

整理番号	H28-J-128	報告者氏名	正井 博和
------	-----------	-------	-------

研究課題名

酸化物ガラスにおける高効率発光の機構解明

<代表研究者> 機関名：(国)産業技術総合研究所 職名：主任研究員 氏名：正井博和

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

研究代表者は、これまで機能性光学材料として酸化物ガラスに注目し、特に、発光中心を含有する酸化物ガラスに関する研究をおこなってきた。代表的な成果である Sn^{2+} 発光中心を含有する酸化物ガラス蛍光体は、高い発光効率を有する材料として、国内外の学会で注目を集める研究対象であった。本研究課題において、研究者は、これまでの知見を基に、更なる機能化のために、ガラスネットワークの構造、Sn の価数、および、新しい発光中心として Ce^{3+} に注目し、これまでに、以下の成果を得ている。

1. 高い発光効率を与える亜鉛リン酸塩ガラスのネットワーク構造を、量子ビーム解析、固体NMR、逆モンテカルロシミュレーションによって、明らかにした。(*Nature Communications*, **8**, 15449 (2017).)
2. Sn^{2+} を含有するガラス蛍光体において、新規ガラス中における発光特性を定量的に議論した (*Optical Materials Express*, **7**, 2993-3002 (2017). など) 。
3. Sn^{2+} を含有するガラス蛍光体において、発光特性に密接に関連する Sn の価数評価について、 ^{119}Sn メスバウアー測定、及び、XAFS 測定より、その定量性を議論した。(*Scientific Reports*, **8**, 415(2017).)
4. 発光中心として、 Ce^{3+} に新たに注目し、ガラス中における光学特性、および、発光特性を X 線吸収微細構造(XAFS)測定より求めた Ce カチオンの価数と共に、議論した。(*Journal of Luminescence*, **195**, 413-419 (2017), *Scientific Reports*, **8**, 623 (2017). など)

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

論文発表（査読有）

1. Formation of metallic cation - oxygen network for anomalous thermal expansion coefficients in binary phosphate glass
Y. Onodera, S. Kohara, **H. Masai**, A. Koreeda, S. Okamura, T. Ohkubo, *Nature Communications*, **8**, 15449 (2017).
2. Luminescence of Sn²⁺ center in oxide glass with a tendency toward phase separation
H. Masai, S. Okamura, T. Ohkubo, T. Yanagida, *Optical Materials Express*, **7**[8] 2993-3002 (2017).
3. Emission properties of Ce³⁺ center in barium borate glasses prepared from different starting materials
A. Torimoto, **H. Masai**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, T. Ohkubo, *Optical Materials*, **72**, 52-57 (2017).
4. Emission properties of Ce-doped alkaline earth borate glasses for scintillator applications
A. Torimoto, **H. Masai**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Optical Materials*, **73**, 517-522 (2017).
5. X-ray-induced Luminescence of SnO-SrO-B₂O₃ Glasses Prepared under Different Preparation Conditions
H. Masai, T. Yanagida, G. Okada, A. Koreeda, T. Ohkubo, *Sensors and Materials*, **29** [10] 1391-1398 (2017).
6. Correlations between Glass Structure and Emission Properties of Sn-Doped Zinc Phosphate Glasses Prepared with Different Cooling Rates
A. Torimoto, **H. Masai**, G. Okada, T. Yanagida, *Sensors and Materials*, **29** [10] 1383-1390 (2017).
7. Emission properties of cerium-doped barium borate glasses for scintillator applications
A. Torimoto, **H. Masai**, G. Okada, T. Yanagida, *Radiation Measurements*, **106**, 46-51 (2017).
8. X-ray induced luminescence of Sn²⁺-centers in zinc phosphate glasses
A. Torimoto, **H. Masai**, G. Okada, T. Yanagida, *Radiation Measurements*, **106**, 175-179 (2017).
9. Photoluminescence and radioluminescence in Pr-doped lanthanum aluminoborate glasses
S. Kaneko, **H. Masai**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **5**, 385-390 (2017).
10. Luminescence of Ce³⁺ in aluminophosphate glasses prepared in air
H. Masai, K. Shinozaki, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Ina, T. Yanagida, *Journal of Luminescence*, **195**, 413-419 (2017).
11. Validity of Valence Estimation of Dopants in Glasses using XANES Analysis
H. Masai, T. Ina, S. Okamura, K. Mibu, *Scientific Reports*, **8**, 415(2017).
12. X-ray-induced Scintillation Governed by Energy Transfer Process in Glasses
H. Masai, G. Okada, A. Torimoto, T. Usui, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Scientific Reports*, **8**, 623 (2017).
13. Correlation between emission properties, valence states of Ce and chemical compositions of alkaline earth borate glasses,
A. Torimoto, **H. Masai**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, T. Ohkubo, *Journal of Luminescence*, **197**, 98 (2018).
14. Photoluminescence and X-ray-induced scintillation of BaO-TiO₂-SiO₂ glasses and the glass-ceramics
H. Masai, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **accepted** (2017).
15. Optical and scintillation properties of 30BaO-(70-x)TiO₂-xGeO₂ (x = 50, 55, 60) glass-ceramics
T. Yanagida, **H. Masai**, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **accepted** (2017).
16. Scintillation and thermoluminescence properties of transparent glass-ceramics containing Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ nanocrystallites
N. Kawaguchi, **H. Masai**, H. Kimura, G. Okada, T. Yanagida, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **accepted** (2017).
17. Scintillation properties of BaO-TiO₂-GeO₂-SiO₂ glass-ceramics,
T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, **H. Masai**, T. Yanagida, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **accepted** (2018).

