No.18 第1 - 研究奨励

希土類イオンの配置制御による発光性シリカガラスの 開発

Development of photoluminescent silica glasses by configurational control of rare-earth ions



梶原 浩一 Koichi Kajihara

高機能な希土類 (RE) 発光材料で必要となる RE イオンの配置制御をガラス中で実現するため,ナノ結 晶を含むが透明性に優れたシリカ – REPO4透明結晶化ガラスでの RE イオンの集積を利用し,高効率 な発光材料の開発を目指した.シリカ – (Gd,Pr)PO4透明結晶化ガラスで Pr³⁺イオンから Gd³⁺イオン へのエネルギー移動を利用し,波長~313 nm の発光の内部量子効率がほぼ1で,外部量子効率が 0.9 を超える高効率紫外発光ガラスを実現した.消光中心となることの多い SiOH 基の除去や,粉末蛍光 体では必須の La³⁺イオンなどの不活性 RE イオンの添加は不要であった.REPO4ナノ粒子表面に存在 すると予想される歪んだサイトにある Gd³⁺イオンからの輻射遷移が,高効率発光が実現された要因 のひとつであると考えられる.

Functional rare-earth (RE) based photoluminescent materials require the control of spatial arrangement of RE ions. To realize this in glasses, silica–REPO₄ transparent glass-ceramics that contain nanocrystals but highly transparent were employed and utilized the RE aggregates for the development of efficient luminescent materials. By utilizing energy transfer from Pr^{3+} to Gd^{3+} ions in silica–(Gd,Pr)PO₄ transparent glass-ceramics, efficient ultraviolet photoluminescent glasses with an emission at ~313 nm, whose internal and external quantum efficiencies were almost unity and larger than 0.9, respectively, were realized. Removal of SiOH groups that often become killer centers and addition of inert RE ions as La³⁺ ions needed in phosphor powders were unnecessary. The high luminescence efficiency is partly because of the radiative transition from Gd^{3+} ions in distorted sites, probably located at the surface of REPO₄ naonocrystals.

研究の背景と目的

希土類 (RE) イオン間のエネルギー移動は光増感や波長変換などに広く利用されているが, その高効率化に必要な

Department of Applied Chemistry for Environment, Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, Associate Professor

首都大学東京大学院都市環境科学研究科環境応用化学域 准教授

Email : kkaji@tmu.ac.jp

RE イオンの配置制御は,透明固体ホストである結晶やガラス中ではあまり行われていない. RE イオンの隣接は結 晶化ガラスで実現しうるが,結晶粒径を十分小さくできず,レイリー散乱による紫外透明性の低下や濃度消光が避 けられないことが多かった.

シリカガラスは優れた透明性,高い機械的強度や化学的安定性,強い光や放射線などに対する照射耐性を兼備し たガラスであり,紫外発光材料や高強度レーザー媒体などのホストとして有用である.本申請者らは,研究開始地 点で,液相合成法によって得られた RE-P 共ドープシリカガラスは透明性に優れており [1],ガラス中に RE オルト リン酸塩 (REPO₄) ナノ結晶が析出していることを見出していた [2,3].ナノ結晶の粒径が ~5-10 nm と小さいため, このガラスの透明領域全域でレイリー散乱はほぼ無視できる.また,REPO₄結晶内の RE イオン間距離は ~3.7-4.4 Å と近く,RE イオン間での高効率エネルギー移動を実現できることから,RE イオンを配置制御する手段として有 望であると予想された.

本研究では、シリカ – REPO₄透明結晶化ガラスを用いて高効率な発光材料を開発すること、および発光効率を支 配する因子を解明し、特性向上の指針を得ることを目的とした.

研究経過

本研究では、主に~311-314 nm に幅の狭い紫外発光(狭帯域 UVB 発光)を与える Gd³⁺イオンとその光増感剤で ある Pr³⁺イオンを含むシリカ-(Gd,Pr)PO 4透明結晶化ガラスを研究対象とした.図1に発光に関与するエネルギー 準位と光学遷移を示す.このガラスの紫外発光は、乾癬や白斑など、皮膚の自己免疫疾患の治療用光源として利用 できる [4].この系のガラスは、粉末状蛍光体である (La,Gd,Pr)PO4[5] から着想を得て合成されたものであるが、結 晶粒子がナノサイズで、その表面もシリカガラスによって不活性化されているため、La³⁺イオンなどの不活性イオ ンを加えて消光中心へのエネルギー移動を阻害する必要がない.しかし、研究開始地点では、この系での発光効率 は、230 nm 励起時に内部量子効率~0.70、外部量子効率~0.63 に留まっていた [3].



- 図1. Pr³⁺イオンの4f-5d遷移およびGd³⁺イオンの4f-4f遷移による光吸収, Pr³⁺イオンからGd³⁺イオンへのエネル ギー移動, Gd³⁺イオンからの発光の模式図.
- Fig.1. Schematic illustration of optical absorption by 4f–5d transition of Pr³⁺ ions and 4f–4f transition of Gd³⁺ ions, energy transfer from Pr³⁺ to Gd³⁺ ions, and emission from Gd³⁺ ions.

ガラスの作製には筆者らの開発した無共溶媒ゾル – ゲル法を用いた [6-8]. 本手法は、ケイ素源であるテトラエト キシシラン (TEOS) と水という必須原料と少量の酸塩基触媒のみを用い、アルコールなどの共溶媒を使用せずに乾 燥の容易な多孔質ゲルを得る手法であり、得られた乾燥ゲルを焼成すると容易にガラスが得られる. この手法をも とに、リン源としてトリフェニルホスフィンオキシド (TPPO)、RE 源として希土類酢酸塩 (RE(OAc)₃) を用いて合成 を行った. 25 mmol の TEOS を使用し、前駆体溶液中の TEOS: RE(OAc)₃: TPPO のモル比を 1 : *z*_{RE} (= *z*_{Gd} + *z*_{Pr} = 0.01) : *z*_Pとした. 乾燥ゲルはヘリウム置換した管状炉中で 1200℃で焼成した. 総 RE イオンに占める Pr³⁺イオンの割合 (Pr 分率, Z_{Pr}/Z_{RE})および P/RE 比 (Z_{Pr}/Z_{RE})を制御因子として種々の試料を 作製し,これらが発光効率に及ぼす影響を調べた.また, $Pr^{3+}イオンの 4f-5d$ 遷移の励起波長が短くなると発光効 率が向上する傾向が観察されていたため、230 nm よりも短波長励起で量子効率測定が行えるよう測定系の改良を 行った.

研究成果及び考察

図 2 に得られたガラスの写真と光吸収スペクトルを示す.いずれの組成でも透明性の良いガラスが得られた.紫 外吸収端は Pr^{3+} イオンの 4f-5d 遷移が支配しており、 z_{Pr}/z_{RE} 値にもよるが ~240-210 nm に観察された.ラマン分光 測定と透過型電子顕微鏡観察から、ガラス中に直径 ~5-10 nm の REPO₄ナノ結晶が析出していることが確認された. REPO₄ナノ結晶の屈折率は波長 633 nm で ~1.8[9,10] であり、ホストであるシリカガラスとの屈折率比は ~1.23 と 相当に大きいが、結晶粒径が小さいため、本試料 (厚さ ~0.5 cm) でのレイリー散乱はその透明領域全域でほぼ無視 できる.近赤外域の光吸収帯の強度から求めた SiOH 基の濃度は ~1-3 × 10²⁰ cm⁻³であった.



- 図2. シリカ-(Gd,Pr)PO4透明結晶化ガラスの写真と光吸収スペクトル.(左)Pr分率(*z*_{Pr}/*z*_{RE})および(右)P/RE比(*z*_P/ *z*_{RE})依存性.
- Fig.2. Photograph and optical absorption spectra of silica–(Gd,Pr)PO₄ transparent glass-ceramics. (left) Pr fraction (z_{Pr}/z_{RE}) and (right) P/RE (z_P/z_{RE}) ratio dependences.

図3に積分球を用いて測定し、縦軸を光子数で規格化した発光スペクトル (分解能~2.5 nm)の例を示す.図1に示すように、275 nmの光は Gd³⁺イオンの ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{j}$ 遷移、220 nmの光は Pr ${}^{3+}$ イオンの 4f-5d 遷移をそれぞれ励起する.いずれの励起波長でも、Gd³⁺イオンの ${}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$ 遷移に帰属される波長~313 nmの紫外発光が観察された.Pr ${}^{3+}$ イオンの 4f-4f 準位間遷移による可視発光は観察されなかった.



図3. シリカー(Gd,Pr)PO₄透明結晶化ガラスの紫外発光スペクトルの例. (左)275 nmおよび(右)220 nm励起. 空の 積分球のスペクトルもあわせて示した.

図4に275 nm 励起による高分解能紫外発光スペクトル (分解能 ~0.5 nm)を示す. ${}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$ 遷移による発光に はピーク位置が ~312 nm と ~313 nm の 2 本の発光帯が確認された. 前者は真性的な発光,後者は摂動場にある Gd³⁺ イオンからの発光に帰属される [11]. 両者の強度比は Pr 分率 (z_{Pr}/z_{RE})にはほとんど依存しなかったが, P/RE 比 (z_{Pr}/z_{RE})が増大すると ~313 nm の発光帯の相対強度が減少した. REPO₄ナノ結晶の化学量論比である $z_{P}/z_{RE} = 1$ を超え て加えられた P は, $z_{P}/z_{RE} \ge 1.5$ からホストであるシリカガラス中に分配され, P=O 結合を形成することがラマン分 光測定から示された. RE イオンと P との相互作用は強いことから, $1 \le z_{P}/z_{RE} \le 1.5$ では, 過剰に加えられた P は 主にナノ結晶の表面修飾に費やされている可能性が高く, この結果表面の Gd³⁺イオンは P に配位され, 正規サイト と同様の配位環境となることが予想される. このことから, 波長 ~312 nm, ~313 nm の発光帯は, それぞれ, 結晶 粒子中の正規サイトにある Gd³⁺イオンおよび結晶 – ガラス界面の歪んだサイトにある Gd³⁺イオンからの発光に帰 属できる.



図4. 275 nm励起による高分解能紫外発光スペクトル. (左) Pr分率(*z*_{Pr}/*z*_{RE})および(右) P/RE比(*z*_P/*z*_{RE})依存性. Fig.4. High-resolution UV photoluminescence spectra recorded under excitation at 275 nm. (left) Pr fraction (*z*_{Pr}/*z*_{RE}) and (right) P/RE (*z*_P/*z*_{RE}) ratio dependences.

図3に示した発光スペクトルから計算された光吸収率 (Abs.),内部量子効率 (IQE),外部量子効率 (EQE) を図5 に示す.空の積分球における励起光のピーク面積を N_{ex}^{0} ,試料を設置した積分球における励起光および発光のピーク面積をそれぞれ N_{ex} , N_{em} とすると,前述の値はそれぞれ Abs. = $(N_{ex}^{0} - N_{ex})/N_{ex}^{0}$, IQE = $N_{em}/(N_{ex}^{0} - N_{ex})$, EQE = Abs. × IQE = N_{em}/N_{ex}^{0} の関係式から計算できる.

IQE は 220 nm 励起時の方が 275 nm 励起時より大きかった.また,励起波長によらず, Pr 分率を変えた試料では

Fig.3. Examples of UV photoluminescence spectra of silica–(Gd,Pr)PO₄ transparent glass-ceramics. Excitations at (left) 275 nm and (right) 220 nm. Spectrum of an empty sphere is also shown.

 $z_{Pr}/z_{RE} \gtrsim 0.1$ で顕著に減少し、P/RE 比を変えた試料では $z_P/z_{RE} = 1.0$ で極大を示した. Abs. は 220 nm 励起では組成 によらず ~0.93–0.95 の値を示した. 波長 220 nm でのシリカガラスの単面反射率は ~0.044 であるので、1 – Abs. の 大部分は試料の表面反射によると考えられる. 275 nm 励起では IQE の大きな試料で Abs. が小さくなる傾向がみら れた. また、 $(z_{Pr}/z_{RE}, z_P/z_{RE}) = (0.02, 1.0)$ の試料で最高の量子効率 (IQE ~0.98、EQE ~0.92、Abs. ~0.93) が観察され た.



- 図5. シリカー(Gd,Pr)PO₄透明結晶化ガラスの励起光の光吸収率(Abs.)と紫外発光の内部量子効率(IQE)および外部 量子効率(EQE). (左) Pr分率(*z*_{Pr}/*z*_{RE})および(右) P/RE比(*z*_P/*z*_{RE})依存性.
- Fig.5. Absorbance of excitation light and internal and external quantum efficiencies (IQE and EQE, respectively) of UV photoluminescence of silica–(Gd,Pr)PO₄ transparent glass-ceramics. (left) Pr fraction (z_{Pr}/z_{RE}) and (right) P/RE (z_P/z_{RE}) ratio dependences.

図6に275 nm 励起による紫外発光の減衰曲線を示す.いずれの試料でも減衰曲線は単指数型であった.減衰時定数は z_p/z_{RE}値の増大に伴い単調に減少したが, z_p/z_{RE}値が増大すると増大した.



- 図6. シリカー(Gd,Pr)PO₄透明結晶化ガラスの275 nm励起による紫外発光の減衰曲線. (左) Pr分率(*z*_{Pr}/*z*_{RE})および (右) P/RE比(*z*_P/*z*_{RE})依存性.
- Fig.6. Decay curves of UV photoluminescence of silica–(Gd,Pr)PO₄ transparent glass-ceramics under excitation at 275 nm. (left) Pr fraction (z_{Pr}/z_{RE}) and (right) P/RE (z_P/z_{RE}) ratio dependences.

