

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05052

研究課題名(和文)2次元系・変調構造の束縛励起子の増感を利用した高エネルギー・光波長変換結晶の創製

研究課題名(英文) Correlation between intrinsic luminescence from self-trapped excitons and two-dimensionality or modulation of structure in oxoanion crystals and fabrication of high-energy photon conversion crystals

研究代表者

小玉 展宏 (Kodama, Nobuhiro)

秋田大学・名誉教授・名誉教授

研究者番号：90282152

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：(1)ホウ酸塩基をもつ層状・非層状の9つのオルトホウ酸塩結晶の自己束縛励起子(STE)発光特性の構造相関を調べた。STE発光強度変化は2次元性の大きさとも一致し、STEの2次元効果によることを明らかにした。層状複合アニオンホウ酸結晶では構造2次元性とSTEの閉じ込めによる発光の増大を示唆した。

(2)層状メリライト鉱物(ゲレナイト、オケルマナイト)結晶群についてSTE発光特性の構造相関を調べた。STE発光は、構造2次元性が大きいほど強くなる、また2次元整合構造変調の振幅に影響を受ける。オケルマナイトでは、STEの強度は2次元性よりも不整合構造変調の振幅の増大に起因するという違いを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、オキソアニオン(B033-, P043-, Al045-, Si044-)から成る層状や超構造(構造変調)複合イオン化合物について、EUV-VUVの広帯域の高エネルギー光によるホスト励起で、結晶のオキソアニオン層の2次元効果と構造変調に起因するアニオン由来の分子性自己束縛励起子の生成と発光強度の増強させるという新しい提案である。

本研究では、自己束縛励起子という物質固有の性質と構造次元性や変調に関する基礎的知見が得られ、機能材料開発に次元や変調制御という指導原理となり得る。得た知見から高エネルギー光の波長変換結晶創製とこれを利用した高エネルギー光検出器の開発に応用できる。

研究成果の概要(英文)：(1)We observed material-dependent intrinsic luminescence from self-trapped excitons (STEs) in nine orthoborates with B033- groups: layered or pseudo-layered ScB03, YSc(B03)2, LuSc(B03)2, (LaSc3(B03)4, and Ba3Y(B03)3 crystals and nonlayered Sr3Y2(B03)4, Ca4La0(B03)3, Ca4Y0(B03)3, and Sr6YSc(B03)6 crystals. The intrinsic luminescence intensity from STEs was found to be strongly correlated with the two-dimensionality of the crystal structure. In BaCaBe2(B03)2F2 and BaMgBe2(B03)2F2 crystals the dependence of the STE intensity on Ca2+ substitution can be also explained in terms of a two-dimensional effect. (2) We examined the correlation between the intrinsic luminescence intensity and the two-dimensionality and structure modulation in (Ca1-xSrx)2Al2SiO7, (Ca1-xSrx)2MgSi2O7, and (Ca1-xNax)2(Mg1-2xAl2x)Si2O7 melilite crystals. The intense luminescence is considered to be due mainly to an incommensurate or commensurate structural modulation effect, or a two-dimensional effect.

研究分野：固体光物性

キーワード：自己束縛励起子 低次元性物質 構造変調 高エネルギー光 波長変換 オキソアニオン化合物 ホウ酸塩 アルミン酸ケイ酸塩

1. 研究開始当初の背景

EUV(極端紫外:10~100nm)-VUV(真空紫外:100-200nm)域の高エネルギー光励起発光材料は、医学診断、半導体検査、基礎科学分野に用途が拡大している。材料は高発光効率、短発光寿命、高エネルギー光との高い相互作用をもつことが理想であるが、広帯域でこれらを満たすものはない。複合イオン結晶で、バンド間励起で生じる自己束縛励起子の強い発光を示す層状や超構造をもつ結晶群及び励起子からのエネルギー移動による発光を見出してきた。これまで、オキソアニオン基 BO_3^{3-} から成る層状オルトホウ酸塩($\text{YSc}(\text{BO}_3)_2$, 等)や AlO_4^{4-} 、 SiO_4^{4-} からなる層状の超構造をもつアルミン酸ケイ酸塩($\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Al}_3\text{SiO}_7$ 等)が、非層状物質や超構造をもたない物質に比べ、EUV-VUV 励起でオキソアニオン由来の自己束縛励起子(STE)の強発光と短い発光寿命を示すことを明らかにしている。この結果から、層状と構造変調を制御したオキソアニオン結晶の2次元性と変調に起因するSTEの形成とエネルギー移動を経る蛍光(ホスト増感)による高エネルギー光波長変換を考えた。オキソアニオン複合イオン結晶の固有発光の構造相関から、自己束縛励起子(自ら作った格子歪みに束縛された励起子)の生成と発光強度は、層構造の2次元性や構造変調による格子揺らぎに大きく依存するのではないかと考えた。自己束縛励起子生成に対して下記の考えによる研究はない。本研究の独自性は、(1)2次元効果による自己束縛励起子の生成と安定化:アニオン基が配列した層間を陽イオン置換により広げ、層間イオンからのクーロン相互作用を小さくし自己束縛励起子が形成されるアニオン層の2次元性を強くする(擬2次元系物質)。次元が1つ小さくなると励起子の束縛が4倍強くなるとされ、これより励起子の層内への閉じ込めと自己束縛効果を強くさせる。(2)超構造・変調による自己束縛励起子の生成とサイトの増加:層間イオンの組成的不規則性により超構造を生じさせる。周期的なイオン変位(変調構造)による格子揺らぎの影響を与えてアニオン基を歪み易くさせ、自己束縛状態が形成され易くなる局在サイトを増加させることで強い自己束縛励起子発光を発現させることが期待される。

