

ns²型発光中心を含有した酸化物ガラスにおける発光特性Emission Property of ns²-type Emission Center-doped Oxide Glasses京大化研¹, 九工大²○正井博和¹, 奥村駿¹, 柳田健之², 藤本裕², 山田泰裕¹, 金光義彦¹, 徳田陽明¹, 横尾俊信¹ICR Kyoto Univ.¹, Kyushu Inst. Tech.²○Hirokazu MASAI¹, ShunOKUMURA¹, Takayuki YANAGIDA², Yutaka FUJIMOTO²,Yasuhiro YAMADA¹, Yoshihiko KANEMISTU¹, Yomei TOKUDA¹, and Toshinobu YOKO¹

E-mail: masai_h@noncry.kuicr.kyoto-u.ac.jp

【始めに】近年、我々のグループでは、熔融法を用いて作製した SnO-ZnO-P₂O₅ 系ガラスが、ns² 型発光中心に分類される Sn²⁺に起因した高い発光効率を有する希土類フリーガラス蛍光体であることを見出した[1]。Ti⁴⁺に代表される ns² 型発光中心は最外殻に電子を有するため、発光スペクトルはその配位子場の影響を強く受けるという特徴を有する。これまでに同様な電子配置を有する種々の ns² 型発光中心に関する発光特性がアルカリハライド中で報告されているが[2]、酸化物材料、とくにランダム材料である酸化物ガラスにおいて未だ報告されていない種も多々存在する。一方で、多くの ns² 型発光中心の元素種は準安定な原子価をとっているため、構造の秩序性が結晶に比べて低いランダム材料中においては、局所的に安定化された構造は結晶と比較し存在しやすいと期待される。そのような局所構造に由来する特異な発光特性は学術面・実用面の両観点における研究対象として非常に興味深い。本研究では、Sn²⁺発光中心と同様の電子配置を有する ns² 型発光中心を含有した酸化物ガラスを作製し、その発光特性を調査した。

【実験】ホストガラスの出発原料として ZnO, B₂O₃, (NH₄)₂HPO₄ などを、第 5 周期元素の ns² 型発光中心の原料として SnO, Sb₂O₃, In₂O₃, TeO₂ などを用いて熔融急冷法によりガラスを作製した。空気中 1100°C 程度で熔融したガラス融液を鉄板上に急冷し、除歪・表面研磨することにより対応するガラス試料を得た。得られた試料に対して、光吸収測定、PL-PLE 測定、発光減衰測定等をおこない、その光学特性を評価した。

【結果と考察】TeO₂ を含有するホウ酸塩ガラスから Te⁴⁺に起因する発光を確認した。Te⁴⁺の含有量増加に伴い、光学吸収端と発光・励起ピークが共にレッドシフトした。これらの変化は、酸化物ガラス中の Sn²⁺発光中心における濃度増加に伴う変化と定性的に一致する。図 1 に示すストリークイメージより、Te⁴⁺発光の緩和時間 $\tau_{1/e}$ は 2.5 μ s であり、発光が ns² 型発光中心における 3 重項状態からの緩和過程であることを示唆している。一方、In₂O₃ を出発原料として用いたリン酸塩系において、マイクロ秒オーダーの緩和時間を有するブロードな発光が確認された。これは、In³⁺が一部還元されて生じた In²⁺発光中心によるものであると考えられる。それぞれの発光機構に関する詳細、及び、元素依存の発光特性に関する比較については当日報告をおこなう。

【参考文献】

- [1] H. Masai, *et al. Appl. Phys. Express* **3**, 082102 (2010).
- [2] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor handbook* 2nd edition (CRC Press, 2007).

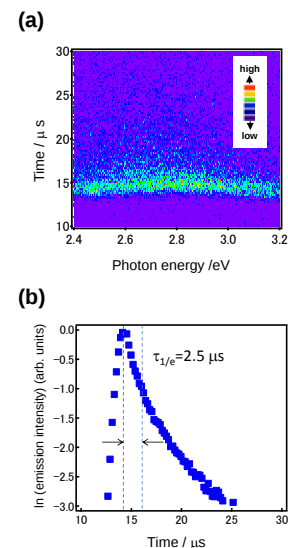


Fig. 1 (a) Streak image of the 1TeO₂-50ZnO-49B₂O₃ glass under UV light irradiation (250 nm). (b) Emission decay curve of the 1TeO₂-50ZnO-49B₂O₃ glass. The decay is calculated by integral of photon number in the 2.4-3.2 eV region.