

d-d 電子遷移蛍光温度計における遷移金属の結晶場制御による 高感度温度域チューニングの実証

京都大学 大学院地球環境学堂 田部勢津久

Setsuhisa Tanabe

Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

Luminescence thermometry using phosphor nanoparticles as temperature probes has various advantages over conventional thermometers, such as non-contact remote measurement, high spatial resolution, quick response, high accuracy, and so on. In this article, the principle of Boltzmann thermometry by phosphor materials with a single luminescent center such as lanthanoid ions is described and the discovery of Cr^{3+} doped new phosphor materials with superior functions than conventional materials are introduced. Due to the sensitivity of 3d electronic levels against the crystal field, the Cr^{3+} doped phosphors can be a flexible luminescence thermometer for wide temperature ranges by choosing the host materials with various crystal field strengths.

1. はじめに

無機蛍光体材料は種々のカラーディスプレイ、放射線検出シンチレータ、蛍光灯照明、青色発光ダイオード (LED) の発明の直後に開発された白色 LED 照明など生活のあらゆるところで用いられる重要な要素材料であり、用途に応じた光物性を示す材料開発、機能発現研究が盛んに行われている[1]。例えばLED照明用の蛍光体においては、青～近紫外の窒化物 LED 光を効率よく長波長可視光に波長変換し白色スペクトルを実現する蛍光体が用いられるが、LED チップ温度が 200°C 近くに達するため、室温での光吸収、発光特性のみならず、より高温において発光効率低下(温度消光)しない材料が求められる[2]。励起状態における電子占有率分布や発光にかかわる種々の物性パラメータの温度・組成依存性とそれに伴う温度消光原因およびその化学組成・電子構造依存性の調査が重要であり、これまでに局在発光中心の基底および励起状態の振動ポテンシャル放物線を用いた配位座標モデルなど何種類かのモデルによる光物性の理解と説明が行われてきた[1]。

明るく光するという性質を直接利用した応用以外に、蛍光体の光物性の環境変化を利用して、圧力センサーとして利用する応用がある。物質の化学ポテンシャル μ に対応するフェルミエネルギー ϵ_F やその上側と下側にそれぞれ位置する伝導帯と価電子帯は、同じく圧力印可によって上昇(係数であるモル体積 V_m は常に正)する。

かように圧力や温度は自然科学全般において重要な変数パラメータであり、物質の物性、電子状態も大きく依存しているため、精密評価が重要である。例えば固体物性物理学の分野ではダイヤモンドアンビルセル等の印加装置を用いて高压下での物性探索研究が盛んに行われている[3]。この時に用いられる圧力評価法がルビー蛍光法であり、測定系に共存させた圧力センサーであるルビー結晶中の Cr^{3+} イオン(3d³ 電子配置)の励起 2E 準位から基底 4A 状態(=4 重項)への、線幅の鋭いゼロフォノン電子遷移による R 線蛍光(～693 nm)の波長シフトの圧力依存性から、印加圧力を見積もるという方法である。

本稿ではもう一方の重要な熱力学変数である温度を(主に常圧で)測定する蛍光サーモメトリについて紹介したい。

応答性が速く、空間分解能の高い方法による精密な温度分布計測は、生物学、医学、工学などあらゆる分野の技術プロセスにおいて必要不可欠である。測定対象に分散させたプローブナノ粒子からの蛍光を利用した温度計は蛍光温度計と呼ばれ、温度に対する発光強度、波長シフトや線幅、蛍光寿命、蛍光強度比などの変化から、逆に温度を測定