本研究より広帯域高速・高時間分解能の高エネルギー光検出器が開発できる。本研究では、自己束縛励起子という物質固有の性質と構造次元性や変調の関係が明らかになることから新機能材料開発に次元や変調制御が重要な指導原理へ展開できると考えている。さらに多重励起子生成による多光子発光の高量子効率の蛍光体の創製に応用できる。

2. 研究の目的

本研究は、オキソアニオン基をもつ複合イオン化合物について、EUV(極端紫外 10-100nm)-VUV(真空紫外 100-200nm)の広帯域の高エネルギー光によるバンド間励起で生じる自己束縛励起子(STE)の生成と発光特性と構造2次元性あるいは構造変調、層内閉じ込めとの相関の知見を与えることを目的としている。

本研究では、第1に、オキソアニオン(BO_3^{3-} , PO_4^{3-} , AlO_4^{5-} , SiO_4^{4-})から成る層状や超構造(変調構造)の複合イオン化合物について、第2に、EUV-VUVの広帯域の高エネルギー光によるホスト励起で、結晶のオキソアニオン層の2次元効果と構造変調に起因するアニオン由来の分子性型の自己束縛励起子の生成と発光の増強を実現する。第2に、自己束縛励起子の形成に構造の2次元性や変調がどのように影響するのか、構造と自己束縛励起子発光の相関を解明するための知見を得る。これらの知見を基に、ホスト励起で自己束縛励起子からのエネルギー移動による層状の弱結晶場サイトの Ce^{3+} の紫外/可視発光の強度増大(束縛励起子増感)と発光の短寿命化(~10ns)を実現し、EUV-VUV光の高速・高時間分解能の波長変換結晶の創製を目指す。

3. 研究の方法

自己束縛励起子(STE)が生成する層状複合イオン化合物を対象とし2次元化と構造変調でSTEの生成と自己束縛励起子発光の増大を実現する。

広い層間と超構造を有する新規2次元層状オキソアニオン複合イオン結晶合成

① 2次元層状結晶ホウ酸塩とその固溶体(組成的不規則性): 非等価な BO_3 基数の異なる

$\text{R}_x\text{Y}_{1-x}\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$ (RSB), $\text{Sr}_6\text{R}_{1-x}\text{Y}_x\text{Sc}(\text{BO}_3)_6$ (SRB), $\text{A}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Y}(\text{BO}_3)_4$ (ACYB) (R=La, Lu; A=Sr, Ba)

② 複層(2層構造)ホウ酸リン酸塩とその固溶体(組成的不規則性): 非等価な BO_3 及び PO_4 基数の2種の積層構造をもつ $\text{A}_{3-x}\text{Ca}_x(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)$ (A=Sr, Ba) (ACBP) (A=Sr, Ba)

③ 層状/構造変調(整合・不整合)を有するアルミン酸ケイ酸塩と固溶体(組成的不規則性)

不規則構造の $(\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $(\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x)_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{ARA}\text{Al}_3\text{O}_7$ (A=Sr, Ba) (R=Y, La, Lu; A=Sr, Ba)に着目し、EUV/VUV光の吸収能の高い重原子で大きなイオン半径の希土類, アルカリ土類の不規則置換(組成 x)により、①、②の系では層間を広げる。③の系では構造変調を生じさせる。

