

# 酸化物ガラス蛍光体の発光中心の局所構造制御

## Local coordination state of emission center in oxide glass phosphor

京都大学化学研究所 助教 正井 博和

Institute for Chemical Research, Kyoto University Assistant Professor, Hirokazu MASAI

### 要旨

酸化物ガラスは、固体状態でありながら、一方で、ランダムなネットワーク構造を有する液体であるともいえる。本研究は、 $ns^2$  型発光中心 ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$ ) を含有した亜鉛ホウ酸塩ガラスにおける光学特性を調査した。カーボンるつぽを使って徐冷により作製されたガラスは、従来の熔融急冷法により作製されたガラスと比較して、異なる吸収および発光特性を示した。また、ガラス中の  $ns^2$  型発光中心に起因する光学吸収端と蛍光励起帯との間に線形関係があることを実証した。さらに、同じ電子配置を有するこれらの  $5s^2$  発光中心において、最も長い減衰定数を示す  $\text{Sn}^{2+}$  中心が最も高い量子効率を示すことを見出した。

### 1. はじめに

ランダムなネットワークを有するガラスは、マクロスコピックに見た際には等方的な材料である。一方で、ガラスは冷却過程に応じた準安定状態であること、組成に応じた相分離傾向が原子レベルで存在することなどを考えると、原子レベルにおけるミクロスコピックな観点では、ガラスは異方性を有する材料であるといえる。これは、構造・組成の特異点である結晶とは異なる点であり、それ故、欠陥や複数の原子からなるクラスターなど局所場の制御による機能性が生じうる。

本研究の対象は、発光中心を含有した酸化物ガラスの作製と光学特性評価である。本研究では、希土類元素以外に許容遷移過程を有する発光中心として、 $ns^2$  型発光中心<sup>[1]</sup>に注目する。この  $ns^2$  型発光中心 ( $n \geq 4$ ) は、基底状態で  $ns^2$  電子状態、励起状態で  $ns^1np^1$  をとり、基底状態・励起状態共に最外殻に電子を有するため、配位子場の影響を強く受ける。これまでに報告されているブロードな蛍光を与える  $ns^2$  型発光中心としては、 $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^0$  がある<sup>[1-2]</sup>。 $ns^2$  型発光中心に関する科学（光物性物理学）においては、1960年代頃アルカリハライド中においてその発光特性が調査され<sup>[3]</sup>、

$O_h$  対称性に基づく発光機構として完成されているかのように見える。しかしながら、上述のようにミクロスコピックには多様性を有する酸化物ガラスにおいて、非共有電子対を有する  $ns^2$  型発光中心が、単純なアルカリハライドと同じ対称性を有する状態として存在しているとは考えにくい。つまり、ランダム系材料において、 $ns^2$  型発光中心の科学は未開拓の部分が多く残されていると考えられることができる。これが本研究をおこなう上での1つのモチベーションである。

我々のもう1つのモチベーションは、賦形性と透明性に優れた酸化物ガラスを用いた新規発光材料の創製である。特に、高い発光効率を有するガラスを作製できれば、その組成選択の自由度や優れた賦形性などの特徴を利用して、大面積にも展開可能な新規蛍光材料となることは想像に難くない。発光材料は、マトリックス全体に渡って連続的に構造を制御する必要のあるエネルギー輸送系の材料と異なり、発光中心近傍の局所構造を制御することさえできれば、ランダム系ホストにおいても蛍光材料としての応用展開が可能になると考えられる。このような材料は、蛍光体分野だけでなく、酸化物ガラスにおいても新しい一分野を拓くと期待される。

