

ゾル-ゲル法によるシリカ-REPO₄透明結晶化ガラスの 無濃度消光緑色・紫外発光

東京都立大学 大学院都市環境科学研究科 環境応用化学域

梶原 浩一

Concentration-quenching-free green and ultraviolet emissions in sol-gel-derived silica-REPO₄ transparent glass-ceramics

Koichi Kajihara

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

1. 濃度消光

発光中心は凝集すると一般に発光効率が低下する。この現象は濃度消光として知られている。濃度消光は、(1) 発光中心間での交差緩和、(2) 共鳴励起移動による消光中心へのエネルギー伝達、(3) 複数の発光中心の共役（複合化）による消光中心への転化、などによって起こるとされている^{1,2)}。このうち(2)の機構が支配的な場合に、もし消光中心が全く存在しなければ、原理的には濃度消光は起こらないはずである。しかし、実際の発光材料は、蛍光体粉末のような μm オーダーの粉末であっても非常に多数の原子からなるため、消光中心を完全になくすことは現実的でない。そのため、発光中心として光活性な希土類(RE)イオンを用いた発光材

料では、光活性REイオン間隔を広げ、消光中心へエネルギー伝達させないことが重視されていた。典型例は、La³⁺、Y³⁺、Lu³⁺イオンなどの不活性REイオンの添加による光活性REイオンの希釈である。他方、これらの不活性REイオンを含まず、REサイトがすべて光活性REイオンで占められた stoichiometric phosphor¹⁻¹⁰⁾とよばれる材料群も知られている。しかし、これらでも、REサイト間隔を臨界エネルギー移動距離($\sim 0.5\text{-}0.6\text{ nm}$)^{11,12)}より大きく保ち、光活性REイオン間でのエネルギー移動を抑制している点で、不活性REイオンの添加と設計指針は同じである。Stoichiometric phosphorの例とREイオン濃度を表1に示す。いずれの化合

表1 Stoichiometric phosphorの例

化合物	RE濃度 / 10^{21} cm^{-3}	文献
TbP ₅ O ₁₄	4.0 (Tb)	1)-4)
EuKNaTaO ₅	7.5 (Eu)	5)
K ₃ Eu(PO ₄) ₂	5.1 (Eu)	6)
Ba ₃ Eu(PO ₄) ₃	3.5 (Eu)	7,8)
Ca ₃ Eu ₂ (BO ₃) ₄	8.3 (Eu)	9)
CsNa ₂ Eu ₂ (BO ₃)(PO ₄) ₂	7.0 (Eu)	10)

〒192-0397

八王子市南大沢1-1

TEL 042-677-2827

FAX 042-677-2827

E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

物でも RE イオン濃度は $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 未満である。

2. シリカ-希土類リン酸塩透明結晶化ガラス

RE イオンを単独でシリカガラスに添加すると、溶解度が低いため凝集して失透や結晶化などを起こす。RE イオンの溶解度を増大させる元素として Al と P が良く知られている (たとえば¹³⁾)。RE-Al 共ドープシリカガラスは多数報告されているのに対し、RE-P 共ドープシリカガラスの研究ははるかに少ない¹⁴⁾。また、RE イオンの溶解は P が PO_4^{3-} イオンとして RE イオンに強く配位するために促進されることが知られていた^{15,16)} が、配位環境の高次構造は不明であり、試料もほとんどの場合 P/RE 比が 1 よりかなり大きい条件で作製されていた。筆者らは、P/RE 比が 1 付近でゾル-ゲル合成した RE-P 共ドープシリカガラスが優れた透明性を示すこと¹⁴⁾、およびこれらのガラス中に結晶性の良い REPO_4 ナノ結晶が析出すること^{17,18)}を見出した。 REPO_4 結晶の屈折率は波長 633 nm で ~ 1.8 であり、シリカガラスの屈折率 (~ 1.457) よりかなり大きい¹⁹⁾が、粒子の直径が $\sim 5\text{-}10 \text{ nm}$ と小さいため、ガラスの透明領域全域でレイリー散乱による光学損失はほぼ無視できる¹⁸⁾。

REPO_4 の結晶構造は RE イオンの種類 (イオン半径) によって変わり、一般に RE が La-Gd のときは単斜晶、Tb-Lu および Y, Sc のときは正方晶をとる¹⁹⁾。前者は monazite、後者は xenotime として知られており、天然にも産出する。ただし、ゾル-ゲル法によるシリカ- REPO_4 透明結晶化ガラスでは単斜晶の生成範囲が Dy まで広がる傾向にある^{17,18)}。単斜晶、正方晶ともに RE イオンの結晶学的サイトは 1 種類のみであり、その配位数はそれぞれ 9, 8 である。これらの結晶中の REO_9 および REO_8 配位多面体は、それぞれ隣接した 6 個の REO_9 多面体および 4 個の REO_8 多面体と稜共有しており、RE

