

# 希土類イオン添加ガラスの近赤外広帯域蛍光体応用 ～Pr<sup>3+</sup>添加GeO<sub>2</sub>系ガラスの例～

青山学院大学 理工学部

舘 真悟

## Rare-earth ion doped glass for near-infrared wideband phosphor ～ Pr<sup>3+</sup> -doped GeO<sub>2</sub> based glass ～

Shingo Fuchi

College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

### 1. はじめに

近年、スーパーマーケット等で販売されている果物（みかんや梨など）のパッケージに、「光センサー使用」というような記載を見ることができる。これは、近赤外分光分析技術によって糖度を定量分析していることを示している。青果物に対する近赤外分光分析技術では、波長750～1250 nm程度の近赤外線が用いられる[1]。この波長帯の近赤外光は可視光と比べて生体への透過性が比較的高く、青果物の内部を非破壊で分析できるためである。また、近赤外分光分析技術では、複数成分の分析や統計解析による定量分析をおこなうため、レーザーのような単一波長光源ではなく広帯域光源が用いられる。

近赤外分光分析技術では、一般的に、ハロゲンランプや発光ダイオード（Light Emitting Diode：LED）が光源として用いられる。ハロゲンランプは、安価で可視領域から近赤外領域にかけて非常に広帯域な発光を示すため、広く用いられている。しかしながら、サイズが比較的大きく、熱線の放出もあり、寿命が短く、電気的変調が困難であるという欠点を有している。一方、LEDはサイズが小さく、熱線の放出が少なく、寿命は長く、電気的変調が容易で、安価という利点がある。しかしながら、一般的に、発光の半値幅は50～70 nm程度であり、近赤外分光分析応用としては発光帯域が狭い。そこで、複数のLEDの発光スペクトルを重ね合わせる方法が提案されている[2]が、個々のLEDの光出力を制御しなければならず、実用的ではない。さらに、個々のLEDの劣化等によって発光スペクトルが変化してしまうと、分光分析装置用光源として用いることが困難となる。

そこで、著者らのグループでは、LEDベースの新しい近赤外広帯域光源として、1個の励起

---

〒 252-5258  
神奈川県相模原市中央区淵野辺 5-10-1  
TEL 042-759-6255  
FAX 042-759-6255  
E-mail: fuchi@ee.aoyama.ac.jp

用 LED と近赤外広帯域発光を示す蛍光体とを一体化した LED 光源を提案してきた [3-7]。蛍光体と LED の組み合わせは白色 LED と同様であり、使い勝手がよく、近赤外領域で広帯域発光を示し、サイズが小さく、熱線の放出が少なく、長寿命、電気的変調が可能で安価な光源の実現を目指している。

## 2. 近赤外広帯域ガラス蛍光体の設計指針

多くの蛍光体は、発光中心となるイオンを母体材料中に添加した構成となっている。したがって、実用蛍光体を作製する際、発光中心となるイオンの選択、及び、母体材料の選択が重要となる。

蛍光体用の発光中心として、d-d 遷移による発光を示す遷移金属イオンや、f-f 遷移による発光を示す希土類イオンを用いることが多い。本研究においては、近赤外領域の発光であることが重要となるため、イオン固有の発光波長帯を示す希土類イオンを発光中心として用いた。

希土類イオンの f-f 遷移による発光は内殻電子の遷移であるため、鋭い発光を示すことが多い。可視光領域の蛍光体は希土類イオンを結晶中に添加しているものが多いが、結晶中では希土類イオンが受ける配位子場が一樣であるため 4f 準位の分裂が一樣であり、結果として、しばしば複数の鋭い発光の一群として観察される。この場合、広帯域な発光とは言いがたい。ところが、図 1 に示すように、希土類イオンをガラスに添加すると、ガラスはランダム構造であるため、希土類イオンが受ける配位子場が一樣ではなくなり、4f 準位の分裂も一樣でなくなる。その結果、実質的に連続的な準位が形成され、滑らかな広帯域発光が得られる。そこで、本研究では、母体材料として結晶ではなくガラスを選択した。

さらに、実応用を見据え、工業的に有利な低融点・大気雰囲気中で合成可能であり、環境負荷の小さい非鉛酸化物系ガラスを母体材料として研究を進めている。また、本研究では、一般的

