

無公害な電気・力・光変換素子の開発

—無公害な電気—力—光の多元エネルギー変換素子—

「変換と制御」領域 徐 超男

要 旨

本研究の目的は、無公害の元素のみからなる酸化物セラミックスを用いて、高効率の電気・力・光の多元変換素子を開発することである。これまでのセンサー類には鉛系物質が多用されてきたが、代替する無公害高性能変換素子の開発は、環境保全の観点からはもちろんのこと、情報、バイオ、エネルギーなど幅広い分野において欠かせない基盤技術である。本報告者は、結晶構造制御されたアルミン酸塩が斬新な電気・力・光変換機能を有することを発見した。本研究ではこの発見をさらに発展させるべく、(1)放射光を用いた精密構造解析によるエネルギー変換機構の解明、(2)粒子形状を制御した高効率応力発光微粒子の製造プロセスの開発、(3)斬新で高効率な無公害変換素子の開発の3点を追求したものである。

1. はじめに

現在、力・電気間のエネルギー変換素子（アクチュエーターや圧電センサー）として PZT など鉛系の無機酸化物セラミックスが多く使われているが、環境にやさしく持続可能な人間生活を営む上で鉛に代わる無公害高性能変換素子の開発が待望されている。また同時に近い将来の化石燃料の枯渇を考えると、我々の身近にあるエネルギー源として光を利用した変換素子の開発も重要と考えられている。

ここで広く知られているエネルギー変換素子の一つとして、力を電気に変換し、逆に電気を力に変換する piezo 素子があり、アクチュエーターやセンサーとしてすでに実用化されている。これは応力により物質内の電気分極が変化すること、逆に加えられた電場により歪みが生じることにそれぞれ起因している。同様なエネルギー変換の流れが電気と光、光と力の間にも存在する。図 1 に模式的に示したように、電気と光の間には光電効果とエレクトロ・ルミネセンス、光と力の間には光誘起歪みと応力発光、というようにお互いのエネルギーを変換可能とする物理現象が存在する。このように電気・力・光はお互いにエネルギー変換可能な三角関係にあるが、これまで個々の現象に着目した研究開発しか行なわれてこなかった。

本研究では特にこの3つのエネルギーの相互変換を1つの素子（材料）で実現することを目指している。

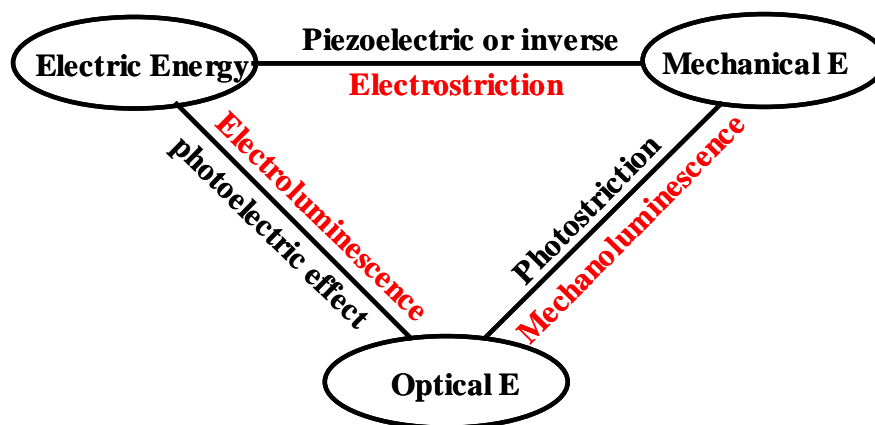


図1 電気-力-光の関係図。

各エネルギー間には黒字・赤字で示した物理現象により変換可能であることを示している。

上にあげた3つの状態間におけるエネルギー変換の中で、力を光に変換する材料（「応力発光」）はこれまでに効率が非常に低いため、ほとんど注目されず、またその発光機構もまだ明らかにされてこなかった。これは実用的な材料が開発されてこなかったことが背景にあるが、多元変換素子実現のためには応力発光を示す材料の開発は必要不可欠な要素である。筆者はすでに微弱な応力に対して繰り返し発光する材料の開発に世界ではじめて成功している。これらの材料は、電気エネルギーを力に変換する電歪効果やその逆過程であるピエゾ効果を示すことから多元変換素子として有望視されている。本研究では、まず既存材料の応力発光輝度向上を目指し、材料の微粒子化に取りくんだ。次に発光輝度改善のための設計指針を得るため、結晶構造の観点から応力発光材料を見直した。そして最終的に新しい材料の開発に成功し多元エネルギー変換素子の製作をおこなった。

2. 応力発光について

最初に多元変換素子の鍵となる「応力発光」について概観を説明する。「応力発光」とは、外部から機械的な応力（例えば摩擦、衝撃、圧縮、引っ張りなど）を加えることにより材料自体から光を発する現象のことを指す。図2に示すように、応力発光は固体変形の種類に応

