

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656391

研究課題名(和文) ナノ結晶化ガラスの欠陥構造制御と蓄光特性

研究課題名(英文) Defects modification and light energy saving in nano-structured glass ceramics

研究代表者

藤原 巧 (Fujiwara, Takumi)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10278393

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「環境調和」、「安価・低コスト」、「省エネ」という環境調和型の持続社会を構築するために必要な社会要請に応えるため、ガラスにおけるナノ結晶化や熱処理により誘起される欠陥構造制御を活用する発光特性の発現と蓄光材料開発を進めた。これは、太陽光エネルギーの中で、従来は効率的に活用されていない波長の短い光エネルギーを、時間かつ周波数(波長)の観点から高効率利用が可能な形態へと変換させる画期的な技術である。

具体的には、元素戦略的な観点から、希土類フリー酸化物発光体やガラス結晶化により誘起される欠陥構造が起源となり、発光の時間制御による蓄光効果が高効率に発現する新機能材料の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：It is very important that the severe saving of all kind of energy and multi-purpos e use of solar energy for maintaining the human society developed by the industrial technology until the f uture next generation. We fabricated the novel nano-structured glass ceramics by using precise controlled heat-treatments with the modification of the oxygen deficient vacancies during glass crystallization. The newly developed crystallized glass of the single crystalline phase of zirconia (oxide zirconium) with mono clinic symmetry was successfully obtained for the first time in our best knowledge. It has been found that the long lasting emission with green light from the obtained crystallized glass in this rare-earth free g lass system was obtained, and this is promising properties for high efficient conversion of solar lights i n amorphous Si materials, which are quite useful for realizing thin film and cost-effective solar panel.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：残光・蓄光特性 希土類フリー発光体 ガラス結晶化 欠陥構造制御

1. 研究開始当初の背景

現在、広く使用されている各種発光材料は、半導体を除くとほぼ全てが希土類添加材料といえる。希土類元素は、良く知られているように、地球資源の中では最も希少かつ偏在している元素であり、この一群の元素によってもたらされる各種機能性(発光、磁性など)を代替する新元素・新構造材料の創製は、特に資源欠乏にあるわが国においては、極めて重要な開発指針となっている。しかしながら、希土類元素のもたらす多彩かつ高効率な発光特性は他元素材料への置き換えを容易にせず、希土類フリーの発光材料開発は遅々として進展していない。

本研究開発においては、環境調和の点から希土類フリー、安価・低コストな材料供給を可能とするガラス材料を用いて、省エネルギーに資する蓄光特性を特徴とする全く新しい発光・蓄光材料の開発を目的とし、その実現に向けて、これまでには報告例のない、ガラスのナノ結晶化により導入される、欠陥構造の形成と制御に関わる挑戦的萌芽研究を提案する。

研究代表者(藤原)は、これまでにガラスの結晶化/光結晶化に関する多くの重要な研究業績を上げており、世界に先駆けて、(1)ナノワットで動作する結晶化ガラス・アクティブファイバ素子の開発や、(2)希土類フリーで量子収率90%を超える低融点ガラス発光材料の開発に成功している。新規な結晶化ガラス開発と光学物性研究、ならびに高機能材料/デバイス化展開に関しては、他の追従を許さない研究開発力を有すると自負している。

2. 研究の目的

本研究開発においては、希土類フリー(環境調和)ガラス・セラミックス材料(安価・低コスト)蓄光特性(省エネ)を特徴とする全く新しい発光・蓄光材料の開発を目的とする。特に、ガラス結晶化により誘起される前例の無い蓄光現象の特性評価と機構解明を行い、それらの知見を新たな機能材料開発へと展開する。以下にこの目的達成のために必要な具体的項目について明示する。

- ・ガラス結晶化により誘起される欠陥構造形成(欠陥種・量、エネルギー準位など)
- ・結晶化プロセスとキャリア捕獲構造との関係(キャリア捕獲特性の制御性など)
- ・発光・蓄光特性および光学透明性の評価(量子収率、残光時間特性など)

