



## 応用物理学会秋季学術講演会 注目講演プレスリリース

2023年 9月 11日

Ce<sup>3+</sup>添加フッ化硫化物が示す特異的な近赤外発光の圧力依存性評価  
Characterization of Anomalous Near-Infrared Luminescence in Ce<sup>3+</sup>-Doped Fluorosulfide through High-Pressure Spectroscopy

### 近赤外光LED開発に高いポテンシャルを持つ フッ化硫化物蛍光体の開発と物性評価

産総研<sup>1</sup>, 北陸先端大<sup>2</sup>  
○北川 裕貴<sup>1</sup>, 上田 純平<sup>2</sup>  
E-mail: kitagawa.yuuki@aist.go.jp

#### 【発表概要】

- ・ 紫～青色励起において、750ナノメートルのピーク波長を持つフッ化硫化物蛍光体（ $\alpha$ -YSF:Ce<sup>3+</sup>）を開発
- ・ 超高压環境下における光物性評価で、発光のメカニズムの解明を進める
- ・ 画期的なイメージング・センシングデバイスを実現する近赤外光LEDへの応用が期待される

国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノ材料研究部門の北川裕貴研究者らによる研究グループは、イメージング・センシングデバイス用光源等において需要がある波長780～1700ナノメートルの近赤外（NIR）光の光源を探索している。同研究グループは、紫～青色励起におけるフッ化硫化物蛍光体（ $\alpha$ -YSF:Ce<sup>3+</sup>）が750ナノメートルのピーク波長を持つ広帯域発光を示すことを見出した。同蛍光体は、発光波長の長波長シフト化も見込まれ、食料の非破壊による成分分析や、医療用のイメージング・センシングデバイスなどの光源となる近赤外光LEDの候補材としての高いポテンシャルを持つとされる。本研究は、このフッ化硫化物蛍光体の物性評価を行い、特殊な近赤外（NIR）発光のメカニズムを明らかにすることで、将来的な応用を目指すものだ。

【詳細】

## さまざまな光機能性材料を生み出す「光のデザイナー」

「光機能性材料」あるいは「蛍光体」とは、光に反応し何らかの物理的・化学的機能を示す機能性材料のことを指す。これらの材料は、それぞれが持つ特性に基づいて光の吸収、放出、変換などの機能を発揮する。光機能性材料は、身近なところでは蛍光灯やLED照明に幅広く使われている。近年では半導体レーザーと組み合わせることによるハイパワー照明など、研究開発が加速している。

北川裕貴研究員らの研究グループは、光機能性材料の構造や電子状態をデザインし、既存の機能を改善・向上したり、新しいデバイス応用の開拓を促す材料を開発することに取り組む、いわば「光のデザイナー」だ。

「私の研究のモチベーションは、高効率な発光を生むための材料探索です。シリコンやダイヤモンド、酸化物や窒化物などに代表される『無機セラミックホスト』に対し、最適な光物性を示す活性イオン（発光イオン）を添加することで、さまざまな機能を持つ光機能性材料をつくりだすことができます。たとえば紫外光を当てると色鮮やかに光る蛍光ガラス、結晶成長により宝石のような美しい光学材料も作ることが可能です。さらにナノサイズに加工すれば、生体内で特殊な機能を発揮するナノスケールの医療デバイスへの応用も期待できます」と北川氏は話す。

研究の対象となっている発光イオンは、原子番号22（チタン：Ti）から29（銅：Cu）までの「第一遷移金属」や、58（セリウム：Ce）から70（イッテルビウム：Yb）までの「ランタノイド」だ。さまざまなセラミックス中で発光イオンは性質の異なる発光スペクトルを示し、それぞれに適したアプリケーションがある。

## 食料の非破壊検査から医療応用までが見込める「近赤外蛍光体」

近年、光機能性材料の分野では、広帯域の「近赤外（NIR: Near-Infrared）蛍光体」の研究開発が加速している。近赤外光は、700ナノメートル（1ナノメートル=100万分の1ミリ）から2500ナノメートルの波長範囲に位置する電磁波の一部であり、多くの物質に対して特有の吸収特性を持っていることから、非破壊分析、生体内部の検査などに活用することができる。それらの応用を可能にする光源としての「広帯域近赤外LED」の実現が求められているという。

