

平成 26 年 6 月 22 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655170

研究課題名(和文)酸化ストロンチウム高圧相単結晶の未知物性

研究課題名(英文)Unknown properties of single crystal of high-pressure phase of strontium oxide

研究代表者

斉藤 秀俊 (SAITOH, Hidetoshi)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：80250984

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：NaCl型(B1)構造のMO酸化物に10 GPa以上の高圧をかけて処理することによりCsCl型(B2)構造のMO酸化物に変態することが知られている。金属EDTA原料から出発したSrOを還元雰囲気中で焼成したところ、B2構造SrOが常圧で得られた。2at.%Euを添加したところ、紫外線励起により456 nmの高輝度な青色発光が高圧相から得られ、水中でもこの青色発光が30日間確認できた。高圧相SrO:Eu²⁺蛍光体は板状の10 nm程度のナノSrO結晶体からなっていた。このナノ結晶を成長させるために、大気開放型CVD法ならびにキレートフレーム法によりSrOの合成を試みたが、B1構造のみが得られた。

研究成果の概要(英文)：It is well known that CsCl-type (B2) structure of MO oxides is obtained by treatment of NaCl-type (B1) structure of MO oxides under high pressure more than 10 GPa. We successfully obtained B2 structure of SrO under an atmospheric pressure using our original technique. Blue emission at 456 nm was obtained from B2 SrO:2at.%Eu in water. The emission continued more than 30 days. The B2 SrO:2at.%Eu phosphor consisted of nano-sized crystallites with a size of approximately 10 nm. Although atmospheric pressure CVD method and chelete frame method were introduced to obtain mm-sized crystallites, only B1 structure of SrO was obtained.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：酸化ストロンチウム 還元焼成 蛍光体 結晶構造 CVD フレーム 高圧相 電子顕微鏡法

1. 研究開始当初の背景

図1に示すようなNaCl型(B1)構造のMO酸化物に10 GPa以上の高圧をかけると図2に示すようなCsCl型(B2)構造のMO酸化物に変態することが知られている。このB2結晶相は高圧下でのみ安定であり、圧力を開放することでもとのB1結晶に戻るのが定説であった。

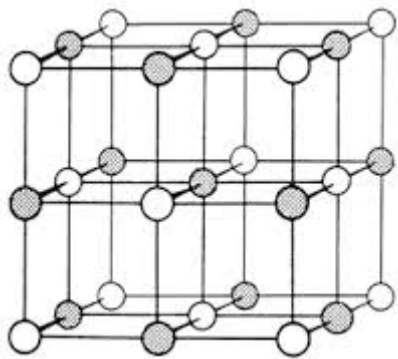


図1 NaCl型(B1)構造

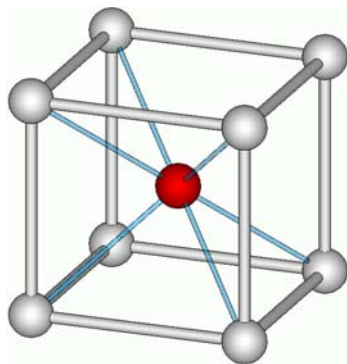


図2 CsCl型(B2)構造

ところが、本研究グループの独自技術である金属エチレンジアミン四酢酸塩 (EDTA) 原料を大気焼成で合成したSrOを原料とし、それを還元雰囲気中で焼成したところ、B2構造SrOが常圧で得られた。これは常圧で安定な結晶である。

この結晶を利用して、B2構造SrOの基礎特性を調査することができると着想した。B2構造SrOの予想される特性として、一般的なB2酸化物が有するような耐水性や高輝度ルミネセンスが挙げられる。特に安定した結晶構造に裏打ちされた、時間経過や温度変化に強いルミネセンスが期待できる。

常圧で安定な相が得られるのであれば、この結晶のルミネセンスの時間変化や温度変化特性を調査することが可能であり、新材料の新たな工業的展開が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、常圧下においてSrOのB2相の合成と評価をおこなう。特にB1構造SrOを出発原料とした還元焼成法でmmサイズの単結晶を挑戦的に合成する。もし得られな