我々は、従来の結晶蛍光体に匹敵する蛍光量子収率を有し、かつ、種々の発光特性を示す透明なガラス蛍光体を開発することを研究目標として実験をおこなってきており、これまでに、 $ns^2$ 型発光中心として、 $Sn^{2+}$ <sup>[4-7]</sup>、 $Sb^{3+}$ <sup>[8]</sup>、 $Te^{4+}$ <sup>[9]</sup>の発光に関する報告をおこなっている。ただ、これまでの報告ではホストのガラス組成が統一されておらず、系統的な調査はおこなえていなかった。本研究では、還元雰囲気を与えうるリン酸塩ガラスではなく、化学的耐久性、低温溶解性の観点から、亜鉛リン酸塩ガラス  $60ZnO-40B_2O_3$  (mol%) をホストとして選択した。

## 2. 実験方法

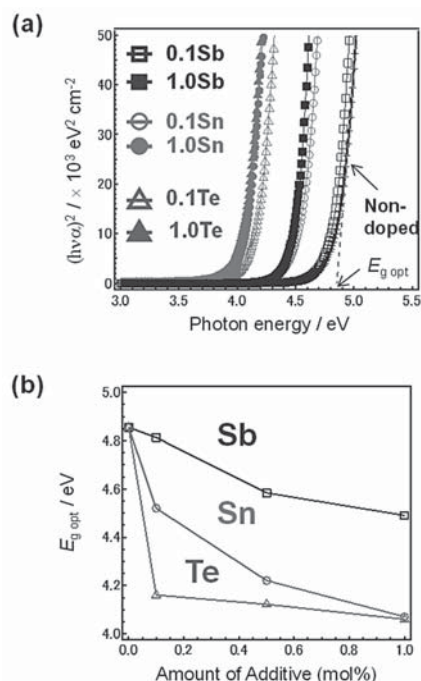
ガラス組成は  $xMO_y-60ZnO-40B_2O_3$  (mol%) とし、発光中心として  $SnO$ 、 $SbO_{3/2}$ 、および  $TeO_2$  を外モルで添加した組成とした。秤量・混合した原料をグラッシーカーボン (GC) 坩堝を用いて、 $Ar$  雰囲気中、 $1100^\circ C$  で1時間溶解することによりガラスを作製した。得られたガラスを表面研磨することにより対応するガラス試料を得た。得られた試料に対して、光吸収測定 (U3500 日立製)、蛍光・蛍光励起スペクトル測定 (F7000 日立製)、発光減衰測定 (Quantaurs-Tau 浜松ホトニクス製)、量子収率測定 (Quantaurs-QY 浜松ホトニクス製) をおこない、その光学特性を評価した。全ての光学特性評価は室温でおこなった。

## 3. 結果

得られた  $xSnO-$  and  $xSbO_{3/2}-60ZnO-40B_2O_3$  ガラスは、透明であった。一方、黄着色した  $1TeO_2-60ZnO-40B_2O_3$  ガラスにおいてテルル金属の析出が確認された。図 1 (a) は  $xMO_y-60ZnO-40B_2O_3$  ガラス ( $x: 0.1, 1.0$ ,  $MO_y: SnO, SbO_{3/2}, TeO_2$ ) の光吸収スペクトルである。全てのガラス系で、 $MO_y$  の増加に伴う光吸収のレッドシフトが確認された。そのシフト量は、 $MO_y: SbO_{3/2} < SnO < TeO_2$  の順であった。図 1 に示すように、光学吸収端の外押により  $E_{g\ opt}$  を算出し、Fig. 1 (b) にその組成依存性をまとめた。 $E_{g\ opt}$  値は、添加量増大とともに変化した。

図 2 は、 $xMO_y-60ZnO-40B_2O_3$  ガラス ( $x = 0.1$  and  $1.0$ ) の PL, PLE スペクトルである。全ての試料は、PL, PLE とも、非対称なスペクトルを示した。励起帯は、少なくとも2つの成分から構成されていることが判る。 $TeO_2$  含有ガラスで確認される高エネルギー励起帯 (5 eV) は、無ドーパのホストガラスにおいても確認されるので (Fig. 3 (d) 参照)、欠陥発光に起因していると考えられる。 $Sn^{2+}, Sb^{3+}, Te^{4+}$  の電子状態は同じであるが、PL ピークの半値幅は  $MO_y: SbO_{3/2} < SnO < TeO_2$  の順序である。一方で、PLE ピークエネルギーは、添加量増大とともにレッドシフトした (Fig. 1 参照)。

図 3 (a)–(c) は、 $1MO_y-60ZnO-40B_2O_3$  ガラスにおける PL-PLE 3D 等高線プロットであり、無ドーパ  $60ZnO-40B_2O_3$  ガラス (Fig. 3 (d)) と共に示した。それぞれの内部量子収率  $\phi$  を示す。全てのマッピングにおいて楕円形の励起帯・発光帯が確認されることから、これらが複数の励起帯から構成されていることが判る。一方、

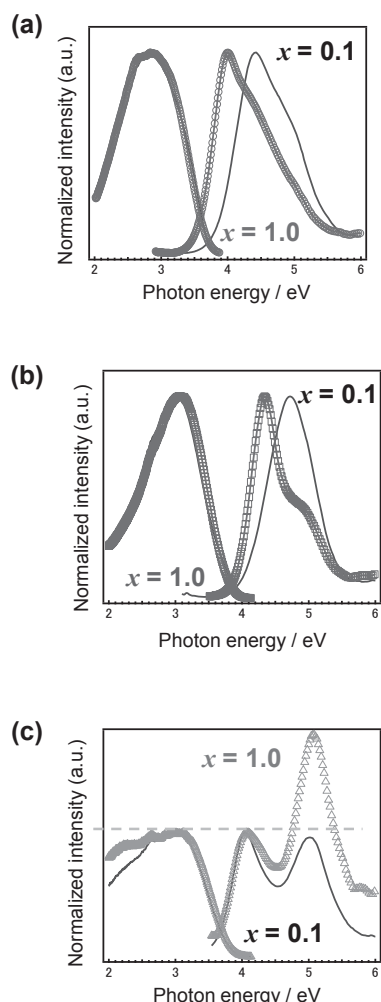


**Fig. 1.** (a) Optical absorption spectra of the  $xMO_y-60ZnO-40B_2O_3$  ( $x = 0.1$ , and  $1.0$ ,  $MO_y = SnO, SbO_{3/2}$ , and  $TeO_2$ ) glasses at room temperature along with the non-doped glass. (b) Optical absorption edge  $E_{g\ opt}$  as a function of amount of additive.

無ドーパ 60ZnO-40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスにおいても、明瞭な発光が確認される。Te 含有試料においては (Fig. 4 (c))、明瞭にホストに由来する励起帯と Te 由来の 2 つの励起帯が確認された。量子収率  $\phi$  は、Sn<sup>2+</sup> 含有試料が最も高い値を示した。

#### 4. 考察

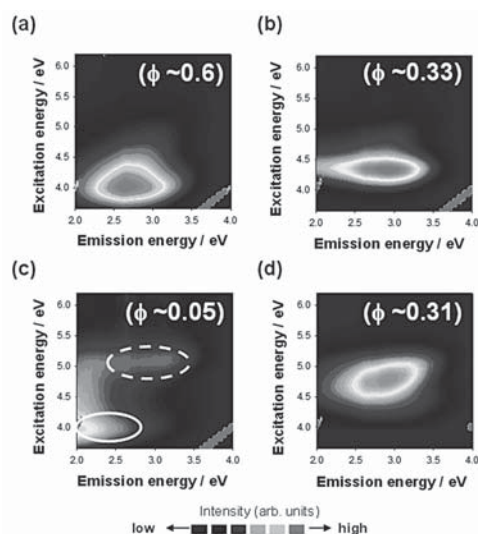
まず、GC 坩堝を用いた作製と ns<sup>2</sup> 型発光中心の価数について考察する。本研究では、高純度 Ar を用いて GC 坩堝中で溶融をおこなったことから、ns<sup>2</sup> 中心において、少なくとも酸化は起こっていないと考えられる。このことは、



