

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：56101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14132

研究課題名(和文) ガラス中で可視発光するCuの発光メカニズムと発光制御に関する研究

研究課題名(英文) Mechanism and control of visible emission of Cu in glasses

研究代表者

小西 智也 (Konishi, Tomoya)

阿南工業高等専門学校・その他部局等・特別研究准教授

研究者番号：90455163

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：スズ亜鉛リン酸塩ガラスに酸化銅を添加したときに生じる新たなフォトルミネッセンスの要因について調べた。酸化銅(II)の添加量を固定し、ホストガラスの酸化スズ(II)の含有量のみを変化させた。ガラス中では銅イオンは1価に近い状態で変化しないが、発光中心形成が促進され、発光強度が増大した。発光量子収率は最大約20%であり、酸化スズ(II)高濃度域では濃度消光を引き起こした。また、スズイオンの2価/4価比は大きく減少した。そこでガラス構造を調べたところ、酸化スズ(II)含有量の増加に伴い、リン酸鎖の切断、非架橋酸素の増大が観測され、網目修飾酸化物による発光特性制御の可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Copper-doped tin zinc phosphate glass emits visible light when it is excited by near-ultra violet (UV) light. This glass is potentially applied to new white colour LED with improved colour rendering property, because it shows yellowish white emission with wide spectral range. Photoluminescence by common metals like copper is not so common. In this study, we pay attention on the effects of tin oxide content (II) on the emission centre formation in terms of chemical states and glass structure. The amount of emission centre increased by increasing tin oxide content. The doped copper oxide (II) was reduced to copper(I) whereas the ratio of tin(II) ion decreased with the increasing tin oxide (II) content. Infrared spectroscopic analysis showed that the phosphate chain is dissociated by tin oxide (II) and affects the formation of emission centres. This suggested the possibility of controlling the emission properties by using network modifying oxides.

研究分野：無機材料工学

キーワード：リン酸塩ガラス 蛍光 構造 銅イオン

1. 研究開始当初の背景

発光中心として希土類イオンを添加したセラミックス蛍光体は、スペクトル線幅の細い発光が特徴であり、用途に応じた新しい組成が国内外で年々数多く報告されている。一方、遷移金属イオンはホストによる外場の影響を受けやすく、スペクトル幅の広い発光や柔軟な波長設計性が特長であり、次世代の照明やイメージングへの応用に適している。しかし、ほとんどが可視域に発光帯を持たないため、報告例も極めて少ない。

例えば、スズ亜鉛リン酸塩ガラスは ns^2 型 Sn^{2+} 発光中心により、250 nm 付近の深紫外励起により約 400~700 nm におよぶ幅広い白色発光することが知られている。ここで、このガラス原料に酸化銅(II)を添加したところ、スズ(II)イオンによるものとは異なる、新たな発光帯が観測される。この発光帯の最適励起波長は 350 nm 付近であり、市販の 375 nm 近紫外 LED でも十分励起可能であるため、次世代型の白色 LED への応用が期待される。

この新たな発光帯の発光強度は酸化銅の添加量に応じて変化することから、ガラス中の銅イオンが発光に寄与していると考えられる。通常、ガラスに銅イオンを添加しても着色はするが、蛍光発光は示さないため、スズ亜鉛リン酸塩ガラス中で銅イオンがどのような状態であるのかは大変興味深い。

これまでの予備実験により、原料に添加された銅(II)イオンは熔融中に銅(I)イオンへ還元され、同時にスズ(II)イオンの一部はスズイオン(IV)に酸化されることがわかった。また、ガラスからスズイオンを除去すると銅イオンによる発光は観測されることがわかった。すなわち銅イオンによる発光は、スズ(II)イオンとの関連性が示唆されており、ガラス中におけるスズ(II)イオンの役割という観点から、発光に寄与する銅(I)イオンの化学状態や発光挙動への影響を詳細に調べる必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、スズリン酸塩ガラスまたはスズホウ酸塩ガラスにおいて、銅(I)イオンの添加量を固定し、スズ(II)イオンの含有量を変えた場合に、銅(I)イオンの化学状態や発光挙動がどのように変化するかを調べる。さらにガラス構造の変化と対応させ、ガラス中におけるスズ(II)イオンの役割という観点から、そのメカニズムについて検討を行う。