じて破壊・塑性変形・弾性変形発光の3つに分類することができる。破壊発光は固体の破壊に伴って光を発する現象のことを指し、昔から地震の際に見られる発光現象として観測されてきた。実際、無機物質の約半分は破壊発光の性質を持つといわれており多くの研究例がある。

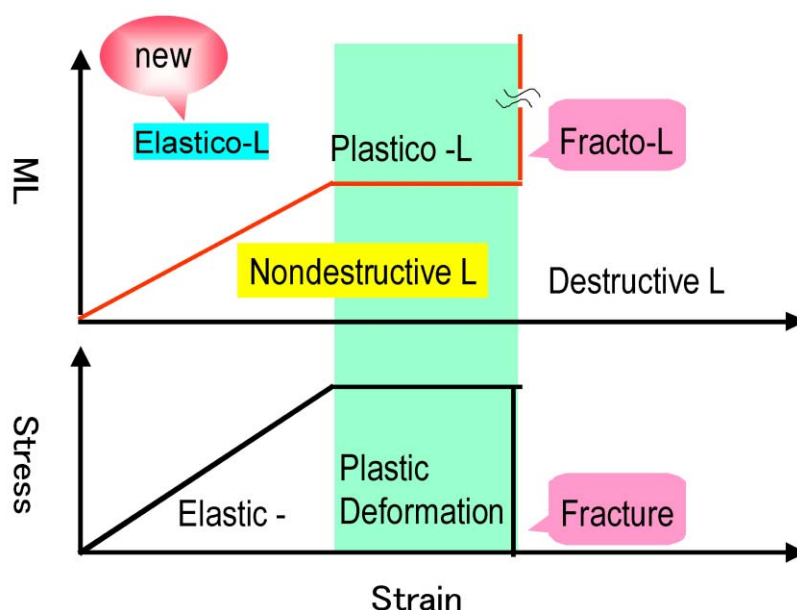


図2 応力発光現象の定義と分類。

一方、塑性変形・弾性変形発光を示す材料は遥かに少ない。塑性変形発光に関しては放射線照射したアルカリハライドや高分子に関して研究されているが発光強度が非常に弱く実用材料としての展開は無かった。さらに機械的なエネルギーの小さい弾性領域においては、これまでに可逆的に強く変形発光する材料が開発されておらず、実用化へのアプローチは全く行なわれてこなかった。微弱応力化での高輝度応力発光材料の開発は、電気-力-光多元変換素子を展開していく上で最も重要な課題となっている。

これまで筆者らは高効率応力発光体の開発とその応用を目指して、材料探索・開発、並びに発光機構解明を行ってきた。その結果、数種類の応力発光材料の開発に成功した。特に欠陥制御型のアルミン酸ストロンチウム $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ は実用的な応力発光材料として注目されている。

図3に応力発光の一例を示す。これは応力発光体粒子とエポキシ樹脂を混合して作成した

有機 - 無機ハイブリット材料でコーティングしたプラスチック円板に圧縮応力を加えた時の発光画像である。有限要素法による数値計算から、発光輝度は内部歪みの強度と一致していることが確認されている。

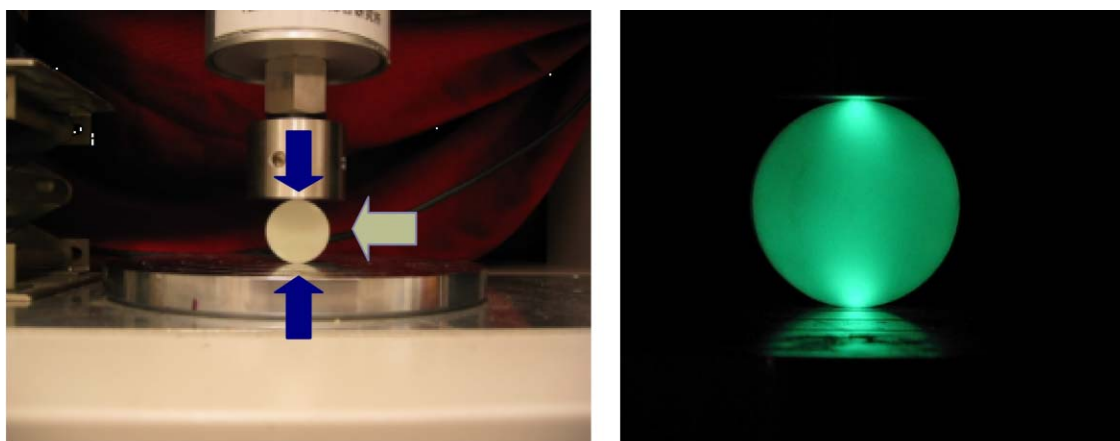


図3 応力発光による応力分布の直接可視化。(左) 応力発光体をコーティングした円盤試料に圧縮荷重を印加する試験様子。(右) 歪エネルギーにより発光する画像写真

3. 研究成果

3-1 応力発光体微粒子の合成と高輝度化

サブミクロンサイズ以下の高輝度発光微粒子の創製は、応力発光の応力応答性や空間分解能の向上させる上で重要な要素技術である。

サブミクロン・オーダーに粒形のそろった球状の微粒子を大量に合成するうえで噴霧熱分解法は簡便で非常に有効な方法である。図3に合成プロセスの概略図を示す。まず原料となる金属塩を秤量し、蒸留水に溶解・混合した溶液を調整する。この溶液を超音波振動子を用いた噴霧装置を用いてマイクロ・サイズの霧滴(マイクロミスト)にし、Arなどのキャリア・ガスを用いて800℃以上の高温にコントロールした高温電気炉内に導入する。

