

Ni²⁺添加ブロード近赤外蛍光体の作製と光学特性評価

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 上田純平

Synthesis and Optical Characterization of Ni²⁺-doped Broad Near-Infrared Phosphors

Jumpei Ueda

Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)

本研究は、Ni²⁺をドーブしたペロブスカイト近赤外 (NIR) 蛍光体における材料設計指針を物理的・化学的圧力印加の実験を通して明らかにした。我々は、³T₂-³A₂ 遷移に対する物理的圧力 (DAC 経由) と化学的圧力 (イオン置換経由) の影響の比較を行った。LaAlO₃:Ni²⁺の発光エネルギーは圧力に対して 11.3 meV/GPa という高い圧力感度を示し、それが優れた近赤外圧力マーカーであることを示した。さらに、A サイト置換は、八面体のチルト (傾き) の増大を通じてレッドシフト (長波長シフト) を駆動し、それが軌道の重なりを減少させ、結晶場を弱めることを明らかにした。これらの結果は、Ni²⁺の発光が結合距離とチルト角の両方によって支配されていることを立証し、調整可能な近赤外光源を設計するための重要な原理を提供するものである。

This study addresses the design guide for Ni²⁺-doped perovskite NIR phosphors. We compared the effects of physical pressure (via DAC) and chemical pressure (via ion substitution) on the ³T₂-³A₂ transition. LaAlO₃:Ni²⁺ showed a high-pressure sensitivity of 11.3 meV/GPa, making it an excellent NIR pressure marker. Furthermore, we discovered that A-site substitution drives a redshift through increased octahedral tilting, which reduces orbital overlap and weakens the crystal field. These results establish that Ni²⁺ emission is governed by both bond distances and tilting angles, providing key principles for designing tunable NIR light sources.

1. 背景

1990 年代の InGaN 系青色 LED の開発によって、白色 LED 光源への展開・実用化が実現され、この業績により、2014 年、赤崎・天野・中村らがノーベル物理学賞を受賞したことは記憶に新しい。現在では、高い電気光変換特性から室内照明はじめ様々な応用の白色光源として、青色 LED と可視蛍光体で構成される白色 LED が使用されている。一方で、まだ LED に置き換わっていない光源の一つが、近赤外光源として利用されるハロゲンランプ (タングステンランプ) である。本ランプは、近赤外領域の光源として、分子の光吸収を利用した物質同定、濃度決定などに利用されているが、発光原理が黒体輻射であるため、そのエネルギー変換効率は非常に低い。半導体を利用した近赤外 LED は既に開発されているが、発光半値幅が狭いため、種々の分子の吸収に対応するためにはブロードな近赤外発光光源が必須である。近年、青色 LED とブロードな発光バンドを有する近赤外蛍光体の組み合わせによる近赤外 LED の開発が進められているが、発光効率や温度特性の観点から更なる特性向上が求められている。これまで、Cr³⁺や Cr⁴⁺添加蛍光体が精力的に研究されてきたが、一般に Cr³⁺の発光波長ピークは 780 nm から 1000 nm、一方 Cr⁴⁺は 1150 nm 以上に限定されており、1000 nm から 1150 nm の「スペクトルギャップ」が存在していた。このギャップを埋めるため、ペロブスカイト中の Ni²⁺の ³T₂から ³A₂への遷移を利用した蛍光体が、重要な代替案として浮上している。

Ni²⁺は[Ar]3d⁸の電子配置を採り、6 配位八面体サイトにおいて、³T₂→³A₂に帰属されるブロードな近赤外発光を示すことが知られている。図 1 に 3d⁸の田辺—菅野ダイアグラム