イオン間距離は $\sim 0.36\text{-}0.44 \text{ nm}$ である。RE イオン間距離が臨界エネルギー移動距離 ($\sim 0.5\text{-}0.6 \text{ nm}$)^{11,12)} より十分小さいため、 REPO_4 結晶中の RE イオン間では自由にエネルギー移動が起こる。

REPO_4 結晶中の RE イオン濃度は、表 1 に示した stoichiometric phosphor より大きい $1.3\text{-}1.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である。シリカ- REPO_4 透明結晶化ガラスに析出した直径 $\sim 5\text{-}10 \text{ nm}$ の REPO_4 ナノ結晶に含まれる RE イオンの数はおおむね $\sim 10^3\text{-}10^4$ 個である。ゆえに、入手の容易な市販の 3N-4N クラスの試薬 (RE 源) を用いることで、これらのナノ結晶の大部分から不純物由来の消光中心を除くことができる。さらに、ナノ結晶表面の欠陥由来の消光中心もシリカガラスで被覆することで不活性化できることが期待される。

3. シリカ-(Tb,Ce) PO_4 透明結晶化ガラスでの無濃度消光緑色発光

(La,Tb,Ce) PO_4 は、波長 254 nm の水銀の輝線を Ce^{3+} イオンが強く吸収し、そのエネルギーを受け取った Tb^{3+} イオンが明るい緑色発光を示すため、蛍光灯用の緑色蛍光体として広く利用されてきた¹²⁾。この蛍光体では、濃度消光を避けるため、 La^{3+} イオンの添加が不可欠である。他方筆者らは、シリカ-(Tb,Ce) PO_4 透明結晶化ガラスを作製し、得られたガラスが紫外線励起下で明るい緑色発光を示すことを見出した¹⁷⁾。

REPO_4 ナノ結晶は粒径が小さく比表面積が大きい²⁰⁾ため、P/RE 比が 1 のとき、 REPO_4 ナノ結晶表面には PO_4^{3-} イオンの配位不飽和な RE イオンが存在する。これらは、P/RE 比を増大させることで REPO_4 結晶中の正規 RE サイトと同じ配位環境へ変化させることができる。また、 Ce^{3+} イオンは Ce^{4+} イオンへ空気酸化されるため、乾燥ゲル中で Ce^{4+} イオンが生成し、それらがガラス中にも残留している可能性があった。発光の内部量子効率 (IQE) が P/RE 比の

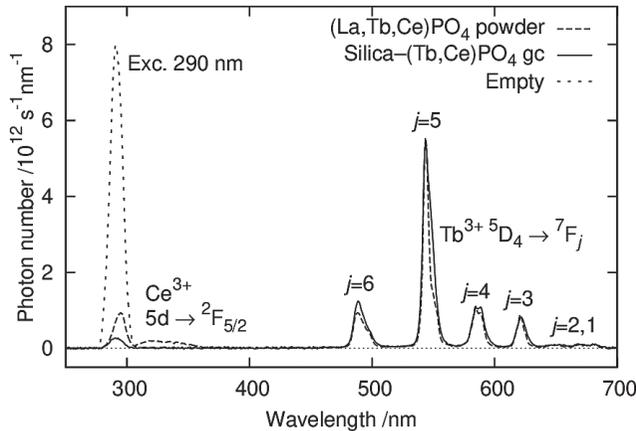


図1 P/RE比を2として作製し、He-H₂雰囲気中で焼成したシリカ-Tb_{0.98}Ce_{0.02}PO₄透明結晶化ガラスおよび市販の(La,Tb,Ce)PO₄緑色蛍光体粉末の発光スペクトル^{20,21)}。

増大およびHe-H₂雰囲気での還元焼成によって増大したことから、Ce⁴⁺イオンやREPO₄ナノ結晶表面のPO₄³⁻イオンの配位不飽和なREイオンが消光中心であったことが示唆された。P/RE比を2として作製し、He-H₂還元焼成したガラスの発光スペクトルを図1に示す^{20,21)}。このガラスはSiOH基を多量(～2×10²⁰ cm⁻³)含むにもかかわらず、IQEがほぼ1の無濃度消光緑色発光を示した。SiOH基による消光が無視できるのは、発光のエネルギーがO-H伸縮振動のエネルギーより十分大きいためであると考えられる。このガラスのIQEおよび外部量子効率(EQE)はそれぞれ～0.99、～0.95であり、市販の(La,Tb,Ce)PO₄緑色蛍光体の値(それぞれ～0.96、～0.86)を上回った。また、Ce³⁺イオンによる紫外-青色発光は観察されず、Tb³⁺イオンへの完全エネルギー移動も実現された。

励起状態が自由に回遊できる系に消光中心が微量でも存在すれば、発光は著しく消光されることが予想される。Nd³⁺イオンは(La,Tb,Ce)PO₄緑色蛍光体の緑色発光を効果的に消光する²²⁾。図1に示したシリカ-(Tb,Ce)PO₄透明結晶化ガラスと、全REイオンに対し1at%の割合でNd³⁺イオンを添加し、それ以外は同条件で作製

したシリカ-(Tb,Ce,Nd)PO₄透明結晶化ガラスを波長290 nmの深紫外LEDで励起した写真を図2に示す^{20,21)}。Nd³⁺イオンの微量添加によってIQEが～0.99から～0.02に激減したことから、(Tb,Ce)PO₄ナノ結晶中での励起状態の自由な回遊が確認された。

4. シリカ-(Gd,Pr)PO₄透明結晶化ガラスでの無濃度消光狭帯域UVB発光

エキシマランプなどの深紫外光に対して光増感剤となるPr³⁺イオンと波長312-314 nmに幅の狭いUVB発光を与えるGd³⁺イオンを共添加することで、狭帯域UVB蛍光体が得られる。この発光は、乾癬や白斑などの皮膚の自己免疫

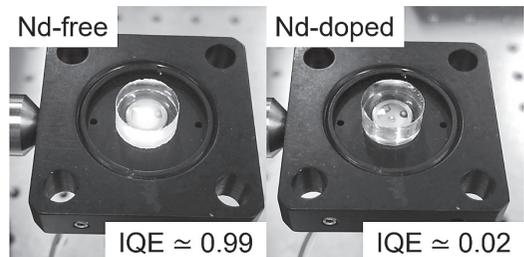


図2 図1と同条件で作製し、波長290 nmの紫外LEDで励起した(左)シリカ-Tb_{0.98}Ce_{0.02}PO₄および(右)シリカ-Tb_{0.97}Ce_{0.02}Nd_{0.01}PO₄透明結晶化ガラスの写真^{20,21)}。

疾患に対する治療効果を有している。発光強度の Gd, Pr 濃度依存性（濃度消光）が⁵, LaPO₄ や YAlO₃ などのホストで調べられている^{23,24)}。

P/RE 比を 1, Pr/RE 比を 0.02 として作製したシリカ - (Gd,Pr)PO₄ 透明結晶化ガラスの発光スペクトルと写真を図 3 に示す²⁵⁾。Pr/RE 比が ≤ 0.1 のとき, IQE がほぼ 1 の無濃度消光紫外発光を示した。Pr³⁺ イオンは Gd³⁺ の光増感剤としてだけでなく, 逆エネルギー移動によって Gd³⁺ イオンを消光させる消光中心としても働くことが明らかとなり, その濃度は低く抑える必要があることが示された。他方, このガラスの P/RE 比の最適値は 1 であった。ナノ結晶表面の PO₄³⁻ イオンの配位不飽和な Gd³⁺ イオンはこのガラスでは発光中心であり, その発光エネルギーが正規サイトの Gd³⁺ イオンの発光エネルギーよりわずかに低く励起状態を効率的に捕獲するためであると考えられる。

5. おわりに

筆者らが開発したシリカ - REPO₄ 透明結晶化ガラスでの無濃度消光緑色・紫外発光について紹介した。「濃度消光」という表現は広く使われているが、「濃度」と「消光」は必然関係にはなく, 消光中心をなくすことで濃度消光を回避できる場合があること, 不活性な媒質に被覆さ

れた結晶性の良い REPO₄ ナノ結晶では, RE イオン間での励起状態の自由な回遊と高効率発光が共存しうることが示された。この知見はエネルギー移動を利用した高効率発光材料の開発に有用であると期待される。

本稿の内容は, 首都大学東京および東京都立大学の桑谷俊伍, 金子健, 山口栞, 森山健治, 須田真優, 中川涼翠, 岩崎玲奈, 中川慎苒各氏および金村聖志教授との共同研究の成果です。また, 科学研究費補助金, 旭硝子財団, 日本板硝子材料工学助成会の支援を受けました。(La,Tb,Ce)PO₄ 緑色蛍光体粉末は日亜化学工業株式会社様から提供頂きました。ここに記して感謝致します。

参考文献

- 1) 蛍光体ハンドブック, 蛍光体同学会編, オーム社 (1987)
- 2) S. Shionoya, W. M. Yen, H. Yamamoto, Eds. Phosphor Handbook; 2nd Ed. CRC Press, Boca Raton (2006)
- 3) T. Fukuzawa, S. Tanimizu, J. Lumin 16, 447 (1978)
- 4) S. Colak, W. K. Zwicker, J. Appl. Phys. 54, 2156 (1983)
- 5) I. P. Roof, M. D. Smith, S. Park, H.-C. zur Loye, J. Am. Chem. Soc. 131, 4202 (2009)

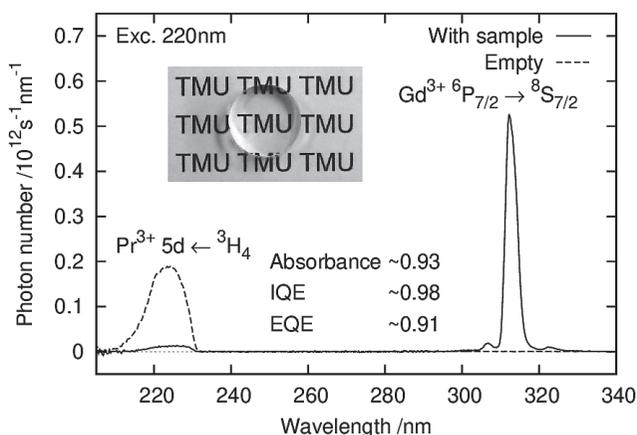


図 3 P/RE 比を 1 として作製したシリカ - Gd_{0.98}Pr_{0.02}PO₄ 透明結晶化ガラスの写真と発光スペクトル²⁵⁾。

- 6) G. Ju, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, Z. Mu, H. Wu, F. Kang, *Opt. Laser Technol.* 44, 39 (2012)
- 7) R. Yu, H. M. Noh, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, K. Jang, S. S. Yi, J. K. Jang, *J. Alloys Compd.* 576, 236 (2013)
- 8) H. Ji, Z. Huang, Z. Xia, M. S. Molokeev, X. Jiang, Z. Lin, V. V. Atuchin, *Dalton Trans.* 44, 7679 (2015)
- 9) G.-H. Li, N. Yang, J. Zhang, J.-Y. Si, Z.-L. Wang, G.-M. Cai, X.-J. Wang, *Inorg. Chem.* 59, 3894 (2020)
- 10) D. Zhao, Y. Xue, R. Zhang, Y. Fan, B. Liu, Y. Li, S. Zhang, *Dalton Trans.* 49, 10104 (2020)
- 11) A. J. de Vries, H. S. Kiliaan, G. Blasse, *J. Solid State Chem.* 65, 190 (1986)
- 12) G. Blasse, *Prog. Solid State Chem.* 18, 79 (1988)
- 13) K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, Y. Ishii, T. Handa, *J. Appl. Phys.* 59, 3430 (1986)
- 14) K. Kajihara, S. Kuwatani, K. Kanamura, *Appl. Phys. Express* 5, 012601 (2012)
- 15) A. Saitoh, S. Murata, S. Matsuishi, M. Oto, T. Miura, M. Hirano, H. Hosono, *Chem. Lett.* 34, 1116 (2005)
- 16) A. Saitoh, S. Matsuishi, M. Oto, T. Miura, M. Hirano, H. Hosono, *Phys. Rev. B* 72, 212101 (2005)
- 17) K. Kajihara, S. Yamaguchi, K. Kaneko, K. Kanamura, *RSC Adv.* 4, 26692 (2014)
- 18) S. Yamaguchi, K. Moriyama, K. Kajihara, K. Kanamura, *J. Mater. Chem. C* 3, 9894 (2015)
- 19) Y. Ni, J. M. Hughes, A. N. Mariano, *Am. Mineral.* 80, 21 (1995)
- 20) R. Iwasaki, K. Kajihara, *J. Mater. Chem. C* 9, 2701 (2021)
- 21) K. Kajihara, S. Nakagawa, R. Iwasaki, *Phys. Status Solidi A* 219, 2100494 (2022)
- 22) W. van Schaik, S. Lizzo, W. Smit, G. Blasse, *J. Electrochem. Soc.* 140, 216 (1993)
- 23) S. Okamoto, R. Uchino, K. Kobayashi, H. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* 106, 013522 (2009)
- 24) Y. Shimizu, Y. Takano, K. Ueda, *J. Lumin.* 141, 44 (2013)
- 25) M. Suda, R. Nakagawa, K. Kanamura, K. Kajihara, *Dalton Trans.* 47, 12085 (2018)