マイクロミストは高温域を通過することで複合酸化物微粒子の合成が瞬時に行なわれる。合成した微粒子サイズは、溶液の濃度や粘度などを調整することにより制御することが可能である。このプロセスでは、合成した微粒子は、高電圧が印加された収集箱によって収集している。

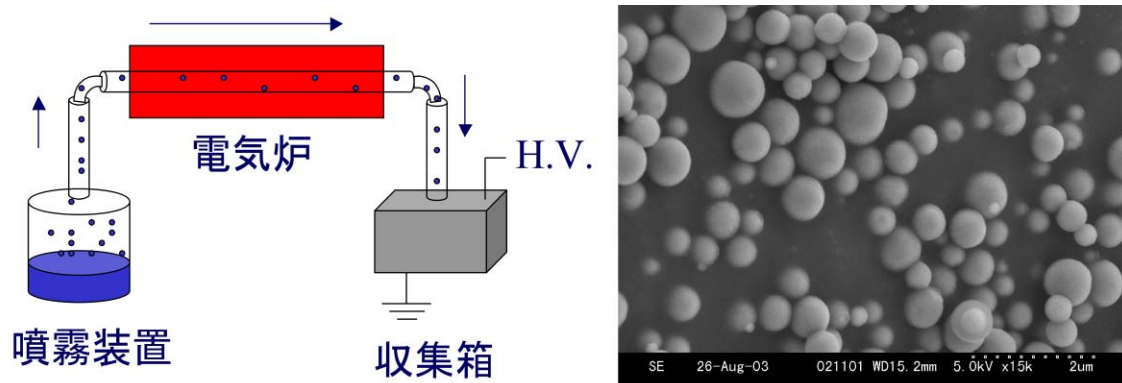


図4 マイクロ噴霧熱分解法における合成プロセスの概略図(a) と合成された球状微粒子のSEM写真(b)。

図3に合成した微粒子のSEM写真を示しており、サブミクロンサイズの球状微粒子が合成できていることがわかる。

通常では粒子サイズは小さくなると、発光強度は低下することが知られている。固相反応法で作成したサブミクロンの粒子が応力発光しなかった。しかし、新方法で作成した発光粒子がサブミクロン以下のサイズを有しながら、強い発光強度を示した。このことは微粒子の発光が粗大粒子より弱いという今までの常識を履した。その理由としては新方法で作成した発光粒子は従来不可能であった純相かつ高結晶性の特徴を有することに帰属すると考えている。以上の研究から、球状微粒子の合成プロセスを確立するにいたった。

3-2 放射光を用いた精密構造解析による新規な変換機構解明

これまで精力的な材料探索が行なわれてきたにもかかわらず、微小応力下で応力発光を示す材料の数は非常に限られている。実用化に向けてさらなる高輝度化や多色化を実現するためには、これまで開発した材料の構造的長を明らかにし材料設計にフィードバックすることが重要である。そこで我々はアルミン酸ストロンチウムの結晶構造について世界一の性能を誇る放射光施設 SPring-8 を使って詳細に調べ、その結果を検討することで新たな材料開発への設計指針を得ることができた。

3-2-1 応力発光体における強弾性の発見

結晶構造が制御された $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ はこれまで開発された応力発光材料の中で最も輝度が高い。一般にその結晶構造は、シリカの多形の一つであるトリジマイト類似の構造をとりスタッフド・トリジマイト型構造と呼ばれている。その結晶構造は、図5に示したように、 AlO_4 四面体が頂点酸素をお互いに共有し3次元的に連結することで大きな空間を有するフレームワーク構造をとり、 Sr^{2+} や Eu^{2+} はこの隙間に電荷補償のため挿入される。