い場合には、大気開放型化学気相析出 (CVD) 法あるいはキレートフレーム法も合成方法として選択する。

3. 研究の方法

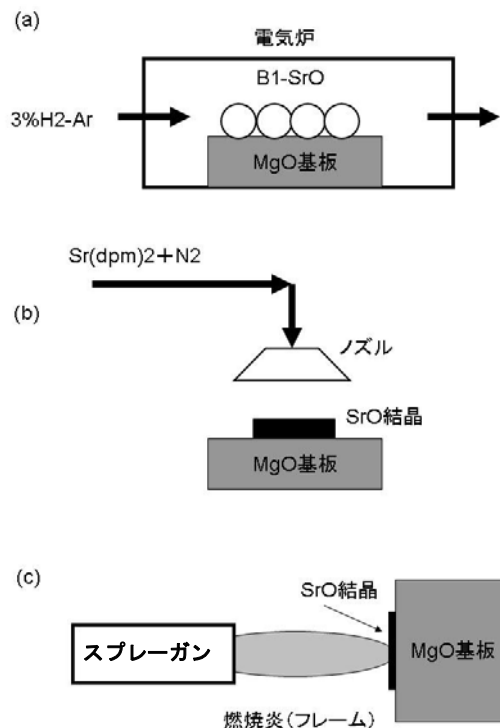


図3 本研究で用いた結晶合成法

ここで、還元焼成法とは、図3(a)に示すように、MgO基板上のB1構造SrOを出発原料として電気炉中に静置し、3% H_2 -Ar雰囲気中で1500°Cにおいて適切な時間処理する。試料はMgO基板とともに評価に資する。

大気開放型CVD法は酸化物薄膜の合成手法である。 N_2 をキャリアガスとして650°Cで加熱したMgO単結晶基板上あるいはSi単結晶上に堆積物を得る。前駆体原料にはビス(ジピバロイルメタナト)ストロンチウム($Sr(dpm)_2$ 、高純度化学製)を用いる。この原料を300°Cに加熱された気化器に挿入して気化させ、キャリアガスも300°Cで予備加熱してから気化器に5.0 l/minの流量で導入する。気化器からノズルまでの配管温度を310°Cに設定し途中の再結晶を避けている。ノズルから大気に放出された原料は、大気中ならびに加熱した基板上で反応し、堆積物を形成する。

キレートフレーム法では、熱源に H_2-O_2 燃焼フレームを選択する。原料は、ニトリロ三酢酸ストロンチウム($Sr-NTA$)粉体(中部キレスト)を用いた。原料を粉体供給装置(5MPE:Sulzer Metco)に投入し、スプレーガン(6P-II:Sulzer Metco)へ N_2 によって搬送する。燃焼フレーム中で分解・酸化した粒子

は MgO 基板の上に堆積すれば厚膜となり、そのまま冷却すれば粒子となる。粒子の場合にはふるい(目開き: 28 μm 東京スクリーン)を用いて捕集する。

得られた SrO 試料の結晶構造を X 線回折(XRD)装置(Rigaku, Ultima IV)により調査した。

次に Sr-EDTA 錯体と Eu-EDTA 錯体あるいは Ce-EDTA 錯体を混合焼成して得られた SrO:Eu あるいは SrO:Ce 系酸化物仮焼粉体とエタノールを混合し、(110)MgO 単結晶基板の上に滴下乾燥後、3 vol.%H₂+Ar 還元雰囲気下において、1500°Cで焼成した。同様に大気開放型 CVD 法あるいはキレートフレーム法でも SrO:Eu 酸化物を得た。

得られた試料のフォトルミネッセンス(PL)特性を蛍光分光光度計(JASCO, FP-6500)で評価した。また劣化試験として、試料を超純水 30 ml 中に浸漬させた後の、0-30 日間経過後の XRD 及び PL を測定した。さらに、本 SrO:Eu 蛍光体の水との反応性を評価した。

