

高効率を示す蛍光ガラスの局所構造解析 Structural Analysis on Activators in Luminescent Glasses Exhibiting High Efficiency

赤井 智子^a, 正井 博和^a, 山下 勝^a, 森 健治^b, 江副 諒太^b
Tomoko Akai^a, Hirokazu Masai^a, Masaru Yamashita^a, Kenji Mori^b, Ryota Ezoe^b

^a(国)産業技術総合研究所, ^b堺化学工業(株)

^aAIST, ^bSakai Chemical Industry Co. Ltd.

BL14B2 ビームラインにおいて、K 端、および L_{III} 端 XAFS 測定を用いて、高効率発光を呈する希土類添加 SiO₂ ガラス中の希土類元素の局所構造を明らかにすることを試みた。BN と混合して得られたペレットを用いて、透過法で種々の試料の測定をおこなった結果、Al 添加によって、価数が増加すると同時に、Eu 周囲の構造も大きく変化していることが明らかになった。また、Rb, Cs 共添加は、希土類元素の周囲の構造や価数に明瞭な影響を与えないことが判った。

キーワード： ガラス、XAFS、希土類

【背景と研究目的】

希土類等を無機結晶の内部にドープした蛍光体は、ランプ用、LED 用などで広く工業製品として使用されている。また、c-Si 太陽電池で変換できない紫外光や赤外光を Si が変換可能な可視～近赤外光に変換するダウンコンバーター、アップコンバーター用途の開発が進みつつある。またそれ以外にも医療や廃炉技術を目的とした放射線を検出するシンチレータ、防災、省エネ用途の蓄光材料など産業応用への可能性が広がりつつある。従来、蛍光体は、発光イオンの周囲に発光に適したサイトを作ることでできる結晶材料が主体であり、周期構造を有しないガラス系は量子効率が低いことからあまり注目されていなかった。しかしながら、近年、結晶に匹敵する高い量子効率を示すガラス材料がシリカ系、スズリン酸系、酸フッ化物系などが報告されている。ガラスで結晶並みの効率で発光する蛍光体ができれば、ファイバー化、透明板材など従来にはない部材の形態が実現でき、新規な光デバイスの設計が可能になる。また、シリカガラスのように樹脂と同等程度の低い屈折率で粒界のない母体で蛍光体ができれば、樹脂と複合した場合に高屈折率の無機蛍光体を分散させた場合と異なり、界面での散乱が発生せずヘイズがほとんどない複合体を作製することができる。その複合体を LED のリモートフォスファーや太陽電池のダウンコンバーターに用いると、光の利用効率が向上し、高効率化することが可能になる。

このように大きな可能性を秘めたガラス系蛍光体であるが、結晶構造から発光イオンの配位環境が明確でサイトエンジニアリングが可能な結晶材料と比較して、発光イオン周囲の配置環境については未だ不明なことが多く設計が難しい。そのため、XAFS を用いてガラス中の発光イオンの周囲の構造を精密に解析し、ガラス系の高効率発光の起源を理解すること必要である。また XAFS 測定によって得られた知見は目的に応じた材料設計や高効率発光の組成の拡大につながるため、産業化における基盤的知見として今後ますます必要とされると考えられる。本課題においては、主として申請者らが開発し、実用化を検討しているシリカガラス系蛍光体[1-3]を測定試料として、希土類元素、および、共添加元素の XAFS 測定を行い、その高効率化への指針を得ることを目的とした。特に添加剤による効率向上の原因を解明することを主眼として測定を行った。

【実験】

今回、測定には複数の希土類ドープ SiO₂ ガラスを用いた。ポーラスシリカガラスを 0.2 M Eu(NO₃)₃、0.2 M Eu(NO₃)₃+0.8 M Al(NO₃)₃、0.2 M Eu(NO₃)₃+1.5 M Al(NO₃)₃ の三種の水溶液に含浸取後、1000°C で水素を 3.0vol% 添加したアルゴン気流中で 2 時間焼成することで作製した(以下この 3 種の試料を Eu02, Eu02Al08, Eu02Al15 と記載)。また、メソポーラスシリカ中に Tb に Rb または Cs、Eu に V、Cs を共添加し、1000°C で 2-4 時間焼成することで、Tb-(Rb,Cs)及び Eu-V-Cs 添加

試料を作製した。Eu の標準試料としては、 Eu_2O_3 及び市販の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (BAM) 蛍光体、Tb の標準試料として Tb_3O_4 を用いた。XAFS 測定用にはこれらの試料と BN 粉末をメノウ乳鉢で混合してペレットに成型したものを用いた。Eu-L_{III} 端、K 端、Tb-L_{III} 端の XAF は BL14B2 にて透過法で測定を行った。K 端、L_{III} 端の測定に関しては、分光結晶面として Si(311)、Si(111)をそれぞれ用いた。また、共添加した V については、0.1mol 程度と濃度が低かったため、蛍光法で測定を行った。