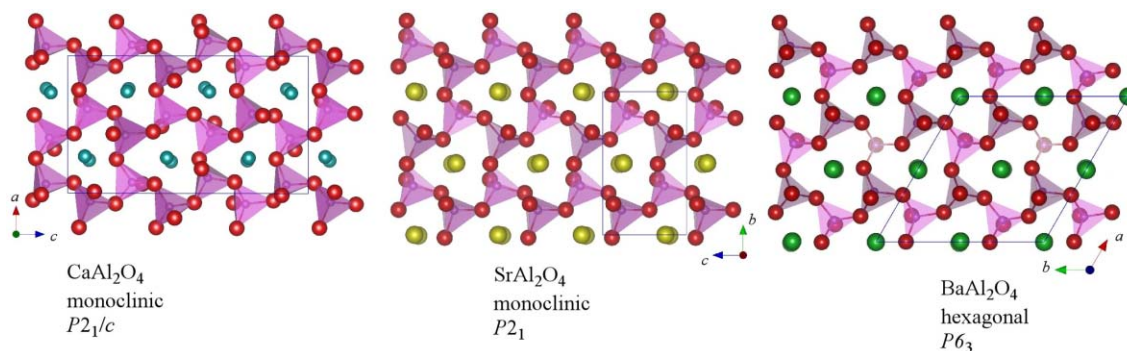


図5 MA_2O_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の結晶構造モデル。紫色で示した四面体は AlO_4 、青・黄色・緑色の球はそれぞれ Ca 、 Sr 、 Ba イオンを表している。

このフレームワーク構造はフレキシブルな構造特性をもつため、挿入されるカチオンのイオン半径の違いによりその構造を歪ませて自由に結晶構造を変えることが可能である。例えば同じ2価のカチオンでもそのイオン半径を $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ と大きくしていくと図5に示すように $P2_1/c \rightarrow P2_1 \rightarrow P6_3$ と変化していく。ここに挙げた3つの構造は非常に似ているにもかかわらず、応力発光を示すのは先に挙げた $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ のみである。この原因は放射光 XRD による精密構造解析から明らかにすることができた。

図6に $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ の格子定数の温度依存性を示す。全ての格子定数を比較できるように100Kの値で規格化し相対変化量として示している。結晶系は単斜相なので格子定数を表すパラメータは a 、 b 、 c 、 β の4つあるが、 c を除く3つのパラメータが絶対値こそ違え同じような温度依存を示すのに対し、 c はほとんど温度依存を示さない。このような特徴的な温度依存性は、他のアルミン酸塩 ($\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$) ではみられなかった。すなわちそれぞれ結晶系こそ違うが、全ての結晶軸は明確な温度依存を示したのである。この $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ に特有な格子定数の振る舞いは、空間群を考慮した歪み解析により自発的なせん断歪みに起因していることが明らかとなった。

この結果は $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ が強弾性体であることを示唆しており、したがっていかに大きな自発歪みを持つ強弾性体を作るかが実用材料を設計する上で鍵になると思われる。

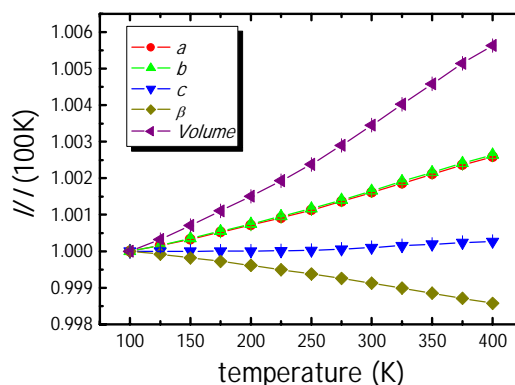


図6 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ の格子定数の温度依存性。

3-2-2 高輝度化への指針

マイクロ噴霧法で作成した $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 発光微粒子は作成条件を制御することにより、結晶構造を精密に制御することができる。図7にマイクロ噴霧法で作成した発光微粒子の XRD パターンを示す。 SrAl_2O_4 は2つの結晶相があり、高温 920K で α 相から β 相へ構造相転移することが知られているが、室温で安定な β 相の合成は困難であった。本研究は今までに不可能であった単一 β 相をはじめ、 α 相と β 相を任意な比率で混層させることが可能となった。しかも、 β 相がほとんど発光しないことを明らかにした。これは今までの β 相がより強く発光するとの報告と相反しており、なぜ β 相が発光しないか、その機構を解明すると共に、高輝度化への指針を明らかにした。

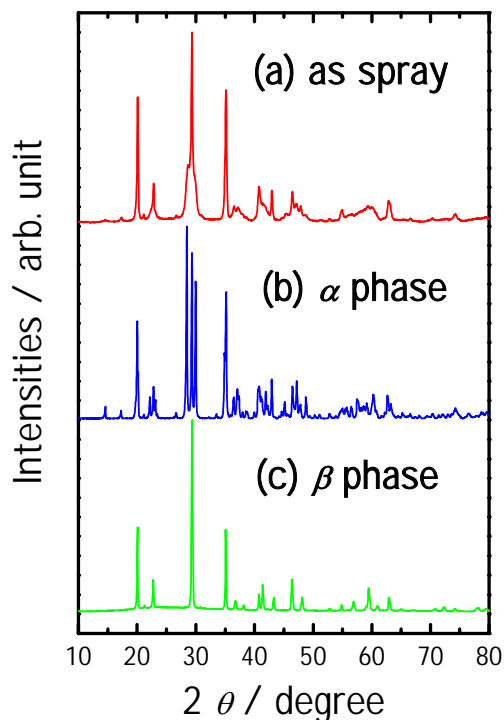


図7 マイクロ噴霧法で作成した $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 球状微粒子 XRD パターン。(a) α 相と β 相の混層、(b) 単一 α 相、(c) 単一 β 相