IQE と減衰時定数 τ ,輻射遷移速度 k_r および非輻射遷移速度 k_{nr} との間には、一般に IQE = $k_r/(k_r + k_{nr}) = \tau k_r$ の関係がある. この式から、 $k_r = IQE/\tau$ 、 $k_{nr} = (1 - IQE)/\tau$ の関係式が導かれる. これらの式を用いて図 5 と図 6 のデータから求めた 275 nm 励起による紫外発光の k_r と k_{nr} を図 7 に示す. $z_p/z_{RE} = 1$ のとき、 k_r は z_{pr}/z_{RE} 値によらず ~1.2 × 10^2 s^{-1} でほぼ一定であったが、 k_{nr} は $z_{pr}/z_{RE} \gtrsim 0.1$ で顕著に増大した. Pr 分率が大きい領域では、一旦 Gd³⁺イオンへ移動した励起状態が再度 Pr³⁺イオンへ逆エネルギー移動する確率が増えるためであると考えられる. z_{Pr}/z_{RE} 値を 0.10

に固定した試料では、 $z_p/z_{RE} = 1.0$ のとき k_r が最大値をとり、 z_p/z_{RE} 値が増大しても減少しても k_r が減少し、 k_m が増大した. $z_p/z_{RE} < 1$ での k_m の増大は、Pの欠損による欠陥準位の形成によると考えられる.



- 図7. シリカー(Gd,Pr)PO₄透明結晶化ガラスの275 nm励起による紫外発光の輻射および非輻射遷移速度(それぞれ*k*_r および*k*_n). (左) Pr分率(*z*_{Pr}/*z*_{RE})および(右) P/RE比(*z*_P/*z*_{RE})依存性.
- Fig.7. Radiative and nonradiative decay rates (k_r and k_{nr} , respectively) of UV photoluminescence of silica–(Gd,Pr)PO₄ transparent glass-ceramics under excitation at 275 nm. (left) Pr fraction (z_{Pr}/z_{RE}) and (right) P/RE (z_P/z_{RE}) ratio dependences.

以上の結果から導かれるエネルギー準位図とエネルギー移動経路を図8にまとめた. Z_P/Z_{RE} 値が1より大きくなる ほど τ は増大する(図6)が, IQE(図5)と k_r (図7)は減少した.このとき, 歪んだサイトにある Gd³⁺イオンから の~313 nm の発光が弱くなる(図4)ことを考慮すると, ~313 nm の発光帯の輻射遷移速度 k_{r2} は~312 nm の発光帯 の輻射遷移速度 k_{r1} よりも大きいことが示唆される.すなわち, Z_P/Z_{RE} 値が1より大きい領域では, 歪んだサイトに ある Gd³⁺イオンの数が減るため, 励起状態がそれらに捕獲される確率が減り, 相対的に消光中心や Pr³⁺イオンに捕 獲される確率が高くなったことが示唆される.このように, 励起状態の捕獲準位となる歪んだサイトにある Gd³⁺イ オンの存在が, 高効率発光が実現された要因のひとつであると考えられる.



- 図8. 正規サイトおよび歪んだサイトにあるGd³⁺イオンのエネルギー準位,および⁶P_{7/2}準位からの発光(輻射遷移)と 非輻射遷移の模式図.
- Fig.8. Schematic illustration of energy diagram of Gd^{3+} ions located at normal and distorted sites, and radiative and nonradiative transitions from their ${}^{6}P_{7/2}$ states.

今後の展望

筆者らが開発したシリカ-(Gd,Pr)PO4透明結晶化ガラスの組成の最適化によって,内部量子効率がほぼ1で,外 部量子効率が0.9を超える高効率紫外発光材料が得られた.このように発光効率の高い蛍光ガラスは少なく,液相 合成例はほぼないと思われる.このガラスは,Xe*2エキシマランプ(発光極大波長172 nm)やKrClエキシマラン プ(発光極大波長222 nm)などと組み合わせることで,明るい波長313 nmの狭帯域UVB光源となる.

SiOH 基は O-H 伸縮振動のフォノンエネルギーが大きいため消光中心となりやすい. このため, SiOH 基の残留 しやすいゾル – ゲル法などの液相合成法は, 蛍光材料の合成には不利であるとされることが多かった. 一方, 今回 用いたガラスは SiOH 基を高濃度 (~1-3 × 10²⁰ cm⁻³) に含むにもかかわらず高い発光効率を示したことから, その存 在は紫外蛍光ガラスの開発にあたり本質的な障害ではないことが分かった. また, シリカガラス中にナノ結晶を埋 め込むことで, La³⁺イオンなどの不活性イオンを添加せずとも高効率発光が実現できること, これにより希土類 (RE) イオンが近接したナノ結晶の利点が最大限生かせることが確かめられた. 発光機構の解析から, 歪んだサイトにあ る Gd³⁺イオンによる励起状態の捕獲が高効率発光の実現の鍵であることが示された.

