

平成22年 4月28日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750149

研究課題名（和文） 結晶歪誘起高輝度発光結晶化ガラス材料の開発

研究課題名（英文） Development of phosphorous glass ceramics containing strained crystals

研究代表者

米崎 功記 (YONESAKI YOSHINORI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・助教

研究者番号：20377592

研究成果の概要（和文）：

グラセライト($K_3Na(SO_4)_2$)と同型の結晶構造をもつMn含有 $M_3MgSi_2O_8$ (M : Ba, Sr, Ca)に紫外光を照射すると赤色発光を示した。 M で示される2価イオン中のバリウムの比率が増えると、マンガンからの赤色発光強度が増大した。結晶構造解析の結果から、バリウム添加に伴う結晶構造の歪みが発光強度の増大に寄与していることが明らかとなった。同組成にアルミニウムを添加することで $M_3MgSi_2O_8$ 結晶-ガラス相共存試料の作製に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Red emission was observed from Mn(or Ce, Mn)-doped glaserite-type alkaline-earth silicates $M_3MgSi_2O_8$ (M : Ba, Sr, Ca) under ultraviolet irradiation. The red emission became intense with an increase in Ba-amount for M . This trend was caused by structural deformation due to barium occupation for layer pockets. Glass-ceramics containing $M_3MgSi_2O_8$ crystalline phase were successfully prepared by adding aluminum.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：光学材料・素子

1. 研究開始当初の背景

一部の遷移金属イオンは、軌道間電子遷移に伴い可視波長域の光を吸収、発光する。このような理由から、遷移金属イオンは蛍光灯

や薄型ディスプレイのバックライト用蛍光体の発光中心として用いられる。遷移金属イオンが発する蛍光の色や強度は、その周囲の静電的な影響（配位子場）に強く依存するた

め、遷移金属イオンを内包するホスト材料の選択、開発が蛍光体を設計する上で重要な要素となる。

結晶化ガラスは、熱処理などにより意図的にガラス内部に結晶を析出させた材料であるが、結晶相とガラス相の間に密度差があるため、両者の界面近傍に引張応力が発生し、構造を歪ませる。歪み構造は、大気中に存在する結晶相、ガラス相とは異なる配位環境を生み出すものと考えられる。本研究は、結晶化ガラス特有の構造歪みを利用した、遷移金属イオン由来の発光特性の向上を目指すものである。

2. 研究の目的

本研究では、発光中心としてユーロピウム、セリウム、マンガンに、結晶相としてグラセライト型珪酸塩化合物 $M_3MgSi_2O_8$ (M : Ba, Sr, Ca)に着目し、以下の実験を行った。

(1) 構造歪みを誘起した $M_3MgSi_2O_8$ 結晶相の発光特性調査

(2) $M_3MgSi_2O_8$ 結晶相-ガラス相共存試料の作製

(3) 遷移金属イオン含有ガラス相-結晶相共存試料の発光特性調査

3. 研究の方法

(1) 構造歪みを誘起した $M_3MgSi_2O_8$ 結晶相の発光特性調査

結晶構造歪みが遷移金属イオンの発光特性に及ぼす影響を調査するため、グラセライト型アルカリ土類珪酸塩 $M_3MgSi_2O_8$ (M : Ba, Sr, Ca)中の Ba, Sr, Ca の比を系統的に変化させ、歪み構造をもつ結晶相を合成し、それぞれの発光特性を比較した。

(2) $M_3MgSi_2O_8$ 結晶相-ガラス相共存試料の作製

$M_3MgSi_2O_8$ 結晶構造を歪ませるために、 $M_3MgSi_2O_8$ 結晶相-ガラス相共存試料を作製した。作製手順として、
①化学量論量の MCO_3 、塩基性炭酸マグネシウム、 SiO_2 にガラス形成酸化物や中間酸化物を必要量加え、ガラス相を形成する化学組成となるよう原料試薬を混合した。
②熔融急冷法によりガラスを作製した後、熱処理を施し、ガラス相から結晶を析出させた。混合試薬が融解しない場合は、固相反応により試料の合成を行った。

