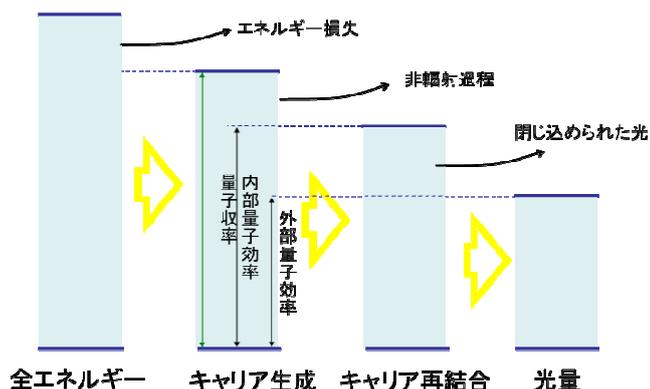


発光効率

北林賢一、那脇洋平、宮本瑤子、藤原康司、山田紘太郎

エネルギーを光に変えるにはいくつかの段階を経る必要がある。エネルギーをキャリアに与え、キャリアが再結合することで光がでるのだ。また、その際にも、エネルギーの損失や、非輻射の過程、閉じ込められた光などがある。図に見られるように、全エネルギーからエネルギー損失と非輻射過程を差引いたものを全エネルギーに対する量子収率。または全エネルギーに対する内部量子効率といい、閉じ込められた分の光を差引いたもの、つまり観測できた光を全エネルギーに対する外部量子効率と呼ぶ。すなわちそれは光量に値する。

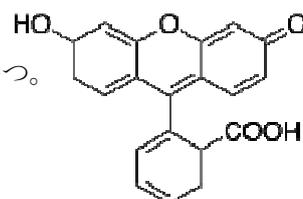


我々はこれから、蛍光色素、蛍光体、半導体と経て、この量子効率について、言及していく。

蛍光色素

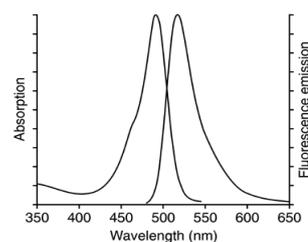
照射された光のエネルギーを吸収して発光する色素。実験でプローブなどに利用され、化合物の構造でフルオレセイン類、ローダミン類、クマリン類、ピレン類、シアニン類などに分類される。

吸収によって励起された蛍光分子に吸収された光子数と、蛍光によって放出された光子数の比を量子収率と呼び、色素によって固有の値を持つ。



例) fluorescein

励起波長 488nm 量子収率 0.71



Fluorescein の吸収・蛍光スペクトル

希土類蛍光体

色素	励起波長/nm	量子収率
BPPBI	576	1
テトラメチルローダミン	514	0.28
Cy3	532	0.14
eGFP	488	0.60

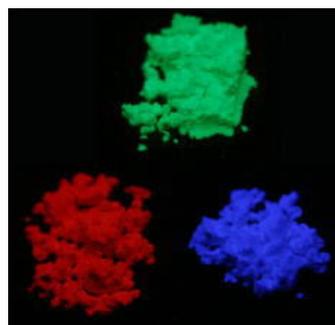
蛍光体は一般的に粒系が数ミクロンの粉体で、個々の粒子は単結晶に近い。母体結晶に微小の不活剤を固容させ、それぞれの組成、種類を変えることにより様々な「光」が得られる。そして、希土類を不活剤にしているものが希土類蛍光体である。その中でも内部量子効率が96%と高いものもある。

希土類蛍光体でよく使われている Eu^{2+} は 4f-5d 許容遷移の吸収帯によって効率よく励起エネルギーを吸収及び発光できる。

さらに、ひとつの基底状態への遷移であり、発光帯の幅が狭く、色純度の良い発光（＝発光帯の幅が広い→色純度の悪い発光）が得られるので効率の良い蛍光体を作成する事ができる。そして、青緑色発光の $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ は、青色部（ピーク波長 480nm 付近）に吸収帯が伸びていて太陽光や蛍光ランプの光で光らせることができる。