3. 研究の方法

(1) ガラス試料の作製

スズ亜鉛リン酸ガラス $xSnO-(60-x)ZnO-40P_2O_5$ (mol%) ($xSZP0.5Cu$) ($x=0.5, 1, 2, 5, 10, 20$)の原料に CuO を 0.5 mol% 添加して、ガラス試料($xSZP0.5Cu$)を従来の熔融急冷法により作製した。出発原料として、試薬級の SnO 、 ZnO 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、および CuO を秤

量し、乳鉢で混合することにより、20 g 相当のバッチを作製した。バッチをアルミナるつぽに半量入れ、大気雰囲気電気炉で 1200°C に加熱し、熔融を行った。残りのバッチは熔融開始 15 分後に追加投入した。60 分後、熔融物を 200°C に予熱したステンレス板上に流し出し、別のステンレスブロックで挟み込むことにより急冷し、ガラス試料を得た。

急冷試料は、各組成のガラス転移点付近の温度で加熱・徐冷することで内部歪を除去した後、厚さ約 1.6 mm の切片状に切り出し、両面を光学研磨することで紫外可視吸収スペクトル・X線吸収微細構造(XANES)スペクトル測定用の試料とした。また、ガラス試料を瑪瑙乳鉢で粉末状に粉碎し、蛍光スペクトル・フーリエ変換赤外拡散反射(FT-IR)スペクトル・XANES スペクトル測定用の試料とした。

(2) XANES スペクトル測定によるガラス中の銅イオン・スズイオンの化学状態分析

放射光施設において、作製した試料の XANES スペクトル測定を行った。Sn K 端については、KEK PF-AR NW-10A (6GeV, 50mA) において、メノウ乳鉢で粉末状にした試料を 0.8 mm 厚に成形し、透過法により測定した。Cu K 端については、KEK PF BL12C (2.5 GeV, 400 mA)において、光学研磨試料のまま、蛍光法により測定した。

(3) 蛍光スペクトル測定

粉末試料をホルダーに入れ、Hitachi F-7000 を用いて室温にて測定した。励起波長、検出波長を走査し、発光強度を等高線プロットした。

(4) 量子収率測定

粉末化したガラス試料を石英ガラスセルに封入し、積分球にセットした。試料に 315 nm の励起光を照射し、散乱強度、蛍光強度を測定した。また、参照試料としてアルミナ粉末に励起光を照射したときの散乱強度との差から、試料の励起光吸収量とした。その他、フィルタの吸収スペクトル補正などを行い、試料の蛍光量を励起光吸収量で除した値を量子収率とした。測定は室温にて Hitachi F-7000 を用いた。

(5) FT-IR 測定

光学研磨した試料を ZnSe プリズムに密着させ、プリズム反射(ATR)法により赤外吸収スペクトルを測定した(日本分光 FT/IR-4000)。測定にはガラス組成を連続的に変化させたときの、いくつかの構造単位に相当する吸収ピーク強度の相対的な変化から、定性的なガラス構造変化について検討した。

4. 研究成果

(1) 試料の外観と蛍光発光

通常照明下および 365 nm 近紫外励起下における光学研磨試料の外観写真を図 1 に示す。酸化スズ(II)の含有量が 0.5 mol%の試料では一部銅赤の析出が見られたが、それ以上ではいずれも無色透明の試料が得られた。これは、原料に添加した銅(II)イオンが、ガラス熔融中に銅(I)イオンへ還元されたことを示唆している。また、365 nm 励起により橙色の蛍光発光が観測されたが、発光強度は酸化スズ(II)の含有量とともに変化した。

