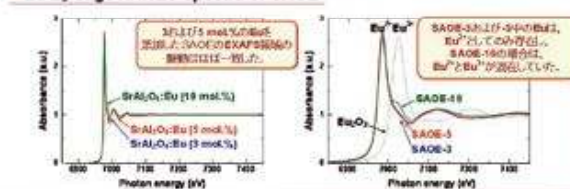


粒子形状はほぼ均一で球状にせず、  
粒径 = 40 nmの狭い分布が確認された。

### 九州シンクロトロン光研究センター (BL11)におけるXAFS測定

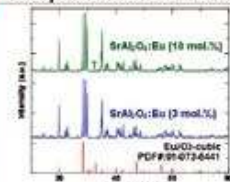


### ■ Eu L<sub>2,3</sub>-edge XANES spectra of SAOE

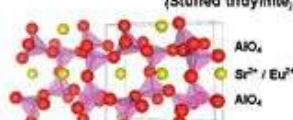


3 mol.% Eu添加の場合、SAOE中のEuは、いずれの場合もEu<sup>2+</sup>として存在していたが、10 mol.%添加した場合にはEu<sup>3+</sup>の存在が確認され、Eu<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>が混在していることがわかった。このEu<sup>2+</sup>は不純物由来のものだと考えられる。

### ■ XRD patterns of SAOE samples

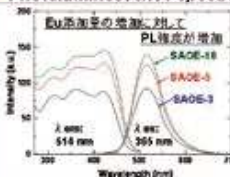


### Crystal structure of SAOE (Stuffed tridymite)

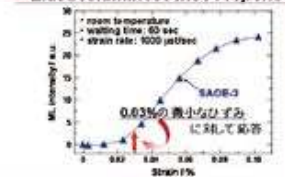


Ref.: H. Yanada et al., J. Electrochem. Soc., 155(7), F139 (2008).

### ■ Photoluminescence spectra



### ■ Elasticoluminescence response



### まとめ

- ・九州シンクロトロン光研究センター BL11におけるXAFS測定により、Euを極微量添加したSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>応力発光体中のEuの価数状態を評価することに成功した。
- ・3および5 mol.%のEuを添加したSAOE中のEuは、いずれの場合もEu<sup>2+</sup>として存在していたが、10 mol.%添加した場合にはEu<sup>3+</sup>の存在が確認され、Eu<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>が混在していることがわかった。このEu<sup>2+</sup>は不純物由来のものだと考えられる。

### 謝辞

本研究の一部は、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター 2012年度第III期トライアルユースとして実施させていただきました。関係者の方々に感謝いたします。