科学研究費助成事業(科学研究費補助金)研究成果報告書

平成 24 年 5 月 20 日現在

機関番号:11301	
研究種目:基盤研究((B)
研究期間:2009~2011	
課題番号:21350113	
研究課題名(和文)	新規マンガン付活酸化物および窒化物蛍光体の探索
研究課題名(英文)	Exploration of New Phosphors Containing Manganese Activators
研究代表者	
山根 久典(YAMANE HISANORI)	
東北大学・多元物質科学研究所・教授	
研究者番号: 201913	364

研究成果の概要(和文):紫外および可視光励起で 670~696nm の深赤色発光を示す酸化マグネ シウムマンガンホウ素((Mg_{1-x}Mn_x)₂B₂O₅)と酸化リチウムマグネシウムマンガンホウ素 (LiMg_{1-x}Mn_xBO₃)の新規蛍光体が、雰囲気を制御した固相反応法で合成された。これらの蛍光体 は、ガンマー線に起因するバックグラウンドノイズの少ない中性子検出用シンチレーター材料 としても利用できることが明らかにされた。

研究成果の概要(英文): New luminescence materials of magnesium manganese borate $((Mg_{1-x}Mn_x)_2B_2O_5)$ and lithium magnesium manganese borate $(LiMg_{1-x}Mn_xBO_3)$ were synthesized by solid state reaction in an argon gas atmosphere. Deep red light of 670-696nm was observed by excitation of ultraviolet and visible light. It was found that both materials can be used as scintillators for neutron detection with low-level background noise by gamma ray.

交付決定額

(金額単位:円)

直接経費 間接経費 合計	
2009年度 12,000,000 3,600,000 15,600,	,000
2010年度 1,600,000 480,000 2,080,	,000
2011年度 1,600,000 480,000 2,080,	,000
年度	
年度	
総計 15,200,000 4,560,000 19,760,	,000

研究分野:化学

科研費の分科・細目:材料化学・無機工業材料

キーワード: 蛍光発光材料、結晶構造解析、中性子検出用シンチレーター材料

1. 研究開始当初の背景

蛍光体材料開発では、発光機能を担う元素 (付活イオン)として希少元素である希土類 金属元素がよく用いられる。その発光現象は、 主に希土類イオンの内核の f-f オービタル間 のエネルギー遷移による。マンガンなどの遷 移金属元素を付活イオンとして使用した蛍 光体は、かつて盛んに研究されたが、それら の元素が希土類元素に比べ資源的に比較的 豊富で入手しやすいことから、最近、元素戦 略の観点で改めて顧みられるようになった。 d-d オービタル間のエネルギー遷移で発光 を示す2価のマンガン(Mn²⁺)では、酸化物等 の母体結晶の配位環境により、緑色から赤色 の発光が得られることが知られている。スピ ン分極を考慮した電子状態計算によると、多 くの化合物中において Mn²⁺の5つのd電子は 5つのupスピン3dオービタルに電子が入り、 down スピンの5 つのオービタルは非占有の 状態で up スピンのオービタルより高エネル ギー側に位置することが示される。このため d-d の励起・発光過程はスピンの向き(スピ ン角運動量)を変える必要があり、理想的に はスピン禁制のはずである。にもかかわらず、 Mn²⁺を付活イオンとする物質の中には、高効 率蛍光体となるものが存在する点に興味が 持たれた。そこで、本研究では、Mn²⁺を付活 イオンとする蛍光体を酸化物や窒化物を中 心に探索し、新たに合成された発光材料につ いて、それらの結晶構造と発光特性を調べる こととした。

研究申請時は、アルカリ土類金属ケイ素系 の窒化物なども探索の対象としたが、本研究 の開始前後にヨーロッパのグループからこ の系についての報告が出された。このため、 アルカリ金属ケイ素系などの窒化物の探索 を行ったが、Mn²⁺を含む蛍光体を見出すこと はできなかった。一方、酸化物については、 比較的バンドギャップの大きな母体結晶と してホウ酸塩系を選定して物質探査を行っ た結果、以下に述べるマグネシウムマンガン ホウ素とこれにリチウムを加えた系の酸化 物(Mg_{1-r}Mn_r)₂B₂O₅ および LiMg_{1-r}Mn_rBO₃ に おいて、Mn²⁺が関与する新規蛍光体を合成す ることができた。これらの物質において、可 視光領域の d-d 遷移よりも紫外光波長域での 励起により Mn²⁺の高効率発光が得られるこ とが明らかにされた。