「たとえば、近赤外光は物質の内部構造や組成を変えることなく、その物質の特性を測定することができます。実用化の例としては食料の含水量や品質の検査などが挙げられます。また、近赤外光の生体組織を透過する性質を利用し、脳波の検査、がん細胞を対象としたイメージング技術などの医療分野での応用が考えられます」（北川）

北川氏らの研究グループは、「複合アニオン化合物」に注目して研究を進めてきた。複合アニオン化合物とは、化合物組成中に異種のアニオン（負に荷電したイオン。酸素〈O<sup>2-</sup>〉・窒素〈N<sup>3-</sup>〉・水素〈H<sup>-</sup>〉など）を含む物質であり、「酸窒化物（SiAlONなど）」、「酸硫化物（Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Sなど）」、「酸水素化物（GdHOなど）」が該当する。「複合アニオン化合物は、アニオンが持っている異なる性質（電気陰性度や分極率）を組み合わせることで、革新的な光機能性がもたらされると考えられています。特に、イオンの局所構造や配列構造の多様性が、新しい光機能性材料の開拓に寄与しています」（北川）

北川氏らの研究グループは近赤外蛍光体の開発において、ランタノイドイオンが示す5d-4f遷移に注目した。セリウム（Ce<sup>3+</sup>）やユウロピウム（Eu<sup>2+</sup>）といった発光イオンは、光の吸収や発光において重要な指標である『遷移確率』が高いという特徴を備えているが、発光波長が近赤外域に到達しないという欠点があった。そこでこれらの課題を克服しながら、近赤外域をカバーし得る「発光の長波長シフト」を実現すべく研究を進めた。「長波長シフトをする鍵は、電子雲膨張効果（※1）でより大きなエネルギーシフトが生じるような組成の材料を選ぶ必要があります。そしてエネルギー準位が、結晶場分裂（※2）によって大きく分裂すること。とくに、強い結晶場（※3）を構成するような材料を探索することが求められます」（北川）

- ※1 電子雲膨張効果 金属イオンが特定の配位子と錯体を形成する際に、配位子の電子が金属イオンの電子軌道に流れ込むことで電子間距離が大きくなり、金属イオンの電子雲（d軌道）が拡大して電子間相互作用が小さくなる現象を指す。
- ※2 結晶場分裂 金属イオンの電子雲（d軌道）のエネルギーが結晶場の影響により分裂する（縮退が解ける）こと。
- ※3 結晶場 結晶場理論による。配位子によって構成される、負電荷の場のこと。

## 応用は異常検知システムとプラズマシミュレーションの高精度化

北川氏らは、ユニークな長波長発光を示すCe<sup>3+</sup>蛍光体を探していった。試行錯誤の中で660ナノメートルの長波長発光を示すことが報告されていた「フッ化硫化物蛍光体（α-YSF:Ce<sup>3+</sup>）」という化合物を合成した。測定してみると、発光のピークが約750ナノメートルという長波長シフトを実現していることが明らかになった（図1）。

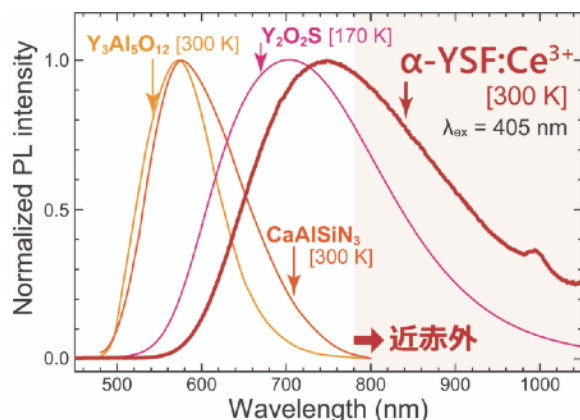
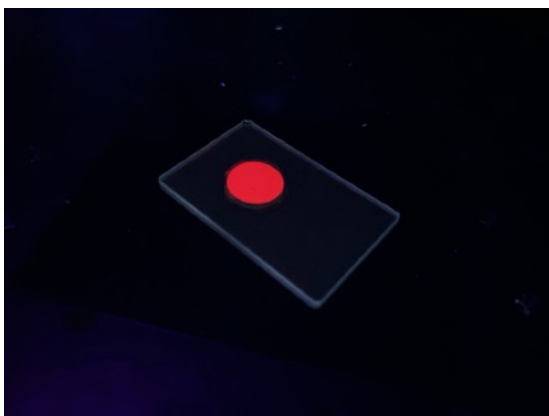