図 8 にリートベルト解析とマキシマム・エントロピー法を使って求めた β 相の電子密度分布図を示す。Sr および Eu イオンは球状の電子密度分布から同一サイトに存在している様子がはっきりとわかる。一方、O イオンは非常にブロードに分布している。特に O(1) サイトに位置する O イオンは、図 8(b) の 2 次元電子密度分布図から明らかのように 3 つのサイトに分裂している。これはフレームワーク構造を構成している AlO_4 四面体の配向が 3 種類存在し、空間的に各々の状態間にはコヒーレントな関係はなく無秩序に配向していることを意味している。つまり応力発光に大きく寄与していると考えている強弾性特性が β 相では消失していることになる。以上の考察から、応力発光体球状微粒子の高輝度化のためには β 相を少なくする工夫が必要であると考えられる。

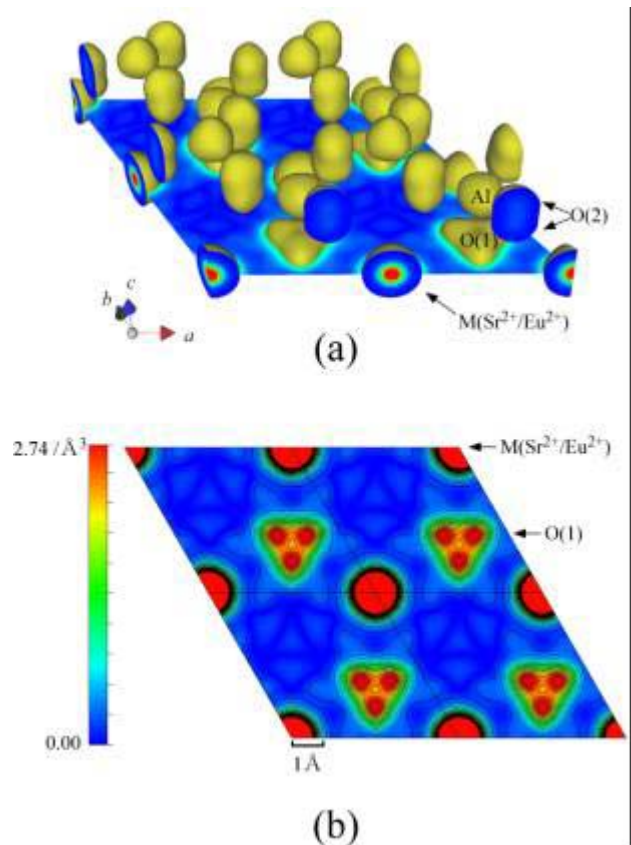


図 8 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ β 相の電子密度分布図 : (a) $0.145 < z < 0.645$ の範囲における当電子密度面 ($1.2e\text{\AA}^{-3}$)。 (b) (004) 面の 2 次元電子密度分布図。

3 - 3 新規な電気・力・光多元変換素子の開発

3 - 3 - 1 アルミン酸塩を用いた多元変換素子

ここまで力・光エネルギー変換である応力発光の結果を説明してきたが、アルミン酸ストロンチウムは電場発光 (EL) 素子、および電歪素子としても機能する。図 9 に PL と EL の発光スペクトルを示している。さらに圧電効果を示す高分子ポリマーと混合した素子は電歪効果、EL 強度は大幅な増

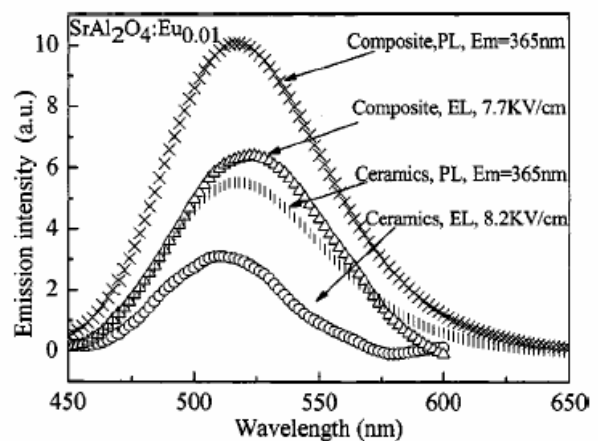


図 9 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ のフォトルミネセンス (PL) とエレクトロルミネセンス (EL) の発光スペクトル。

加がみられた。これは電場を印加した際、高分子ポリマーから生じる圧力が発光体に加わり応力発光現象が EL に加算されたためだと考えられる。筆者らはこの原理に着目した新しい電気・力・光の多元変換素子を開発することに成功した。

