

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：32601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760008

研究課題名(和文)近赤外広帯域ガラス蛍光体の原子レベルミクロ構造の制御と高発光効率化

研究課題名(英文)Atomic level microstructures of near-infrared wide-band glass phosphors and increase of luminescence efficiency

研究代表者

淵 真悟 (FUCHI, SHINGO)

青山学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：60432241

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高発光効率近赤外ガラス蛍光体の開発のため、希土類イオン周辺局所構造及びガラス骨格構造と発光効率の相関関係を明らかにすることを試みた。ホウ酸系ガラス蛍光体に対して広域X線吸収微細構造測定をおこなった結果、希土類イオンの第1近接に酸素が存在しており、その次にホウ素が比較的多く存在する場合に、発光効率が低下することが示唆された。また、高エネルギーX線回折測定をおこなった結果、ガラスが中距離構造を有している場合に、発光効率が比較的高いことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the relationship between the luminescence efficiency, local structures around rare-earth ions, and the glass structures of matrix glasses for the realization of high-luminescence-efficiency near-infrared glass phosphors. By extended X-ray absorption fine structure measurements, it was revealed that the first neighbor atom was Oxygen. In the case of the second neighbor atom was Boron, luminescence efficiency decreased. By high-energy X-ray diffraction measurements, it was revealed that the glass phosphor which has medium-range structures in the matrix showed higher luminescence efficiency.

研究分野：結晶工学、光電子物性

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：ガラス蛍光体 発光効率 周辺局所構造 中距離構造

### 1. 研究開始当初の背景

近赤外線、特に「生体の窓」と呼ばれる 750~1250nm 程度の波長範囲は、我々の体のような生体に対する透過性が高いことが知られている。この特徴を活かし、生体内部の計測を行う近赤外線装置の開発が盛んに行われている。この「生体の窓」の波長領域全体をカバーできる実用光源はハロゲンランプのみである。ハロゲンランプは安価で非常に広帯域であることから広く用いられているが、サイズが大きく、短寿命、熱線を放出、電気的変調が困難という欠点がある。そのため、近赤外領域で広帯域発光を示す蛍光体と LED を組み合わせた、新しい近赤外広帯域小型光源の開発を進めている。これまでに  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  共添加ガラス蛍光体を開発し、一般的な LED と比較して 2 倍の広帯域化、1cm 角以内、光出力 1mW 以上を達成した。さらに、 $\text{Sm}^{3+}$  添加ガラス蛍光体を  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  共添加ガラス蛍光体と積層することによって、860~1200nm で発光する LED ベースの小型光源を実現した (図 1)。

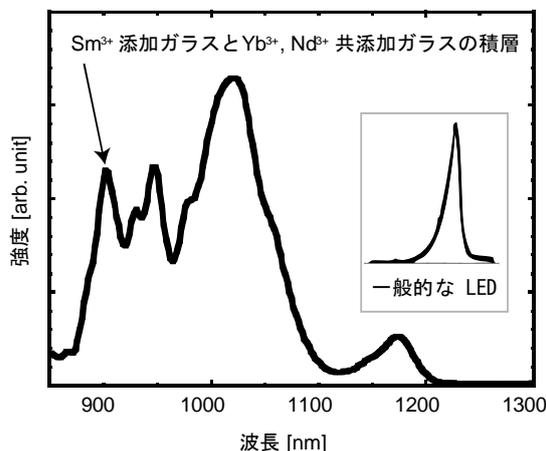


図 1: 本研究開始までに開発したガラス蛍光体のスペクトル

### 2. 研究の目的

開発した近赤外広帯域ガラス蛍光体の内部量子効率最大 50% 程度であり、白色 LED に用いられる  $\text{YAG}:\text{Ce}$  蛍光体の 80~90% より低い。また、近赤外広帯域ガラス蛍光体は母体ガラス励起で発光しないが、一般的な蛍光体は母体材料励起で発光することが知られている。このような発光特性の違いは、発光中心である希土類イオンの周辺局所構造や、希土類イオンの母体材料への取込まれ方の違いが原因と考えられる。そこで、本研究では、以下の 2 点を明らかにすることを目的とした。

1 点目は、希土類イオン周辺局所構造と発光効率の関係である。近赤外ガラス蛍光体の発光は、希土類イオンの 4f 内殻遷移を利用している。本来 4f 内殻遷移は禁制遷移であるが、母体中では配位子場の影響を受け禁制が解ける。配位子場は、近接原子の種類や距離に

