

機関番号：54101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20750158

研究課題名(和文) 酸化ガリウム系セラミックスの欠損欠陥の制御と発光材料への応用

研究課題名(英文) Control of vacancy concentrations in gallium oxide based-ceramics and application to luminescence materials

研究代表者

和田 憲幸 (WADA NORIYUKI)

鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・准教授

研究者番号：30342504

研究成果の概要(和文)：(100-x)Ga₂O₃-xMO 粉末(MO: MgO, CaO, ZnO, SrO および BaO), (100-x)Ga₂O₃-xZnO-0.1MnO 粉末, 51Ga₂O₃-49ZnO-1M_mO_n-0.1MnO 粉末(M_mO_n: 様々な酸化物)および 51Ga₂O₃-49ZnO-yM₂O₃-0.1MnO 粉末(M₂O₃: B₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃ および Y₂O₃)等を大気中 1000 °C, 5 h の固相反応法によって作製し, 発光分光法によって分析を行いました. 52Ga₂O₃-48ZnO 粉末は, 酸素欠損欠陥を含んだ歪んだ GaO₆⁷⁻(歪んだ GaO₅⁷⁻)によって最も強い紫外発光を示し, 49Ga₂O₃-51ZnO 粉末は, GaO₆⁷⁻によって最も強い青色発光を示すことが分かった. 51.5Ga₂O₃-48.5ZnO-0.1MnO 粉末は, 歪んだ GaO₅⁷⁻を 245 nm で励起によって Mn²⁺の ⁴T₁(⁴G)→⁶A₁(⁶S) 遷移に従った緑色発光(505 nm)が最も強く発現した. 51Ga₂O₃-49ZnO-1M_mO_n-0.1MnO 粉末では, M_mO_n の塩基度が低いほど, 歪んだ GaO₅⁷⁻を形成する能力が高く, Mn²⁺の緑色発光はより強くなった. 本研究では, 51Ga₂O₃-49ZnO-1B₂O₃-0.1MnO 粉末が最も強い積分強度の Mn²⁺の緑色発光と長い緑色残光を示した.

研究成果の概要(英文)：(100-x)Ga₂O₃-xMO powders (MO: MgO, CaO, ZnO, SrO, and BaO), (100-x)Ga₂O₃-xZnO-0.1MnO powder, 51Ga₂O₃-49ZnO-1M_mO_n-0.1MnO powders (M_mO_n: various oxides), 51Ga₂O₃-49ZnO-yM₂O₃-0.1MnO powders (M₂O₃: B₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃, and Y₂O₃) etc. were prepared by a solid state reaction at 1000 °C for 5 h in air, and were analyzed by photoluminescence spectroscopy. 52Ga₂O₃-48ZnO powder showed the strongest UV luminescence by GaO₆⁷⁻ groups with an oxygen vacancy (distorted GaO₅⁷⁻ groups), and 49Ga₂O₃-51ZnO powder showed the strongest blue luminescence by the self-activation centers of GaO₆⁹⁻ groups. It was found that 51.5Ga₂O₃-48.5ZnO-0.1MnO powder showed the maximum green luminescence (505 nm) due to the ⁴T₁(⁴G)→⁶A₁(⁶S) transition of Mn²⁺ ions by exciting the distorted GaO₅⁷⁻ groups at 254 nm. In 51Ga₂O₃-49ZnO-1M_mO_n-0.1MnO powders, when the basicity of M_mO_n was lower, the amount of distorted GaO₅⁷⁻ group increased, and the intensity of the Mn²⁺ green luminescence increased. In this study, 51Ga₂O₃-49ZnO-1B₂O₃-0.1MnO powder showed the strongest Mn²⁺ green luminescence and its long-lasting afterglow.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009年度	400,000	120,000	520,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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：格子欠陥, セラミックス, 光物性, 発光材料