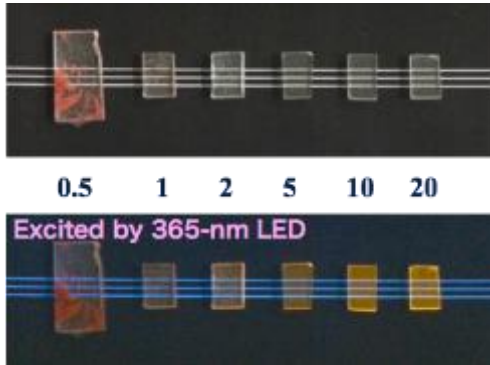


図 1 光学研磨試料(xSZP0.5Cu)の通常照明下(上段)および 365 nm 励起下(下段)における外観写真

(2) 蛍光スペクトルの変化

各粉末試料における蛍光強度の等高線プロットを図 2 に示す。スズ(II)イオンおよび銅(I)イオンそれぞれに起因する 2 つの独立した発光帯が観測され、酸化スズ(II)の含有量とともに変化した。銅(I)イオンによる発光は酸化スズが 10mol%まで増大したが、20mol%ではわずかに減少した。

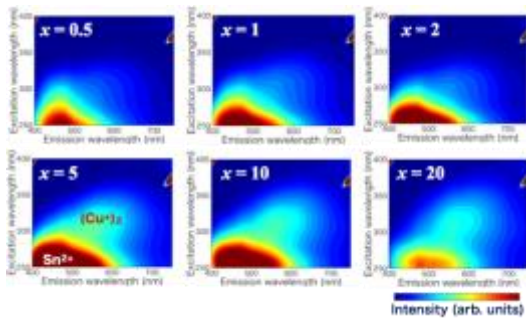


図 2 粉末試料(xSZP0.5Cu)における蛍光強度の等高線プロット

(3) 励起光吸収量と量子収率の変化

酸化スズ(II)含有量を変化させたときの 315 nm 励起光の吸収量変化を図 3 に示す。酸化銅(II)の添加量は 0.5mol%と固定しているにもかかわらず、励起光吸収量は増大した。吸収量は発光中心生成量を反映していると考えられる。酸化銅(I)は 2 つがペアを形成し、

特別な局所構造を形成した場合に近紫外励起により蛍光発光することが提唱されており、本結果もそれを反映したものと考えることができる。

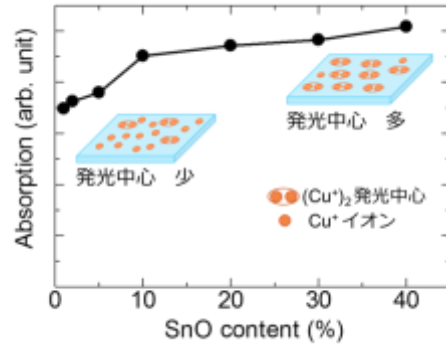
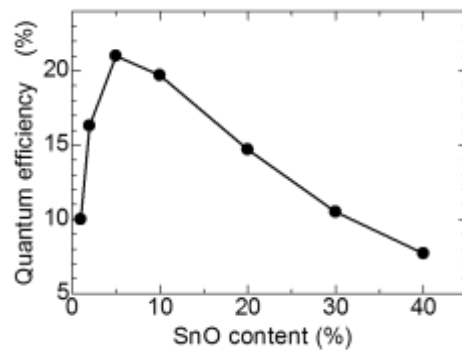


図 3 酸化スズ(II)含有量の変化に伴う 315 nm 励起光吸収量の変化

酸化スズ(II)含有量が増大するにつれて発光中心生成量も単調増加するにもかかわらず、発光強度は 20mol%以上で減少した。これは濃度消光によるものと考えられる。その傾向を検討するため量子収率を測定した。結果を図 4 に示す。酸化スズ(II)含有量 5-10mol%において 20%の量子収率を示し、それ以降は下