また、励起・発光過程の評価を進める中で、 この新規材料が新たな中性子検出用シンチ レーター材料となる可能性が明らかになっ た。従来の中性子検出器は3 ヘリウム(³He) を使用して作製されているが、核テロ対策用 として需要が急増したため、³He が深刻な供 給不足となっている。³He 自体がそもそも、 大気中に5.24×10⁴%含まれる⁴He の100 万 分の1 しか存在しない極めて希少な元素で、 供給国もアメリカとロシアに限られている。 そこで、代替として、中性子検出が可能なシ ンチレーターを利用した新たな検出器の開 発が期待されている。

2. 研究の目的

スピン分極を考慮した電子構造の観点か ら、新たな蛍光発光材料の開発に結びつく現 象の理解と材料探索指針の開拓をめざし、本 研究では、発光イオンとしてマンガンを付活 した新しい蛍光体を探索し、雰囲気を制御し た固相反応法などで合成された物質につい て、それらの結晶構造と発光特性を明らかに することを目的とした。

また、本研究で合成されたマグネシウムマ ンガンホウ素とこれにリチウムを加えた系 の 化 合 物 ($Mg_{1-x}Mn_x$)₂ B_2O_5 お よ び Li $Mg_{1-x}Mn_xBO_3$ において、中性子検出用シン チレーター材料としての可能性を明らかに することも研究の目的に加えた。 3. 研究の方法

(1)試料合成

(Mg_{1-x}Mn_x)₂B₂O₅ および LiMg_{1-x}Mn_xBO₃ の 合成には、出発原料として MgO、MnO、H₃BO₃、 Li₂CO₃の粉末を用いた。中性子シンチレータ 一特性の評価用試料の合成では、中性子吸収 断面積の大きな¹⁰B 同位体を濃縮した H₃BO₃ (¹⁰B 同位体比 95%)を使用した。

 $(Mg_{1-x}Mn_x)_2B_2O_5$ の合成では、MgO:MnO: H₃BO₃=1-*x*:*x*:1(*x*=0~0.30)のモル比となるよう に、また、LiMg_{1-x}Mn_xBO₃固溶体では、Li₂CO₃: MgO:MnO:H₃BO₃=1:1-*x*:*x*:1:1 (*x*=0~1.0)のモル 比となるように、各原料粉末を秤量後、瑪瑙 乳鉢で混合し、一軸加圧でペレット状に成型 した。このペレットを Pt 板上に置き、Mn²⁺ から Mn³⁺への酸化を防ぐため α -Fe 粉ととも に Ar ガス雰囲気中で加熱した。加熱温度と 加 熱 時 間 は (Mg_{1-x}Mn_x)2B₂O₅ の 合 成 では 1000°Cで 24h、LiMg_{1-x}Mn_xBO₃ では 800°Cで 12h とした。

LiMg_{1-x}Mn_xBO₃ (*x*=0.5)については、合成さ れた多結晶試料にフラックスとしてLiBO₂を 加えて 900℃に加熱後、750℃まで-5℃/h の速 度で冷却することにより単結晶を育成した。 (2)試料評価

①結晶構造·電子状態計算·蛍光発光特性

得られた試料を粉砕し、粉末 X 線回折計を 用いて室温における粉末 X 線回折(XRD)パ ターンを測定した。得られた XRD パターン より結晶相を同定し、リートベルト法による 結晶構造解析を行った。

単結晶については、単結晶 X 線回折計を用 いてデータを収集し、構造解析を行った。ま た、解析の結果明らかにされた結晶構造パラ メーターをもとにクラスターモデルを設定 し、DV-Xα法で電子状態計算を行った。