を示している。発光始準位である 3T_2 は、横軸の結晶場に敏感に変化するため、ホスト組成を調整することで結晶場を制御し発光波長をシフトさせることが可能である。例えば、6 配位八面体サイトを有する酸化物ペロブスカイトにおいては、 $YAlO_3:Ni^{2+}$ で 1100 nm、 $LaGaO_3:Ni^{2+}$ で 1250 nm をピークとしたブロードな発光が報告されており、組成によって発光波長がシフトしている[1]。前回の研究において、我々は電荷補償剤として Sn^{4+} を共添加した Ni^{2+} 添加 $LaAlO_3$ ペロブスカイトが、1070 nm にピークを持ち、さらに非常に熱的に安定した近赤外発光を示し、消光温度 (T_{50}) が 500 K を超えることを明らかにした[2]。この材料は実用的な NIR-LED 応用への高いポテンシャルを持っているが、その局所結晶構造と光学特性の根本的な関係、特に発光波長や結晶場強度が動的な構造変化にどのように応答するかについては、まだ完全には解明されていない。発光中心の環境を探る最も効果的な方法の一つは、「圧力」の印加である。ペロブスカイト構造において、結晶場強度 ($10Dq$) は B サイトの結合距離や A サイトに起因する構造歪みに非常に敏感である。圧力は、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた「物理的」な方法、あるいはイオン置換 (化学的圧力) による「化学的」な方法の両方で印加することが可能である。 Cr^{3+} 添加酸化物における物理的または化学的圧力の影響についてはいくつかの報告があるが、 Ni^{2+} 中心におけるこれら 2 種類の「圧縮」の定量的な比較の研究は数少ない。本研究では、物理的および化学的圧力の両方下での Ni^{2+} 添加 ABO_3 ペロブスカイトの発光特性を調査した。

2. 実験

ホスト組成として $LaAlO_3$ 、 $GdAlO_3$ 、および $LaAl_{1-x}Ga_xO_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) を選択し、固相反応法を用いて Ni^{2+} 添加ペロブスカイト蛍光体を作製した。出発原料には高純度の La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 NiO 、および SnO_2 を用いた。 Ni^{2+} の添加濃度は B サイトに対して 0.1 から 0.5 at% とし、電荷補償イオンとして等モル量の Sn^{4+} を共添加した。原料粉末をエタノール中でボールミルを用いて 1 時間混合した後、乾燥させた粉末を 1500°C で 10 から 20 時間、大気雰囲気下で焼成した。得られた焼成体は粉碎し、以降の評価に用いた。作製した試料の結晶相は、粉末 X 線回折 (XRD) により同定した。また、Ni の価数状態を確認するため、X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを測定した。フォトルミネッセンス (PL) および励起 (PLE) スペクトルの測定には、自作の光学系を用いた。また、物理的圧縮に対する応答を評価するため、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高圧下 PL 測定を行った。粉末試料をガasket の穴 (直径約 200 μm) に充填し、圧力媒体としてシリコンオイルを使用した。圧力はルビーの R_1 線のシフトから算出した。励起光源には 450 nm または 530 nm の半導体レーザーを用い、常圧から約 9 GPa までの範囲で PL スペクトルの変化を記録した。

