

## ガラス形成酸化物混合による Pr<sup>3+</sup>添加ガラス蛍光体の 発光スペクトル制御

### Luminescence spectrum control of Pr<sup>3+</sup>-doped glass phosphor by mixing of glass former oxide

青学大<sup>1</sup>, 科技財団<sup>2</sup>, °清水勇佑<sup>1</sup>, 渡辺敬太<sup>1</sup>, 上村彦樹<sup>2</sup>, 瀧真悟<sup>1</sup>, 竹田美和<sup>2</sup>

Aoyama Univ.<sup>1</sup>, Aichi Science & Technology Foundation<sup>2</sup>,

°Yusuke Shimizu<sup>1</sup>, Keita Watanabe<sup>1</sup>, Hiroki Uemura<sup>2</sup>, Shingo Fuchi<sup>1</sup>, Yoshikazu Takeda<sup>2</sup>

E-mail: c5613052@aoyama.jp

【はじめに】近赤外広帯域光源は、農業における分光分析の光源として用いられている[1]。近赤外線は生体に対する透過率が比較的高く、非破壊測定に適している。また、分光分析では、多波長の信号を一括処理するため広帯域光源が望ましい。そこで我々は、近赤外広帯域蛍光体と LED とを組み合わせた新しい近赤外広帯域光源を提案している。前回、高出力青色 LED と Sm<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> 共添加 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-ZnO 系ガラスを一体化することで、760~1100 nm にわたる非常に広帯域の発光と最大光出力 2.5mW が得られること、また、従来より研究を進めていた Sm<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> 共添加 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスと発光スペクトルが異なることを報告した[2]。

【発光スペクトル変化の考察】我々が報告している 760nm~1100nm の範囲において、Sm<sup>3+</sup>の発光始準位は 1 つであるが、Pr<sup>3+</sup>の発光始準位は 2 つ存在する。したがって、発光スペクトルが変化したのは、Pr<sup>3+</sup>の 2 つの始準位からの発光の分岐比が変化したことが原因だと考えられる。始準位からの発光の分岐比が変化する理由として、準位間の無輻射遷移確率の変化が知られている。そして、無輻射遷移確率は、ゲルマン酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩の順に増加していくと報告されている[3]。そこで、我々は Pr<sup>3+</sup>の発光に注目し、ガラス形成酸化物を混合することで発光スペクトルの制御を試みた。

【実験】Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>濃度を 0.12[mol%]とし、母体ガラス組成を 45Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45(xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(1-x)GeO<sub>2</sub>)-10ZnO[mol%, 設計値]とし、x=0, 0.1, 1 と変化させた Pr<sup>3+</sup>添加ガラスを熔融法で作製した。Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、ZnO、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>の各粉末を所定の組成になるように秤量した後、アルミナ坩堝を用いて大気雰囲気下 1250 °C で 10 分間熔融した。熔融液をステンレス板に滴下、プレスして試料を作製し、発光特性を評価した。

【結果】作製した Pr<sup>3+</sup>添加ガラスの発光スペクトルを図 1 に示す。ガラス形成酸化物が B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合(赤線)は、<sup>1</sup>D<sub>2</sub>を始準位とする発光が観察される。一方、ガラス形成酸化物が GeO<sub>2</sub> の場合(青線)は、<sup>1</sup>D<sub>2</sub>を始準位とする発光と <sup>3</sup>P<sub>0</sub>を始準位とする発光が観察される。しかし、<sup>1</sup>D<sub>2</sub>を始準位とする発光は、<sup>3</sup>P<sub>0</sub>を始準位とする発光より弱い。ガラス形成酸化物として B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と GeO<sub>2</sub> を混合した場合(緑線)は、<sup>1</sup>D<sub>2</sub>を始準位とする発光と <sup>3</sup>P<sub>0</sub>を始準位とする発光が観察される。そして、ガラス形成酸化物が GeO<sub>2</sub> のみの場合と比較して <sup>1</sup>D<sub>2</sub>を始準位とする発光が比較強くなっている。このことから、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と GeO<sub>2</sub> を混合する比率を制御することで発光の分岐比を制御し、発光スペクトルの形状制御が可能であると考えられる。

[1]H.W. Siesler, *et al.*, "Near-Infrared Spectroscopy-Principles, Instruments, Applications", WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2002.

[2]清水勇佑他, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-PG6-3.

[3] 小宮山亨, Ceramic Society of Japan, Vol. 82 (1974) 637.

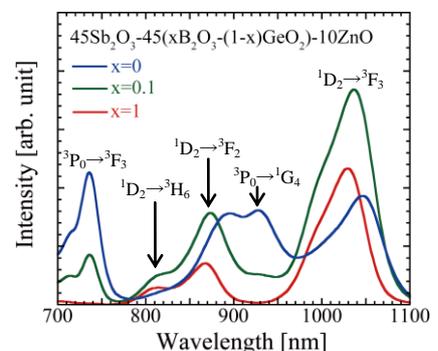


Fig.1 Luminescence spectra of Pr<sup>3+</sup>-doped glasses.