得た高い2次元性層状結晶/変調構造材料について、STE発光強度のEUV-VUV励起エネルギー依存から高エネルギー光励起でのSTEの多重生成を明らかにする。時間分解分光法でSTE発光寿命の励起エネルギー依存、電子スピン共鳴分光とEUV励起熱発光により電子/正孔状態と準位を解明する。これらからEUV-VUV光のホスト励起でのSTEの閉じ込めや局在サイト数増大(高強度発光)に対する層間拡大による2次元性と構造変調効果を明らかにする。

4. 研究成果

(1) ホウ酸塩基(BO_3)³⁻をもつ層状および非層状のオルトホウ酸塩結晶における層内でのSTE形成とその固有発光特性に対する層間変化に伴う構造2次元効果について、

5つの層状オルトホウ酸塩 ScB₃(ScB), YSc(BO₃)₂(YSB), LuSc(BO₃)₂(LuSB), (LaSc₃(BO₃)₄(LSB), Ba₃Y(BO₃)₃(BYB)と4つの非層状オルトホウ酸 Sr₆YSc(BO₃)₆(SYSB), Ca₄LaO(BO₃)₃(LCOB), Ca₄YO(BO₃)₃(YCOB), Sr₃Y₂(BO₃)₄(SYB)について、真空紫外励起でのSTEによる固有発光特性(発光強度、減衰寿命)の構造および2次元性との相関を調べた。

9つの結晶は真空紫外/極端紫外域の160nmと70nm励起で紫外域にピークをもつストークスシフトの大きなブロード固有発光を示す。これらの固有発光は、(BO₃)³⁻基に形成されるSTEからの発光に帰属される。減衰は、8-78Kで、2成分(数ns-数十ns)と(数百ns-μs)からなり、スピン1重項とスピン3重項の発光によるものと帰属される。

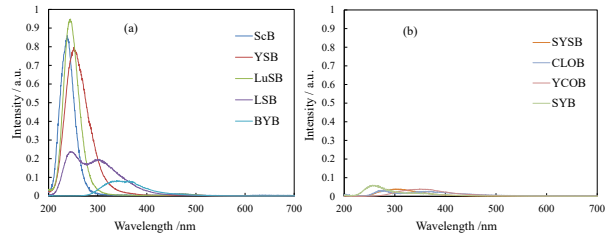


Fig.1. STE emission spectra in the (a) layered orthoborates and (b) non-layered orthoborates at 8 K under excitation at 160 nm.

発光は温度低下とともに増加する。8Kでの固有発光のピーク強度および積分強度はいずれも、層状構造または擬層状構造を持つ結晶群(ScB, YSB, LuSB, LSB, BYB)は、非層状結晶群(SYSB, CLOB, CYOB, SYB)より大きいことが分かった。(図1(a), (b))この結果は、本仮説であるSTEの2次元効果を示す。これらの結晶の2次元性の尺度として、層間距離/層内のBO₃³⁻基間のB-B距離との比と定義すると、5つの層状または擬層状の結晶群(ScB, YSB, LuSB, LSB, BYB)の発光の積分強度の相対的大きさの順は、2次元性の大きさの順序と一致し、2次元性との相関がみられる。これからSTEの2次元性が大きくなることで、発光の振動子強度が大きくなることを明らかにした。

(2) 層内で異なるアニオンからなる2次元層をもつ複合アニオン化合物のSTE発光に及ぼす2次元性効果

2次元層内で異なるアニオンをもつ複合アニオン化合物の2次元性層状物質フルオロベリリウムホウ酸群で、層内でのSTE形成と固有発光特性に対する層間変化に伴う2次元性あるいはアニオン配位子の異なる多面体によるSTEの層内閉じ込め効果を調べた。その結果、カチオンが異なるフルオロベリリウムホウ酸塩結晶 BaMgBe₂(BO₃)₂F₂(BMBF)と BaCaBe₂(BO₃)₂F₂(BCBF)について、真空紫外/極端紫外域の160nmと50nm励起のいずれも紫外域(BMBF:310-320nm, BCBF:305-340nm)にピークをもつストークスシフトの大きなブロード固有発光を示す。(図2)STEによる固有発光は構造2次元性に加え、同程度の2次元性をもつ層状ホウ酸塩の強度との比較から

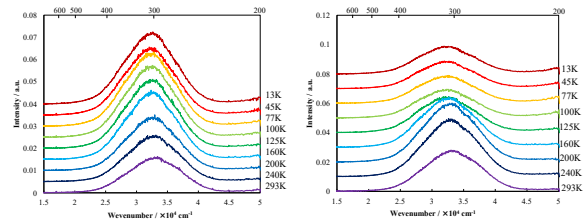


Fig.2 Temperature dependence of luminescence spectra of (a) BaMgBe₂(BO₃)₂F₂ (b) BaCaBe₂(BO₃)₂F₂ excited at 50 nm in the range 13-293 K.

