

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620200

研究課題名(和文) シリカガラス中の特異な酸素配置を有する光活性イオンによる新規機能の創製

研究課題名(英文) Creation of new function of optically active ions having specific oxygen coordination in silica glass

研究代表者

赤井 智子 (AKAI, TOMOKO)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・グループ長

研究者番号：00356338

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：メソポーラスシリカガラスに光活性イオンをドーピングして焼成・緻密化することでその周囲に歪んだ特異な酸素配位構造が生じ、高効率に発光するガラスが得られる。この構造と電子状態の相関を検討し、新規機能を発現させる設計につなげるために、量子化学計算とCu K-edge XAFSを組み合わせてCuをドーピングしたガラス中の発光イオンの構造を解析した。その結果、ボート型のSi-Oの8員環モデル構造でXANESスペクトルの形状が再現でき、またモデル構造に近い酸素配位でEXAFSスペクトルを概ね説明することができた。

研究成果の概要(英文)：Sintered mesoporous silica glass doped with optically active ions exhibits efficient luminescence due to the distorted structure around ions. To elucidate a correlation between the coordination structure and electronic state, we studied the coordination structure around Cu ions in Cu doped glass by using quantum chemical calculation and XAFS spectra. Shape of XANES spectrum was calculated by assuming possible structural model. It was found that 8-membered Si-O ring structure having boat like structure can reproduce the shape of XANES spectra. It was also found that EXAFS spectrum can also be explained by the coordination structure similar to the proposed model.

研究分野：無機材料化学

キーワード：メソポーラス シリカ 蛍光 量子化学 XAFS

1. 研究開始当初の背景

近年、ポーラスシリカガラスやナノ粒子を焼結して緻密化する過程でその組成の結晶・ガラスでは発現しない高効率発光が得られることが報告されている。研究代表者は、ナノメートルオーダーの細孔を有する多孔質ガラスに遷移金属又は希土類を少量ドープして、細孔は消滅するが完全に緻密化しない 1000 近傍で焼成すると深紫外線の励起で高効率の可視発光をする透明材料が得られることを見出している¹⁾。代表者らが Cu-SiO₂ ガラスの K-edge の XAFS の測定したところ XANES の pre-edge に強いピークが観察されることがわかった。つまり、光活性イオンの近傍に歪んだ酸素配位構造が発生し、高効率発光に適する電子状態が生成したものと考えられる。このことは、ポーラス材料に発光イオンをドープして焼成するという昔から知られた単純な方法で、この化学組成の結晶・ガラスでは得られない新規な機能を創製できる可能性を示している。しかしながら、従来の機能発現についての報告は、膨大な数の実験の中で偶然に発見されたものにすぎず、積極的に設計・合成された例は未だにない。その理由は、この特異な構造の精密決定方法、構造歪みと電子状態との関係についての理論が現在、全くないことである。

2. 研究の目的

本研究では、このポーラス材料の焼成時に発生する特異な構造を設計・制御を達成するための理論、構造制御方法の基盤を確立することを目的とする。遷移金属とシリカの組み合わせについて、量子化学計算によりサイト構造と電子状態の相関を解明する。具体的には量子化学計算、分光学的解析手法のそれぞれの特徴を考慮し効果的に組み合わせる構造決定手法を確立することを目的とする。これらの結果を用い、太陽電池コンバーターで利用される近紫外から可視、または、近赤外から可視発光を達成するための指針を得るための科学基盤を作ることを目的とする。

3. 研究の方法

金属ドープガラスとしては、特に XANES スペクトルに明確な形状が観察される Cu について着目して検討した。試料は、Na₂O-B₂O₃-SiO₂ ガラスを酸処理して作製した孔径 1nm 程度のガラスを CuCl₂ 溶液に含浸し、乾燥した後、水素を 3% 含むアルゴン気流中で 500 ~ 1000 の間の温度で焼成した。得られ

