

Fig. 1 Emission spectra of Eu^{3+} ions in nano-crystals

らの結晶場とフォノンの影響が減ったために、 Eu^{3+} イオンの ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 遷移のピークの半値幅が約 2.0 nm から 0.3 nm と狭くなったことがわかる。

4. $\text{LaF}_3\text{-YF}_3$ 結晶中の Eu^{3+} イオン発光

上記の組成の La_2O_3 を一部を Y_2O_3 で置換することにより、 $\text{LaF}_3\text{-YF}_3$ 系固溶体の析出する透明結晶化ガラスが得られた。Fig. 2 から

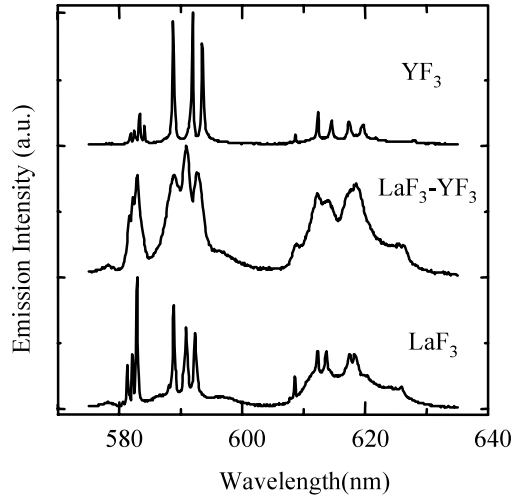


Fig. 2 Emission spectra of Eu^{3+} ions at 20 K excited at 397 nm in YF_3 , $\text{LaF}_3\text{-YF}_3$ and LaF_3 nano-crystals

$\text{LaF}_3\text{-YF}_3$ 固溶体中の Eu^{3+} イオンからの蛍光スペクトルはブロードであることがわかる。このように固溶体を用いることにより結晶中の希土類イオンのスペクトルの線幅を広げることができ、発光の広帯域化やエネルギー準位間の調整などに用いることができることがわかった。

参考文献

- 1) M. J. Dejneka, J. Non-Cryst. Solids, 239, 149 (1998)

Ⅲ. $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 透明ナノ結晶化ガラスの高効率赤色発光

High-efficient red photoluminescence of transparent $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ glass ceramics

名古屋工業大学大学院物質工学専攻 野上正行, 早川知克

1. はじめに

環境問題に対し材料学的に解決の道を探る場合、水銀 (Hg) 使用量の削減は最後に残される問題であろう。蛍光灯や FPD などの表示デバイスはもっとも身近で見逃されやすい水銀使用部分であり、そこでは高効率蛍光を得るために水銀プラズマ蒸気 (254 nm) が励起源とし

て使用されている。一方、近年の半導体光デバイスの発展により、 InGaAlN 系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) がこれに替わる励起源として注目されてきている。このような可視光領域の端にあり、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。

本プロジェクトにおいて我々は、ガラス中に析出した SnO₂ 半導体ナノ結晶に注目して、同時に添加した希土類イオンの発光特性について研究を進めた。このようなガラスはゾルゲル法という低温合成技術により作製することができ、SnO₂ 含有量および焼成温度等により SnO₂ 半導体ナノ結晶のサイズとバンドギャップエネルギー E_g が制御できることを特徴とする。今回、Eu³⁺ イオンを添加した場合、高い効率の赤色発光が得られることが分かった。

2. ゾルゲル法によるナノ複合体の作製

原料として Si(OC₂H₅)₄ (TEOS), SnCl₂·2H₂O, 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 5 SnO₂-95 SiO₂ 組成のガラス試料を得た。Eu₂O₃ 添加量は 0.2 ~ 10 wt% の範囲で実験した。評価に際しては、Xe ランプと分光器を用いて、発光スペクトルおよび励起スペクトルを測定した。結晶学的データの取得のために X 線回折装置 (XRD) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。

3. SnO₂ ナノ結晶の析出と Eu³⁺ 高効率発光

XRD/TEM そして分光学的データから、ガラス内部で SnO₂ ナノ結晶が析出していることを確認した。平均粒径は約 5 nm ほどであった。図 1 に Eu₂O₃ 添加量を 5 wt% としたときの励起-発光スペクトルを示す。発光スペクトルの特徴は Eu³⁺ イオンの ⁵D₀-⁷F₁ 準位間発光が ⁵D₀-⁷F₂ と同程度に強く観測されることである。これは、Eu³⁺ イオンが SnO₂ ナノ結晶内の反転対称性のあるサイトに存在していることを示している。また、励起スペクトルには Eu³⁺ の f-f 遷移以外に 340 nm をピークに持つ励起帯が出現した。このことは、光励起によりまず SnO₂ ナノ結晶中の電子-正孔対が生成され、電子-正孔対の再結合エネルギーが Eu³⁺ イオ

ンに非輻射的に移動したのち赤色発光が得られることを示唆している。時間分解スペクトル計測や発光寿命測定の結果からも同メカニズムは支持されている。SnO₂ 含有量および Eu₂O₃ 添加量、焼成温度/時間など材料合成に関するパラメータを最適化し、もっとも強く赤色発光する透明ナノ結晶化ガラスを開発した (Sci. Tech. Adv. Mater. (2005))。

4. 絶対量子効率の評価

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 (J. Phys. Chem. (1974)) を採用した。試料として 5 SnO₂-95 SiO₂: 0.5 wt% Eu₂O₃ と商用 Y₂O₃: Eu³⁺ 粉末を用いた。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、近紫外光励起での効率は商用 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が明らかとなった。

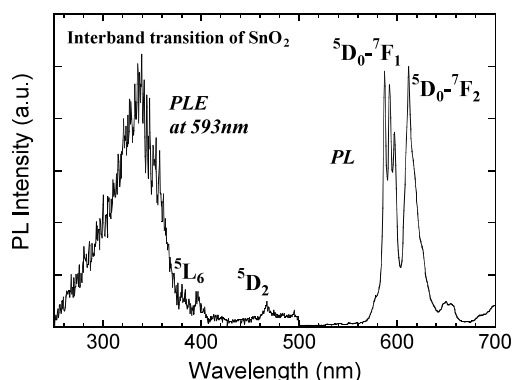


Fig. 1 PL and PLE spectra of 5 SnO₂-SiO₂: Eu³⁺ glass heated at 700°C.