そのほかにも、不純物として Dy^{3+} を添加することによって適度の深さのトラップを導入したものは蓄光蛍光体として用いられている。

蛍光体はブラウン管テレビの発展とともに開発が盛んになり（1950年代～）、1970年代には現在の蛍光体の組成が確立されてきました。最近の研究ではディスプレイの高精細化に伴って使用する蛍光体の微粒子化が強く望まれています。しかし、一般的に微粒子化することで結晶性が悪くなって光らせるためのエネルギーが奪われて、あまり光らなくなる。そこで、微粒子化しても従来の蛍光体の発光強度の劣らないものを作る研究などが盛んに行われている。



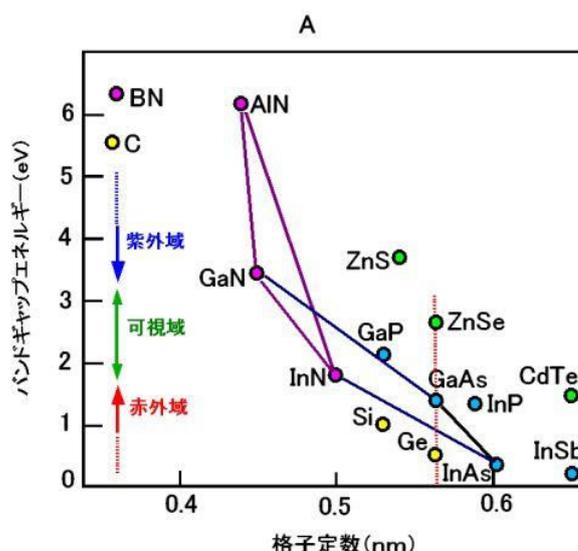
紫外励起蛍光体の特性

品名(略称)	組成
赤色: P22-RE3	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$
緑色: P22-GN4	$\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$
緑色: LP-G3	$(\text{Ba}, \text{Mg})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}, \text{Mn}$
青色: LP-B1 (SCA)	$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{C}_2:\text{Eu}$
青色: LP-B4 (BAM)	$(\text{Ba}, \text{Mg})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$

半導体

半導体とは、一般的に電気伝導度が金属と絶縁体の中間に位置する物質である。この物質では、バンド構造がギャップを持つ。このギャップが可視光領域を含んでいるため、様々な発光素子として用いられている。

半導体はエレクトロニクスの分野で技術が発達しているが、シリコンは発光効率が低いため発光素子としては用いることが難しい。そのためガリウム砒素や、窒化ガリウムなどの半導体が発光素子としてよく用いられる。これらの物質で発光効率を上げるために高純度の結晶成長方法やデバイスの作成方法などが研究されている。



蛍光色素、蛍光体、半導体の応用例

蛍光プローブ

生きたままの細胞で分子をイメージングするには、特殊な蛍光プローブが必要である。蛍光プローブは、標的とした分子を特異的に認識し、蛍光によって細胞内外の分子を描出する役割を果たす。

イメージングに挑戦された分子の代表例として、イノシトール三リン酸 (IP_3) を挙げる。 IP_3 は、神経伝達物質やホルモン刺激で産生されるセカンドメッセンジャーであり、小胞体内からのカルシウム放出を惹起して細胞内カルシウム濃度を上昇させる役割を担う。 IP_3 で制御される細胞内カルシウム濃度変化は複雑な時空間的特徴を持つ。細胞の中あるいは細胞間を波のように伝わっていくカルシウム波と呼ばれる空間的パターンやカルシウム濃度の上昇低下を繰り返すカルシウム振動と呼ばれる時間的パターンを形成する。 IP_3 をイメージングすることによって、複雑なカルシウム濃度上昇パターンの形成する機構に迫ることが可能となりうる。

プローブを作製するにあたり、 IP_3 を認識する部品として蛋白質を用いた。その蛋白質としてホスホリパーゼ Cd_1 の PH ドメインを採用し、この PH ドメインは IP_3 および IP_3 の前駆体である PIP_2 (ホスファチジルイノシトール 4,5 二リン酸) を結合する。PH ドメインにオワンクラゲ由来の GFP という蛍光性蛋白をつないで GFP-PHD という蛍光プローブを作製した。GFP-PHD は、細胞内 IP_3 濃度が低い静止時には PIP_2 に結合するため細胞膜に存在するが、 IP_3 濃度が上昇すれば、 PIP_2 との結合が外れて IP_3 に結合し、結果的に GFP-PHD は細胞膜から細胞質へと移動する。この細胞質移行によって IP_3 の細胞内動態をイメージングすることができる仕組みである。(図 1)。