(3) 遷移金属イオン含有ガラス相-結晶相共存試料の発光特性調査

析出結晶の形態がガラス相-結晶相共存試料の発光特性に及ぼす影響を調査した。

4. 研究成果

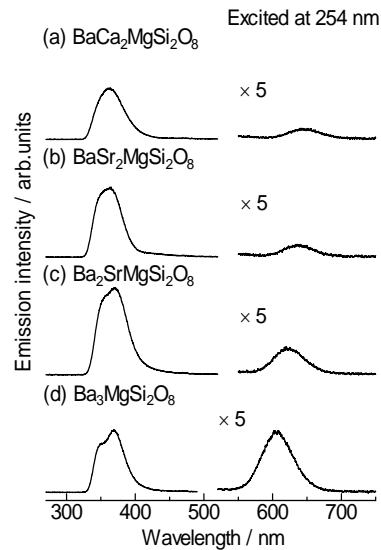


図1 セリウム、マンガンをドーブしたグラセライト型珪酸塩の 254 nm 励起光下における蛍光スペクトル。

(1) 構造歪みを誘起した $M_3MgSi_2O_8$ 結晶相の発光特性調査

セリウム、マンガンを添加したグラセライト型珪酸塩 $M_3MgSi_2O_8$ (M : Ba, Sr, Ca)の 254 nm 紫外励起光下における蛍光スペクトルを図1に示す。いずれの試料も近紫外波長域(330~430 nm)と赤色の波長域(550~700 nm)に蛍光を示した。前者は3価のセリウムイオンの $5d-4f$ 電子遷移に基づく発光であり、後者は2価のマンガンイオンの $4A_1, 4E(4G)-6A_1$ 殻内電子遷移に基づく発光である。アルカリ土類金属イオン(M)の平均サイズが大きくなると共にマンガン由来の発光ピークがブルーシフトし、発光強度が増大した。グラセライト型珪酸塩は、 SiO_4 四面体と MgO_6 八面体が頂点共有することで形成する層の間にアルカリ土類金属イオンを挟み込む構造をもっており、サイズの大きなイオンは層と層の中間に位置し、サイズの小さなイオンは層表面にあるポケットを占有する傾向がある(図2)。 M 位を占めるバリウムの比率が3分の1を越えると、サイズの大きな

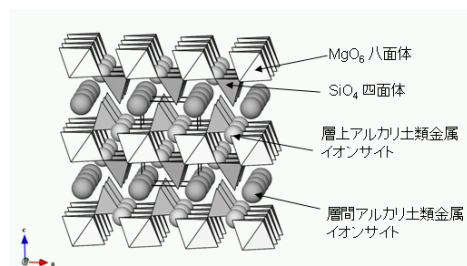


図2 グラセライト型珪酸塩の結晶構造。

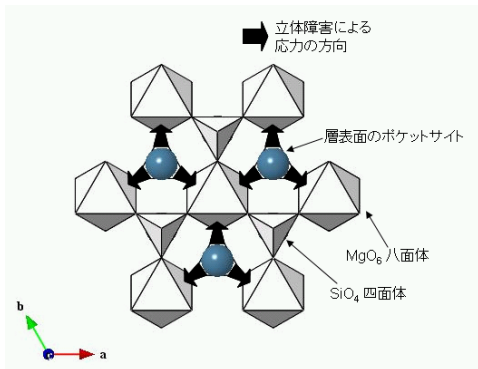


図3 バリウムが層上ポケットを占有することにより発生する応力と結晶構造の歪み。

バリウムが層表面のポケットを占有し始めるが、それに伴い MgO_6 – SiO_4 層が層に水平な方向に引き伸ばされることが構造解析の結果明らかとなった。マンガン由来の発光がブルーシフトを示すのは、Mg サイトを占有するマンガンが、バリウム増加に伴う Mg サイト周囲の空間の拡がりを、結晶場の低下として感じ取ったためであると考えられる。

マンガンの発光強度増大に関しても、層状ポケットをバリウムが占有したことで結晶構造に歪みが生じ (図3)、Mg サイトの対称性を低下させたことが関与していると推測される。図4にマンガンのみを添加した $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 励起スペクトルを示す。モニタした蛍光波長はマンガンの発光ピーク波長 (図1参照) とした。アルカリ土類金属イオンの平均サイズが増大すると共に、 Mn^{2+} の殻内電子遷移に由来する発光のピーク強度が増大していることが分かる。本来パリティ禁制、スピン禁制であるはずの 3d 軌道間電子遷移が表面化した理由として、結晶構造が歪むこ

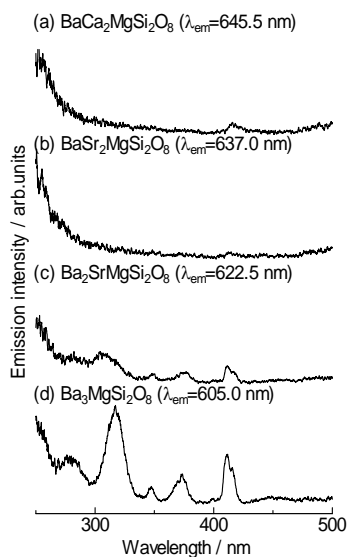


図4 マンガンのみを添加したグラセライト型珪酸塩の励起スペクトル。

とで結晶場の対称性が低下し、奇パリティをもつ波動関数が 3d 波動関数に混ざりこみ、遷移確率が上昇したためであると考えられる。この結果はバリウムイオン添加により誘起された結晶構造歪みがマンガンの発光効率を上昇させたと解釈できる。以上の結果より、グラセライト型珪酸塩化合物 $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ が歪み誘起による発光の高輝度化を実現できるホスト材料であることが明らかとなった。

