

同一組成のガラスと結晶をハイブリットさせた蛍光体の実現

防衛大学校 電気情報学群機能材料工学科 七井 靖
青山学院大学 理工学部電気電子工学科 淵 真悟
青山学院大学 理工学部電気電子工学科 黄 晋二

Development of Wideband Near-infrared Phosphors for Hybridization of Glass and Crystal

Yasushi Nanai*, Shingo Fuchi**, and Shinji Koh**

*School of Electrical and Computer Engineering, National Defense Academy

**Faculty of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

ガラスと結晶をハイブリットした蛍光体の実現に向けて、ゲルマン酸系およびケイ酸系材料を用いて近赤外領域に広帯域な発光帯を有する蛍光体を開発し、その物性を評価した。Pr₂O₃添加ゲルマン酸系ガラス蛍光体では700-1100 nmにおよぶ連続スペクトルを得られ、発光スペクトルのPrF₃濃度依存性がPr³⁺間の交差緩和現象で説明できることを発光スペクトルおよび蛍光寿命測定により明らかにした。さらに、その発光帯域の拡張を目指して同じ組成の母材にTm₂O₃を添加した蛍光体も開発し、その発光特性にTm³⁺間の交差緩和現象が与える影響を明らかにした。最終的にPrF₃とTm₂O₃を共添加することで700-1300 nmにおよぶ連続スペクトルを実現した。また、3d遷移金属イオンであるCr³⁺およびCr⁴⁺をMg₂SiO₄中に共存させることで、発光帯域が650-1400 nmにおよぶ蛍光体を開発し、その発光特性のクロムイオン濃度依存性を明らかにした。

For the realization of glass-crystal hybrid phosphors, we have developed phosphors with a wideband near-infrared emission using germanate and silicate materials, and investigated these luminescence properties. PrF₃-doped germanate glass phosphors with a continuous photoluminescence (PL) spectrum in the range of 700-1100 nm were synthesized by a melt-quenching method. It is revealed that the spectral changes of the PL spectra on PrF₃ concentration were caused by the cross-relaxation between Pr³⁺ ions. Moreover, we developed Tm₂O₃-doped phosphors to broaden the PL band width of PrF₃-doped glass phosphors. The luminescent properties can be explained by the cross-relaxation between Tm³⁺ ions. Finally, the PrF₃, Tm₂O₃ co-doped glass phosphors were developed which have a continuous spectrum from 700 to 1300 nm. In addition, Mg₂SiO₄:Cr³⁺, Cr⁴⁺ phosphors with the emission band from 650 to 1400 nm were developed. The luminescent properties can be understood by the existence of two Mg²⁺ sites and single Si⁴⁺ site in the host and the concentration quenching of chromium ions.

1. はじめに

近赤外領域のうち波長750 nmから1200 nm程度の範囲は「生体の窓」と呼ばれ、生体透

過性が高い。そのため、近赤外光を発する光源は農業や医療分野において生体内部情報を非破壊で取得する装置に利用されている。一般的にハロゲンランプが実用に供されているが、サイズが大きく短寿命であり、熱線放射がある、電気的変調が困難であるなどの欠点がある。一方、発光ダイオード(LED)はサイズが小さく長寿命、かつ電気的変調が容易な光源だが、その発光波長幅は50 nm程度であるため、「生体の窓」をカバーするために複数種類のLEDを集積する必要があり、小型光源とは言い難くなる。

そこで我々は近赤外領域に広帯域な発光帯を有する蛍光体(近赤外広帯域蛍光体)とLEDとを組み合わせた近赤外広帯域LEDを提案し、近赤外広帯域蛍光体の開発とその物性評価を行ってきた¹⁻⁷⁾。Fig.1に近赤外広帯域LEDの模式図を示す。LEDの光を蛍光体が吸収し、近赤外広帯域光に変換する。これまでに希土類イオンであるプラセオジムイオン(Pr^{3+})をゲルマン酸系ガラス母材($10\text{ZnO}-45\text{Sb}_2\text{O}_3-45\text{GeO}_2$)に添加したガラス蛍光体を開発し、青色LEDと組み合わせて700-1100 nmの範囲で発光する光源を作製した^{5,6)}。また、トリウムイオン(Tm^{3+})を同様のガラス母材に添加して青色光で励起すると、800 nmおよび1200 nmで発光することを明らかにした⁷⁾。これは Pr^{3+} と組み合わせることで生体の窓をカバーする蛍光体を得られることを示唆している。

これらの蛍光体は、希土類イオンを無秩序な構造を持つガラスに添加することで滑らかなスペクトルを得ることをコンセプトに開発されたが、ガラスを母材とした蛍光体は結晶を母材にした蛍光体に比べて発光効率に劣るなど、課題も存在する。その解決策として同一組成のガラスと結晶をハイブリットした蛍光体が挙げられる。その蛍光体は原料融液の徐冷条件の最適化やガラス蛍光体の再加熱により結晶化を促すことで得られると考えられる。ガラスと結晶が混在した蛍光体を評価する上では一方の極である「ガラス」ともう一方の極である「結晶」を母材とした蛍光体の発光特性を詳細に調査する必要がある。しかし、これまでに得られた Pr^{3+} または Tm^{3+} を添加したゲルマン酸系ガラス蛍光体の発光特性について深い議論に至れていなかった。