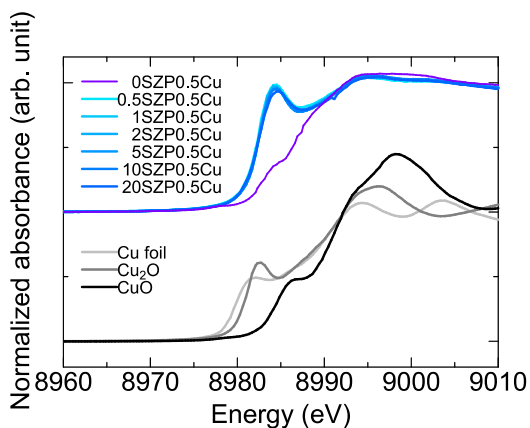
降し続けた。

図 4 酸化スズ(II)含有量の変化に伴う、励起波長 315 nm における銅(I)イオンの蛍光発光量子収率の変化

(4) ガラス中におけるスズイオンおよび銅イオンの化学状態変化

xSZP0.5Cu ガラスの Cu K-端 XANES スペクトルを図 5 に示す。酸化スズ(II)を含有するすべての試料でスペクトルはほぼ重なり、同様の化学状態にあることが示唆された。吸収端は酸化銅(I)の近傍に現れたが、やや高エネルギー側にシフトしていた。一方で、SnO 含有量が増えるにつれて Sn K-端は高エネルギー側にシフトしていることから(図 5)、 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 比が増大することが示唆された。これらの結果から、 Cu^{2+} が Cu^+ に還元されるだけでは必ずしも発光に寄与するとは限らず、

酸化スズ(II)の含有量によってガラス構造が変化し、銅(I)イオンが何らかの特別な局所構造をとることにより発光中心を形成する可能性が示唆された。これは、酸化スズ(II)含有量増加に伴う励起光吸収量の増大からも示唆さ



れたことである。

図 5 光学研磨試料(xSZP0.5Cu)における Cu K 端 XANES スペクトル

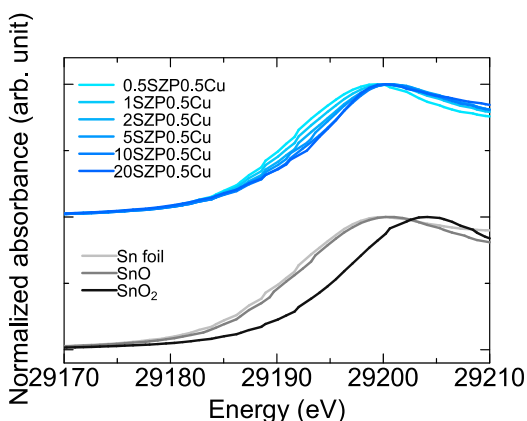


図 6 粉末試料(xSZP0.5Cu)における Sn K 端 XANES スペクトル

(5) ガラス構造変化

xSZP0.5Cu ガラスの FT-IR 測定結果を図 7 に示す。図中に Q^1 、 Q^2 構造単位に起因する吸収ピークを示した。 Q^n 構造単位は n 個の架橋酸素を含むリン酸四面体ユニットである。すなわち、酸化スズ(II)の含有量が多いほど Q^1 が増加し、 Q^2 が減少することを示している。すなわち、ガラス構造的には Q^1 の増加は酸化スズ(II)によるリン酸鎖切断、非架橋酸素の増加を反映しているといえる。

以上の結果をまとめると、スズ(II)イオンは銅(II)イオンを銅(I)イオンに還元するだけでなく、銅(I)イオンがガラス中で発光中心構造を形成するのに寄与していることが示唆された。それは非架橋酸素の増大が関連している可能性もしくは、スズ(II)イオンそのものも発光中心の形成に参加している可能性もある。

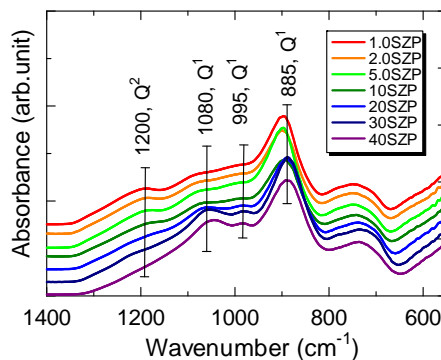


図 7 光学研磨試料(xSZP0.5Cu)における FT-IR スペクトル

そのため、光学塩基度や局所構造の観点からも、ホスト組成が発光中心に及ぼす影響について検討を重ねていく必要があると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 10 件)