(BO₃)²⁻基が(BeO₃F)⁵⁻基に囲まれた構造でSTEの閉じ込めによる発光の増大の可能性を見出した。(BO₃)³⁻基と(BeO₃F)⁵⁻からなる2次元[Be₃BO₃O₆F₃]_∞層内の(BO₃)³⁻基に形成されるSTEからと帰属される。層内のBO₃アニオン基は、BeO₃F面体で囲まれ、束縛励起子の閉じ込めにより安定に自己束縛励起子が生成した結果と推定される。固有発光は、BMBFよりBCBFの強度が強いことが分かった。これは、[Be₃BO₃O₆F₃]_∞層間が広がり、STEの2次元性が大きくなり、発光の振動子強度が大きくなったことを示唆する。

(3) 層状アルミン酸ケイ酸塩の一種であるメリライト型結晶のうち組成的構造不規則性を持つ結晶群の中でAlO₄⁵⁻4面体とSiO₄⁴⁻4面体が頂点共有した層構造をもっているゲーレンナイトCa₂Al₂SiO₇にとCaをSrで置換した3種の組成の異なる混晶Sr置換Ca_{2-x}Al_xAl₂SiO₇(x=0, 0.5, 1.0)について、極端紫外-真空紫外励起でのSTEによる固有発光特性と構造2次元性および不規則性との相関を調べた。STE発光は、構造2次元性が高くなるに従い強くなる、また組成的不規則性が大きくなると強い発光を示し不均一幅も大きくなることを明らかにした。(図3)強度の増大はSTEの2次元性による振動子強度の増大、バンド幅の増大は、イオン半径差のメリライト固溶体において組成的不規則性に大きな影響を受け、格子歪みが起こりやすくSTEの生成しやすい四面体サイトが増加した結果であるという知見を得た。加えて、構造変調を伴うメリライト鉱物では、STEの強度変化が2次元性よりも、不整合変調の振幅増大に伴うSTE形成する異なる局在サイトの増加に起因することを示唆した。

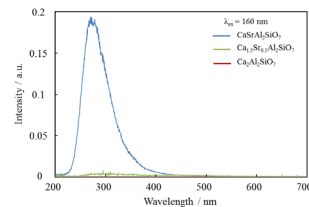


Fig.3. Luminescence spectra of Ca_{2-x}Al_xAl₂SiO₇(x=0, 0.5, 1.0) mixed crystals at 14 K excited at 160 nm

(4) メリライトの端成分であるNaとAl置換オケルマナイト(Ca_{1-x}Na_x)₂(Mg_{1-2x}Al_{2x})Si₂O₇について、STE固有発光強度とバンド幅のNa/Al固溶量依存、温度変化を調べた。Na/Al固溶体では、Na/Al置換に起因する不整合構造変調および層間距離の変化による2次元性の変化が考えられる。極端紫外-真空紫外励起によるSTE生成とその固有発光特性と構造2次元性構造変調効果および不規則性との相関を調べた。発光スペクトルは2つのバンドから成る。(図4)STE Iの強度はd_aの増加に対して極大を示す。この強度変化は2次元性の増大では説明がで

きず、不整合変調の振幅の増大に伴う STE 形成する異なる局在サイトの増加に起因するのではと考えられる。一方、STEII の強度は da とともに高くなることが分かり、STE の 2 次元性による束縛エネルギー振動子強度の増加(3 次元に比べ 4 倍)と考えられる。これらから、STE は 2 次元的な変調構造の出現と変調の振幅に影響を受け、構造変調によって歪みの異なるオキソアニオン 4 面体が形成されることで、STE が生成・安定化するサイトが増大、また構造の 2 次元性変化に STE の 2 次元性にも影響されると推論される。構造変調を伴うメリライトでは、STE の強度変化は、2 次元性よりも不整合変調の振幅増大で STE が形成する局在サイトの増加に起因する可能性が大きい事を示した。

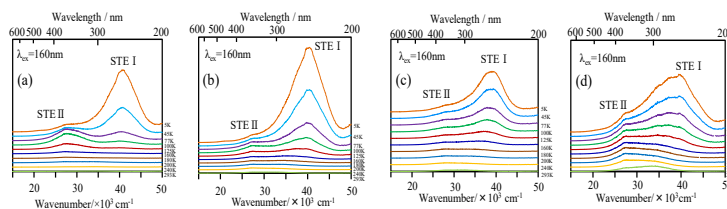


Fig.4 Luminescence spectra of $(Ca_{1-x}Na_x)_2(Mg_{1-2x}Na_xAl_{2x})Si_2O_7$ (a) $x=0.0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$, (d) $x=0.25$ at 5 K excited at 160 nm.