3. 研究の方法

従来、結晶化ガラスは、析出する結晶相とガラス相の両者の特徴を併せ持つ複合構造・多機能材料として研究が進められてきた。ガラスには本来備わっていない、結晶のみが

有する2次光非線形性を示す結晶化ガラス開発はその典型的な例である。今回新たに採用する研究手法は、ガラス結晶化により、本来のガラス相と析出する結晶相という、異なる相構造が連続的に変化しつつ共存する境界領域に、格子欠陥を伴った結晶相(あるいはガラス相)が安定的に存在し、それらの欠陥構造が結晶相(またはガラス相)の発光特性にキャリア捕獲中心として電子遷移的な影響を及ぼすことを利用する点にある。これは、ガラスの結晶化により、ガラスにも結晶にも安定に存在しないナノスケールの機能(不純物・欠陥)構造が誘起されていると考えられ、ナノ結晶化ガラスの新しい開発方向を示す結果となる。さらに、これらの特性発現は、結晶化の制御により透明性をある程度失わずに行うことが可能である。さらなる透明性の実現に向けて光結晶化やガラス組成の検討を行い、光学用途としてナノ結晶化=高透明性の達成が可能と考えている。

上記の新機能材料実現に向けて、ガラス結晶化や還元熱処理の精密制御などにより導入される、酸素欠乏型欠陥の形成と制御という新しいアプローチを実施した。高機能発現の起源構造として、結晶化ガラスにおけるナノスケールの不純物や欠陥を積極的に誘起する研究はこれまでにほとんど例がなく、挑戦的萌芽研究として相応しい。本研究で10時間程度の残光特性を示す透明ナノ結晶化ガラスの開発指針が得られれば、太陽電池の夜間発電を補完する蓄光型省エネ設備(夜の太陽)の実現が期待される。透明なため既存の太陽光パネルに被せるだけで、日中は本来の発電機能を損なわず、太陽電池ではほとんど利用されない紫外光成分により発現する残光を夜間に利用する。ベースは希土類フリーガラスであることから極めて簡便で安価な装置・部材となり得る。

なお本研究の実施場所は東北大学・大学院工学研究科・応用物理学専攻・光物性学研究室である。本提案については、研究代表者である藤原と実験協力者(大学院生2~3名)が担当する。両者の協力関係は、藤原がガラス結晶化による欠陥生成を主に担当し、協力者は試料として最適に使用されるガラスの組成・作製等の材料開発と光学(発光・蓄光)特性・解析を主に担当した。

4. 研究成果

当初の目標を、「欠陥構造の形成と発光・残光に関する基本特性評価」と設定した。熱処理やガラス結晶化によるナノ構造制御により誘起される欠陥構造を明らかにする実験として、電子スピン共鳴法や分光学的手法(非弾性光散乱)を試行した。以下に研究成果を示す。

(1)電子スピン共鳴により、典型的な酸化物セラミックスである酸化ジルコニウムの残光特性が酸素欠陥に起因する現象である

ことを明らかにした。

(2) 酸化ジルコニウムの残光特性は熱処理温度や雰囲気、さらには結晶の構造相転移と強く関連し、各種条件の最適化により希土類フリー残光体として有望であることを示した。

(3) 酸化物半導体を析出する結晶化ガラスにおいて、結晶化によりガラスでは発現しない残光特性が現れ、その起因はガラス結晶化に伴い生成される格子間元素によることを初めて見出した。

上記の新たな基本的知見(1)~(3)を踏まえて「酸化ジルコニウムを析出する結晶化ガラスの探索と発光・残光に関する基本特性評価」を実施した結果、各種のガラス組成の最適化を行い、熱処理によるガラス結晶化により、酸化ジルコニアがほぼ単相で析出する新規ガラス系の発見に世界で初めて成功した。