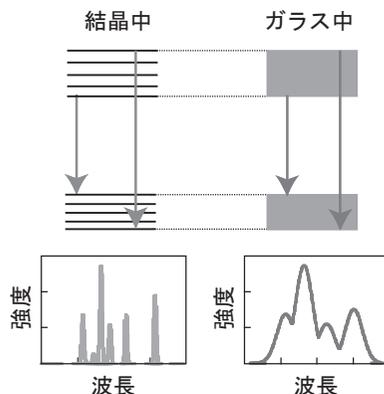


図1 希土類イオンの 4f 準位の分裂の様子と発光スペクトルの模式図

な溶融法を用いてガラスを作製している。具体的には、原料酸化物粉末を所望の組成になるように秤量し、混合後、アルミナ坩堝に投入し電気炉（大気雰囲気、1250℃）で原料粉末を溶融する。融液をステンレス金型に流し出して冷却することにより、ガラスを作製する。なお、現時点で、ガラス組成が最適化されているわけではない。

## 3. Pr<sup>3+</sup> 添加 ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> 系ガラスの光学特性

これまでに、Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> 共添加 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラス [3], Sm<sup>3+</sup> 添加 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラス [4], Pr<sup>3+</sup> 添加 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラス [5], Sm<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> 共添加 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラス [6], Tm<sup>3+</sup> 添加 ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラス [7] などを作製してきたが、本稿では実应用到最も近づいている Pr<sup>3+</sup> 添加 ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> 系ガラスを紹介する。

0.12Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-10ZnO-45Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45GeO<sub>2</sub> (mol%, 設計値) ガラスの発光スペクトルを図 2 に示す。励起光源として中心発光波長 470 nm の LED を用いた。なお、励起 LED は、励起スペクトル測定の結果と、市販 LED の光出力の観点で決定している。図 2 に示すように、Pr<sup>3+</sup> 添加 ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> 系ガラスは、760 nm ~ 1100 nm に渡る連続的な近赤外広帯域発光を示す。また、

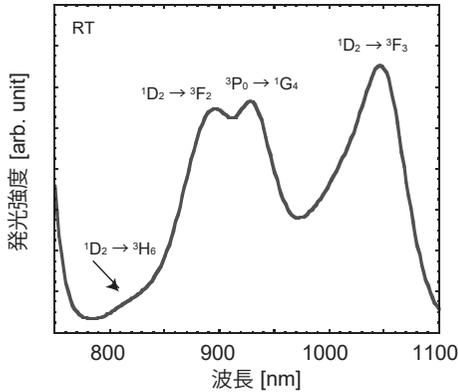


図2 0.12Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-10ZnO-45Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45GeO<sub>2</sub> ガラスの発光スペクトル

発光ピークの同定をおこなった結果、Pr<sup>3+</sup> の<sup>3</sup>P<sub>0</sub>を始準位とする発光と<sup>1</sup>D<sub>2</sub>を始準位とする発光が同時に得られており、その結果、広帯域発光が得られたものと考えられる。なお、母体に10Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスを用いた場合は、<sup>3</sup>P<sub>0</sub>を始準位とする発光が観察されなかった。ラマン散乱スペクトル測定の結果、10ZnO-45Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45GeO<sub>2</sub>ガラスの最大フォノンエネルギーは950 cm<sup>-1</sup>程度、10Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスの最大フォノンエネルギーは1500 cm<sup>-1</sup>程度であった。<sup>3</sup>P<sub>0</sub>準位と<sup>1</sup>D<sub>2</sub>準位のエネルギー差は4800 cm<sup>-1</sup>程度(<sup>3</sup>P<sub>0</sub>準位の方がエネルギーが高い)であるため、10ZnO-45Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45GeO<sub>2</sub>ガラスを用いることにより、<sup>3</sup>P<sub>0</sub>準位から<sup>1</sup>D<sub>2</sub>準位へのマルチフォノン緩和が抑制され、<sup>3</sup>P<sub>0</sub>を始準位とする発光と<sup>1</sup>D<sub>2</sub>を始準位とする発光が同時に得られたものと考えられる。このように、発光スペクトルは、希土類イオンの種類だけではなく、用いる母体ガラス組成によっても変化する。したがって、今後、ガラス母体の諸物性が希土類イオンの発光特性へ与える影響、ガラス母体から希土類イオンへのエネルギー移動過程等、希土類イオン添加ガラスに関する光物性の解明と理解が必須である。

さて、添加するPr<sup>3+</sup>濃度とガラス厚さの最適化をおこなったところ、Pr<sup>3+</sup>の添加量はPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>として0.12 mol%、厚さ10 mmであることが明

らかとなった。そこで、直径6 mm、厚さ10 mmの0.12Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-10ZnO-45Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45GeO<sub>2</sub>ガラスを作製し、青色LEDと一体化させた光源を作製した。作製した光源の写真を図3に示す。光源サイズは厚さ15 mm程度(ガラス蛍光体部分は10 mm)、直径20 mm程度であり、比較的小型な近赤外広帯域LED光源が作製できた。図4に青色LEDへの注入電流に対する光出力の変化を示す。注入電流を増加させると光出力が増加する。また、青色LEDのデータシート上の最大注入電流1000 mAにおいて、3.4 mWの光出力が得られた。実用上のマイルストーンである1 mWを越える光出力を達成しているため、現在、本光源を搭載した近赤外分光分析装置開発を検討している。



図3 作製したPr<sup>3+</sup>添加ガラス蛍光体一体型LED

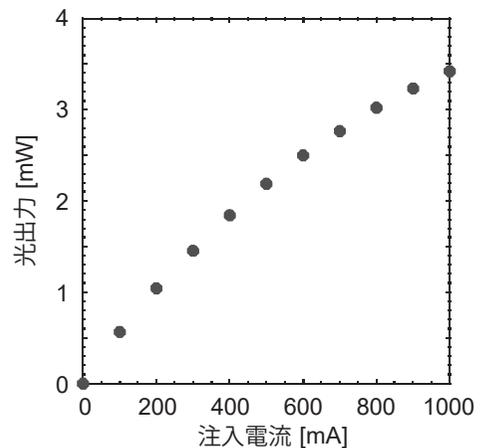


図4 Pr<sup>3+</sup>添加ガラス蛍光体一体型LEDの光出力特性

#### 4. おわりに

$\text{Pr}^{3+}$  添加  $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  系ガラスを例として、希土類イオン添加酸化物ガラスの近赤外広帯域蛍光体応用を紹介した。近赤外分光分析技術は、農畜産物だけではなく製薬やバイオテクノロジー分野でも用いられており、その光源の重要性は増している。一方、従来用いられているハロゲンランプは、生産中止が増えており、新たな光源が求められている。このような中で、ガラスを母体材料に用いた蛍光体と LED とを一体化した光源は、新たな近赤外広帯域光源として有望である。今後、様々な組成のガラスの諸物性評価を通じて、より広帯域かつ高効率な実用ガラス蛍光体の研究開発が望まれる。

#### 〈謝辞〉

本稿で紹介した研究成果は、竹田美和名古屋大学名誉教授のご指導やご助言と、本研究に携わった名古屋大学竹田研究室及び青山学院大学測研究室の多くの学生の皆様の協力の賜物であり、深く感謝いたします。本研究の一部は、公益財団法人日本板硝子材料工学助成会、独立行政法人科学技術振興機構研究成果展開事業【先端計測分析技術・機器開発】、科学研究費補助金の援助により遂行されたものであり、ここに感謝いたします。

#### 〈参考文献〉

- [1] H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawano, and H. M. Heise, *Near-Infrared Spectroscopy-Principles, Instruments, Applications* (WILEY-VCH), Weinheim, Germany, (2002).
- [2] Y. Zhang, M. Sato, and N. Tanno, *Opt. Lett.*, **26**, 205 (2001).
- [3] S. Fuchi, A. Sakano, and Y. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 7932 (2008).
- [4] S. Fuchi and Y. Takeda, *Physica Status Solidi (c)*, **8**, 2653 (2011).
- [5] K. Oshima, K. Terasawa, S. Fuchi, and Y. Takeda, *Physica Status Solidi (c)*, **9**, 2340 (2012).
- [6] S. Fuchi, Y. Shimizu, K. Watanabe, H. Uemura, and Y. Takeda, *Applied Physics Express*, **7**, 072601 (2014).
- [7] S. Nishimura, S. Fuchi, and Y. Takeda, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**, 7157 (2017).