合成された試料について、蛍光分光光度計 を用いて室温における励起および発光スペ クトルを測定した。

②中性子シンチレーター特性

¹⁰B 同位体比 95% のホウ酸で合成した (Mg_{1-x}Mn_x)₂B₂O₅ (x=0.05)の粉砕粉を加圧成型 後、Ar 気流中、1200℃で 1~2h 加熱し、多結 晶焼結体を作製した。得られた焼結体を切断 および研磨して、5mm×5mm×0.2mmの角板状 に加工した。また、¹⁰B 同位体比 95% のホウ 酸を用い 800℃、12h で合成された LiMg_{1-x} Mn_xBO₃ (x=0.05)の多結晶体を研磨して直径 8mm×0.5mm の円板を作製した。得られた多 結晶体の薄板を透明シリコングリースを用 いてシリコン受光素子の受光面に接着した。 焼結体を付けた受光素子を JRR-3 MUSASI ポ ート(中性子量:約8×10⁵neutron·s⁻¹·cm⁻²)に 設置し、熱中性子を照射しながら 300~400V の逆バイアス電圧を受光素子に印加して電 流値を測定し、電圧-電流特性を評価した。

4. 研究成果

(1) $(Mg_{1-x}Mn_x)_2B_2O_5$

①合成と結晶構造

(Mg_{1-x}Mn_x)₂B₂O₅で、x=0.05、0.15、0.20 お よび 0.30 の組成で合成された試料は、三斜晶 系相の単一相であった。これらの試料の格子 体積は、x が 0.05 から 0.30 に増加するとと もに、171.94(11)Å³ から 177.62(18)Å³に増加 し、Mg²⁺の一部が Mn²⁺に置換された固溶体が 生成したことが示された。

リートベルト解析で精密化された結晶構 造パラメーターを基に描いた($Mg_{0.70}Mn_{0.30}$)2 B_2O_5 の結晶構造を図 1 に示す。Mg/Mnを中 心とする酸素 6 配位八面体 MO_6 で構成され る M_4O_{18} ユニットが、稜を共有しながら *a* 軸方向に連なったレイヤーを形成する。それ ぞれのレイヤーは、 B_2O_5 グループで結合され て固定されている。



(Mg1/Mn1)O₆酸素八面体 図1 (Mg_{1-x}Mn_x)₂B₂O₅の結晶構造

②励起発光特性

図 2 に示すように、励起光波長(λ_{ex})が 160nmの紫外光と414nmの可視光のどちらで も、($M_{g_{0.95}}Mn_{0.05}$)₂ B_2O_5 は約 670nm にピーク を持つブロードな発光を示した。414nm で励 起した場合、発光ピーク波長とスペクトル形 状は $Mn \equiv x$ に依存しなかった。350nm と 370nm の波長の光で励起した場合も、同様の 発光スペクトルが観測された。670nm に見ら れた($M_{g_{1-x}}Mn_x$)₂ B_2O_5 (x=0.05、0.15、0.20、 0.30)の発光は、 Mn^{2+} イオンにおける ⁴ T_{1g} (G)–⁶ A_{1g} (S)のd–d 遷移に基づく発光であ ると考えられる。

414nm の光励起における(Mg_{1-x}Mn_x)₂B₂O₅ の 670nm の発光強度は、*x*=0.05 で最大値を示 した後、*x* の増加に伴い低下した。*x*=0.30 に おける発光強度は最大値の約 20%に低下し、 濃度消光がみられた。

図3に670nmの発光をモニターしたときの x=0.05 の試料の励起スペクトルを示す。 150~250nmの波長範囲に発光強度が高いブロ ードな励起帯と、250~600nmに複数の弱い励 起帯が観測された。 $(Mg_{0.95}Mn_{0.05})_2B_2O_5$ の励起スペクトルで観 測された ${}^{4}E_g(D)$ 、 ${}^{4}E_g(G)$ および ${}^{4}T_{1g}(G)$ 準位の エネルギー値を用いて、結晶場パラメーター D_q と Racah パラメーターB、Cを計算した。 その結果、これらは D_q =804cm⁻¹、B=786cm⁻¹、 C=2930cm⁻¹ (x=0.05)となった。



(2) $LiMg_{1-x}Mn_xBO_3$

合成と結晶構造、電子構造

800°C、12hの固相反応により合成された多結晶体を粉砕し、得られた粉末試料について X線回折パターンを測定した。その結果、 $x = 0.0 \sim 0.5$ で合成された試料からのX線回折ピークは、C2/cの単斜晶系の格子定数で指数付けすることができた。x=0.0の格子定数および格子体積は、a=9.9155(8)Å、b=8.8847(11)Å、c=5.1577(4)Å、 $\beta=91.231(8)°$ 、V=454.26(5)Å³で、xの増加とともに各値ともほぼ単調に増加する傾向が見られた。

x=0.75 と 1.0 で合成された試料の X 線回折 反射はすべて六方晶系の格子定数で指数付 けすることができた。LiMnBO₃(六方晶系、 空間群 *P*-6)の結晶構造モデルを用いて格子 定数を精密化した結果、x=0.75 では *a*= 8.1442(6)Å、*c*=3.12481(15)Å、*V*=179.49(2)Å³、 x=1.0 では *a*=8.1754(8)Å、*c*=3.1489(2)Å、 182.27(3)Å³となった。単斜晶系相と六方晶系 相の格子体積は、Mn 量とともにほぼ直線的 に増加した。

LiMg_{0.5}Mn_{0.5}BO₃の単結晶で測定された格 子定数および格子体積は、ほぼ粉末 X 線回折 パターンで得られた格子定数と一致した。Mg と Mn がそれぞれ 1/2 の占有率で 8f サイトに 統計的に入るモデルで解析を行った。解析の 信頼度因子の値 R は 0.0271 となった。

LiMg0.5Mn0.5BO3の結晶構造を図4に示す。 O3とO4およびLi1とLi2は、占有率1/2で統計的に各原子により占められている。全ての酸素原子はホウ素原子と結合し、平面3配位のBO3のホウ酸基を形成している。MgとMnが統計的に入るサイトは、5つの酸素原子により配位され、その配位多面体は[10-1]方向に稜を共有して一次元ジグザグ鎖を形成している。このジグザグ鎖をホウ素原子がつなぎ、その隙間にLiが挿入されている。



図4 LiMg_{0.5}Mn_{0.5}BO₃の結晶構造



図 5 [Li₁₆Mg₂Mn(BO₃)₁₁]¹¹⁻クラスターの 状態密度

解析で得られた結晶構造パラメーターを 用いて $[Li_{16}Mg_2Mn(BO_3)_{11}]^{11}$ のクラスター を設定し、DVXα法で電子状態を計算した。 このクラスターモデルでは、Li原子をLi1と Li2 のサイトの平均位置に置いた。また、マ ーデルングポテンシャルを設定した。計算結 果をもとに見積もられた電子状態密度をフ ェルミエネルギー(a_1)を基準として図 5 に示 す。 a_7 付近にみられる up スピンの d オービ タルはすべて占有され、down スピンの d オ ービタルは空で、高スピン状態であることが 示された。d オービタルより低エネルギー側 には主として酸素の 2p オービタルからなる バンドが、また、3d オービタルより高エネル ギー側には、主としてホウ素の 2p オービタ ルからなるバンドが位置している。 ②発光特性

励起波長(λ_{ex}) 428 nm の光励起で観察された LiMg_{1-x}Mn_xBO₃の発光スペクトルを図6に示す。発光ピークは、x=0.01-0.10では696nm、0.20で693nm、0.30で689nm、0.50で682nmと、xの増加とともにやや低波長側に移動した。x=0.10-0.20付近で発光強度の最大値が観察され、x=0.2の試料における693nm発光の外部量子効率は4.8%であった。六方晶系相のx=0.75や1.0の試料では発光は観察されなかった。

x=0.10 の試料で測定された発光波長 696 nm で測定された励起スペクトルでは、図 7 に示すようにピークがブロードであった。こ れは、6配位八面体サイトよりも対称性の低 い5配位サイトに Mn²⁺が位置しているため と考えられる。

図 5 に示す空の down スピンの d オービタ ルの上の準位は、主に BO₃ 基の分子オービタ ルからなるバンドで構成されることから、図 7 にみられる 200nm の大きな励起ピークは、 Mn^{2+} の 3d 電子から周囲に配位する主に BO₃ 基のホウ素 2p と酸素 2p オービタルからなる 空の準位への電荷移動遷移と考えられる。こ れはスピンの向きを変えることない許容遷 移であり、高効率で励起された後に結晶内で エネルギーが失われ、最終的には ${}^4G \rightarrow {}^6S$ の d-d 遷移発光が現れたものと考えられる。