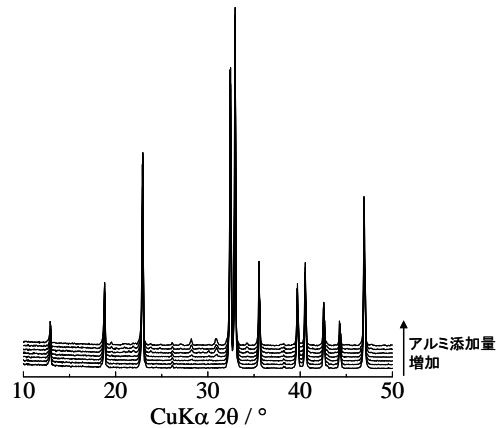


図5 アルミニウムを添加した $\text{BaCa}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 試料の X 線回折パターン。

(2) $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 結晶相–ガラス相共存試料の作製

化学組成 $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (M : Ba, Sr, Ca) は MO 、 MgO 、 SiO_2 を 3 : 1 : 2 の比率で含む化合物である。この組成はガラス化領域のほぼ境界線上にあることから、他の物質を微量添加することでガラス形成可能な組成となり得る。 $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ への構造歪み誘起を念頭に置き、中間酸化物である酸化アルミニウムを加えて固相反応を行うことで $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 結晶相–ガラス相共存試料の合成を試みた。図5に 1100°C で固相反応を行った $\text{BaCa}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$ の X 線回折パターンを示す。回折ピークの多くはグラセライト型 $\text{BaCa}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$ に帰属された。しかしアルミニウムを添加するにつれ、 BaAl_2O_4 などのアルミニウムを含む不純物相が現れ始めた。この結果はアルミニウムが $\text{BaCa}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 相に固溶しないことを示すものである。合成温度を 1200°C に上げたところ、不純物相由来の回折ピークが消失した。Rietveld 法による結晶構造精密化の結果から、アルミニウムの有無による結晶構造の変化は確認されなかったが、珪素を標準物質として半定量分析を行ったところ、アルミニウムの添加が、ガラス相の生成に寄与していたことが分かった。以上の結果から固相反応により $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 結晶相–ガラス相共存試料を作製可能なことが確認された。

(3) 遷移金属イオン含有ガラス相-結晶相共存試料の発光特性調査

現在、発光中心となる遷移金属イオンを添加した $M_3MgSi_2O_8$ 結晶相-ガラス相共存試料に関して、発光中心濃度、析出結晶量などの最適化を行っている段階であり、発光特性に関する調査は今後行う予定である。

本研究で得られた結果は、現在実用化されている遷移金属イオン賦活蛍光体の更なる改善につながるものであり、材料が吸収した紫外光エネルギーを効率よく可視光に変換する材料は、エネルギー資源の効率的な利用を促すという意味で波及効果は大きい。

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1件)

- ① Yoshinori Yonesaki, Takahiro Takei, Nobuhiro Kumada, Nobukazu Kinomura, Sensitized red luminescence from Ce^{3+} , Mn^{2+} -doped glaserite-type alkaline-earth silicates, Journal of Solid State Chemistry, 査読有, in press

[学会発表] (計5件)

- ① 米崎功記、武井貴弘、熊田伸弘、木野村暢一、Ce, Mn ドープ Glaserite 型アルカリ土類ケイ酸塩の紫外光下における赤色発光、日本セラミックス協会 2010 年年会 (2010 年 3 月 23 日、東京農工大学、東京)
- ② Yoshinori Yonesaki、Laser-Induced Precipitation of Nonlinear Optical Crystals from Oxide Glasses、2009 International Symposium on Crystal Science and Technologies (2009 年 12 月 4 日、University of Yamanashi, Japan)
- ③ 米崎功記、武井貴弘、熊田伸弘、木野村暢一、 Eu^{2+} 添加 $M_3MgSi_2O_8$ (M:Ba, Sr, Ca) の結晶構造と発光特性、日本セラミックス協会第 47 回セラミックス基礎科学討論会 (2009 年 1 月 8 日、大阪国際会議場、大阪)
- ④ Yoshinori Yonesaki、Takahiro Takei、Nobuhiro Kumada、Nobukazu Kinomura、Photoluminescent Properties of Eu^{2+} -activated $M_3MgSi_2O_8$ (M=Ba, Sr, Ca)、2008 MRS FALL MEETING (2008 年 12 月 2 日、ハインズコンベンションセンター、ボストン)
- ⑤ Yoshinori Yonesaki、Takahiro Takei、Nobuhiro Kumada、Nobukazu Kinomura、

Space-Selective Precipitation of Nonlinear Optical Crystals by Near-Infrared Femtosecond Laser Irradiation、The 6th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts (2008 年 8 月 22 日、イーグル姫路、兵庫)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：紫外励起光源用赤色蛍光体

発明者：米崎功記、熊田伸弘、木野村暢一、武井貴弘

権利者：国立大学法人山梨大学

種類：特許

番号：特願 2009-243983

出願年月日：平成 21 年 10 月 23 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米崎 功記 (YONESAKI YOSHINORI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・助教

研究者番号：20377592

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし