

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年4月19日(19.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/070072 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 11/67 (2006.01) G01B 11/16 (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01) G01L 1/00 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018824

(22) 国際出願日: 2017年5月19日(19.05.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-200954 2016年10月12日(12.10.2016) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 徐超男(XU Chao-Nan); 〒8410052 佐賀県鳥栖市宿町807番地1 国立研究開発法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP). 塗東(TU Dong); 〒8410052 佐賀県鳥栖市宿町807番地1 国立研究開発法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP).

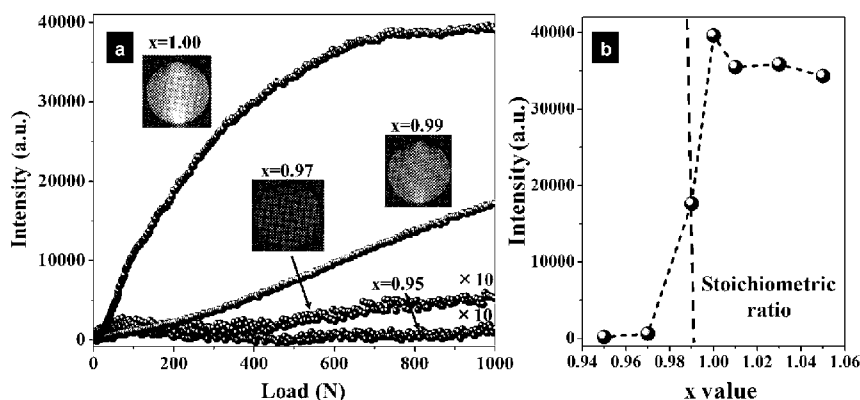
(74) 代理人: 松尾 憲一郎 (MATSUO Kenichiro); 〒8100042 福岡県福岡市中央区赤坂1丁目10番17号 しんくみ赤坂ビル7階 Fukuoka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,

(54) Title: STRESS LIGHT-EMITTING MATERIAL, STRESS LIGHT-EMITTER, AND USE OF STRESS LIGHT-EMITTING MATERIAL

(54) 発明の名称: 応力発光材料、及び応力発光体、並びに応力発光材料の使用

[図5]



Comparison of ML intensities for the $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ by different x value:
(a) ML curves and photographs (b) dependence of ML intensities on the x value.

(57) Abstract: Provided is a single-phase stress light-emitting material which is capable of emitting light with high sensitivity even under small stress, and uses a piezoelectric material as a host material. The single-phase stress light-emitting material is characterized in that some of the Li atoms constituting a LiNbO_3 crystal are substituted by at least one kind of metal ion selected from among rare earth metal ions and transition metal ions. The single-phase stress light-emitting material is also characterized by having a nonstoichiometric composition represented by general formula $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{M}_y$, wherein: $x=1-y$ and $0.0001 \leq y \leq 0.2$, or $x>1-y$ and $0.0001 \leq y \leq 0.2$; $0.8 < x \leq 3.0$; and said metal ion is Pr^{3+} .

NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 微小な応力に対しても高感度で発光が可能な、圧電体を母体材料とする単相の応力発光材料を提供する。 LiNbO_3 の結晶体を構成する一部のLiが、希土類金属イオン及び遷移金属イオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオンにより置換されることとした。また、一般式 $\text{Li}_x\text{NbO}_3\text{:M}_y$ で表される非化学量論的組成を有し、 $x=1-y$ であって、 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ であることや、 $x > 1-y$ であって、 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ であること、 $0.8 < x \leq 3.0$ であること、前記金属イオンは、 Pr^{3+} であることにも特徴を有する。

明 細 書

発明の名称：

応力発光材料、及び応力発光体、並びに応力発光材料の使用

技術分野

[0001] 本発明は、応力発光材料、及び応力発光体、並びに応力発光材料の使用に関する。

背景技術

[0002] 従来、応力発光材料は、外部から力学的な刺激によって、そのエネルギーに相関したルミネッセンスを放出する材料として知られており、センサ、非破壊検査、応力分布の可視化、ストレスセンシング、および構造物の異常・危険検知など実に様々な用途が期待されている。

[0003] それゆえ、これまでに紫外領域波長から近赤外領域波長まで、様々な波長で応力に応じた発光が可能な応力発光材料の開発がなされている。

[0004] なかでも、圧電体を母体材料とした応力発光材料は、さらに様々な電子制御機能が可能になることや、電気、力、光の多元変換可能という長所があるため、種々検討されている。

[0005] しかし、これまでに検討された圧電体を母体材料とする応力発光材料は、応力発光強度が比較的高いものについては圧電性が弱く、また、強い圧電体を母体材料とするものにあっては応力発光強度が弱いという傾向がある。

[0006] そこで、本発明者らは鋭意研究を行い、複数の結晶構造が混在してなる混相として発光強度の改善を図ったものを過去に提案している（例えば、特許文献1 参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2010-77437号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記従来の応力発光材料は混相で構成されるものであり、圧電体でありながら単相の応力発光材料については、これまで知られていない。

[0009] また、構造物の異常・危険検知に関し、欠陥の危険レベルを予知すべく応力集中を高感度に検知できる応力発光材料の開発が期待されるところ、上記従来の混相とした応力発光材料であってもひずみ検知する閾値は高く、1万分の1以下のような小ひずみ ($0\text{--}100\mu\text{st}$) で発光することは困難であった。

[0010] 本発明は、斯かる事情に鑑みてなされたものであって、微小な力に対しても高感度で発光が可能な、圧電体を母体材料とする単相の応力発光材料を提供する。

[0011] また、本発明では、応力発光材料を所定のマトリクス材料中に分散してなる応力発光体や、応力発光材料の使用、応力発光材料の製造方法についても提供する。

課題を解決するための手段

[0012] 上記従来の課題を解決するために、本発明に係る応力発光材料では、(1) LiNbO_3 の結晶体を構成する一部のLiが、希土類金属イオン及び遷移金属イオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオンにより置換されることとした。

[0013] また、本発明に係る応力発光材料では、以下の点にも特徴を有する。

(2) 一般式 $\text{Li}_x\text{NbO}_3\text{:M}_y$ (ただし、Mは、 LiNbO_3 の結晶体を構成する一部のLiを置換する希土類金属イオン及び遷移金属イオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオン。) で表される非化学量論的組成を有し、 $x=1-y$ であって、 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ であること。

(3) 一般式 $\text{Li}_x\text{NbO}_3\text{:M}_y$ (ただし、Mは、 LiNbO_3 の結晶体を構成する一部のLiを置換する希土類金属イオン及び遷移金属イオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオン。) で表される非化学量論的組成を有し、 $x > 1-y$ であって、 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ であること。

(4) $0.8 < x \leq 3.0$ であること。

(5) 前記金属イオンは、 Pr^{3+} であること。

- [0014] また、本発明に係る応力発光体では、(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の応力発光材料が所定のマトリクス材料中に分散されていることに特徴を有する。
- [0015] また、本発明では、(7) 1000pN以下の力を発光により検出するための上記(1)～(5)のいずれかに記載の応力発光材料の使用に特徴を有する。
- [0016] また、本発明では、(8) 100 μ st以下の微小ひずみを発光により検知するための上記(1)～(5)のいずれかに記載の応力発光材料の使用に特徴を有する。
- [0017] また、本発明に係る応力発光材料の製造方法では、ニオブ化合物と、リチウム化合物と、希土類金属及び遷移金属から選ばれる少なくとも1種の金属の化合物とを混合して焼成するLiNbO₃を母体材料とした応力発光材料の製造方法であって、ニオブ原子とリチウム原子とのモル比を1:0.8～3.0とすることに特徴を有する。

発明の効果

- [0018] 本発明に係る応力発光材料によれば、LiNbO₃の結晶体を構成する一部のLiが、希土類金属イオン及び遷移金属イオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオンにより置換されることとしたため、微小な力に対しても高感度で発光が可能な、圧電体を母体材料とする単相の応力発光材料を提供することができる。
- [0019] また、一般式Li_xNbO₃:M_y（ただし、Mは、LiNbO₃の結晶体を構成する一部のLiを置換する希土類金属イオン及び遷移金属イオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオン。）で表される非化学量論的組成を有し、 $x=1-y$ であって、 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ であることとすれば、応力に応じた発光をより堅実に生起させることができる。
- [0020] また、一般式Li_xNbO₃:M_y（ただし、Mは、LiNbO₃の結晶体を構成する一部のLiを置換する希土類金属イオン及び遷移金属イオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオン。）で表される非化学量論的組成を有し、 $x>1-y$ であって、 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ であることとすれば、発光強度をより向上させることができる。