1. 研究開始当初の背景

光の時代を迎え、光機能の多様化、高度化に伴い、それを支えるセラミックスの光機能特性の向上が進められている。最近では、ホストガラスの欠陥準位を利用し、希土類および遷移金属イオン(Pr^{3+} , Tb^{3+} および Mn^{2+})からの青、緑および赤色の長残光ガラスも作製されている。欠陥を持つ物質としては、周期律表の12~14族を中心とした酸化物(ZnO , Ga_2O_3 , SiO_2 および GeO_2) およびそれらの化合物(MAl_2O_4 および $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{O}_4$ および M_2GeO_4 (M: 2価の金属)など)の報告が多数あり、それらに注目することには、価値がある。私は、2成分 GeO_2 系ガラスにおいて組成を制御することによって酸素欠損欠陥である Ge^{2+} 中心欠陥の濃度を制御し、 Ge^{2+} 中心による青色発光を強めることに成功している。ここでは、 Ge^{4+} より塩基度の高い(Ge^{4+} より酸素との結合エネルギーが高い)金属イオンを添加することで、ホスト材料の塩基度が低下し、 Ge^{2+} 中心欠陥が増加することを明らかにした。

ホストガラスの欠陥の濃度とエネルギー準位を制御することができれば、目的の励起波長で欠陥を励起し、欠陥からのエネルギー移動によって希土類イオンおよび遷移金属イオンを強く発光させることが可能であるが、これまでに、これらを詳しく研究した報告は皆無と言ってよい。

そこで、本研究では、既に行った2成分 GeO_2 系ガラスにおいて塩基度により酸素欠損欠陥を制御する方法を酸化物セラミックスにも応用することを考え、2成分 Ga_2O_3 -MOセラミック粉末(MO: MgO , CaO , ZnO , SrO , BaO) および Ga_2O_3 を M_2O_3 (B_2O_3 , Al_2O_3 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 および La_2O_3) で置換した3成分 $(100-x-y)\text{Ga}_2\text{O}_3-x\text{M}_2\text{O}_3-y\text{MO}$ セラミック粉末を作製し、組成によってM, Ga およびOの欠損欠陥の濃度とそれらの欠陥による吸収バンドの見かけ上のエネルギーを制御し、希土類イオンや遷移金属イオンの発光に最適なホスト材料を探索することを目的に着想に至った。

2. 研究の目的

(1) 青色発光材料もしくは遷移金属イオンや希土類イオンの発光材料のホストとなる $(100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3-x\text{MO}$ 粉末(MO: MgO , CaO , ZnO , SrO および BaO)を作製し、組成と欠陥の生成を調査するとともに、それらによる発光特性を調査する。

(2) 緑色発光材料や残光材料になる Mn^{2+} を含有した $(100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3-x\text{ZnO}$ 粉末($x=0, 25, 33, 45, 48, 49, 50, 51, 52, 60, 75$ および 100)を作製し、組成によって欠陥の生成量を制御し、 Mn^{2+} の緑色発光特性に及ぼす欠陥種を明らかにするとともに、その発光機構を調査する。

(3) $51\text{Ga}_2\text{O}_3-49\text{ZnO}-1\text{M}_m\text{O}_n-0.1\text{MnO}$ 粉末 (M_mO_n : Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , SrO , BaO , B_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , In_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO_3 および WO_3) を作製し、 Mn^{2+} の緑色発光への添加物 M_mO_n の効果を調査するとともに、酸素欠損欠陥の生成を調査する。

(4) $51\text{Ga}_2\text{O}_3-49\text{ZnO}-y\text{M}_2\text{O}_3-0.1\text{MnO}$ 粉末 (M_2O_3 : B_2O_3 , Al_2O_3 , La_2O_3 および Y_2O_3) を作製し、 Mn^{2+} の緑色残光を評価するとともに、残光への酸素欠損欠陥の関与を調査する。

(5) 様々な発色する発光体を作製するために、希土類イオン Re^{3+} (Re: Eu (赤色), Tb (緑色), Ho (緑色) および Er (緑色)) を含有した $51\text{Ga}_2\text{O}_3-49\text{ZnO}$ 粉末を作製し、 Re^{3+} の発光特性に与える酸素欠損欠陥からのエネルギー移動を調査する。