たガラスの蛍光スペクトル、量子効率を測定した後、Spring-8 にて Cu K-edge の XAFS 測定を行った。

モデル構造の検討においては、まず、Si-O の 4-10 員環の考えられ得る構造を仮定した。その初期構造に Cu 原子を導入し、密度汎関数法により安定構造を求めた。XANES スペクトルは、価電子帯から伝導帯への電子の遷移確率から計算した。励起状態の計算は、価電子帯 (1s 軌道) に空孔を導入して行った。

構造モデル用いての EXAFS スペクトルの理論式のシミュレーションは、Artemis を用いて行った。

4. 研究成果

1. Cu の状態変化と XANES スペクトル

Cu をドープしたポーラスガラスを各温度で焼成した場合の励起・発光スペクトルを図 1 に示す。900 から 1000 の間で著しく蛍光スペクトル強度が増加した。この間で量子効率は 10% 以下から 70% 以上まで急激に上昇する。

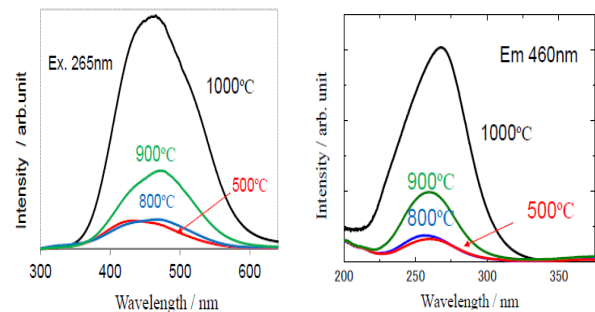


図 1 Cu をドープしたメソポーラスガラスの焼成温度と励起発光スペクトル

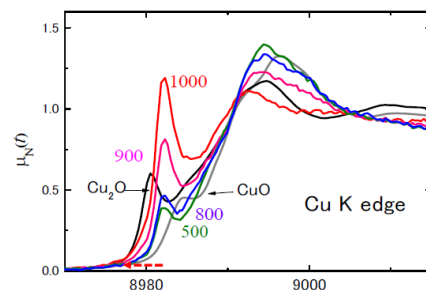


図 2 各温度で焼成した Cu-ドープメソポーラスガラスと Cu₂O, CuO 結晶の Cu K-edge スペクトル。図中の温度は Cu ドープガラスを焼成した温度を示す。

この Cu-ドープガラスの試料と Cu₂O, CuO 結晶について Cu K-edge XANES スペクトルを測定した結果を図 2 に示す。

試料と Cu_2O , CuO の吸収端の位置を比較すると焼成温度が低い場合は、2 価に近く、発光が強くなる 900 以上の焼成の場合は 1 価に近いことがわかる。また、発光の強い試料については、Pre-edge に強いピークが観察されており、高効率発光の原因となる構造に由来するものと考えられる。

2. 量子化学計算による構造モデルの提案

上記で観察された XANES スペクトル形状を再現できる構造モデルを以下の方法で探索した。まず、 SiO_4 多面体を用いて考えられ得る 4, 6, 8, 10 員環の構造を構築し、そのそれぞれの環中に Cu 原子を配置し、密度汎関数法を用いて構造最適化を行った。それらの構造について遷移エネルギーを求め XANES スペクトルを計算した。その結果、Cu-O 距離と遷移エネルギーの相関を調べると 8 員環の場合のみ強い相関がみられた。

図 3 に 8 員環モデルの例、図 4 にそれぞれの構造に対して計算された XANES スペクトルを示す。その結果、図 3(c) に示す 8 員環 A 構造の場合のみが、図 4 に示すように XANES の pre-edge のスペクトル形状を再現することができた。また、状態密度の計算を行ったところ、8 員環 A の構造の場合は、3d 軌道と 4s, 4p 軌道との混成が見られた。この混成により、遷移確率が上がり、発光が増大したと考えられる。

