

## 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

### Effects of Pr<sup>3+</sup> precursors on luminescence properties of Pr<sup>3+</sup>-doped TeO<sub>2</sub> glasses

青学大, <sup>○(M1)</sup>萩原夏子, 川畑慶倫, 七井靖, 瀧真悟

Aoyama Gakuin Univ. <sup>○</sup>Natsuko Hagiwara, Yoshinori Kawabata, Yasushi Nanai, Shingo Fuchi

E-mail: c5617096@aoyama.jp

【はじめに】近赤外光は、800~2500 nm 波長を示す電磁波である。近赤外光は生体に対する透過率が高く、非破壊分析に適しているため、分光分析に用いられる[1]。我々は、近赤外広帯域発光を示すガラス蛍光体と LED とを組み合わせたガラス蛍光体一体型 LED を提案している[2]。これまでに、Pr<sup>3+</sup>添加ガラス蛍光体において、母体ガラスの最大フォノン振動数を小さくすることによって、<sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>1</sup>D<sub>2</sub>で起こる非輻射遷移が抑制されたことを報告した[3]。本研究では、Pr<sup>3+</sup>に隣接する陰イオンを変化させ、Pr<sup>3+</sup>周辺の最大フォノン振動数を小さくすることによって、マルチフォノン緩和による非輻射遷移の抑制を目指した。

【実験】ガラス母体として、低フォノンガラスを形成することが知られている TeO<sub>2</sub> ガラスを選定した。Pr<sup>3+</sup>原料として、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, PrF<sub>3</sub>, PrCl<sub>3</sub> を使用した。0.12Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-100TeO<sub>2</sub>, 0.72PrF<sub>3</sub>-100TeO<sub>2</sub>, 0.72PrCl<sub>3</sub>-100TeO<sub>2</sub> (設計値, mol%) となるように秤量、混合した後、アルミナ坩堝に入れ、電気炉で 1000°C、10 分間熔融した。その後、熔融液をステンレス板でプレスし急冷することによって、試料を作製した、また、励起光源に中心発光波長 470 nm の青色 LED を用いて発光スペクトルを測定した。

【結果】図 1 に作製した試料の発光スペクトルを示す。原料に Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と PrCl<sub>3</sub> を用いた試料はスペクトルに大きな違いがなかった。一方 PrF<sub>3</sub> を用いた試料は、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> や PrCl<sub>3</sub> の試料と比べ、850, 1050 nm 付近の発光強度が小さくなり、750 nm 付近の発光強度が強くなった。表 1 に、1000°C における Pr の酸化、フッ化、塩化反応のギブスの自由エネルギーの値を示す。熱力学的には PrF<sub>3</sub> は Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より安定であり、PrCl<sub>3</sub> は Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同程度の安定性であることが分かる。原料に Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と PrCl<sub>3</sub> を用いた発光スペクトルに大きな違いがない一方で、原料に PrF<sub>3</sub> を用いた場合の発光スペクトルは <sup>1</sup>D<sub>2</sub> からの発光が抑制されたのは、Pr<sup>3+</sup>に隣接する陰イオンがフッ素であり、最大フォノン振動数が小さく、<sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>1</sup>D<sub>2</sub>で起こる非輻射遷移が抑制されたためであると考えられる。

[1] Y. Ozaki, Anal. Sci., Vol. 28, pp. 545-563 (2012).

[2] 瀧真悟, 希土類, No. 67, pp. 7-18 (2015).

[3] 清水勇佑他, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-A26-4.

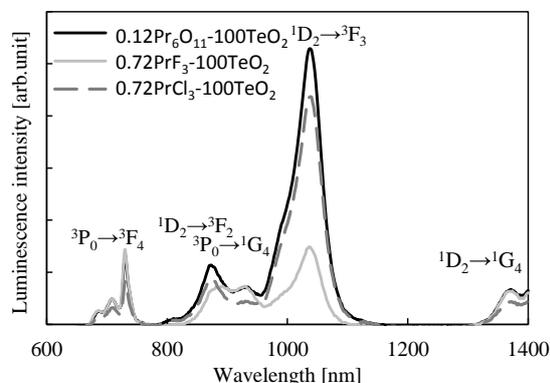


Fig. 1: Luminescence spectra of samples (as measured).

Table 1: Calculated Gibbs free energy of chemical reactions at 1000°C.

Chemical reaction	$\Delta G$ [kJ]
$\text{Pr} + 3/4\text{O}_2 = 1/2\text{Pr}_2\text{O}_3$	-760
$\text{Pr} + 3/2\text{F}_2 = \text{PrF}_3$	-1443
$\text{Pr} + 3/2\text{Cl}_2 = \text{PrCl}_3$	-805