

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14412

研究課題名（和文）近赤外領域に広帯域発光帯を有する新規透光性結晶化ガラス蛍光体の創製

研究課題名（英文）Development of novel transparent glass-ceramics with a broad emission band in the near-infrared region

研究代表者

七井 靖（Yasushi, Nanai）

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） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は近赤外領域に広帯域な発光帯を有する新規透光性結晶化ガラス蛍光体の開発を目的としたものである。研究成果として、広帯域な近赤外発光帯と透光性を両立する新規Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-GeO<sub>2</sub>系結晶化ガラス蛍光体を見出すとともに、以下の知見が得られた。

これまで近赤外蛍光体では検討されていなかった6配位のGe<sup>4+</sup>サイトが、Cr<sup>3+</sup>の置換サイトとして機能することを明らかにした。また、高い発光量子収率を得るためには、蛍光体結晶の結晶成長を進行させるだけではなく、クロムイオンの価数制御が重要であることが分かった。さらに、ガラスの組成によって、析出する結晶形態を制御できることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、近赤外分光分析用の発光ダイオードへの応用に指向し、広帯域な近赤外発光と透光性を有する結晶化ガラスを開発するための指針を得ることを目的とした。新規材料の開発と物性評価を通して、Cr<sup>3+</sup>が6配位のGe<sup>4+</sup>サイト中でも発光することを明らかにし、近赤外蛍光体の材料設計に新しい指針を示すことができた。また、高効率な発光を得るためには結晶化ガラス中のクロムイオンの価数制御が重要な課題になることを分光測定により解明できた。これらの成果を踏まえた材料開発は、将来的に近赤外線を用いた非破壊成分分析を利用する農業や医療など、多くの応用分野の発展に寄与するものである。

研究成果の概要（英文）： This study was conducted to develop novel transparent glass ceramic phosphors with a broad emission band in the near-infrared (NIR) region. We discovered Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-GeO<sub>2</sub> glass ceramic phosphors with broadband NIR emission and translucency. The Ca<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub> nanocrystals were grown in the glass with heat treatment. For photoluminescence (PL) measurements, the broad NIR emission of Cr<sup>3+</sup> was observed. This result indicates that the 6-coordinated Ge<sup>4+</sup> sites in the Ca<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub> were found to serve as substitution sites for Cr<sup>3+</sup>. Through diffuse reflection spectra and luminescence decay measurements, we have found that the valence of chromium ions must be controlled to achieve high PL quantum yields. In addition, The morphology of nanocrystals grown in the glass can be controlled by adding alkali metals.

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 発光特性 結晶化ガラス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近赤外線はおよそ 750 ~ 2500 nm の波長の光であり、可視光に対して生体透過性が高く、生体内部情報を非破壊で取得する分光分析装置の光源として利用されている。多成分情報の一括取得や解析法の精度向上の観点から、光源は広帯域スペクトルを有することが望ましい。近赤外光源としてハロゲンランプがよく用いられるが、サイズが大きく、短寿命、熱線を放出し、電気的変調が困難という欠点がある。そのため、装置の小型化や高機能化の達成のため、LED ベースの広帯域な発光帯を有する近赤外光源（広帯域近赤外 LED）の開発が求められている。

広帯域近赤外 LED の実現のために、LED の光を蛍光体によって広帯域な近赤外発光に変換する方式に注目が集まっており、新規近赤外蛍光体の開発が盛んに行われている。報告される蛍光体のほとんどは粉体状の結晶であり、LED と一体化する際に樹脂による封止が必須である。しかし、樹脂は近赤外線の一部を吸収してしまうため、光出力の低下やスペクトル形状の経時変化を引き起こす問題がある。

