

結晶の化学量論組成を有するガラスにおける発光中心の局所構造解析 Local Structure Analysis of Emission Centers in Glass having the Stoichiometric Chemical Composition

正井 博和^a, 梅原 康敏^b
Hirokazu Masai^a, Yasutoshi Umehara^b

^a (国研) 産業技術総合研究所, ^b 東京エレクトロン株式会社
^a National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ^b Tokyo Electron Ltd.

熔融急冷法によって作製した酸化物ガラスにおける Ce の価数の組成依存性を X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) によって評価した。ホストガラスとしては、結晶の化学量論組成、及び、非化学量論組成のガラスを選択した。非化学量論組成のガラスにおける低い内部量子収率は、熔融中の酸化反応により Ce^{3+} の割合が減少したためであると考えられる。一方、中性子照射による発光量には、これら 2 つのパラメータに加えて、他の要因が関与していることが示唆された。

キーワード： ガラス、蛍光体、XANES

背景と研究目的：

発光ダイオード(LED)からの光を変換する蛍光体は、現在、我々の生活には不可欠な材料となっている。この波長変換材料は、白色 LED に代表されるように、一般的には、光源の LED の波長と、結晶蛍光体によって変換される発光波長を組み合わせることで達成されるので、この両材料が将来のデバイス応用に向けての両輪として重要となってくる。現在、光源となる LED に関しては、従来の青色 LED から、更に短波長化、また、高強度化に向けた研究が実施されている。一方で、LED の短波長化、高強度化に伴い、従来よりも LED からの発熱が無視できなくなり、デバイスとして熱マネジメントが重要になってくると考えられている。これらのデバイスにおいては、結晶自身の熱安定性のみならず、他材料との複合化によっても、デバイスが劣化しないことが求められており、複合化、および、デバイス特性における重要な判断基準となっている。

本研究で、我々はモノリス型波長変換材料の開発を念頭において、ガラス蛍光体における発光中心の X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) 測定を実施した。将来的なデバイス応用を念頭に置いた場合、結晶の配位状態の情報を用いることができれば、ランダムな構造を有するガラスにおいても、構造解析の議論が容易になる可能性がある。しかし、一般に、結晶の化学量論組成のガラスは、作製中に結晶化が進行する可能性があるため、その化学組成の選択は非常に重要である。また、材料としての耐久性を考慮した場合は、ケイ酸塩系ガラスのような比較的耐久性に優れた系が望ましいと考えられる。一方で、市販に供されているガラスは、複合成分から構成されていることが多く、化学組成の比較は工業的な観点でも重要である。一般的に、酸化物ガラス中の発光中心カチオンに影響を与える因子として、Duffy らが提唱した塩基度の概念がある[1]。ただ、この塩基度の概念は、定性的な発光中心元素のカチオンの予測には有用であるが、濃度依存性のような各論の際には、ユニバーサルなパラメータとはならないことが多い。そのため、実際に XANES 測定によって、その割合を評価することが重要となってくる。本研究では、結晶蛍光体の化学量論組成、および、非化学量論組成のケイ酸塩ガラスをホストガラスとして、発光中心として Ce をドーブしたガラスにおける Ce L_3 端 XANES 測定を実施し、別に測定した発光特性と比較することにより、高効率な発光特性を呈するガラス蛍光体の作製指針を得ることを目的とした。

実験：

ガラス組成として mol% 表記で $33.3Li_2O-66.7SiO_2$ ($Li_2Si_2O_5$ の化学量論組成)、および、 $34Li_2O-5MgO-10Al_2O_3-51SiO_2$ を選択した。本稿では、これらをそれぞれ LS、GS10 と表記する。これらのガラスに外モルで Ce を添加した試料は、白金坩堝を用いた熔融急冷法で作製した。出発原料

は、それぞれ Li_2CO_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , そして、 $\text{Ce}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ である。溶融急冷後に得られた試料をアニールした後、SPring-8 BL14B2 ラインにて Ce L_3 端 XAFS 測定をおこなった。濃度の低い 0.1 mol%、0.25 mol% の試料は蛍光法で、0.5 mol%、1.0 mol% の試料および参照試料 (CeO_2 , $\text{Ce}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) は、透過法で測定をおこなった。一方で、これら試料における内部量子収率測定、および、 ^{252}Cf を線源として用いた波高スペクトル測定を実施した。