また、これまでガラスをベースとした材料探索のみ行ってきたが、ガラス化も結晶化も可能な材料群で新規材料探索を行うこともガラスと結晶をハイブリットしたガラスの実現に向けて必要不可欠である。ガラス形成酸化物の1つである二酸化ケイ素(SiO_2)を原料とする材料として、 Mg_2SiO_4 結晶に3d遷移金属イオンである4価のクロムイオン(Cr^{4+})を添加した $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$ がある⁸⁾。 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$ は主にレーザー媒質用材料として報告されており、1170-1350 nmでレーザー発振する。また、その発光に加えて3価のクロムイオン(Cr^{3+})の混在に起因した870 nmにピークを持つ発光も観察される⁹⁾。 Cr^{3+} の混在は、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$ のレーザー媒質応用の観点からすると望まれるものではない。しかし、近赤外広帯域蛍光体としては Cr^{3+} と Cr^{4+} の混在は発光スペクトルの広帯域化を実現するのに好都合である。しかし、 Cr^{3+} , Cr^{4+} 共添加 Mg_2SiO_4 ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$)蛍光体を近赤外広帯域蛍光体応用の観点から評価した例は無い。そのような研究は将来的に同組成のガラス蛍光体やガラスと結晶をハイブリットした蛍光体の開発につながる。

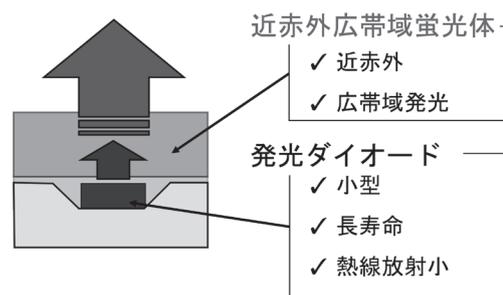


Fig.1 Schematic of wideband near-infrared LEDs.

そこで本研究では分光測定による PrF_3 または Tm_2O_3 を $10\text{ZnO}-45\text{Sb}_2\text{O}_3-45\text{GeO}_2$ に添加した希土類添加ガラス蛍光体の発光特性の解明、および、ガラス形成酸化物である二酸化ケイ素を原料に含む新規材料探索により得られた、クロムイオン (Cr^{3+} および Cr^{4+}) 添加 Mg_2SiO_4 蛍光体 ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$) の発光特性評価を目的とした。

2. 実験方法

2.1 希土類添加ガラス蛍光体の合成と評価

PrF_3 または Tm_2O_3 を添加したガラス蛍光体は溶融法により合成した。ゲルマン酸系ガラス母材の組成 ($10\text{ZnO}-45\text{Sb}_2\text{O}_3-45\text{GeO}_2$) は、先行研究において Pr^{3+} を添加した際に、効率よく広帯域発光を得られるように調整されたものを用いた⁵⁾。原料粉末として PrF_3 , Tm_2O_3 , ZnO , Sb_2O_3 , GeO_2 を選択し、 $x\text{PrF}_3-10\text{ZnO}-45\text{Sb}_2\text{O}_3-45\text{GeO}_2$ (PrF_3 濃度: $x = 0.18-1.0$) [設計値, mol%], $y\text{Tm}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-45\text{Sb}_2\text{O}_3-45\text{GeO}_2$ (Tm_2O_3 濃度: $y = 0.1-1.0$) [設計値, mol%] となるように秤量し、混合した。混合粉末はアルミナ坩堝に充填し、電気炉内で 10 分間保持して溶融した。その後、融液を直径 6 mm のステンレス鑄型に流し込み、室温においてステンレス板でプレス冷却を行った。鑄型から取り出したガラスの表面を研磨し、試料を得た。

Fig. 2 は厚さ 10 mm の (a) 1.0 mol% $\text{PrF}_3-10\text{ZnO}-45\text{Sb}_2\text{O}_3-45\text{GeO}_2$ および (b) 0.5 mol% $\text{Tm}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-45\text{Sb}_2\text{O}_3-45\text{GeO}_2$ の研磨後の写真である。上底面は透明になるように、側面は励起光が外部に漏れにくくなるように曇りガラス状にそれぞれ研磨してある。得られた試料において吸収スペクトル測定

を実施したところ、いずれの試料でも光学活性な状態で希土類イオンが添加されていることが確認できた。各ガラス蛍光体について発光 (PL) スペクトル、励起 (PLE) スペクトル、および発光減衰曲線を測定し、発光スペクトルの希土類添加濃度依存性について議論した。

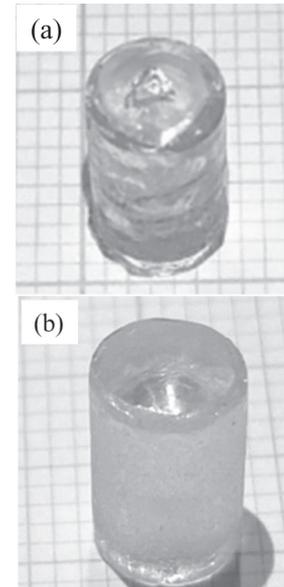


Fig. 2 Photos of (a) PrF_3 or (b) Tm_2O_3 -doped glass phosphors.