そこで申請者が注目したのが結晶化ガラス蛍光体である。結晶化ガラス蛍光体はガラス中に蛍光体結晶が析出した材料であり、結晶サイズを適切に制御することで透光性を付与することができる。また、クロムイオンを発光中心に用いた広帯域近赤外蛍光体の母材として有望なケイ酸系およびゲルマン酸系材料は、原料にガラス形成酸化物（ $\text{SiO}_2$  や  $\text{GeO}_2$ ）を含み、結晶化ガラスとの親和性も高い。申請者は母材に結晶を用いたクロムイオン添加ケイ酸塩およびゲルマン酸塩系近赤外蛍光体の研究経験を有しており、その知見も生かせば樹脂による封止が不要な近赤外蛍光体が得られると考えた。結晶化ガラス蛍光体は前駆体となるガラスを熱処理することで得られるが、前駆体ガラスの組成や熱処理条件が、結晶化ガラス蛍光体の結晶化プロセスや、それに付随する光学的性質および発光特性に与える影響を近赤外蛍光体としての観点から解明する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、クロムイオン添加結晶化ガラス蛍光体の結晶化挙動や光学的性質および発光特性に前駆体ガラス組成や熱処理条件が与える影響を解明し、広帯域近赤外 LED 応用に適した広帯域な近赤外発光と透光性を両立した結晶化ガラス蛍光体の設計指針を得ることである。

### 3. 研究の方法

本研究では、クロムイオン添加結晶化ガラス蛍光体を作製した。前駆体ガラスはクロム原料（ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）、ガラス形成酸化物（ $\text{SiO}_2$  や  $\text{GeO}_2$ ）、修飾酸化物（ $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  や  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  など）、中間酸化物（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  など）を用いて作製し、原料組成比や前駆体ガラスの熱処理条件を体系的に変化させた結晶化ガラス蛍光体を得た。各前駆体ガラスおよび結晶化ガラス蛍光体について、粉末 X 線回折（XRD）や透過型電子顕微鏡（TEM）による試料形態評価と、拡散反射スペクトルによる光学的性質評価、発光（PL）スペクトル、励起（PLE）スペクトル、発光量子収率（PLQY）および発光減衰曲線測定による発光特性評価をおこなった。評価結果について、各試料間で比較し、ガラス中でどのような結晶が成長するか、また、それが光学的性質や発光特性に与える影響を明らかにした。

### 4. 研究成果

ゲルマン酸塩系材料である  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{GeO}_2$  系ガラスを合成し、その結晶化挙動および発光特性の熱処理温度依存性を明らかにした。まず原料である  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{GeO}_2$  を  $0.1\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $x\text{CaO}$ -( $100-x$ ) $\text{GeO}_2$  [mol%, 設計値] の比率になるように混合し、 $x = 25.00 \sim 50.00$  で変化させることで、ガラス化する  $x$  の範囲を明らかにした。ガラス化の成否は、原料の混合物をアルミナるつばに充填し、 $1250^\circ\text{C}$  に加熱した電気炉内で 1 h 加熱することで確認した。その結果、 $x = 25.00$  のみガラス化し、 $x = 28.57$  以上では原料粉末は溶融しなかった。この結果より、前駆体ガラスの組成比を  $0.1\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $25\text{CaO}$ - $75\text{GeO}_2$  [mol%, 設計値] に決定した。

前駆体ガラス  $0.1\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $25\text{CaO}$ - $75\text{GeO}_2$  (as-made) について、熱重量 - 示差熱 (TG-DTA) 同時測定を実施し、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) および結晶化温度 ( $T_c$ ) を見積もった。その結果、 $T_g = 671^\circ\text{C}$ 、 $T_c = 763^\circ\text{C}$  であることが明らかになった。そこで温度範囲を  $700 \sim 800^\circ\text{C}$  として 3 h 熱処理し、試料を得た。得られた試料はいずれも透光性を有していた。