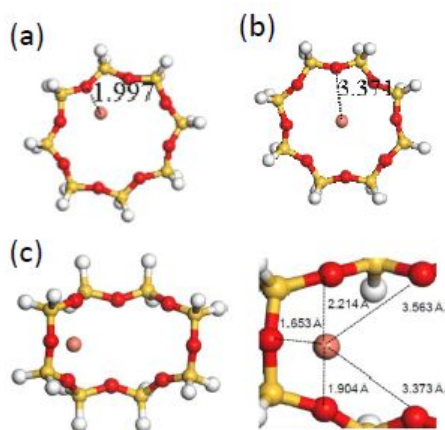


図 3 8 員環モデルの例。(a) Cu-O 距離が 1.997 のモデル (b) Cu-O 距離が 3.391 のモデル (c) 8 員環 A モデル。右図は Cu-O 距離を表す。

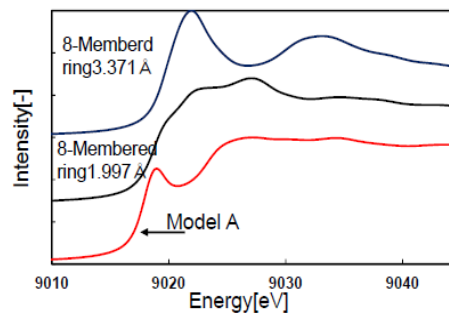


図 4 図 3 の構造モデルについて計算された Cu K-edge XANES スペクトル

3. Cu-K edge EXAFS による構造モデルの検証

2. で提案された構造モデルも考慮し、1 の XAFS スペクトルの EXAFS 領域の解析を行い、Cu の高効率発光の原因について検討した。図 5 に Cu-K edge EXAFS スペクトルのフーリエ変換スペクトルを示す。

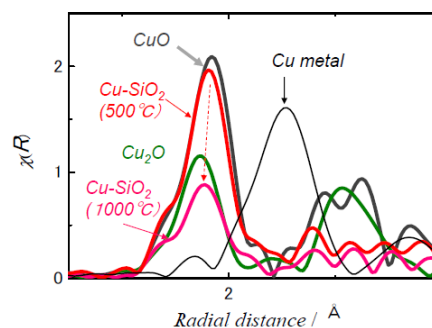


図 5 焼成した Cu ドープメソポーラスシリカガラス (括弧内は焼成温度) と Cu_2O , CuO , Cu 結晶の Cu-K edge EXAFS スペクトルのフーリエ変換。

図 1 に示す Cu の発光スペクトルは $3d^9 4s$ $3d^{10}$ の遷移によるものと考えられているが、Cu でよく観察される 420nm-430nm の青色発光よりレッドシフトしている。このような現象は歪んだ酸素 4 配位による説と Cu-Cu のダイマーの生成による説とがある。図 5 において、Cu-Cu の結合距離の位置に Cu ドープガラスでは、ピークが見られないことからこのレッドシフトは、ダイマーの生成が原因ではないと結論づけられる。

1000 で焼成した Cu-SiO_2 のスペクトルは、 Cu_2O と比較すると異なっており、また強度も大きく減少している。図 6 に図 5 の 1000 で

焼成したCu-ドープSiO₂ガラスとCu₂O結晶の第一配位圏スペクトルをq空間に逆フーリエ変換して得られたスペクトルを示す。

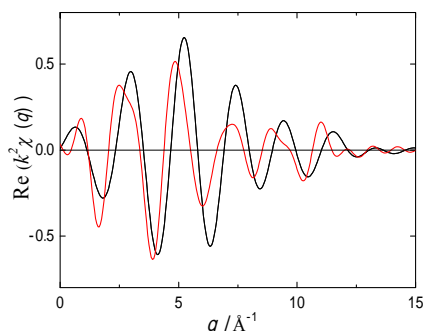


図6 図5のEXAFSのフーリエ変換の第一配位圏の部分を逆フーリエ変換して得られたEXAFSスペクトル。黒実線がCu₂O、赤実線がCuをドープして1000で焼成して得られたSiO₂ガラス

図6からわかるように、Cuドープガラスのスペクトルは、Cu₂Oのスペクトルと比較して明確な差異が観察される。このスペクトルは単独のCu-O距離ではフィッティングすることができず、配位数も2以下と小さくなる。そのため、量子化学計算で求められた図3(c)のモデルについて、Cu-Oの距離が短い3つの酸素を初期条件として用いてスペクトルをシミュレーションしたところ、Cu-O距離を1.84Å, 1.90Å, 2.08Åと若干距離を修正すると概ね妥当なパラメータを用いてスペクトル形状を再現できた。

