

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14598

研究課題名（和文）セラミックスのキラルな結晶構造が生み出す円偏光発光特性の研究

研究課題名（英文）Circularly polarized luminescence property of ceramics with chiral crystal structure

研究代表者

木崎 和郎 (Kizaki, Kazuro)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：00880535

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、キラルな結晶構造を持ったセラミックス蛍光体の円偏光発光（CPL）と結晶構造との相関を明らかにし、キラル無機化合物の既存の偏光応答理論を発光や励起状態の領域に拡張することを目的とした。本研究ではキラルセラミックスであるLaBSiO<sub>5</sub>に希土類イオンを添加した蛍光体単結晶をフラックス法によって育成した。蛍光体単結晶のキラリティをX線結晶構造解析により明らかにすると共に、CPL測定を行うことにより結晶構造のキラリティとCPL特性との相関を明らかにした。これによってキラルセラミックス蛍光体のCPL材料としての可能性を示すと共に、結晶中の希土類イオンのCPL特性を深く理解するための基礎を築いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、キラルセラミックスのCPL特性とキラル結晶構造との相関を明らかにした。キラルセラミックス中の希土類イオンのCPLはこれまで少数ながら報告があるが、結晶構造のキラリティを明らかにしたうえでCPLを測定した例は今回が初めてであり、キラル無機物質の偏光応答性についての新たな知見を与えており学術的に意義深い。またセラミックスの化学的・熱的安定性や経済性などを考えると、この結果はキラルセラミックス蛍光体がCPL材料として社会において広く利用できることを示している。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to clarify the correlation between circularly polarized luminescence (CPL) and crystal structure of chiral ceramic phosphors, and to extend the theory regarding the response to the polarized light of chiral inorganic compounds to fields of luminescence and excited states. In this study, single crystals of chiral ceramic phosphor, LaBSiO<sub>5</sub>, doped with rare earth ions were grown by the flux method. The chirality of the single crystals was determined by X-ray crystal structure analysis, and the correlation between the chirality of the crystal structure and CPL properties was clarified by CPL measurements. This study demonstrates the potential of chiral ceramic phosphors as CPL materials and provides a basis for a deeper understanding of the CPL properties of rare earth ions in crystals.

研究分野：無機物理化学

キーワード：キラルセラミックス 円偏光発光 希土類

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

キラリティは自然科学において重要な概念の一つであり、あらゆる分野で重要な役割を果たしている。有機化学や錯体化学では、光学活性や生理活性の原因となるため、膨大な研究が蓄積されている。一方無機化学では、キラルな結晶構造が存在するにもかかわらず、キラリティに着目した研究は進んでいない。近年になって、結晶のらせん構造に由来するらせん磁性や特徴的な磁気的相互作用が研究されるようになってきた。これまで、キラルな物質を評価するために、円偏光二色性(CD)分光法がよく用いられる。また近年では、キラルな物質が放つ円偏光発光(CPL)が注目されている。このCPLは励起状態のキラリティを反映しており、キラル物質の励起状態を研究する上で非常に興味深い。

無機キラル結晶の偏光応答性は、これまで旋光度やCDのデータをもとに理解されてきた。一方、CPLの研究はキラルな有機分子や希土類錯体を中心に進んできたことから、無機キラル結晶のCPLはこれまで数例が報告されているのみである。また、これらの研究では、CPLが測定された結晶の結晶構造のキラリティについて明示していない。近年キラルな結晶構造を持つLaPO<sub>4</sub>のキラリティをキラル分子の添加によって制御し、かつCPLを測定した例が報告されている[1]。この研究においても、結晶構造のキラリティそのものに関する言及はなく、添加したキラル分子のキラリティとCPLシグナルとの相関について議論している。したがって、無機キラル化合物のCPLをより深く理解し、さまざまな応用に展開するためには、結晶構造のキラリティそのものとCPLシグナルとの相関を明らかにしなければならない。

### 2. 研究の目的

そこで本研究課題では、キラルな結晶構造を持つセラミックス蛍光体単結晶を育成し、その結晶構造とCPL特性を評価することにより、結晶構造のキラリティとCPLシグナルとの相関を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) キラルセラミックス粉末の合成と各種分光測定

