

テトラジャーマネート相のナノ結晶化と赤色発光特性

Nanocrystallization of tetragermanate phase and red-emission property
in stoichiometric glass-ceramics東北大院工¹, 物材機構² ○高橋 儀宏¹, 国友 潤¹, 中村 健作¹, 長田 実²,
井原 梨恵¹, 藤原 巧¹Tohoku Univ.¹, NIMS², °Yoshihiro Takahashi¹, Jun Kunitomo¹, Kensaku Nakamura¹,
Minoru Osada², Rie Ihara¹, Takumi Fujiwara¹

E-mail: takahashi@laser.apph.tohoku.ac.jp

【緒論】 d^{10} 電子系イオンから成る化合物は, Zn^{2+} および Ge^{4+} のイオン半径が Mn における 2 価と 4 価のそれと近いことから, Mn イオンのホスト結晶として用いられる.^{1,2)} 特にジャーマネート化合物は GeO_2 が典型的な網目形成酸化物であることから, 結晶化ガラス法による多結晶試料の合成が可能である. 非晶質前駆体を経由してのみ生成する $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ 相は Mn^{4+} ドープにより深赤色発光するが, 100°C 以上において発光はほぼ消失する.³⁾ 本研究では $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 系ガラスを合成し, 結晶化ガラス法により得られたテトラジャーマネート相の発光特性について調査した.

【実験方法】本研究において, $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ 相と同じ構造を有する $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ に着目した. テトラジャーマネート相 $(\text{Li,Na})_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ の化学量論組成に相当する $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}-80\text{GeO}_2$ 前駆体ガラスを合成した. また発光特性評価の結晶相は上記組成に MnO_2 を外モル (0.1 mol%) 加えた前駆体を用いて合成した. 光学スペクトル測定には蛍光分光光度計, 発光強度の温度依存性には Ar^+ レーザー (457.9 nm) を光源とし, ヒートステージによる温度制御により発光スペクトルを測定した.

【結果・考察】調査組成の全てにおいて, 前駆体ガラスを適切に熱処理することでテトラジャーマネート相の単相形成を確認した. また $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ 組成 ($x=10$) の結晶化ガラスは, 約 50–100 nm の結晶粒子から成る緻密な多結晶体であることを確認した (Fig. 1). Mn^{4+} ドープした $x=10$ 組成のナノ結晶化ガラスにおいて, 紫外光および青色の波長領域による励起で ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 遷移に相当する明瞭な赤色発光を示した. さらにこの発光は 100°C 以上でも視認可能であり, テトラジャーマネート相において Na 置換が赤色発光の温度特性向上に有用であることを見出した.

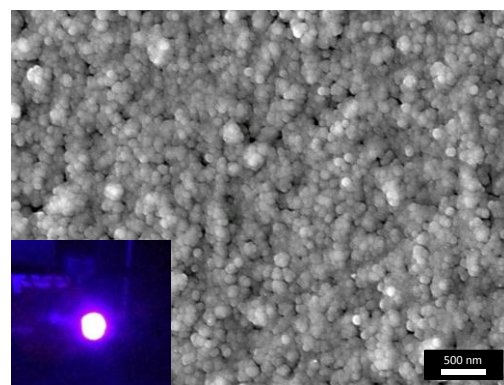


FIG. 1. Nanoglass-ceramics obtained by heat-treatment at 560°C for 1 h in $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ precursor glass. The nanocrystals were identified to be the stoichiometric tetragermanate phase by means of an X-ray diffraction analysis. For the Mn^{4+} -doped sample, excitation by Ar^+ -laser (457.9 nm) provided clear deep-red emission (inset) in addition to the ultraviolet irradiation.

【参考文献】1) R. N. Bhargava *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 416 (1994); 2) S. Okamoto and H. Yamamoto, J. Electrochem. **157**, J59 (2010); 3) Y. Takahashi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **100**, 201907 (2012).