

# 広帯域近赤外発光デバイスに向けた蛍光体開発

## ■研究者のプロフィール

北陸先端科学技術大学院大学 (JAIST) 物質化学フロンティア研究領域  
准教授・博士 (人間・環境学)

うえだ じゅんぺい  
上田 純平

TEL : 0761-51-1550

E-mail : ueda-j@jaist.ac.jp

URL : https://uedalab.com/



## 研究シーズの概要

### はじめに

近赤外 (NIR: Near-Infrared) 分光分析は、700nm<sup>※1</sup> から2500nmの近赤外域に位置する化学物質の分子振動の倍音や結合音の吸収強度を測定することにより、非破壊・非接触で検知・追跡するための基幹技術です。分子の倍音や結合音の吸収強度は、分子の基本振動の吸収強度よりも低いため、物体内部まで光が浸透し分析できるメリットがあります。この分析手法は、医薬、医療診断、食品、農業、バイオイメージングなど、極めて広範な分野で応用されています。化学物質の吸収強度を測定するには、近赤外域の広帯域光源が必須となりますが、ハロゲンランプ (タングステンランプ) がいまだに広く利用されています。近年、この光源が持つ欠点を解決する光源として、近赤外蛍光体を用いた発光ダイオード (NIR pc-LED<sup>※2</sup>) が注目を集めています。これは、電気から光への変換効率が高い可視LEDと高い量子効率を有する広帯域近赤外蛍光体を組み合わせた発光デバイスで、高い光源効率、長寿命、高い強度の安定性、低コスト、そしてデバイスの小型化などの利点を有します。しかしながら、1種類の広帯域近赤外蛍光体の発光で、700nmから2500nmの近赤外域をカバーすることはできず、複数の蛍光体を組み合わせる必要があり、異なる発光波長域を有するさまざまな広帯域近赤外蛍光体の開発が求められています。

広帯域近赤外蛍光体においては、Cr<sup>3+</sup>を添加した酸化物蛍光体が優れた発光特性を示すことから近年より注目を集めています。Crイオンの発光は、ホスト結晶の結晶場強度によって変化し、Cr<sup>3+</sup>は<sup>4</sup>T<sub>2</sub><sup>※4</sup>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub><sup>※4</sup>遷移による広帯域発光が700nmから1000nmの領域で、Cr<sup>4+</sup>は<sup>3</sup>T<sub>2</sub><sup>※5</sup>→<sup>3</sup>A<sub>2</sub><sup>※5</sup>遷移による発光が1150nmから1600nmの領域でおおよそ制御できます。これまでに多くのホスト結晶が探索され、その近赤外蛍光体を利用した広帯域近赤外LEDも実用化されています。一方で、1000nmから1150nmの近赤外領域は、Crイオンで実現が難しく、われわれはLaAlO<sub>3</sub> (Lanthanum Aluminum Perovskite,

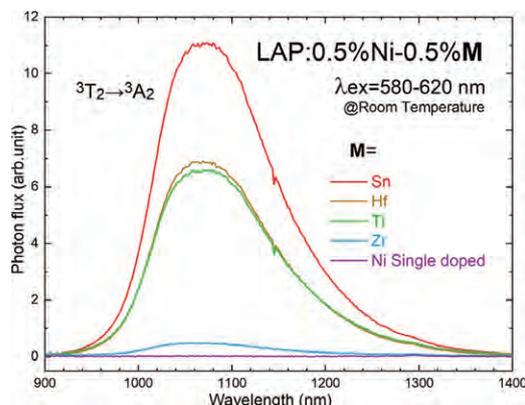


図1 LaAlO<sub>3</sub>:0.5%Ni-0.5%M (M=Sn, Hf, Ti, Zr) 試料の近赤外発光スペクトル (Reprinted with permission from [1]. Copyright 2023 American Chemical Society.)