3. 研究の方法

$(100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3-x\text{MO}$ 粉末 (MO: MgO , CaO , ZnO , SrO および BaO), $(100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3-x\text{ZnO}-0.1\text{MnO}$ 粉末, $51\text{Ga}_2\text{O}_3-49\text{ZnO}-1\text{M}_m\text{O}_n-0.1\text{MnO}$ 粉末 (M_mO_n : Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , SrO , BaO , B_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , In_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO_3 および WO_3), $51\text{Ga}_2\text{O}_3-49\text{ZnO}-y\text{M}_2\text{O}_3-0.1\text{MnO}$ 粉末 (M_2O_3 : B_2O_3 , Al_2O_3 , La_2O_3 および Y_2O_3) および $51\text{Ga}_2\text{O}_3-49\text{ZnO}-0.5\text{Re}_2\text{O}_3$ 粉末 (Re_2O_3 : Eu_2O_3 , Tb_2O_3 , Ho_2O_3 および Er_2O_3) を以下のように作製した。目的組成となるように試薬の Ga_2O_3 , ZnO , MnO , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , MgO , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , In_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , GeO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$, Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , Eu_2O_3 , Tb_2O_3 , Ho_2O_3 および Er_2O_3 を秤量し、乳鉢と乳棒を用いて十分に混合した。この混合粉末を蓋付きアルミナるつぼに入れ、電気炉で昇温速度 $200\text{ }^\circ\text{C/h}$ で加熱し、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ で5 h 保持した後、 $200\text{ }^\circ\text{C/h}$ で冷却し、粉末を得た。作製した粉末を、FE-SEM (日立 S-4500) によって観察し、X線回折装置 (理学, RINT2100, $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV , 20 mA), 紫外-可視-近赤外吸収分光計 (日本分光, V-670), 蛍光分光計 (日立, F-2500), 電子スピン共鳴分析装置 (日本電子, FE2XG) を用いて分析、評価した。

4. 研究成果

(1) 代表的な $50\text{Ga}_2\text{O}_3-50\text{MO}$ (MO: MgO , CaO , ZnO , SrO および BaO) の発光スペクトルを図1に示す。MO = MgO および BaO のとき、強い発光バンドは出現しなかった。MO = CaO のとき、弱い発光バンドが 414 nm を最大値として出現した。MO = ZnO のとき、最も強い青色発光バンドが 410 nm を最大値として出現した。MO = SrO のとき、強い紫外発光バンドが 398 nm を最大値として出現した。このことから、MO = ZnO のときに青色発光することが分かった。

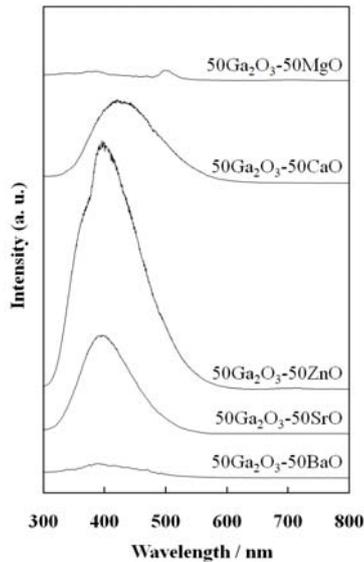


図 1. 50Ga₂O₃-50MnO を 243 nm で励起したときの発光スペクトル

(100-x)Ga₂O₃-xZnO の発光スペクトルを図 2 に示す. 幅広い発光バンドは, 青緑色域に見られる ZnO に関与した発光バンド(d) (赤線) を考慮し, ガウス関数によって波形分離を行った結果 360 nm の歪んだ GaO₅⁷⁻ による発光バンド(a) (紫線), 399 nm の Ga および O の欠損欠陥対による発光バンド(b) (青線), 431 nm の GaO₆⁹⁻ の自己活性中心による発光バンド(c) (緑線) によって出現していることが分かった. また, 不純物のマンガンにより, Mn²⁺ の ⁴T_{1g} → ⁶A_{1g} 遷移によって発光バンド(e) が MnO₄⁶⁻ のに帰属され, Mn⁴⁺ の ²E → ⁴A₂ 遷移によって発光バンド(f) が出現していることが分かった. 以上のことから, 紫外発光に最適な組成は, 発光バンド(a) が最大強度を示す 52Ga₂O₃-48ZnO 粉末, 青色発光に最適な組成は,