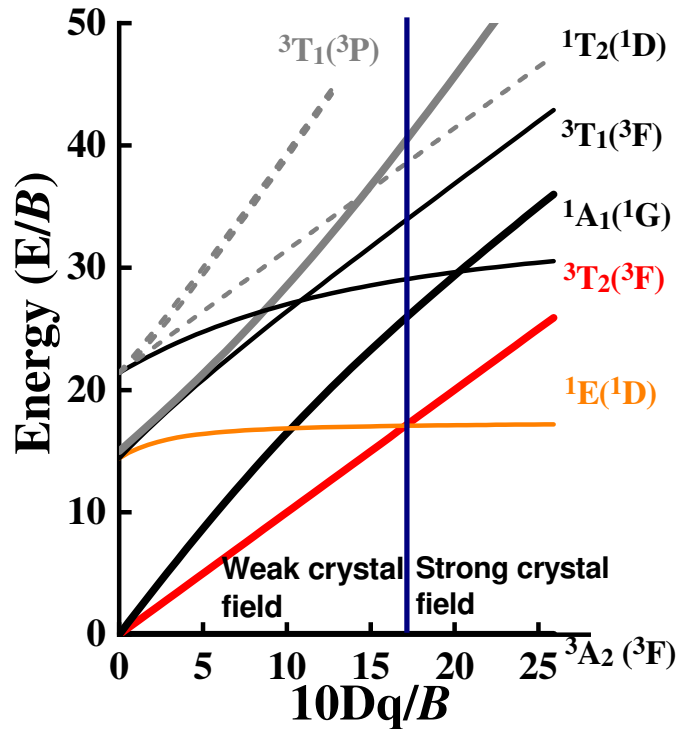
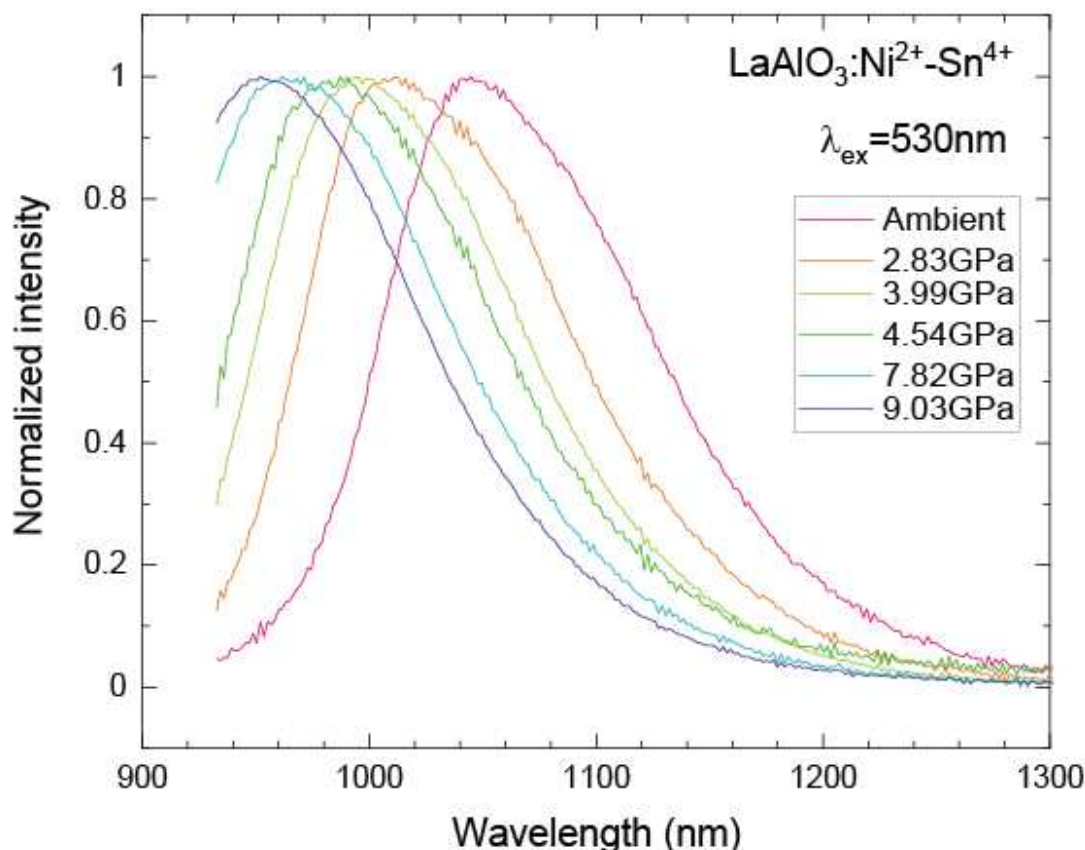


図 1 $3d^8$ 電子配置の田辺-菅野ダイアグラム

図2 各圧力での $\text{LaAlO}_3:\text{Ni}^{2+}-\text{Sn}^{4+}$ 近赤外発光スペクトル

3. 結果と考察

図2に $\text{LaAlO}_3:\text{Ni}^{2+}-\text{Sn}^{4+}$ (LAP:Ni-Sn) の PL スペクトルの圧力依存性を示す。530 nm の励起により、常圧において Ni^{2+} の ${}^3\text{T}_2$ から ${}^3\text{A}_2$ への遷移に割り当てられる 1070 nm (9346 cm^{-1}) を中心とする広帯域発光が観測された。また、物理的圧力の増加とともに連続的に短波長シフトを示し、9 GPa で発光ピーク波長は 950 nm を示した。この現象は、B サイトにおける Ni-O 結合距離の収縮により、結晶場分裂エネルギー (10Dq) が増大したことに直接起因する。図3に比較試料のルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) と LAP:Ni-Sn の発光エネルギーの圧力依存性を示す。LAP:Ni-Sn は、圧力に対する PL ピークエネルギーのシフト量は、 11.3 meV/GPa という直線的な傾きを示した。この圧力感度は、ルビーの R_1 線 (-0.93 meV/GPa) の約 12 倍も高いことがわかった。強結晶場環境にあるルビー中の Cr^{3+} は、 ${}^2\text{E}$ から ${}^4\text{A}_2$ へのシャープなスピン禁制発光を示し、 10Dq にほとんど依存せず、圧力に対してラカーパラメーターが低下するためにはわずかに低エネルギー

