

希土類添加フツホウ酸ガラスおよびナノ結晶化ガラスの蛍光特性

Photoluminescence in RE-Doped Fluoroborate Glasses and Nanocrystallized Glass

産総研¹, 長岡技科大² ○篠崎 健二¹, 赤井 智子¹, 本間 剛², 小松 高行²

AIST¹, Nagaoka Univ. Tech.² ○Kenji Shinozaki¹, Tomoko Akai¹,

Tsuyoshi Honma², Takayuki Komatsu²

E-mail: k-shinozaki@aist.go.jp

1. 緒言

ガラスは光学的・構造的に等方的で、透明性、機械的・熱的・化学的耐久性、形状付与特性に優れることから、構造材料や光学部材だけでなく、蛍光材料としても魅力的である。希土類イオンを用いた蛍光体ガラスとして、近年我々は多量にフッ化物を含有する Eu_2O_3 添加 $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系のフツホウ酸ガラス系において、そのガラス構造に由来して濃度消光が小さく高い発光量子効率が見出された ($1\text{Eu}_2\text{O}_3$ で $\eta=97\%$ 、 $10\text{Eu}_2\text{O}_3$ 添加で $\eta=72\%$ の内部量子効率) [1]。また、このガラスは熱処理結晶化により高い発光効率と二次光非線形性を示す $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ 結晶を析出するが、粒形が大きく失透してしまった。本研究では新規蛍光ガラス及び透明ナノ結晶化ガラスの開発を目的として、 $\text{MgF}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ 系に注目し、その結晶化、ガラス構造、蛍光特性を調査した。

2. 実験

ガラス組成は $1\text{mol}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ を添加した $x\text{MgF}_2\text{-}2(100\text{-}x)/3\text{BaO}\text{-}(100\text{-}x)/3\text{B}_2\text{O}_3$ ($x=0\text{-}50$) および $20\text{MgF}_2\text{-}18\text{MgO}\text{-}38\text{BaO}\text{-}24\text{B}_2\text{O}_3$ を検討した。原料を白金るつぼ中で $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ にて 20min 熔融し、鉄板上で厚さ $\sim 1\text{mm}$ にプレス急冷することでガラスを作製した。得られたガラスをアニール、研磨しガラス試料とした。また、各ガラスの DTA 測定にて決定したガラス転移温度にて熱処理し結晶化させた。結晶化ガラスの XRD にて結晶相を、TEM 観察により結晶形態を評価した。Raman 散乱スペクトルや XPS からガラス構造を推定した。各種ガラス及び結晶化ガラスの屈折率、密度、吸光スペクトル、蛍光-励起スペクトル、蛍光寿命、量子効率 (積分球) を評価した。

3. 結果と考察

フツホウ酸系において、多量にフッ化物イオン (アニオン中の 54%) を含有するガラスの作製に成功した。得られたガラスは MgF_2 の添加に伴い紫外吸収端は短波長側にシフトした。 40MgF_2 以上のフッ化物含有量のガラスは 190nm 以下の吸収端を持ち、大きな光学的バンドギャップと高い透明性を示した。ガラスは MgF_2 の添加に伴い Eu^{3+} の $f\text{-}f$ 遷移による蛍光の量子効率は上昇し、 $x=40, 50$ の組成では 90% を超える量子効率が見られた。これらの理由をガラス構造から調査した。

$20\text{MgF}_2\text{-}18\text{MgO}\text{-}38\text{BaO}\text{-}24\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスを結晶化開始温度 T_x にて熱処理すると、 30nm 程度の粒形の BaMgBO_3F ナノ結晶が析出し、透明ナノ結晶化ガラスが得られた。蛍光スペクトルを Fig. 1 に示す。ガラスでは $\eta=90\%$ 、ナノ結晶化ガラスでは $\eta=88\%$ と高い量子収率が得られた。フツホウ酸ガラスおよびナノ結晶化ガラスは高い量子効率を示し、蛍光ガラスとしての可能性を持つことが明らかになった。

[1] K. Shinozaki, T. Honma, T. Komatsu, Optical Materials, 36, 1384 (2014).

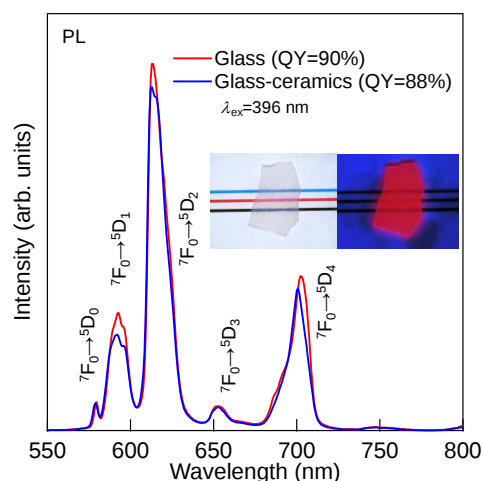


Fig. 1. Photoluminescent spectra of the glass and nanocrystallized glass with the composition of $20\text{MgF}_2\text{-}18\text{MgO}\text{-}38\text{BaO}\text{-}24\text{B}_2\text{O}_3$ were measured with the excitation light of $\lambda=396\text{nm}$ at room temperature. Sample appearance of the nanocrystallized glass under the white light and the UV is also shown in the figure.