

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13995

研究課題名（和文）近赤外広帯域固体光源に向けた遷移金属イオン添加蛍光体の発光波長制御に関する研究

研究課題名（英文）Study on the control of luminescence wavelength of transition metal ion doped phosphors for wideband near-infrared LEDs

研究代表者

七井 靖 (Nanai, Yasushi)

防衛大学校（総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群）・電気情報学群・助教

研究者番号：80755166

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,500,000円

研究成果の概要（和文）：生体透過性の高い近赤外線を発する光源は分光分析技術は食品の非破壊成分分析などで活用されている。現在ランプを代替するような、近赤外領域で広帯域に発光する、近赤外広帯域LEDが求められている。本研究では近赤外広帯域LEDへの応用に向けて、クロムイオン（Cr³⁺、Cr⁴⁺）を添加した近赤外蛍光体の発光波長制御を目的に研究を行った。その結果得られたMg₄Nb₂O₉:Cr³⁺、Mg₂SiO₄:Cr³⁺、Cr⁴⁺およびCa₂GeO₄:Cr⁴⁺蛍光体は市販のLEDで効率よく励起でき、SiおよびInGaAs系光検出器と組み合わせるのに適した材料であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

クロムイオン（Cr³⁺、Cr⁴⁺）イオンを添加した近赤外領域で広帯域な発光帯を有する蛍光体について、母材による発光波長の変化と結晶構造やクロムイオン周りの局所構造を対応付けることで、発光波長制御および高い発光効率を得るための指針を得ることができた。

本研究により得られた知見を活用して新しい近赤外蛍光体の開発を進めることで、非破壊成分分析用のLEDベースの光源、および、それをういた分光分析装置の実現につながる。その結果、食品の成分分析や危険物の探知などをより容易に行えるようになることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：Near-infrared (NIR) light has larger penetration depth than those within other wavelength regions. Thus, wideband NIR light-sources are used in an absorption spectrometry for non-destructive food analysis. Recently, wideband NIR LEDs that can replace lamps is desirable for the absorption spectrometry. In this study, we aimed to control the emission wavelength of NIR phosphors doped with chromium ions (Cr³⁺, Cr⁴⁺) for application to wideband NIR LEDs. Mg₄Nb₂O₉:Cr³⁺, Mg₂SiO₄:Cr³⁺,Cr⁴⁺ and Ca₂GeO₄:Cr⁴⁺ phosphors are developed, which can be efficiently excited by commercially available LEDs. They are suitable for use with Si and InGaAs-based photodetectors.

研究分野：光物性実験、材料工学（特に蛍光体材料）

キーワード：蛍光体 近赤外線 3d遷移金属イオン 近赤外光源 光物性

1. 研究開始当初の背景

近赤外光はおよそ 750-2500 nm の波長の光であり、特に 750-1250 nm の波長域は生体透過性が高く、生体の光学窓と呼ばれている。近年、生体内部の情報を得るために農業分野(青果物の非破壊成分分析)や医療分野(光干渉断層撮影)において生体の光学窓に適応した近赤外広帯域光源が求められている。近赤外光源としてはハロゲンランプや LED が挙げられる。ハロゲンランプに対して LED は小型、長寿命かつ熱線放射が少ないが、発光の半値幅は 20~50 nm 程度であるため、現在はハロゲンランプが用いられている。しかし、装置の小型化や省電力化の達成には LED ベースの広帯域な近赤外光源(近赤外広帯域 LED)の開発が必須である。

近赤外広帯域 LED として、量子ドット LED と希土類添加ガラス蛍光体一体型 LED が報告されている。これらは、量子ドットのサイズや希土類イオン周りの環境を不均一にすることで広帯域発光を得ている。しかし、非発光中心も形成されやすく、発光効率が低い。もし、LED で励起できる高効率な近赤外広帯域蛍光体が見出されれば、実用に供される光源が得られる。

そこで申請者が注目したのは、3d 遷移金属イオンを用いた発光材料である。それらは近赤外広帯域発光を示すレーザー結晶として研究されてきた。特にクロムイオン(Cr^{3+} , Cr^{4+})を添加した結晶は生体の光学窓に適合した波長域で発光するものが報告されている。しかし、クロムイオンを添加した近赤外蛍光体の発光波長域制御の体系的な手法は確立されていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、クロムイオンを添加した近赤外蛍光体の発光波長制御をおこなうことである。具体的には様々な母材を用いて近赤外蛍光体を作製する。その試料の光励起時の発光特性評価に加えて、結晶構造およびクロムイオン周りの局所構造を対応付けることで、発光波長制御のための指針を得る。

3. 研究の方法

母材として Ga_2O_3 , In_2O_3 , Sc_2O_3 , $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, Mg_2SiO_4 など複数の酸化物を用意し、クロムイオンを添加した蛍光体を作製した。また、Mg をアルカリ土類金属、Nb を V、Si を Ge に変更した母材にクロムイオンを添加した蛍光体も作製した。試料は固相反応法で合成した。焼成温度は最高 1250°C とし、適宜焼成助剤として H_3BO_3 を加えた。合成した試料は粉末 X 線回折による結晶構造評価を行った。また、発光(PL)スペクトル、励起(PLE)スペクトル、拡散反射スペクトル、発光減衰時間などの光学および発光特性評価も行った。各試料の相対的な発光強度も比較し、高い発光強度を有する蛍光体について発光特性のクロムイオン濃度依存性も詳細に明らかにした。

4. 研究成果

1) Cr^{3+} 添加 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 蛍光体 ($\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$) の発光特性

本研究では Cr^{3+} 添加 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 蛍光体 ($\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$) を合成し、発光特性の Cr 濃度依存性を明らかにした。粉末 X 線回折測定により、単相の試料が得られていることが確認できた。図 1 に $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$ の PL および PLE スペクトルを示す。Cr 濃度は 0.1-2 mol% の範囲で変化させた。PL スペクトルの測定には、Si 検出器または InGaAs 系検出器を搭載した 2 つのマルチチャンネル分光器を 2 股に分かれた光ファイバで接続し、ハロゲンランプの光で校正したものをを用いた。これにより、半導体の検出感度の波長依存性を除いたスペクトルを測定できる。いずれの Cr 濃度の試料でも Cr^{3+} の ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 電子遷移に起因した 700-1200 nm に渡る広帯域発光が観察された。また、 Cr^{3+} 濃度の増加に伴い、PL ピーク波長が 850 nm から 870 nm までシフトした。これは、 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 中に Mg サイトが 2 つ存在するためだと考えられる。先行研究として報告されている $\text{Y}_5\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 蛍光体では Cr^{3+} が $[\text{GaO}_6]$ 八面体配位構造(体積 10.3 Å³)に添加されたとき 640~940 nm の範囲で広帯域発光を示す報告がある。一方 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ は 2 つの歪んだ八面体配位構造 $[\text{Mg}_1\text{O}_6]$ および $[\text{Mg}_2\text{O}_6]$ を有している。それぞれの八面体体積をソフトウェアによって計算するとそれぞれ 12.8 Å³ および 12.3 Å³

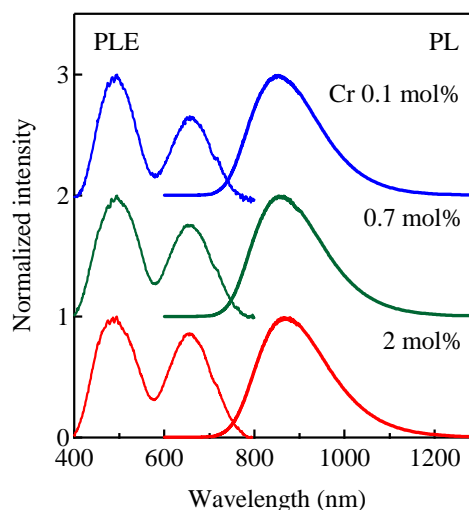


図 1 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Cr}$ の PL および PLE スペクトル。PL スペクトルの励起光源は青色半導体レーザー(450 nm)。

であった。Cr³⁺がより体積の大きい八面体構造を持つサイトを置換したことにより、Cr³⁺の感じる配位子場が弱まり、発光ピーク波長が850 nmを超えるような発光を示したと考えられる。発光強度はCr濃度0.7 mol%で最大となり、それ以上の濃度では減少した。これはCr³⁺の濃度消光によるものだと考えられる。Cr濃度1%以上で濃度消光に起因する発光減衰曲線の単一指教関数型からの逸脱も確認できた。PLE スペクトルは、いずれの試料でも490 nmと650 nmにピークを持つ、2つの励起帯を有している。これはそれぞれCr³⁺の⁴A₂→⁴T₁および⁴A₂→⁴T₂遷移に対応している。PLE スペクトルより、この蛍光体は市販の青色または赤色LEDで効率よく励起できることが分かった。以上より、Mg₂Nb₂O₉:Crは市販のLEDで励起でき、Si検出器が対応できる、主要な近赤外領域(およそ750-1100 nm)をカバーする滑らかな発光スペクトルを有することが明らかになった。

2) Cr³⁺, Cr⁴⁺共添加 Mg₂SiO₄ 蛍光体 (Mg₂SiO₄:Cr) の発光特性

粉末X線回折測定により、いずれの試料でもMg₂SiO₄が主相として得られていることを確認した。作製した試料についてPLおよびPLEスペクトルを測定した。PLスペクトルの測定法はMg₄Nb₂O₉:Crと同様である。

図2にMg₂SiO₄: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におよぶ超広帯域発光が得られた。これは、生体の光学窓(750-1250 nm)全域をカバーした発光である。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。これらは、Mg₂SiO₄中に複数の発光サイトが存在することを示唆している。700 nm付近の輝線発光は反転対称性を持つ八面体Mgサイトを置換したCr³⁺の²E→⁴A₂遷移による発光[Cr³⁺(I) band]、800 nm帯の発光は鏡像対称性を持つ八面体Mgサイトを置換したCr³⁺の⁴T₂→⁴A₂遷移による発光[Cr³⁺(II) band]および1150 nm帯の発光はSiサイトを置換したCr⁴⁺の³T₂→³A₂遷移による発光[Cr⁴⁺ band]であると考えられる。発光強度はCr濃度0.1 mol%の時最大となり、それ以上の濃度では低下した。これは、発光減衰曲線およびCr³⁺, Cr⁴⁺の蛍光寿命のCr濃度依存性より、主にCr³⁺の濃度消光によるものだと考えられる。

図3にMg₂SiO₄:Cr 0.1 mol%の励起スペクトルを示す。検出波長は(a) Cr³⁺(II) band, (b) Cr⁴⁺ bandのピーク波長である。Fig.8(a)では470 nmおよび610 nmにピークを持つCr³⁺に起因する励起帯が観察された。Fig.8(b)では400-800 nmにおよぶ励起スペクトルが観察された。570, 650, 740 nmにピークを持つ励起帯はCr⁴⁺の³A₂→³T₁遷移に起因していると考えられる。400-500 nmの励起帯はCr⁴⁺もしくはCr³⁺からCr⁴⁺へのエネルギー伝達に起因した励起帯だと考えられる。PLEスペクトルより、青色または赤色LEDによって、Cr³⁺とCr⁴⁺の両方を効率よく励起できることがわかった。Cr³⁺とCr⁴⁺を共存させることで、LEDで励起可能な、生体の光学窓に対応する波長域全域で発光する蛍光体を実現できた。Mg₂SiO₄にCr⁴⁺を添加した結晶を用いたレーザーは1170-1350 nmの波長域で発振することが報告されている。今回得られたMg₂SiO₄:CrにおけるCr³⁺の混在は、Mg₂SiO₄:Cr⁴⁺結晶のレーザー媒質への応用の観点からすると望まれるものではない。しかしながら、近赤外広帯域LED用の蛍光体としては、Cr³⁺とCr⁴⁺の混在は発光スペクトルの広

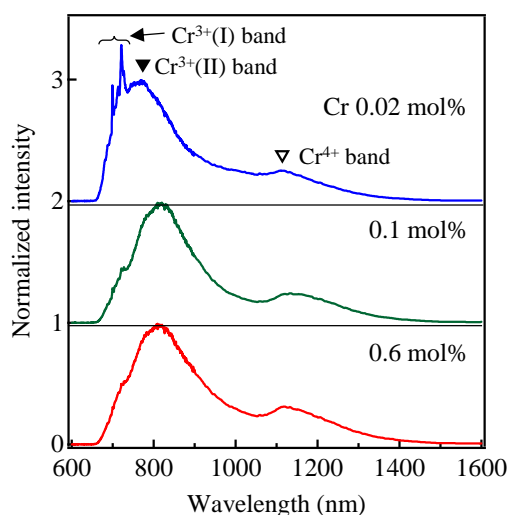


図2 Mg₂SiO₄:Cr 蛍光体の PL スペクトル。励起光源は青色半導体レーザー(450 nm)。

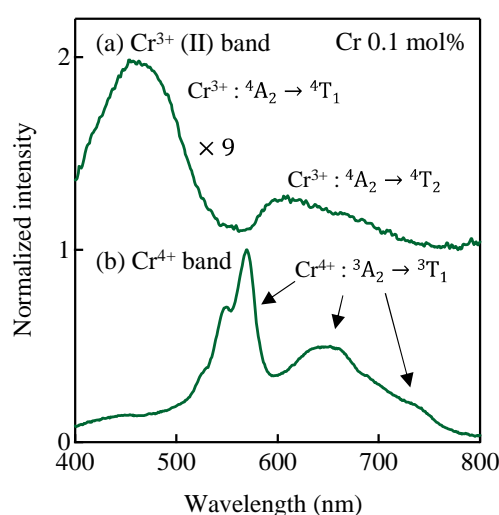


図3 Mg₂SiO₄:Cr 0.1 mol%の(a) Cr³⁺(II) band および(b) Cr⁴⁺ band の PLE スペクトル。

帯域化を実現するのに好都合であることが分かった。

3) Cr⁴⁺添加 Ca₂GeO₄ 蛍光体 (Ca₂GeO₄:Cr⁴⁺) の発光特性

Mg₂SiO₄ の Mg を Ca に、Si を Ge に置換し、Ca₂SiO₄, Mg₂GeO₄ および Ca₂GeO₄ にクロムイオンを添加した蛍光体を合成し、発光波長域を比較した。その結果、Mg を Ca に置換することで Cr³⁺ に起因する発光が消失すること、Si を Ge に置換することで Cr⁴⁺ の発光波長域が長波長側にシフトすることが分かった。その中で Ca₂GeO₄:Cr⁴⁺ は Mg₂SiO₄:Cr より長波長側で発光することが明らかになった。そのため Ca₂GeO₄:Cr⁴⁺ について発光特性の Cr 濃度依存性を明らかにした。

図 4 に Ca₂GeO₄:Cr⁴⁺ の PL スペクトルを示す。いずれの試料でも、1300 nm 付近にピークを持つ、1100-1700 nm に渡る連続スペクトルが観測された。これは Ge サイト中に添加された Cr⁴⁺ の ³T₂→³A₂ 遷移に起因していると考えられる。励起スペクトルを測定したところ、いずれの試料でも Cr⁴⁺ の ³A₂→³T₁ 遷移に起因した 630 nm にピークを持つ励起帯が観測された。Cr 濃度の増加に伴う励起スペクトルおよび拡散反射スペクトルのピークシフトは観測されなかったこと、³A₂→³T₂ 遷移による吸収帯が発光スペクトルと重複していることから、Cr 濃度の増加に伴う発光ピーク波長のシフトは Ca₂GeO₄:Cr⁴⁺ の自己吸収効果によるものだと考えられる。

Ca₂GeO₄:Cr⁴⁺ の Ca を Sr および Ba に置換することで Sr₂GeO₄:Cr⁴⁺ および Ba₂GeO₄:Cr⁴⁺ 蛍光体を得て、それらの発光特性を比較した。PL スペクトル測定の結果、いずれの試料も 1300 nm 付近にピークを持つブロードなスペクトルを有していること、および、Sr₂GeO₄:Cr⁴⁺ や Ba₂GeO₄:Cr⁴⁺ と比較して Ca₂GeO₄:Cr⁴⁺ は発光強度が 10 倍以上高いことが明らかになった。各試料の拡散反射スペクトルを比較したところ、いずれの試料でもクロムイオンの 3d 軌道内電子遷移に起因した光吸収帯が観察できたが、Ca₂GeO₄:Cr⁴⁺ のみ結晶場分裂による構造がより顕著に表れることが明らかになった。この結果より、発光波長のみならず発光強度を制御するための材料設計指針も得ることができた。

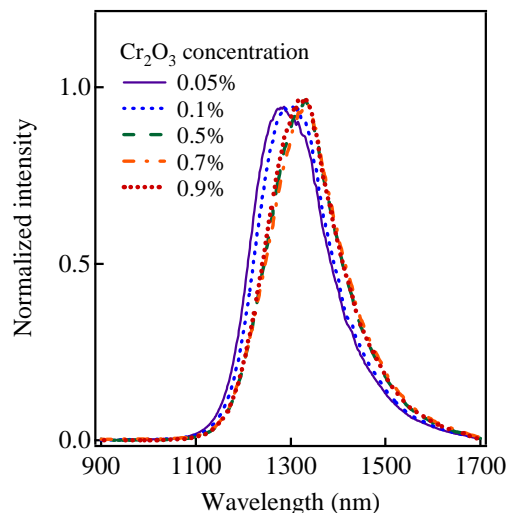


図 4 Ca₂GeO₄:Cr⁴⁺ の PL スペクトル。PL スペクトルの励起光源は赤色半導体レーザー (638 nm)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nanai Yasushi, Ishida Ryota, Urabe Yuki, Nishimura Seiya, Fuchi Shingo	4. 巻 58
2. 論文標題 Octave-spanning broad luminescence of Cr ³⁺ , Cr ⁴⁺ -codoped Mg ₂ SiO ₄ phosphor for ultra-wideband near-infrared LEDs	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFD02-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab0b9f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 七井 靖, 石田亮太, 西村政哉, 淵真悟
2. 発表標題 クロム添加ゲルマン酸系蛍光体を用いた近赤外広帯域LEDの更なる広帯域化
3. 学会等名 第36回近赤外フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 七井 靖, 石田 亮太, 西村 政哉
2. 発表標題 Ca ₂ GeO ₄ :Cr 蛍光体の近赤外広帯域発光
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 七井 靖, 石田 亮太, 小倉 優平, 卜部 佑貴, 西村 政哉, 淵 真悟
2. 発表標題 近赤外分光分析応用に向けたクロム添加酸化物蛍光体および近赤外広帯域LEDの開発
3. 学会等名 日本赤外線学会第85回定例研究会(第17回赤外放射応用関連学会年会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 七井 靖, 石田 亮太, 小倉 優平, 卜部 佑貴, 西村 政哉, 淵 真悟
2. 発表標題 クロム添加ケイ酸系蛍光体を用いた近赤外広帯域LEDの開発
3. 学会等名 第35回近赤外フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田 亮太, 卜部 佑貴, 西村 政哉, 七井 靖, 淵 真悟
2. 発表標題 Cr ³⁺ , Cr ⁴⁺ 共添加Mg ₂ SiO ₄ の近赤外広帯域発光に及ぼす焼成条件の影響
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 七井 靖, 石田 亮太, 齊藤 陽香, 卜部 佑貴, 西村 政哉, 淵 真悟
2. 発表標題 クロムイオンを用いた近赤外広帯域 LED 用蛍光体の探索
3. 学会等名 第377回蛍光体同学会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 七井 靖, 石田 亮太, 齊藤 陽香, 卜部 佑貴, 西村 政哉, 淵 真悟
2. 発表標題 クロムイオンを用いた近赤外広帯域蛍光体の探索
3. 学会等名 固体化学の新しい指針を探る研究会『若手研究者による研究発表会』
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 七井 靖, 石田亮太, 小澤佑介, 卜部佑貴, 西村政哉, 淵 真悟
2. 発表標題 分光分析応用に向けたクロム添加ニオブ酸系蛍光体一体型LEDの開発
3. 学会等名 第34回近赤外フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石田 亮太, 卜部 佑貴, 西村 政哉, 七井 靖, 淵 真悟
2. 発表標題 近赤外広帯域光源用Crイオン添加Mg ₂ SiO ₄ の発光特性
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 七井 靖, 石田 亮太, 卜部 佑貴, 西村 政哉, 淵 真悟
2. 発表標題 Mg ₄ Nb ₂ O ₉ :Cr ³⁺ 蛍光体の近赤外広帯域発光
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasushi Nanai, Ryota Ishida, Yuki Urabe, Seiya Nishimura and Shingo Fuchi
2. 発表標題 Cr-doped Mg ₂ SiO ₄ phosphors for wideband near-infrared LEDs
3. 学会等名 The 19th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2018 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting (EL2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

第34回近赤外フォーラム Best Poster Award 2018年11月22日
発表題目「分光分析応用に向けたクロム添加ニオブ酸系蛍光体一体型LEDの開発」
受賞者：七井靖、石田亮太、小澤佑介、卜部佑貴、西村政哉、瀧真悟

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------