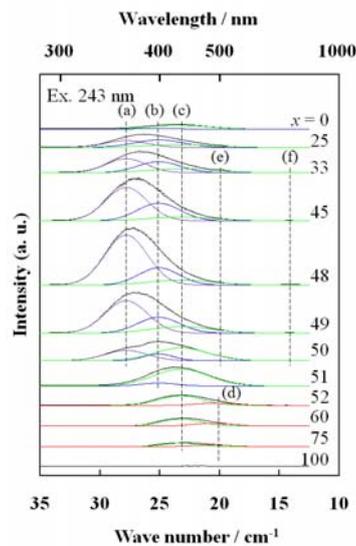


図 2. (100-x)Ga₂O₃-xZnO 粉末の発光スペクトル

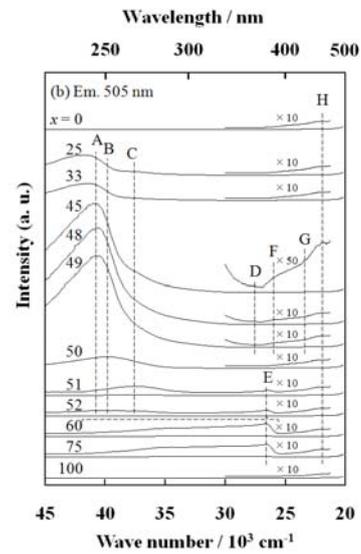
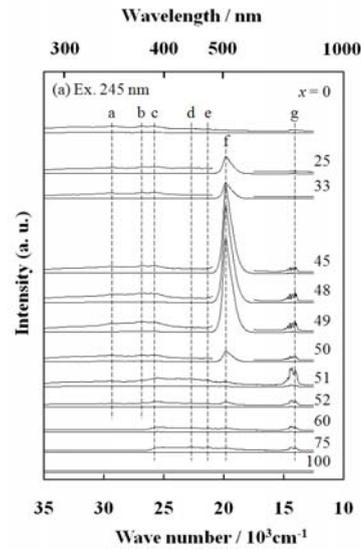


図 3. (100-x)Ga₂O₃-xZnO-0.1MnO 粉末の (a) 発光スペクトルおよび (b) 励起スペクトル

発光バンド(c) が最大強度を示す 49Ga₂O₃-48ZnO 粉末であると分かった.

(2) (100-x)Ga₂O₃-xZnO-0.1MnO 粉末の発光および励起スペクトルを, それぞれ図 3(a) および(b) に示す. 図 3(a) のように発光スペクトルには, 酸素 4 配位した Mn²⁺ (MnO₄⁶⁻) の ⁴T₁ (⁴P) → ⁶A₁ (⁶S), ⁴E (⁴D) → ⁶A₁ (⁶S), ⁴T₂ (⁴D) → ⁶A₁ (⁶S), ⁴A₁ (⁴G), ⁴E (⁴G) → ⁶A₁ (⁶S) および ⁴T₂ (⁴G) → ⁶A₁ (⁶S) 遷移に従った発光バンド a, b, c, d および e が, MnO₄⁶⁻ の ⁴T₁ (⁴G) → ⁶A₁ (⁶S) 遷移に従った強い緑色発光バンド f が, 19.8 × 10³ cm⁻¹ (505 nm) に出現した. Mn⁴⁺ の ²E → ⁴A₂ 遷移に従った発光バンド g も出現した. 図 3(b) のように励起スペクトルでは, 歪んだ GaO₅⁷⁻ に従った励起バンド A が出現し, その強度は, 発光バンド f の強度にしたがって変化した. ZnGa₂O₄ 中の ZnO₄⁶⁻ サイトにある MnO₄⁶⁻ の O²⁻ から Mn²⁺ の電荷移動に従った励起バンド B が,

