希土類ドーパセルシアン結晶のトリボ発光†

谷 口 知 弘* 藤 田 晃 司* 石 原 嗣 生**
田 中 勝 久*** 平 尾 一 之****

Triboluminescence of Rare-Earth-Doped Celsian Polycrystals

by

Tomohiro TANIGUCHI*, Koji FUJITA*, Tsuguo ISHIHARA**, Katsuhisa TANAKA***
and Kazuyuki HIRAO****

Triboluminescence has been observed in $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ doped with Eu^{2+} and Dy^{3+} . From comparison between photoluminescence and triboluminescence spectra, it is found that the emission intensity due to the 4f-4f transition of Dy^{3+} is larger in triboluminescence than in photoluminescence. It is thought that the crystal field is distorted around the rare earth ions which bring about the triboluminescence; the distorted crystal fields increase the transition probability of partly-forbidden 4f-4f transitions of Dy^{3+} . On the other hand, the broad band due to the 4f-5d transition of Eu^{2+} shifts to longer wavelengths in the triboluminescence than in the photoluminescence. An increase in splitting of 5d levels and Stokes shift are possible origins for this phenomenon.

Key words: Triboluminescence, Rare earth, Hexacelsian

1 緒 言

トリボ発光とは、物質が破壊、或いは摩耗した時に発光する現象のことである。物質が破壊、或いは摩耗した時には、電子、イオン、光子など一連の粒子が放出されることが知られており、フラクトエミッションと呼ばれている¹⁾が、トリボ発光はその中の光子の放出と位置づけられる。トリボ発光はガラス、無機結晶、分子結晶、ポリマーなど多くの物質に見られ、古くは16世紀に砂糖を挽き割った時の白みがかった発光が観察されている²⁾。また、地震時に岩盤が破壊された時の異常な電磁気現象の中の発光現象もトリボ発光と考えられ、この現象を解明することにより地震予知に利用することが期待されている²⁾。

近年、Ishiharaら^{3), 4)}の研究により、希土類イオンをドーパしたヘキサセルシアン($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)において強いトリボ発光が得られることが明らかとなった。しかるに、そのメカニズムに関しては不明な点が多く残されている。本研究では、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ に Eu^{2+} および Dy^{3+} をドーパした試料においてトリボ発光と蛍光スペクトルを比較することにより、トリボ発光の機構について検討した。

2 実 験 方 法

出発原料として SrCO_3 、 BaCO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 を用い、これらをTable Iに示す組成に秤量、混合した後、アルミナ坩堝に入れ、これを顆粒状炭素で満

たした一回り大きなアルミナ坩堝中に置き、蓋をした。試料を1800℃で2時間溶融した後、1600℃まで0.028K/sで徐冷し、その後室温まで炉内で放冷した。これにより弱い還元雰囲気下での溶融が達成できる。

蛍光スペクトルの測定には蛍光分光光度計(日立、850型)を用いた。内蔵のXeランプを励起光源とし、励起波長を350nmとした。 Eu^{2+} は4f-5d遷移による200-400nmのブロードな吸収帯を持つ。また、 Dy^{3+} は350nm付近に $^6\text{H}_{15/2}$ - $^6\text{P}_{7/2}$ 遷移による吸収を示す。従って、350nmの励起光により Eu^{2+} と Dy^{3+} の両方が励起される。試料を油圧プレス機で圧縮した時のトリボ発光の映像をデジタルビデオカメラで撮影した。圧縮は手動で行ったため、応力の評価は困難であった。また、万力で圧縮した時のトリボ発光のスペクトルをCCD検出器(浜松ホトニクス、C5094型)および多重波高分析器(浜松ホトニクス、C5967型)を用いて測定した。圧縮と露光はほぼ同時に行った。1つのクラックが生じる際の発光

Table I. Composition of samples (molar ratio).