3-3-2 多元変換素子の展開

上記の電気・力・光の多元変換原理はチタン酸塩に展開した例を示す。微量の Pr^{3+} を添加した SrTiO_3 や CaTiO_3 は紫外光に対して Pr^{3+} の 4f-4f 電子遷移に対応する赤色発光を示す。この発光体に Ba イオンを固溶させることにより、応力発光を発現させることに成功した。アルミン酸塩と同様に、Ba イオンの固溶体は圧電相を形成し、これは電歪効果および EL 機能も発現し、電気・力・光の多元変換素子を構成した。図 10 に Ba イオン固溶体の応力発光写真を示し、これは肉眼でも明確に認識できる赤色応力発光体であることが分かった。この応力発光は図 11 に示す圧電（電歪）効果、および図 12 に示す電場発光効果の相乗効果であることが実証されている。図 12 に示すように、ML は EL スペクトルと同様であったが、PL スペクトルより中心波長はシフトしている。

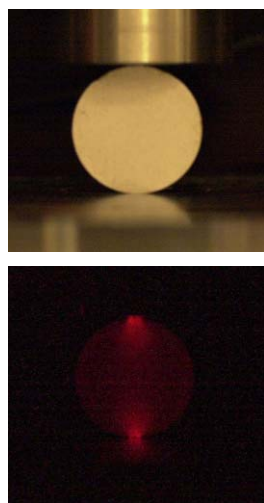


図 10 圧縮時に放出した赤色発光（応力発光）

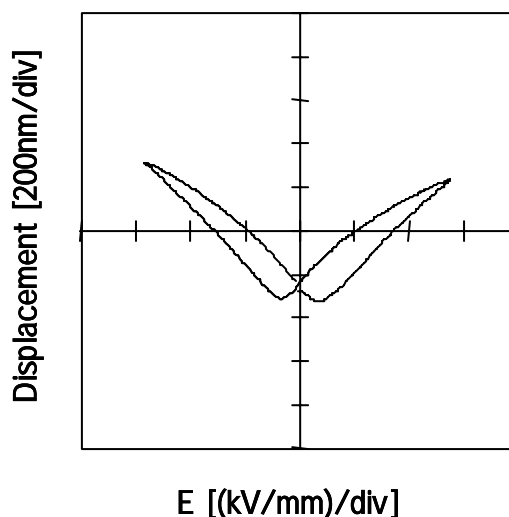


図 11 電場印加時に発生したひずみ（電歪効果）

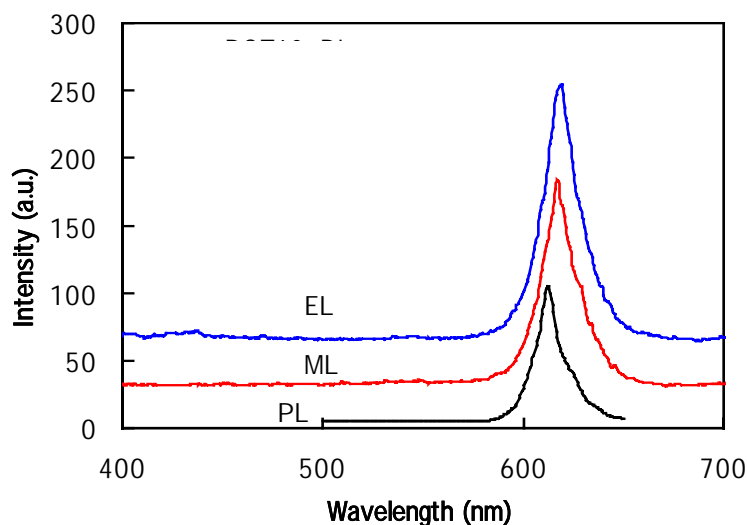


図 1.2 電場発光 (EL)、応力発光 (ML)、および蛍光 (PL) の発光スペクトル

4. まとめ

本研究では、環境にやさしい酸化物を用いて、結晶構造を制御することにより、同時に応力発光機能と電歪機能を発現させることに成功し、今までにない斬新な電気・力・光の変換素子を作成することができた。今後はさらに材料および素子の両方から高効率化を図ると共に、様々な応用分野に適した変換素子を提案したいと考えている。

謝 辞

本研究は、JST 研究員の山田浩志氏 (2004 年 10 月より産総研職員)、草場一氏 (2003 年 4 月より九州大学助手)、王旭生氏 (2005 年より中国西安電子技術大学教授) らと共同で研究を行ったものである。また AIST の師文生氏 (現米国 NC 大)、劉芸氏 (現豪州 National 大)、立山博氏、西久保桂子氏、今井祐介氏らとの共同研究によるものである。電子構造の計算については北九州高専の松嶋先生、九州大学の野中先生らとの共同研究によるものである。以上の共同研究者に深く感謝いたします。また文献収集、データ整理、およびサンプル作成実験を行っていただいた JST 実験補助員の江頭蘭子氏、古沢フクミ氏らには感謝の意を表したい。また貴重なご助言を頂いた領域総括 合志陽一先生ならびにアドバイザーの先生方、およびいつも研究をご支援いただきました領域事務所の方々に深く感謝の意を表したい。