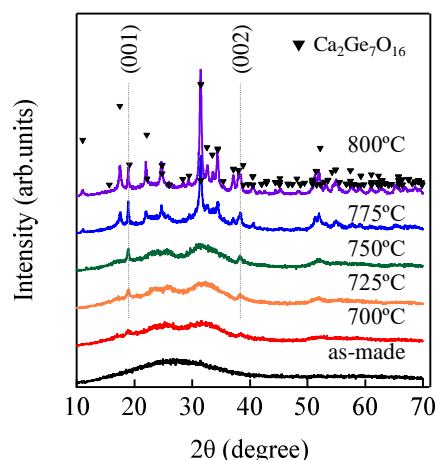


図 1.  $0.1\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $25\text{CaO}$ - $75\text{GeO}_2$  の XRD パターンの熱処理温度依存性

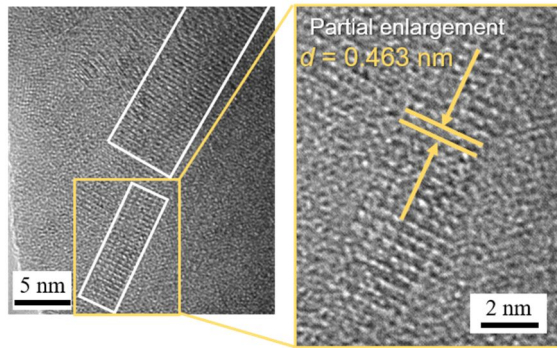


図 2. 750 °C で熱処理した 0.1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25CaO-75GeO<sub>2</sub> ガラスの高解像度透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) 像 (右図は拡大図)

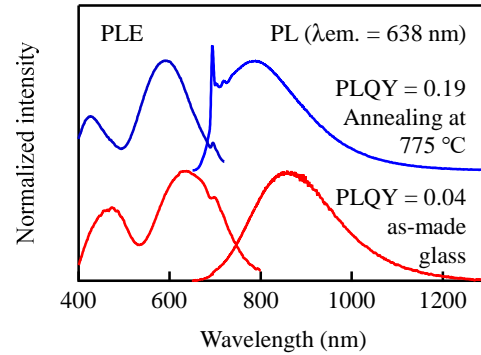


図 3. as-made および 775 °C で熱処理した 0.1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25CaO-75GeO<sub>2</sub> ガラスの規格化した PL および PLE スペクトル

図 1 は as-made およびそれを熱処理した試料の粉末 XRD パターンである。ガラス転移温度 (671 °C) より高い熱処理温度で正方晶系の Ca<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub> が析出した。また、(001)面および(002)面の回折強度が他の格子面に帰属される回折線の強度より高いことから、[001]方向への異方的な成長が示唆された。結晶化温度(763 °C)より高い温度で熱処理すると、結晶化が促進されて(001)面および(002)面以外の回折線も鮮明に観察された。

図 2 に 750 °C で熱処理した 0.1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25CaO-75GeO<sub>2</sub> ガラスの高解像度透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) 像を示す。非晶質相内に結晶化領域 (4×10 nm) が存在し、格子縞から面間隔を見積もると 0.463 nm であった。これは Ca<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub> の (001)面の面間隔と等しく、XRD パターンより予想された Ca<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub> の異方的な成長が確認できた。

図 3 に as-made と熱処理温度が 775 °C の試料の PL および PLE スペクトルを示す。PL スペクトルは、いずれの試料でも 650 ~ 1300 nm の範囲で Cr<sup>3+</sup> の <sup>4</sup>T<sub>2</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 発光帯を有していた。また、結晶化に伴い Cr<sup>3+</sup> の <sup>4</sup>T<sub>2</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 発光の 864 nm から 794 nm へのピークシフトと 700 nm 付近での <sup>2</sup>E→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 発光の出現が観察された。PLE スペクトルでは、いずれの試料でも <sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub> および <sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1</sub> 遷移に起因する励起帯のみが現れ、他の価数のクロムイオンに帰属される励起帯は現れなかった。励起帯のピーク波長は熱処理温度の上昇に伴い短波長側にシフトし、PL スペクトルの変化と整合する結果が得られた。

PL および PLE スペクトルの熱処理による変化は、熱処理後に Cr<sup>3+</sup> がより強い結晶場中に存在することを意味し、田辺-菅野ダイアグラムの横軸  $Dq/B$  を見積もると熱処理前後で 2.17 から 2.33 まで変化した。Ca<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub> は 6 配位の [GeO<sub>6</sub>]<sup>8-</sup> サイトを 1 つ、4 配位の [GeO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> サイトを 2 つ有しており、 $Dq/B$  の増加は [GeO<sub>6</sub>]<sup>8-</sup> サイトの Ge<sup>4+</sup> 位置に Cr<sup>3+</sup> が置換したことに起因していると考えられる。6 配位の Ge<sup>4+</sup> サイトを Cr<sup>3+</sup> の置換サイトとして検討した例はほとんどなく、本研究により材料設計の指針を示すことができた。

試料の PLQY は as-made では 0.04 だった。熱処理後の試料の PLQY は熱処理温度が上昇するにつれて向上し、775 °C の時最大値 0.19 をとり、800 °C では低下した。この PLQY の熱処理温度依存性を解明するために、各試料について発光減衰曲線を測定し、発光減衰時間を見積もった。熱処理温度の上昇に対して発光減衰時間は単調に増加したため、PLQY の熱処理温度依存性は Cr<sup>3+</sup> の非輻射遷移確率の増加では説明できなかった。

各試料の拡散反射スペクトルを多重ガウス関数フィッティングにより解析すると、熱処理温度が 750 °C 以下の試料では Cr<sup>3+</sup> と Cr<sup>6+</sup> に起因する光吸収帯しか現れないのに対して、熱処理温度が 775 °C 以上の試料では 6 配位環境中の Cr<sup>4+</sup> および 4 配位環境中の Cr<sup>4+</sup> に起因する光吸収帯が出現した。Cr<sup>3+</sup> の吸収帯に対する Cr<sup>4+</sup> の吸収帯のケルカ - ムンク関数の比を求めると、775 °C で熱処理したときより 800 °C で熱処理したときの方が高い値を示した。Cr<sup>4+</sup> に起因する光吸収帯は Cr<sup>3+</sup> の光吸収帯と重なった波長域に現れるため、熱処理温度が 800 °C の試料の PLQY の低下は、Cr<sup>3+</sup> の発光に寄与しない、他の価数のクロムイオンによる光吸収の増加に伴うものだと結論付けた。PLQY の向上のためにはガラス中での結晶成長が必要だが、熱処理温度を上昇させると一部のクロムイオンが発光しない状態に変化してしまうことが明らかとなった。以上より、結晶化ガラス蛍光体の発光特性の向上のためには、熱処理中のクロムイオンの価数制御が重要な課題になることが分かった。

さらに、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-GeO<sub>2</sub> 系ガラスに対して Na<sub>2</sub>O 成分を添加した材料についても検討した。その結果、結晶化温度の低下や析出結晶粒子の形態変化、Ca<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub> 中の Ca<sup>2+</sup> サイトへの Na<sup>+</sup> の添加に起因する格子定数の変化が確認された。また、それに伴う発光ピーク波長の長波長化が起こることを明らかにした。この結果は、アルカリ金属成分の添加により結晶化挙動や発光特性が制御できることを示唆している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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, Satake Yutaro, Kitazawa Nobuaki	4. 巻 62
2. 論文標題 Synthesis and luminescence properties of Cr203-Ca0-Ge02 glass and glass ceramics for broadband NIR-LEDs	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 82001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ace670	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 -

1. 著者名 Nanai Yasushi, Satake Yutaro, Kitazawa Nobuaki	4. 巻 63
2. 論文標題 Broadband NIR luminescence of Cr3+-doped Mg4Nb209 phosphors toward LED light source applications for NIR spectrometry	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 22001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ad1e87	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15件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 七井靖, 近藤聖弥, 北沢信章
2. 発表標題 クロムイオン添加Ca0-Ge02系ガラス蛍光体に対する熱処理の影響
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 七井靖
2. 発表標題 蛍光体を利用した広帯域な発光帯を有する近赤外発光ダイオードの開発
3. 学会等名 第37回近赤外フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 七井靖
2. 発表標題 ガラスの網目形成酸化物をベースとした近赤外広帯域蛍光体の開発 同一組成のガラスと結晶をハイブリットさせた蛍光体の実現を目指して
3. 学会等名 第39回無機材料に関する最近の研究成果発表会 - 材料研究に新しい風を - (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 七井靖
2. 発表標題 Crイオン添加Sb2O3-ZnO-GeO2系ガラス蛍光体の近赤外広帯域発光
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 七井靖
2. 発表標題 近赤外分光分析応用に向けた希土類添加ガラス蛍光体の開発
3. 学会等名 応用物理学会 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ 第7回研究会 (兼 第23回次世代先端光科学研究会) <国際ガラス年記念開催> (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 七井靖
2. 発表標題 希土類添加ゲルマン酸系ガラス蛍光体の近赤外広帯域発光
3. 学会等名 第388回蛍光体同学会講演会 - 国際ガラス年記念 - (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 七井 靖, 佐竹 優太郎, 北沢 信章
2. 発表標題 Cr <sup>3+</sup> 添加CaO-GeO <sub>2</sub> 系ガラス蛍光体の発光特性に対する熱処理の影響
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐竹優太郎, 七井 靖, 北沢信章
2. 発表標題 クロム添加ゲルマン酸系ガラス蛍光体を用いた広帯域NIR-LEDの開発
3. 学会等名 第38回近赤外フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐竹 優太郎, 七井, 靖, 北沢 信章
2. 発表標題 Cr <sup>3+</sup> 添加CaO-GeO <sub>2</sub> 系ガラス蛍光体の作製及び熱処理が発光特性に及ぼす影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐竹優太郎, 七井靖, 北沢信章
2. 発表標題 Cr <sup>203</sup> -CaO-GeO <sub>2</sub> 結晶化ガラス蛍光体の広帯域近赤外発光に及ぼす Na <sup>+</sup> 添加の影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 七井 靖, 佐竹 優太郎, 北沢 信章
2. 発表標題 近赤外蛍光結晶化ガラスCr203-CaO-GeO2に対するNb2O5添加の影響
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐竹優太郎, 七井靖, 北沢信章
2. 発表標題 0.1Cr203-25CaO-75GeO2結晶ガラス蛍光体の作製及び蛍光特性評価
3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 七井靖, 佐竹優太郎, 北沢信章
2. 発表標題 クロム添加ゲルマン酸系透明結晶化ガラス蛍光体を用いた広帯域近赤外 LED の開発
3. 学会等名 第39回近赤外フォーラム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 七井靖
2. 発表標題 広帯域近赤外発光を示すクロムイオン添加 ゲルマン酸塩系結晶化ガラスの作製と物性評価
3. 学会等名 第62回セラミックス基礎科学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 七井 靖, 佐竹 優太郎, 北沢 信章
2. 発表標題 近赤外ガラス蛍光体Cr2O3-Na2O-CaO-GeO2の結晶化挙動と発光特性
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

受賞: 七井靖, "NIR Advance Award", 近赤外研究会 (2021年11月). 受賞: 佐竹優太郎, 七井 靖, 北沢信章, "第38回近赤外フォーラムBest Poster Award", (2022年11月). 受賞: 佐竹優太郎, 七井靖, 北沢信章, "第36回日本セラミックス協会秋季シンポジウムフォトセラミックスセッション 優秀発表賞" (2023年9月).
--

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