

Sm<sup>3+</sup>添加ガラス蛍光体の発光効率 – Sm<sup>3+</sup>周辺局所構造の影響 –Luminescence efficiency of Sm<sup>3+</sup> doped glass phosphor  
– Influences of local structure around Sm<sup>3+</sup> –瀨 真悟<sup>1\*</sup>, 大島弘嗣<sup>1</sup>, 坪田光治<sup>1</sup>, 田渕雅夫<sup>2</sup><sup>1</sup>名古屋大学大学院工学研究科, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町<sup>2</sup>名古屋大学シンクロトロン光研究センター, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

## 1 はじめに

近赤外広帯域光源は、農業における分光分析や光干渉断層撮影装置 (Optical Coherence Tomography: OCT) 等の光源として用いられている [1, 2]。近赤外線は生体に対する透過率が比較的高く、これらの応用に適している。また、分光分析では多波長の信号を処理するため、また OCT では深さ方向の分解能がスペクトルの半値幅に反比例するため、いずれの応用においても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。これまでに、Sm<sup>3+</sup>添加ガラスと Pr<sup>3+</sup>添加ガラスとを積層することで、760~1200 nm にわたる非常に広帯域の発光が得られることを報告した[3]。

現在、これらのガラス蛍光体の発光効率は最大でも数%であり、市販の蛍光体に比べて低い。そこで、発光中心である希土類イオンの周辺局所構造と発光効率の関係性を明らかにし、近赤外ガラス蛍光体の高発光効率化の指針を得ることを目指している。

## 2 実験

Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、CaO、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> の各粉末を所定の組成 (1Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-49.5Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-49.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [mol%]、1Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-49.5ZnO-49.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [mol%]、1Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-49.5CaO-49.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [mol%])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た。そして、作製した試料に対して、Sm<sup>3+</sup>の発光特性の評価と XAFS 測定を行なった。XAFS 測定は、試料を乳鉢で粉碎した後、室温で Sm L<sub>III</sub> 吸収端に対して蛍光法で行なった。

## 3 結果および考察

3 つの試料の発光効率測定結果と、XAFS スペクトルを解析して得られた原子間距離を表 1 に示す。

Sm<sup>3+</sup>の発光効率は、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスが最大であった。また、3 つの試料間に、発光スペクトルの大きな変化は観察されなかった。

XAFS スペクトル解析では、全ての試料で Sm<sup>3+</sup>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。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。ところが、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスでは B より Bi が Sm に近接しており、ZnO 系と CaO 系ガラスでは Zn や Ca より B が Sm に近接している。ここで、フォノンによる非輻射遷移という観点では、Sm<sup>3+</sup>の発光効率の変化を説明し難い(一般に、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)ため、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスにおいて、B より Bi が Sm に近接していることが、Sm<sup>3+</sup>の発光効率に良い影響を与えていると考えられる。

表 1: 各試料の発光効率と原子間距離

	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系	ZnO 系	CaO 系
Sm <sup>3+</sup> 発光効率	2.1	1.3	1.0
Sm-O距離 [Å]	2.319	2.305	2.265
Sm-B距離 [Å]	2.987	2.940	2.883
Sm-Bi距離 [Å]	2.749	—	—
Sm-Zn距離 [Å]	—	3.076	—
Sm-Ca距離 [Å]	—	—	3.114

## 4 まとめ

修飾酸化物を Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、CaO と変化させた場合、スペクトルは大きな変化は見られず、発光効率が変化した。XAFS 測定では、Sm<sup>3+</sup>と O の距離はほとんど変化しないが、Sm<sup>3+</sup>と Bi、Zn、Ca の距離が変化している結果が得られた。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスにおいて、B より Bi が Sm に近接していることが、Sm<sup>3+</sup>の発光効率に良い影響を与えていることが示唆された。

## 参考文献

- [1] H.W. Siesler, et al., "Near-Infrared Spectroscopy-Principles, Instruments, Applications", WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2002.  
 [2] A.F. Fercher, et al., Rep. Prog. Phys., 66 (2003) 239.  
 [3] K. Oshima, et al., Physica Status Solidi C, 9 (2012) 2340.

\* fuchi@nagoya-u.jp