

高効率の蛍光を示す希土類添加酸フッ化物ガラスの開発

Fabrication of new oxyfluoride glass with RE showing high efficient photoluminescence

長岡技科大 [○]篠崎健二、本間剛、小松高行Nagaoka Univ. Tech., [○]Kenji Shinozaki, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu

E-mail: kshinozaki@mst.nagaokaut.ac.jp

ガラスは透明性と賦形性、熱的耐久性、強度に優れることから蛍光体として好適である。ガラスをディスプレイや LED などの蛍光体として利用できれば、結晶粉末のように粒子を塗布・分散させる必要が無い、高精細なイメージングや散乱の少ない LED などのデバイスが実現できる。しかし、可視域の蛍光では特に、結晶に比べ蛍光効率と蛍光強度に劣ることなどから応用は限定されている。本研究では、希土類添加により高発光強度、高発光効率を示すガラスを達成するために、低フォノンエネルギーを持つフッ化物を多量に含有する新規酸フッ化物ガラスの開発を行った。

ガラス組成は $1\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}50\text{BaF}_2\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}50\text{-}x\text{)B}_2\text{O}_3$ ($x=0\text{-}25$) および $y\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}z\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-}50\text{BaF}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3$ ($y=0\text{-}10, z=0\text{-}2$) (mol%) を検討した。原料を白金ルツボに入れ、 1250°C にて 20 min 熔融後、鉄板上でプレス急冷することでガラスを得た。得られたガラスを $10\times 10\times 1$ mm 程度に加工し、鏡面研磨を施した。ガラス試料の蛍光特性を蛍光分光光度計および積分球を用いた量子効率測定により評価した。

$1\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}50\text{BaF}_2\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}50\text{-}x\text{)B}_2\text{O}_3$ ($x=0\text{-}25$) とした組成のガラス試料を作製した。 396 nm の近紫外光で励起したとき、いずれも Eu^{3+} の $f\text{-}f$ 遷移に由来する赤色の蛍光を示した。 Al_2O_3 を含有しない組成の量子効率 (η) は $\eta=73\%$ 、 $25\text{mol}\%$ の Al_2O_3 を含有した組成では $\eta=97\%$ と極めて高い量子効率を示した。 $25\text{Al}_2\text{O}_3$ を含有した組成の量子効率は $\text{Eu}^{3+}\text{:Y}_2\text{O}_3\text{S}$ などの商用の蛍光体結晶に匹敵、あるいは上回る値であり、赤色発光ガラスでこのような大きな量子効率は報告がない。これは多量に含有したフッ化物により非輻射緩和を低減できたためであると考えている。濃度消光の影響を調べるため、異なる量の Eu_2O_3 を添加した $y\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}50\text{BaF}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3$ ($y=0.5\text{-}10$) となる組成のガラス試料を 396 nm の近紫外光で励起した時の蛍光スペクトルを Fig. 1 に示す。 Eu^{3+} の添加に伴いピーク形状は変化しないが、蛍光強度は $10\text{mol}\%$ の Eu_2O_3 添加まで増大し続けた。また、 10 mol% の多量の Eu_2O_3 を添加しても、 $\eta=72\%$ と高い量子効率を示した。一般に、希土類イオンを多量に添加すると濃度消光を起こし、蛍光強度を低下させる。本ガラス系は高量子効率で濃度消光も極めて小さいことから、高効率かつ高発光強度の蛍光体が期待できる。

Tb^{3+} 添加、 $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ 共添加のガラスについても検討を行った。ガラス試料のブラックライト下での外観写真および CIE 色度座標を Fig. 2 に示す。 $2\text{Tb}_2\text{O}_3$ 添加の時緑色の蛍光を示し、 53% の量子効率が得られた。また、 $0.5\text{Eu}^{3+}\text{-}2\text{Tb}^{3+}$ 共添加のガラスは黄色蛍光を示し、 81% の量子効率が得られた。黄色、緑色についても高い量子効率を持つ透明な希土類蛍光体ガラスの開発に成功した。

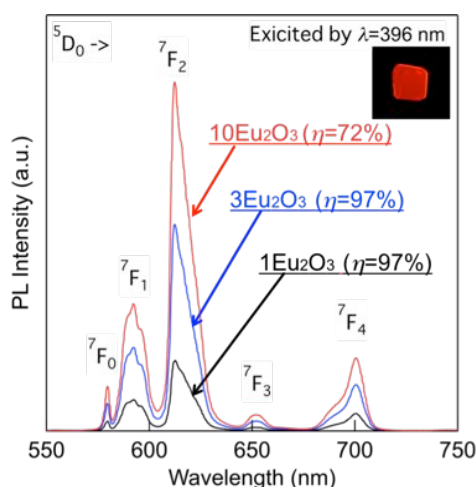


Fig. 1. Photoluminescence spectra at room temperature of Eu^{3+} for $x\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}50\text{BaF}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3$ glasses ($x=1, 3, 10$) using the excitation light of $\lambda=396$ nm.

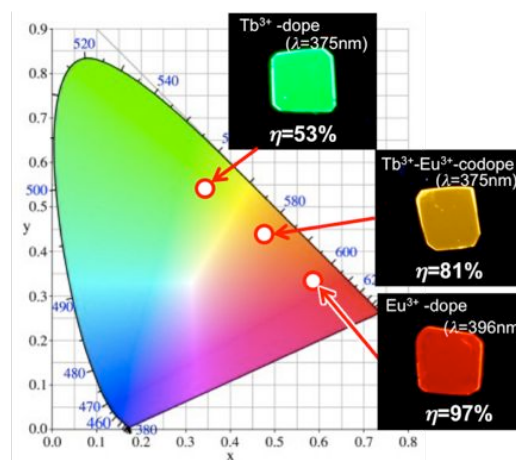


Fig. 2. CIE color diagram and sample appearance for 3Eu^{3+} , 2Tb^{3+} , and $0.5\text{Eu}^{3+}\text{-}2\text{Tb}^{3+}$ -doped glasses under UV light excitation. Quantum yields for each sample are shown in each photograph of sample.