※1 nm: ナノメートル=10億分の1メートル。

※2 pc-LED (Phosphor-Converted LED): LEDチップの光を、蛍光体 (Phosphor) を使って別の色の光に変換する (Convert) もので、「白い光を出すLED」のほとんどを占める。

※3 Crは「クロム」、Cr<sup>3+</sup>は「3価クロム」、Cr<sup>4+</sup>は「4価クロム」、Ni<sup>2+</sup>は「2価ニッケル」、Sn<sup>4+</sup>は「4価スズ」、Hf<sup>4+</sup>は「4価ハフニウム」、Ti<sup>4+</sup>は「4価チタン」、Zr<sup>4+</sup>は「4価ジルコニウム」。

※4 <sup>4</sup>T<sub>2</sub>は3つのスピンの揃ったスピン4重項 (3つの不対スピン (s=1/2) が並行に揃った全スピン S=3/2の状態。多重度2S+1に基づき、4重項状態を指す) と、軌道状態の3重縮退を表す項記号で高いエネルギーに励起された状態のこと。<sup>4</sup>A<sub>2</sub>は4重項で軌道状態が空間的に非縮退。

※5 <sup>3</sup>T<sub>2</sub>は2つのスピンの揃った3重項と、軌道状態の3重縮退を表す項記号で励起状態。<sup>3</sup>A<sub>2</sub>は3重項基底状態。

※6 LaAlO<sub>3</sub>: ランタン・アルミニウム・ペロブスカイト。La (ランタン) とAl (アルミニウム) からなるペロブスカイト構造の酸化物。

※7 PL (Photoluminescence): フォトルミネッセンス。光を吸収した物質が、別の光を放出する現象のこと。

※8 K: ケルビン。絶対温度 (absolute temperature) の単位で、0Kを絶対零度 (-273.15℃) とする。

LAP<sup>※6</sup>) 強結晶場ホストにおけるNi<sup>2+</sup>の<sup>3</sup>T<sub>2</sub>→<sup>3</sup>A<sub>2</sub>発光に着目しました。

### Ni<sup>2+</sup> (2価ニッケル)の安定化

図1は、室温におけるLAP:0.5Ni<sup>2+</sup> (LAP結晶のAlサイトに0.5%のNi<sup>2+</sup>を添加したサンプル) およびLAP:0.5%Ni-0.5%M (M=Sn,Hf,Ti,Zr) (0.5%のNi<sup>2+</sup>とさらに0.5%の別のM金属イオンを添加したサンプル) の近赤外 (NIR) 領域におけるPL<sup>※7</sup> (蛍光) スペクトルを示しています。Niを単独に添加した試料と比較して、4価の共添加剤Sn<sup>4+※3</sup>、Hf<sup>4+※3</sup>、Ti<sup>4+※3</sup>、Zr<sup>4+※3</sup>を含むすべての試料で、Ni<sup>2+</sup>:<sup>3</sup>T<sub>2g</sub>・<sup>3</sup>A<sub>2g</sub>遷移に帰属されるより強い発光PL強度 (蛍光強度) が観測されました。共添加試料における近赤外発光強度の向上は、LaAlO<sub>3</sub>ペロブスカイト構造における電荷補償によるNi<sup>2+</sup>の安定化に起因すると考えられます。また、LaAlO<sub>3</sub>:Ni-Mシリーズにおいては、Sn<sup>4+</sup>がNi<sup>2+</sup>の近赤外発光強度を向上させるための最良の共添加剤であることがわかりました。

### Ni<sup>2+</sup>の発光温度特性

図2に、LAP:0.5%Ni-0.5%Sn試料の4K<sup>※8</sup> (絶対温度) から750Kにおける近赤外PLスペクトルを示します。Ni<sup>2+</sup>:<sup>3</sup>T<sub>2g</sub>・<sup>3</sup>A<sub>2g</sub>遷移によるPLスペクトル構造は、温度によって劇的に変化しました。低温では、いわゆるゼロフォノン線 (ZPL) およびフォノンサイドバンド (PSB) と呼ばれる複数の鋭いPLピークが観測されましたが、温度上昇とともに線幅は広がり、約250K以上で一つの広帯域な発光バンドとなりました。300K (室温) において、PLスペクトルは約950nmから1300nmの範囲をカバーしており、重心波長、ピーク波長、および半値幅 (FWHM) はそれぞれ1100nm、1080nm、149nmです。さらに、この近赤外PL強度の熱的安定性は比較的高く、温度上昇に伴い積分強度は400K付近までわずかに増加

