

高効率アップコンバージョン蛍光ガラス の設計と特性

神戸大学理学部教授

河本 洋二

「高効率アップコンバージョン蛍光ガラスの設計と特性」

1. 研究の背景と目的

アップコンバージョン蛍光とは別名、波数上方変換蛍光とも呼ばれ、光による特定の3価希土類イオン（例えば、 Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} ）の4f電子のエネルギー状態間遷移を利用した現象で、これらの希土類イオンを含有した無機固体材料に特定の波長の光を入射することにより入射光より波長の短い（波数の高い）蛍光、すなわちエネルギーの大きい蛍光が観測される現象である。

ところで、高効率アップコンバージョン蛍光を得るためには、(1) 高い輻射遷移確率、(2) 低い非輻射損失の実現が必要であり、このいずれか（あるいは両方）を考慮した材料設計が可能である。なお、(2)の方法に基づく材料設計は、その効果が格段に大きい。

非輻射損失過程には、大別すると2種類の過程がある。一つは隣接する失活中心へのエネルギー移動（主として交差緩和）であり、他方は励起エネルギーを複数のフォノンとして放出する多フォノン緩和である。後者はイオン-格子間相互作用が引き起こす緩和過程で、その緩和速度はホストの振動特性に極めて敏感である。特にホストマトリックスが持つ最大の振動エネルギーが大きい系ほどフォノン放出による緩和速度は指数関数的に大きくなる。このことから、振動エネルギーの小さい系をホストとして選択することが高い発光効率を得るための材料設計指針となる。

希土類イオンを含有させる無機固体ホストには大きく分けて結晶物質と非晶質物質（ガラス）がある。両ホストを比較した場合、一長一短はあるが、ガラスホストの利点は組成の連続的変化による物性の細かい制御が可能であること、加工性に富み、大きさや形状の自由度が大きいこと、合成が容易であり低コストであることなどが挙げられる。特に優れた加工性は大きな利点であり、材料をファイバー化し、効率の良い光閉じ込めを図ることによって、室温におけるレーザー発振すらも可能である。

アップコンバージョン蛍光が観測されるガラスとしては酸化物、硫化物、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物のガラスがある。塩化物、臭化物、ヨウ化物のガラスは振動エネルギーが極めて小さいゆえに高効率であるが、大気中に放置するとわずかな時間で失透してしまうほど不安定である。フッ化物ガラスも振動エネルギーが小さく、高効率であるが大気中での安定性の面で若干問題が残る。酸化物ガラスは大気に対して安定であるが、振動エネルギーが非常に大きいために発光効率は極めて低い。

本研究の目的は大気に対して安定で、しかも高効率な Er^{3+} アップコンバージョン蛍光を示すガラス材料を設計し、その特性を調べることにある。

2. 研究方法・研究内容

（実験）

組成が $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot x\text{ErF}_3$ ($x=3, 4, 5$) および $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot 1\text{EuF}_3$ である酸化フッ化物ガラスを作製した。ガラスは高純度の SiO_2 、 PbF_2 、 ErF_3 、 EuF_3 の試薬を組成比の割合で、総量が5gになるように秤量・混合した後、大気中で蓋付き白金ルツボ中で 1000°C で25分間熔融した後、融液を真鍮板上でプレス急冷することにより作製した。なお、熔融時にフッ化物試薬が酸化物に変化することを極力防ぐために、高速昇温炉を用いて急速加熱熔融を行った。

作製したガラスの示差熱（DTA）測定はリガク製 TAS100 にて Ar 雰囲気にて行った。そして DTA

測定により求められた第1結晶化温度でガラスの熱処理を0.5、1、3、6時間行った。

X線回折測定にはリガク製 ROTAFLEX を使用し、粉末法により測定した。

ガラスおよび熱処理したガラスの微細構造観察および組成分析は JEOL JEM-3000F 分析電子顕微鏡を用いて行った。

ガラスおよび熱処理したガラスの Er^{3+} アップコンバージョン蛍光スペクトル、 Eu^{3+} 蛍光スペクトル、および Eu^{3+} 励起スペクトルの測定は日立製 F-3010 蛍光分光光度計を用いて行った。なお、 Er^{3+} アップコンバージョン蛍光は 800nm 半導体レーザーを励起光源として、また Eu^{3+} 蛍光スペクトルおよび Eu^{3+} 励起スペクトルは機器内蔵 Xe ランプを励起光源として測定を行った。