4. 研究成果

還元焼成法で得られた全てのノンドーブ SrO 試料の X 線構造解析を行ったところ、B2 構造の特徴である酸素 8 配位構造 SrO がすべての試料で確認された。再現性のよい実験であることが分かった。しかしながら、詳細な結晶構造解析の結果、結晶系は立方晶ではなく正方晶で、格子定数 a_0 と c_0 の値がわずかに異なっていた。高压相 B2 構造とは決定的に異なることが新たに判明した。常圧で構造を準安定状態に維持するための変態だと考えられる。

図 4 に各 Sr/Eu 比の原料を用いて得られた SrO:Eu²⁺蛍光体の XRD プロファイルを示す。Eu²⁺濃度の増加に伴い、SrO:Eu²⁺蛍光体の回折パターンは、顕著に変化した。Eu 10at.%以下では格子定数 a_0 , b_0 , c_0 の値がわずかに異なった斜方晶系の酸素 8 配位構造 SrO の回折パターンが確認された。更に Eu²⁺濃度が増加すると、酸素 8 配位構造 SrO の回折パターンは消失し、特に Eu 80at.% 以上(図 4 (II)(g)-(h))では、既存の Eu₂O₃ 結晶(ICDD card No.03-065-3182)の存在等が確認され、酸素 8 配位構造 SrO の回折パターンは完全に消失した。

図 5 に各 Sr/Eu 比の原料を用いて得られた SrO:Eu²⁺蛍光体の励起波長 325 nm における各 PL スペクトルを示す。Eu 濃度の増加に伴い、2at%以上で発光ピークはそれぞれ 456、462、465 nm と長波長側にシフトし、発光強度も減少した。特に 5at%以上で急激に濃度消光を示すことがわかった。

これらの結果より、得られた高压相 SrO:Eu²⁺青色蛍光体の準安定状態を維持できる Eu²⁺濃度は、10at.%以下であることがわかった。

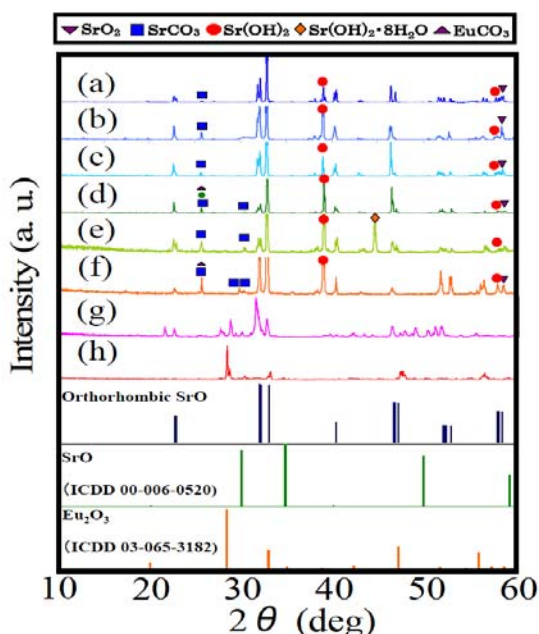


図 4 各 Sr/Eu 比の原料を用いて得られた SrO:Eu²⁺蛍光体の XRD プロファイル。(a) Eu:0at.%, (b) Eu:2at.%, (c) Eu:5at.%, (d) Eu:10at.%, (e) Eu:20at.%, (f) Eu:50at.%, (g) Eu:80at.%, (h) Eu:100at.%の添加を SrO に対して行っている。