よって異なるため、希土類イオン周辺局所構造を明らかにすることは重要である。

2 点目は、ガラス骨格構造と発光効率の関係である。発光特性に直接影響を与えるのは希土類イオン周辺局所構造であると考えられる。しかし、ガラス骨格構造が変化すれば、希土類イオン周辺局所構造も変化する可能性が高い。さらに、母体ガラス励起による発光が得られない原因として、ガラス骨格中又はガラス骨格から希土類イオンへのエネルギー伝達にあると考えられる。そのため、ガラス骨格構造を明らかにすることも重要である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 希土類イオン周辺局所構造と発光効率の関係

本研究では  $\text{Sm}^{3+}$  添加ガラス蛍光体を測定対象試料として選択した。ガラス形成酸化物を  $\text{B}_2\text{O}_3$  とし、修飾酸化物を  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$  と変化させた  $\text{Sm}^{3+}$  添加ガラス蛍光体 (母体ガラス組成は、 $50\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $50\text{ZnO}\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $50\text{CaO}\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3$  (数字は設計上の mol%) と、修飾酸化物とガラス形成酸化物比を変化させた試料 (母体ガラス組成は、 $25\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}75\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $50\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $75\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3$ ) に対して、高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー (PF) にて、シンクロトロン光を用いた広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 測定を行った。また、EXAFS 測定結果を解析し、カーブフィッティングによって、第 1 近接及び第 2 近接原子までの距離等を求めた (図 2)。このようにして得られた解析結果と、別途測定した発光効率とを比較することにより、希土類イオンの周辺局所構造の何が、発光効率向上に寄与するのか調べた。

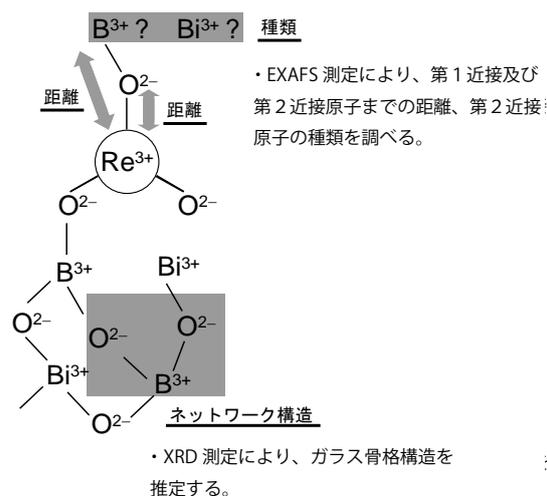


図 2: 本研究において着目したポイント

#### (2) ガラス骨格構造と発光効率の関係

$\text{Sm}^{3+}$  添加ガラス蛍光体を測定対象試料として選択した。ガラス形成酸化物を  $\text{B}_2\text{O}_3$  とし、修飾酸化物を  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$  と変化さ

せた  $\text{Sm}^{3+}$  添加ガラス蛍光体に対して、SPRing-8にて、シンクロトロン光を用いた高エネルギーX線回折(XRD)測定を行った。また、高エネルギーXRD測定結果を解析し、ガラス骨格構造の特徴を推定した(図2)。これと、別途測定した発光効率とを比較することにより、ガラス骨格構造の何が、発光効率向上に寄与するのか調べた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 希土類イオン周辺局所構造と発光効率の関係

##### ① ガラス形成酸化物を $\text{B}_2\text{O}_3$ とし、修飾酸化物を $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnO}$ , $\text{CaO}$ と変化させた試料に対する測定

3つの  $\text{Sm}^{3+}$  添加ガラス蛍光体に対する EXAFS 測定結果を解析して得られた原子間距離と、470nm の LED で励起した場合の  $\text{Sm}^{3+}$  の発光効率測定結果を表1に示す。

3つの  $\text{Sm}^{3+}$  添加ガラス蛍光体間で、発光スペクトルの大きな変化は観察されなかった。EXAFS 測定の解析結果では、全ての試料で  $\text{Sm}^{3+}$  の最近接原子は O であり、その原子間距離もほぼ変わらなかった。これは発光スペクトルに大きな差が見られないことに対応していると考えられる。