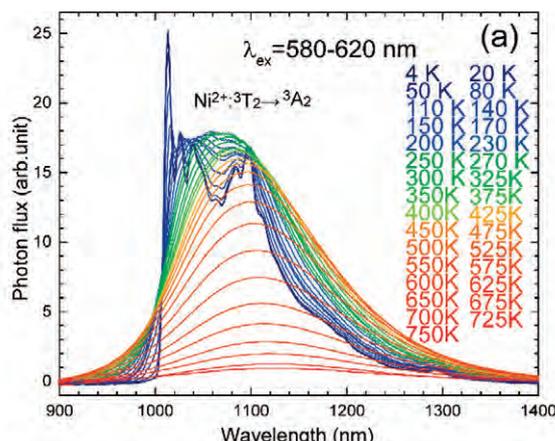


図2 (a) 各温度におけるLAP:0.5%Ni-0.5%Sn試料の蛍光スペクトル (Reprinted with permission from [1]. Copyright 2023 American Chemical Society.)

し、その後減少しました。発光強度が低温時の半分になる温度である消光温度 (T<sub>50%</sub>) は 608Kでした。この消光温度は、これまで報告されたNi<sup>2+</sup>近赤外蛍光体の中で最も高い温度です。この高い熱安定性は、発熱を伴うLEDデバイス用蛍光体に不可欠な特性であり、本蛍光体は実用化に十分対応可能です。

### 結論

本稿では、LaAlO<sub>3</sub>結晶中のNi<sup>2+</sup>の近赤外発光特性について紹介しました。この近赤外蛍光体は、Cr添加近赤外蛍光体では実現が難しい近赤外波長領域に発光ピーク波長を有することが明らかになり、さらにその発光強度が共添加イオン (Sn<sup>4+</sup>) により、著しく発光強度が増大することを見いだしました。さらに、その近赤外発光強度は400K程度までは発光強度は減少せず、608Kで低温での発光強度に対して半分になることがわかりました。開発した本近赤外蛍光体は、Cr添加近赤外蛍光体では実現できない波長領域を補う近赤外蛍光体として有用であり、実用化が期待されます。

参考文献 [1] J. Ueda, T. Minowa, J. Xu, S. Tanaka, T. Nakanishi, T. Takeda, and S. Tanabe, "Highly Thermal Stable Broadband Near-Infrared Luminescence in Ni<sup>2+</sup>-Doped LaAlO<sub>3</sub> with Charge Compensator", ACS Applied Optical Materials 1, 1128 (2023).

#### 研究キーワード

- ◎ 広帯域近赤外LED
- ◎ 蛍光体
- ◎ 遷移金属イオン

#### 利用が見込まれる分野

- ◎ 近赤外分光分析
- ◎ 産業・農業用成分分析デバイス
- ◎ ヘルスケア・生体計測デバイス

#### 産業界へのメッセージ

身の回りにある白色光源の多くは、青色LEDの登場によって白色LEDへと置き換わりました。しかし、広帯域近赤外光源においては、いまだにエジソンが確立した1世紀半前の基本原理に基づく白熱球が主流です。高効率な広帯域近赤外蛍光体の実現すれば、この旧来の技術を完全に一新できます。われわれの結晶学および化学的知見を駆使した設計手法は、次世代の効率的な蛍光体開発において大きなブレイクスルーをもたらすものと期待されています。

産学連携をお考えの方は、冒頭の連絡先または次の担当部署までお問い合わせください。

◎北陸経済研究所 地域開発調査部 前田 TEL: 076-433-1134  
◎北陸銀行 法人ソリューション部 地域創生室 水上 TEL: 076-423-7180