$50\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{PbO}$ 組成のメタケイ酸塩ガラスおよび $\beta\text{-PbF}_2$ 結晶のラマン散乱スペクトル測定は粉末法にて Perkin-Elmer 製 2000NIR FT-Raman 分光光度計を用いて行った。

(結果と考察)

例として、 $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot 5\text{ErF}_3$ ガラスの熱処理前と熱処理後の DTA 曲線を図 1 に示した。熱処理前のガラスでは第1結晶化ピークおよび第2結晶化ピークが観測される。第1結晶化温度、 T_x 、での熱処理によって、第1結晶化ピークが消失すると同時に、ガラス転移温度、 T_g 、が高温側にシフトすることがわかる。熱処理後のガラスで第1結晶化ピークが観測されなくなったことは第1結晶化ピークを与える結晶がガラス中に析出したことを意味している。なお、この結晶析出にもかかわらず、熱処理したガラスは熱処理前のガラスと同様の透明性を保持していた。

図 2 はホタル石型構造を持つ $\beta\text{-PbF}_2$ 結晶と熱処理ガラスの X 線回折パターンである。熱処理ガラスに見られる結晶回折パターンはホタル石型構造で指数付けすることが可能であり、格子定数は図中に示すように $\beta\text{-PbF}_2$ 結晶のそれよりもわずかに小さいことがわかった。これは析出結晶が $\beta\text{-PbF}_2$ と ErF_3 の固溶体 $\text{Er}^{3+}:\beta\text{-PbF}_2$ であり、イオン半径の小さな Er^{3+} がイオン半径の大きな Pb^{2+} を置換していることを意味している。なお、固溶体 $\text{Er}^{3+}:\beta\text{-PbF}_2$ の析出

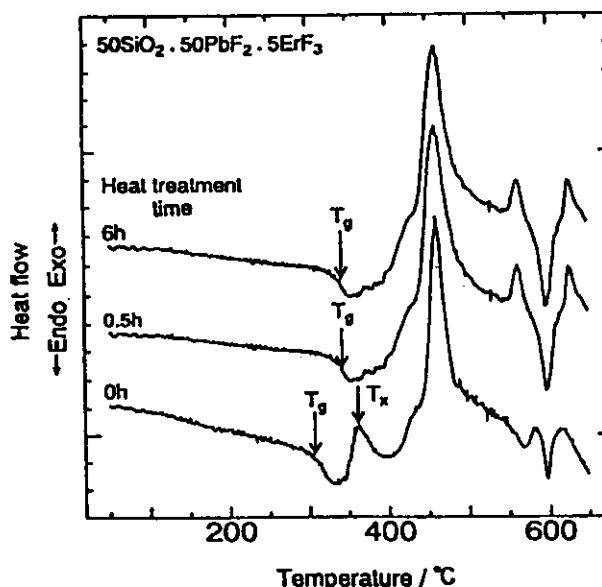


図1 $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot 5\text{ErF}_3$ ガラスの熱処理前後に伴う DTA 曲線

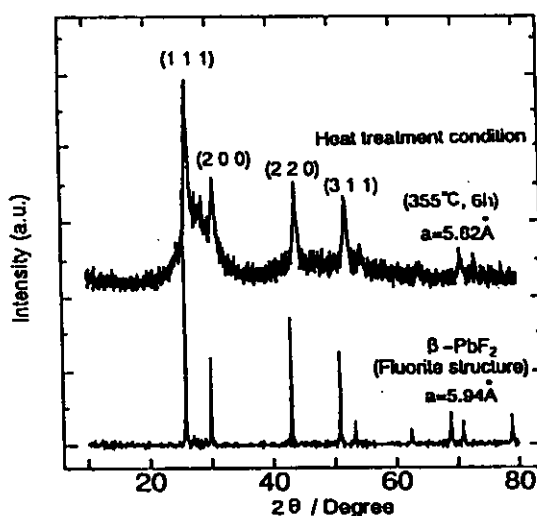


図2 $\beta\text{-PbF}_2$ 結晶と熱処理ガラスの X 線回折パターン

は分析電子顕微鏡観察による析出結晶の電子線回折と組成分析によっても確認できた。また、X線回折ピークに Debye-Scherrer 式を適用することにより析出結晶子サイズを求めたところ、結晶は直径が約 13nm 程度の非常に小さい結晶であることが推定された。このように析出結晶 $\text{Er}^{3+}:\beta\text{-PbF}_2$ 固溶体の大きさが可視光の波長の約数十分の一であることが熱処理ガラスが透明性を維持することの理由である。

分析電子顕微鏡による微細構造組織観察の結果、析出結晶 $\text{Er}^{3+}:\beta\text{-PbF}_2$ 固溶体は図 3 に示すような直径が約 13nm の球状の単結晶で、この単結晶がガラスマトリックスに一様に分散析出していることがわかった。また、組成分析の結果、ガラスマトリックスは鉛ケイ酸塩ガラスであり、そのマトリックスには Er^{3+} イオンはほとんど存在しないこともわかった。

図 4 は $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot 5\text{ErF}_3$ ガラスの熱処理前後における Er^{3+} アップコンバージョン蛍光スペクトルを示している。図からわかるように、熱処理前のガラスではアップコンバージョン蛍光はほとんど観測されないが、熱処理による $\text{Er}^{3+}:\beta\text{-PbF}_2$ 結晶の析出に伴い、アップコンバージョン蛍光 (660nm の赤色、525 と 550nm の緑色そして微弱であるが 420nm に青色) が非常に強く観測されるようになり、熱処理時間とともに強度が増し、3～6 時間の熱処理により、ほぼ強度は一定値に達することがわかった。

図 5 は $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot 1\text{EuF}_3$ ガラスの熱処理 (0.5 および 3 時間) に伴う Eu^{3+} 蛍光スペクトルの変化を示

している。図より、熱処理によりスペクトルにおける $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ピーク強度は小さくなると同時に、低波数シフトすること、そして $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ピーク強度に対する $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ピーク強度の比は非常に小さくなることからわかる。前者は Eu^{3+} イオンの周りの配位子場の対称性が高くなると同時に配位子場強度が非常に弱くなったことを、後者は Eu^{3+} イオンの周りの配位子場の対称性が非常に高くなったことを意味している。これは熱処理前のガラスでは Eu^{3+} イオンの周りには O^{2-} イオンや F イオンが規則性を持たずに配位していたものが、熱処理により Eu^{3+} イオンがホタル石型の $\text{Eu}^{3+}:\beta\text{-PbF}_2$ 結晶として存在す

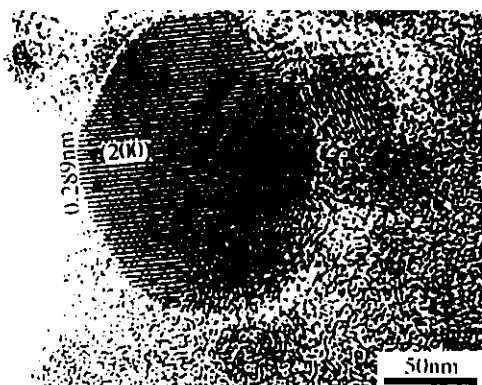


図 3 析出結晶 $\text{Er}^{3+}:\beta\text{-PbF}_2$ の電顕写真

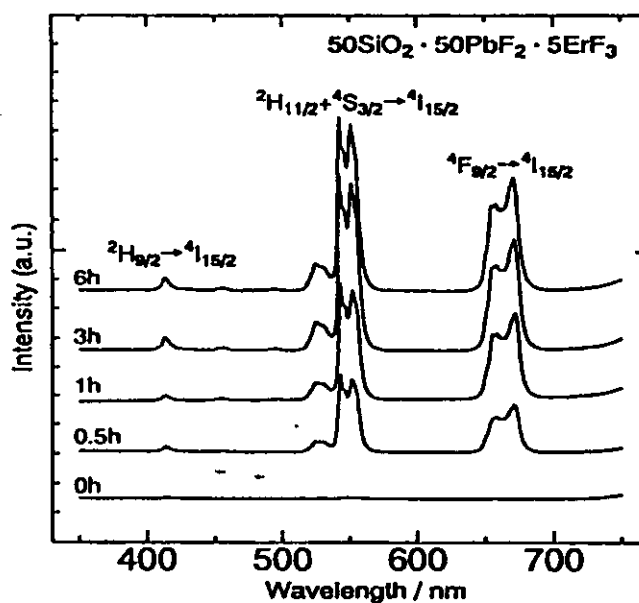


図 4 $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot 5\text{ErF}_3$ ガラスの熱処理前後における Er^{3+} アップコンバージョン蛍光スペクトル

