

ナノガラス技術により得られた $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$: Eu^{3+} ガラスの高効率 Eu^{3+} 発光

名古屋工業大学大学院 工学研究科物質工学専攻

野上 正行・早川 知克

High-efficient Eu^{3+} photoluminescence of $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$: Eu^{3+} glass by Nano-Glass technology

Masayuki Nogami, Tomokatsu Hayakawa

Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology

1. はじめに

近年の半導体デバイスの発展により、ワイドギャップ半導体 LED やレーザーの低エネルギー紫外光 (340~400 nm)^{1),2)}が、汎用蛍光灯に用いられている水銀プラズマの 254 nm 光に替わる励起源として注目されてきている。水銀という環境負荷の大きい物質の使用を大幅に削減できる可能性があることから、環境保全の観点からも重要である。可視領域の端にあり、かつ目に見えない光を励起源とする蛍光体が開発されることは、エネルギー効率の観点からも望ましいことである³⁾。希土類イオン蛍光体は Y_2O_3 や $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ を母体材料として開発されてきたが、254 nm よりも低エネルギーでの励起となると、希土類イオン $f-f$ 電子遷移の低い振動子強度のために励起効率が悪くなるという問題がある。そこで新しいコンセプトでの希土類イオン蛍光体の開発が望まれている。我々は、ガ

ラス中に析出した SnO_2 半導体ナノ結晶に注目して、同時に添加した Eu^{3+} イオンの高効率発光について研究を進めている。蛍光スペクトル時間分解分光法などの測定手法を用い、半導体ナノ結晶から Eu^{3+} イオンへのエネルギー移動についての知見を得ながら、高い効率をもつ蛍光体の開発を目指している。開発コンセプトはガラス中に存在する半導体ナノ結晶を“アンテナ”として高効率な Eu^{3+} 発光を得ようというものである。 SnO_2 ナノ結晶のバンド間遷移により生成した電子-正孔対から、結晶内部の Eu^{3+} またはナノ結晶近傍に存在するガラス相の Eu^{3+} へと非輻射的に励起エネルギーが移動することを、これまで報告してきた結果をまとめながら示していくことにする。また、発光効率評価方法として、Wrighton ら⁴⁾が提案している絶対蛍光量子効率の測定を行なったので、その結果についても紹介する。

〒466-8555 愛知県名古屋市長和区御器所町
名古屋工業大学
TEL 052-735-5285
FAX 052-735-5285
E-mail: nogami@nitech.ac.jp

2. 透明ナノ結晶化ガラス $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$: Eu^{3+} の光学特性

原料として $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

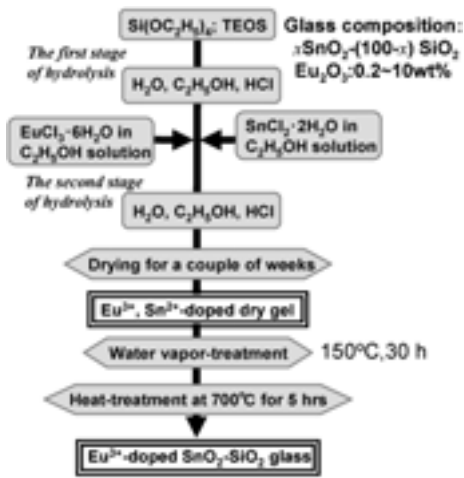


図1 SnO₂-SiO₂:Eu³⁺ゾルゲルガラスの作製フローチャート図

EuCl₃·6H₂O を用いて、ゾルゲル法により Eu³⁺ と Sn²⁺ を含む SiO₂ ゲルを作製した。150°C、30 h の水蒸気処理を行った後、空气中 700°C で 5 時間加熱することで xSnO₂-(100-x)SiO₂ 組成 (x=1~10) のガラス試料を得た (図 1 参照)。Eu₂O₃ 添加量は 0.2~10 wt% である。吸収スペクトルの測定には紫外可視分光光度計 (Jesco, V-570) を用いた。また、N₂ レーザー (Nippon Laser Co., LN203C, λ=337.1 nm, パルス幅<1 ns) と時間分解発光測定システム (Oriel Instrument, InstaSpec™ V) を用い、100 μs 間隔での発光スペクトルを測定した。結晶データの取得のために X 線回折装置 (Rigaku, Rad-B システム) を用い、また、透過型電子顕微鏡 (TEM; JEOL, JEM-2000EX) を用いてシリカ (SiO₂) ガラス内部のナノメートルサイズの SnO₂ 結晶微粒子を観測した。

