

シリカ-(Gd,Pr)PO₄ 透明結晶化ガラスによる狭帯域 UVB 発光

Narrow-band UVB photoluminescence from silica-(Gd,Pr)PO₄ transparent glass-ceramics

首都大 ○梶原 浩一、須田 真優、金村 聖志

TMU ○Koichi Kajihara, Mayu Suda, Kiyoshi Kanamura

E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

緒言 バンドギャップが大きく紫外透明性に優れたシリカガラスは紫外発光材料のホストとして有望である。Gd³⁺ イオンは皮膚疾患の治療等に有用な波長 311–314nm の狭帯域 UVB 光を与える。一方、我々は最近、希土類とリンを共ドーブしたシリカガラス中に狭帯域 UVB 蛍光体として知られる (La,Gd,Pr)PO₄[1] と同型の、粒径が ~5–10 nm のオルトリン酸塩ナノ結晶が析出すること [2, 3]、La を含まない (Gd,Pr)PO₄ ナノ結晶化ガラスが明るい UVB 発光を与えること [3] を見出した。今回、シリカ-(Gd,Pr)PO₄ ナノ結晶化ガラスの発光効率の希土類組成依存性を調べた結果を報告する。

実験 テトラエトキシシラン (TEOS, 5.2 g) に希硝酸を加えて 20°C で攪拌透明化後、トリフェニルホスフィンオキシド (TPPO)、酢酸アンモニウムと希土類酢酸塩の水溶液を加えて得た透明溶液 (モル比 TEOS : H₂O : HNO₃ : base : (AcO)₃RE : TPPO = 1 : 10 : 0.002 : 0.01 : z_{RE} = z_{Gd} + z_{Pr} = 0.01 : 0.01) を静置してゲル化させた。湿潤ゲルを 60°C で熟成および乾燥後、ヘリウム中 1200–1300°C で 0–1 h 保持して焼結した。得られたガラスの光吸収および発光測定を行った。

結果と考察 全組成で直径 ~1 cm、厚さ ~0.5 cm のガラスが得られ、紫外吸収端より長波長側には Rayleigh 散乱による光学損失成分はほとんどみられなかった。Fig. 1(top) に光吸収スペクトルを示す。z_{Pr}/z_{RE} の増大に伴い、波長 ≤250nm の Pr³⁺ イオンの 4f–5d 光吸収帯の強度が増大し、波長 275 nm の Gd³⁺ イオンの ⁸S_{7/2} → ⁶I_j 遷移の強度が減少した。Fig. 1(bottom) に光吸収率 (Abs.)、内部量子効率 (IQE) および外部量子効率 (EQE) の z_{Pr}/z_{RE} 依存性を示す。試料の光散乱が小さいため、z_{Pr}/z_{RE} 値の大きい試料での 230 nm における光吸収率は ~0.94 と大きい。IQE は z_{Pr}/z_{RE} ≥ 0.1 では低下した。これは Gd³⁺ イオンのまわりの Pr³⁺ イオン数が増え、Pr³⁺ イオンの 4f 準位を経由した非輻射遷移が増大したためと考えられる。一方、z_{Pr}/z_{RE} ≤ 0.1 では 230、275 nm 励起時の IQE はほぼ一定であった。また、IQE は励起波長が 275 nm、240 nm、230 nm と短くなるほど大きくなった。z_{Pr}/z_{RE} = 0.10 のとき最も特性の良い試料が得られ、230 nm 励起時に Abs. ≈ 0.93、IQE ≈ 0.81、EQE ≈ 0.75 の値が得られた。

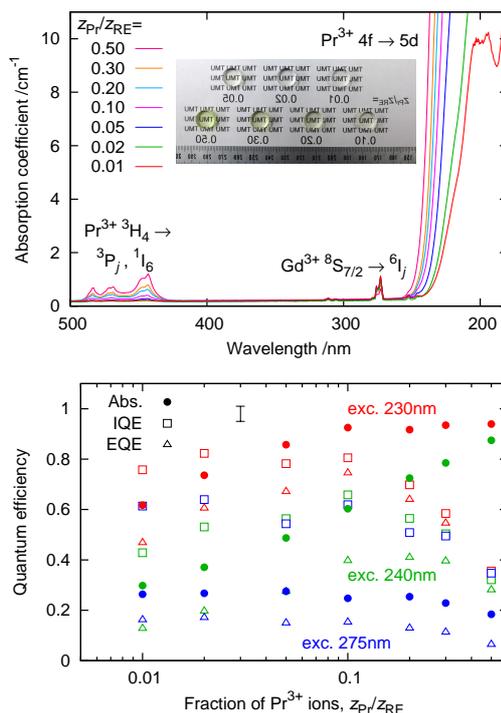


Fig. 1: Photograph and optical absorption spectra (top), and absorbance, and internal and external quantum efficiencies (bottom) of silica-(Gd,Pr)PO₄ glass-ceramics.

[1] S. Okamoto, R. Uchino, K. Kobayashi, and H. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **106**, 013522 (2009).

[2] K. Kajihara, S. Yamaguchi, K. Kaneko, and K. Kanamura, *RSC Adv.* **4**, 26692 (2014).

[3] S. Yamaguchi, K. Moriyama, K. Kajihara, and K. Kanamura, *J. Mater. Chem. C* **3**, 9894 (2015).