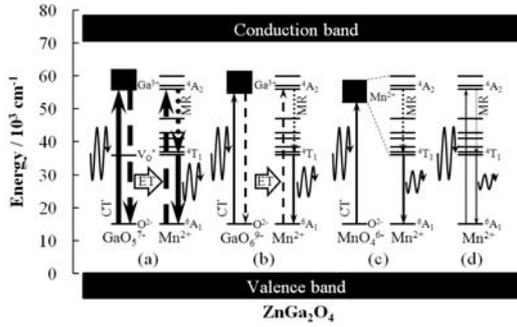


図 4. Mn²⁺の励起および緩和過程

ZnGa₂O₄ 中の GaO₆⁹⁻の自己活性中心(SAC6)に促った励起バンド C が, 37.0×10³ cm⁻¹ (270 nm) に出現した. また, ZnGa₂O₄ 中の ZnO₄⁶⁻サイトにある酸素 4 配位した Mn²⁺の ⁴E (⁴D) ← ⁶A₁ (⁶S), ⁴T₂ (⁴D) ← ⁶A₁ (⁶S), ⁴A₁ (⁴G), ⁴E (⁴G) ← ⁶A₁ (⁶S) および ⁴T₂ (⁴G) ← ⁶A₁ (⁶S) 遷移に従った励起バンド D, F, G および H も出現した. さらに ZnO の酸素欠損欠陥に関係した励起バンド E も出現した. これらの強度変化から, (100-x)Ga₂O₃-xZnO-0.1MnO 粉末において Mn²⁺の緑色発光の励起および緩和過程が図 4 のように起こっていると分かった. 1 つは, x ≤ 50 における歪んだ GaO₅⁷⁻の励起と励起した歪んだ GaO₅⁷⁻から Mn²⁺にエネルギー移動である (図 4(a)). 2 つ目は, x = 51 および 52 における SAC6 の励起と励起した SAC6 から Mn²⁺へのエネルギー移動である (図 4(b)). 3 つ目は, x ≤ 49 における MnO₄⁶⁻の O²⁻から Mn²⁺への電荷移動である (図 4(c)). 最後の 1 つは, x ≤ 75 における Mn²⁺の ⁴E (⁴D), ⁴T₂ (⁴D), ⁴A₁ (⁴G), ⁴E (⁴G), ⁴T₂ (⁴G) ← ⁶A₁ (⁶S) 遷移による励起である (図 4(d)). これらの励起の後, Mn²⁺の ⁴T₁ (⁴G) → ⁶A₁ (⁶S) 遷移に従い緑色発光が発現する. 図 3 の発光バンド f と励起バンド A の強度変化から, 図 4(a) の励起緩和過程によって, Mn²⁺の緑色発光は, 主に, 歪んだ GaO₅⁷⁻から Mn²⁺へのエネルギー移動によって Mn²⁺が励起されることによって引き起こされることが分かった. 後の図 5 および 6 で分かるように, 51.5Ga₂O₃-48.5ZnO-0.1MnO 粉末 (すなわち, 51Ga₂O₃-49ZnO-1Ga₂O₃-0.1MnO 粉末) で最も Mn²⁺の緑色発光が強くなることが分かった. (3) 図 4(a) の励起過程によって励起した 51Ga₂O₃-49ZnO-1M_mO_n-0.1MnO 粉末の発光スペクトルを, 図 5 に示す. 発光スペクトルには, Mn²⁺の発光バンド a~g に加えて歪んだ GaO₅⁷⁻に従ったブロードな発光バンド h が 27.8×10³ cm⁻¹ (360 nm) を中心波長として出現した. その中で発光バンド f の強度はほかの強度に比べて強く, その強度は図 5 のように M_mO_nの順に変化した. Mn²⁺の緑色発光バンド f の積分強度と添加物 M_mO_nの塩基度との関係を図 6 に示す. また, 無添加の 51Ga₂O₃-49ZnO-0.1MnO

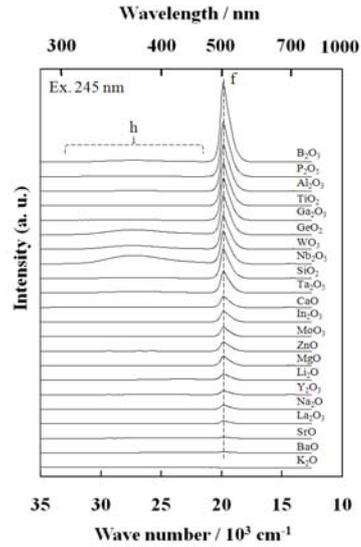


図 5. 51Ga₂O₃-49ZnO-1M_mO_n-0.1MnO 粉末の発光スペクトル

粉末の Mn²⁺の緑色発光の積分強度も合わせて示す. なお, 積分強度は, 図 5 から算出している. また, 添加酸化物 M_mO_nの塩基度として, 次のように計算される塩基度パラメータ B_Mを用いている. 次の(1)式より, クーロン力の逆数である B_M^{*}を計算し,