図 2 に空气中 700°C で 5 時間加熱処理をした SnO₂ 含有量の異なる xSnO₂-(100-x)SiO₂ ガラスの X 線回折パターンを示す。熱処理により 26.4, 33.4, 38.3, 51.7° にピークが現れることが分かる。これは正方晶ルチル型 SnO₂ の析出を示しており、x の増加とともにピーク強度は増加し半幅幅は減少していく。透過電子顕微

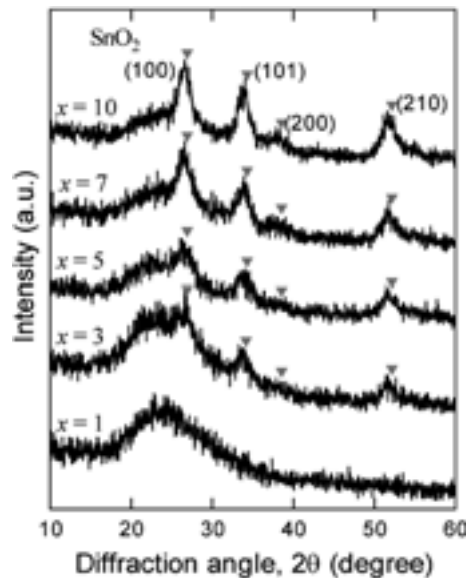


図2 空气中 700°C、5 時間加熱処理を施した xSnO₂-(100-x)SiO₂ ガラスの XRD パターン

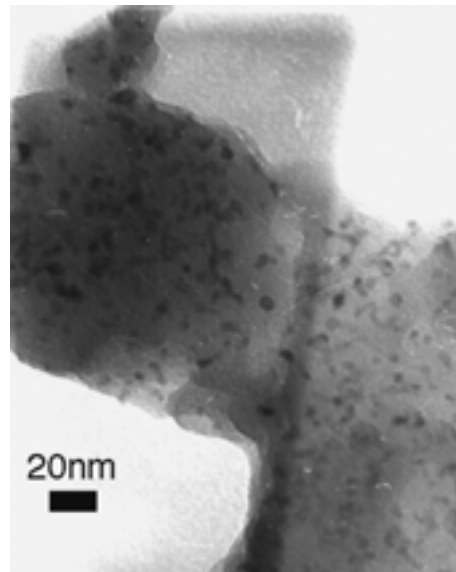


図3 空气中 700°C、5 時間加熱処理を施した 5SnO₂-95SiO₂ ガラスの TEM 像

鏡観察から得られた x=5 での平均結晶粒径は約 4~5 nm である (図 3 参照)。SnO₂ 結晶はバルクバンドギャップ 3.59 eV をもつ半導体で

あり、ナノサイズ化によりバンドギャップエネルギー E_g は高エネルギー側にシフトする（“量子サイズ効果”と呼ばれている）。球状粒子の電子-正孔対の量子閉じ込めについての Kayanuma 理論^{5),6)}によると、そのバンドギャップエネルギーは粒子半径 R を用いて次式により決定される。

$$E_g(R) = E_g^0 + \frac{\eta^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - \frac{0.124e^4 \mu}{\eta^2 \epsilon^2} \quad (1)$$

ここで ϵ は粒子の誘電率、 $\mu = (1/m_e^* + 1/m_h^*)^{-1}$ は還元質量（ m_e^* と m_h^* はそれぞれ電子と正孔の有効質量）である。第2項は球状粒子内の電子および正孔の量子閉じ込めエネルギーであり、第3項のクーロン引力エネルギーより粒子サイズ R が小さくなればなるほど大きくなる。第4項はエキシトン効果を表す項である。SnO₂ 結晶の場合、 $\epsilon = 13.5$ 、還元質量 $\mu = 0.30m_0$ (m_0 : 自由電子質量) である。一方、SnO₂ 半導体のバンドギャップ付近の光吸収は、部分的に許容された直接遷移型バンド裾を仮定して $\alpha = \alpha_0(E - E_g)^{3/2}$ で表されることから、観測した吸収スペクトルにおいて $\alpha^{2/3}$ を光子エネルギー E ($= 1240/\lambda$) の関数として解析すると、横軸との交点からバンドギャップ E_g が求められる⁷⁾。表1に評価されたバンドギャップエネルギーと粒子サイズ $2R$ (直径) をさまざまな SnO₂ 含有量についてまとめたものを示す。ここから、ナノメートルサイズの SnO₂ 粒子は量子サイズ効果を示し SnO₂ 含有量の減少と共に SnO₂ 微粒子のサイズは小さくなるために、バンドギャップエネルギーはブルーシフトすることが明らかである。例えば、この解析から求められる E_g は $x=5$ で 3.76 eV であり、粒径は 4.38 nm である。