口頭発表（招待講演）

1. Luminescence of Ce-Doped Lithium Borosilicate Glass
H. Masai, A. Torimoto, T. Usui, and T. Yanagida, *K-J Ceramics* **33**, (2016. 11. 18).
2. Relationship between crystallization of oxide glasses and the preparation condition
H. Masai, Y. Takahashi, T. Fujiwara, *Glass & Optical Materials Division Meeting (GOMD 2017)*, (2017. 5. 25).
3. Luminescence of activators in glass depending on the preparation process
H. Masai, *ICACC'18*, (2018. 1. 23).

【研究の目的】

本研究では、ガラスマトリックス中の発光中心の配位子場を設計することにより、従来の希土類含有蛍光体とは一線を画する、新規酸化物ガラス蛍光体を開発する。発光サイトや発光波長が限定される結晶に対し、緻密な配位子場の設計により多様な発光特性を賦与できるガラス蛍光体は、その優れた賦形性や透明性を生かして新規蛍光材料として高いポテンシャルを有しているといえる。

発光材料は、単に「光」を生じるのみならず、その光を応用したエネルギー変換材料、通信（電子情報）材料、レーザ材料、バイオイメージングを含めた生体・医用材料といったように、様々な用途の高機能化を底辺で支え、且つ、底上げすることのできる基盤材料である。また、実用化を念頭においた場合、化学的安定性と透明性、および、賦形性（成型加工性）に優れた酸化物ガラスは、大面積や複雑形状にも展開可能な新規蛍光材料の一候補であるといえることができる。一方で、社会基盤材料である酸化物ガラスに高い発光特性を賦与することができれば、従来の建材などのガラス部材における新しい展開が期待できる。その観点から、本研究で対象とする酸化物ガラスにおける高効率発光機構の解明は、従来の一般的な酸化物ガラスにも再度新しい光を与えるうるものであり、実用化の可能性という観点で非常に魅力的な研究対象である。従来、光ファイバに代表されるように、光透過性（パッシブ）な特性のみが注目されている酸化物ガラスに、実用化に十分な光制御性（アクティブ）な特性を賦与することは、非常に価値のあることである。

一方で、ガラスのホスト材料としての特性を鑑みると、ガラス自体の構造、つまり、不規則なネットワーク構造を評価する必要がある。周期構造を有する結晶材料と異なり、ガラスは構造に多様性を有する材料として知られているが、その特徴的なガラス構造を調査することは重要である。本研究は、発光中心のホストとなるガラスの構造を精査するとともに、発光中心を含有するガラスの光学特性、発光特性を評価し、機能性材料の設計の指針を得ることを目的とし、種々の研究をおこなった。

【代表的結果】

1. ZnO-P₂O₅ ガラスの構造解析

本研究では、低温溶解性を有する ZnO-P₂O₅ ガラスに注目した。³¹P MAS NMR、量子ビームの回折実験、Zn K 端 Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) 解析の結果を基に、逆モンテカルロ(RMC)シミュレーションを用いて、ZnO-P₂O₅ ガラスの構造の3次元化を試みた。また、得られた構造と物性との相関を議論する。

【実験】ZnO および(NH₄)₂HPO₄を原料とし、熔融急冷法により ZnO-P₂O₅ ガラスを作製した。xZnO-(100-x)P₂O₅ 組成を xZP と表記する。得られたガラスに対して、種々の物性評価を実施した。また、SPRING-8 にて、高エネルギーX線回折、EXAFS 実験を実施した。得られたデータを基に、逆モンテカルロシミュレーションにより3次元化を試みた[1]。