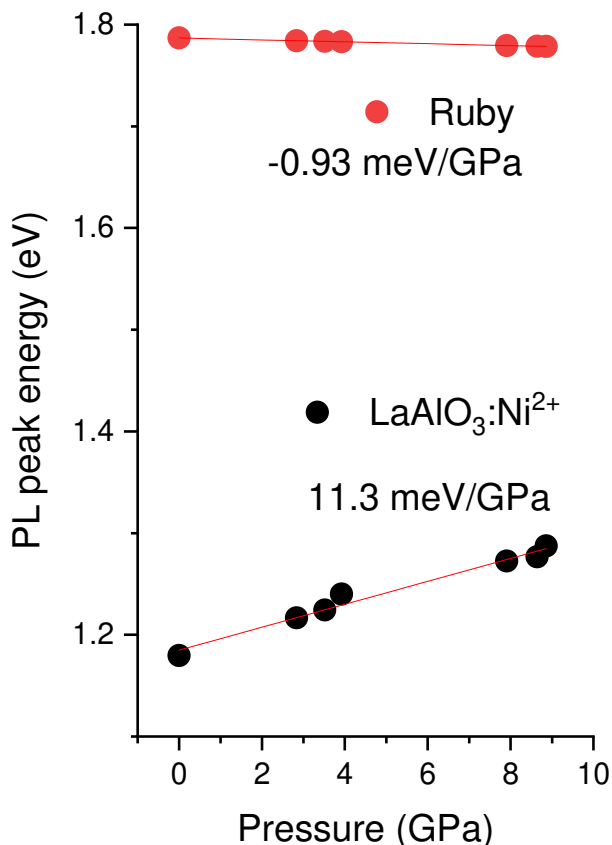


図3 発光エネルギーの圧力依存性

ギーシフトを示す。一方で、 Ni^{2+} の $^3\text{T}_2$ から $^3\text{A}_2$ への遷移は、励起状態のエネルギーレベル自体が結晶場強度に本質的に依存するスピン許容遷移であるため、圧力に対して大きな高エネルギーシフトを示した。この結果は、LAP:Ni が優れた NIR 発光体であるだけでなく、極めて感度の高い近赤外領域の圧力マーカーとして機能することを示唆している。

圧力の定量的な相関物理的圧力と化学的圧力の等価性を評価するため、 $\text{La}(\text{Al},\text{Ga})\text{O}_3$ (LAGP:Ni-Sn) 固溶体系における発光シフトと比較した。 Al^{3+} (イオン半径 0.535 Å) をより大きな Ga^{3+} (0.620 Å) で置換すると、格子膨張が誘起され、これは「化学的な除圧」として作用する。 Ga 含有量が $x=1.0$ まで増加するにつれて、発光ピークは 1070 nm から 1235 nm (154.81 meV) までシフトした。 LaAlO_3 と LaGaO_3 の B サイト八面体のサイズを比較すると、Al から Ga に置換することにより 12.5% の膨張が生じることが知られている。 LaAlO_3 (R-3c) の体積弾性率は約 190 GPa と報告されており、12.5% の膨張から 23.8 GPa の化学的な負の圧力が印加されたと考えることができる。この値から圧力感度を計算すると 6.5 meV/GPa となり、 LaAlO_3 :Ni-Sn の物理圧縮で観測された 11.3 meV/GPa よりも小さい値であることがわかった。これは、 LaAlO_3 から LaGaO_3 化学的膨張の場合、構成元素が変化しているため、単純な体積変化だけではなくホスト組成が変化することによるラカーパラメーターの変化の影響があると考えられる。

さらに、A サイト置換の影響を、 LaAlO_3 (LAP) と GdAlO_3 (GAP) ホストを比較することで調査した。図 4 に低温での発光励起スペクトルを示す。 La^{3+} (1.032 Å) をより小さな Gd^{3+} (0.938 Å) で置換すると、 $^3\text{T}_2$ から $^3\text{A}_2$ 発光の ZPL(ゼロフォノンライン)のエネルギーは、長波長シフト (20 meV の低エネルギーシフト) を示した。一方で、La から Gd への置換による化学的な圧力を考えると、物理的な圧縮と同様に単位格子の体積減少を示し、結晶場強度の増大が期待され短波長シフトが期待される。この一見矛盾する結果は、ペロブスカイト構造の応答によって説明できる。GAP では、A サイトカチオンが小さくなることで、構造を安定化させるために AlO_6 八面体の傾き (チルト) が大きくなる。この傾きにより、全体の体積と B サイト八面体サイズが収縮する。一方で、Al-O-Al の角

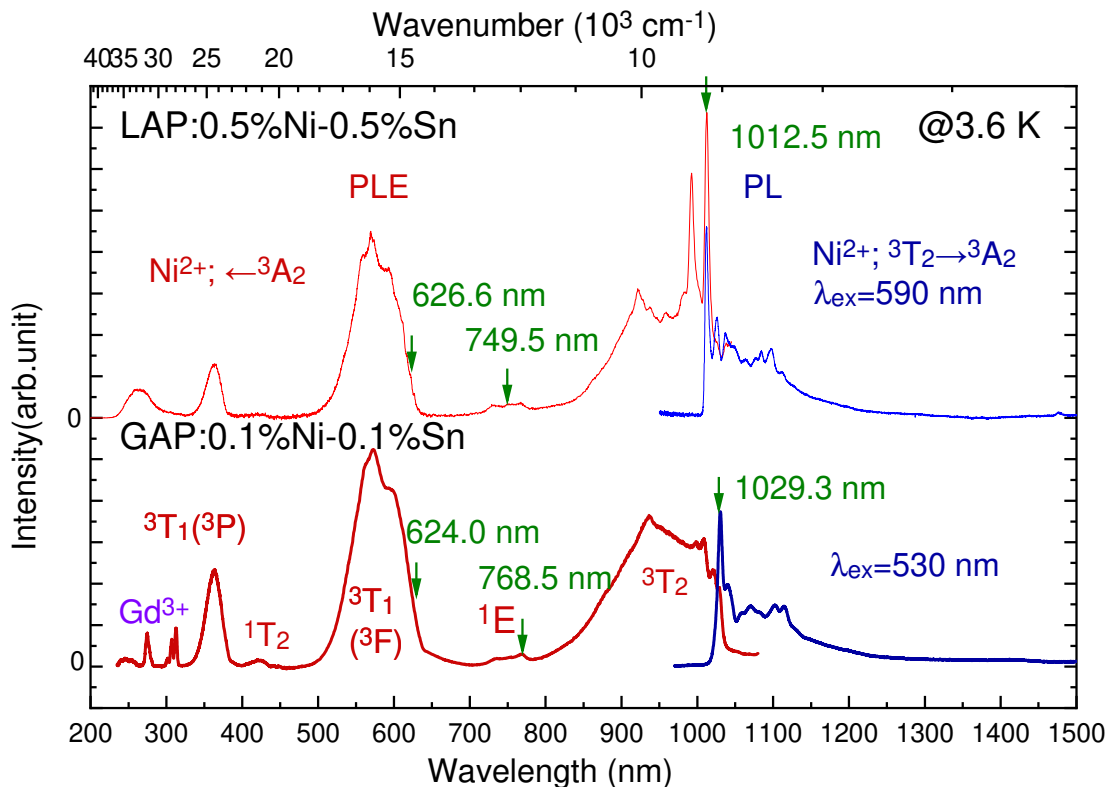


図 4 3.6 K における LaAlO_3 : Ni^{2+} - Sn^{4+} と GdAlO_3 : Ni^{2+} - Sn^{4+} の PL/PLE

度が LaAlO_3 では 176.24 deg、 GdAlO_3 では 156.57 deg であり、結合角が大きく変化していることがわかる。このことから、 GdAlO_3 では、酸素の 2p 軌道と Cr^{3+} の 3d 軌道との重なりが小さくなるために、結晶場強度が弱くなったと理解することができる。

4. 結論

本研究では、広帯域近赤外蛍光体として期待される Ni^{2+} 添加ペロブスカイト酸化物において、物理的圧力 (DAC) および化学的圧力 (組成置換) がその光学特性に与える影響を定量的に調査し、“物理的圧力に対する高感度応答”、“化学的圧力 (B サイト置換) との相関と非等価性”、“A サイト置換による「構造歪み」による結晶場強度変化”の知見を得た。ペロブスカイト構造における Ni^{2+} の発光特性は、単なる体積変化だけでなく、八面体の傾斜角を通じた軌道の重なり具合に強く支配されていることが明らかとなった。本知見は、特定の波長 (1000 nm-1150 nm) を狙った次世代近赤外蛍光体の精密な材料設計において重要な指針となるものである。

5. 参考文献

- [1] J. Koetke, G. Huber, K. Petermann, *J. Lumin.* **1991**, 48-49, 564.
- [2] J. Ueda, T. Minowa, J. Xu, S. Tanaka, T. Nakanishi, T. Takeda, and S. Tanabe, *ACS Appl. Opt. Mater.* **1**, 1128-1137 (2023).