- ① Tetsuo Ogawa and Yoshihiko Kanemitsu (eds.), “Optical Properties of Low-Dimensional Materials” (World Scientific, 1995); vol. 2, chap. 1, 39-83(World Scientific, 1988).
- ② Masaki Shinoda and Aatoru Sugano, “Interband Optical Transitions in Extremely anisotropic semiconductors. I. bounds and unbound exciton absorption, Journal of the Physical Society of Japan, **21** 1936-1946 (1966).
- ③ R.J.Elliott, Physics. “Intensity of optical absorption by excitons,” Phys. Rev. **108**, No.6,1384-1389 (1957).
- ④ J.C. Jiand, M. Schosnig, A.K. Schapaer, K. Ganster, H. Ragaer, L. Toth, Phys. Chem. Minerals **26**, 128(1998)
- ⑤ S.Guo, X.Jiang, M.Xia, L.Liu, Z.Fang, Q.Huang, R.Wu, X.Wang, Z.Lin, C.Chen, Inor. Chem.Phys. **56**, 11451-11454. (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nobuhiro Kodama	4. 巻 47
2. 論文標題 Intrinsic luminescence from self-trapped excitons in $(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)_2(\text{Mg}_{1-2x}\text{Al}_{2x})\text{Si}_2\text{O}_7$ single crystals upon vacuum UV excitation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 UVSOR ACTIVITY REPORT	6. 最初と最後の頁 56-56
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nobuhiro Kodama, Tomoko Takahashi, Takuya Inoue, Mizuki Kudo, Masahiro Tsukamoto	4. 巻 32
2. 論文標題 Morphological characteristics of nanoholes induced by single-shot femtosecond laser ablation of borates and aluminite silicates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JOURNAL OF LASER APPLICATIONS	6. 最初と最後の頁 012015-1-14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2351/1.530696	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Nobuhiro, Kodama	4. 巻 46
2. 論文標題 Correlation between intrinsic luminescence intensity and structure in $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ and $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ melilite crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 UVSOR ACTIVITY REPORT	6. 最初と最後の頁 57-57
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nobuhiro Kodama	4. 巻 48
2. 論文標題 Intrinsic luminescence from self-trapped excitons in $\text{BaMBe}_2(\text{BO}_3)_2\text{F}_2$ (M=M from self-trapped excitons in $\text{BaMBe}_2(\text{BO}_3)_2\text{F}_2$ (M=Mg,Ca) crystals with	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 UVSOR ACTIVITY REPORT	6. 最初と最後の頁 62-62
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高橋智子
2. 発表標題 2次元層をもつフルオロホウ酸塩BaMBe ₂ (B ₀₃) ₂ F ₂ (M=Mg, Ca)の真空紫外励起の固有発光
3. 学会等名 日本セラミックス協会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小玉 展宏
2. 発表標題 メリライト(Ca _{1-x} Sr _x) ₂ ZnSi ₂ O ₇ および CaAl ₃ O ₇ (R=Y, La)の真空紫外励起による固有発光の不規則構造相関
3. 学会等名 日本セラミックス協会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小玉 展宏,
2. 発表標題 (Ca _{1-x} Na _x) ₂ (Mg _{1-2x} Al _{2x})Si ₂ O ₇ メリライト結晶の真空紫外励起による固有発光特性の構造相関
3. 学会等名 日本セラミックス協会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小玉 展宏
2. 発表標題 真空紫外励起によるY ₃ B ₂ Al ₃ O ₁₂ (B=Al, Sc)ガーネットの固有発光と自己束縛励起子からPr ³⁺ へのエネルギー移動
3. 学会等名 日本セラミックス協会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小玉 展宏
2. 発表標題 複合オキソアニオンをもつ結晶の励起子発光に対する構造 2 次元性・構造変調の効果について
3. 学会等名 第 14回 次世代先端光科学研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小玉 展宏
2. 発表標題 オルトホウ酸塩結晶における自己束縛励起子による固有発光の構造相関
3. 学会等名 日本セラミックス協会年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	河野 直樹 (Kawano Naoki) (60800886)	秋田大学・理工学研究科・講師 (11401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------