後述するように、粒径によるバンドギャップの変化はナノ結晶内に存在する Eu³⁺ イオンへのエネルギー移動に重要な因子になっている。粒径により E_g を調整することで、Eu³⁺ へエネルギーが効率よく移動できるエネルギー経路

表1 $x\text{SnO}_2\text{-(}100-x\text{)SiO}_2$ ガラスに析出した SnO₂ ナノ結晶のバンドギャップエネルギーと Kayanuma の式(3.1.2.1)より見積られた粒径 (* $\alpha = \alpha_0(E - E_g)^{3/2}$ を用いて光吸収スペクトルから解析した)

SnO ₂ , x (mol%)	E_g (eV) *	Diameter(=2R) (nm)
1	3.88	3.53
3	3.78	4.13
5	3.76	4.38
10	3.69	5.37

を確保することができ、一度希土類イオンにより受け取られたエネルギーは高い内部量子効率でもって発光に変換される。SiO₂ マトリックス内で SnO₂ が容易に微結晶化することを利用するものであり、ゾルゲル法による光機能性ガラスの作製のよい一例になっている。

3. 時間分解蛍光分析による Eu³⁺ 発光サイトの決定

図4に、5SnO₂-95SiO₂ ガラスに添加した Eu³⁺ の ⁵D₀-⁷F₁ 発光減衰曲線と時間分解発光スペクトルを示す (Eu₂O₃ 含有量: 1 wt%)。通常1つのサイトからの発光であれば、パルス励起後のスペクトルは強度の減少はあっても形状は変化しないものである。しかし、今回用意したガラスはパルス励起後のスペクトルで前半と後半の2つのパターンを持っている。Eu³⁺ の発光はそのサイト対称性を反映して、⁵D₀-⁷F₁ 発光線のスペクトル形状に大きな特徴を示す。発光の始状態は ⁵D₀ 準位であるが、反転対称性を示すサイトでは原理的に電気双極子遷移モーメントが禁制となっているために、⁵D₀-⁷F₂ 発光はあまり強くなく、磁気双極子遷移が支配的な ⁵D₀-⁷F₁ 発光線が相対的に強く観測される。一方、ガラス内部のように配位場の反転対称性が崩れている場合は、⁵D₀-⁷F₂ 遷移の電気双極子モーメントが一部許容となり ⁵D₀-⁷F₁ 発光線よりも強く観測される。図4で

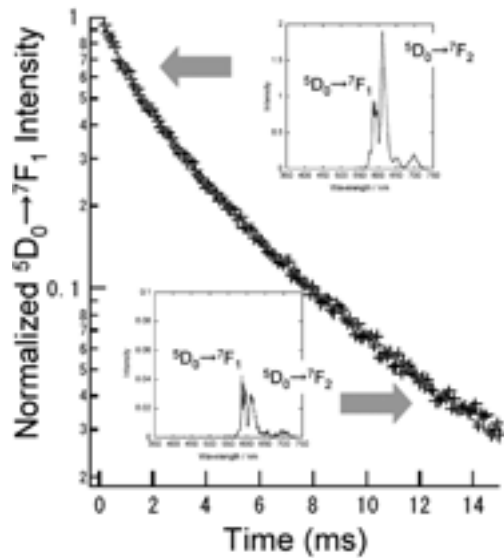


図4 5SnO₂-95SiO₂:Eu³⁺ ガラスの ⁵D₀-⁷F₁ 発光減衰曲線と時間分解スペクトル (Eu₂O₃ 添加量: 1 wt%)

は、励起直後の発光スペクトルは ⁵D₀-⁷F₂ 発光強度 (~620 nm) が ⁵D₀-⁷F₁ 発光強度 (~590 nm) より強く、大きく歪みを受け電気双極子遷移が許容となったサイト (ガラス相) での Eu³⁺ 発光となっており、励起後 10 ms 以降では発光スペクトルの形状は大きく変化し ⁵D₀-⁷F₁ 発光が支配的となっている。後者は反転対称性を持ったサイトからの発光であることを示し、SnO₂ ナノ結晶中に Eu³⁺ が存在していることが分かる。これらの結果を定量的に分析するために、次に示すような発光減衰曲線解析を行なった。規格化された発光減衰曲線は 2 つの指数関数、

$$I(t)/I_0 = (1 - \alpha) \exp(-t/\tau_1) + \alpha \exp(-t/\tau_2) \quad (2)$$

で表すことができ、パラメータ α からガラス相および結晶相に存在する Eu³⁺ イオンの存在割合を知ることができる。図4にはフィッティング結果 (ガラス相: $\tau_1 = 1.4$ ms, 結晶相: $\tau_2 = 5.4$ ms) も示してある。その結果、添加した Eu³⁺ イオンの 42.7% が結晶内部に存在してい

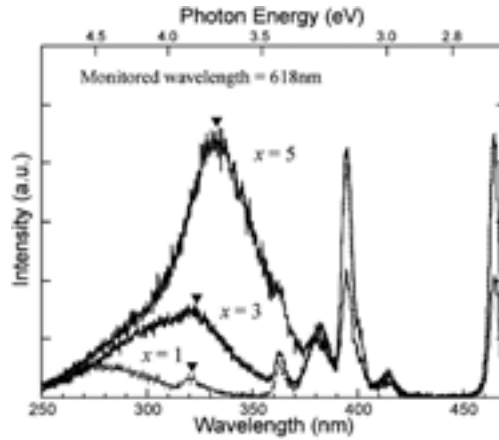


図5 $x\text{SnO}_2-(100-x)\text{SiO}_2:1\text{ wt}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ ガラスの ⁵D₀-⁷F₂ 発光の励起スペクトル

ることが分かった。結晶内の Eu³⁺ 存在割合は 0.5 wt% の時もっとも高く 80% 近い値となっていた。Eu³⁺ 含有量が多くなるに従い、その値は小さくなり、ガラス相からの発光が支配的となり、それとともに発光強度が減少していった。

励起スペクトルの測定結果からも、Eu³⁺ イオンが SnO₂ ナノ結晶中に存在していることを支持する結果が得られている。図5に ⁵D₀-⁷F₂ 発光 (618 nm) の励起スペクトルをさまざまな SnO₂ 含有量について調べた結果を示す。⁷F₀-⁵D₂ (465 nm), ⁷F₁-⁵L₆ (415 nm), ⁷F₀-⁵L₆ (395 nm), ⁷F₀-⁵G_{2,4} (380 nm), ⁷F₀-⁵D₄ (363 nm) 遷移の *f-f* 遷移吸収に加えて、340 nm 付近には SnO₂ 含有量 x の増加にしたがって増える新たな吸収バンドが生成していることが分かる。興味深いことに、新しい吸収バンドのピークエネルギーは析出した SnO₂ ナノ結晶の *E_g* にほぼ対応することも確認できる (表1も参照)。

これらの実験事実から、Eu³⁺ イオンの発光メカニズムとして次のようなものを考えることができる (図6参照)。まず、光吸収は SnO₂ ナノ結晶が担っていると考えてよい。半導体である SnO₂ ナノ結晶内では光励起により電子-正孔対が生成され、通常は発光再結合か非輻射

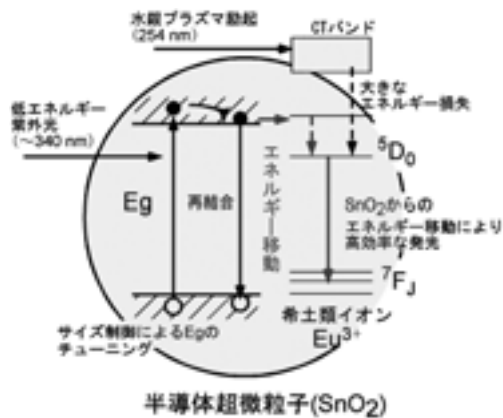


図6 SnO₂-SiO₂:Eu³⁺ ガラスの近紫外光励起高効率発光のメカニズム

再結合、もしくはトラップ準位がある場合は欠陥準位からのブロードな発光を示すのであるが、Eu³⁺ イオンが導入されると電子-正孔対はEu³⁺ イオンにトラップされ、束縛励起子を形成する。励起子の非輻射再結合とともに励起エネルギーはEu³⁺ イオンに伝達され、その後、発光準位⁵D₀への緩和を経由してEu³⁺ 赤色発光が得られるのである⁸⁾。