。

[0021] また、 $0.8 < x \leq 3.0$ であることとすれば、発光強度をより堅実に向上させることができる。

[0022] また、前記金属イオンは、 Pr^{3+} であることとすれば、応力に応じた発光を更に堅実に生起させることができる。

[0023] また、本発明に係る応力発光体によれば、これらの応力発光材料が所定のマトリクス材料中に分散されていることとしたため、応力を受けることにより発光する応力発光体を提供することができる。

[0024] また、 1000pN 以下の力を発光により検出するために、上述の応力発光材料を使用すれば、 1000pN 以下の微小な力を発光により検出することができる。

[0025] また、 $100\mu\text{st}$ 以下の微小ひずみを発光により検知するために、上述の応力発光材料を使用すれば、 $100\mu\text{st}$ 以下の微小ひずみを発光により検知することができる。

[0026] また、本発明に係る応力発光材料の製造方法によれば、ニオブ化合物と、リチウム化合物と、希土類金属及び遷移金属から選ばれる少なくとも1種の金属の化合物とを混合して焼成する LiNbO_3 を母体材料とした応力発光材料の製造方法であって、ニオブ原子とリチウム原子とのモル比を $1 : 0.8 \sim 3.0$ とすることとしたため、微小な応力に対しても高感度で発光が可能な、圧電体を母体材料とする単相の応力発光材料を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]X線回折装置による結晶相の同定結果を示す説明図である。

[図2]蛍光分光スペクトル測定結果、応力発光スペクトル（a）、及びPrドーパ量と蛍光強度との関係（b）を示す説明図である。

[図3]応力発光体を応力発光評価システムに供して得られた応力発光曲線（a）、及びPrドーパ量と応力発光強度との関係（b）を示す説明図である。

[図4]X線回折装置による結晶相と計算した格子定数の結果を示す説明図である。

[図5]応力発光体を応力発光評価システムに供して得られた応力発光曲線を示

す説明図である。

[図6]ひずみに対する発光強度の変化を示した説明図である。

[図7]荷重と発光強度との経時変化を示した説明図（a）、及び応力発光強度分布と応力分布の定量解析結果との比較を示した説明図（b）である。

[図8]X線回折装置による結晶相の同定結果を示す説明図である。

[図9]応力発光体を応力発光評価システムに供して得られた応力発光曲線を示す説明図である。

[図10] Eu^{3+} 、 Er^{3+} 、 Nd^{3+} をドーブした場合の応力発光強度を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明は、 LiNbO_3 の結晶体を構成する一部のLiが、希土類金属イオン及び遷移金属イオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオンにより置換された応力発光材料を提供するものである。

[0029] 先に述べたように、応力発光体は力学的刺激によってそのエネルギーに 관련된ルミネセンスを示す材料であり、様々な分野への応用が期待されている。

[0030] 本発明者はこれまでに様々な応力発光体を開発してきており、圧電体を母体材料とする応力発光体についても研究を行ってきたが、PZTなどの有名な圧電体では応力発光を確認できず、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ は応力に応答して発光したが、これは圧電相とエレクトロルミネッセンス相の複合作用によるもので、単相での応力発光は実現できていなかった。すなわち、母体材料として典型的な圧電体を用いたものは良好な応力発光を示さない、というのがこれまでの結果であった。

[0031] 一方、 LiNbO_3 は高いキュリー温度を持つ強誘電体であり、その圧電特性、電気光学特性、非線形光学特性のため長らく注目されており、現在は優れた電気・光学材料として多岐にわたり利用されている。

[0032] 本発明者らは、鋭意研究によりこの LiNbO_3 に Pr^{3+} をドーブすることで、応力発光体としての機能が発現することを初めて発見し、本発明を完成させるに至ったものである。

[0033] すなわち、本発明は、高い圧電特性と応力発光特性の両方を示す最初の材料である Pr^{3+} がドーピングされた LiNbO_3 を母体材料とする応力発光材料に関するものとも言える。

[0034] また、本実施形態に係る応力発光材料は、圧電性を有する母体材料でありながら、単相であることが特徴的である。なお、ここで単相とは、他の結晶相によらず単一種の結晶相で励起から発光までが完結していることをいうものであり、生成された応力発光材料に不純物相を含まないことを必ずしも意味しているのではない。つまり、本実施形態に係る応力発光材料に特徴的な結晶相、すなわち、 LiNbO_3 の結晶体を構成する一部のLiが、希土類金属イオン及び遷移金属イオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオンにより置換された応力発光相が含まれていれば、他の不純物相の有無にかかわらず、応力発光特性を有することとなる。

[0035] 本実施形態に係る応力発光材料において希土類金属イオンは、例えば、Sc（スカンジウム）、Y（イットリウム）、La（ランタン）、Ce（セリウム）、Pr（プラセオジウム）、Nd（ネオジウム）、Pm（プロメチウム）、Sm（サマリウム）、Eu（ユウロピウム）、Gd（ガドリニウム）、Tb（テルビウム）、Dy（ジスプロシウム）、Ho（ホルミウム）、Er（エルビウム）、Tm（ツリウム）、Yb（イッテルビウム）、Lu（ルテチウム）のイオンと解することができる。

[0036] また、遷移金属イオンは、第3族元素から第11族元素の間に存在する遷移金属のイオンと解することができる。

[0037] 本実施形態に係る応力発光材料において、 LiNbO_3 の結晶体を構成する一部のLiを置換するために用いられる金属イオンは、上述した希土類金属イオンや遷移金属イオンであれば、特に限定されるものではない。

[0038] そして、このような応力発光材料によれば、微小な応力に対しても高感度で発光が可能な、圧電体を母体材料とする単相の応力発光材料とすることができる。

[0039] また、本実施形態に係る応力発光材料は、一般式 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{M}_y$ （ただし、Mは、 LiNbO_3 の結晶体を構成する一部のLiを置換する希土類金属イオン及び遷移金属

イオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオン。)で表される非化学量論的組成を有し、 $x=1-y$ であって、 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ であることとしても良い。

[0040] ここで、 y が0.0001未満となると、発光強度が著しく低下するため好ましくない。また、 y が0.2を超えると、不純物の割合は高くなり、応力発光する LiNbO_3 結晶相の割合は減少するため応力発光強度は減少することとなり好ましくない。 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ とすることにより、応力に応じた発光をより堅実に生起させることができる。

[0041] また、本実施形態に係る応力発光材料は、一般式 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{M}_y$ で表される非化学量論的組成を有し、 $x > 1-y$ であって、 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ であることとしても良い。

[0042] これは後に図面を参照しつつ説明するが、本発明者らが見出した特筆すべき構成の一つであり、 LiNbO_3 の結晶構造を構築する上で必要なリチウムよりも、リチウムと金属イオンとの和を大きくして過剰量存在させることにより、発光強度をより向上させ発光効率を高めることができる。

[0043] また、このときの x は、 $0.8 < x \leq 3.0$ としても良い。このような構成とすることにより、極めて高効率に発光する応力発光材料とすることができる。

[0044] また、金属イオンは Pr^{3+} としても良い。このような構成とすることにより、応力に応じた発光を更に堅実に高効率で生起させることができる。

[0045] そしてこのような構成を備えた本実施形態に係る応力発光材料は、極めて高い応力応答性を備えているため、例えば、1000pN以下の力を発光により検出するため使用することができる。

[0046] また、例えば、100 μs t以下の微小ひずみを発光により検知するために使用することができる。

[0047] また、上述した本実施形態に係る応力発光材料は、所定のマトリクス材料中に分散させて応力発光体を形成させても良い。例えば、硬化性を有する樹脂をマトリクス材料とし、硬化前の樹脂中に粉末状の応力発光材料を分散させ硬化させることにより、応力を付与することで発光を示す所望の形状の応力発光体を容易に形成することができる。なお、マトリクス材料は少なくと

も、同マトリクス材料中に混在させた応力発光材料を励起させるための励起光や、応力発光材料から放射される蛍光が透過可能なものが用いられる。

[0048] また、応力発光体は、固体に限られず、流動性を有する液体状の物であっても良い。具体的には、本実施形態に係る応力発光材料を混入させた塗料なども応力発光体の概念に含まれる。

[0049] また、本実施形態に係る応力発光材料の製造方法は、ニオブ化合物と、リチウム化合物と、希土類金属及び遷移金属から選ばれる少なくとも1種の金属の化合物とを混合して焼成する LiNbO_3 を母体材料とした応力発光材料の製造方法であって、ニオブ原子とリチウム原子とのモル比を1 : 0.8~3.0とすることを特徴としている。