2.2 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ 蛍光体の合成と評価

Cr^{3+} および Cr^{4+} を Mg_2SiO_4 に共添加した $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ 蛍光体は固相反応法により合成した。原料粉末として Cr_2O_3 , MgO , SiO_2 を選択し、 $z\text{Cr}_2\text{O}_3-66.7\text{MgO}-33.3\text{SiO}_2$ (Cr_2O_3 濃度: $z = 0.02-0.6$) [設計値, mol%] となるように秤量し、成長助剤として H_3BO_3 を 1 wt.% 加え、エタノールを用いて湿式混合した。混合粉末はアルミナ坩堝に充填し、1250°C の電気炉内で 5 時間加熱し、その後室温まで徐冷した。得られた焼結体を粉砕し、粉末状の試料を得た。得られた試料を粉末 X 線回折測定で評価したところ、主相として目的の Mg_2SiO_4 が得られていることが分かった。また、拡散反射スペクトル測定により、 Cr^{3+} および Cr^{4+} に起因した光吸収のみが確認され、2 価のクロムイオンなど、他の価数の光吸収は確認できなかった。作製した試料について、PL および PLE スペクトルを測定し、PL スペクトルの Cr_2O_3 濃度依存性について議論した。さらに、蛍光体粉末を可視光域で透明な紫外線硬化樹脂に封止し、青色 LED と組み合わせることで近赤外広帯域 LED の試作および発光スペクトル測定もおこなった。

3 結果と考察

3.1 PrF₃添加ガラス蛍光体

Fig. 3 に 720 nm の発光ピークで規格化した $x\text{PrF}_3\text{-}10\text{ZnO-}45\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}45\text{GeO}_2$ の発光スペクトルを示す。このときガラス厚さは 10 mm であり、励起光源である青色 LED の上に積層した状態で測定している。各試料で 720, 870, 930, 1040 nm に Pr^{3+} に起因した 4 つの発光帯が観察され、700-1100 nm におよぶ連続スペクトルを得られた。PrF₃ 濃度の増加に伴い、1040 nm 付近の $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 遷移の発光強度が他の発光帯に対して急激に減少した。その原因として、 $^1\text{D}_2$ と $^3\text{F}_4$ の間のエネルギー差と近い、 Pr^{3+} の $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 遷移が関与していると考えられる。

Fig. 4 にこのガラス蛍光体中の Pr^{3+} イオンのエネルギー準位の概略図を示す。下向きおよび上向き矢印は本研究で観察された Pr^{3+} の発光および光吸収を表している。720, 890, 920 nm の発光帯と重なり合う吸収バンドは観察できなかったが、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 遷移に起因する 1040 nm 付近の発光スペクトルと $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 遷移に起因する 1030 nm 付近の吸収スペクトルは互いに重なっていた。この場合、自己吸収現象という発光およびその再吸収に伴うエネルギー伝達、または、交差緩和現象と呼ばれる発光を伴わない共鳴エネルギー伝達が起こりうる。そこで PrF₃ 濃度の増加に伴う 1040 nm の発光帯の相対発光強度の低下について、自己吸収および交差緩和現象の寄与を明らかにした。

自己吸収現象は、ガラス中の Pr^{3+} の数が多くなるほど起きやすくなる。一方、交差緩和現象の原因となる共鳴エネルギー伝達は Pr^{3+} 間の距離が近くなるほど、つまり PrF₃ 濃度が高くなるほど起きやすくなる。よって PrF₃ 濃度を一定としてガラス長さを変化させれば、 Pr^{3+} 間の距離を変化させずにガラス中の Pr^{3+} の数を増減させられる。そこで PL スペクトルのガラス長さ依存性を測定したところ、変化は確認できなかった。よって、発光スペクトル形状の PrF₃ 濃度依存性は自己吸収現象ではなく、交差緩和現象によるものだと考えられる。

Fig. 5 に 4 つの発光帯の発光減衰曲線から見積もった蛍光寿命 ($\tau_{720\text{nm}}$, $\tau_{870\text{nm}}$, $\tau_{930\text{nm}}$, $\tau_{1040\text{nm}}$) の PrF₃ 濃度依存性を示す。720, 870, 930 nm の発光帯は PrF₃ 濃度の増加に対して蛍光寿命はほぼ一定の値を保つのにに対し、1040 nm の発光帯のみ蛍光寿命が急激に減少した。これは 1040