4. 発光絶対量子効率評価

発光の強さの評価値に発光量子効率がある。これは入射した光の光子数に対して発光がどの程度得られたかを光子数換算したものである。標準試料を用いた相対評価が広く行われているが、ここではWrightonらが提案している絶対量子効率測定法⁴⁾を採用し、その結果を示す。試料として5SnO₂-95SiO₂:0.5もしくは1 wt% Eu₂O₃を用いて、Eu³⁺ 赤色発光の外部および内部量子効率を評価した(表2参照)。この絶対量子効率測定では粉末状試料を用い、試料からの励起光拡散反射光 I_{ex1} および発光 I_{em} を同時測定する。手順は以下のとおりである。(1)無吸収 MgO 粉末からの励起光拡散反射光を参照データとして測定し励起光の

表2 Eu₂O₃ を添加した 5SnO₂-95SiO₂ ガラスの発光量子効率 (外部量子効率 $\eta_{\text{ext}} = I_{\text{em}}/I_{\text{ex2}}$, 内部量子効率 $\eta_{\text{int}} = I_{\text{em}}/(I_{\text{ex2}} - I_{\text{ex1}})$)

Sample	$\eta_{\text{ext}}(\%)$	$\eta_{\text{int}}(\%)$
0.5 wt%	75.6	84.1
1.0 wt%	56.2	64.8
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	19.2	81.7

積分強度 I_{ex2} を評価。(2)MgO 粉末を粉砕した試料に置き換えて、励起光の拡散反射光と発光のスペクトル積分強度をそれぞれ、I_{ex1}, I_{em} として評価。(3)これらより外部量子効率 $\eta_{\text{ext}} = I_{\text{em}}/I_{\text{ex2}}$ と内部量子効率 $\eta_{\text{int}} = I_{\text{em}}/(I_{\text{ex2}} - I_{\text{ex1}})$ を算出。Eu₂O₃ 添加量 0.5 wt% の試料の外部量子効率は 70% を越える値を示しており、近紫外光励起で効率は商用 Y₂O₃:Eu³⁺ 粉末 (19.2%) よりも高いことが分かった。内部量子効率は 84.1% 程度の値であり商用 Y₂O₃:Eu³⁺ 粉末 (81.7%) に比適する高い量子効率を持っていることも明らかである。これらはバンドギャップエネルギー E_g および Eu₂O₃ 添加濃度の最適化や図 3 に示すようなガラス内部における分散性の良い SnO₂ ナノ結晶配置によるものであると考えられる。

5. おわりに

蛍光体の開発は PDP や LCD の出現により再び脚光を浴びている。また、日亜化学㈱の青色半導体 LED 開発の成功とともに、青色半導体と YAG:Ce 黄色蛍光体を組み合わせた白色 LED の開発も順調に進んでいるようである。最近では赤色が足りない欠点を Eu²⁺ 添加窒化物蛍光体で補い、白色度の高い蛍光体も開発されつつある。今回の研究はこれらの路線と同一方向を向いているが、光周波数資源の有効利用の観点に立脚しているところが異なる。いくつかの技術的問題を克服しなければならないことは承知しているが、さまざまな有用な発光を示

す希土類添加ガラスを励起過程も含めてチューンアップする 1 つの方法を提示していると考えている。

参考文献

- 1) T. Nishida and N. Kobayashi, *phys. stat. sol. (a)*, **176**, 45 (1999).
- 2) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1568 (1997).
- 3) T. Hayakawa, A. Hiramitsu and M. Nogami, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2975 (2003).
- 4) M. S. Wrighton, D. S. Ginley and D. L. Morse, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2229 (1974).
- 5) Y. Kayanuma, *Solid State Commun.*, **59**, 405 (1986).
- 6) Y. Kayanuma, *Phys. Rev. B*, **38**, 9797 (1988).
- 7) T. Hayakawa, T. Enomoto and M. Nogami, *J. Mater. Res.* **17**, 1305 (2002).
- 8) M. Nogami, T. Enomoto and T. Hayakawa, *J. Lumin.*, **97**, 147 (2002).

NGF ホームページのご案内

社ニューガラスフォーラムでは下記のホームページを開設しております。
<http://www.ngf.or.jp> 是非一度アクセスして下さい。

1. NGF の開催する各種研究会・研修会のご案内が出ています。
2. 機関誌「NEW GLASS」の目次及び 2 年以前は内容が PDF 化されています。
3. 「ガラス用語集」「ガラス物性測定方法集」等も纏められています。
4. NGF の定款・組織・会員等が「事務局だより」にあります。
5. 関連の学会・行事等をお知らせするイベントカレンダーが新設されました。