$$B_M^* = \frac{(r_M + r_O)^2}{Z_M Z_O} \quad (1)$$

ここでの r_M および Z_M は, 陽イオン M^{(2n/m)+}の半径および価数で, r_O および Z_O は酸化物イオンの半径 (Å) および価数である. 酸化物ガラス, 酸化物セラミックスおよび熔融円において,

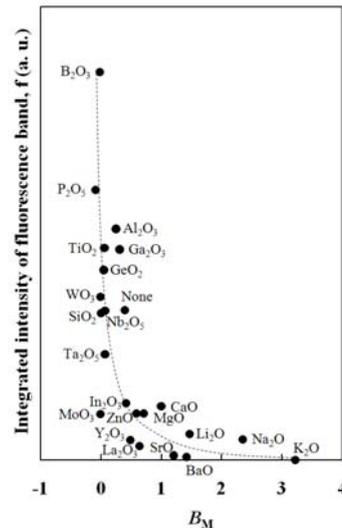


図 6. 51Ga₂O₃-49ZnO-1M_mO_n-0.1MnO 粉末における Mn²⁺の緑色発光の積分強度と M_mO_nの塩基度との関係

表 1. M_mO_n の陽イオン $M^{(2n/m)^+}$, 配位数 CN および塩基度パラメータ B_M

M_mO_n	$M^{(2n/m)^+}$	CN	B_M
P ₂ O ₅	P ⁵⁺	4	-0.09
B ₂ O ₃	B ³⁺	3	-0.02
WO ₃	W ⁶⁺	6	-0.01
MoO ₃	Mo ⁶⁺	6	-0.01
SiO ₂	Si ⁴⁺	4	0
GeO ₂	Ge ⁴⁺	4	0.05
TiO ₂	Ti ⁴⁺	4	0.06
Nb ₂ O ₅	Nb ⁵⁺	6	0.07
Ta ₂ O ₅	Nb ⁵⁺	6	0.07
Al ₂ O ₃	Al ³⁺	6	0.25
Ga ₂ O ₃	Ga ³⁺	6	0.31
In ₂ O ₃	In ³⁺	6	0.42
Y ₂ O ₃	Y ³⁺	6	0.49
ZnO	Zn ²⁺	4	0.59
La ₂ O ₃	La ³⁺	6	0.64
MgO	Mg ²⁺	6	0.71
CaO	Ca ²⁺	6	1.00
SrO	Sr ²⁺	6	1.21
BaO	Ba ²⁺	6	1.42
Li ₂ O	Li ⁺	6	1.80
Na ₂ O	Na ⁺	6	2.35
K ₂ O	K ⁺	6	3.22

Si⁴⁺およびCa²⁺は、それぞれ、酸素 4 配位、6 配位構造で安定であり、SiO₂およびCaOは、それらの中心となる物質である。そこで、酸素 4 配位の Si⁴⁺に対して $B_{Si} = 0$ に、酸素 6 配位の Ca²⁺に対して $B_{Ca} = 1$ にそれぞれ規格化するために、 B_M は、(2)式から計算される。

$$B_M = \frac{B_M^* - B_{Si}^*}{B_{Ca}^* - B_{Si}^*} \quad (2)$$

ここでの $B_{Si}^* = 0.32$ と $B_{Ca}^* = 1.38$ である。各陽イオンの配位数、 n_M および B_M の値を表 1 に示す。さらに、無添加の 51Ga₂O₃-49ZnO-0.1MnO の塩基度は、これらの組成が全て添加物であるとして、次の(3)式より計算し、図 6 にプロットした。

$$B = \sum n_M B_M \quad (3)$$

ここでの n_M は陽イオン分率である。図 6 では、無添加の 51Ga₂O₃-49ZnO-0.1MnO 粉末の塩基度 B に比べて塩基度 B_M が低い M_mO_n を添加したとき Mn²⁺の緑色発光の積分強度は増加した。一方、無添加に比べて塩基度が高い M_mO_n の添加によって Mn²⁺の緑色発光の積分強度は減少した。従って、本研究では、51Ga₂O₃-49ZnO の塩基度 B より塩基度 B_M が小さい M_mO_n は、酸素欠損欠陥すなわち歪んだ GaO₅⁷⁻の生成量を増加させる能力があり、塩基度 B より塩基度 B_M が大きい M_mO_n は、歪んだ GaO₅⁷⁻が消滅させる能力があることが明らかになった。本研究では、B₂O₃の添加によって歪んだ GaO₅⁷⁻が最も生成した 51Ga₂O₃-49ZnO-1B₂O₃-0.1MnO 粉末が最大積分強度の Mn²⁺の緑色発光を示し、緑色発光体として期待できることが分かった。

(4) 51Ga₂O₃-49ZnO- y B₂O₃-0.1MnO の残光スペクトルを、図 7 に示す。残光スペクトルには Mn²⁺

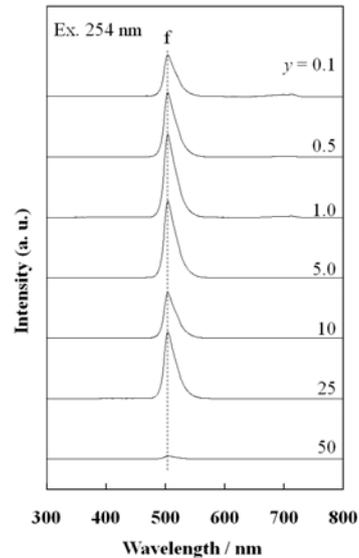


図 7. 51Ga₂O₃-49ZnO- y B₂O₃-0.1MnO 粉末の残光スペクトル

の ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 遷移によって緑色発光バンド f が、強く出現した。51Ga₂O₃-49ZnO-0.1MnO- y B₂O₃ 粉末の緑色発光バンド f の残光強度の時間変化曲線を図 8 に示す。時間変化でも、初期強度の大きい $y = 1$ のとき残光が強く長くなった。これは、ZnGa₂O₄ 結晶の成長速度が高く、より多くの酸素欠損欠陥が生成され、残光に関与するトラップ準位に、多くの電子もしくは正孔が捕獲されたために、Mn²⁺の残光強度が長く、増大したと考えられる。残光材料としては、51Ga₂O₃-49ZnO-1B₂O₃-0.1MnO が最も期待できると分かった。

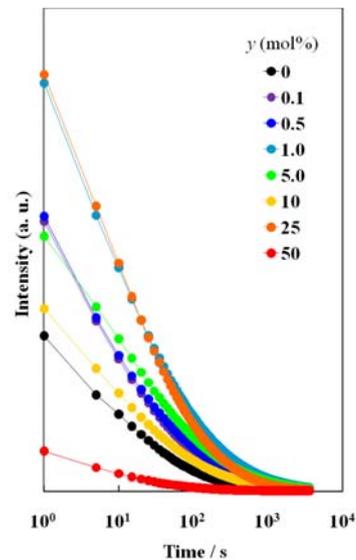


図 8. 51Ga₂O₃-49ZnO- y B₂O₃-0.1MnO 粉末の緑色発光バンド f の残光減衰曲線

(5) Re³⁺(Re: Eu, Tb, Ho および Er)を含有した 51Ga₂O₃-49ZnO 粉末の発光および励起スペクトルを図 9 に示す。全ての発光スペクトル