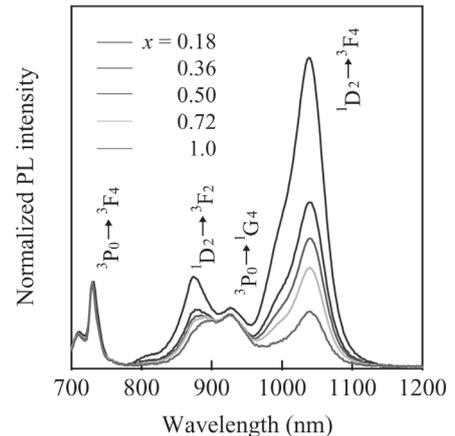


Fig. 3 PL spectra of $x\text{PrF}_3$ -doped glass phosphors under the blue LED excitation. Each spectrum is normalized at 720 nm¹⁰.

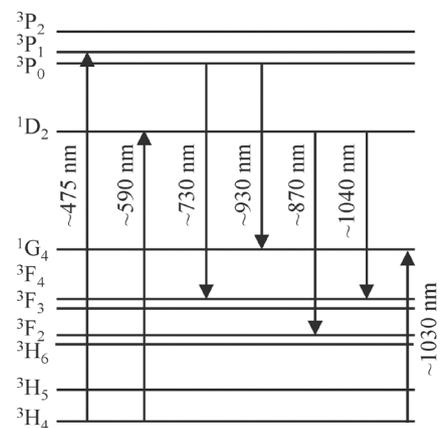


Fig. 4 Schematic energy diagram of Pr^{3+} in the glass phosphors. Down and up arrows represent transitions of emission and optical absorption.

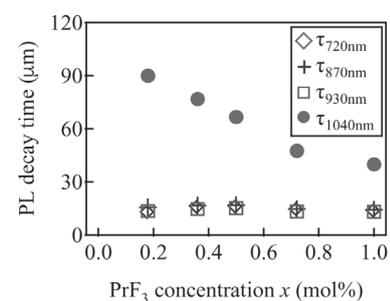


Fig. 5 PrF_3 concentration dependence of PL decay times corresponding to four PL bands shown in Fig. 3.

nm に対応する準位で交差緩和現象が起きており、それに伴って他の発光帯にはない、余計な緩和パスが形成されたためだと考えられる。以上より、 $x\text{PrF}_3\text{-}10\text{ZnO-}45\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}45\text{GeO}_2$ の発光特性へ影響を与える要因として、交差緩和現象が支配的であることが明らかになった。ガラス中では Pr^{3+} の偏析や凝集により Pr^{3+} 間距離の制御が困難だが、結晶中では Pr^{3+} は特定のサイトに置換され、 Pr^{3+} 間距離の制御が容易である。よって、ガラスと結晶をハイブリットさせることで、交差緩和現象およびそれに影響される発光特性をより容易に制御できることが期待される。

3.2 Tm_2O_3 添加ガラス蛍光体

Fig. 6 に $y\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZnO-}45\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}45\text{GeO}_2$ の PL スペクトルおよび $y = 0.1 \text{ mol\%}$ の試料の検出波長 800 nm および 1200 nm で測定した PLE スペクトルを示す。PL スペクトルは 1190 nm で規格化し、PLE スペクトルはそれぞれの最大値が一致するように規格化した。PL スペクトルの 800 nm 帯および 1200 nm 帯の発光帯について、前者は $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ および $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 、後者は $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ および $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6$ が対応する遷移の候補として挙げられる。PLE スペクトルは検出波長が 800 nm の時 $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ および $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3}$ 遷移、検出波長が 1200 nm の時 $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 遷移に起因する励起帯が現れた。この結果より、800 nm 帯は $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ および $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 遷移に起因した発光、1200 nm 帯は $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 遷移のみに起因した発光であることが分かった。1200 nm 帯の候補として挙げた $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 遷移は $^3\text{H}_5$ 準位からその下の $^3\text{F}_4$ 準位へのマルチフォノン緩和のせいで起こらないと考えられる。

この試料で観察できた発光および光吸収を Fig. 7 の Tm^{3+} のエネルギー準位図上に上向きおよび下向き矢印で示す。ここで Fig. 7 を用いて Fig. 6 の PL スペクトルの Tm_2O_3 濃度依存性を考察する。1200 nm 帯において、1200 nm 付近の dip 構造が Tm_2O_3 濃度の増加に伴い深くなっている。これは 1200 nm に存在する Tm^{3+} の $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 遷移に起因した吸収帯が関与した Tm^{3+} の自己吸収現象によるものだと考えられる。800 nm 帯においては Tm_2O_3 濃度の増加に伴い、発光ピーク波長が長波長側にシフトし、 $y = 0.75 \text{ mol\%}$ 以上で