(3) (Mg_{0.95}Mn_{0.05})₂B₂O₅ と Li(Mn_{0.05}Mg_{0.95})BO₃
 の中性子シンチレーター特性

 10 B 同位体比 95% のホウ酸を用いて $(Mn_{0.05}Mg_{0.95})_2B_2O_5$ の多結晶薄板を作製し、熱 中性子検出の実験を行った結果を図8に示す。 図中には、焼結体に熱中性子を直接照射した 場合、ポートと焼結体の間に金属 Cd 板を設 置して熱中性子を遮断した場合、および、ポ ートを閉じて照射を止めた場合の電圧-電 流特性を示す。

バイアス電圧 350V における電流値は、熱 中性子を直接照射した場合で 21.4nA、Cd 板 を設置して熱中性子を遮断した場合で 19.2nA であり、熱中性子の検出に基づく信号 の強度は 2.2nA となった。なお、Cd 板では、 熱中性子は遮断されるがγ線は遮断されない ため、Cd 板を設置した場合の電流値には γ 線による影響が含まれる。そこで、ポートを 閉じた場合の電流値と比較したところ、この 場合の電流値は 18.9nA で、γ線によるバック グラウンドノイズは 0.3nA であった。これら の結果より、γ線に由来するバックグラウン ドノイズの影響が少なく、中性子を検出でき ることが明らかになった。





Li($Mn_{0.05}Mg_{0.95}$) BO_3 についても ¹⁰B 同位体 比 95% のホウ酸を用いて合成した多結晶体 を薄板に加工し、($Mn_{0.05}Mg_{0.95}$) $_2B_2O_5$ と同様の 評価を行った。例えばバイアス電圧 350V に おける電流値は、熱中性子を直接照射した場 合で 16.0nA、Cd 板を設置して熱中性子を遮 断した場合で 13.4nA で、熱中性子の検出に 基づく信号の強度は 2.6nA となり、中性子が 検出できることが示された。また、ポートを 閉じた場合の電流値と比較したところ、この 場合の電流値は 13.1nA で、 γ 線によるバック グラウンドノイズは 0.3nA で、 γ 線に由来す るバックグラウンドノイズの影響が少ない ことが示された。

(4)謝辞 可視光域励起スペクトル測定では、 東北大学多元物質科学研究所、佐藤次雄教授、 末廣隆之助教、紫外光励起スペクトル測定お よび中性子シンチレーター特性評価は、株式 会社トクヤマの福田健太郎博士、東北大学金 属材料研究所 吉川彰 教授、柳田健之准教授 との共同研究で行われた。これらの方々に謝 意を表す。

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10件)

- <u>Hisanori Yamane</u>, Satoshi Shimooka, Kyota Uheda, Synthesis, crystal structure and photoluminescence of a new Eu-doped Sr containing sialon (Sr_{0.94}Eu_{0.06})(Al_{0.3}Si_{0.7})₄(N_{0.8}O_{0.2})₆, Journal of Solid State Chemistry, 査読有、185 巻、2012 年、264-270
- <u>Hisanori Yamane</u>, Tetsuya Kawano, Kentaro Fukuda, Takayuki Suehiro, Tsugio Sato, Preparation, crystal structure and photoluminescence of lithium magnesium manganese borate solid solutions, LiMg_{1-x}Mn_xBO₃, Journal of Alloys and Compounds, 査読有、512 巻、2012 年、 223-229
- Tetsuya Kawano, <u>Hisanori Yamane</u>, Synthesis, crystal structures and photoluminescence properties of new oxyborates, Mg₅NbO₃(BO₃)₃ and Mg₅TaO₃(BO₃)₃, with novel warwickite-type superstructures, Journal of Solid State Chemistry, 査読有、 184 巻、2011、2466-2471
- <u>Hisanori Yamane</u>, Tetsuya Kawano, Preparation, crystal structure and photoluminescence of garnet-type calcium tin titanium aluminates, Journal of Solid State Chemistry, 査読有、184 巻、2011、965-970
- 5. Tetsuya Kawano, <u>Hisanori Yamane</u>, Redetermination of synthetic warwickite, Mg₃TiO₂(BO₃)₂, Acta Crystallographica, Section E, 査読有、67 巻、2011、i18–i19
- Tetsuya Kawano, <u>Haruhiko Morito, Hisanori</u> <u>Yamane</u>, Synthesis and characterization of manganese and cobalt pyroborates: M₂B₂O₅ (M=Mn, Co), Solid State Sciences, 査読有、 12 巻、2010、1419–1421
- Hisanori Yamane, Shunsuke Abe, Rong Tu, Takashi Goto, A ramsayite-type oxide, Ca₂Sn₂Al₂O₉, Acta Crystallographica, Section E, 査読有、66 巻、2010、i72-i72
- 8. Tetsuya Kawano, <u>Hisanori Yamane</u>, Mg₅TiO₄(BO₃)₂, Acta Crystallographica, Section C, 査読有、66 巻、2010、i92–i94
- Tetsuya Kawano, Takayuki Suehiro, Tsugio Sato, <u>Hisanori Yamane</u>, Preparation, crystal