	BaO	SrO	Al_2O_3	SiO_2	EuO	$\text{DyO}_{3/2}$
A1		0.95	1	2	0.05	
A2		0.95	1	2		0.05
A3		0.90	1	2	0.05	0.05
B1	0.95		1	2	0.05	
B2	0.90		1	2	0.05	0.05

† 原稿受理 平成11年9月13日 Received Sep. 13, 1999

* 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 〒606-8501 京都市左京区吉田本町, Dept. of Mater. Chem., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501

** 兵庫県立工業技術センター 〒654-0037 神戸市須磨区行平町, Hyogo Pref. Inst. of Indus. Res., Suma-ku, Kobe, 654-0037

*** 京都工芸繊維大学工学部物質工学科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Dept. of Chem. and Mater. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

**** 正 会 員 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 〒606-8501 京都市左京区吉田本町, Dept. of Mater. Chem., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501

時間は100ms程度であるが、発光開始時刻が特定しにくいことと、十分な信号強度を得るためには様々な部分で起こる発光を検出する必要があるため、測定時間を3sとした。

3 結果および考察

粉末X線回折測定の結果、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ および $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ は擬六方晶のヘキサセルシアンであることがわかった。ヘキサセルシアンは(00l)面においてへき開性を示すことが知られている。³⁾ 後述するように、このへき開性はトリボ発光が起こる過程で重要である。

$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 系 (A1, A2 および A3) の蛍光およびトリボ発光のスペクトルを Fig. 1 に示す。 Eu^{2+} のみをドーパした A1 の蛍光スペクトル (Fig. 1(a)) では、390nm の強い発光と、450nm 付近の弱い発光が見られる。390nm の

発光は Eu^{2+} の 4f-4f もしくは 4f-5d 遷移に帰属できる。³⁾ 450nm 付近の発光は Eu^{2+} の 4f-5d 遷移によるものである。トリボ発光のスペクトルは蛍光スペクトルとよく類似しており、Ishihara ら^{3), 4)} が示したように、トリボ発光は希土類イオンを発光中心としていることがわかる。しかしながら、トリボ発光での発光波長は蛍光と比較して長波長側にシフトする傾向がある。 Dy^{3+} のみをドーパした A2 の蛍光およびトリボ発光のスペクトルを Fig. 1 (b) に示す。蛍光スペクトルでは 484nm, 575nm および 667nm に発光が観察される。これらはそれぞれ Dy^{3+} の $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ および $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ 遷移に相当する 4f 準位間の発光である。トリボ発光では 483nm, 575nm および 666nm に発光が見られ、ピーク位置は蛍光の場合とほぼ一致している。 Eu^{2+} および Dy^{3+} をドーパした A3 の蛍光およびトリボ発光のスペクトルを Fig. 1 (c) に示す。蛍光スペクトルでは A1 と A3 に違いが見られないが、トリボ発光のスペクトルでは Eu^{2+} の発光に加えて 580nm の発光が観察される。この 580nm 付近の発光は Dy^{3+} の 4f-4f 遷移 ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$) に帰属できる。

Fig. 2 は $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 系 (B1 および B2) の蛍光およびトリボ発光のスペクトルを示す。 Eu^{2+} のみをドーパした Fig. 2 (a) と Eu^{2+} および Dy^{3+} をドーパした Fig. 2 (b) とを比較すると、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 系においても $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 系と同様に、トリボ発光では Dy^{3+} の 4f-4f 遷移 ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$) による発光が Eu^{2+} の発光に比べて比較的大きくなること

Fig. 1. Photoluminescence and triboluminescence spectra of (a) A1 : $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ (b) A2 : $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Dy}^{3+}$ (c) A3 : $\text{Sr}_{0.90}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

Fig. 2. Photoluminescence and triboluminescence spectra of (a) B1 : $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ (b) B2 : $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

がわかる. 通常 Eu^{2+} の 4f-5d 遷移による発光はパリティ許容であるため, パリティ禁制である Dy^{3+} の 4f-4f 遷移による発光よりも大きくなる. トリボ発光では, 破壊面或いは破壊面の近傍で発光が起こる. 破壊面では結晶の対称性が低下し, 破壊面の近傍では応力が集中し結晶が歪んでいると考えられるため, パリティ禁制が一部解けて Dy^{3+} の 4f-4f 遷移による発光が比較的大きくなると解釈できる.