希土類イオンを添加したLaBSiO<sub>5</sub>などのキラルセラミックス粉末を合成する。添加された希土類イオンの置換サイトを明らかにするために、粉末試料のRietveld解析を行った。加えて、各種分光法により蛍光体の基礎分光特性を明らかにした。

#### (2) キラルセラミックス単結晶の育成と評価

キラルセラミックスLaBSiO<sub>5</sub>単結晶をフラックス法によって育成した。得られた単結晶について、偏光顕微鏡観察によって各結晶のキラリティのグループに選別した。他のキラルセラミックス単結晶のフラックス法による育成を試みた。フラックス法が適さないBa<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>9</sub>の単結晶は、東京大学物性研究所所有のFZ型単結晶育成装置を用いて育成を試みた。

#### (3) 単結晶のCPL測定と単結晶構造解析

奈良先端科学技術大学院大学の藤木道也教授との共同研究として、LaBSiO<sub>5</sub>:Eu単結晶のCPL測定を行った。合計23個の単結晶についてCPLを測定し、各結晶のキラリティを再確認した。LaBSiO<sub>5</sub>結晶のキラリティは結晶学的らせん軸の向きで決定されるため、SPring-8での測定データを用いた単結晶X線構造解析を行い、結晶構造のキラリティを決定した。

### 4. 研究成果

#### (1) キラルセラミックス粉末の合成と各種分光測定

LaBSiO<sub>5</sub>(LBSO)やLaBGeO<sub>5</sub>(LBGO)に希土類イオンを添加した蛍光体粉末を合成した。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を原料とし、固相法によって合成した。原料粉末を化学量論比で秤量・混練したのち、1000°Cで12時間焼成した。X線回折(XRD)測定によって、目的化合物が単一相で合成できたこと、およびLBSOやLBGOがキラル空間群であるP3<sub>1</sub>またはP3<sub>2</sub>に属するStillwellite型の結晶構造をとることを確認した。同様の合成条件を用いて、希土類イオンの濃度を1%~10%まで変化させたLBSOおよびLBGO蛍光体粉末を合成し

た。得られた蛍光体粉末について、XRD 測定の後希土類イオンが La サイトを置換すると仮定して Rietveld 解析を行った結果、測定データをよく再現した。また、これらの蛍光体粉末の発光特性を評価したところ、Eu イオンと Tb イオンを添加した試料については、濃度消光の影響はあるものの 10% まで濃度を増加させても強度の増大が確認された (図 1)。一方近赤外領域に発光を持つ Er イオンでは、1550 nm を中心に  $f-f$  遷移に由来する発光がみられたが、2% 以上の領域では濃度消光による発光強度の減少がみられた。

ここでは LBSO:Eu の発光特性の検討結果について記す。図 1 に LBSO:Eu の蛍光スペクトルを示している。392 nm 励起による鮮やかな赤色発光は、 $^5D_0$  準位からの遷移に帰属され、 $^5D_1$  準位からの発光はほとんど観測されなかった。220~500 nm の範囲で測定した励起スペクトルでは、320 nm より長波長側に  $f-f$  遷移に由来するピークが観測された一方、300 nm より短波長側には電子遷移はみられなかった。つまり、測定された発光は光吸収した母材からのエネルギー移動ではなく、希土類イオンの直接励起によるものである。これは従来のホウ酸塩などと同様の励起メカニズムである。 $^5D_0$  から  $^7F_2$  への遷移は対称性に敏感な電気双極子遷移に、一方  $^7F_1$  への遷移は対称性には鈍感な磁気双極子遷移に帰属される。これらの発光強度の比は Eu イオンが占めるサイトの対称性を端的に示す指標として知られている。同じ 9 配位でありながら  $C_2$  サイトシンメトリーを持つ  $LaBO_3:Eu5\%$  での  $^7F_2/^7F_1$  比が

