

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：32601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06441

研究課題名(和文) ガラス蛍光体の発光イオン周辺局所構造及び母体構造の統合解釈と発光特性

研究課題名(英文) Integrated interpretation for local structures around rare-earth ions and glass structures of matrix glasses, and its luminescence properties

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、希土類イオン原料やガラス組成を系統的に変化させたガラス蛍光体を作製し、発光特性を測定した。また、希土類イオン周辺局所構造とガラス母体構造を統合解釈して希土類イオン周辺の構造を推定し、両者にどのような関係が存在するか検討した。  
その結果、ガラス母体のフォノンエネルギー変化に加えて、希土類イオン周辺の局所的なフォノンエネルギー変化が、発光特性に大きな影響を与えることが明らかとなった。また、ガラス母体構造と希土類イオン周辺局所構造の間に相関は見られなかったが、ガラス母体構造が有する空隙サイズ及びその分布が、発光特性に影響を与えている可能性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)： In this study, we synthesized glass phosphors by changing a raw material of an rare-earth ion and a composition of a matrix glass systematically. And luminescence properties of samples were measured. We also investigated a relationship between a local structure around the rare-earth ion and a glass structure of the matrix glass.

It was revealed that a phonon energy of the matrix glass and that around the rare-earth ion influence luminescence properties. Although the relationship between the local structure around the rare-earth ion and the glass structure of the matrix glass was not found, it was indicated that a size of a void and a distribution of the void in the matrix glass affect luminescence properties.

研究分野：結晶工学、光電子物性

キーワード：ガラス蛍光体 発光効率 周辺局所構造 ガラス構造

### 1. 研究開始当初の背景

「生体の窓」と呼ばれている波長 750～1250 nm 程度の近赤外光は、生体透過性が高いことが知られている。そのため、医療や農業分野において、生体内部の情報を非破壊で取得する装置（例えば、農業分野における糖度測定器）の光源として用いられる。現在、「生体の窓」をカバーできる近赤外光源として、ハロゲンランプが広く用いられる。しかし、サイズが大きく、短寿命、熱線の放出があり、電気的変調が困難という欠点がある。

そこで、申請者他は、「生体の窓」領域で広帯域発光を示す蛍光体と LED とを一体化した新しい近赤外広帯域小型光源の研究開発をおこなっている。2006 年頃から研究を開始し、2014 年には、Sm<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup> 共添加ガラス蛍光体によって 760～1100 nm で発光する

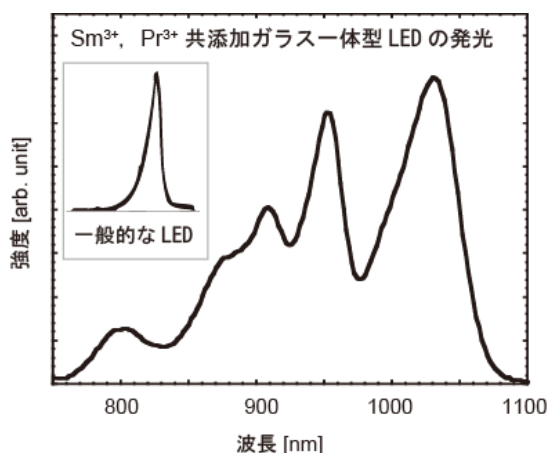


図 1: 本研究開始までに開発したガラス蛍光体の発光スペクトル

LED ベースの小型光源を実現した (図 1)。この発光波長帯は、生体観察等で重要な近赤外線のうち、安価な Si 系検出器が利用できる領域をほとんどカバーしている。このような特徴から、この光源は企業が参画した研究プロジェクトにおいても注目されており、生体観察装置や分光分析装置への搭載、セキュリティ応用等を進めている。

### 2. 研究の目的

さらなる蛍光体特性改善のため、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 測定及び高エネルギー X 線回折 (XRD) 測定によるガラス母体構造に着目した結果、希土類イオン周辺の局所構造やガラスの母体構造が、それぞれ発光特性に影響を与えている可能性が明らかとなった。そこで、希土類イオン周辺局所構造とガラス母体構造の両方を捉えながら発光特性を理解することが重要であると考え、希土類イオン周辺局所構造 (EXAFS 測定の解析) とガラス母体構造 (高エネルギー XRD 測定の解析) を統合解釈して希土類イオン周辺の構造を推定し、さらに、発光特性との間にどのような相関関係が存在するか検討した。

### 3. 研究の方法

(1) ガラス蛍光体の作製と光学特性の評価  
本研究で用いる希土類イオンを Sm<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup> とし、希土類イオン原料に希土類酸化物、希土類フッ化物、希土類塩化物を用いたガラス蛍光体を作製した。また、ガラス形成酸化物として B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>、修飾酸化物として ZnO、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて、組成を系統的に変化させた試料を作製した。作製したガラス蛍光体に対して発光特性を評価した。また、ラマン散乱測定や赤外吸収測定 (FTIR) を行うことにより、ガラス母体の特性を評価した。

(2) EXAFS 測定の解析結果と高エネルギー XRD 測定の解析結果の統合解釈

EXAFS 測定の解析結果 (希土類イオンを中心として第 2 近接原子程度までの距離が対象で、どのくらい離れた距離に、どのような原子種が存在しているのかがわかる。) と高エネルギー XRD 測定の解析結果 (解析で設定したサイズの立方体の中で、どのような位置に、どのような原子が存在しているのかがわかる。) を基に、希土類イオンがガラス母体中のどのような位置に存在しているのか検討するためのプログラムを作成した。具体的には、高エネルギー XRD の解析結果の中で、EXAFS で解析された結果に合う位置を探索するプログラムとした。作成されたプログラムを用いてガラス中の希土類イオンの位置を特定し、ボールアンドスティックによって立体構造を作製した。

### 4. 研究成果

(1) ガラス蛍光体の作製と光学特性の評価

Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラス、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラス、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-GeO<sub>2</sub> 系ガラスを作製し発光スペクトルを測定した。その結果、これらの試料の発光スペクトルに大きな差が無いことがわかった。

一方、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラス、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-GeO<sub>2</sub> 系ガラスを作製し発光スペクトルを測定したところ、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスと GeO<sub>2</sub> 系ガラスで発光スペクトルが変化した (図 2)。さらに、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> を添加した ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラス、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラス、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-GeO<sub>2</sub> 系ガラス、TeO<sub>2</sub> 系ガラスを作製し、発光スペクトルを測定した。その結果、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスと比較して、GeO<sub>2</sub> 系ガラス及び TeO<sub>2</sub> 系ガラスの発光スペクトルが変化した。

Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加ガラス蛍光体及び Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 添加ガラス蛍光体の発光スペクトルの変化を考察するために、ラマン散乱測定及び FTIR 測定をおこなったところ、ガラス母体の最大フォノンエネルギーの大小で、発光スペクトルの変化が説明できた。つまり、Tm<sup>3+</sup> 又は Pr<sup>3+</sup> のエネルギー準位間のマルチフォノン緩和確率が変化しているものと考えられる。したがって、ガラス母体のフォノン状態が発光特性に影響を与えることが明らかになった。

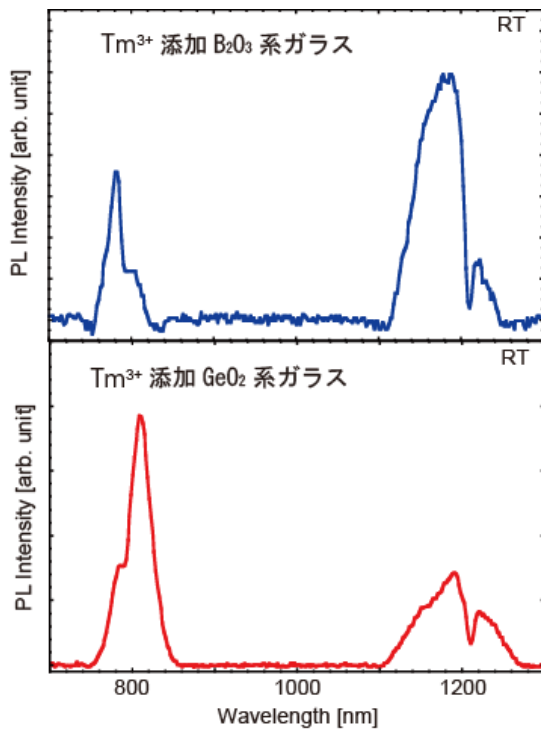


図 2 : Tm<sup>3+</sup>添加ガラス蛍光体の発光スペクトルに与えるガラス形成酸化物の影響

一方、希土類イオンの発光特性は、希土類イオン周辺の局所構造によって変化すると考えられるため、TeO<sub>2</sub>系ガラスに対し、異なる Pr<sup>3+</sup>原料（酸化プラセオジウム、フッ化プラセオジウム、塩化プラセオジウム）を用いてガラス蛍光体を作製し、発光特性を評価した。その結果、図 3 に示すように、Pr<sup>3+</sup>原料によって発光スペクトルが変化した。3 種類の原料粉末のラマン散乱測定結果を基にすると、作製した Pr<sup>3+</sup>添加ガラス蛍光体の発光スペクトルの変化は、マルチフォノン緩和確率の変化で説明が出来た。

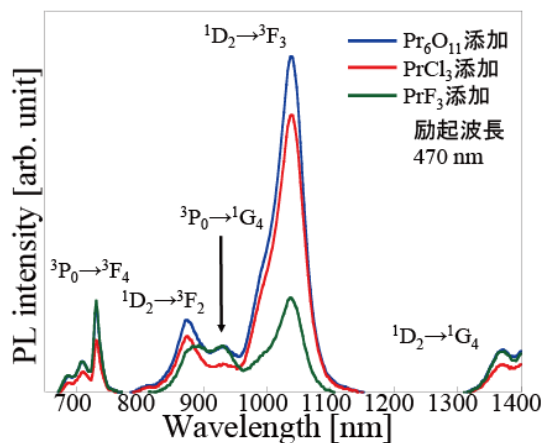


図 3 : Pr<sup>3+</sup>添加ガラス蛍光体の発光スペクトルに与える Pr<sup>3+</sup>原料の影響

したがって、ガラス母体のフォノンエネルギー状態による発光スペクトル変化に加えて、希土類イオン周辺の局所的なフォノンエネルギー状態も、発光特性に大きな影響を与えることが明らかとなった。

## (2) EXAFS 測定の解析結果と高エネルギーXRD 測定の解析結果の統合解釈

作成したプログラムを用いて、Sm<sup>3+</sup>添加ホウ酸系ガラス (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系) に対して、Sm<sup>3+</sup>がガラス母体中のどのような位置に存在しているのか推定した。推定結果の一例として、Sm<sup>3+</sup>添加 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスのボールアンドスティックモデルを図 4 に示す。なお図 4 では、Sm<sup>3+</sup>を中心に半径 5 オングストロームの範囲の構造を示している。ガラス母体中で、比較的大きな空間を有する場所に Sm<sup>3+</sup>が存在するように思われるが、ガラス母体構造と希土類イオン周辺局所構造の間に相関は見られなかった。また、ユニバーサルな関係性も見いだせなかった。

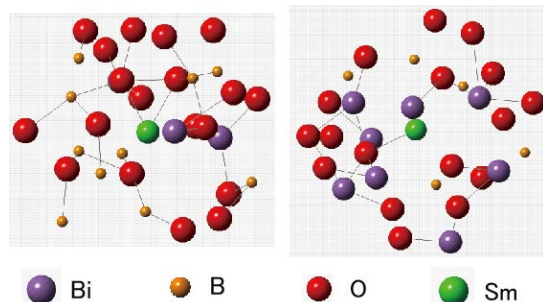


図 4 : Sm<sup>3+</sup>添加 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス蛍光体の EXAFS と高エネルギーXRD の解析結果を統合解釈して得られた構造

このような結果を踏まえ、作製したプログラムを応用し、ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラス及び ZnO-GeO<sub>2</sub> 系ガラス中の空隙分布を推定した。その結果を図 5 に示す。なお、ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスでは一辺 35.7 オングストローム、ZnO-GeO<sub>2</sub> 系ガラスでは一辺 33.3 オングストロームの立方体で解析した。このように、GeO<sub>2</sub> 系ガラスの方が、空隙サイズが小さいことがわかった。一般に、濃度消光は発光イオン間距離が近接する際に生じると言われている。したがって、GeO<sub>2</sub> 系ガラスは希土類イオンが比較的分散して存在すると予想され、これは、GeO<sub>2</sub> 系の方が、濃度消光が生じ難く発光効率が高いことと対応している。このように、ガラス母体構造が有する空隙サイズ及びその分布が、発光特性に影響を与えている可能性を示すことができた。

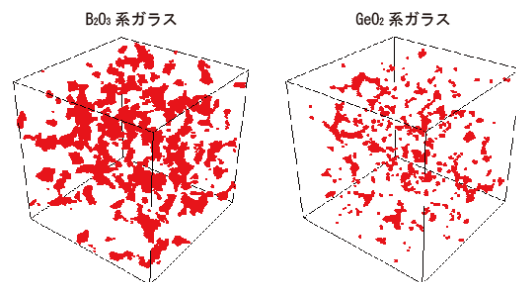


図 5 : ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラス (左) と ZnO-GeO<sub>2</sub> 系ガラス (右) の空隙分布

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2件)

① S. Fuchi, W. Ishikawa, S. Nishimura, and Y. Takeda, Luminescence properties of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-doped and PrF<sub>3</sub>-doped germanate glasses for wideband NIR phosphor, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 査読有, Vol. 28, 2017, pp. 7042–7046.

<https://doi.org/10.1007/s10854-016-6218-2>

② S. Nishimura, S. Fuchi, and Y. Takeda, Luminescence properties of Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped oxide glasses for NIR wideband light source, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 査読有, Vol. 28, 2017, pp. 7157–7162.

<https://doi.org/10.1007/s10854-017-6699-7>

〔学会発表〕(計 14件)

① 西村政哉, 七井靖, 瀧真悟, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 又は TmF<sub>3</sub> 添加 GeO<sub>2</sub> 系ガラス蛍光体の発光特性、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月 17 日～20 日、早稲田大学、東京

② 石井恭平, 澁澤允紀, 七井靖, 瀧真悟、Pr<sup>3+</sup> 添加 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> 系ガラスおよび結晶の発光特性、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月 17 日～20 日、早稲田大学、東京

③ 萩原夏子, 川畑慶倫, 七井靖, 瀧真悟、Pr<sup>3+</sup> 添加 TeO<sub>2</sub> ガラスの発光特性に対する Pr<sup>3+</sup> 原料の影響、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月 17 日～20 日、早稲田大学、東京

④ S. Fuchi and Y. Takeda, Luminescence properties of Pr<sup>3+</sup>-doped glass phosphor for blue-LED based near-infrared wideband light-source, 15th Akasaki Research Center Symposium, 24 Novemver 2017, Nagoya, Japan

⑤ 神田裕貴, 畠山治巳, 小原洋, 七井靖, 瀧真悟、分光分析応用に向けたフーリエ変換型分光器の特性評価、第 33 回近赤外フォーラム、2017 年 11 月 15 日～17 日、筑波大学、茨城県

⑥ 西村政哉, 瀧真悟, 七井靖, 竹田美和、近赤外広帯域光源用 Tm<sup>3+</sup> 添加酸化物ガラスの発光特性 – 自己吸収の影響 –, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 9 月 5 日～8 日、福岡国際会議場、福岡

⑦ 瀧真悟、近赤外広帯域光源用ガラス蛍光体の開発、日本真空学会 スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会 (SP 部会)

第 151 回定例研究会、2016 年 12 月 8 日、機械振興会館、東京都

⑧ 西村政哉, 瀧真悟, 竹田美和、近赤外広帯域光源用 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加酸化物ガラスの発光スペクトル制御、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月 13 日～16 日、朱鷺メッセ、新潟

⑨ S. Fuchi, W. Ishikawa, S. Nishimura, and Y. Takeda, Luminescence properties of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-doped and PrF<sub>3</sub>-doped Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-GeO<sub>2</sub> glasses for wideband NIR phosphor, Seventh International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA 2016), 13-17 June 2016, Québec, Canada

⑩ S. Nishimura, S. Fuchi, and Y. Takeda, Luminescence properties of Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped oxide glasses for NIR wideband light-source, Seventh International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA 2016), 13-17 June 2016, Québec, Canada

⑪ 上村彦樹, 瀧真悟, 加藤亮, 天野啓二, 平泉健一, 早瀬広志, 竹田美和、近赤外広帯域ガラス蛍光体一体型 LED と FT 分光器を用いた可搬型農薬測定装置の開発、第 31 回近赤外フォーラム、2015 年 11 月 25 日～27 日、筑波大学、茨城県

⑫ S. Fuchi and Y. Takeda, Ultra-wideband near-infrared light-source by Sm<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> co-doped glass phosphor combined with GaN-based LED, 14th Akasaki Research Center Symposium, 20 November 2015, Nagoya, Japan

⑬ 瀧真悟、希土類イオン添加ガラスの近赤外広帯域蛍光体への応用、日本希土類学会第 33 回講演会、2015 年 11 月 6 日、東工大、東京都

⑭ H. Uemura, S. Fuchi, R. Kato, K. Amano, K. Hiraizumi, H. Hayase, Y. Takeda, Development of Field-Portable NIR Absorption Spectrometry System by Using Glass Phosphor Combined with LED, 17th International Conference on Near Infrared Spectroscopy (NIR2015), 18-23 October 2015, Iguassu, Brazil

〔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〕

ホームページ等

<http://www.ee.aoyama.ac.jp/fuchi-lab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

舘 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

(4) 研究協力者 なし