

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15296

研究課題名（和文）二次元温度分布の測定に向けた発光中心共添加型セラミックス蛍光体の開発

研究課題名（英文）Development of luminescence center co-doped ceramic phosphor for two-dimensional temperature distribution measurement

研究代表者

清水 雄平（Shimizu, Yuhei）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究員

研究者番号：90828005

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：二次元温度分布測定への応用を目指し、二つの波長帯の発光強度比の温度依存性を利用する方法に着目して、蛍光式温度センサとして使用する蛍光体を検討・評価した。発光中心であるCe<sup>3+</sup>とYb<sup>3+</sup>を共添加したY3Al5O12セラミックス蛍光体を候補材料として、様々な温度で発光スペクトルを測定し、各温度におけるCe<sup>3+</sup>とYb<sup>3+</sup>の発光強度を評価した。温度センサの感度に相当する、温度変化に対する発光強度比の変化は、100 から200 の間で大きく変動した。相対感度は150 付近で約1.4 % K<sup>-1</sup>であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Ce<sup>3+</sup>とYb<sup>3+</sup>を共添加したY3Al5O12(YAG:Ce-Yb)蛍光体は、利用しやすい身近な光源(波長約450 nmの青色LED光)を用いて励起・発光させることができ、室内光環境下でも十分に視認可能な強度の発光を示す。また、Ce<sup>3+</sup>とYb<sup>3+</sup>の発光波長は互いに離れているため、分光器を用いず光学フィルタで容易に各々の発光を分離でき、発光強度比を求めやすい。本研究においてYAG:Ce-Yb蛍光体の発光強度比や感度の情報が得られたことは、今後、蛍光式二次元温度分布測定をより簡易に実現するうえで、重要で意義ある成果である。

研究成果の概要（英文）：We investigated and evaluated phosphors to be used as temperature sensors for two-dimensional temperature distribution measurement, focusing on the measurement method using the temperature dependence of the luminescence intensity ratio of two wavelength bands. A ceramic phosphor, Y3Al5O12 co-doped with Ce<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> as luminescence centers, was selected as a candidate material. The luminescence spectra of the phosphor were measured at various temperatures and the intensities of the luminescence from Ce<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> were evaluated at each temperature. The change in the luminescence intensity ratio as a function of temperature change, which corresponds to the sensitivity of a temperature sensor, varied greatly between 100 and 200 . The relative sensitivity was found to be approximately 1.4 % K<sup>-1</sup> around 150 .

研究分野：黒体材料、蛍光体、応用光計測

キーワード：蛍光式温度センサ 蛍光体 応用光計測

### 1. 研究開始当初の背景

蛍光式温度センサは、蛍光体の発光特性の温度依存性を利用した温度センサである。そのセンシング部分には金属部品が不要であり、熱電対やサーミスタではノイズが大きく使用できない高電磁場やプラズマ放電環境下等でも測定できることが特徴である。したがって、高電圧部品の温度モニターや半導体製造現場において、蛍光式温度センサは有用な温度測定ツールとなり得る。市販されている蛍光式温度センサは、蛍光体が光ファイバ先端に取り付けられており、光源からの励起光と蛍光体からの発光は光ファイバを通じて照射・検出されるようになっている。構造としては、測温部分(蛍光体)と励起光源及び検出器は光ファイバによって有線的に接続されており、測温部分の「点」の温度を測定するものである。しかし、蛍光体への励起光の照射および発光の検出さえできれば、励起光源と蛍光体間、蛍光体と検出器間の有線的な接続は必須ではない。したがって、蛍光体を測定対象にコートし、カメラを検出器とすれば、対象の「面(二次元)」の温度分布の遠隔測定も可能となる。

