

近赤外蛍光結晶化ガラス $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-GeO}_2$ に対する Ta_2O_5 添加の影響

Doping Effects of Ta_2O_5 on $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-GeO}_2$ NIR Glass Ceramics Phosphors

防衛大 [○]七井 靖, 小久保 太陽, 佐竹 優太郎, 北沢 信章

National Defense Academy, [○]Yasushi Nanai, Taiyou Kokubo, Yutaro Satake, and Nobuaki Kitazawa

E-mail: nanai@nda.ac.jp

食品や木材の成分分析や生体情報取得を非破壊かつ非侵襲で行うために、近赤外広帯域光源が利用されている。我々は LED ベースの近赤外広帯域光源の実現のために、透光性を有する Cr^{3+} 添加ゲルマン酸塩系結晶化ガラスを開発してきた[1]。前回、 Cr イオンの価数制御を目的として $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-GeO}_2$ 系結晶化ガラスに電荷補償剤になり得る Nb_2O_5 を添加し、発光量子収率 (PLQY) が向上することを報告した[2]。今回は電荷補償剤として Ta_2O_5 を選択し、その添加濃度に対する結晶構造、光学的性質、および、発光特性の変化を明らかにしたので報告する。

Cr_2O_3 , Ta_2O_5 , CaCO_3 , GeO_2 を $0.1\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}25\text{CaO-}75\text{GeO}_2$ ($x = 0 - 1$) [mol%, 設計値]の比率となるように混合し、アルミナるつぼに充填した。1250 °C で 1 h 熔融後、ステンレス型でプレス急冷した。その後 800 °C で 3 h 熱処理し、試料を得た。粉末 X 線回折より試料中に c 軸方向に優先的に成長した $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ が析出していることを確認した[1]。

Fig.1 は $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ 発光の最大値で規格化した発光 (PL) スペクトルである。 Ta_2O_5 濃度 x の増加に伴い、 Cr^{3+} の $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 発光の構造の変化と $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ 発光の半値全幅の減少が確認された。これは $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ 中への Ta^{5+} の添加に起因して Cr^{3+} 周辺の構造が変化したためだと考えられる。

Fig.2 は試料の発光量子収率 (PLQY) および拡散反射スペクトルの吸収ピーク比から見積もった $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ 比である。PLQY は Ta_2O_5 濃度 $x = 0.5$ で最大となり、その値は 0.30 であった。 $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ 比は PLQY の値が高い範囲で低くなる傾向を示した。以上の結果は、 Ta_2O_5 の添加による PLQY の向上はクロムイオンの価数制御に起因することが示唆するものである。

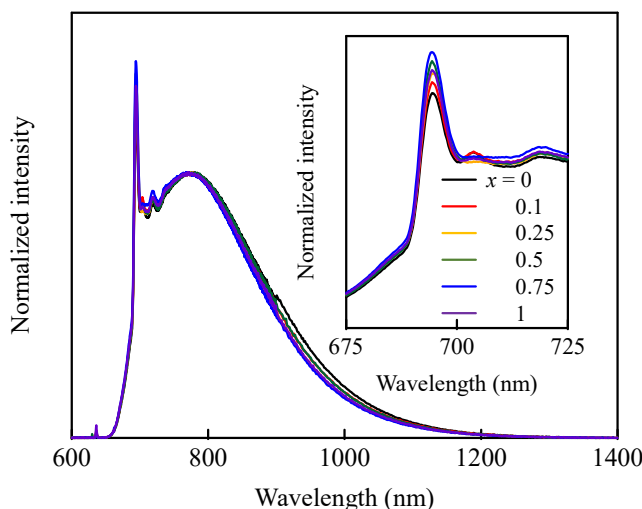


Fig.1 Normalized PL spectra of samples at 800°C.

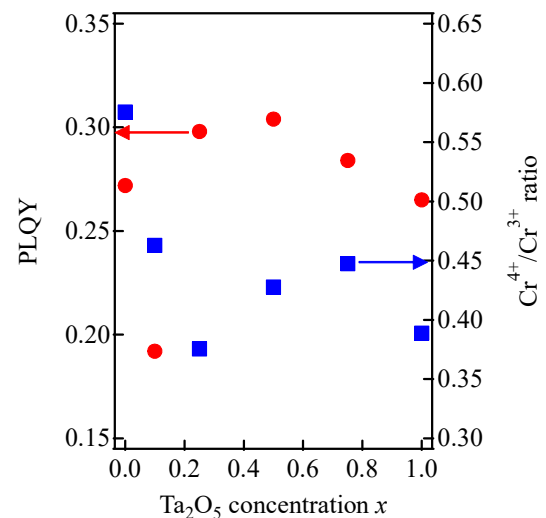


Fig.2 PLQY and $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ ratio of samples.

[1] Jpn. J. Appl. Phys. **62** 082001-1-6 (2023). [2] 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-P10-11 (2023).

本研究の一部は JSPS 科研費 21K14412 (若手), 24K08575 (基盤 C) の助成を受けて実施した。