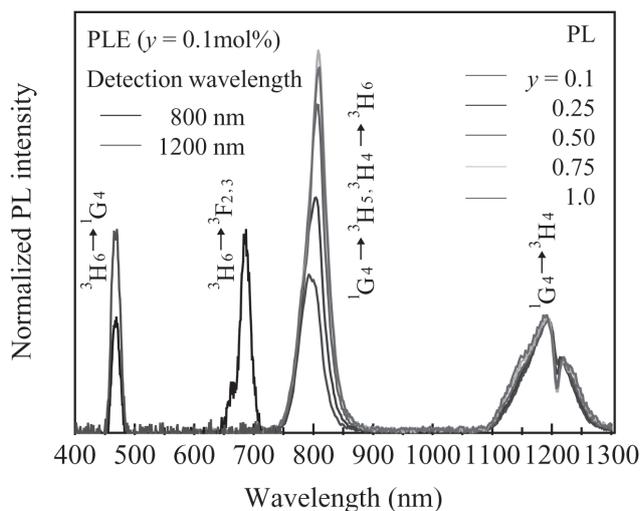


Fig. 6 Normalized PL and PLE spectra of $y\text{Tm}_2\text{O}_3$ -doped glass phosphors. A blue-LED (470 nm) was used as the excitation light-source for PL spectrum measurements.

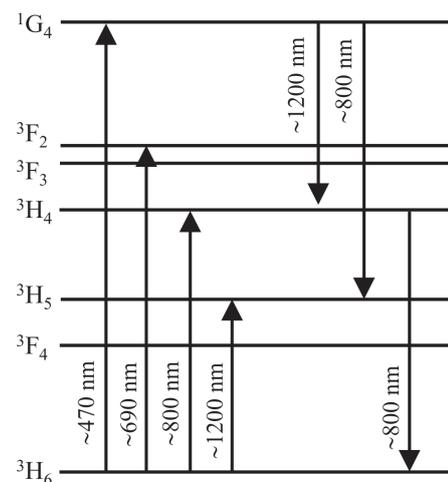


Fig. 7 Schematic energy diagram of Tm^{3+} in the glass phosphors. Down and up arrows represent transitions of emission and optical absorption.

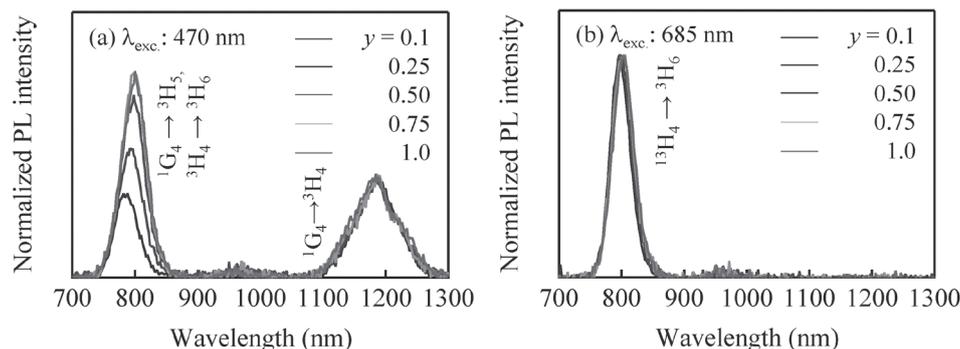


Fig. 8 Dependence of PL spectra on Tm_2O_3 concentration in glass phosphors. The excitation wavelengths (λ_{exc}) were (a) 470 nm and (b) 685 nm. PL spectra are normalized (a) at 1200 nm and (b) at 800 nm.

は 800 nm 付近に shoulder 構造が現れた。この原因として、 Tm^{3+} 間の共鳴エネルギー伝達に起因した 800 nm 帯中の 2 つの発光帯の強度比変化、および、800 nm 付近に存在する ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 遷移に起因した吸収帯による自己吸収現象が挙げられる。

Tm^{3+} 間の共鳴エネルギー伝達および自己吸収現象が発光スペクトルに与える影響を個々に議論するために、すりガラス状に研磨されたガラス蛍光体側面に励起光を照射し、そのガラス表面からの発光のみを測定することで、自己吸収の影響を抑制した発光スペクトルを測定した。Fig. 8 (a) に励起光波長 470 nm、Fig. 8 (b) に励起光波長 685 nm で測定した発光スペクトルを示す。それぞれの発光に対応する Tm^{3+} の電子遷移も示した。Fig. 8 (a) では、Fig. 6 で観察された 800 nm 付近の shoulder 構造および 1200 nm 付近の dip 構造が消失した。よって、これらの構造は自己吸収現象に起因したものであり、 Tm_2O_3 添加ガラス蛍光体では、自己吸収現象による発光スペクトルへの影響も無視できないことが分かった。