[0050] ここで、ニオブ化合物は、混合や焼成過程を経て LiNbO_3 の結晶を構築可能な化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、 Nb_2O_5 や NbCl_5 、 NbF_5 等とすることができる。

[0051] また、リチウム化合物も同様に、 LiNbO_3 の結晶を構築可能な化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、 Li_2CO_3 や LiNO_3 、 LiCl 等とすることができる。

[0052] また、希土類金属及び遷移金属から選ばれる少なくとも1種の金属の化合物についても特に限定されるものではなく、同金属の酸化物等を用いることができ、例えば金属としてPrを選択した場合には、 Pr_2O_3 や PrCl_3 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 等とすることができる。

[0053] なお、上述の各化合物は、必ずしもそれぞれ別個の化合物を用いる必要はなく、いずれか2つの元素を含む化合物などがあれば、そのような化合物を利用することも可能である。

[0054] これらの化合物の混合は、乾式、湿式を問わず公知の合成方法に準じて行うことができる。一例を挙げるならば、固相合成法により行うようにしても良い。

[0055] また、本実施形態に係る応力発光材料の製造方法において特徴的には、ニオブ原子とリチウム原子とのモル比を1 : 0.8~3.0、より限定的には1 : 0.9

5~2.4とする点が挙げられる。

[0056] ニオブ原子の比率 1 に対して、リチウム原子の比率が0.8を下回ると発光効率が著しく低下するため好ましくない。また、リチウム原子の比率が3.0を上回ると、発光効率の低下が顕著に現れるため好ましくない。ニオブ原子とリチウム原子とのモル比を 1 : 0.8~3.0、より好ましくは 1 : 0.95~2.4とすることにより、応力に対して極めて高効率に応答する応力発光材料を製造することができる。

[0057] 以下、本実施形態に係る応力発光材料について、図面を参照しながら更に説明する。

[0058] [1. 応力発光材料の調製]

試料の調製は固相合成法によって行った。ニオブ化合物として Nb_2O_5 、リチウム化合物として Li_2CO_3 、希土類金属及び遷移金属から選ばれる少なくとも 1 種の金属の化合物として Pr_2O_3 を用い、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ の x 及び y が目的組成になるよう秤量後、メノウ乳鉢で混合・粉砕した。 x は、 $0.8 < x \leq 3.0$ の範囲内で調整し、 y は、 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ の範囲内で調整した。

[0059] 次いで、これらを電気炉で焼成することで試料の調製を行った。焼成に際し、反応前駆体粉末を油圧機でペレット状に成型し、焼成を行った。焼成はマッフル炉で、焼成条件は大気中で 1050°C で8時間、昇温速度は $3^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。焼成後の試料を乳鉢で粉砕し、本実施形態に係る応力発光材料の粉末状のものとして各種測定に供した。

[0060] [2. $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($x=1$, $0 \leq y \leq 0.1$) の検討]

上記 [1. 応力発光材料の調製] に従い、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($x=1$, $0 \leq y \leq 0.1$) の調製を行った。調製した試料は粉末X線回折装置により結晶相の同定を行った。その結果を図 1 に示す。

[0061] 図 1 から分かるように、いずれのドーパ量でも LiNbO_3 の生成を確認できた。また、 Pr^{3+} ドーパ量を2mol%未満とした試料では、図 1 における0.5mol%のチャートに示すように、不純物相に由来する顕著なピークは確認されなかった。一方、 Pr^{3+} ドーパ量を2mol%~10mol%とした試料では、図 1 における10m

0l%のチャートに示すように、不純物相に由来すると考えられるピークが観察された。また、0mol%~0.5mol%の低ドーピング量の試料では結晶相に若干の配向性がみられた。

[0062] 次に、蛍光分光光度計により蛍光特性を評価した。図2(a)に蛍光分光測定結果を示す。発光中心である Pr^{3+} をドーピングしていないものでは蛍光は確認できず、 Pr^{3+} をドーピングすると、図2(a)に示すように、620nm付近に発光ピークが観察された。また、 Pr^{3+} ドーピング量に対する蛍光特性は、図2(b)に示すように、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ について $x=1$, $y=0.001$ のときに最大の約160[a.u.]を示し、 $x=1$, $y=0.005$ のときに約120[a.u.]、 $x=1$, $y=0.01$ のときに約150[a.u.]、 $x=1$, $y=0.02\sim0.05$ のときに約100[a.u.]、 $x=1$, $y=0.1$ のときに約85[a.u.]を示した。

[0063] 次に、応力発光特性について評価を行った。応力発光特性は、焼成試料と樹脂を混合し円柱形の樹脂ペレット（直径：2.5 cm、高さ：1.5 cm）を作成して応力発光体とし、応力発光評価システムにより評価した。測定方法は、樹脂ペレットに対し垂直方向の荷重を印加し、その時の発光強度をフォトンセンサで測定した。その結果を図3に示す。

[0064] 図3(a)は、各試料の応力発光曲線である。 Pr^{3+} をドーピングしていない試料では全く発光を示していない。一方、 Pr^{3+} をドーピングした試料では、印加荷重の増加に従った応力発光が確認できた。また、ドーピング量の増加とともに応力発光強度が増加することが観察され、今回調製した試料では5mol%のものが最も高い応力発光強度を示した。特に、蛍光強度では、図2(b)にて示したように、0.5mol%添加試料よりも、5mol%添加試料の方が蛍光発光強度が低かったのに対し、応力発光強度では0.5mol%添加試料よりも、5mol%添加試料の方が発光強度が高いという結果が得られた点は興味深い。また、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($x=1$, [$y=0.001, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$]) について、 Pr^{3+} ドーピング量と応力発光強度との関係について検討したところ、5mol%($y=0.05$)までは大凡ドーピング量に応じて応力発光強度が高くなる傾向が見られたが、10mol%($y=0.1$)では応力発光強度が低下することが確認された。

[0065] [3. $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($0.95 \leq x \leq 1.05$, $y=0.01$) の検討]

前述の [1. 応力発光材料の調製] に従い、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($0.95 \leq x \leq 1.05$, $y=0.01$) の調製を行った。調製した試料は粉末X線回折装置により結晶相の同定を行った。その結果を図4に示す。

[0066] 図4 (a) から分かるように、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($[x=0.95, 0.97, 0.99, 1.00]$, $y=0.01$) についてはいずれの場合も LiNbO_3 以外の不純物相は確認されず、 LiNbO_3 (PDF No. 01-085-2456) の単相を形成していることが確認された。また、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($[x=1.03, 1.05]$, $y=0.01$) については、不純物相として Li_3NbO_4 の結晶相が僅かながら確認された。

[0067] 次に、X線解析により得られたデータに基づき、リートベルト分析 (Rietveld refinement) を行って格子定数の検討を行った。その結果を図4 (b) に示す。

[0068] 図4 (b) において横軸は $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ の x の値 ($0.95 \leq x \leq 1.05$)、左縦軸は格子定数 a 、右縦軸は軸率 c/a を示している。図4 (b) から分かるように、 x の値が異なることによる結晶構造上の違いが明らかとなった。

[0069] 特に格子定数 a にあっては、 x の値が0.95や0.97では5.152を上回る比較的高値を示し、 x の値が化学量論比である0.99から1.03までは5.151を下回る比較的低値を維持し、 x の値が1.05となると再び増加傾向を示した。

[0070] また軸率 c/a にあっては、 x の値が0.95から0.97では低下傾向を示したものの、0.97から0.99、1.00に至る過程で急激な増加傾向を示し、 x の値が1.03、1.05において多少の揺らぎはあるものの比較的高値を維持する傾向が見られた。

[0071] 次に、応力発光特性について評価を行った。先の [2. $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($x=1$, $0 \leq y \leq 0.1$) の検討] と同様、応力発光特性は、焼成試料と樹脂を混合し円柱形の樹脂ペレット (直径: 2.5 cm、高さ: 1.5 cm) を作成して応力発光体とし、応力発光評価システムにより評価した。測定方法は、樹脂ペレットに対し垂直方向の荷重を印加し、その時の発光強度をフォトンセンサで測定した。その結果を図5に示す。

[0072] 図5 (a) は、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_{0.01}$ について、 x の値を $0.95 \leq x \leq 1.00$ の範囲内で変化させた際の各試料における荷重0~1000Nまでの応力発光曲線であり、図5 (b) は、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_{0.01}$ について、 x の値を $0.95 \leq x \leq 1.05$ の範囲内で変化させた際の各試料における荷重1000N時における発光強度を示したグラフである。