次頁の図1に、この典型的な酸化物セラミックスである酸化ジルコニウムを析出する結晶化ガラスについて、730 で熱処理した場合に、その熱処理時間が長くなるにしたがって、正方晶系から単斜晶系に結晶対称性が変化する様子を示す。これは、単純な酸化ジルコニウム結晶では見られない相転移現象であり、結晶化ガラス特有の結晶析出形態である。さらに主相である単斜晶系の酸化ジルコニウムは、その低対称性に起因する欠陥導入が可能であり、したがって発光・残光特性に優れることは、先に示した基本実験により明らかにされており、目標とするターゲット相の析出に成功したといえる。

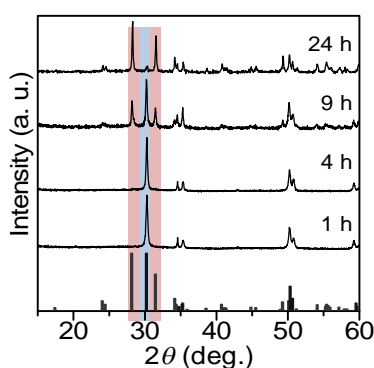


図1 結晶化ガラスのXRD構造解析

この結晶化ガラス試料について、残光特性を評価したところ、図2に示すように波長470nm付近にピークを持つ緑色光の残光特性を初めて観測した。この発光波長は、アモルファスシリコンの光吸収ピークにほぼ合致しており、高効率な光電変換を可能とする。例えば、日中に太陽光の紫外領域を吸収し、波長変換により得られる緑色光を夜間中に

発光させることが可能となれば、本来は発光量ゼロの時間帯でも「夜の太陽」として電力供給が可能となる。今回の結果は、約1時間程度の残光特性であるが、これを10時間程度まで伸長することが実用化を目指した今後の課題となる。

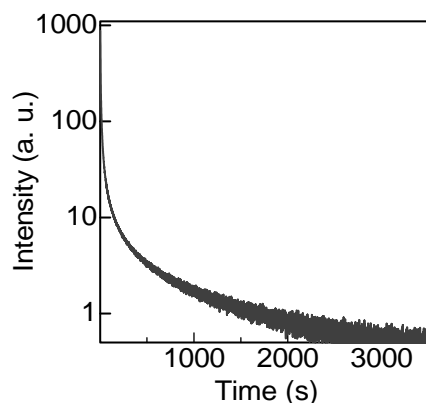


図2 新開発結晶化ガラスの残光特性

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6件)

Y. Takahashi, T. Fujiwara, Structural relaxation and quasi-elastic light scattering in glass: Approach by ferroelectric and ionconducting phases, Scientific Reports, 査読有, 2巻, 2012年, 714/1-6

DOI: 10.1038/srep00714

H. Masai, T. Fujiwara, Correlation between emission property and concentration of Sn²⁺ center in the SnO-ZnO-P2O5 glass, Optics Express, 査読有, 20巻, 2012年, 27319-27326

DOI: 10.1364/OE.20.027319

Y. Takahashi, T. Fujiwara, Formation of Zn defects in willemite-type Zn₂GeO₄ during supercooled liquid-crystal phase transition, Applied Physics Letters, 査読有, 98巻, 2011年, 221907/1-3

DOI: 10.1063/1.3597300

[学会発表](計7件)

T. Fujiwara, Crystallization in Glass: Novel Functional Materials for Photonic Application, The 6th Symposium on Functional Glasses and International Forum on New Photoelectric Materials (基調講演), 2012年11月20日, 中国・Guangzhou

大学

Y. Takahashi, T. Fujiwara, Photo-luminescence in Mineral-Derived Titanosilicates with Various Ti-Polyhedral Types for Rare-Earth Free Phosphor, Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, 2012年6月4日, 奈良

H. Masai, T. Fujiwara, White Light Emission of Rare Earth-Free Phosphate Glass, International Symposium for Phosphor Materials (招待講演), 2011年11月21日, 新潟

〔図書〕(計4件)

正井博和、藤原 巧, ニューガラスフォーラム社, NEW GLASS, 2011年, 20-25 ページ

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 白色発光ガラス、ガラス被覆発光素子及び発光装置

発明者: 正井博和、藤原 巧

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2011-024190

出願年月日: 2011年04月07日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/fujiwara-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 巧 (FUJIWARA, TAKUMI)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 10278393