Fig. 1 および Fig. 2 から, トリボ発光においては Dy^{3+} の 4f 準位間の発光のピーク位置が蛍光スペクトルのそれとほぼ一致するのに対し, Eu^{2+} の 4f-5d 遷移による発光は長波長側にシフトしている. この原因として, 5d 軌道は 4f 軌道と異なり外側の軌道による遮へい効果がなく結晶場の影響を大きく受けるため, トリボ発光時に (1) Eu^{2+} の 5d 軌道の分裂が大きくなる, (2) ストークスシフトが

大きくなる, という 2 つの可能性が考えられる⁵⁾ が, 詳細はさらなる検討が必要である. (2) のストークスシフトの増大に関しては, その起源として, 破壊表面に存在する希土類イオンサイトの配位子場がひずんでいることと, 破壊時に局所的な温度の上昇が起こっている可能性があることの 2 点が考えられる.

トリボ発光時の連続写真のうち, 最も発光がよく映っている写真を Fig. 3 に示す. 試料は図の上下方向から圧縮している. 試料は直方体状であり, 大きさは約 1-2cm 角である. 発光は試料の角付近で起こる. 発光色はそれぞれ A1 は紫色, A2 は橙色, A3 は紫色, B1 は青緑色, B2 は青色であり, Fig. 1 および Fig. 2 に示す発光波長と一致している. 中山ら⁶⁾ は, 種々の固体の摩擦に伴う荷電粒子の放出を測定し, 摩擦面の近傍にマイクロプラズマが発生し, トリボ発光が生じていると提案した. マイクロプラズマは摩擦によって発生する新生面とその近傍で電荷分離が生じ, 高電界により周囲の分子が発光することにより発生する. 希土類のような発光中心を持つ試料では, マイクロプラズマにより発生した自由電子や紫外光のエネルギーにより発光中心が励起され, 発光するものと考えられる. Chandra ら⁷⁾ は, 一般にトリボ発光を示す無機結晶は圧電性またはへき開性を持つことを見出した. へき開性のようなへき開性がある試料では, へき開により容易に電荷分離が起こり, 強いトリボ発光を示しやすいと考えられる.

4 結 言

$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ に Eu^{2+} および Dy^{3+} をドーブすることにより, 希土類イオンを発光中心とする強いトリボ発光が起こることが確認された. また, Eu^{2+} と Dy^{3+} の発光挙動を比較し, パリティ禁制の遷移である Dy^{3+} の 4f-4f 遷移による発光がトリボ発光で強くなることから, トリボ発光の発光点付近では結晶場にひずみが生じていると考えられる.

参 考 文 献

- 1) Y. Kawaguchi, Phys. Rev. B, **52**, 9924 (1995).
- 2) 榎本祐輔, 静電気学会誌, **15**, 433 (1991).
- 3) T. Ishihara, K. Tanaka, K. Hirao and N. Soga, Jpn. J. Appl. Phys., **36**, L781 (1997).
- 4) T. Ishihara, K. Tanaka, K. Fujita, K. Hirao and N. Soga, Solid State Commun., **107**, 763 (1998).
- 5) G. Blasse and A. Bril, J. Chem. Phys., **47**, 5139 (1967).
- 6) 中山景次, セラミックス, **32**, 9 (1996).
- 7) B. P. Chandra, Nucl. Tracks, **10**, 225 (1985).

Fig. 3. Photographs of triboluminescence of (a) $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ (b) $\text{Sr}_{0.90}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Dy}^{3+}_{0.05}$ (c) $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}_{0.05}\text{Dy}^{3+}_{0.05}$ (d) $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ (e) $\text{Ba}_{0.90}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}_{0.05}\text{Dy}^{3+}_{0.05}$.