次に Fig. 8 (a) の Tm_2O_3 濃度の増加に伴う 800 nm 帯のピークシフト、および 1200 nm 帯に対する 800 nm 帯の相対的な発光強度の増加について議論する。議論のために 800 nm 帯に含まれる ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ および ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 遷移に起因した 2 つの発光帯および ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 遷移に起因した 1200 nm 帯についてガウス関数でフィッティングすることで、それぞれの積分発光強度 $I({}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5)$ 、 $I({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6)$ 、 $I({}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4)$ を見積もった。800 nm 帯については、まず Fig. 8 (b) を単一ガウス関数でフィッティングして ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 遷移に起因した発光帯のスペクトル形状を求めた。その結果も踏まえて Fig. 8 (a) の 800 nm 帯を 2 つのガウス関数でフィッティングし、 ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ 遷移の発光帯と ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 遷移の発光帯を分離した。Fig. 9 に Tm_2O_3 濃度に対する $I({}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5) / I({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6)$ および $I({}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4) / I({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6)$ をプロットした。いずれも Tm_2O_3 濃度の増加に伴い低下しており、これは ${}^1\text{G}_4$ 準位を始準位とする遷移による発光強度が ${}^3\text{H}_4$ 準位を始準位とする遷移による発光強

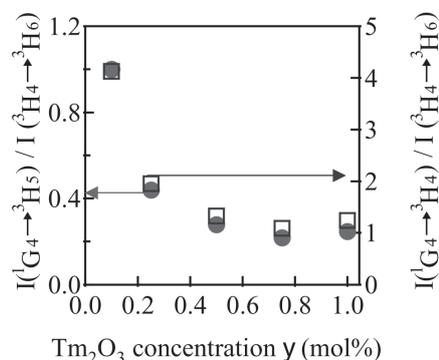


Fig. 9 Tm_2O_3 concentration dependence of the integrated PL intensity ratios $I({}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5) / I({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6)$ and $I({}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4) / I({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6)$ of Tm_2O_3 -doped glass phosphors.

度に比べて相対的に弱くなっていることを意味している。この原因としては 1G_4 を始準位とする遷移は 3H_4 準位を始準位とする遷移と比べて共鳴エネルギー伝達の一つである交差緩和現象が起きやすいためだと考えられる。以上より、 $yTm_2O_3-10ZnO-45Sb_2O_3-45GeO_2$ の発光特性に対して、 Tm^{3+} の自己吸収現象はスペクトルに構造を与えるのみで、 Tm^{3+} 間の交差緩和現象は800 nm帯のピークシフトおよび800 nm帯と1200 nm帯との相対的な強度比など、主要な発光特性に影響を与えることが明らかになった。

最後に PrF_3 と Tm_2O_3 を $10ZnO-45Sb_2O_3-45GeO_2$ に共添加したガラス蛍光体を試作し、その発光スペクトルを測定した。 PrF_3 , Tm_2O_3 共添加ガラス蛍光体は PrF_3 および Tm_2O_3 を単独添加したガラス蛍光体と同様の手順で作製した。そのとき、 PrF_3 は0.18 mol%、 Tm_2O_3 は0.5 mol%添加した。Fig.10に青色LEDで励起した0.18 mol% PrF_3 , 0.5 mol% Tm_2O_3 共添加ガラス蛍光体の発光スペクトルを示す。700-1300 nmにわたる広帯域発光は生体の窓(およそ750-1200 nm)全域をカバーしており、 Pr^{3+} と Tm^{3+} の共添加は近赤外広帯域LED用の蛍光体として有望な手法あることが分かった。

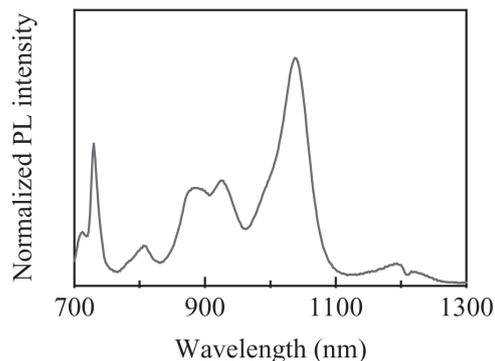


Fig. 10 PL spectrum of 0.18 mol% PrF_3 , 0.5 mol% Tm_2O_3 co-doped glass phosphor excited by a blue-LED.