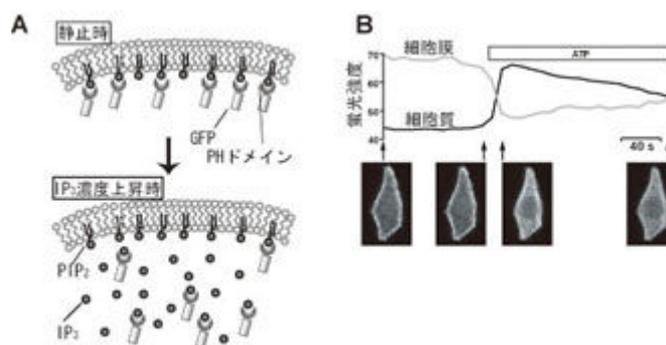


図1

(A) GFP-PHD による IP_3 濃度測定原理 (B) IP_3 濃度の時間変化と蛍光画像

蛍光灯

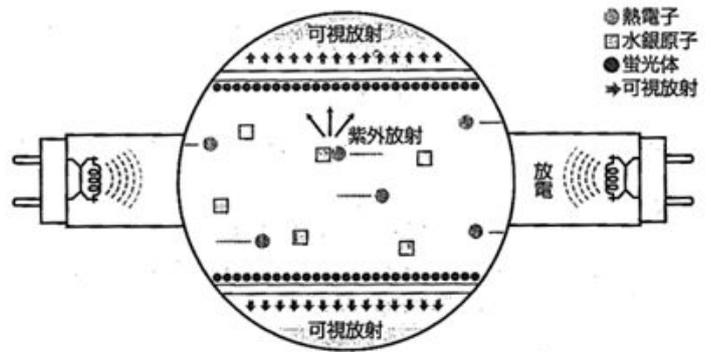
消費電力 白熱電球の 1/4~1/5

寿命 白熱電球の 2~6 倍

白熱電球と比べて光量の割に消費電力が低いので長時間連続で点灯する用途に向いているが、点滅を繰り返す用途には不向きである。発光効率では 15lm/W の白熱電球に対して 60-70lm/W である。

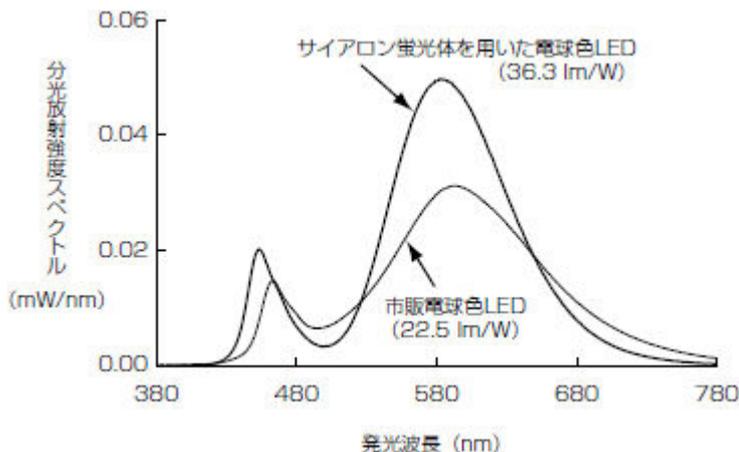
白熱電球と比べて長寿命である。2009 年発売のもので寿命は 6000 - 13000 時間。

低消費電力を武器に白熱電球からの置き換えが進められているが、LED の発達に伴い登場しつつある LED 照明の低価格化との関係や、脱水銀の動きの影響が注目される。電気エネルギーを直接光エネルギーに変換する LED と比較して、発光効率が低く、寿命が短い。



白色 LED

p 型の半導体と n 型の半導体の pn 接合を用いることによって電流励起によって発光する機構を作ったものを LED と呼んでいる。白色 LED とは、青や紫外で発光する LED によって黄色や赤、緑で発光する蛍光体を励起することによって人の目で白色に見える発光デバイスである。電球に比べて効率が非常に高く、蛍光灯の効率もこえたため市場への普及が見込まれている。



LED の発光スペクトル

480nm 以下のピークが半導体による発光でこの波長によって蛍光体を励起し 580nm のピークの発光を示している。