蛍光式温度センサの代表的な測定方法として、発光寿命を利用するものと、発光強度比を利用するものがある。上述の二次元温度分布測定を想定すると、発光寿命を利用する方法では、測定にパルス励起光源と高速度カメラが必要である。より安価で簡易に測定できる観点では、一般的な(連続光)励起光源やカメラで測定可能な、発光強度比を利用する方法に優位性があると思われる。発光強度比を利用する温度測定では、温度と二つの波長(帯)の発光の強度比との対応が精確に決まること、すなわち発光強度が精確に測定されることが重要である。しかし、測定対象となる二つの発光は、通常励起準位のエネルギーが近いことから、波長は近接する。カメラにおいて二つの発光を光学フィルタで分離する場合、厳密に分離するためのナローバンドパスフィルタの使用は検出器に導かれる光量を低下させ、また、発光の波長幅が広く、互いの発光波長が重なっていると、光学フィルタでは分離しきれない。

そこで本研究では、発光強度比を求めるための簡易な発光分離方法として、測定手法の工夫で分離するのではなく、元々分離されている(発光波長が離れている)二つの発光を利用することを考えた。蛍光式温度センサ用の蛍光体には、一種類の発光中心イオン(発光源となるイオン)が使用されていることが一般的であるが、二つの発光を分離するのは難しい。そこで、発光波長の離れた二種類の発光中心を用いることを考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では、二次元温度分布測定システムへの応用に向け、発光波長の離れた二種類の発光中心を使用した蛍光体の開発を目指し、検討を行った。検討にあたり、測定システムを安価で簡易にできる発光強度比法の優位性を活かせるようにするため、利用しやすい一般的な光源で励起可能で、シリコン系検出器で検出可能な発光波長範囲( $\leq 1100$  nm)であることを考慮した。

### 3. 研究の方法

蛍光体の候補材料として、 $Ce^{3+}$ - $Yb^{3+}$ 共添加  $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG:Ce-Yb)セラミックスを選定した。YAG:Ce-Yb は、 $Ce^{3+}$ からの約 500 nm から 800 nm のブロードバンド発光と  $Yb^{3+}$ からの 1000 nm 付近のシャープな発光を示すことが知られており、それらの発光の分離は容易と考えられる。 $Ce^{3+}$ 単独添加 YAG は白色 LED 照明に採用されるほどの非常に強い発光を示す。これに  $Yb^{3+}$ を共添加したものが YAG:Ce-Yb であり、シリコン太陽電池の効率改善のための波長変換(紫外~青色光 近赤外光)材料として研究されている。YAG:Ce-Yb においては、青色光で  $Ce^{3+}$ を励起・発光でき、 $Ce^{3+}$ から  $Yb^{3+}$ への効率的なエネルギー移動により  $Yb^{3+}$ からの発光も比較的強いことが期待された。

YAG:Ce-Yb セラミックス試料を作製し、評価を行った。YAG:Ce-Yb は固相反応法により作製した。Ce および Yb は Y サイトを置換するとして原料粉末( $Y_2O_3$ 、 $-Al_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Yb_2O_3$ )を所定量秤量し、乳鉢を用いて混合した。混合した原料はペレット状に加圧成型した後、電気炉において Ar 気流中、1550 で 6 時間焼成し、合成した。

試料の発光スペクトルを、ファイバマルチチャンネル分光器(QEPro, Ocean Optics)を用いて測定した。試料の発光を分光器へ導入するため、分光器にはコサイン・コレクタ付き光ファイバを接続した。尚、ファイバマルチチャンネル分光器、及びコサイン・コレクタ付き光ファイバを含む測定系は、参照ハロゲン光源(HL-3P-CAL, Ocean Optics)を用いて感度補正を行った。励起光源として、ファイバ出力型青色 LED(M455F3, Thorlabs, 波長 455 nm)を使用し、試料位置に光を出射す