[0073] 図5 (a) から分かるように、 x の値を $0.95 \leq x \leq 1.00$ の範囲内としたものについては、いずれも発光が確認された。また、図5 (b) に示すように、特に、 x の値が0.97を超えると著しく発光が増強され、化学量論比である $x+y=1.00$ ($x=0.99$) を超えてもなお、その発光強度の増強傾向は維持され、 $x=1.00$ において最大値が確認された。付言すれば、化学量論比である $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($x=0.99, y=0.01$) よりもリチウムの量を多く配合することで、極めて顕著な応力に対する応答性を示すことが確認された。

[0074] またここで、先に示した図4 (b) の結果を勘案すると、この発光強度の増強は、リチウム量 x に由来する結晶構造の違いに基づくものと考えられ、格子定数 a が5.151を下回り、且つ、軸率 c/a が2.6900を上回る結晶構造を備えた $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ を含む応力発光材料は、優れた応力応答性を有する応力発光材料として利用可能であるとも言える。

[0075] 次に、 $\text{Li}_{1.00}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_{0.01}$ について、ひずみと発光強度との関係について検討を行った。具体的には、平均粒子径を大凡1 μm 程度とした $\text{Li}_{1.00}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_{0.01}$ の粉末をエポキシ樹脂に分散し、スプレー法により厚さ50 μm の応力発光シートを作成し、この応力発光シートを引張試験機に供することで、引張試験中に生じた応力発光特性の評価を行った。その結果を図6に示す。図6は、0~2000 μs までのひずみを付与した際の発光強度について5回の繰り返し試験を行った結果を示している。図6からも分かるように、0~2000 μs のひずみに応じて極めて強い応力発光が確認された。特に、一部拡大図にて示すように、0~300 μs の間においても優れた直線性を示し、0~100 μs の間でも大凡1000[a.u.]もの発光強度が観察された。このことは、これまでの応力発光材料が、100 μs 以下のひずみに対し殆ど発光しないか、発光しても10[a.u.]以下

程度の発光強度であったことを加味すると、飛躍的に強い発光であることが分かる。

[0076] すなわち、図6から分かるように、本実施形態に係る応力発光材料は、これまでにない超高感度を示し、また繰り返してひずみを加えた際に、超高感度な応力発光が再現性良く繰り返して示すことが確認された。特に、小ひずみ ($0\sim 300\mu\text{st}$ 、特に $0\sim 100\mu\text{st}$) の範囲内でも、 $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 塗膜の応力発光強度が歪みの増大に応じて、リニアに増大しており、 $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ を利用して小ひずみ高感度の応力発光を得ることが可能であるということが確認された。特に、応力発光シートのヤング率は数Gpa程度であることから、直径 $1\mu\text{m}$ の応力発光材料の微粒子にかかる力Fは、

$$F = \text{面積} \times \text{応力} = \mu\text{m} \times \mu\text{m} \times \text{ヤング率} \times \text{ひずみ}$$

であることに鑑みると、力FはpNレベルの力であるため、本実験結果から本実施形態に係る応力発光材料は、pNレベルの力を検知可能であることが分かる。

[0077] また、 $\text{Li}_{0.99}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_{0.01}$ について、図7の(a)に応力と発光との経時変化を示し、図7(b)に相当応力と直線比例との関係を示す。

[0078] 図7(a)から、応力発光強度は荷重と共に増大することが分かる。

[0079] また、図7(b)から、相当応力分布の計算結果とよく一致しており、定量的な解析に有用であることが分かる。

[0080] [4. $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($1.00 \leq x \leq 2.4$, $y=0.01$) の検討]

前述の[1. 応力発光材料の調製]に従い、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($1.00 \leq x \leq 2.4$, $y=0.01$) の調製を行った。調製した試料は粉末X線回折装置により結晶相の同定を行った。その結果を図8に示す。

[0081] 図8に示すように、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($x=1.0$, $y=0.01$) のときは、 LiNbO_3 以外の不純物相は確認されなかったが、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($[x=1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4]$, $y=0.01$) においては、Liの割合が高まるに従い、 Li_3NbO_4 の結晶相が徐々に増加するのが確認された。

[0082] 次に、応力発光特性について評価を行った。先の[2. $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($x=1$,

$0 \leq y \leq 0.1$) の検討]と同様、応力発光特性は、焼成試料と樹脂を混合し円柱形の樹脂ペレット（直径：2.5 cm、高さ：1.5 cm）を作成して応力発光体とし、応力発光評価システムにより評価した。測定方法は、樹脂ペレットに対し垂直方向の荷重を印加し、その時の発光強度をフォトンセンサで測定した。その結果を図9に示す。

[0083] 図9（a）～（e）は、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_{0.01}$ について、 x の値を1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.4に変化させた際の各試料における荷重0～1000Nまでの応力発光の経時変化を示したグラフである。

[0084] 図9に示すように、三角波状に最大1000Nの荷重を2連続で付与した際、 $x=1.0$ において1回目の1000N荷重時に980[a.u.]の最大発光が確認されたのを初め、 $x=1.2$ では7238[a.u.]、 $x=1.4$ では7796[a.u.]、 $x=1.6$ では9680[a.u.]、 $x=1.8$ では10481[a.u.]と徐々に増強傾向が認められた。

[0085] また、更にリチウム割合を高め、 $x=2.4$ とした際には、1929と発光強度の低下が認められた。しかしながら、このような発光強度であっても、圧電体を母体材料とする従来の応力発光材料では実現できなかった発光強度である。

[0086] なお、図8において示したように、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($[x=1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4], y=0.01$) においては、 Li_3NbO_4 の結晶相が不純物相として生成しているが、この Li_3NbO_4 の結晶相は応力発光に寄与するものではなく、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($[x=1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4], y=0.01$) の結晶単独で応力応答が完結していることが本発明者らの研究により明らかとなっている。

[0087] また、着目すべきは、本実施形態に係る応力発光材料は不純物相を有している状態であっても、応力に応じた十分な発光が得られていることである。この点からも不純物相は応力発光に寄与もしないし、応力発光が実用不可能になる程度にまで阻害することもないことが分かる。

[0088] [5. Pr^{3+} 以外の金属イオンによる応力発光の検討]

次に、上述してきた Pr^{3+} 以外の金属イオンをドーピングした際の応力発光について検討を行った。具体的には、 $\text{Li}_{1.00}\text{NbO}_3:\text{Eu}^{3+}_{0.01}$ 、 $\text{Li}_{1.00}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}_{0.01}$ 、 $\text{Li}_{1.00}\text{NbO}_3:$

$\text{Nd}^{3+}_{0.01}$ について、先の〔2. $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}_y$ ($x=1, 0 \leq y \leq 0.1$) の検討〕と同様、焼成試料と樹脂を混合し円柱形の樹脂ペレット（直径：2.5 cm、高さ：1.5 cm）を作成して応力発光体とし、応力発光評価システムにより評価した。測定方法は、樹脂ペレットに対し垂直方向の荷重(1000N)を印加し、その時の発光強度をフォトンセンサで測定した。その結果を図10に示す。

[0089] 図10からも分かるように、 $\text{Li}_{1.00}\text{NbO}_3:\text{Eu}^{3+}_{0.01}$ 、 $\text{Li}_{1.00}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}_{0.01}$ 、 $\text{Li}_{1.00}\text{NbO}_3:\text{Nd}^{3+}_{0.01}$ のいずれにおいても、応力発光が検出された。

[0090] 〔6. 応力発光材料の使用例について〕

これまで述べてきたように、本実施形態に係る応力発光材料は、極めて小さな応力やひずみに応答して発光を示すものであり、特に、 $100 \mu\text{st}$ 以下の微小ひずみに対しても発光を示す点が特徴的であると言える。

[0091] このような本実施形態に係る応力発光材料は、例えば、微小ひずみに対する応力の高感度測定に応用することが可能である。

[0092] また、数十 μst のひずみがあれば発光は可能であることから、例えばナノマシンの車軸などのような構成部材の応力を計測したり、細胞内に働く応力の変化を光により可視化することなども考えられる。

[0093] すなわち、ナノマシン等において数十 μst のひずみを生じさせる力は大凡1～1000pN程度の力（pNオーダーの力）であると考えられ、応力計測を行うナノマシンの構成部材に本実施形態に係る応力発光材料を配置すれば、同応力発光材料は数十 μst のひずみに対しても応答可能であるため、ひずみにより発光が得られることとなる。このことは、先の図6にて示した結果からも明らかであり、本実施形態に係る応力発光材料は、pNオーダーの力を検出できるものであると言える。

[0094] また、例えば筋肉細胞など伸縮するような細胞内や細胞外に本実施形態に係る応力発光材料を配置すれば、細胞の伸縮動作に応じた発光により、細胞内外における応力や運動の経時変化を光により観測したり、その強度により応力や運動の強さを知ることとも可能となる。これまでに細胞内外の所定物質の分布などは光により検出が行われていたが、細胞内外に加わる力や運動を