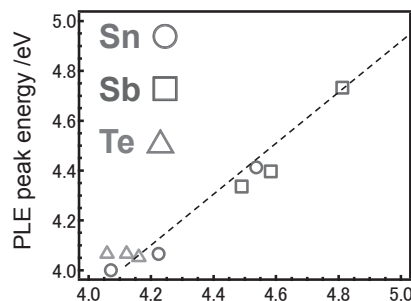
**Fig. 2.** Normalized PL and PLE spectra of 0.1- and 1.0MO<sub>y</sub>-60ZnO-40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses at room temperature: (MO<sub>y</sub> = (a) SnO, (b) SbO<sub>3/2</sub>, and (c) TeO<sub>2</sub>). In the TeO<sub>2</sub>-doped glass, an excitation peak attributable to Te<sup>4+</sup> species is used for normalization

Te 含有ガラスにおいて、金属ナノ粒子が確認されたことから理解できる。それぞれの金属の沸点 2602°C (スズ)、1587°C (アンチモン)、988°C (テルル)<sup>[10]</sup>、および 1100°C の熔融温度を鑑みると、テルルにおいては、熔融中に一部が揮発した可能性が考えられる。

通常の溶融急冷法で作製した 60ZnO-40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスの  $E_{\text{gopt}}$  値<sup>[11]</sup> と、本研究の GC 坩堝を用いて作製したガラスのそれを比較すると、後者の方が、より低エネルギー側に吸収端が存在し



**Fig. 3.** PL and PLE contour plots of the 1MO<sub>y</sub>-60ZnO-40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses at room temperature, where MO<sub>y</sub> are (a) SnO, (b) SbO<sub>3/2</sub>, and (c) TeO<sub>2</sub>, respectively. The non-doped glass (d) is also shown for comparison. PL quantum efficiency  $\phi$  of each sample is depicted.



**Fig. 4.** Relationship between the peak energies of the PLE bands and the optical absorption edge  $E_{\text{gopt}}$  of the  $x\text{MO}_y$ -60ZnO-40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. A dashed line is a guide for eyes.

ていることが判る。一方、発光の減衰曲線は本研究の濃度域 (1.0 mol% 以下) で、元素ごとに濃度に依存せず、ほぼ同一のプロファイルを示した。

上述のように、 $ns^2$  型中心の PLE バンドは、光学吸収端近傍  $E_{\text{gopt}}$  に位置する<sup>[4-7]</sup>。通常、発光中心の濃度が高濃度になればなるほど、 $E_{\text{gopt}}$  値は、局所構造が変化するため低エネルギーシフトする。この変化は、ガラス形成過程における変化であり、PLE ピークエネルギーの変化と対応すると考えられる。これまでに、 $\text{Sn}^{2+}$  中心において、それらの相関が議論されてきたが、異種発光中心においては、明らかにされていない。図 4 には、 $x\text{MO}_y-60\text{ZnO}-40\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスにおける PLE 帯のピークエネルギーと光学吸収端の相関を示した。異なる  $5s^2$  カチオン種ではあるが、PLE ピークと  $E_{\text{gopt}}$  値の間に、線形の相関があることが判る。この相関は、最外殻の電子が光学吸収、および、発光に参与していることを如実に示すものである。一方、 $\text{Sn}^{2+}$ -あるいは  $\text{Sb}^{3+}$  ドープガラスの発光が濃度に依存せずほぼ同一のスペクトルを与えたということは、注目すべき事実であり、これは前述の減衰曲線の変化と対応しているように考えられる。一方で、PL バンドの半値幅は、カチオンに固有であり  $E_{\text{gopt}}$  に依存しない、言い換えると、不純物のエネルギー分布に依存しない。このことは、局所構造の分布が異なる対称性を有する  $ns^2$  中心そのものに依存していることを示している。