研究成果リスト

受賞

1. 「文部科学大臣賞」 平成 16 年 4 月 15 日
新規な高輝度応力発光体・デバイスに関する研究
2. 「日本接着学会第 42 回年次大会 ベストポスター賞」 平成 16 年 7 月 27 日
応力発光粉分散接着剤を用いた接着剤層内応力分布の可視化

特許出願

1. 徐 超男、立山博 「発光素子、表示装置、および応力センサー」
特願 2002-074978 (2002. 3. 18)
2. 徐 超男、師文生、西久保桂子 「高輝度発光材料とその製造方法」
特願 2002-094795 (2002. 3. 29) 特開 2003-292949 (2003. 10. 15)
3. 徐 超男、師文生 「高輝度メカノルミネッセンス材料及びその製造方法」
特願 2002-203781 (2002. 7. 12) 特開 2004-43656 (2004. 2. 12)
4. 徐超男、草場一、山田浩志 「発光体およびその製造方法」
特願 2003-011286 (2003. 01. 20) 特開 2004-224830 (2004. 8. 12)

外国出願

1. 徐超男、立山博 「発光素子、表示装置、および応力センサー」
PCT/JP03/03230 (2003. 9. 25) W003/078889
2. 徐 超男、師文生 「高輝度メカノルミネッセンス材料及びその製造方法」
PCT/JP03/08853 (2003. 7. 11) WO 2004/007637 A1 (2004. 1. 22)
3. 徐超男、立山博 「発光素子、表示装置、および応力センサー」
EP No. 03710408.0 (2004. 08. 16)

発表論文

1. S. Matsushima, C.N. Xu, H. Nakamura, M. Arai “First-Principles Energy Band Calculation for SrAl_2O_4 with Monoclinic Structure” Chemistry Letters, No.7 P700-P701 2002.05.
2. Y.Liu, C.N. Xu “Influence of calcining temperature on photoluminescence and triboluminescence of europium doped strontium aluminates particles from Sol-Gel process” Journal of Physical Chemistry B Vol.107 No.17 P3391-P3395 2003.05.
3. H.Yamada, C.N. Xu, X. S. Weng, K. Nishikubo “Determination of crystal structure of spherical particle $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ prepared by spray method” Journal of the Electrochemical Society Vol.150, No.4 P251-P254 2003.04.
4. 徐 超男 “新規な応力発光体の開発” 科学と工業 4月号 Vol. 77 P191-P195 2003. 04.
5. O.Agyeman, C.N. Xu, M.Suzuki, X.G.Zheng “Triboluminescence of ZnS:Mn films deposited on quartz substrates with ZnO buffer layers” Japanese Journal of Applied Physics Vol.41 P5259 - P5261 2002.08.
6. Y. Liu, C.N. Xu, H. Chen, K. Nonaka “Investigation of temperature dependence of photoluminescence in $\text{RexY}_{2-x}\text{SiO}_5$ ” Optical Materials Vol.25, Issue3 P243-P250 2004.04.
7. Y. Liu, C.N. Xu “Electroluminescent ceramics excited by low electrical field” Applied Physics Letters Vol.84 No.24 P5016-P5018 2004.06.
8. H. Yamada, H. Kusaba, W. S. Shi, and C.N. Xu “Structural characterization of α - and β - $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ phosphor with spherical particle” SPring-8 User Experiment Report No.11P40 2003.11.
9. W. S. Shi, H. Yamada, K. Nishikubo, H. Kusaba, C.N. Xu “Stabilization of beta- SrAl_2O_4 with Eu Prepared by Spray Pyrolysis” Solid-State Chemistry of Inorganic Materials IV (Materials Research Society) Vol.755 P401-P406 2003.10.
10. W. S. Shi, H. Yamada, K. Nishikubo, H. Kusaba, C.N. Xu “Novel structural behavior of the strontium aluminate doped with europium” Journal of the Electrochemical Society Vol.151 No.5 H97-H100 2004.05.
11. 徐 超男 “ハイブリッド化応力発光材料” セラミックス Vol. 39 (No. 20) P130-P133 2004. 02.
12. C.N. Xu, H. Yamada, X.S.Wang, X.G.Zheng “Strong elasticoluminescence from

- monoclinic-structure SrAl_2O_4 ” Applied Physics Letters Vol.84 No.16 P3040-P3042 2004.04.
13. H.Yamada, W. S. Shi, C.N. Xu “Observation of Orientational Disorder in Hexagonal Stuffed Tridymite, $\text{Sr}_{0.864}\text{Eu}_{0.136}\text{Al}_2\text{O}_4$, by Maximum Entropy Method” Journal of Applied Crystallography Vol.37 P698-P702 2004.09.
 14. H. Matsui, C.N. Xu, Y.Liu and H. Tateyama “Origin of mechanoluminescence from Mn-activated ZnAl_2O_4 : Triboelectricity induced electroluminescence” Physical Review B Vol.69 P235109(1)-P235109(7) 2004.06.
 15. X.G.Zheng, C.N. Xu, M. B. Maple “Fast suppression of antiferromagnetism in $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ ” Physical Review B Vol.69 P094510(1)-P094510(5) 2004.03.
 16. 徐 超男 “押すと光る発光粒子とその応用 ” 月刊ディスプレイ 3月号 Vol.9, No.3 P83-P86 2003.03.