本研究で用いた透明結晶化ガラスには Gd³⁺, Pr³⁺イオン以外の RE イオンも導入できることから,本研究で得ら れた知見は今後の他の RE イオン・発光波長域への水平展開にあたり有用であることが期待される.

謝辞

本研究の遂行にあたり、御支援を賜りました公益財団法人旭硝子財団に深く感謝致します.

本研究は,修士修了生の須田真優さんとの共同研究の成果です.また,金村聖志先生とは多くの有益な議論をさ せて頂きました.ここに記して感謝致します.

引用文献

- [1]K. Kajihara, S. Kuwatani, K. Kanamura, 2012. Appl. Phys. Express, 5: 012601.
- [2]K. Kajihara, S. Yamaguchi, K. Kaneko, K. Kanamura, 2014. RSC Adv., 4: 26692-26696.
- [3]S. Yamaguchi, K. Moriyama, K. Kajihara, K. Kanamura, 2015. J. Mater. Chem. C, 3: 9894-9901.
- [4] 木村誠, 佐賀崇, 二本森辰悟, 住友卓, 平本立躬, 川島徳道, 森田明理, 2010, ライトエッジ, 34: 1-7
- [5]S. Okamoto, R. Uchino, K. Kobayashi, H. Yamamoto, 2009. J. Appl. Phys., 106: 013522.
- [6]K. Kajihara, 2013. J. Asian Ceram. Soc., 1: 121-133.
- [7]K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, 2009. Chem. Commun., 2009: 2580-2582.
- [8]K. Kajihara, S. Kuwatani, R. Maehana, K. Kanamura, 2009. Bull. Chem. Soc. Jpn., 82: 1470-1476.
- [9]M. J. Weber, Handbook of Optical Materials, 2009. CRC Press, Boca Raton.
- [10]G. E. Jellison, Jr., L. A. Boatner, C. Chen, 2000. Opt. Mater., 15: 103-109.
- [11]C. T. Garapon, B. Jacquier, J. P. Chaminade, C. Fouassier, 1985. J. Lumin., 34: 211-222.

本助成研究にかかわる成果

〔論文発表〕

- 4. 梶原浩一, 無共溶媒ゾル ゲル法による希土類ドープシリカガラスの合成・配位環境制御と発光特性, 2017.
 光学, 46(2): 60-67
- 2. 梶原浩一, 光機能性ガラスの合成, 2017. ゾル ゲルテクノロジーの最新動向 新材料・新素材シリーズ, 幸 塚広光 (編), シーエムシー出版, 第 25 章: 250-259

〔口頭/ポスター発表〕

- 1.Kajihara, Yamaguchi, Kanamura. Cosolvent-free sol-gel synthesis of monolithic silica glasses and highlytransparent silica–REPO₄ glass-ceramics [Extended Oral]. 11th International Symposium on SiO₂, Advanced Dielectrics and Related Devices (SiO₂ 2016), Nice, France, 2016.6.13
- 2. 梶原,須田,金村.シリカ -(Gd,Pr)PO4透明結晶化ガラスにおける狭帯域 UVB 発光. 第 77 回応用物理学会 秋季学術講演会,朱鷺メッセ,新潟,2016.9.16
- 3.Kajihara, Yamaguchi, Suda, Kanamura. Highly-transparent efficient silica–REPO₄ glass-ceramic phosphors prepared by cosolvent-free sol–gel method. CerSJ-GOMD Joint Symposium on Glass Science and Technologies, Kyoto, Japan, 2016.11.14
- 4. 梶原. 希土類ドープ光機能性シリカガラスのゾル ゲル合成と物性. 第7回 GIC セミナー,九州大学筑紫 キャンパス,福岡, 2017.9.6
- 5. 須田, 梶原, 金村. ゾル ゲル法によるシリカ –(Gd,Pr)PO4透明結晶化ガラスの紫外発光における希土類 リン比の影響. 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 神戸大学六甲台地区, 兵庫, 2017.9.19
- 6. 梶原. ゾル ゲル法による光機能性シリカガラスの合成と機能開拓. ニューガラスフォーラム第129回若手 懇談会,日本ガラス工業センター,東京,2018.3.5