**Table 1** shows optical parameters of the  $0.1\text{MO}_y-60\text{ZnO}-40\text{B}_2\text{O}_3$  glasses.

Cation	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sb}^{3+}$	$\text{Te}^{4+}$
Excitation peak / eV	4.42	4.71	4.07
Emission peak/ eV	2.79	3.00	3.01
Stokes shift / eV	1.63	1.71	1.06
Decay constant $\tau_{1/e} / \mu\text{s}$	5.5	3.6	(2.5) <sup>[9]</sup>
Internal quantum efficiency (QY)	~ 52%	~ 32%	~ 8%

$1\text{MO}_y-60\text{ZnO}-40\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスにおける光学特

性を表 1 にまとめた。全てのガラスにおいて、早いナノ秒の緩和と、遅いマイクロ秒の緩和が確認された。早いナノ秒の緩和は、 $\text{Sn}^{2+}$  をドープした  $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスでは確認されなかったため、本ホウ酸塩ガラスにおける  $\text{Sn}^{2+}$  中心の特徴といえる<sup>[7]</sup>。We have reported that the decay constant  $\tau_{1/e}$  of the  $\text{Te}^{4+}$  center in zinc borate glass is approximately  $3 \mu\text{s}$ <sup>[9]</sup>。よって、今回の  $5s^2$  発光中心における  $T_1-S_0$  緩和時定数は原子番号が増加すればするほど早くなることが判る。一方で、内部量子収率は、 $\text{Sn}^{2+}$  が最大値を示した。我々は、現状では、実際の局所配位状態を明らかにできているわけではない。将来的に、XAFS 解析などを通じて、実際の発光に参与する電子状態を明らかにしたいと考えている。

## 5. まとめ

本研究では、 $ns^2$  型発光中心を有する亜鉛リン酸塩ガラスを作製し、その光学特性を評価した。通常の熔融急冷法で作製した試料に比べて低エネルギー側に吸収端が存在することがわかった。この変化は、冷却時の局所構造の差異を反映していると考えられる。ガラスの  $E_{\text{gopt}}$  と PLE ピークエネルギーには、線形の相関が見受けられた。発光減衰定数はマイクロ秒であるが、それぞれの元素に応じた緩和が確認された。同じ電子配置を有する  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , そして  $\text{Te}^{4+}$  中心のなかで、 $\text{Sn}^{2+}$  中心が最も高い発光効率を示した。

## 謝辞

本研究遂行にあたり、ご援助頂いた公益財団法人京都技術科学センターに感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] W. M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, Phosphor handbook 2<sup>nd</sup> edition (CRC Press, Boca Raton, 2007).
- [2] G. Blasse, and A. Bril, J. Chem. Phys. 47 (1967) 5139.

- [3] Y. Toyozawa and M. Inoue, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 21 (1966) 1663.
- [4] H. Masai *et al.*, *Appl. Phys. Express* 3 (2010) 082102.
- [5] H. Masai *et al.* *Opt. Express* 20 (2012) 27319.
- [6] H. Masai *et al.*, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 2137.
- [7] H. Masai *et al.*, *Sci. Rep.* 3 (2013) 3541.
- [8] H. Masai *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 (2012) 862.
- [9] H. Masai *et al.*, *Opt. Lett.* 38 (2013) 3780.
- [10] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 83rd edition, pp. 4-46, CRC press, Boca Raton, 2002.

- [11] Y. Suzuki, The Master's Thesis, Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Japan, 2012 (in Japanese).

#### 研究成果発表

- [1] H. Masai, and T. Yanagida, "Photoluminescence of  $ns^2$  type center-containing oxide glasses" *J. Non-Crystal. Solids*, *in press*.  
doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.03.029.
- [2] H. Masai, *et al.* "Photoluminescence of  $ns^2$  type center-containing oxide glasses" *International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses2014* (Jeju, Korea), Aug. 28, 2014.