【結果】xZP ガラスにおける熱膨張特性を図1に示す。一般に、ガラスは、ガラス転移温度(T_g)が低い試料ほど大きな熱膨張特性を示す。しかし、本ガラス系では、高い T_g を示す試料において大きな熱膨張特性を呈することが判る。また、³¹P MAS NMR 測定により、ZnO 量増加に伴い、リン酸塩が Q^0 、 Q^1 といった孤立した構造をとることが確認された。

³¹P MAS NMR、放射光実験、既報の中性子回折実験[2]の結果を基に、RMC シミュレーションを用いて描写された 70ZP ガラスにおける Zn_xO_y の結合状態を1例として図2に示す。70ZP ガラス、60ZP ガラスの主たるネットワークはそれぞれ、Zn_xO_y、および、リン酸塩鎖で構成されており、この差異が熱膨張係数の変化の起源であると結論できる。

2. ガラス中における Sn²⁺の発光特性

近年、熔融法を用いて作製した SnO-ZnO-P₂O₅ ガラスが、Sn²⁺に起因した高い発光効率を呈することを見出した[3]。一方で、Sn をドーピングした ZnO-B₂O₃ ガラスにおいても、熔融条件に依存した PL 発光を報告した[4]。しかしながら、両ガラスにおいては発光特性に差異がみられるため、ガラス形成酸化物(B₂O₃ または P₂O₅)に依存

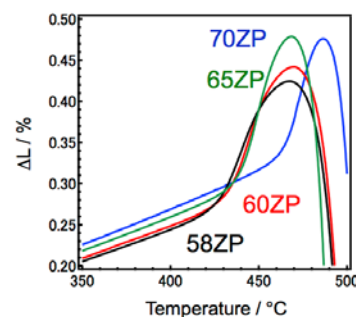


Fig. 1 Thermal expansion curves of 58ZP, 60ZP, 65ZP, and 70ZP glasses.

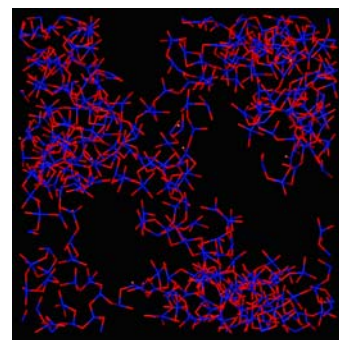


Fig. 2 Connectivity of Zn_xO_y polyhedra in the 70ZP glass. Zn and O atoms are shown in blue and red colour, respectively.

した発光特性を明らかにすることは応用上重要である。また、 $B_2O_3-P_2O_5$ 中間組成で相分離傾向があるため、構造と関連させた発光特性を調査することは意義あることであるといえる。本研究では、 $ZnO-P_2O_5-B_2O_3$ ガラスをホストガラスとして、 ^{119}Sn メスバウアー測定によって Sn の価数を評価すると同時に、 ^{11}B 、および ^{31}P MAS NMR により、ガラスの構造評価を行い、発光特性との相関を議論した[5]。

【実験】

ガラス組成を $0.1SnO-60ZnO-(40-x)P_2O_5-xB_2O_3$ ($xSZPB$) (mol%) とし、 ZnO 、 B_2O_3 、 $(NH_4)_2HPO_4$ を煅焼後、 SnO を混合し、 Ar 中で熔融急冷することによりガラスを作製した。1100°C で熔融したガラス融液を鉄板上に急冷し、除歪・表面研磨することにより対応するガラス試料を得た。得られた試料に対して、 ^{11}B 、および ^{31}P MAS NMR 測定を行い、構造の評価を行った。また、光吸収測定、 ^{119}Sn メスバウアー測定、蛍光・蛍光励起スペクトル測定、発光減衰測定、量子収率測定などをおこない、その光学特性を評価した。

【結果と考察】

作製した $SZPB$ ガラスは無色透明であり、 Sn に由来する光学吸収端は B_2O_3 量増加に伴いレッドシフトした。また、図 3 に示すように PL-PLE3 次元蛍光マッピングが組成、つまり、 $B_2O_3-P_2O_5$ 置換量に伴い、連続的に変化していることが明らかになった。また、 Sn^{2+} に由来する蛍光の減衰曲線も同様に $B_2O_3-P_2O_5$ 比に応じて連続的に変化した。このことは、周囲の配位子場の影響を受けやすい Sn^{2+} 発光中心の特徴であるといえる。