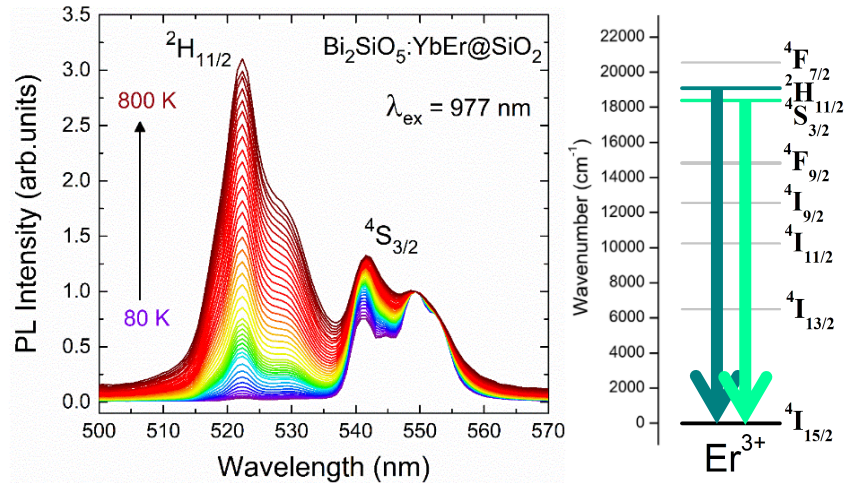


図 1 (a) Bi_2SiO_5 粒子中に添加した Er^{3+} イオンによる可視域アップコンバージョン発光スペクトルの温度変化[6]. (b) Er^{3+} イオンの 4f 電子エネルギー準位と 500nm 帯域発光遷移[7]

できる温度計となる．一方で既存の熱電対や赤外放射計による温度測定は，IC チップや生体内での細かい空間分解能での温度分布測定を期待することは不可能であろう．蛍光温度計のなかでも，蛍光強度比 *LIR* (Luminescent intensity ratio) を利用した手法は，他の原理による蛍光温度計に比べ，高速で正確な測定評価が簡便であるという利点を有する．例えば，ホスト材料内に 2 種類の発光中心イオンを共存させ，両者間のエネルギー移動の温度依存性を利用して，各々の発光強度比から温度を推定することもできる．対して，単一発光中心元素内の熱的に結合された 2 つの励起状態から生じる発光の強度比は，多くの場合 Boltzmann 分布の原理により発光強度比を記述できるため，最も信頼できる手法の 1 つである[4,5]．

近年，無機固体中のエルビウム Er^{3+} やネオジム Nd^{3+} などのランタノイドイオンの 4f 電子遷移による発光スペクトル強度比を利用した Boltzmann 分布型蛍光温度計が活発に研究されている．例えば Er^{3+} イオンは 4f¹¹ 電子配置に由来する図 1 のようなエネルギー準位を有しており，このうち 510～560 nm の波長領域に観測される， $^4\text{S}_{3/2}$ と $^2\text{H}_{11/2}$ 準位から基底状態への遷移に伴う 2 つの発光帯は紫外線や青色光のみならず，生体透過率の高い近赤外光レーザダイオードでも多段階アップコンバージョン励起でき[6]，容易にスペクトル測定ができる発光中心イオンであるため，最初にサーモメトリの研究対象となった[4]．

一方， Nd^{3+} イオンの一例としてイットリウムアルミナムガリウムガーネット(YAGG) ホスト中に添加した同イオンの 800～900 nm 波長域の発光スペクトルを図 2(a) に示す． Nd^{3+} では $950 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ 程度のエネルギー差をもつ $^4\text{F}_{3/2}$ と $^4\text{F}_{5/2}$ 準位の 2 つの励起準位からの近赤外発光を利用できる．主要発光遷移は下準位とのエネルギーギャップが大きく，量子効率の高い $^4\text{F}_{3/2}$ 励起準位を始準位とする発光でいくつもあるが，有名な Nd:YAG レーザの主要遷移は 1064 nm の $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 遷移であり，4 準位系励起発光が利用されている．サーモメトリでは終準位が基底状態 $^4\text{I}_{9/2}$ の 900 nm 帯発光(図 2(b))を用いることが多い．主な理由は生体透過性が高い波長帯であること，検出器にシリコン CCD (感度波長域 < 1000 nm) を用いられること，上の $^4\text{F}_{5/2}$ 準位からの発光(～800 nm)が他の遷移発光に重ならないため，温度評価のための積分強度比解析が容易に行えることが挙げられる．図 2(c) には両発光帯の積分強度比 *LIR* の温度依存性を Arrhenius プロットした結果を示す．発光強度は始準位の電子占有率に比例するため，広い温度範をさるだろう．300～800 K の温度範囲の傾きから見積もった準位間エネルギー差 ΔE は 880 cm^{-1} であった．

