

Sn²⁺-Ce³⁺共添加リン酸塩ガラスにおける発光特性**Emission Property of Sn²⁺-Ce³⁺-codoped Phosphate Glasses**京大化研¹, 九工大²○正井博和¹, 日野祐輔¹, 柳田健之², 藤本裕², 横尾俊信¹ICR Kyoto Univ.¹, Kyushu Inst. Technol.²○Hirokazu MASAI¹, Yusuke HINO¹, Takayuki YANAGIDA², Yutaka FUJIMOTO²,and Toshinobu YOKO¹

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

【始めに】蛍光体の発光は、その励起光に依存し Photoluminescence (PL:UV~IR 励起)及び radio-luminescence (RL: X線または中性子励起)に大別される[1]。前者は発光中心を直接励起するのに対して、後者ではホスト励起が生じるため、RLではそのエネルギー変換過程が複雑になる。高い発光特性を有する蛍光体を作製するには、ns²型の発光中心(s²-s¹p¹遷移)、あるいは、Ce³⁺, Eu²⁺などの希土類中心(4fⁿ-4fⁿ⁻¹5d¹遷移)のような許容遷移過程を有する発光中心を添加する方法がしばしば用いられる。近年、我々は、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[2]。一方で、YAG:Ce に代表される Ce³⁺の発光は、結晶蛍光体などで頻繁に報告されている。このような許容遷移過程を有する中心は通常、単独で添加されるが、共添加された例はあまり報告がなく、更に、それらの励起光依存性については、全く報告がなされていない。本研究では、Sn²⁺中心と Ce³⁺中心を共添加した酸化物ガラスを作製し、発光の励起光依存性を調査した。

【実験】出発原料として、ZnO, (NH₄)₂HPO₄, SnO、および CeO₂を秤量混合し、脱アンモニア処理を 800°C で 3 時間加熱することによりおこなった。その後、空气中 1100°C で 30 分間熔融し、プレス急冷することにより、無色透明なガラスを得た。母ガラス組成は、以前の報告[2]で高い内部量子収率を示した 2.5SnO-57.5ZnO-40P₂O₅ (mol%)とし、これに CeO₂を外モルで添加した。得られたガラスの熱物性値は DTA を用いて評価した。また、光吸収測定、蛍光励起スペクトル測定、発光減衰測定、および、X 線励起スペクトルを測定し、材料の光学・発光特性を評価した。

【結果と考察】得られた xCeO_y-2.5SnO-57.5ZnO-40P₂O₅ (xCeSZP)ガラスは透明であり、Ce³⁺濃度増加に伴い、光学吸収端が Ce³⁺で構成されることが明らかになった。PL スペクトルでは、低エネルギー励起によって Ce³⁺発光が、高エネルギー励起により Sn²⁺発光が主として観察された。また、PL 測定および PL 発光減衰測定より、Sn²⁺と Ce³⁺中心間にエネルギー輸送過程が生じていないことが判った。一方、RL スペクトルでは、発光はほぼ Ce 濃度に依存せず一定であり、RL 過程において、発光が Sn²⁺中心から主として生じていることが確認された。図 1 は異なる励起光密度による発光スペクトルであり、X 線励起 RL スペクトルが PL の高エネルギー励起スペクトル（主として Sn²⁺発光）に近いことを示している。本ガラス系においては、X 線励起によって Ce³⁺中心へのエネルギー輸送過程が効率的に生じていないことが確認された。

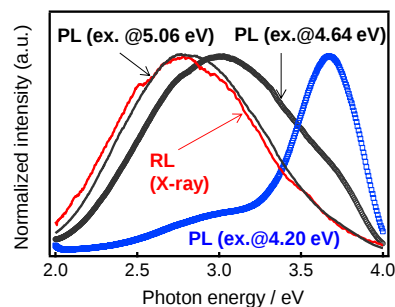


Fig. 1 Emission spectra of the 0.05CeSZP glass with different excitation energies.

【参考文献】

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