表 1. 測定を行った希土類ドーブ SiO_2 ガラス

試料 ID.	希土類カチオン	浸漬濃度	共添加物
Eu02	Eu	0.2 M	-
Eu02Al08	Eu	0.2 M	Al (0.8 M)
Eu02Al15	Eu	0.2 M	Al (1.5 M)
Eu-V-Cs	Eu		V, Cs
Tb- (Rb,Cs)	Tb		Rb, Cs

【結果および考察】

申請者らの現在までの研究において、蛍光シリカガラス中の希土類イオンの発光は① Eu^{2+} に対して Al^{3+} 、②3 価の希土類に対して Rb^+, Cs^+ のように、発光元素である希土類に対してある特定の光学的に不活性なイオンを賦活することで増強されることが明らかになっている。Eu 及び Tb L_{III} 端の XAFS を測定し、賦活剤の添加によって発光元素である Eu 及び Tb の価数や配位環境がどのように変化するかを調べた。

① Eu^{2+} への Al^{3+} 添加効果

Fig.1 に Eu02, Eu02Al08, Eu02Al15 及び標準試料の XANES スペクトルを示す。 Eu^{2+} 及び Eu^{3+} に起因する 6972eV, 6980eV の 2 つのピークが観察されるが、Eu のみを添加した試料の場合、還元雰囲気焼成したにも関わらず、大部分のイオンが Eu^{3+} として存在していることがわかる。Al 添加によって Eu が還元され、 Eu^{2+} の割合が増加し、蛍光強度が最も高くなる Eu02Al15 においては、大部分が Eu^{2+} として存在することがわかった。また、 k^2 で重みづけをした EXAFS 振動スペクトルの 3-8 Å をフーリエ変換した値の絶対値を Fig.2 に示す。2.0 Å 近傍に Eu の第一近接の酸素間距離に対応するピークが観察される。試料 Eu02 においては、スペクトル形状は Eu_2O_3 結晶と類似しているが、試料 Eu02Al08, Eu02Al15 については、大きく強度が減少していることがわかる。これは、Eu の酸素配位数の減少または対称性の低下によるものと考えられ、Al 添加によって、価数が変化すると同時に、Eu 周囲の構造も大きく変化していることが明らかになった。

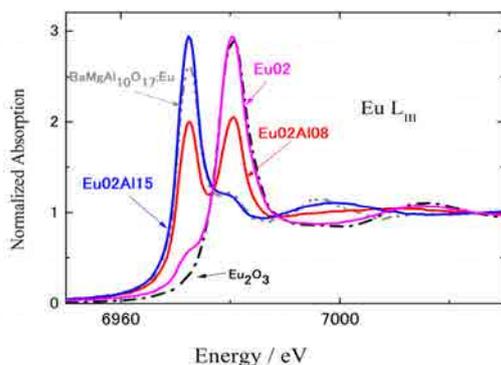


Fig. 1 Eu L_{III}-edge XANES spectra of the Eu02, Eu02Al08, and Eu02Al15 samples. The references: Eu_2O_3 and $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$, are also shown for comparison.

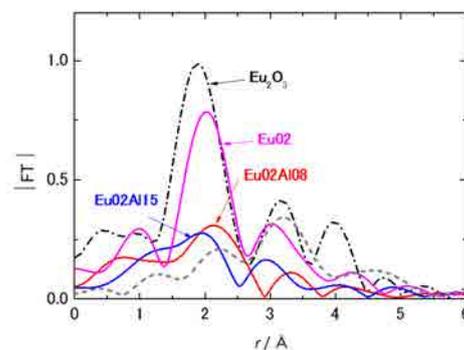


Fig. 2 FT of EXAFS spectra of the Eu-doped SiO_2 glasses along with Eu_2O_3 .

②3 価の希土類(Eu³⁺,Tb³⁺)への Rb⁺,Cs⁺添加効果

Eu-V-Cs、Tb-(Rb,Cs)の Rb,Cs 添加による発光元素 Eu³⁺,Tb³⁺の価数変化について Eu-L_{III}XANES、Tb-L_{III}XANES スペクトルによって検討したところ、Rb または Cs 添加によって、XANES スペクトルはほとんど変化せず、価数変化がないことがわかった。また、EXAFS スペクトルは、Eu についてはほとんど変化がなく、Tb については、強度に変化が観察されるが、①の場合のような大きな変化は観察されなかった。そのため、Rb, Cs 添加による蛍光強度増強は、発光イオンの周囲の構造や価数が増えることによるものではないと考えられる。

参考文献：

- [1] N. Tripathy, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 014106 (2014).
- [2] M. Yamashita, *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 622-625 (2014).
- [3] L. Y. Yang, *et al.*, *J. Non-Crystalline Solids*, **357**, 2400-2402 (2011).