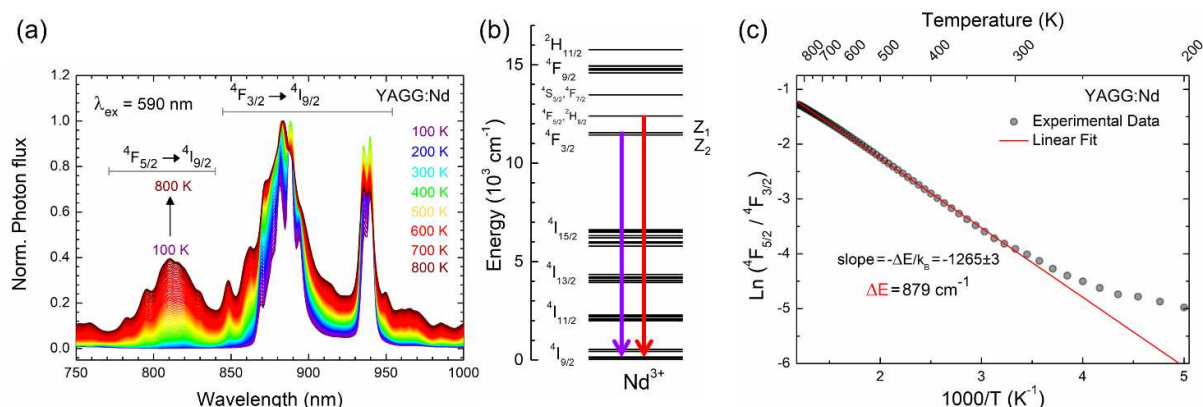


図 2 (a) YAGG 中に添加した Nd^{3+} イオンによる近赤外域発光スペクトルの温度変化. (b) Nd^{3+} イオンの 4f 電子エネルギー準位と発光遷移. (c) ${}^4\text{F}_{3/2}$ 発光に対する ${}^4\text{F}_{5/2}$ 発光強度比温度依存性の Arrhenius プロット[8]

2. Cr^{3+} 添加酸化物における蛍光温度計原理の発見と設計概念

1960 年に報告された史上最初のレーザ材料が、3d 遷移金属である Cr^{3+} イオンを発光中心とするルビーであるにも拘わらず、実用化されている固体レーザや蛍光体材料の発光中心の 90% は 4f 元素であるランタノイド(希土類)イオンである。事実、 Cr^{3+} イオンに関しては、ルビー、アレキサンドライトやエメラルドに代表されるように、ホスト中の局所結晶場に敏感に変化する多様な着色と発光特性を示す中心イオンであるものの、レーザ(と宝石?) 以外に実用蛍光体としての応用例は少ない。

3d³ 電子配置に由来する、 Cr^{3+} の二つの励起準位 ${}^2\text{E}$ (R 線の始準位) と ${}^4\text{T}_2$ は熱的に結合しており、両準位から基底 ${}^4\text{A}_2$ 準位への遷移による発光は大きな温度依存性を示す。我々は 2016 年以来、この発光強度比が蛍光温度計として利用でき、優れた性能を示すこと、および希土類蛍光体を上回る利点があることを実証してきた[9-12]。この Cr^{3+} 添加蛍光体における $({}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2)/({}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2)$ 発光強度比 $I_{\text{T}}/I_{\text{E}}$ は、始準位の電子占有率の比に比例するため、Boltzmann 分布に基づくと考えられ、以下のようにモデル化できる。

$$LIR = \frac{I_{\text{T}}}{I_{\text{E}}} = D \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{TE}}}{k_{\text{B}}T}\right)$$

ここで、 I_{E} と I_{T} はそれぞれ ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 遷移と ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 遷移の発光強度、 E_{TE} は ${}^4\text{T}_2$ と ${}^2\text{E}$ の間のエネルギーギャップ、 k_{B} はボルツマン定数、前置指数項 D は次式で表され、

$$D = g_{\text{T}} h \nu_{\text{T}} A_{\text{T}} / g_{\text{E}} h \nu_{\text{E}} A_{\text{E}}$$