可視化するといった例はなく、極めて画期的であると言える。すなわち、本実施形態に係る応力発光材料は、応力や分子運動、自然振動による微小な力でも高感度で発光が可能な、圧電体を母体材料とした単相の応力発光材料としての利用可能性を有している。

[0095] 上述してきたように、本実施形態に係る応力発光材料によれば、 LiNbO_3 の結晶体を構成する一部のLiを、希土類金属イオン及び遷移金属イオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオンにより置換して構成したため、微小な応力に対しても高感度で発光が可能な、圧電体を母体材料とする単相の応力発光材料を提供することができる。

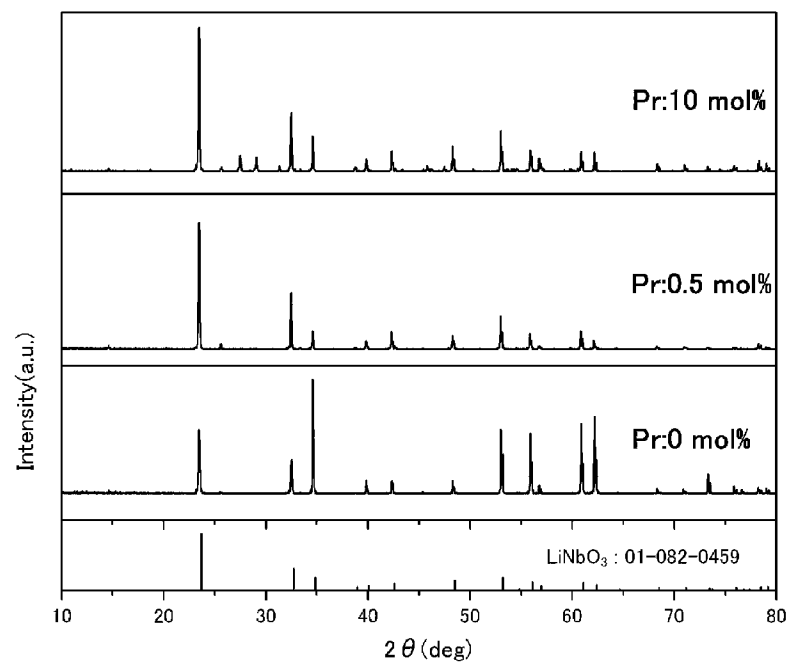
[0096] 最後に、上述した各実施の形態の説明は本発明の一例であり、本発明は上述の実施の形態に限定されることはない。このため、上述した各実施の形態以外であっても、本発明に係る技術的思想を逸脱しない範囲であれば、設計等に応じて種々の変更が可能であることは勿論である。

請求の範囲

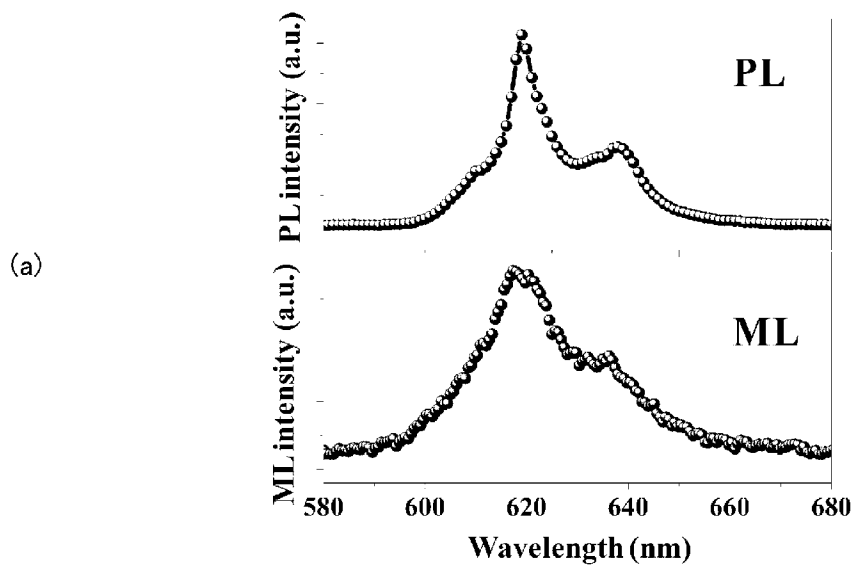
- [請求項1] LiNbO_3 の結晶体を構成する一部のLiが、希土類金属イオン及び遷移金属イオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオンにより置換された応力発光材料。
- [請求項2] 一般式 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{M}_y$ （ただし、Mは、 LiNbO_3 の結晶体を構成する一部のLiを置換する希土類金属イオン及び遷移金属イオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオン。）で表される非化学量論的組成を有し、 $x=1-y$ であって、 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ であることを特徴とする請求項1に記載の応力発光材料。
- [請求項3] 一般式 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{M}_y$ （ただし、Mは、 LiNbO_3 の結晶体を構成する一部のLiを置換する希土類金属イオン及び遷移金属イオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオン。）で表される非化学量論的組成を有し、 $x > 1-y$ であって、 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ であることを特徴とする請求項1に記載の応力発光材料。
- [請求項4] $0.8 < x \leq 3.0$ であることを特徴とする請求項3に記載の応力発光材料。
- [請求項5] 前記金属イオンは、 Pr^{3+} であることを特徴とする請求項1～4いずれか1項に記載の応力発光材料。
- [請求項6] 請求項1～5いずれか1項に記載の応力発光材料が所定のマトリクス材料中に分散された応力発光体。
- [請求項7] 1000pN以下の力を発光により検出するための請求項1～5いずれか1項に記載の応力発光材料の使用。
- [請求項8] 100 μs t以下の微小ひずみを発光により検知するための請求項1～5いずれか1項に記載の応力発光材料の使用。
- [請求項9] ニオブ化合物と、リチウム化合物と、希土類金属及び遷移金属から選ばれる少なくとも1種の金属の化合物とを混合して焼成する LiNbO_3 を母体材料とした応力発光材料の製造方法であって、ニオブ原子とリチウム原子とのモル比を1 : 0.8～3.0とすることを特徴とする応力発

光材料の製造方法。

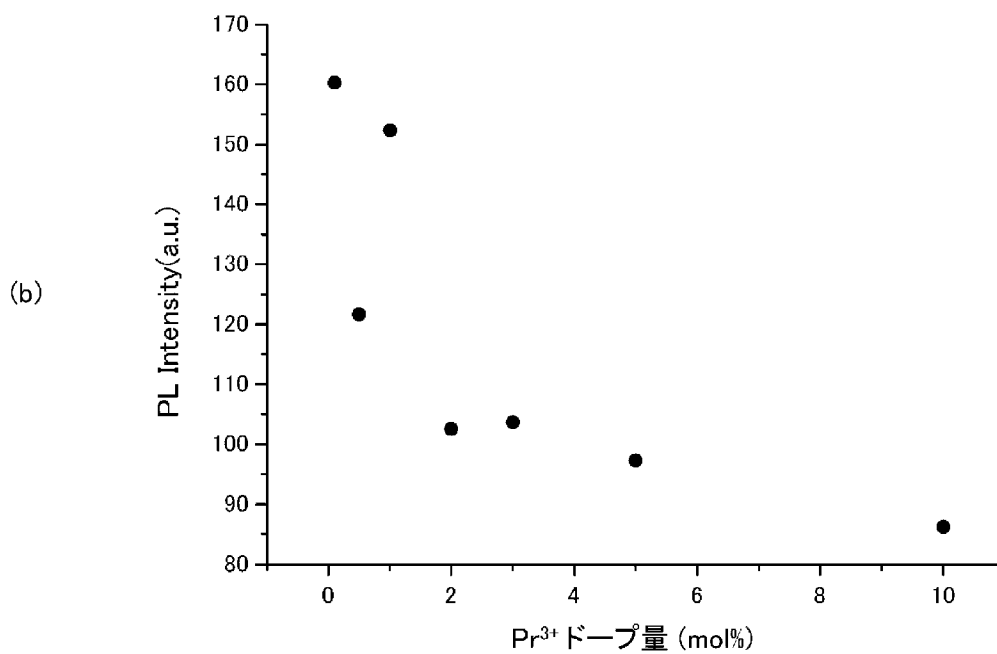
[図1]



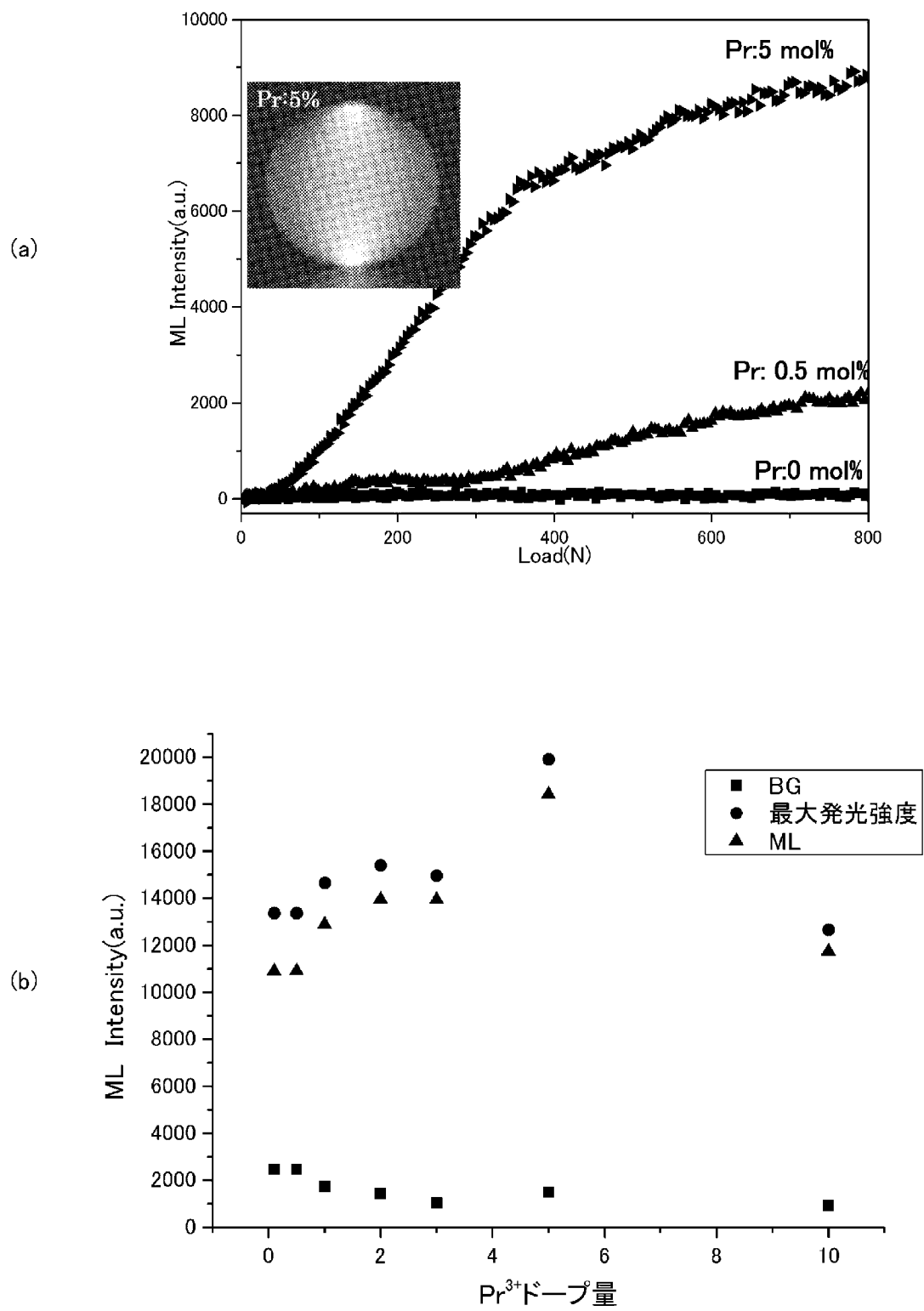
[図2]



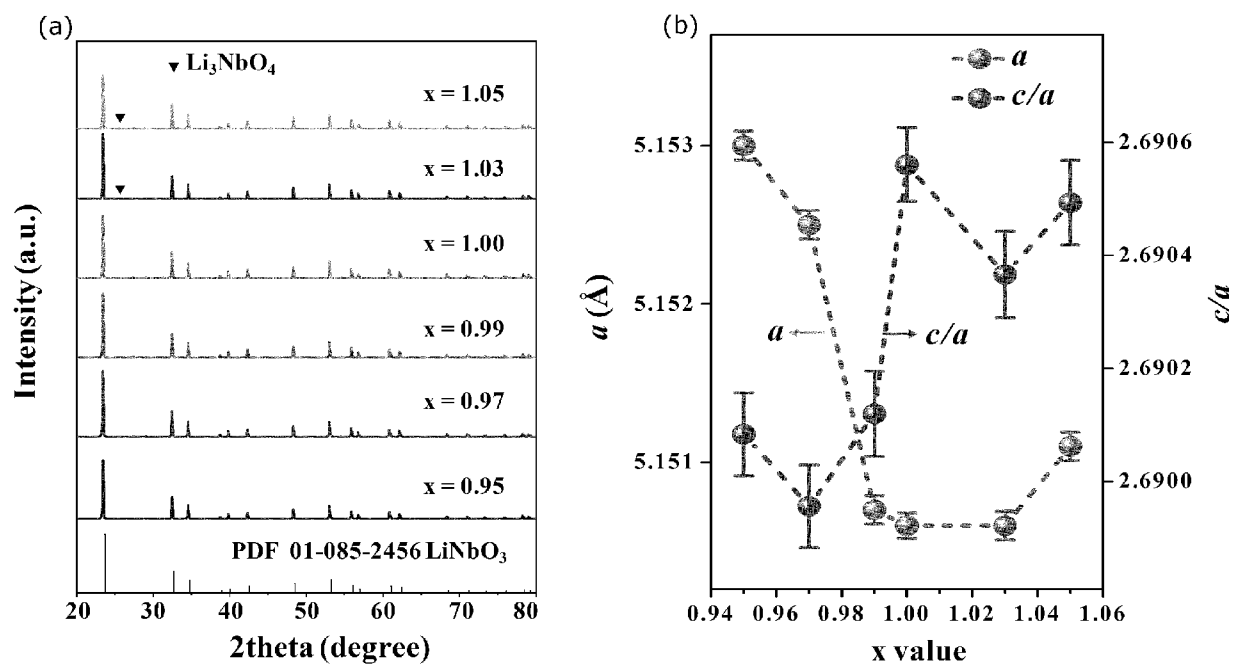
Comparison between the PL and ML spectra from $\text{Li}_{1.00}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$.



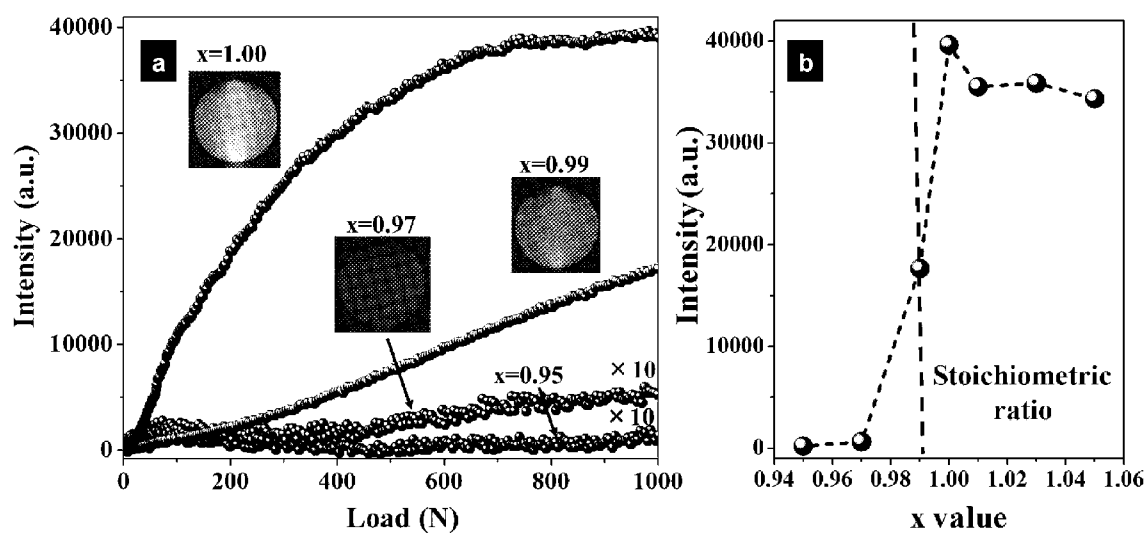
[図3]



[圖4]