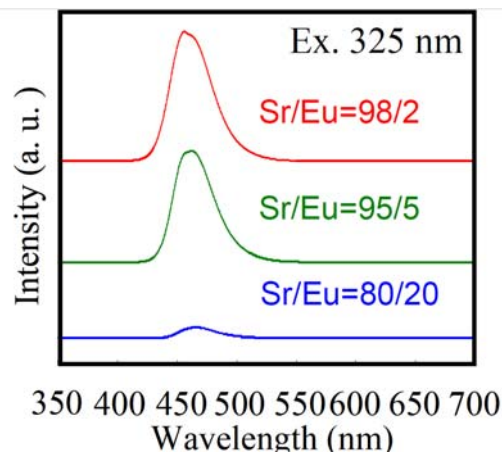


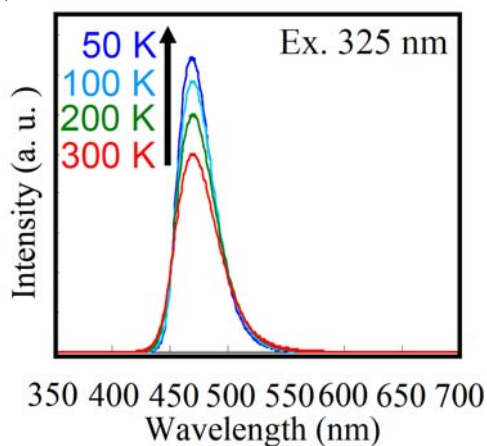
図 5 各 Sr/Eu 比の原料を用いて得られた SrO:Eu²⁺蛍光体の XRD プロファイル。

耐水試験を実施した。単結晶 MgO 基板の上に得られた試料の水中における 0-30 日間経過後の X 線回折の結果より、試験前は、主に斜方晶の 8 配位構造 SrO の回折線を示したのに対し、5 日目以降は SrCO₃ 結晶の回折線が顕在化した。励起波長 325 nm における水浸漬後 0-30 日目の各 PL スペクトルを確認したところ、試験前には高輝度な 456 nm を中心とする青色発光ピークを示したにもかかわらず、5 日後に微弱な 456 nm を中心とする青色発光に加え、400 nm を中心とする紫外発光を示した。青色発光は、30 日後においても確認でき、8 配位 SrO:Eu²⁺蛍光体

は約 5 日間の化学的安定性と 1 ヶ月の青色発光を示す事がわかった。

図 6 に高圧相 SrO:Eu²⁺青色蛍光体の 300-50 K における得られた(a)励起波長 325 nm での発光スペクトル、(b)蛍光波長 460 nm での励起スペクトルをそれぞれ示す。(a)発光スペクトル上で常温 300 K において 456 nm の青色発光ピークを得た。その青色発光ピークは温度低下に伴いピーク波長を変えず強くなった。(b)波長 460 nm の励起スペクトル上では、常温 300K において 400 nm 付近に最大吸収帯を示した。ピーク解析結果より 320, 360, 380, 400, 430 nm 付近に吸収帯がある事が分かった。各吸収帯の強度は、温度低下に伴い強くなった。以上より、高圧相 SrO:Eu²⁺は熱失括過程の影響が小さく、発光効率が優れていることがわかった。

(a)



(b)

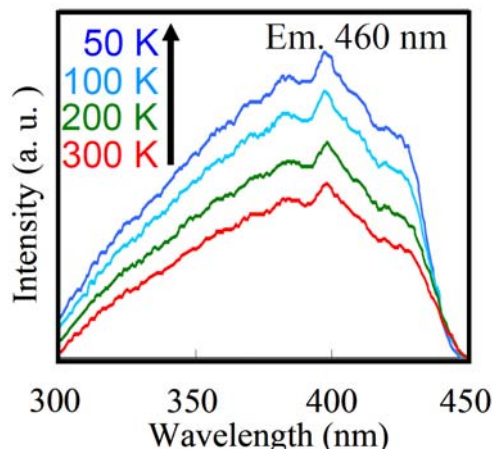


図 6 高圧相 SrO:Eu²⁺青色蛍光体の 300-50 K における(a)励起波長 325 nm での発光スペクトル、(b)蛍光波長 460 nm での励起スペクトル。

B2-SrO:Eu 結晶の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。図 7 は加速電圧 80 kV における TEM 像で(a) 高圧相 SrO:Eu²⁺蛍光体、(b) SrO:Eu²⁺ペレット、そして(c)原料 SrO:Eu 仮焼粉末をそれぞれ示す。高圧相