ここで、 h はプランク定数、 g_i は励起準位の多重度、 ν_i は遷移周波数、 A_i は自然放出確率で、添え字の T, E はそれぞれ ${}^2\text{E}$, ${}^4\text{T}_2$ 準位を示す。四重項 (スピン量子数 $S=3/2$) 間の遷移の A_{T} は $\Delta S=0$ のスピン許容遷移であるため、 ${}^2\text{E}$ からのスピン禁制遷移の確率 A_{E} より 3 桁高い値を採る。その結果 Cr^{3+} イオンにおける D は大きな値を示す、という希土類蛍光体にはない特長を有する。

Cr^{3+} を利用した Boltzmann 分布型蛍光温度計の原理の概略図を図 3 に示す。適切な結晶場を有する Cr^{3+} 蛍光体を選択すると、広い温度範囲でシャープな ${}^2\text{E}$ とブロードな ${}^4\text{T}_2$ からの発光両方が観測されるが、ピーク分離が容易であるだけでなく、第一生体窓波長域 (650-950 nm) に位置するため、生物学的プローブ応用に適している。温度上昇とともに ${}^2\text{E}$ 発光強度は減少し、電子占有率上昇に伴い ${}^4\text{T}_2$ 発光は増加、結果として $I_{\text{T}}/I_{\text{E}}$ の LIR は温度と共に増加する(図 3a)。関連する 3 つの準位の振動ポテンシャルを配位座標で描くと図 3b となり、蛍光温度計の特性を決める ΔE_{TE} は、 ${}^2\text{E}$ のポテンシャル曲線の底から ${}^4\text{T}_2$ のポテンシャル曲線との交点までと定義される。LIR を温度に対して Arrhenius プロットを

行くと、その傾きから Boltzmann 分布に従う ΔE_{TE} (および成立する有効温度範囲)が決定できる(図 3c). 実はルビー結晶は結晶場強度が強過ぎるため、 R 線のみが室温および低温で観測され、レーザー母体としては優れているものの、 4T_2 発光が弱すぎて、観測スペクトルの LIR を利用した蛍光温度計としては 400 K 以下の温度では適さない。

希土類 4f 電子と異なり、遷移金属イオンの電子エネルギー状態は、局所的な周囲の結晶場(CF)の影響を強く受ける。田辺・菅野ダイアグラムでは、3d 電子エネルギー準位を、一般的に CF 強度($10Dq$)と Racah パラメータ(B, C)の関数として記述することができる。ホスト選択により Cr^{3+} 蛍光体を温度計として作動させるためには、任意の温度範囲において 4T_2 および 2E の両準位からの発光が観測される必要がある。したがって、最初の要件は、田辺・菅野ダイアグラムにおいて、目的とする温度範囲で熱的に平衡状態をとるように、中間的な結晶場のホストを選択し、 2E と 4T_2 のエネルギー差を小さくすることが求められる。

Cr^{3+} イオンを固溶でき、かつ中間的な結晶場を実現可能な八面体サイトを有した酸化物の中で、ムライト型 $Bi_2M_4O_9$ ($M = Ga$ および Al) 化合物においては、 Bi^{3+} イオンの $6s^2$ 孤立電子対によって誘発される特異な歪んだ八面体サイトが Cr^{3+} 発光特性に興味深い影響を与える(図 4a) [9]。 $Bi_2Al_4O_9$ と $Bi_2Ga_4O_9$ における八面体サイトの平均 M-O 結合距離は、それぞれ 1.914 Å と 1.993 Å である。両方のホストにおいて、室温において ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ スピン許容遷移と ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ スピン禁制遷移 (R 線) が観測され(図 4b, 4d), 結晶構造の特徴から予測したとおり、中間的な結晶場を有することが確認された。観測されたシャープな 2E 発光とブロードな 4T_2 発光は、Racah パラメータ B で規格化された結晶場強度 $10Dq/B$ は、 $Bi_2Ga_4O_9$ と $Bi_2Al_4O_9$ で、それぞれ 23.1 [9] と 24.6 [12] の値をとることがわかった。 $Bi_2Al_4O_9$ における $[AlO_6]$ サイトにある Cr^{3+} は、 $Bi_2Ga_4O_9$ の $[GaO_6]$ サイトと比較し、結晶場強度が強いことがわかり、これは図 4b の結合距離から予測されたエネルギー関係と合致する。発光スペクトルの温度依存性から、温度上昇とともに 2E 発光強度は減少、 4T_2 発光は増加し、温度変化により 2E と 4T_2 準位の占有率が変化したことが反映されている。