他 14 件

学会発表

1. 徐、劉、秋山、師、草場 “ゾル・ゲル法で作製した $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 微粒子の強い蛍光と応発光” 2002 年秋季 第 63 回応用物理学会講演 2002.09.24.
2. 徐、師、山田、草場、西久保 “高温噴霧分解法で作製した高結晶性 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 球状微粒子の構造異常と発光” 2002 年秋季 第 63 回応用物理学会講演会 2002.09.24.
3. 松嶋、徐、中村、新井 “ SrAl_2O_4 に関する第一原理固体電子構造計算” 2002 年日本化学会西日本大会 2002.11.02.
4. W.Shi, C.N.Xu, H.Yamada, K.Nishikubo “Novel structural behavior of the strontium aluminate doped with europium ” 2002 Materials Research Society Fall Meeting 2002.12.02.
5. C.N..Xu, S.W.Shi, H.Kusaba, H. Yamada, K.Nishikuobo, “H.Tateyama Development of Strong Mechanoluminescence Ultrafine” Materials and Application AIST-ISEM International Symposium 2003, 2003.6.24.
6. 徐 超男 “無公害な電気-光-光の多元エネルギー変換素子” 第 3 回制御部門大会(依頼講演) 2003.5.29.
7. H.Yamada, C.N.Xu, X. S.Wang, K. Nishikubo “Structural and luminescent characterization of

- thermal degradation in BaMgAl10O17:Eu phosphor” The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (Pac Rim 5) 2003.9.29-2003.10.2.
8. H.Yamada, H.Kusaba, S. W. Shi, K.Nishikubo, C. N. Xu “Structural study of stress-induced luminescent particle SrAl₂O₄:Eu” International Crystallography Meetings Broome 2003, 2003.8.10-12.
 9. C.N.Xu, H.Yamada, X. S.Wang, K. Nishikubo “Developing Elastico-Deformation Luminescence by Control of Crystal Structure” The 20th International Japan-Korea Seminar on Ceramics 2003.11.20-22.
 10. H. Yamada, X. S.Wang, K. Nishikubo, C.N. Xu “Structural and luminescent characterization of spherical particle phosphor SrAl₂O₄:Eu₂₊” The 20th International Japan-Korea Seminar on Ceramics 2003.11.20-22.
 11. C.N.Xu, H.Yamada, X. S.Wang, K. Nishikubo “Mechanical sensors using smart coating with mechanoluminescence” The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (Pac Rim 5) 2003.9.29-2003.10.2.
 12. C.N.Xu, H.Yamada, X.,S.Wang , K..Nishikubo “Hybrid materials of mechanoluminescence” The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (Pac Rim 5) 2003.9.29-2003.10.2
 13. 徐超男 “新規な応力発光材料とその応用” ニューセラミックス懇話会 第158回研究会（依頼講演） 2003. 9. 19.
 14. 徐超男 “高輝度応力発光材料とその応用” 産総研シンポジウム 第4回生活系フォーラム「生活環境における照明・光源技術」（招待講演） 2003. 12. 9.
 15. 山田、草場、師、徐 “応力発光体 SrAl₂O₄:Eu₂₊の構造特性” 応用物理学会 2004年春季講演会 2004. 3. 29.
 16. 徐超男 “ハイブリッド化応力発光材料” 日本セラミックス協会第3回ハイブリッド材料研究会（依頼講演） 2004. 3. 22.
 17. 山田、草場、師、徐 “球状蛍光微粉体 SrAl₂O₄:Eu の結晶構造と消光現象” 2004年電気化学会 71回大会 2004. 3. 26.
 18. 山田浩志 “放射光粉末 X線回折による蛍光体材料の結晶構造解析” SPring-8 ワークショップ 2004. 5. 14.

19. Chao-Nan Xu, Yun Liu, Hiroshi Yamada, Xusheng Wang, Xu-Guang Zheng “Development of Strong Elasticoluminescence from Ferroelectric Phase” 2004 IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control 50th Anniversary Joint Conference 2004.8.23
20. Xu-Sheng Wang, Hiroshi Yamada, Keiko Nishikubo, Chao-Nan Xu “Electrostrictive Properties in Pr doped (Ba,Sr)(Ti,Al)O₃ Ceramics” 2004 IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control 50th Anniversary Joint Conference 2004.8.23
21. 徐、Wang、山田、西久保 “新規赤色応力発光体の開発” 2004 年秋季 第 65 回応用物理学会 2004. 09. 01.
22. 徐超男 “ハイブリッド化応力発光材料” 平成 16 年度保守検査ミニシンポジウム (特別講演) 2004. 09. 17

他 14 件