- 1) T. Konishi: "Photoluminescence and Optical Properties of Copper and Tin-doped Glasses," The Tenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-10), Aug 1-3, 2017 発表予定, Yokohama, Japan.
- 2) T. Konishi, N. Hashimoto, S. Kamada, W. Xu, T. Kozai, T. Fujihara, N. Uehara, M. Kamano: "Photoluminescence Properties of Cu+-doped Tin Phosphate Glasses," The 3rd International Conference on Applied Physics and Material Applications (ICAPMA2017), May 31-Jun 2, 2017, Pattaya, Thailand.
- 3) T. Konishi, Y. Miyata, T. Kozai, T. Fujihara, N. Uehara, M. Kamano: "Optical Properties and Structure of Copper-doped Tin Phosphate Glasses," International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016), Jul 27-29, 2016, Pattaya, Thailand.
- 4) K. Motoki, S. Kamada, T. Kozai, T. Fujihara, T. Konishi, N. Uehara, M. Kamano: "Preparations and Optical Evaluations of the Tin Phosphate Glass," 41st International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC'17), Jan 22, 2017-Jan 27, 2016, Daytona Beach, USA.
- 5) T. Konishi, Y. Ooka, N. Uehara, M. Kamano, T. Wada, M. Uo: "Effects of Composition on Luminescence Properties of Copper-doped Tin Phosphate Glasses," International Commission on Glass (ICG) Annual Meeting, Sep 20-23, 2015, Bangkok, Thailand.

- 6) 橋本 直秀, 宮田 優一, 鎌田 隼, 香西 貴典, 藤原 健志, 釜野 勝, 小西 智也: “銅(I)イオン添加スズ亜鉛リン酸塩ガラスの構造変化と発光強度,” LED 総合フォーラム 2016 in 徳島論文集, Dec 17, 2016, あわぎんホール, 徳島市.
- 7) 橋本 直秀, 宮田 優一, 鎌田 隼, 香西 貴典, 藤原 健志, 上原 信知, 釜野 勝, 小西 智也: “銅(I)イオン添加スズ亜鉛リン酸塩ガラスの組成と光学特性の評価,” 平成 28 年度 電気関係学会四国支部連合大会 講演論文集, Sep 17, 2016, 徳島大, 徳島市.
- 8) 傍示 純平, 宮田 優一, 香西 貴典, 藤原 健志, 釜野 勝, 砂原 米彦, 小西 智也: “Cu⁺添加ホウ酸塩ガラスの組成と発光特性,” LED 総合フォーラム 2015 in 徳島 論文集, Dec 19, 2015, アスティとくしま, 徳島市.
- 9) 宮田 優一, 本木 健斗, 大岡 勇貴, 傍示 純平, 鎌田 隼, 香西 貴典, 上原 信知, 砂原 米彦, 釜野 勝, 小西 智也: “銅(I)イオン添加スズ亜鉛リン酸塩ガラスの光学特性評価,” 2015 年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部合同学術講演会 講演予稿集, Aug 1, 2015, 徳島大学, 徳島市.
- 10) 小西 智也, 大岡 勇貴, 釜野 勝, 上原 信知, 和田 敬広, 宇尾 基弘: “Cu 添加蛍光ガラスの発光特性と化学状態の組成依存性,” 第 18 回 XAFS 討論会 要旨集, Jul 29–31, 2015, 高エネルギー加速器研究機構, つくば市.

[その他]

ホームページ等

<http://www.anan-nct.ac.jp/material/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

小西 智也 (KONISHI, Tomoya)

阿南工業高等専門学校・地域連携・テクノ
センター・特別研究准教授

研究者番号：90455163