表 1: 修飾酸化物を変化させたガラスに対する EXAFS 解析結果と発光効率

|                       | $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系 | $\text{ZnO}$ 系 | $\text{CaO}$ 系 |
|-----------------------|---------------------------|----------------|----------------|
| $\text{Sm}^{3+}$ 発光効率 | 1.1                       | 0.96           | 0.75           |
| Sm-O距離 [Å]            | 2.293                     | 2.305          | 2.265          |
| Sm-B距離 [Å]            | 2.946                     | 2.940          | 2.883          |
| Sm-Bi距離 [Å]           | 2.854                     | —              | —              |
| Sm-Zn距離 [Å]           | —                         | 3.076          | —              |
| Sm-Ca距離 [Å]           | —                         | —              | 3.114          |

一方、 $\text{Sm}^{3+}$  の発光効率は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  系ガラスが最大であり、 $\text{ZnO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  系ガラス、 $\text{CaO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  系ガラスの順に低下した。 $\text{Sm}^{3+}$  添加ガラス蛍光体間で、Sm-B 距離に大きな変化は見られない。しかし、発光効率が低下する傾向に対応するように、Sm-Bi 間距離、Sm-Zn 間距離、Sm-Ca 間距離が順に長くなっている。特に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  系ガラスでは B より Bi が  $\text{Sm}^{3+}$  に近接していることが特徴的である。ここで、フォノンによる非輻射遷移という観点では、 $\text{Sm}^{3+}$  の発光効率の変化を説明し難い(一般的に、Zn-O 結合のフォノンエネルギーは、Bi-O のフォノンエネルギーより低い)。そのため、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  系ガラスにおいて、B より Bi が  $\text{Sm}^{3+}$  に近接していることが、 $\text{Sm}^{3+}$  の発光効率に良い影響を与えていると考えられる。

##### ② 修飾酸化物とガラス形成酸化物比を変化

##### させた試料

3つの  $\text{Sm}^{3+}$  添加ガラス蛍光体に対する EXAFS 測定結果を解析して得られた原子間距離と、470nm の LED で励起した場合の  $\text{Sm}^{3+}$  の発光効率測定結果を表2に示す。

表 2: 修飾酸化物を  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  とし、ガラス組成を変化させた試料に対する EXAFS 解析結果と発光効率

|                       | $25\text{Bi}_2\text{O}_3$ | $50\text{Bi}_2\text{O}_3$ | $75\text{Bi}_2\text{O}_3$ |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $\text{Sm}^{3+}$ 発光効率 | 0.86                      | 1.1                       | 0.20                      |
| Sm-O距離 [Å]            | 2.321                     | 2.293                     | 2.287                     |
| Sm-B距離 [Å]            | 3.006                     | 2.946                     | 2.518                     |
| Sm-Bi距離 [Å]           | 2.831                     | 2.854                     | 2.840                     |

3つの  $\text{Sm}^{3+}$  添加ガラス蛍光体間で、発光スペクトルの大きな変化は観察されなかった。EXAFS 測定の解析結果では、全ての試料で  $\text{Sm}^{3+}$  の最近接原子は O であり、その原子間距離もほぼ変わらない。①の場合と同様、このことは、発光スペクトルに大きな差が見られないことに対応していると考えられる。

一方、 $\text{Sm}^{3+}$  の発光効率は、 $25\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $75\text{Bi}_2\text{O}_3$  ガラスよりも  $50\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $50\text{Bi}_2\text{O}_3$  ガラスの方が高いが、 $75\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $25\text{Bi}_2\text{O}_3$  ガラスでは低くなった。Sm-Bi 距離に大きな変化は見られないが、Sm-B 距離が組成によって大きく変化することがわかる。特に、 $75\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $25\text{Bi}_2\text{O}_3$  ガラスでは、他の2つの試料と比べて Sm-B 間距離が大きく減少している。その結果、 $25\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $75\text{Bi}_2\text{O}_3$  ガラスと  $50\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $50\text{Bi}_2\text{O}_3$  ガラスでは、B より Bi が  $\text{Sm}^{3+}$  に近接しているが、 $75\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $25\text{Bi}_2\text{O}_3$  ガラスでは Bi より B が  $\text{Sm}^{3+}$  に近接している結果となっている。したがって、①と同様、B より Bi が  $\text{Sm}^{3+}$  に近接していることが、 $\text{Sm}^{3+}$  の発光効率に良い影響を与えていると考えられる。

##### (2) ガラス骨格構造と発光効率の関係

ガラス形成酸化物を  $\text{B}_2\text{O}_3$  とし、修飾酸化物を  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$  と変化させた3つの  $\text{Sm}^{3+}$  添加ガラス蛍光体(4.(1)の①と同じ試料)に対して、高エネルギーXRD測定をおこなった。測定結果を解析して得られた構造因子  $S(Q)$  を図3に示す。修飾酸化物を変化させることによって、構造因子が大きく変化していることがわかる。このような  $S(Q)$  の変化が、ガラス母体のどのような構造変化に起因するかを明らかにするために、現在、逆モンテカルロシミュレーション(RMC)解析を進めている。3つの試料で系統的な変化を示すような初期検討結果は得られているものの、詳細な構造までは判明していない。今後、RMC解析を継続する。

$Q$  値が小さい領域を拡大した  $S(Q)$  を図4に示す。全ての試料に共通している  $Q = 2\text{Å}^{-1}$

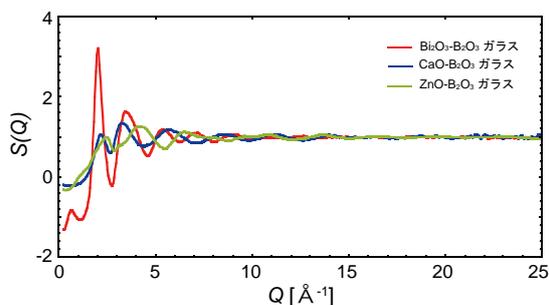


図 3: 修飾酸化物を変化させた試料に対する XRD 測定から得られた構造因子

付近の大きなピークよりも、 $Q$  値が小さい領域に注目すると、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  ガラスでは  $Q=0.6 \text{ \AA}^{-1}$  付近に明確なピークが存在する。また、 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$  ガラスでは  $Q=1.1 \text{ \AA}^{-1}$  付近に小さいピークが存在している。一方、 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$  ガラスでは、このようなピークは存在しない。 $Q$  値が小さい領域、言い換えればガラス構成原子の 2 原子間の結合距離（例えば B-O 等の結合距離）よりも長い中距離構造領域において、何らかの構造が存在していることがわかる。そして、(1) の①に示したように、470nm の LED で励起した場合の  $\text{Sm}^{3+}$  の発光効率率は、1.1% ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  ガラス)、0.96% ( $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$  ガラス)、0.75% ( $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$  ガラス) である。そうすると、B-O 等の 2 原子間結合距離よりも長い中距離構造の存在が、 $\text{Sm}^{3+}$  の発光効率に良い影響を与えている可能性がある。

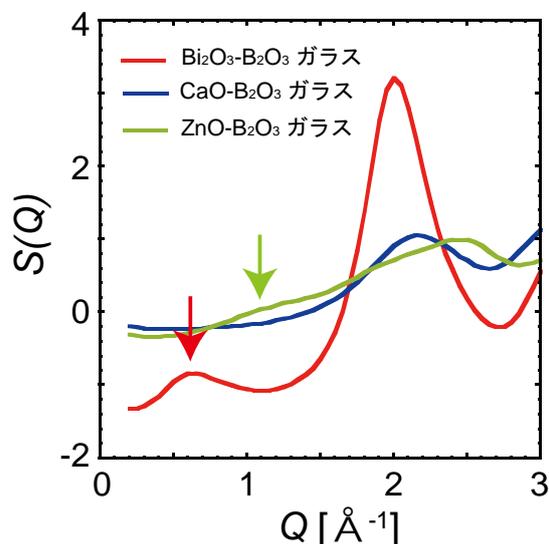


図 4: 図 3 において、 $Q$  値が小さい領域を拡大した構造因子

以上の結果より、 $\text{Sm}^{3+}$  添加ホウ酸系ガラス蛍光体においては、

- $\text{Sm}^{3+}$  の最近接原子は O であり、発光スペクトルに大きな差が見られないこと
- $\text{Sm}^{3+}$  と B の距離よりも  $\text{Sm}^{3+}$  と M (修飾酸化物:  $\text{M}_x\text{O}_y$ ) の距離の方が短い場合に、比

較的発光効率が高いこと

- B-O 結合等の 2 原子間よりも長い中距離の構造を有するガラス骨格構造が、高効率発光を実現するためには重要であると考えられること

が明らかとなった。今後は、他のガラス系についても EXAFS 測定と高エネルギー XRD 測定及びそれらの解析、並びに発光効率測定をおこない、本研究で得られた知見がユニバーサルな解釈であるかどうか検証を進めたい。また、高エネルギー XRD 測定により得られた  $S(Q)$  に対する RMC 解析を進めてガラス骨格構造の詳細な分析をおこない、EXAFS 測定解析結果と併せた構造解析を進めたい。そして、これらの構造解析結果に基づく高発光の指針を得ることを目指していく。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

① S. Kobayashi, S. Fuchi, K. Oshima, and Y. Takeda, Increase of light extraction from  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  based glass phosphor doped with  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$ , European Journal of Glass Science and Technology Part B, 査読有, Vol. 54, 2013, pp. 247-253, <http://www.ingentaconnect.com/content/sgt/pcg/2013/00000054/00000006/art00002>

② K. Oshima, K. Terasawa, S. Fuchi, and Y. Takeda, Fabrication of wideband near-Infrared phosphor by stacking  $\text{Sm}^{3+}$ -doped glass on  $\text{Pr}^{3+}$ -doped glass phosphors, Physica Status Solidi (c), 査読有, Vol. 9, 2012, pp.2340-2343, 10.1002/pssc.201200318

[学会発表] (計 9 件)

① 清水勇佑, 渡辺敬太, 上村彦樹, 瀧 真悟, 竹田美和,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  共添加ガラス蛍光体の発光特性 -母体ガラス依存性-, 第 61 回応用物理学関係連合講演会, 2014 年 3 月 18 日, 青山学院大学, 神奈川県

② 清水勇佑, 渡辺敬太, 上村彦樹, 瀧 真悟, 竹田美和,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  共添加ガラス蛍光体の発光特性, 第 74 回応用物理学学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 17 日, 同志社大学, 京都府

③ 大島弘嗣, 瀧 真悟, 上村彦樹, 竹田美和,  $\text{Sm}^{3+}$  添加ガラス蛍光体と  $\text{Pr}^{3+}$  添加ガラス蛍光体の発光特性 -ポストアニールの効果-, 第 60 回応用物理学関係連合講演会, 2013 年 3 月 27 日, 神奈川工科大学, 神奈川県

④ 瀧 真悟, 大島弘嗣, 上村彦樹, 竹田美和, 超広帯域(760~1100nm)発光のガラス蛍光体一体型 LED, 第 28 回近赤外フォーラム,

2013年3月9日、沖縄県男女共同参画センター  
ーているる、沖縄県

⑤ S. Fuchi and Y. Takeda, Near-infrared wideband light source by combination of glass phosphor and GaN-based LED, 12th Akasaki Research Center Symposium, 27 February 2013, Nagoya, Japan,

⑥ 瀧 真悟, 竹田美和, 生体測定用近赤外広帯域光源の開発ーガラス蛍光体と一体化したLEDー, 平成 24 年度日本生体医工学会東海支部大会, 2012年10月20日, 株式会社スズケン本社、愛知県

⑦ 大島弘嗣, 瀧 真悟, 坪田光治, 田淵雅夫, 竹田美和, Sm<sup>3+</sup>添加ガラス蛍光体の発光特性ーSm<sup>3+</sup>周辺局所構造の影響ー, 第73回応用物理学会学術講演会, 2012年9月12日, 愛媛大学・松山大学、愛媛県

⑧ 瀧 真悟、大島弘嗣、寺澤謙吾、竹田美和, Pr<sup>3+</sup>添加ガラス蛍光体と Sm<sup>3+</sup>添加ガラス蛍光体一体型近赤外広帯域 LED, 第344回蛍光体同学会講演会, 2012年8月3日, 化学会館ホール、東京都千代田区

⑨ K. Oshima, K. Terasawa, S. Fuchi, and Y. Takeda, Wideband Near-Infrared Phosphor Made by Stacking Sm<sup>3+</sup>-doped and Pr<sup>3+</sup>-doped Glass Phosphors, Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA2012), 4 June 2012, Nara, Japan

〔図書〕 (計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

瀧 真悟 (FUCHI Shingo)

青山学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：60432241

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし