

(5) 銅イオン添加スズ亜鉛リン酸塩ガラスの蛍光発光とXAFS解析

小西智也¹、上原信知¹、釜野勝¹、和田敬広²、宇尾基弘²

¹阿南工業高等専門学校 地域連携・テクノセンター

²東京医科歯科大学 先端材料評価学分野

1. はじめに

近年、白色LEDは、省電力という特長から家庭用・車載用・業務用など多岐にわたる照明に利用されている。現在市販されている白色LEDの多くは、青色発光のLEDとその光で励起され黄色の蛍光を発するYAG:Ce蛍光体との組み合わせによって白色を実現している。しかし、LEDによる青色の発光線幅が狭く、YAG:Ce蛍光体の赤色域の発光が弱いため、演色性の改善が望まれる。これを解決するアプローチとして、近年開発が進んでいる近紫外発光LEDと、長波長側まで裾を引く線幅の広い白色蛍光体を組み合わせた照明デバイスが考えられる。このような蛍光体として、スズリン酸塩ガラスは約400~700 nmにおよぶ幅広い白色発光を示すことが知られているが、最適励起波長は250 nm付近であり、市販の近紫外LED(375 nm)では効率良く励起することは困難である。本研究では、励起波長の長波長化を目指して、スズリン酸塩ガラス($5\text{SnO}-55\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$)にCuOを添加することによる発光挙動の変化を調べるとともに、SnおよびCuの化学状態をXAFS分析した。

2. 実験方法

2-1 試料の作製

スズ亜鉛リン酸塩ガラス $5\text{SnO}-55\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) (SZP)、およびCuOを外割りで x mol% 添加したガラス試料(SZP $_x$ Cu)を熔融急冷法により作製した。出発原料として試薬級のSnO、ZnO、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、CuOを秤量し、乳鉢で混合することにより20 g相当のバッチとした。バッチをアルミナるつぼに半量入れ、大気雰囲気電気炉で1200°Cに加熱し、熔融を行った。残りのバッチは熔融開始15分後に追加投入した。60分後、熔融物をステンレス板とブロックで挟み込むことにより急冷し、ガラス試料を得た。

2-2 試料の分析

得られたガラス試料はメノウ乳鉢を用いて粉砕し、粉末試料とした。これを粉末試料ホルダーに封入し、蛍光分光光度計を用い室温にて蛍光、励起スペクトルを測定した。さらに、得られたガラス試料についてXANES測定を行った。Cu K端については、SAGA-LS BL11 (1.4 GeV、225 mA)において、試料は約1 mm厚のバルク形状のまま、転換電子収量法により測定した。Sn K端については、KEK PF-AR NW-10A (6 GeV、50 mA)において、メノウ乳鉢で粉末状にした試料を0.8 mm厚に成形し、透過法により測定した。

3. 結果および考察

作製したSZP $_x$ Cu試料の外観写真を図1に示す。いずれの組成においても概ね無色透明なガラス試料が得られたが、CuOを添加した試料はわずかに黄色に着色した。この試料を市販の近紫外LED(波長365 nm)を用いて励起したところ、CuOを添加した試料からは橙色の蛍光発光が観測され、発光強度はCuO添加量(x)に応じて増大した。一方、CuOを添加しない試料では橙色の蛍光発光は観測されなかった。

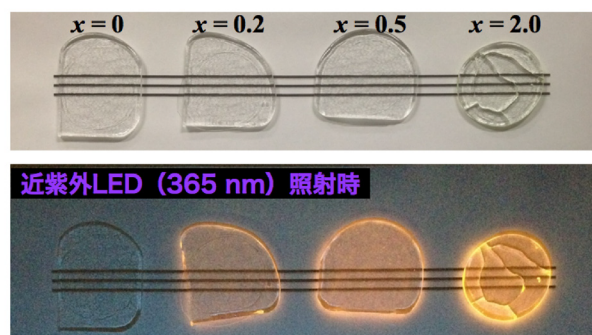


図1 作製したSZP $_x$ Cuガラスの外観写真(上段)と、近紫外光(波長365 nm)を照射したときの外観写真(下段)

図2にSZP_xCuガラスの発光スペクトルを示す。CuOを含まないSZP0Cuガラスは約260 nm付近の励起下において、約470 nm付近において強い発光帯Aが観測された。これはSn²⁺のns²型発光中心によるものである。一方、近紫外励起下における発光帯は観測されなかった。また、CuOを添加することによりSn²⁺による発光帯Aは消失し、約600 nm付近を中心とする新たな発光帯Bが現れ、発光強度はCuO添加量とともに増大した。このことから、発光帯Bは添加したCuOに起因することが示唆された。また、最適励起波長は350 nm付近であり、市販の近紫外LED(365 nm)で十分励起可能であった。

CuOの添加量に応じた2つの発光帯A、Bの発光挙動は互いに関連しているように見える。そこで、これらの発光の要因を調べるため、試料中におけるCuおよびSnの化学状態をXAFS測定により調べた。

図3に作製したSZP0.5Cuガラス試料、SZP2.0Cuガラス試料、および各種標準試料のCu K端XANESスペクトルを示す。ガラス試料の吸収端エネルギーはCu₂Oに類似しており、ガラス中のCuは1価の状態が支配的であるといえる。しかし、ガラス試料では、吸収スペクトルの形状がCu₂O、CuOいずれとも異なっており、Cuはガラス中では結晶質の酸化物とは異なる存在状態であることが考えられる。例えば、作製したガラスでは550 nm付近を中心とする蛍光発光が観測されるが、CuZr₂(PO₄)₃結晶[2]やアルカリボロ

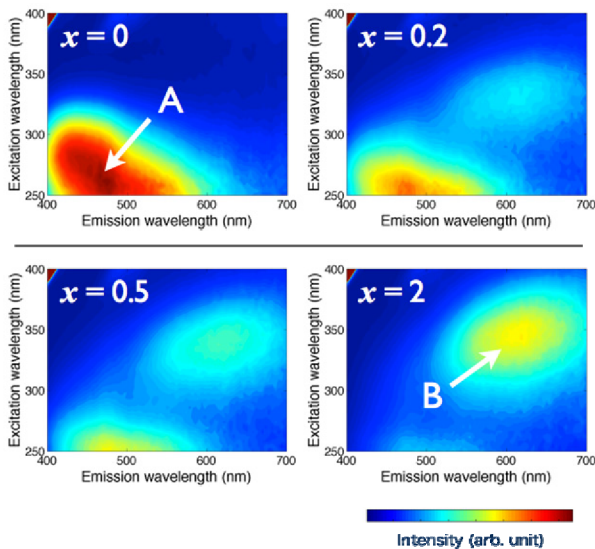


図2 作製したSZP_xCuガラス粉末試料の蛍光スペクトル測定結果

シリケートガラス[3]においては(Cu⁺)₂クラスター構造を形成している可能性も報告されている。

図4に作製したガラス試料、および各種標準試料において測定したSn K端XANESスペクトルを示す。ガラス試料はいずれもSnOと同様の位置に吸収端が観測され、CuO添加量が増加するにつれて高エネルギー側へシフトした。SnOとSnO₂のスペクトルを用いて線形結合フィッティングした結果、ガラス中のSnは2価の状態が支配的であるが、CuO添加量が増加するにつれて4価の割合が増大することがわかった。このことは、図2の蛍光スペクトルにおいて、CuO添加量が増加するにつれてSn²⁺による発光強度が減少したことを裏付けている。また原料(バッチ)に添加したCu²⁺はCu⁺に還元されたことから、Sn²⁺は試料の熔融中に還元剤として働いたと考えられる[4]。

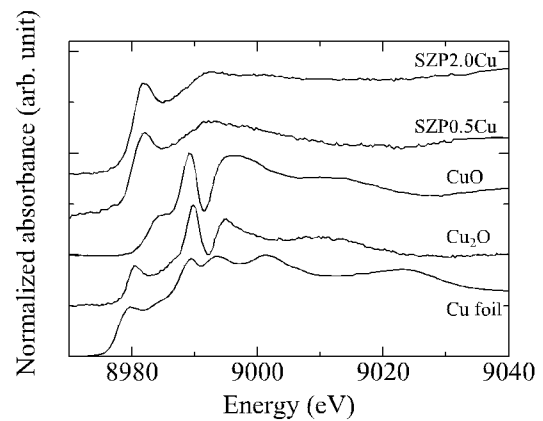


図3 SZP_xCuガラス試料のCu K端XANESスペクトル測定結果

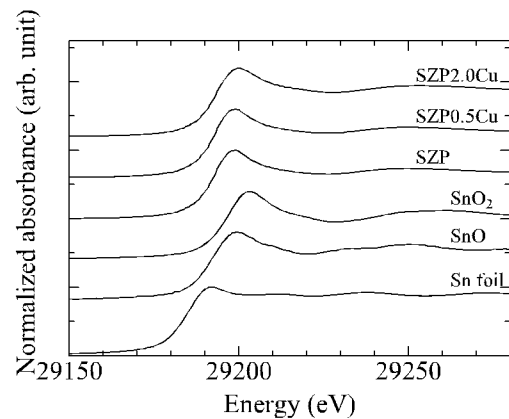


図4 SZP_xCuガラス試料のSn K端XANESスペクトル測定結果

4. まとめ

5SnO—55ZnO—40P₂O₅ ガラスに CuO を添加することにより、波長 365 nm の近紫外励起下において、約 600 nm 付近を中心とする橙色の蛍光発光が観測された。この発光は試料溶融中に Sn²⁺ によって還元生成した Cu⁺ に起因することが示唆された。今後さらに研究を進め、発光中心となる Cu⁺ の局所構造などを解明して行きたい。

参考文献

- [1] H. Masai *et al.*, *APEX* **3**, 082102 (2010).
- [2] P. Boutinaud *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 3031 (1992).
- [3] A. Yasumori *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **159** J143 (2012).
- [4] Konishi *et al.*, *56th Conf. Glass. Photo. Mat.* (2014).