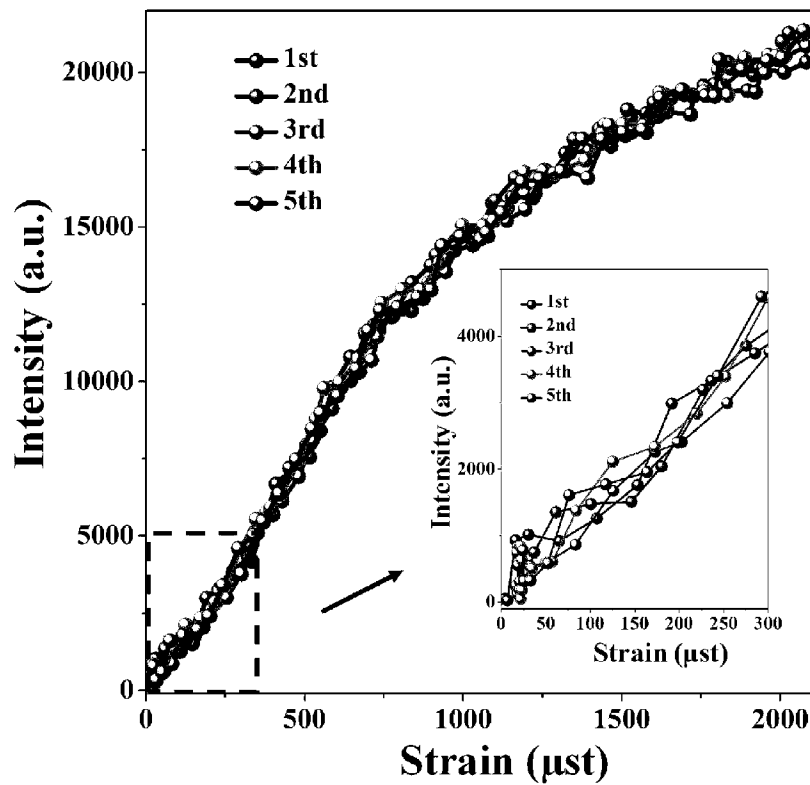
[圖5]



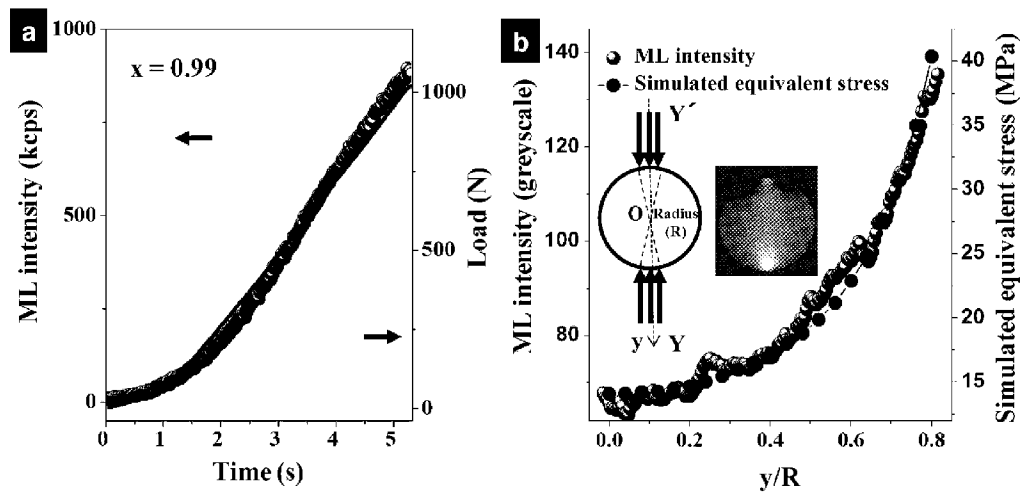
Comparison of ML intensities for the $\text{Li}_x\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+}$ by different x value:

(a) ML curves and photographs (b) dependence of ML intensities on the x value.

[図6]

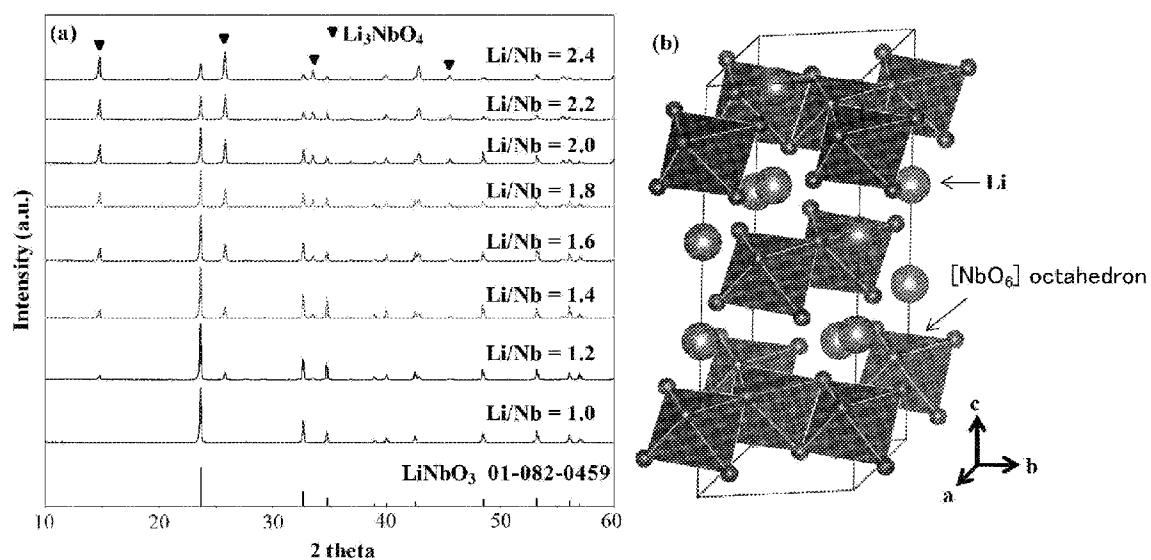


[図7]



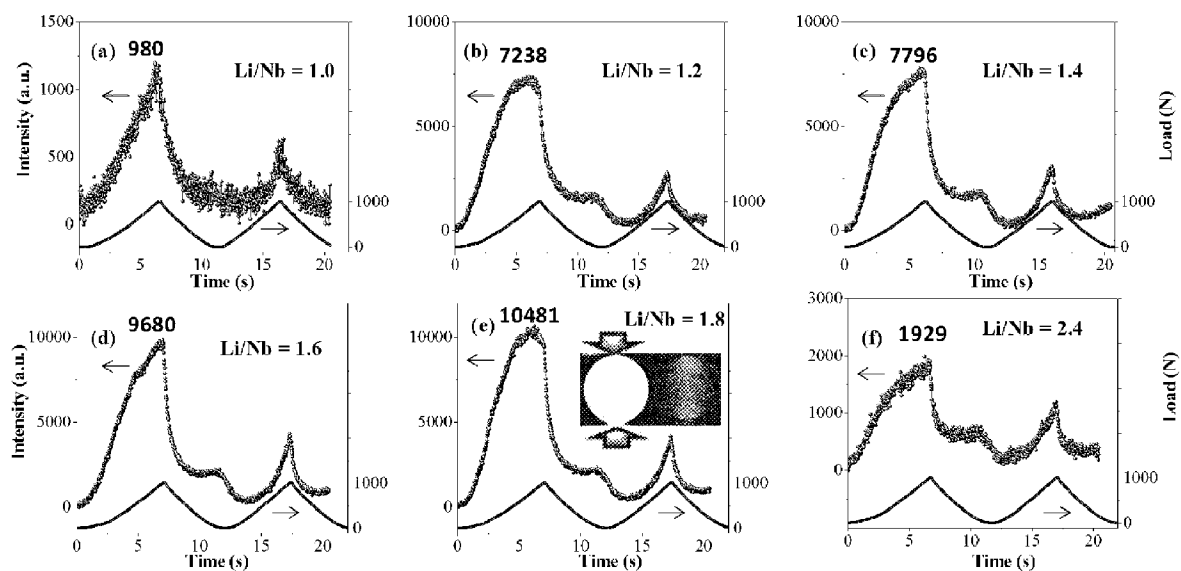
(a) ML curve for $\text{Li}_{0.99}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ when a load up to 1000 N was applied over time (b) The comparison between experimental and simulated stress distribution along $Y'OY$ of $\text{Li}_{0.99}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ pellet under a compressive load of 1000N. Inset: the schematic drawing of pellet sample and the ML photograph when load was applied.

[図8]



(a) X-ray diffraction patterns of the $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ with different Li/Nb ratio.
 (b) The crystal structure of LiNbO_3 .

[図9]



ML response to the applied load with different Li/Nb ratio in $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$.

[図10]

金属イオン	測定波長 (nm)	応力発光強度 (a.u.)
Eu^{3+}	612	272
Er^{3+}	1531	339
Nd^{3+}	1012	81

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/67(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, G01B11/16(2006.01)i, G01L1/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/67, C01G33/00, C09K11/08, G01B11/16, G01L1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	GRYK W. et al, High pressure spectroscopy of Pr ³⁺ in LiNbO ₃ , Journal of Alloys and Compounds, 2004, 380, 230-234, whole document, ISSN:0925-8388	1-5, 9 6-8
X Y	GRYK W. et al., Pressure effect on luminescence dynamics in Pr ³⁺ -doped LiNbO ₃ and LiTaO ₃ crystals, Journal of Physics: Condensed Matter, 2006, 18(1), 117-125, whole document, ISSN: 0953-8984	1-5, 9 6-8
X Y	GRINBERG M. et al, Impurity-trapped excitons: Experimental evidence and theoretical concept, Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354, 4163-4169, 2.1., ISSN:0022-3093	1-5, 9 6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 June 2017 (26.06.17)

Date of mailing of the international search report
04 July 2017 (04.07.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018824

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	SKVORTSOV A. P. et al., Stark effect for rare-earth dopants in LiNbO ₃ , EMIS datareviews series, 2002, (28), 209-212, A,B, ISSN:0950-1398	1-5, 9 6-8
X Y	RAMIREZ M. et al., Influence of hydrostatic pressure on radiative transition probability of the intrashell 4f transitions in Yb ³⁺ ions in lithium niobate crystals, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics, 2005, 72(22), 224104-1-224104-5, whole document, ISSN:1098-0121	1-4, 9 6-8
X Y	WANG Jia et al., Effect of Yb Codoping on the Phase Transition, and Electrical and Photoluminescence Properties in KNLN:Er/xYb Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 2016.04.18, 99(5), 1625-1630, Whole document, ISSN:0002-7820	1-4, 9 6-8
X Y	ZHAO Yongjie et al., Comprehensive investigation of Er ₂ O ₃ doped (Li,K,Na)NbO ₃ ceramics rendering potential application in novel multifunctional devices, Journal of Alloys and Compounds, 2016.05.10, 683, 171-177, whole document, ISSN:0925-8388	1-4, 9 6-8
X Y	ZHAO Yongjie et al., Effect of phase structure changes on the lead-free Er ³⁺ -doped (K _{0.52} Na _{0.48}) _{1-x} Li _x NbO ₃ piezoelectric ceramics, Journal of Alloys and Compounds, 2016.04.11, 680, 467-472, whole document, ISSN:0925-8388	1-4, 9 6-8
X Y	BRANNON P. J. et al., Shock-induced luminescence from Z-cut lithium niobate, Journal of Applied Physics, 1985, 57(5), 1676-1679, whole document, ISSN:1089-7550	1-4, 9 6-8
X Y	BASUN S. A. et al., Optical characterization of Cr ³⁺ centers in LiNbO ₃ , Applied Physics B Laser and Optics, 2001, 73(5-6), 453-461, whole document, ISSN:0946-2171	1-4, 9 6-8
X Y	BASUN S. A. et al., Dominant Cr ³⁺ Centers in LiNbO ₃ under Hydrostatic Pressure, Physics of the Solid State, 2001, 43(6), 1043-1051, whole document, ISSN:1063-7834	1-4, 9 6-8
X Y	KAMINSKA A. et al., High-pressure spectroscopy of LiNbO ₃ :MgO,Cr ³⁺ crystals, Journal of Luminescence, 2000, 87-89, 571-573, whole document, ISSN:0022-2313	1-4, 9 6-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018824

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	KAMINSKA A. et al., Luminescence of LiNbO ₃ :MgO, Cr crystals under high pressure, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics, 1999, 60(11), 7707-7710, whole document, ISSN: 0163-1829	1-4, 9 6-8
X Y	KAMINSKA A. et al., High-pressure and magneto-optical studies of Cr-related defects in the lithium-rich LiNbO ₃ :Cr,Mg crystal, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics, 2007, 76(14), 144117-1-144117-10, whole document, ISSN:1098-0121	1-4, 9 6-8
Y	JP 2007-101278 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 19 April 2007 (19.04.2007), entire text (Family: none)	6-8
P,X	TU Dong et al., LiNbO ₃ :Pr ³⁺ A Multipiezo Material with Simultaneous Piezoelectricity and Sensitive Piezoluminescence, Advanced Materials, 2017.04.03, 29, 1606914, whole document, ISSN: 1521-4095	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/67(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, G01B11/16(2006.01)i, G01L1/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/67, C01G33/00, C09K11/08, G01B11/16, G01L1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	GRYK W. et al, High pressure spectroscopy of Pr ³⁺ in LiNbO ₃ , Journal of Alloys and Compounds, 2004, 380, 230-234, whole document, ISSN:0925-8388	1-5, 9 6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.06.2017

国際調査報告の発送日

04.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 由美

4 Z

3444

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	GRYK W. et al., Pressure effect on luminescence dynamics in Pr ³⁺ -doped LiNbO ₃ and LiTaO ₃ crystals, Journal of Physics: Condensed Matter, 2006, 18(1), 117-125, whole document, ISSN:0953-8984	1-5, 9 6-8
X Y	GRINBERG M. et al., Impurity-trapped excitons: Experimental evidence and theoretical concept, Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354, 4163-4169, 2.1., ISSN:0022-3093	1-5, 9 6-8
X Y	SKVORTSOV A. P. et al., Stark effect for rare-earth dopants in LiNbO ₃ , EMIS datareviews series, 2002, (28), 209-212, A,B, ISSN:0950-1398	1-5, 9 6-8
X Y	RAMIREZ M. et al., Influence of hydrostatic pressure on radiative transition probability of the intrashell 4f transitions in Yb ³⁺ ions in lithium niobate crystals, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics, 2005, 72(22), 224104-1~224104-5, whole document, ISSN:1098-0121	1-4, 9 6-8
X Y	WANG Jia et al., Effect of Yb Codoping on the Phase Transition, and Electrical and Photoluminescence Properties in KNLN:Er/xYb Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 2016.04.18, 99(5), 1625-1630, Whole document, ISSN:0002-7820	1-4, 9 6-8
X Y	ZHAO Yongjie et al., Comprehensive investigation of Er ₂ O ₃ doped (Li,K,Na)NbO ₃ ceramics rendering potential application in novel multifunctional devices, Journal of Alloys and Compounds, 2016.05.10, 683, 171-177, whole document, ISSN:0925-8388	1-4, 9 6-8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	ZHAO Yongjie et al., Effect of phase structure changes on the lead-free Er ³⁺ -doped (K _{0.52} Na _{0.48}) _{1-x} Li _x NbO ₃ piezoelectric ceramics, Journal of Alloys and Compounds, 2016.04.11, 680, 467-472, whole document, ISSN:0925-8388	1-4, 9 6-8
X Y	BRANNON P. J. et al., Shock-induced luminescence from Z-cut lithium niobate, Journal of Applied Physics, 1985, 57(5), 1676-1679, whole document, ISSN:1089-7550	1-4, 9 6-8
X Y	BASUN S. A. et al., Optical characterization of Cr ³⁺ centers in LiNbO ₃ , Applied Physics B Laser and Optics, 2001, 73(5-6), 453-461, whole document, ISSN:0946-2171	1-4, 9 6-8
X Y	BASUN S. A. et al., Dominant Cr ³⁺ Centers in LiNbO ₃ under Hydrostatic Pressure, Physics of the Solid State, 2001, 43(6), 1043-1051, whole document, ISSN:1063-7834	1-4, 9 6-8
X Y	KAMINSKA A. et al., High-pressure spectroscopy of LiNbO ₃ :MgO,Cr ³⁺ crystals, Journal of Luminescence, 2000, 87-89, 571-573, whole document, ISSN:0022-2313	1-4, 9 6-8
X Y	KAMINSKA A. et al., Luminescence of LiNbO ₃ :MgO,Cr crystals under high pressure, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics, 1999, 60(11), 7707-7710, whole document, ISSN:0163-1829	1-4, 9 6-8
X Y	KAMINSKA A. et al., High-pressure and magneto-optical studies of Cr-related defects in the lithium-rich LiNbO ₃ :Cr,Mg crystal, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics, 2007, 76(14), 144117-1~144117-10, whole document, ISSN:1098-0121	1-4, 9 6-8
Y	JP 2007-101278 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.04.19, 全文 (ファミリーなし)	6-8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	TU Dong et al., LiNbO ₃ :Pr ³⁺ A Multipiezo Material with Simultaneous Piezoelectricity and Sensitive Piezoluminescence, Advanced Materials, 2017.04.03, 29, 1606914, whole document, ISSN:1521-4095	1-9