構造決定の精密化のためには、量子化学計算や他の実験手法との組み合わせでこの結果をさらに精密化する必要があるが、量子化学計算によるXANESシミュレーションによる対称性評価とEXAFSを組み合わせることで、今まで構造が解析されていなかったアモルファス材料中の歪んだ構造が解析できる可能性を示すことができたといえる。

<引用文献>

1) D. Chen, H. Miyoshi, T. Akai, and T. Yazawa, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 23 (2005)

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) T. Akai, M. Murakami, T. Uchida, and M.

Yamashita, “Stabilization of metastable nano-size β -Zn₂SiO₄:Mn emitting yellow luminescence in silica glass, *Mater. Sci. Forum*, 886 102-107 (2016)、査読あり

[学会発表](計 11 件)

1) 武藤亮太、赤井智子、高羽洋充、蛍光ガラスの発光特性と微細構造との相関に関する理論的研究、第63回応用物理学会春季学術講演会要旨集 2016年3月22日、東京工業大学(東京都・目黒区)

2) Tomoko Akai, “Silica as a host material for high performance luminescent materials, *EMN Optoelectronics*, 2016年4月14日、ブーケット(タイ)(招待講演)

3) Tomoko Akai, “Porous glass as a starting material for luminescent material”, *EMN porous and mesoporous materials*, プラハ(チェコ共和国) 2016年6月16日(招待講演)

4) Tomoko Akai, “Porous Glass as a Starting Material for Luminescent Glass”, *Nano Science and Technology*, 2016年10月28日、シンガポール(招待講演)

5) Tomoko Akai, M. Murakami, Y. Uchida, and M. Yamashita, “Stabilization of metastable nano-size β -Zn₂SiO₄:Mn emitting yellow luminescence in silica glass”, 5th International Conference on Nanostructures, Nanomaterials and Nanoengineering 2016, 2016年10月30日、シンガポール、

6) 赤井智子、蛍光・蓄光性を示す機能性ガラス、近畿化学協会 機能性色素部会・同エレクトロニクス部会、合同公開講演会 色を操る技術最前線-発光色・演色性・蓄光・塗料- 2016年11月15日、大阪科学技術センター(大阪府・大阪市)(招待講演)

7) Tomoko Akai, Masaru Yamashita, Ryota Muto, and Hiromitsu Takaba, “Structure of Cu doped high-silica glass exhibiting intense luminescence”, *CerSJ- GOMD Joint Symposium on Glass Science and Technologies*, 2016年11月14日、京都大学(京都府・京都市)

8) 赤井智子、山下勝、武藤亮太、高羽洋充、高効率な発光を示すCu-SiO₂系ガラスのXAFSによる構造解析、第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月15日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)

9) Bikas Ranjan, Kenji Shinozaki, Masaru Yamashita, Tomoko Akai, “Plasmonic-enhanced photoluminescence of YAG:Ce³⁺ nanoparticles prepared in porous silica”, 第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月15日、パシ

フィコ横浜 (神奈川県・横浜市)

10) Tomoko Akai, Masaki Murakami, Yukio Uchida, and Masaru Yamashita, "Preparation of silica glass incorporating metastable β -Zn₂SiO₄:Mn nano phosphor", 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), including Glass & Optical Materials Division Meeting (GOMD 2017), Hawaii (米国)

11) 赤井智子、篠崎建二、山下勝、" ガラス内部の微細構造と蛍光特性 " 第 368 回蛍光体同学会講演会、2017 年 6 月 2 日、日本化学会館 (東京都・千代田区) (招待講演)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況
なし

取得状況
なし

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤井 智子 (AKAI, Tomoko)
産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門
グループ長
研究者番号 : 00356338

(2) 研究分担者

高羽 洋充 (TAKABA, Hiromitsu)
工学院大学先進工学部・教授
研究者番号 : 80302769