るようになったため、 Eu^{3+} イオン周りにはFイオンのみが高い対称性で配位するようになったことを裏付けている。

図6は $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot 1\text{EuF}_3$ ガラスの熱処理（0.5 および 3 時間）に伴う Eu^{3+} 励起スペクトルの変化を示している。熱処理前ガラスおよび熱処理後ガラスにおいて、210 および 930cm^{-1} 付近にフォノンサイドバンドが観測される。このフォノンサイドバンドの波数は Eu^{3+} イオンにカップルしている振動エネルギー（フォノンエネルギー）について、一方、フォノンサイドバンドの強度は Eu^{3+} イオンの4f電子とフォノンエネルギーの結合強度（電子-フォノン結合強度）について情報を与える。 $50\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{PbO}$ メタケイ酸塩ガラスおよび $\beta\text{-PbF}_2$ 結晶のラマン散乱スペクトルはそれぞれ約 1000cm^{-1} と約 200cm^{-1} 付近に $(\text{SiO}_4)^{2-}$ 全対称伸縮振動と $\beta\text{-PbF}_2$ 格子振動に帰属されるピークを与えた。

図からわかるように、ガラスの熱処理により電子-フォノン結合強度は 210cm^{-1} 付近のもの（ $\beta\text{-PbF}_2$ 格子振動）は強くなり、 930cm^{-1} 付近のもの（ $(\text{SiO}_4)^{2-}$ 全対称伸縮振動）は弱くなっていることを示している。すなわち、熱処理前ガラスでは Eu^{3+} イオンの4f電子には高い振動エネルギーのものが強く結合し、低い振動エネルギーのものが弱く結合していたものが、熱処理後ガラスの Eu^{3+} イオンの4f電子には高い振動エネルギーのものが弱く結合し、低い振動エネルギーのものが強く結合していることを示している。

Er^{3+} イオンは Eu^{3+} イオンと同型置換することから、 $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot x\text{ErF}_3$ ガラスにおける Er^{3+} イオ

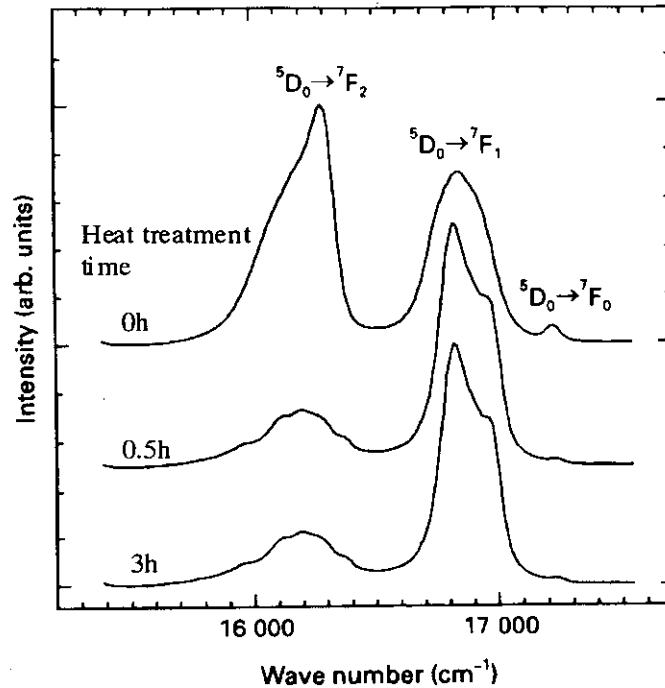


図5 $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot 1\text{EuF}_3$ ガラスの熱処理に伴う Eu^{3+} 蛍光スペクトル