結果および考察：

図 1a に、SPring-8 BL14B2 で得られた Ce:LS ガラス(結晶の化学量論組成)、および、Ce:GS10 ガラス (非化学量論組成)における Ce L_3 端 XANES スペクトルを参照物質である CeO_2 、 $\text{Ce}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と共に示す。XANES スペクトルにおいて、5.725 keV のシャープなピークは Ce^{3+} の吸収に帰属できる。一方で、全ての試料において、参照物質である Ce^{4+} に特徴的な吸収が 5.73~5.74 keV に確認できる。ここで、参照物質である CeO_2 、および、 $\text{Ce}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の足し合わせを用いて、ガラス試料のスペクトルをフィッティングすることにより、それぞれのカチオンの濃度を見積もることができる。ピーク分離によって得られた Ce^{3+} の割合を図 1b に示す。既報の不活性雰囲気中で作製したガラス[2]と比較すると Ce^{4+} に酸化されている割合は高く、30%以上の Ce^{3+} が Ce^{4+} に変化していることが明らかになった。また、同じ大気溶融ガラスと比較すると、 $25\text{Al}_2\text{O}_3$ - $75\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス[3]に比べて、酸化反応がより進行し、結果として、 Ce^{3+} 比が小さくなることが判った。一方で、濃度が低いこともあり、Ce の第 2 配位圏以降の相関は、化学量論組成のガラスにおいても確認できなかった。

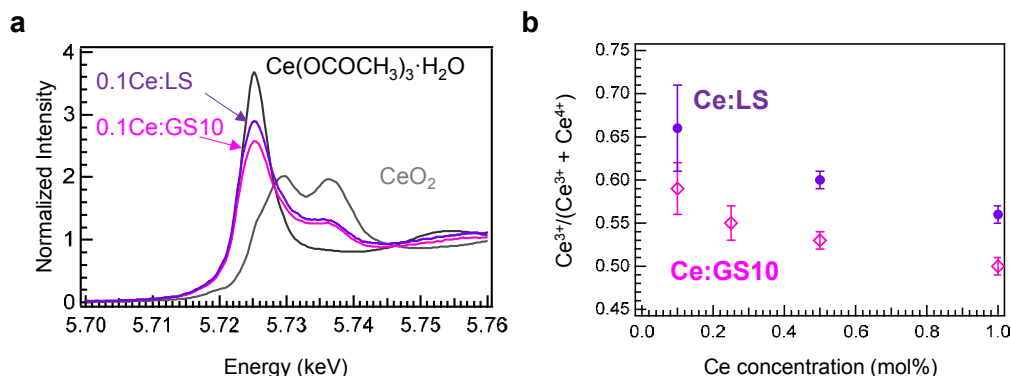


図 1. a. 作製した 0.1Ce:LS ガラス、0.1Ce:GS10 ガラス、及び、参照試料 ($\text{Ce}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CeO_2) における Ce L_3 端 XANES スペクトル。b. Ce:LS ガラス、および、Ce:GS10 ガラスにおける $\text{Ce}^{3+} / (\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$ 比の Ce 濃度依存性。

作製した試料における Ce 濃度、および、内部量子収率 (Quantum yield) 測定結果を表 1 に示す。内部量子収率は、添加濃度の増大に伴い減少した。また、量子収率は、結晶の化学量論組成の LS ガラスのほうが高いことが判った。得られた量子収率の変化は、組成、および、Ce 濃度に対する変化と良い相関を示すことが明らかになった。今回、化学量論組成を有し、かつ、結晶化が進行しないガラスを作製することを念頭に置いたため、大気中での溶融急冷法を選択した経緯がある。ガラスの溶融時の酸素の拡散が酸化に寄与していると考えられるため、高温における粘性を含めた熱物性を、今後、詳細に調べる必要があると考えられる。

表 1. 作製したガラスの化学組成、Ce 濃度、および、内部量子収率

Composition (mol%)	Ce concentration (mol%)	Quantum yield (%) (error: $\pm 1\%$)
33Li ₂ O-67SiO ₂ (LS)	0.10	33
	0.50	11
	1.00	4
34Li ₂ O-5MgO-10Al ₂ O ₃ -51SiO ₂ (GS10)	0.10	17
	0.25	9
	0.50	4
	1.00	1

一方、天然のリチウムは、92.4 %の ${}^7\text{Li}$ と7.6 %の ${}^6\text{Li}$ からなり、後者は、熱中性子の断面積が大きい（中性子を良く吸収する）。この特性を利用し、 ${}^6\text{Li}$ と発光中心カチオンを含有するガラスは、中性子検出材料への応用が検討されている[4]。今回、 ${}^{252}\text{Cf}$ を線源とし、参照物質として市販のGS20ガラスを用いて、これらの試料における波高スペクトルを測定した。得られた結果を図2a, 2bに示す。ここで、既報のGS20における発光量（6,000 ph/n）を基準として用いることにより、それぞれの試料における発光量を求めることができる。得られた結果を図2cに示す。このような量子ビームとの反応は、非常に簡略化すると、量子ビームの吸収×吸収されたエネルギーの電子-正孔対への変換効率×生成した電子の発光中心へのエネルギー移動効率×発光中心における発光効率（～内部量子収率）の形で表される。図2cより、それぞれのガラス系で Ce^{3+} 比、および、 Ce^{3+} の数密度と発光量との間に良い相関がみられる一方で、ガラス系が異なる場合は、発光量との相関は明瞭ではないことが判った。

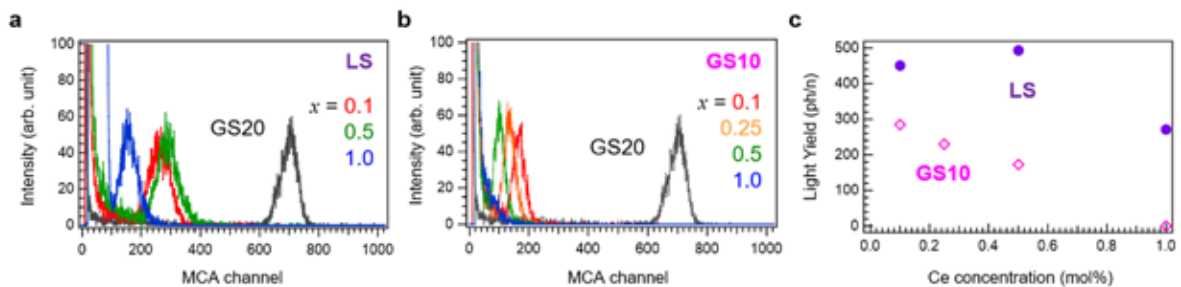


図2. Ce濃度の異なる a. Ce:LS ガラス、b. Ce:GS10 ガラス、及び、参照試料(GS20)における ${}^{252}\text{Cf}$ 照射による波高スペクトル。c. 作製した試料における発光効率のCe濃度依存性。

まとめ：

熔融急冷法によって作製したCeドーパケイ酸塩ガラスにおいて、Ce L_3 端 XANES 測定によって得られた Ce^{3+} の組成依存性と、他の発光物性との相関を議論した。内部量子収率と Ce^{3+} 比との間には良い相関がみられた。また、 ${}^{252}\text{Cf}$ 照射による波高スペクトルは、同一ガラス系において、おおよそ Ce^{3+} 比と量子収率に依存することがわかった。一方で、異なるガラス間においては、発光量と Ce^{3+} 比との相関は明瞭ではなかった。このことは、ガラスのバンドギャップやエネルギー移動効率など他の要因も中性子検出における材料の発光量に影響を与えていることを示唆している。

参考文献：

- [1] J. A. Duffy, M. D. Ingram, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6448 (1971).
- [2] H. Masai, T. Yanagida, *Opt. Mater. Express*, **5**, 1851 (2015).
- [3] H. Masai *et al.*, *J. Lumin.* **195**, 413 (2018).
- [4] L. M. Bollinger, *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods*. **17**, 97 (1962).