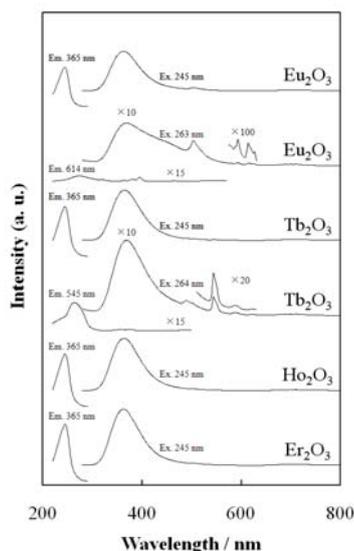


図 9. 51Ga₂O₃-49ZnO-xB₂O₃-0.1MnO 粉末の残光減衰曲線

には、360 nm の歪んだ GaO₅⁷⁻ による発光バンド、399 nm の Ga および O の欠損欠陥対による発光バンド、431 nm の GaO₆⁹⁺ の自己活性中心による発光バンドにより、幅広い発光バンドが、見かけ上 365 nm を最大として 300-600 nm にかけて出現した。Eu₂O₃ を添加した発光スペクトルには、Eu³⁺ の ⁵D₀ → ⁷F₁ および ⁵D₁ → ⁷F₃ 遷移に従った発光バンドが 590 nm 付近に、⁵D₀ → ⁷F₂ 遷移に従った発光バンドが 610 nm 付近に出現した。Tb₂O₃ を添加した発光スペクトルには、Tb³⁺ の ⁵D₄ → ⁷F_J 遷移 (J = 6, 5, 4 および 3) に従って 489, 545, 587 および 624 nm に出現した。また、365 nm の励起スペクトルには、歪んだ GaO₅⁷⁻ による励起バンドだけが 245 nm に共通して出現した。Eu₂O₃ を添加した 614 nm の励起スペクトルには、O²⁻ から Eu³⁺ への電荷移動、Eu³⁺ の ⁵H₆ ← ⁷F₀, ⁵D₄ ← ⁷F₀, ⁵G₂ ← ⁷F₀ および ⁵L₆ ← ⁷F₀ 遷移に従った励起バンドだけが、それぞれ 274, 320, 363, 382 および 395 nm に出現した。Tb₂O₃ を添加した 545 nm の励起スペクトルには、O²⁻ から Tb³⁺ への電荷移動、Tb³⁺ の ⁵H₆ ~ ⁵D₃ ← ⁷F₆ 遷移に従った励起バンドだけが、それぞれ、264 および 300-400 nm に出現した。4f-4f 励起バンドを励起することによって Eu³⁺ および Tb³⁺ の 4f-4f 遷移に従った発光が出現することが分かった。従って、これらの粉末の場合、歪んだ GaO₅⁷⁻ を励起しても、エネルギー移動によって希土類イオン Re³⁺ の 4f-4f 遷移に従った発光や残光を示さないことが分かった。従って、ZnGa₂O₄ スピネルをホストとして希土類元素イオンを、発光させることが困難であるが、歪んだ GaO₅⁷⁻ を励起することで、Mn²⁺ のような Zn²⁺ サイトに溶解する 2 価の遷移金属イオンの発光には、最適なホストであることが分かった。

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)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 和田 憲幸, 野田 雄太, 小島 一男, Mn²⁺ 含有 Ga₂O₃-ZnO 粉末の緑色残光への B₂O₃ の添加効果, 日本セラミックス協会 2011 年年会, 平成 23 年 3 月 17 日, 静岡大学浜松キャンパス (静岡県)
- ② Noriyuki Wada, Teruhisa Okuno, Yusuke Nishimura, Yuta Noda, Kazuo Kojima, Luminescence Properties of Ga₂O₃-ZnO-MnO with Various Oxide Additives, 3rd International Congress on Ceramics, 平成 22 年 11 月 15 日, 大阪国際会議場 (大阪府)
- ③ 和田憲幸, 西村祐亮, 小島一男, Mn 含有 Ga₂O₃-ZnO 粉末の発光特性に及ぼす添加物の効果, 日本セラミックス協会 2010 年年会, 平成 22 年 3 月 23 日, 東京農工大学 (東京都小金井市)
- ④ 奥野照久, 和田憲幸, 濱崎恵佑, 小島一男, 固相反応法で作製した Ga₂O₃-MO (M: Mg, Ca, Zn, Sr および Ba) 粉末の発光特性, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 平成 21 年 3 月 16 日, 東京理科大学 (千葉県野田市)

[その他]

ホームページ等

http://www.suzuka-ct.ac.jp/mse/md-web/mse/cms/mse_flipbook/mse_study/#/24

6. 研究組織

(1) 研究代表者

和田 憲幸 (WADA NORIYUKI)

鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・

准教授

研究者番号: 30342504