3.3 Cr^{3+} , Cr^{4+} 共添加 Mg_2SiO_4 蛍光体

Fig. 11に $Mg_2SiO_4:Cr$ のPLスペクトルを示す。810 nmと1150 nmにピークを持つ、650-1400 nmにおよぶ広帯域発光が得られた。これは生体の窓(およそ750-1200 nm)全域をカバーしている。また、700 nm付近に輝線発光も観察された。 Cr 濃度の増加と共に、800 nm付近のブロードな発光帯のピーク波長は750 nmから810 nmにシフトし、輝線発光の強度は減少した。一方、1150 nmにピークを持つ発光帯は Cr 濃度が変化してもシフトしなかった。 Cr_2O_3 濃度に対するPLスペクトルの変化は Mg_2SiO_4 中にクロムイオンを置換し得る複数のサイトが存在することに起因していると考えられる。レーザー媒質として研究された $Mg_2SiO_4:Cr$ 結晶との比較により、700 nm付近の輝線発光は反転対称性を持つ八面体 Mg サイト中の Cr^{3+} の $^2E \rightarrow ^4A_2$ 遷移(Cr^{3+} (I) band)、800 nm帯の発光は鏡像対称性を持つ八面体 Mg サイト中の Cr^{3+} の $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 遷移(Cr^{3+} (II) band)、1150 nm帯の発光は Si サイト中の Cr^{4+} の $^3T_2 \rightarrow ^3A_2$ 遷移(Cr^{4+} band)に対応していることが分かった。 Cr_2O_3 濃度増加に伴う発光スペクトルの

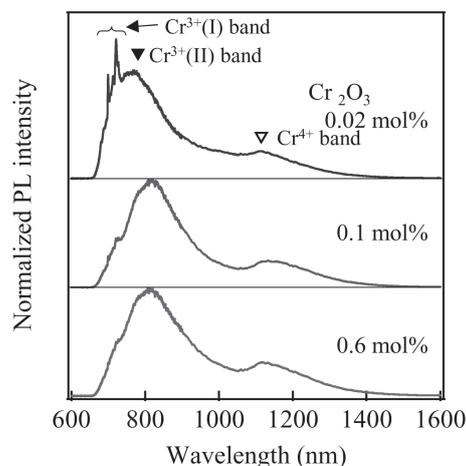


Fig. 11 PL spectra of samples. The excitation wavelength was 450 nm. Closed and open inverted triangles denote the peaks of Cr^{3+} (II) and Cr^{4+} ions, respectively^{11,12}.

変化は、 Cr^{3+} と Cr^{4+} との存在比の変化やクロムイオン間の共鳴エネルギー伝達によるものだと考えられる。

Fig. 12 に $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ ($z = 0.1 \text{ mol\%}$) の PLE スペクトルを示す。検出波長は (a) Cr^{3+} (II) band, (b) Cr^{4+} band のピーク波長とした。Fig. 12 (a) では 470 nm および 610 nm にピークを持つ Cr^{3+} の ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ および ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 起因する励起帯が観察された。Fig. 12 (b) では 400-800 nm の範囲に励起帯が観察された。570, 650, 740 nm にピークを持つ励起帯は Cr^{4+} の ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$ 遷移に起因していると考えられる。400-500 nm の励起帯は Cr^{4+} もしくは Cr^{3+} から Cr^{4+} へのエネルギー伝達に起因した励起帯だと考えられる。

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ ($z = 0.1 \text{ mol\%}$) を樹脂封止し、青色 LED と組み合わせた近赤外広帯域 LED を試作した。Fig. 13 に試作光源の模式図と発光スペクトルを示す。粉末試料の発光スペクトルも示す。試作光源は粉末と同様に 650-1400 nm に発光帯域を持っているが、800 nm および 1200 nm 付近で両者の発光スペクトルに差異が現れた。これは蛍光体を封止樹脂による光吸収が原因である。

Cr^{3+} と Cr^{4+} を同一結晶中に共存させることで、生体の窓の領域で発光する蛍光体を実現できた。一方、粉末蛍光体を樹脂封止すると、樹脂の光吸収によって発光スペクトルが変化してしまうという課題も発見できた。これはガラスと結晶をハイブリットした蛍光体として、例えばガラス中に $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ を分散させた蛍光体を得れば解決されると思われる。

4. 結論

ガラスと結晶をハイブリットした蛍光体の実現を目指し、特にその両極であるガラスと結晶を母材とした蛍光体の開発や発光特性の解明に注力した。熔融法で PrF_3 添加 10ZnO-45 Sb_2O_3 -45 GeO_2 および Tm_2O_3 添加 10ZnO-45 Sb_2O_3 -45 GeO_2 ガラス蛍光体を合成した。それらの発光特性に対しては、希土類イオン間の交差緩和現象による寄与が支配的であることを明らかにした。また、 PrF_3 と Tm_2O_3 を共添加することで 700-1300 nm におよぶ連続スペクトルを得られた。さらに、ケイ酸系蛍光体結晶として Cr^{3+} , Cr^{4+} 共添加 Mg_2SiO_4 を固相反応法で合成し、650-1400 nm におよぶ発光スペクトルを得られた。発光スペクトルの Cr_2O_3 濃度依存性は Mg_2SiO_4 結晶中の 2 つの Mg サイトと 1 つの Si サイトの存在によって理解できることを明らかにした。いずれの蛍光体でも生体の窓(およそ 750-1200 nm)

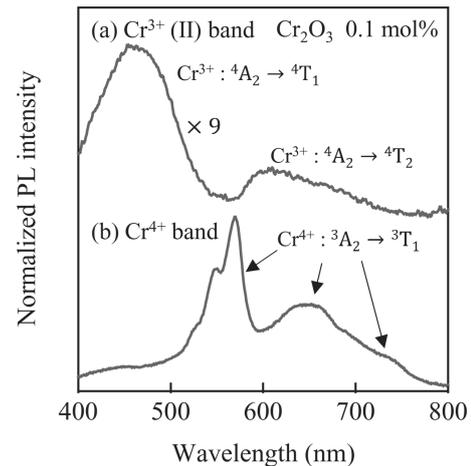


Fig. 12 PLE spectra of $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ 0.1 mol% corresponding to (a) the Cr^{3+} (II) band (closed inverted triangle in Fig. 11) and (b) the Cr^{4+} band (open inverted triangle in Fig. 11).