SrO:Eu²⁺蛍光体は板状の幅約 14 nm のナノ SrO 結晶体がアモルファス相中に確認され、格子像中の縞の間隔は計算により得た斜方晶系高圧相 SrO 結晶の(101)面の面間隔 ($d: 2.72 \text{ \AA}$)に一致した。一方 SrO:Eu²⁺ペレットでは多くの結晶粒界が確認され、格子像中の間隔が SrCO₃ 結晶の(220)面の面間隔 ($d: 2.55 \text{ \AA}$)に一致した。また、原料 SrO:Eu 粉でも (b)と同様に多くの結晶粒界を含んでおり、その格子像は SrCO₃ 結晶の(220)面の面間隔に一致した。つまり、得られた高圧相 SrO:Eu²⁺青色蛍光体は、従来 SrO と微細構造が異なっており、ナノ結晶構造体を有する蛍光材料であることがわかった。

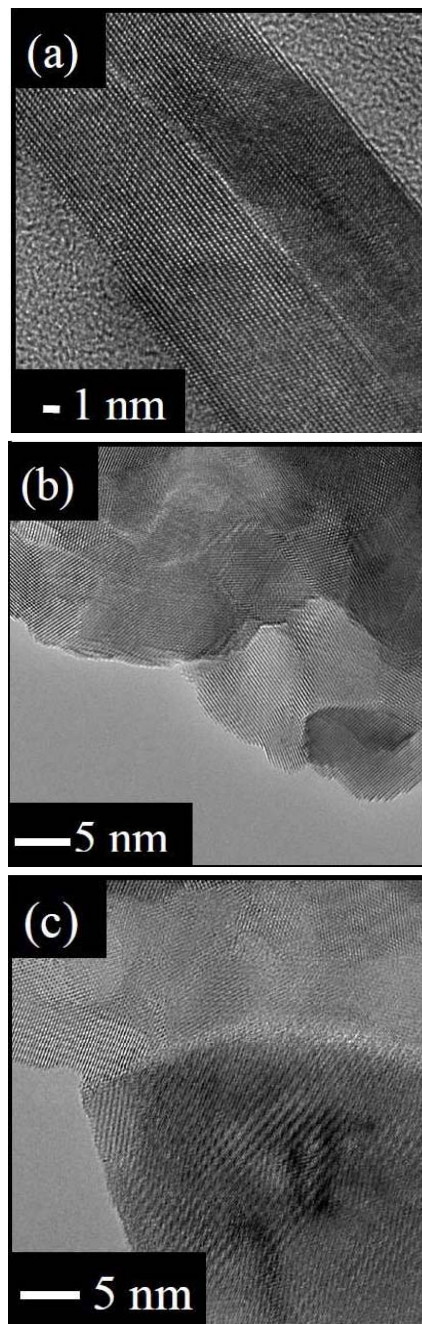


図 7 加速電圧 80 kV における TEM 像 (a) 高圧相 SrO:Eu²⁺蛍光体、(b) SrO:Eu²⁺ペレット、(c)原料 SrO:Eu 仮焼粉末

SrO に Ce を添加したところ、新たな蛍光体になることがわかった。図 8 に励起波長 325 nm における 300K での試料の PL スペクトルを示す。得られた蛍光体は、400 nm に発光ピークを有する紫外発光を示した。断面観察から試料中の各 Sr、O、Ce の元素分布は均一であった。

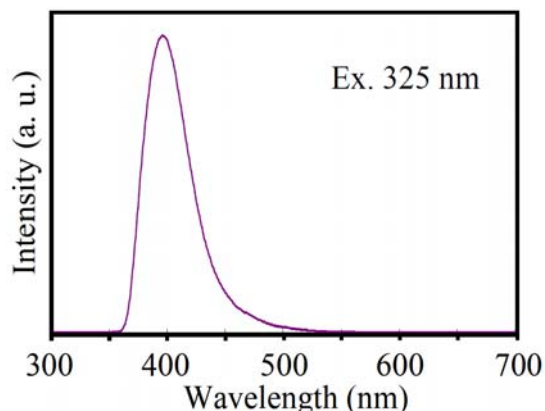


図 8 励起波長 325 nm における 300K での SrO : Ce 試料の PL スペクトル

大気開放型 CVD 法を用いて SrO 結晶を合成した。Si 基板上に得られた Sr(dpm)₂ 原料由来の 60 min 合成した堆積物の表面走査型電子顕微鏡(SEM) 像を図 9 に示す。六角形状のウイスキーが得られた。このウイスキーの直径は、約 15 μm であった。X 線回折の結果、この試料からは B1-SrO に帰属される回折線が得られたものの、B2-SrO に帰属される回折線は得られなかった。

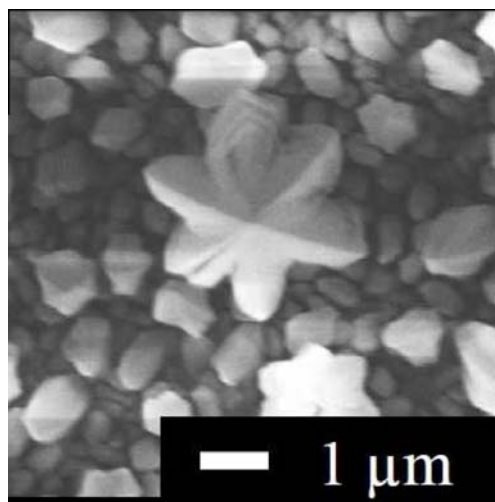


図 9 Sr(dpm)₂ 原料由来の大気開放型 CVD 法により得られた堆積物の SEM 像。

図 10 にキレートフレーム法で得られた試料の XRD パターンを示す。得られた粒子の XRD パターンは、SrO, SrO₂, SrCO₃ および Sr(OH)₂ の ICDD カードパターンと合致した。しかしながら、B2-SrO 結晶の合成には至らなかった。

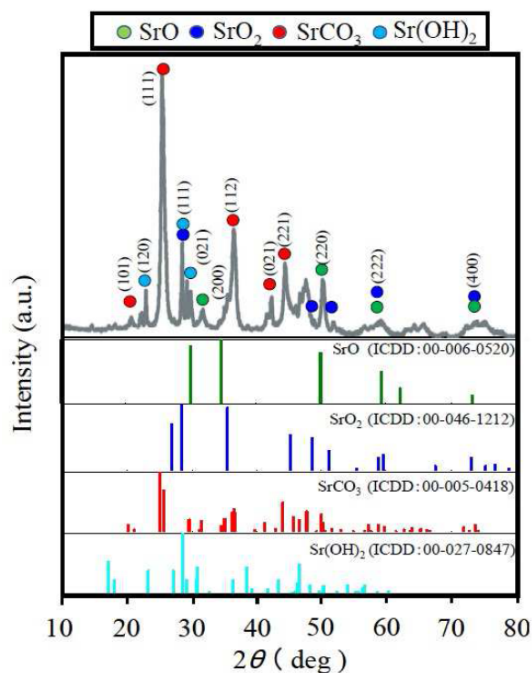


図 10 キレートフレーム法で得られた試料の XRD パターン

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)

1. K. Komatsu, S. Tsuchida, H. Maruyama, A. Nakamura, S. Ohshio, H. Akasaka, H. Saitoh, Synthesis of a Violet Sr-Al-O:Eu²⁺ Phosphor Particle Using Elemental Al Diffusion, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, (2012) 1–8.
2. K. Komatsu, T. Shirai, A. Nakamura, A. Kato, S. Ohshio, N. Nambu, I. Toda, H. Muramatsu, H. Saitoh, Synthesis and luminescence properties of Eu²⁺ doped 8-coordinated SrO phosphors, *Ceram. Inter.* 39 (2013) 7115–7118.
3. K. Komatsu, A. Nakamura, S. Ohshio, I. Toda, H. Muramatsu, H. Saitoh, Optical and structural stability of blue SrO:Eu²⁺ phosphor, *J. Solid State Chem.*, 204 (2013) 186–189.
4. K. Komatsu, Y. Hasebe, T. Sekiya, A. Nakamura, S. Ohshio, H. Akasaka, I. Toda, H. Saitoh, Structural Analysis of TiO₂ Particles Synthesized from Ti-EDTA·NH₄ Complex, Accepted to *Transactions on GIGAKU* (2013).
5. K. Komatsu, T. Sekiya, A. Toyama, Y. Hasebe, A. Nakamura, M. Noguchi, Y. Li, S. Ohshio, H. Akasaka, H. Muramatsu, H. Saitoh, Deposition of thick metal oxide films from metal-EDTA complexes by flame spray technique, Accepted to *J. Thermal Spray Technol.* (2014).

6. K. Komatsu, T. Tsuchiya, Y. Hasebe, T. Sekiya, A. Toyama, A. Nakamura, H. Akasaka, H. Saitoh, Synthesis of Highly Dense, Spherical Rare-Earth-Metal Oxide Particles from Rare-Earth Metal-EDTA Complexes, Accepted to J. Thermal Spray Technol. (2014).

[学会発表] (計13件)

1. 小松啓志, 白井友之, 中村 淳, 大塩茂夫, 戸田育民, 齋藤秀俊、高圧相 SrO:Eu²⁺青色蛍光体の濃度消光、秋季応用物理学会学術講演会(2012).
2. 小松啓志, 中村 淳, 加藤有行, 大塩茂夫, 戸田育民, 齋藤秀俊、高圧相 SrO:Eu²⁺青色蛍光体の低温発光特性、秋季応用物理学会学術講演会(2012).
3. 小松啓志, 中村 淳, 大塩茂夫, 赤坂大樹, 齋藤秀俊、単結晶 MgO 基板上に合成した SrO:Eu²⁺蛍光体の耐水性、春季応用物理学関係連合講演会(2013).
4. 小松啓志・中村淳・加藤有行・大塩茂夫・戸田育民・村松寛之・齋藤秀俊、高圧相 SrO:Eu²⁺青色蛍光体からの発光の温度依存性、日本セラミックス協会 年会(2013).
5. 小松啓志・白井友之・中村淳・大塩茂夫・戸田育民・村松寛之・齋藤秀俊、高圧相 SrO:Eu²⁺青色蛍光体の構造挙動、日本セラミックス協会 年会(2013).
6. 小松啓志, 中村淳, 加藤有行, 大塩茂夫, 戸田育民, 村松寛之, 齋藤秀俊、高圧相 SrO:Eu²⁺青色蛍光体の TEM 観察、秋季応用物理学会学術講演会(2013).
7. 小松啓志, 中村淳, 大塩茂夫, 戸田育民, 村松寛之, 齋藤秀俊、高圧相 SrO:Ce³⁺蛍光体の合成、秋季応用物理学会学術講演会(2013).
8. 伊関孝郎, 外山歩, 白井友之, 小松啓志, 中村淳, 大塩茂夫, 戸田育民, 村松寛之, 齋藤秀俊、水素酸素炎による Sr-NTA 錯体由来の SrO 粉末の合成、秋季応用物理学会学術講演会(2013).
9. 伊関孝郎・白井友之・外山歩・小松啓志・中村淳・大塩茂夫・戸田育民・村松寛之・齋藤秀俊、フレイム溶射装置を用いた金属錯体由来の SrO 粒子の合成、日本セラミックス協会 年会 (2014).
10. 小松啓志・中村淳・加藤有行・大塩茂夫・戸田育民・村松寛之・齋藤秀俊、高圧相 SrO:Eu²⁺青色蛍光体の格子像観察、日本セラミックス協会 年会 (2014).
11. 田邊森人・小松啓志・大塩茂夫・戸田育民・村松寛之・齋藤秀俊、大気開放型化学気相析出法で合成した SrO ウィスカー、日本セラミックス協会 年会 (2014).
12. 小松啓志・中村淳・大塩茂夫・戸田育民・村松寛之・齋藤秀俊、高圧相 SrO:Ce 紫外蛍光体の合成、日本セラミックス協会 年会 (2014).
13. 小松啓志・中村淳・大塩茂夫・戸田育民・

村松寛之・齋藤秀俊、高圧相 SrO:Ce 紫外蛍光体の熱的安定性、日本セラミックス協会 年会 (2014).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 0件)

[その他]

<http://hts.nagaokaut.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤秀俊 (SAITOH, Hidetoshi)
長岡技術科学大学・工学部・教授
研究者番号：80250984

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：