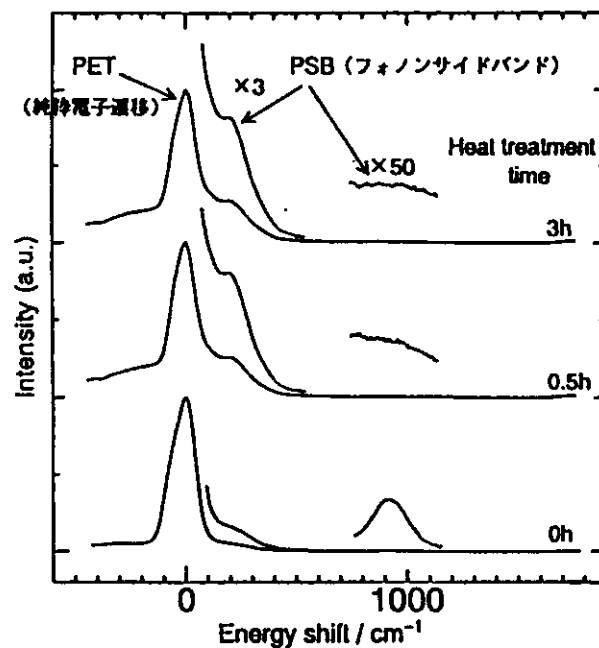


図6 $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot 1\text{EuF}_3$ ガラスの熱処理に伴う Eu^{3+} 励起スペクトル

ンの周りのアニオン配位環境および振動エネルギー環境も熱処理により Eu^{3+} イオンと同様に変化すると結論できる。このことにより、 $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot x\text{ErF}_3$ ガラスでは Er^{3+} アップコンバージョン蛍光はほとんど観測されないのに対して、熱処理 $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot x\text{ErF}_3$ ガラスでは Er^{3+} アップコンバージョン蛍光が非常に強く観測されることになることが理解できる。

3. 研究成果

本研究では、 $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-ErF}_3$ 系ガラスから、大気に対して極めて安定なケイ酸塩系ガラスマトリックス中に数十 nm 直径の $\text{Er}^{3+}:\beta\text{-PbF}_2$ 結晶を分散させた透明な結晶化ガラスの創製に成功し、 Er^{3+} イオン周りのフォノンエネルギーを大きく低下させることにより極めて高効率の Er^{3+} アップコンバージョン蛍光を示すガラスの開発に成功した。

4. 生活や産業への貢献および波及効果

アップコンバージョン蛍光現象は高密度光記録媒体への書き込み、読み出し用デバイスに用いる光源や赤外光センサーなどへの応用が期待されている。

例えば、高度情報化社会を迎える今日、より高速・大容量の記録媒体の要求はますます高まっている。現在、既に実用化されている光記録システムは光ディスク上に記録されたビットの有無を検出する。ピックアップ用光源としてはシステムの小型化への要請から半導体レーザー (LD) が実用的である。LD はコンパクトディスク上に集光されるが、そのスポット径は同一レンズを用いた場合、光の波長 λ に比例する。このことから、求められている記録密度増加のための一方法として、ビットの読み出しを行う光源の短波長化を考えることができる。例えば、ピックアップ波長を現在の 1/2 にできれば、光ディスクの記録容量を 4 倍にすることが理論上可能である。

半導体分野における技術の進歩は目覚ましく、発振波長の短波長化は近赤外 LD、赤色 LD の高出力化と共に現在急速に進んでいる。しかし、III-V 族半導体化合物の直接遷移を利用している現段階では、その発振波長は 670nm (GaInAlP 系 LD) 以上の長波長領域に限られている。より短波長の緑色や青色のレーザー光を得るためには、よりバンドギャップの広い II-VI 族あるいは IV-IV 族半導体化合物を利用した LD 開発が必要であるが、pn 接合の形成が困難であることなど問題点も多く、実用化にはまだ時間を要すると予想されている。

ピックアップ用 LD 光の波数上方変換技術は上記のような時代のニーズに支えられ、青色 LD や緑色 LD の開発と競合する形で近年注目されるようになった。赤外 LD 光を青色あるいは緑色といった可視光に変換するという波数上方変換の方法は現在のピックアップ用光源を利用したまま高密度記録を達成できるという利点がある。

なお、本研究は (1) Y. KAWAMOTO, R. KANNO, J. QIU, "Upconversion luminescence of Er^{3+} in transparent $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-ErF}_3$ glass ceramics", *J. Mat. Sci.*, **33** 63-67 (1998) および (2) J. QIU, R. KANNO, Y. KAWAMOTO, Y. BANDO, K. KURASHIMA, "Microstructure of transparent $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-ErF}_3$ glass ceramics with highly efficient Er^{3+} upconversion luminescence", *J. Mat. Sci. Lett.*, in press. とし論文発表をした。