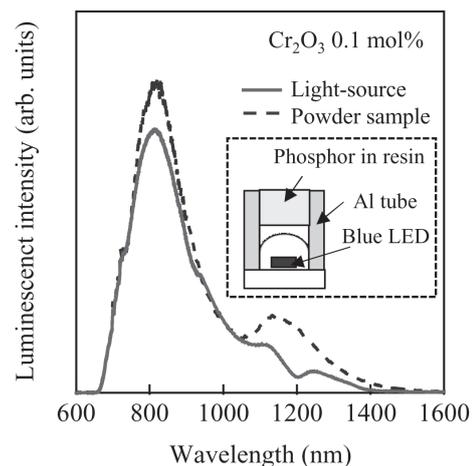


Fig. 13 Luminescent spectra and the schematic of the fabricated light-source.

を単一の蛍光体でカバーできることが分かった。一方、ガラス蛍光体の発光特性を制御するにはガラス中では困難な希土類イオン間の共鳴エネルギー伝達の制御が必要であることや、粉末蛍光体では封止樹脂の光吸収を考慮する必要があるなど、それぞれの蛍光体の問題点も明確になった。今後は本研究の成果を基礎とし、ガラスと結晶をハイブリットすることでこれらの解決を図る研究に発展させていく。

5. 謝辞

本研究は平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われたものです。同助成会には研究助成のみならず、急逝された青山学院大学 渕 真悟 教授から本研究課題を引き継ぎに際し、多大なるご尽力を賜りました。厚く御礼申し上げます。

本研究を 2019 年 4 月 1 日に急逝された青山学院大学理工学部電気電子工学科 渕 真悟 教授に捧げます。本研究課題は渕先生が 10 年超におよぶ期間推し進めてきたガラス蛍光体の研究を更に発展させたものです。私が 2017 年に渕先生の研究室に着任したときから現在に至るまで関連研究を遂行できているのも、渕先生がこれまでに積み上げ、遺してくださった成果に依る部分が大きいです。心より感謝致します。渕先生や指導学生たちの自由な発想から生まれた材料やそこから得られた知見を基礎として、今後も研究を進めてまいります。



渕 真悟先生(右)と七井(左)。
2019年3月27日、青山学院大学の実験室にて撮影。

6. 参考文献

- 1) S.Fuchi, A.Sakano, and Y.Takeda, Jpn. J. Appl. Phys., 47, 7932 (2008).
- 2) S.Fuchi and Y.Takeda, Phys. Status Solidi (c), 8, 2653 (2011).
- 3) K.Oshima, K.Terasawa, S.Fuchi, and Y.Takeda, Phys. Status Solidi (c), 9, 2340 (2012).
- 4) S.Fuchi, Y.Shimizu, K.Watanabe, H.Uemura, and Y.Takeda, Appl. Phys. Express, 7, Art. No.072601 (2014).
- 5) Y.Shimizu, K.Watanabe, H.Uemura, S.Fuchi and Y.Takeda, J. Phys.: Conf. Ser., 619, 012048 (2015)
- 6) S.Fuchi, W.Ishikawa, S.Nishimura, and Y.Takeda: J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 28, 7042 (2017).
- 7) S.Nishimura, S.Fuchi, and Y.Takeda: J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 28, 7157 (2017).
- 8) V.Petricevic, A.K.Gayen, R.R.Alfano, K.Yamagishi, H.Anzai, and Y.Yamaguchi, Appl. Phys. Lett., 52, 1040 (1988).
- 9) W.Jia, H.Liu, S.Jaffe, W.M.Yen, and B.Denker, Phys. Rev. B, 43, 5234 (1991).
- 10) S.Nishimura, E.Isobe, Y.Nanai, S.Koh, and S.Fuchi, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 31, 20824 (2020).
- 11) Y.Nanai, R.Ishida, Y.Urabe, S.Nishimura, and S.Fuchi, Jpn. J. Appl. Phys., 58, SFFD02 (2019).
- 12) 七井靖, 石田亮太, 齊藤陽香, 卜部佑貴, 西村政哉, 渕真悟, “クロムイオンを用いた近赤外広帯域 LED 用蛍光体の探索”, 第 377 回蛍光体同学会講演会予稿集, 10 (2019).