structure and photoluminescence of Mn²⁺-doped magnesium pyroborates solid solutions, (Mg_{1-x}Mn_x)₂B₂O₅, Journal of Luminescence, 査読有、130巻、2010、2161–2165
10. Tetsuya Kawano, <u>Hisanori Yamane</u>, Synthesis, Crystal Structure Analysis, and

Crystal Structure Analysis, and Photoluminescence of Ti⁴⁺-Doped Mg₅SnB₂O₁₀, Chemistry of Materials, 査読 有、22 巻、2010、5937-5944

〔学会発表〕(計13件)

- 福田健太郎、川野哲也、<u>山根久典</u>、他4名、 (Mn_{0.05}Mg_{0.95})₂B₂O₅多結晶体の合成と中 性子シンチレーターへの応用、2011年春 季 第58回 応用物理学関係連合講演会、 2011年3月26日、神奈川工科大学(厚 木市)
- 川野哲也、<u>山根久典</u>、末廣隆之、佐藤次雄、 福田健太郎、(Mn_xMg_{1-x})₂B₂O₅固溶体の合 成とフォトルミネッセンス、2011 年春季 第 58 回 応用物理学関係連合講演会、 2011 年 3 月 26 日、神奈川工科大学(厚 木市)
- 川野哲也、<u>山根久典</u>、Mg₅SnO₄(BO₃)₂の結 晶構造解析、第 49 回セラミックス基礎 科学討論、2011 年1月12日、岡山コン ベンションセンター(岡山市)
- 川野哲也、<u>山根久典</u>、末廣隆之、佐藤次雄、 福田健太郎、(Mn_xMg_{1-x})₂B₂O₅の合成と蛍 光発光および中性子シンチレーション 特性、日本セラミックス協会 2011 年年 会、2011 年 3 月 16 日、静岡大学(浜松 市)

(他 8 件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕 o出願状況(計2件)

名称:中性用シンチレーターおよび 中性子検出器 発明者:<u>山根久典</u>、川野哲也、吉川 彰、 柳田健之、横田有為、藤本 裕、 福田健太郎、河口範明 権利者:東北大学、株式会社トクヤマ 種類:PTC 出願 番号:PCT/JP2011/79012 出願年月日:2011 年 12 月 15 日 国内外の別:外国

名称:中性用シンチレーターおよび 中性子検出器 発明者:<u>山根久典</u>、川野哲也、吉川 彰、

柳田健之、横田有為、藤本 裕、 福田健太郎、河口範明 権利者:東北大学、株式会社トクヤマ 種類:特許 番号: 特願 2010-281067 出願年月日:2010年12月16日 国内外の別:外国 ○取得状況(計0件) 名称: 発明者: 権利者: 種類: 番号: 取得年月日: 国内外の別: [その他] 6. 研究組織 (1)研究代表者 山根 久典 (YAMANE HISANORI) 東北大学・多元物質科学研究所・教授 研究者番号:20191364 (2)研究分担者) (研究者番号: (3)連携研究者 山田 高広 (YAMADA TAKAHIRO) 東北大学・多元物質科学研究所・准教授 研究者番号:10358260 連携研究者 森戸 春彦 (MORITO HARUHIKO) 東北大学・多元物質科学研究所・助教 研究者番号:80463800