2.3 であった一方、LBSO:Eu5% の  $^7F_2/^7F_1$  比は 2.9 であり、LBSO における  $C_1$  という低い対称性を反映している。 $LaBO_3$  の  $^7F_2$  への遷移が 605~640 nm の範囲に位置しているのに対して、LBSO:Eu5% ではより短波長側の 595 nm 程度まで広がっている。これは、 $LaBO_3$  の La サイトよりも LBSO の La サイトのほうが、強い結晶場にさらされていることを示唆している。両者の結晶構造において  $LaO_9$  多面体の平均 La-O 距離はほとんど変わらない。 $LaBO_3$  では La イオンには  $BO_3$  ユニットの O 原子が配位しているが、LBSO では  $BO_4$  ユニットの O 原子に加えて  $SiO_4$  ユニットの O 原子が配位している。この  $BO_3$  ユニットの  $LaBO_3$  から  $BO_4$  ユニットの LBSO への結晶学的変化と  $SiO_4$  ユニットの存在が、結晶場の変化を引き起こしていると考えられる。

## (2) キラルセラミックス単結晶の育成と評価

結晶構造のキラリティと CPL との相関を明らかにするためには、蛍光体単結晶を育成し、単結晶のキラリティを結晶学的に決定しなければならない。 $Li_2MoO_4$  をフラックスとして LBSO:Eu 単結晶の育成を試みた。 $Li_2MoO_4$  と LBSO の比率を 1:5 になるよう化学量論比で秤量・混合し、白金つばに充填した。その後 1050 で 10 時間保持し融体の均質性を高めたのち、850 まで 80 時間かけて徐冷した。フラックスを熱水に溶解させることによって、育成した単結晶を回収した (図 3)。同様の手順で、Eu イオンを 5% 添加した LBSO:Eu 単結晶も育成した。

得られた単結晶の一部を粉砕し、XRD 測定を行い、stillwellite 型結晶構造を持った LBSO が得られたことを確認した。Eu 添加 LBSO 単結晶の発光特性は LBSO:Eu 粉末のそれと同等であったが、結晶性を反映して発光ピークは鋭くなった。発光寿命を測定した結果、2.6 ms であった。発光の内部量子収率は発光スペクトルの積分強度と発光寿命から計算することができ、LBSO:Eu について計算した結果 88% と良好な値を示した。

$Ba_3Y_4O_7$  は東京大学物性研究所が保有する FZ 型単結晶育成装置を用いた単結晶育成を試みた。しかし、熔融状態での粘度が小さく、試料棒の熔融部を維持することができなかった。そのため、後の実験では LBSO に焦点を絞った。

## (3) 単結晶の CPL 測定と単結晶構造解析

得られた LBSO:Eu 単結晶は、偏光顕微鏡のクロスニコルを用いて左右のキラリティをもつ単結晶のグループに選別した。その後、SPring-8 の BL02B2 において、単結晶 XRD 測定を行った。構造解析の結果、それぞれ

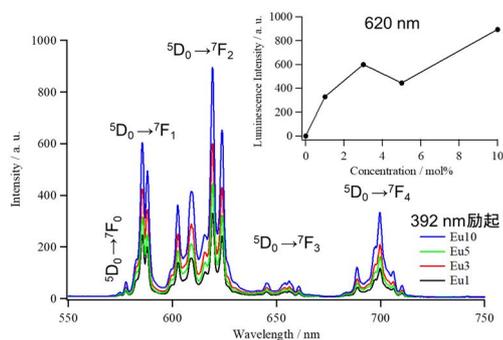


図 1, LBSO:Eu の蛍光スペクトルと蛍光強度 (620 nm) の Eu 濃度依存性 (挿入図)