Cr^{3+} を利用した蛍光温度計のランタノイド系の蛍光温度計に対する大きな違いの一つは、2 つの励起準位間(2E と 4T_2)で配位座標オフセット (振動ポテンシャル放物線の極小座標 (= 平衡原子間距離) のズレ) が存在することである(図 3b)。したがって、光吸収スペクトルから、配位座標モデルにおける垂直遷移に対応する吸収エネルギー位置は決定できるが、格子緩和後の 4T_2 エネルギー位置を正確に決めることができない。なお、ランタノイドの 4f 準位は配位座標オフセットが全てゼロなので、吸収スペクトルから 2 準位間のエネルギー差を決定できる。 LIR の Arrhenius プロットから Boltzmann 則に従う蛍光温度計の信頼できる温度範囲と活性化エネルギーを決定することができる一方で、他の方法によってその活性化エネルギーが妥当であるか検証する必要がある。 $Bi_2Ga_4O_9 : Cr^{3+}$ において、我々は ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 遷移のみの温度消光挙動を調べ(図 4c), 単一障壁モデルに

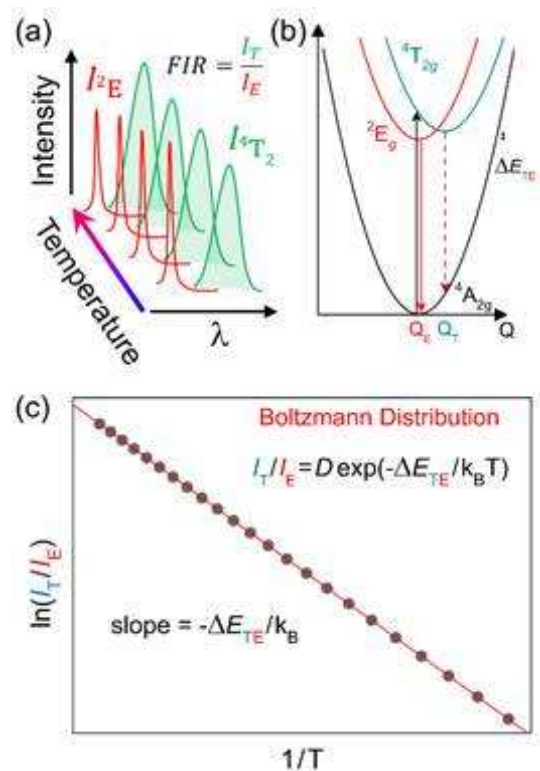


図 3 (a) Cr^{3+} イオン発光スペクトルの温度変化の典型例. (b) Cr^{3+} イオンのエネルギー準位の配位座標モデル, (c) 発光強度比の Arrhenius プロット[7]

よるフィッティングによって、活性化エネルギーが $410 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ であることを明らかにした[10]．この値は、Arrhenius プロットから推定された $390 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ と良好な一致を示した[9]．活性化エネルギーの妥当性を確認する別の方法は、低温の発光・励起スペクトル分析から Hung -Rhys パラメータ(S)とフォノンエネルギー($\hbar\omega$)を見積もり、より正確な配位座標モデルを作成し、 ΔE を求めることである．導出説明は省くが、

$$\Delta E_{\text{int}} = \frac{(E_E^0 - E_T^0)^2}{4S\hbar\omega}$$

の関係式より、 2E 準位のポテンシャル曲線の底から 4T_2 のポテンシャル曲線との交点までのエネルギー差を見積もることができる[12]．ここで、 E_E^0 は R 線のエネルギー、 E_T^0 は 4T_2 吸収のピークエネルギーである． $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9 : \text{Cr}^{3+}$ に対して計算された ΔE_{int} は 796 cm^{-1} であり、Arrhenius プロットから推定された $\Delta E_{\text{TE}} = 726 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ の値と良く対応している(図 4e)．

3. 低温、生理学的温度、高温度域での蛍光温度計の性能

蛍光温度計の性能は、その LIR の温度に対する変化率として、相対感度

(S_r) および絶対感度 (S_a)、温度分解能 (ΔT) などのパラメータを使用して評価される．絶対感度と相対感度は次のように定義される．

$$S_a = \left| \frac{\partial LIR}{\partial T} \right|,$$

$$S_r = \frac{1}{LIR} \left| \frac{\partial LIR}{\partial T} \right| = \frac{\Delta E}{k_B T^2}$$

ここで、 S_a は温度による変化の程度の尺度であり、 S_r は絶対感度を LIR で規格化した値で、異なる手法を用いたレシオメトリック蛍光温度計との性能を比較できる性能指数である．

また、 Cr^{3+} の結晶場制御による 2E - 4T_2 間の相対的なエネルギーギャップの調節は、生体温度内分布測定用途とは異なる測定範囲の温度計の設計を可能にする．

これまでに見出した両極端な2例として、スピネル型 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ は、広い高温域の温度範囲での温度計としての可能性を有し[11]、反対にペロブスカイト型 $\text{CaHfO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ は低温域での蛍光温度計として有望である[12]．つまり、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ においては、CF

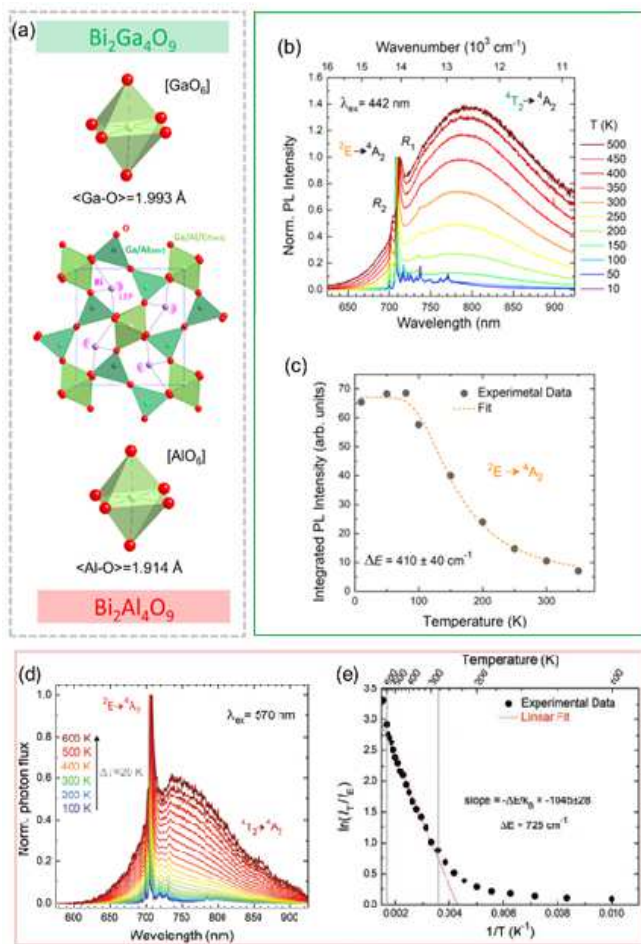


図 4 (a) ムライト型 $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ ($M = \text{Ga}, \text{Al}$) 結晶の構造、 $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9 : \text{Cr}^{3+}$ の (b) PL スペクトルの温度依存性[9] と (c) 2E 発光の積分強度の温度依存性、 $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9 : \text{Cr}^{3+}$ の (d) PL スペクトルと (e) LIR の温度依存性[12]．

が比較的強いため, ${}^2\text{E}$ - ${}^4\text{T}_2$ 間のエネルギー差が 1744 cm^{-1} と大きく, 250 K から 700 K の広い温度範囲で Arrhenius プロットにおける直線性を示す(図 5). なお, 300 K において S_r は $2.8\% \cdot \text{K}^{-1}$ で, 700 K まで S_r は $0.5\% \cdot \text{K}^{-1}$ より高い値を示した. ペロブスカイト型 CaHfO_3 においては Cr^{3+} が占有する B サイトの Hf^{4+} のイオン半径が大きいため, CF が弱く, ${}^4\text{T}_2$ - ${}^2\text{E}$ 間のエネルギー差が $21 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ と狭くなり, Arrhenius プロットの直線性成立範囲は 40 K から 150 K の範囲であった(図 5). なお, 40 K において S_r は $1.9\% \cdot \text{K}^{-1}$ であった. この新しい極小 ΔE を有するホスト材料の光物性確認により, 低温でも作動する温度計材料群の可能性実証に成功したと考えている.

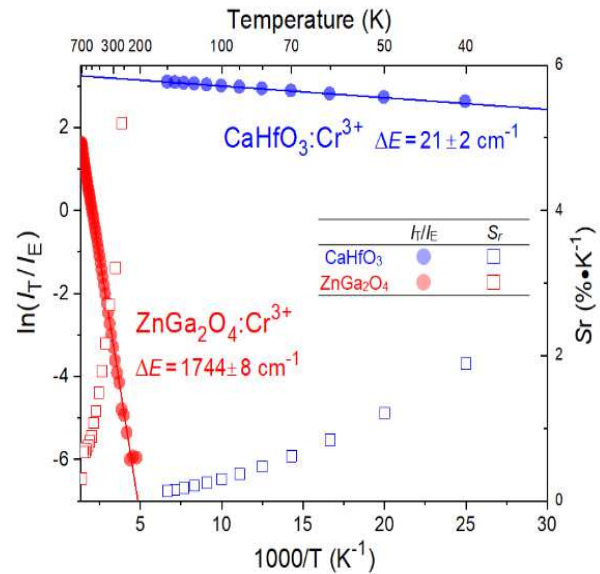


図 5. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ および $\text{CaHfO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ 温度計の LIR の Arrhenius プロットと相対感度の温度依存性[11,12]

4. 謝辞

本研究は日本板硝子材料工学助成会に援助を受けた。謝意を表する。

5. 参考文献

- [1] 田部勢津久, 上田純平, 「光と物質の量子相互作用ハンドブック」 (エヌ・ティー・エス出版, 荒川泰彦監修) 第 3 編 各物質・構造における量子相互作用, 第 18 章: 蛍光体材料, p.517 (2023).
- [2] 田部勢津久, 中西貴之, 「LED 照明の高効率化プロセス・材料技術と応用展開」 (Science & Technology) 「第 5 章: 構成材料, 第 1 節: 白色 LED 用希土類蛍光体の発光特性とその評価」, p.142 (2010).
- [3] 例えば, 藤原直樹, 京都大学低温物質科学, **32**, 3 (2018).
- [4] E. J. McLaurin, L. R. Bradshaw and D. R. Gamelin, *Chem. Mater.* **25**, 1283 (2013).
- [5] C. D. S. Brites, S. Balabhadra and L. D. Carlos, *Adv. Opt. Mater.* **7**, 1801239 (2018).
- [6] S. Tanabe, et al., *Phys. Rev. B* **45**, 4620 (1992).
- [7] M. Back, S. Tanabe, et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **3**[3], 2594 (2020).
- [8] M. Back, J. Xu, J. Ueda, S. Tanabe, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **131** [4], (2023) 57 (2023).
- [9] M. Back, E. Trave, J. Ueda, S. Tanabe, *Chem. Mater.* **28**, 8347 (2016).
- [10] M. Back, J. Ueda, M. G. Brik, T. Lesniewski, M. Grinberg, S. Tanabe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 41512 (2018).
- [11] J. Ueda, M. Back, M. G. Brik, Y. Zhuang, M. Grinberg, S. Tanabe, *Opt. Mater.* **85**, 510 (2018).
- [12] M. Back, J. Ueda, J. Xu, K. Asami, M. G. Brik, S. Tanabe, *Adv. Opt. Mater.* **8**, 2000124 (2020).