得られた $SZPB$ ガラスの ^{119}Sn メスバウアースペクトルを図 4 に示す。 B_2O_3 を含む系では、 Ar 中で熔融した試料においても Sn^{4+} に起因するピークが明瞭に確認でき、リン酸塩系との違いを示している。メスバウアー測定結果を基に、実際の Sn^{2+} 量を算出し、発光特性や光学吸収端との相関を検討したところ、他の物性が Sn^{2+} 量に強く依存することが判った。

3. ガラス中の微量スズの価数評価

ガラスの機能性に際しては、構成カチオンの局所状態を知ることが重要である。スズカチオンは、安定原子価である 4 価(Sn^{4+})と準安定状態である 2 価(Sn^{2+})をとり、準安定状態の Sn^{2+} は、 ns^2 型発光中心として、ガラス中においても高い発光効率を示すことが報告されている[3]。これまでに、我々のグループも含めて、 Sn XAFS 測定、特に吸収端近傍の X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) 測定による価数の議論がなされているが、その妥当性に関しては詳細に検討されていない。我々は、 ^{119}Sn メスバウアー分光測定を用いてスズ元素の価数評価を行い、同時に、 Sn K 端 XANES、および、L 端 XANES 測定を行うことにより、XANES を用いた価数の評価の妥当性に関して議論をおこなった[6]。

【実験手法】

母ガラスの基本組成を $60ZnO-40P_2O_5$ (ZP) および、 $60ZnO-40B_2O_3$ (ZB) (mol%) に設定し、熔融急冷法により試料を作製した。ZP ガラスの場合、 ZnO および $(NH_4)_2HPO_4$ を 800°C で 3 時間仮焼後、 $1SnO$ (mol%) あるいは $0.5SnO-0.5SnO_2$ (mol%) を混合し、大気中、あるいは Ar 雰囲気中 1100°C で 30 分間熔融し、透明なガラスを得た。ZB ガラスの場合には、 ZnO 、 B_2O_3 、そして、 $1SnO$ (mol%) あるいは $0.5SnO-0.5SnO_2$ (mol%) を混合し、同様の条件にて透明なガラスを得た。得られたガラスの熱物性値は DTA を用いて評価した。得られた試料に対して、 Sn K 端、および L_{II} 端 XAFS を SPring-8 BL01B1 ビームラインで測定した。また、 ^{119}Sn メスバウアー分光測定は、透過法により実施し、 $Sn(II)/Sn(IV)$ 比を算出した。

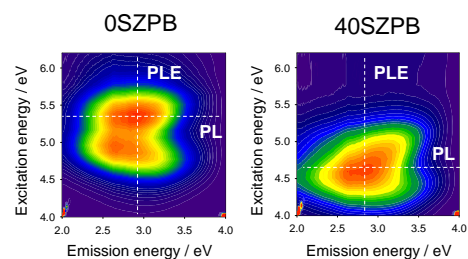


Fig. 3 PL-PLE 3D contour plots of 0SZPB and 40SZPB glasses prepared in Ar condition.

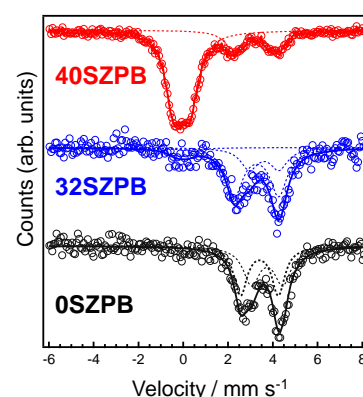


Fig. 4 ^{119}Sn Mössbauer spectra of the 0SZPB, 32SZPB, and 40SZPB glasses prepared in Ar . Dotted lines indicate each Sn component after peak deconvolution.

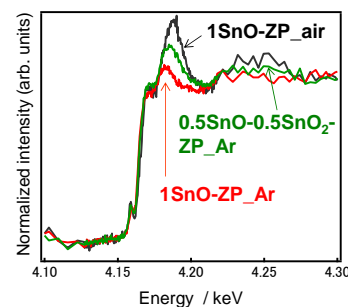


Fig. 5 Sn L_{II} -edge XANES spectra of Sn -doped $60ZnO-40P_2O_5$ (ZP) glasses prepared in different conditions.

【結果と考察】

得られたガラスの Sn K 端 XANES 測定では、作製条件に依存した明瞭な吸収端エネルギーの差異が確認できなかった。図 5 には、異なる条件で作製した Sn 含有 ZP ガラスの Sn L_{II} 端 XANES スペクトルを示す。図のように、作製条件、つまり、Sn の価数に依存した明瞭な変化が L_{II} 端 XANES スペクトルにおいては確認された。同様の変化は Sn 含有 ZB ガラスにおいても確認され、L_{II} 端 XANES 測定の有用性が明らかになった。

4. ガラスにおける放射線励起シンチレーション特性

X線などの量子ビームを照射した際に生じるシンチレーションは、即発的な発光として、医療・科学・セキュリティ分野など多彩な分野で幅広く用いられている。一般的なシンチレーション材料は、結晶材料であるが、化学的多様性や優れた賦形性の観点から、ガラス材料も 1 つの候補といえる。しかしながら、実際には、ガラスのシンチレーション特性は従来の結晶材料を凌駕するものはほとんど報告されていない。実用化を検討するにあたり、その発光機構に寄与する因子を特定し、制御することが重要であると考えられる。

本研究では、以前、当研究グループで報告した Ce ドープ Li₂O-B₂O₃-SiO₂ ガラス[7]を研究対象とした。本ガラス系は、比較的低い熔融温度(1100°C)で作製できるため、作製時の Ce³⁺の酸化抑制に有効であると考えられる。このガラス系において、組成、Ce の価数を精査することにより、X 線照射後のエネルギー輸送過程が発光に寄与する要因であることを見出した[8]。

【実験】

本研究で対象とするガラス組成を、 $x\text{Ce}:(40-x)\text{Li}_2\text{O}-y\text{B}_2\text{O}_3-(60-y)\text{SiO}_2$ ($x\text{Ce}:\text{LBSy}$)とした。出発原料として Li₂CO₃、B₂O₃、SiO₂、Ce(OCOCH₃)₃·H₂O を用いて、Ar 雰囲気中、Pt 坩堝を用いて 1100°C での熔融急冷法によりガラスを作製した。得られたガラスに対して、光吸収測定、蛍光測定、発光寿命測定、蛍光量子収率等をおこなった。Ce L₃ 端 XANES 測定は、九州シンクロトロン光研究センター-BL11、および、SPring-8 BL14B2、BL01B1 において実施した。

【結果】

作製した $x\text{Ce}:\text{LBSy}$ ガラスは、SiO₂ 量の増加に伴い、試料に黄着色が確認された。図 6 に 0.5Ce:LBSy ガラスにおける Ce L₃ 端 XANES より求めた Ce³⁺比: Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺)、内部量子収率 Q_{eff} 、および、シンチレーションピーク面積を Ce:LBS ガラスの実効原子番号 Z_{eff} に対してプロットした。 Z_{eff} の増加により、 Q_{eff} 、および、Ce³⁺比が減少し、シンチレーション強度が増加した。シンチレーション発光の変化を、組成を基に算出した X 線減衰 (吸収) 係数の変化と比較すると、SiO₂ 量の増加に伴い、より効果的に発光を示すことが明らかになった。このことは、吸収されたエネルギーが発光中心まで到達するまでのエネルギー輸送過程がガラスのシンチレーション過程において重要であることを示唆している。

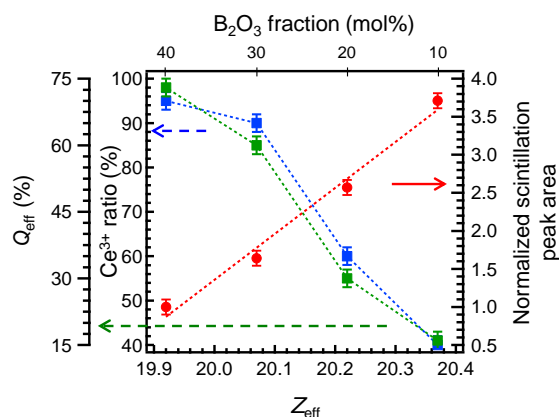


Fig. 6 Values of Q_{eff} , the Ce³⁺ ratio, and the normalized scintillation peak area as a function of Z_{eff} and the B₂O₃ fraction in 0.5Ce:LBSy glasses.

【参考文献】

- [1] Y. Onodera, S. Kohara, H. Masai *et al.* *Nat. Commun.* **8**, 15449 (2017).
- [2] K. Suzuya, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids* **345**, 80–87 (2004).
- [3] H. Masai *et al.* *Appl. Phys. Express* **3**, 082102 (2010).
- [4] H. Masai *et al.* *Bul. Chem. Soc. Jpn.* **88**, 1047 (2015).
- [5] H. Masai *et al.* *Opt. Mater. Express* **7**, 2993 (2017).
- [6] H. Masai *et al.* *Sci. Rep.* **8**, 415 (2018).
- [7] H. Masai *et al.* *Opt. Mater. Express* **5**, 1851 (2015).
- [8] H. Masai *et al.* *Sci. Rep.* **8**, 623 (2018).