

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19760472

研究課題名（和文）チタンの多様な配位状態に基づく光機能材料の創出および評価

研究課題名（英文） Fabrication and evaluation of optical functional materials based on various coordination states of titanium

研究代表者

高橋 儀宏（TAKAHASHI YOSHIHIRO）

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50442728

研究成果の概要：本研究課題では、高分極率を有する Ti^{4+} と周囲の O^{2-} から構成される多様な $Ti-O$ 配位多面体を有する無機材料の合成およびそれら光物性・機能性の調査を行った。特に希土類を含まない新規青色発光材料や残光体を合成し、その発光メカニズムについて研究した。さらに結晶化により高い非線形性を示すフレズノイト型ガラスについて、分光学的手法を用いた構造研究を行った。

交付額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 2,600,000 | 0 | 2,600,000 |
| 2008年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,400,000 | 240,000 | 3,640,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：酸化物、チタン、結晶、ガラス、二次光非線形性、蛍光

1. 研究開始当初の背景

Ti は地殻中に豊富に埋蔵しており、多くのチタン酸化物は無害かつ化学的に安定である。またチタン酸塩は $Ti^{4+}-O^{2-}$ からなる様々な配位状態が存在し、有用な機能性発現が期待できる一方、それら材料発掘や光機能性の統一的理解については未開な部分が多い。新規光機能材料の探索・創製は、今後の文明社会を安定的発展する上で必要不可欠であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究課題において、高分極率を有する Ti^{4+} と周囲の O^{2-} から構成される多様な TiO_x 配位多面体を有する新規無機材料（結晶およびガラス・結晶化ガラス）の合成およびそれら光物性・機能性を重点的に調査すること目的としている。

3. 研究の方法

本研究課題において研究対象として取り扱われる材料は無機酸化物結晶およびガラスである。結晶材料の合成は、特級試薬を出

発原料として用い、固相反応法により合成した。またガラス試料は結晶材料と同様に特級試薬を混合粉碎した後、熔融急冷法を用いて作製した。結晶化ガラス試料の作製はガラス試料に適切な熱処理を施すことにより作製した。

試料の評価については、熱物性測定には示差熱分析、結晶相同定および格子定数は粉末X線回折分析などを用いた。また光物性評価においては、発光特性を蛍光分光光度計、第二高調波発生をKurts法(粉末法)により行った。また結晶およびガラスの構造評価にはRaman散乱分光法などを用いた。

4. 研究成果

(1) バジライト型結晶の合成と光学特性：バジライト ($\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$) は孤立 ZrO_6 八面体と Si_3O_9 リングにより構成される天然鉱物であり、ベニトアイト ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$) と基本構造が同じである。本研究においてバジライト型 $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$ および $\text{BaZrGe}_3\text{O}_9$ 結晶を合成し、その光学特性を調査した。図1は (a) UV照射したバジライト型 $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$ 焼結体の写真および (b) 残光強度の時間依存性を示す。バジライト型 $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$ に紫外線ランプ照射を行ったところ、希土類元素を賦活することなく明瞭な残光が発現した。ICP質量分析装置により原料試薬の組成分析を行ったところ、 ZrO_2 におよそ 1000 ppm の Ti が不純物として存在することが判明した。よって $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$ 相の残光は、不純物である Ti^{4+} が ZrO_6 八面体サイトに占有したことが原因と考えられる。また本研究において Ti-O 多面体を発光中心とする残光体において、Ti が占有するサイトの歪み・低対称性が重要なファクターであることを提案した。

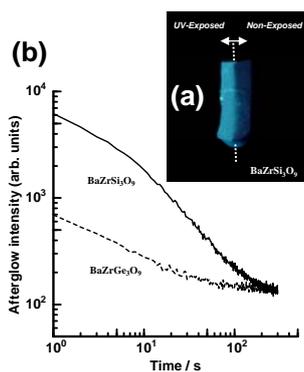


図1 合成バジライト相の残光特性

(2) ベニトアイトおよびフレズノイト型化合物への Badger 則の適用：チタノシリケート化合物とその関連物質は、Ti-O 配位多面体およびその結合様式の多様性を有しており、特に Ti-O 配位多面体が $\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_4$ 四面体グループに

より隔離された結晶には、蛍光などの有用な光機能性を有するものがある。本研究において、ベニトアイト ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$) およびフレズノイト ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) 型化合物のラマンスペクトルを測定およびそのバンドの帰属を行い、Badger 則と調和振動モデルを用いて孤立 TiO_6 およびピラミッド型 TiO_5 ユニットに関連した振動モードを計算し、実測データと比較した。計算により求められたベニトアイト型化合物 BaAB_3O_9 の $A^{\text{VI}}\text{-O-B}^{\text{IV}}$ 結合 (IV, IV: 配位数) の非対称伸縮振動 (ν_{as}) の振動数と Raman スペクトルにより同定された ν_{as} の関係を図2に示す。計算値と実測値との良い相関が確認された。一方、フレズノイト型化合物が有するピラミッド型 TiO_5 ユニット中の Ti^{4+} と頂点酸素の結合 (Ti-O_{ap}) における伸縮振動 (ν_s) では、計算値より実測値が大きくなり、図中の点線から逸脱した。これは力定数の計算では Ti と O_{ap} は単結合と仮定していたが、実際は他の Ti-O 結合と比較し TiO_5 ユニットの Ti-O_{ap} は二重結合に近い状態であること示唆している。

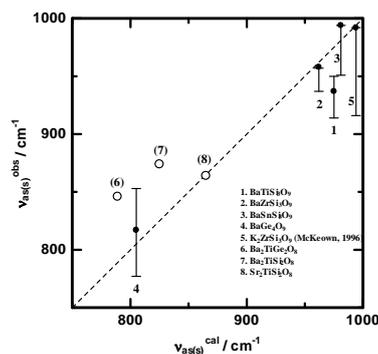


図2 非対称伸縮振動の計算値と実測値

(3) ボソンピーク観測によるガラス構造の調査： $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ (BTG) および $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (BTS) 結晶はフレズノイト構造を有する圧電体であり、高い二次光非線形性を有することが報告されている。これら結晶はガラス網目形成酸化物 (network-former; NF)、中間酸化物および修飾酸化物 (network-modifier; NM) により構成されることから、 $\text{BaO-TiO}_2\text{-GeO}_2$ (SiO_2) 系ガラスおよびフレズノイト相が析出した透明結晶化ガラスの研究が行われており、これら材料の非線形光学デバイスとしての応用が期待されている。一方、非晶質フレズノイトの構造の動的ふるまいには未解明な点が多い。Farges によると、NF および NM エンリッチ領域により構成される、不均一な構造を形成することが提案されている。このような微小領域の不均一性が存在する場合、NF と NM の単結合強度が大きく異なることから (NF: 80-120 kcal/mol, NM: 10-60 kcal/mol)、ガラス転移温度 (T_g) より低い温度

で NM 領域において構造緩和が起こることが予期される。

ボソンピークは非晶質に見られる低波数領域に出現するブロードなバンドで、非晶質中の揺らぎによるクラスターの集団的振動であると解釈されている。またボソンピークの極大値の波数(ω_{BP})と横波の音速(v_t)は $\rho c \propto v_t / \omega_{BP}$ の関係があり、このことより ω_{BP} シフトは弾性率変化に相当する。本研究では、急冷および除歪試料における昇温過程でのボソンピークのその場観察により、非晶質フレスノイトの構造緩和の調査を行った。

図 3 に急冷および除歪試料における ω_{BP} の温度依存性を示す。除歪試料(内部応力なし)については、昇温過程において ω_{BP} の緩やかな減少および T_g 付近での急激な落込み(A点)が非晶質BTGとBTSの両方で観測された。これは T_g におけるガラス-過冷却液体への転移により弾性率が減少したことが原因であると考えられる。一方、急冷試料(内部応力あり)においても ω_{BP} の減少が確認されたが、600°C付近において“屈曲”が観測された(B点)。特にBTS試料において ω_{BP} が上昇し、これは昇温過程において構造緩和により弾性率が増加したことを意味する。急冷した非晶質BTGおよびBTSの T_g は667°Cと718°Cであり、この屈曲は T_g より十分低い温度で構造緩和をしたと考えられる。この実験事実は、非晶質フレスノイトの構造的不均一性を支持するものである。

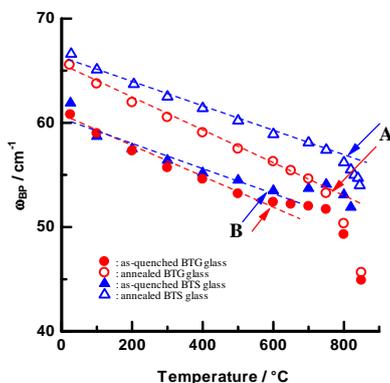


図 3 BTG および BTS ガラスの急冷および除歪試料におけるボソンピークの温度依存性

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)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① 高橋儀宏、藤原巧、紅野安彦、小松高行、Crystallization and Raman spectra of langasite-type $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$, $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$

and $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ in corresponding glasses, Key Engineering Materials (掲載決定)、査読有

- ② 高橋儀宏、正井博和、藤原巧、北村健二、井上悟、Afterglow in synthetic bazirite, $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$, Journal of the Ceramic Society of Japan, 116, 357-340, 2008、査読有
- ③ 高橋儀宏、小西智也、曾我公平、藤原巧、Origin of photoluminescence in suzukiite-type $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$, Journal of the Ceramic Society of Japan, 116, 1104-1107, 2008、査読有
- ④ 高橋儀宏、紅野安彦、藤原巧、小松高行、Comprehensive study of crystallization and phase formation in $(\text{La}, \text{Gd})\text{BGeO}_5$ glass, Journal of the Ceramic Society of Japan, 116, 1108-1114, 2008、査読有
- ⑤ 高橋儀宏、岩崎謙一郎、正井博和、藤原巧、Raman spectroscopic study of benitoite-type compounds, Journal of the Ceramic Society of Japan, 116, 1139-1142, 2008、査読有
- ⑥ 高橋儀宏、北村健二、井伊伸夫、井上悟、藤原巧、Blue photoluminescence of Germania-stabilized benitoite, Journal of the Ceramic Society of Japan, 116, 1143-1146, 2008、査読有
- ⑦ 高橋儀宏、長田実、正井博和、藤原巧、Anomalous boson behavior and nanometric heterogeneity in glassy fresnoite, Applied Physics Express, 1, 121901-1-121901-3, 2008、査読有

[学会発表] (計 12 件)

- ① 高橋儀宏・長田実・正井博和・藤原巧、過冷却液体-結晶相転移が与えるBosonピークへの影響、56回応用物理学関連連合講演会、2009/3/31、筑波大学
- ② 高橋儀宏・長田実・正井博和・藤原巧、急冷した $1\text{BaO}-2\text{SiO}_2$ ガラスの弾性異常、56回応用物理学関連連合講演会、2009/3/31、筑波大学
- ③ 高橋儀宏・長田実・正井博和・藤原巧、過冷却液体-結晶相転移における低波数非弾性光散乱、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009/3/17、東京理科大学野田キャンパス
- ④ 高橋儀宏・長田実・正井博和・藤原巧、異なる熱履歴を有する $1\text{BaO}-2\text{SiO}_2$ ガラスのBosonピーク観察、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009/3/17、東京理科大学野田キャンパス
- ⑤ 高橋儀宏・長田実・正井博和・藤原巧、非晶質フレスノイトにおけるボソンピークの異常な振舞い、第 63 回東北支部学術

- 講演会、2008/12/4、東北大学工学部
- ⑥ 高橋儀宏・藤原巧・紅野安彦・小松高行、Crystallization and Raman Spectra of Langasite-Type $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$, $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ and $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ in Corresponding Glasses、The 6th Asian Meeting on Electroceramics、2008/10/22、物質・材料研究機構
 - ⑦ 高橋儀宏・長田実・正井博和・藤原巧、ガラスの昇温過程におけるBosonピークの異常な振舞い、日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、2008/9/18、北九州国際会議場
 - ⑧ 高橋儀宏・正井博和・藤原巧、ペニトアイトおよびフレスノイト型化合物へのBadger則の適用、第69回応用物理学会学術講演会、2008/9/4、中部大学
 - ⑨ 高橋儀宏・長田実・正井博和・藤原巧、多成分系ガラスの昇温過程におけるBosonピークのふるまい、第69回応用物理学会学術講演会、2008/9/4、中部大学
 - ⑩ 高橋儀宏・長田実・正井博和・藤原巧、ナノ結晶化過程におけるBosonピークとその場観察、第55回応用物理学関連総合講演会、2008/3/29、日本大学理工学部船橋キャンパス
 - ⑪ 高橋儀宏・長田実・正井博和・藤原巧、ナノ結晶化ガラスの低波数非弾性光散乱、日本セラミックス協会 2008 年年会、2008/3/22、長岡技術科学大学
 - ⑫ 高橋儀宏・正井博和・森宏・藤原巧・北村健二・井上悟、バジライト型結晶の合成と光学特性、第46回セラミックス基礎科学討論会、2008/1/10、名古屋国際会議場

[図書] (計1件)

- ① 藤原巧・高橋儀宏・正井博和、(社)日本セラミックス協会、セラミックス「ガラスの結晶化と非線形光学応用」、2008年12月、pp.1036-1041

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 儀宏 (TAKAHASHI YOSHIHIRO)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50442728

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし