ガラスの網目形成酸化物をベースとした 近赤外広帯域蛍光体の開発

~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を目指して~

防衛大学校

電気情報学群 機能材料工学科 助教 七井 靖 Introduction-背景-

近赤外分光分析技術

スーパーで販売されているみかんのパッケージ



近赤外光は非破壊分析応用に適している

Introduction-背景-

物質の近赤外光吸収



Introduction-背景-

一般的な近赤外光源

iloH uoines

✓ 大型

✓ 短寿命



両者の長所を兼ね備えた光源が理想的

新しい近赤外広帯域光源を提案



Introduction-これまでの成果-

希土類添加ガラス蛍光体

Pr^{3+} 添加45Sb₂O₃-10ZnO-45GeO₂ガラス蛍光体 (母材:ガラス、発光イオン:希土類イオン)

発光スペクトルのPr³⁺原料依存性



ガラス蛍光体一体型LEDとそれと同等の 発光帯域を得るのに必要なLED集合体



S. Fuchi, W. Ishikawa, S. Nishimura, and Y. Takeda, J. Mater. Sci.: Mater. Electro., 28, p. 7042 (2017).

Pr³⁺添加ゲルマン酸系ガラス蛍光体は近赤外広帯域蛍光体として有望

Introduction-これまでの成果-

Tm₂O₃添加45Sb₂O₃-10ZnO-(45-x)GeO₂-xB₂O₃ガラス蛍光体



Wavelength [nm] S. Nishimura, S. Fuchi, and Y. Takeda, J. Mater. Sci.: Mater. Electro., 28, p. 7157 (2017).

Pr³⁺とTm³⁺を組み合わせると生体の光学窓をカバー可能

近赤外広帯域LEDの実現に向けた課題

✓ 希土類添加ガラス蛍光体の複雑な緩和過程の理解

✓ 新規近赤外広帯域蛍光体の開発

希土類イオン添加ガラス蛍光体の発光特性に影響を与えうる物理現象



性能向上には、個々の物理現象の寄与を考慮した発光機構の解明が必須

近赤外広帯域LEDの実現に向けた課題

✓ 希土類添加ガラス蛍光体の複雑な緩和過程の理解

配位子場

の影響

封止

樹脂

小

大

✓ 新規近赤外広帯域蛍光体の開発

電子遷移

f-f遷移

d-d遷移

(近赤外領域)

新たなアプローチ:3d遷移金属イオンを用いた蛍光体



樹脂による近赤外光吸収の 影響を受ける

チップ

複数種類

1種類

全固体光源化する ことで解消

全固体光源を目指した、結晶化ガラス化可能な材料系での新規材料探索

母材の形態について

発光中心

希土類イオン

3d遷移金属イオン

母材	消光中心	樹脂封止
ガラス	多	不要
結晶(粉末)	少	要

目的

母材原料にガラスの網目形成酸化物を含む蛍光体について > 発光機構解明 > 新規材料探索

<u>希土類添加ゲルマン酸系ガラス蛍光体の近赤外発光特性の解明</u>

- ✓ PrF₃添加45Sb₂O₃-10ZnO-45GeO₂ガラス蛍光体
- ✓ Tm₂O₃添加45Sb₂O₃-10ZnO-45GeO₂ガラス蛍光体

<u>ガラスの網目形成酸化物を組成に持つ近赤外広帯域蛍光体の開発</u>

✓ Cr³⁺, Cr⁴⁺共添加Mg₂SiO₄蛍光体

希土類添加ゲルマン酸系ガラス蛍光体の近赤外発光特性の解明

希土類添加ガラス蛍光体の作製方法

組成の設計値 (mol%)

- ✓ 母体ガラス
 - $45Sb_2O_3$ -10ZnO-45GeO₂
- ✓ 希土類イオン

PrF₃濃度 x: 0.18-1.0 mol% Tm₂O₃濃度 y: 0.1-1.0 mol%

成形サイズ

直径:6mm,厚さd:3-10mm





PrF₃添加ガラス蛍光体の吸収スペクトル



450, 475, 485, 590, 1030 nmにPr³⁺固有の吸収帯を観測

 $xPrF_3-45Sb_2O_3-10ZnO-45GeO_2ガラス蛍光体$

 PrF_3 添加ガラス蛍光体の発光スペクトル(PrF_3 濃度 x 依存性)



発光スペクトルのPrF₃濃度依存性について理解するには、 Pr³⁺の自己吸収または交差緩和現象の影響を明らかにする必要がある

Pr³⁺の自己吸収および交差緩和の寄与に対する調査



→発光を伴う過程

→発光を伴わない過程

Pr ³⁺ の1040 nm 帯に対する影響	発光スペクトルの ガラス厚さ依存性	蛍光寿命のPrF ₃ 濃度依存性
自己吸収	相対発光強度低下	濃度増加に伴い、一度増加後減少
交差緩和	依存性なし	濃度増加に伴い、 <mark>単調減少</mark>

発光スペクトルのガラス厚さ依存性と蛍光寿命のPrF3濃度依存性から評価

 $xPrF_3-45Sb_2O_3-10ZnO-45GeO_2ガラス蛍光体$

Pr³⁺の自己吸収および交差緩和の寄与に対する調査



各発光帯の蛍光寿命のPrF₃濃度依存性

発光スペクトルのガラス厚さ依存性



PrF3濃度増加に伴う1040 nm帯の発光強度低下は、交差緩和が主たる原因

Tm_2O_3 添加45Sb₂O₃-10ZnO-45GeO₂の吸収スペクトル



470, 690, 800, 1200 nmにTm³⁺固有の吸収帯を観測

Tm2O3添加ガラス蛍光体の発光および励起スペクトル



相対発光強度比(800 nm帯/1200 nm帯)の増加を確認

発光スペクトルは Tm_2O_3 濃度の変化に対して複雑に変化

発光スペクトルの Tm_2O_3 濃度依存性の解明

励起光照射位置の変更



励起波長の変更



測定条件の変更により複雑に重畳する発光や物理現象の影響を分離

ガラス表面励起によるTm2O3添加ガラス蛍光体の発光スペクトル



発光スペクトルの励起波長依存性(表面励起)



800 nm帯のピークシフト: ${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{5}, {}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ 遷移の発光強度比変化に起因 1200 nm帯のディップ構造の深化: Tm³⁺の自己吸収に起因

800 nm帯の発光スペクトルのピーク分離



 ${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{5}$ および ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ 遷移の発光強度比のTm₂O₃濃度依存性を解明

Tm₂O₃濃度増加に伴う相対発光強度比(800 nm帯/1200 nm帯)の増加について



0.18PrF₃-0.5Tm₂O₃-45Sb₂O₃-10ZnO-45GeO₂ガラス蛍光体

PrF₃およびTm₂O₃の共添加による発光波長域の拡張

PrF₃添加ガラス蛍光体の発光スペクトル

 $PrF_3 \ge Tm_2O_3$ を共添加した ガラス蛍光体の発光スペクトル



青色LEDでPr³⁺とTm³⁺を同時に励起し、700-1300 nmの近赤外広帯域発光を実現

ガラスの網目形成酸化物を組成に持つ近赤外広帯域蛍光体の開発

3d遷移金属イオンの近赤外発光例と母材の選定



Cr³⁺, Cr⁴⁺ 共添加Mg₂SiO₄に蛍光体の開発およびその物性評価が必要

ケイ酸系母材を用いたクロムイオン添加蛍光体の開発

Cr³⁺, Cr⁴⁺共添加Mg₂SiO₄蛍光体の合成

化学反応式

 $2MgO+SiO_2 \rightarrow Mg_2SiO_4$

- ✓ Cr₂O₃を原料として、Crイオンをx mol%添加 (x = 0.02 0.6)
- ✓ フラックスとしてB₂O₃を0.5 wt.% 添加



試料写真



ケイ酸系母材を用いたクロムイオン添加蛍光体の開発

Cr³⁺, Cr⁴⁺共添加Mg₂SiO₄蛍光体の発光および励起スペクトル



Cr³⁺とCr⁴⁺の電子遷移に起因した励起帯および発光帯を確認

ケイ酸系母材を用いたクロムイオン添加蛍光体の開発

Cr³⁺, Cr⁴⁺共添加Mg₂SiO₄蛍光体を用いた光源の試作



Cr³⁺とCr⁴⁺の発光が重畳し、650-1400 nmの広帯域発光を実現

まとめと今後の展望

希土類添加ガラス蛍光体の近赤外発光特性の解明

✓ PrF₃添加45Sb₂O₃-10ZnO-45GeO₂ガラス蛍光体

希土類イオン間の交差緩和による影響が支配的

✓ Tm₂O₃添加45Sb₂O₃-10ZnO-45GeO₂ガラス蛍光体

希土類イオン間の交差緩和および自己吸収の影響が両方現れる

ガラスの網目形成酸化物を組成に持つ近赤外広帯域蛍光体の開発

✓ Cr^{3+} , Cr^{4+} 共添加 Mg_2SiO_4 蛍光体

Cr³⁺およびCr⁴⁺の同一結晶中での共存により、超広帯域発光を実現 今後の展望

各材料の課題

✓ 希土類添加ガラス蛍光体
 交差緩和現象の制御
 ✓ クロム添加ケイ酸系蛍光体
 封止材による近赤外光吸収の抑制

ガラスと結晶のハイブリット化 ✓ 希土類添加ガラス蛍光体 結晶のサイトを利用した交差緩和制御 ✓ クロム添加ケイ酸系蛍光体 全固体光源用蛍光体の開発