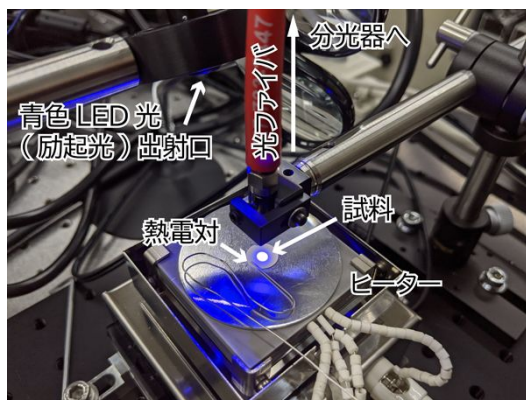


図1 YAG:Ce-Yb 試料の発光スペクトル測定時のレイアウト。試料に励起光を照射している。

るため、先端にコリメートレンズを取り付けた光ファイバを接続した。測定する試料は、直径 10 mm、厚み約 200  $\mu\text{m}$  の薄いディスク状に加圧成型し、ヒーター上に設置した(図 1)。試料の表面温度は熱電対を用いてモニターした。試料の表面温度を、室温(約 22  $^{\circ}\text{C}$ )から約 300  $^{\circ}\text{C}$  の間で制御し、発光スペクトルを測定した。発光スペクトルデータを得た各温度について、 $\text{Ce}^{3+}$ と  $\text{Yb}^{3+}$  の発光の強度及び強度比を求めた。

#### 4. 研究成果

図 2 は、室温(約 22  $^{\circ}\text{C}$ )、100  $^{\circ}\text{C}$ 、200  $^{\circ}\text{C}$ 、300  $^{\circ}\text{C}$  付近の温度における YAG:Ce-Yb 試料(Y サイトに対し Ce を 2 %、Yb を 5 % 共添加した試料)の、青色 LED 光照射下の発光スペクトルを示す。450 nm 付近の強いシグナルは、励起光である青色 LED 光に由来する。500 nm から 800 nm にわたるブロードなシグナルは、 $\text{Ce}^{3+}$  からの黄色発光であり、1000 nm 付近に観測されたナローなシグナル群は  $\text{Yb}^{3+}$  からの近赤外発光に由来する。 $\text{Ce}^{3+}$  と  $\text{Yb}^{3+}$  の発光は約 800 nm から 900 nm にギャップがあり、重なっていないことが確認された。実際の試料の発光は、図 1 に示したように、強い白い発光として観測された。これは青色の励起光と  $\text{Ce}^{3+}$  の黄色の発光の混色による。室温においては、 $\text{Ce}^{3+}$  発光のピーク強度と  $\text{Yb}^{3+}$  発光のピーク強度は同等であった。試料の温度を上昇させると、 $\text{Ce}^{3+}$  発光、 $\text{Yb}^{3+}$  発光のいずれも、発光強度が低下した。

図 3(上)は室温から約 300  $^{\circ}\text{C}$  の間で、試料温度を変化させたときの  $\text{Ce}^{3+}$  発光と  $\text{Yb}^{3+}$  発光の波数積分強度を示す。ここで、波数積分強度は、各試料温度において取得した発光スペクトルから、 $\text{Ce}^{3+}$  発光については波長 550 nm から 800 nm に相当する波数範囲、また  $\text{Yb}^{3+}$  発光については波長 900 nm から 1050 nm に相当する波数範囲で積分し、算出したものである。図 3(下)は強度の変化傾向を分かりやすく示すため、各々の波数積分強度の最大値で規格化したものである。 $\text{Yb}^{3+}$  発光は、 $\text{Ce}^{3+}$  発光と比較して強度は低かったが、その変化傾向は温度域によって大きな違いがみられた。特に、約 100  $^{\circ}\text{C}$  以上で急激な強度の減少が観測された。詳細は不明であるが、約 100  $^{\circ}\text{C}$  以上の熱エネルギーによる非放射緩和の発生を示唆している。

図 4(上)は温度に対する  $\text{Ce}^{3+}$  と  $\text{Yb}^{3+}$  の波数積分強度の比( $\text{Ce}^{3+}$  発光/ $\text{Yb}^{3+}$  発光)を示す。 $\text{Yb}^{3+}$  の強度変化率の大きかった 100  $^{\circ}\text{C}$  から 200  $^{\circ}\text{C}$  の範囲において、強度比の変化が大きかった。図 4(下)は温度変化に対する波数積分強度比変化(ある温度における最近傍 2 点間の勾配の平均の絶対値)を示しており、相対感度に相当する。相対感度は 150  $^{\circ}\text{C}$  付近で最大となり、約 1.4 %  $\text{K}^{-1}$  であった。

本研究では、候補材料として YAG:Ce-Yb を選定し、試料を作製してその発光を調査した。YAG:Ce-Yb は利用しやすい光源(青色 LED)を用いて発光させることができ、室内光環境下でも十分に視認可能な強度の発光を示した。二種類の発光中心  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  の発光波長は光学フィルタで容易に分離できるほど離れており、発光強度比を求めやすく、且つシリコン系検出器で検出可能な範囲にある。本研究により、蛍光式二次元温度分布測定をより簡易に実現するための基礎的な情報を得ることができ、今後の測定への応用が期待される。

付近の温度における YAG:Ce-Yb 試料(Y サイ

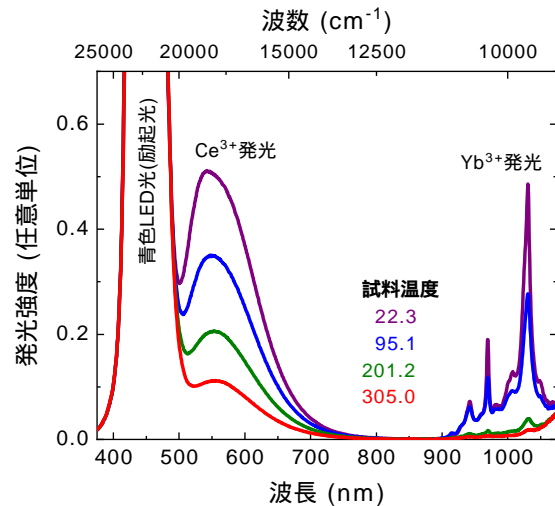


図 2 YAG:Ce-Yb 試料の発光スペクトル。

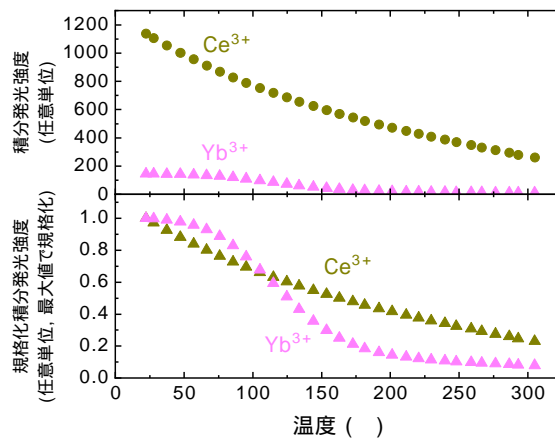


図 3 (上) 各温度における YAG:Ce-Yb 試料の  $\text{Ce}^{3+}$  発光及び  $\text{Yb}^{3+}$  発光の積分強度と(下) 各々の最大強度で規格化した強度。

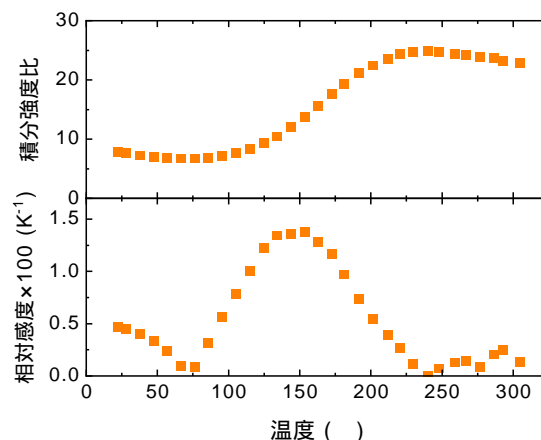


図 4 (上) 温度に対する YAG:Ce-Yb 試料の積分発光強度の比( $\text{Ce}^{3+}$  発光/ $\text{Yb}^{3+}$  発光)と(下)相対感度。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 清水雄平
2. 発表標題 二次元温度分布の測定に向けた発光中心共添加セラミックス蛍光体に関する研究
3. 学会等名 2019年度 計量標準総合センター成果発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清水雄平
2. 発表標題 温度センサへの応用に向けた発光中心共添加セラミックス蛍光体の発光特性評価
3. 学会等名 2020年度 計量標準総合センター成果発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------