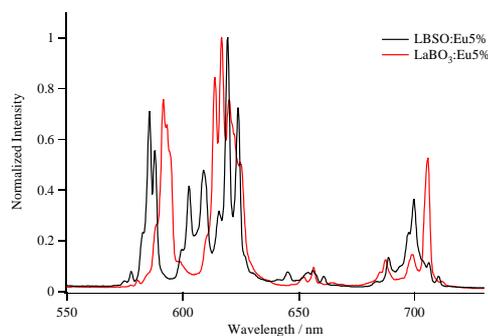


図 2, LBSO:Eu5% と  $LaBO_3:Eu5\%$  の規格化した蛍光スペクトルの比較。



図 3, LBSO:Eu 単結晶の顕微鏡写真。

のグループの結晶が  $P3_1$  および  $P3_2$  の空間群を持つキラリな関係にあることを確認した (図4)。また、奈良先端科学技術大学院大学の藤木道也教授が保有する CPL 測定装置を用いて、選別した単結晶の CPL スペクトルを測定した。図5は、 $P3_1$  (黒) と  $P3_2$  (赤) の CPL シグナルを示している。図5の CPL スペクトルにおいて、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  と  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  の遷移は比較的強い CPL シグナルを示した。また、 $P3_1$  結晶は 584 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ), 607 nm, 616 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) 付近に負のピーク、601 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ), 621 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) 付近に正のピークを示したが、 $P3_2$  結晶は  $P3_1$  結晶とは逆の符号の CPL シグナルを示した。CPL の符号反転は、 $P3_1$  と  $P3_2$  のような結晶のキラリティが鏡像関係にあるためである。今回の結果は、バルクセラミックス単結晶で、結晶のキラリティを決定しながら CPL を観察した初めてのケースである。

LBSO:Eu の CPL 効率 $g_{lum}$ は、次式で定義される非対称因子  $g_{lum}$  で評価した。

$$g_{lum} = \frac{CPL}{PL} = \frac{I_L - I_R}{(I_L + I_R)/2}$$

LBSO:Eu の  $g_{lum}$  値は、 $P3_1$  結晶では  $-5.1 \times 10^{-3}$  (583.8 nm,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) と  $-3.5 \times 10^{-3}$  (616.0 nm,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ )、 $P3_2$  結晶では  $+0.012$  (583.3 nm) と  $+5.9 \times 10^{-3}$  (617.5 nm) と見積もられた。これまでに報告されている最大の  $g_{lum}$  値は、溶液中の単核  $Eu^{3+}$  錯体の  $g_{lum} = |1.38|$  や超分子錯体の  $g_{lum} = |1.45|$  である[2, 3]。しかし、一般に固体状態での  $g_{lum}$  値は、化学組成や配位構造の種類にもよるが、 $10^{-3}$  から  $10^{-2}$  のオーダーになる傾向がある。これらの値を考慮すると、本研究で得られた最大の  $g_{lum}$  値である  $+0.012$  は CPL 材料としての応用に期待が持てる大きさである。

## 参考文献

- [1] L. Tan, et al., *Nano Lett.*, 2023, **23**, 4384-4389.
- [2] J. L. Lunkley, et al., *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 12724-12732.
- [3] J. Kumar, et al., *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 9885-9888.

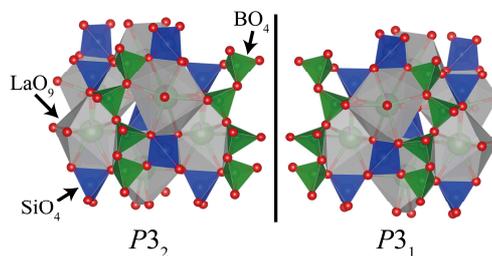


図4. LBSO:Eu 単結晶の結晶構造とそのキラリティ。グレー:  $LaO_9$ 、青:  $SiO_4$ 、緑:  $BO_4$ 、赤: 酸素。

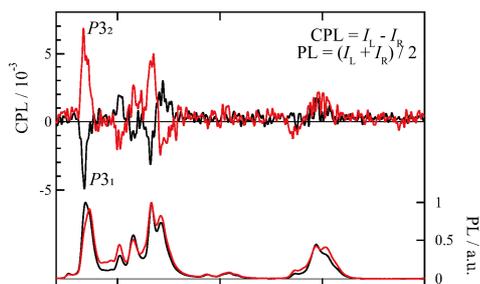


図5.  $P3_1$  (黒線) および  $P3_2$  (赤線) の LBSO:Eu 単結晶の CPL スペクトル。CPL スペクトルは 616 nm のピークで規格化されている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 木崎和郎、築場豊、渡辺康裕、井上博之
2. 発表標題 希土類を添加したホウケイ酸ランタンの発光特性 - C1対称サイトでの発光 -
3. 学会等名 The 31st Meeting on Glasses for Photonics 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木崎和郎、築場豊、渡辺康裕、井上博之
2. 発表標題 Dy添加LaBGeO5ガラスの発光特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木崎和郎
2. 発表標題 キラルセラミックスを用いた円偏光発光材料の開発
3. 学会等名 公開シンポジウム「光がもたらす未来社会～IC0の新たな発展に向けて～」
4. 発表年 2023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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------