図1（左）フッ化硫化物蛍光体（α-YSF:Ce<sup>3+</sup>）が紫外線ライトによって光る様子。（右）フッ化硫化物蛍光体（α-YSF:Ce<sup>3+</sup>）の発光強度と波長（測定温度300K〈ケルビン〉）。

北川氏らはフッ化硫化物蛍光体 ( $\alpha$ -YSF:Ce<sup>3+</sup>) の物性評価を進めた。光学特性評価では、青色励起により、600~1100ナノメートルの赤~近赤外域に広帯域発光が確認できた。「これは報告例の中では最長波長です。とくに700ナノメートルを超えるセリウム系材料はいままで報告がありません。また、Ce<sup>3+</sup>添加濃度の増加に伴い、発光強度が大きく減衰していくという特徴も観察されました (図2)」 (北川)

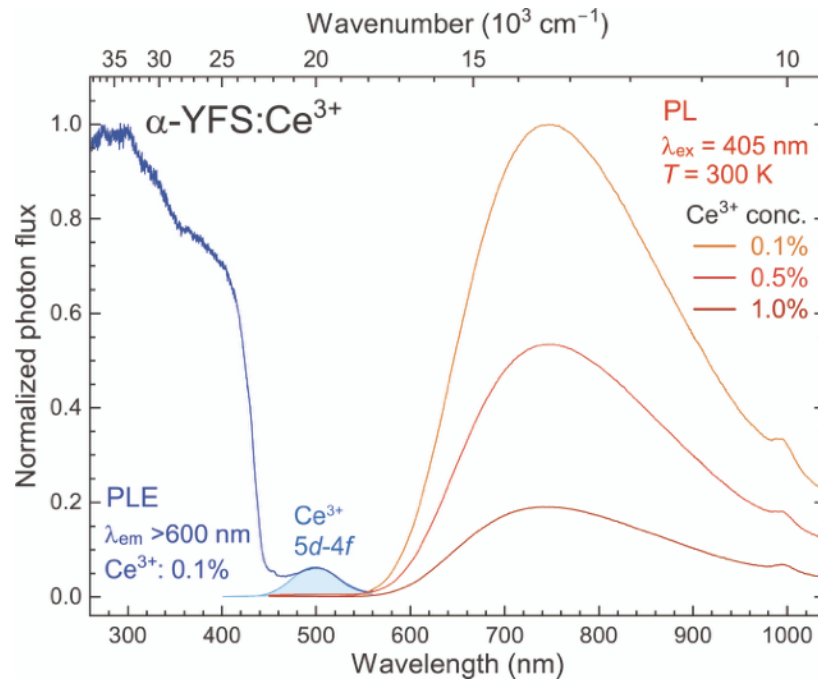


図2：右側（オレンジ、赤、濃赤線）はCe<sup>3+</sup>添加濃度別のフッ化硫化物蛍光体 ( $\alpha$ -YSF:Ce<sup>3+</sup>) 発光強度および波長。左の青線は青色励起。

北川氏らは、フッ化硫化物蛍光体 ( $\alpha$ -YSF:Ce<sup>3+</sup>) の発光プロセスをより詳しく調べるために、「ダイヤモンドアンビルセル」による超高压環境下において光物性を評価した。ダイヤモンドアンビルセルは、物性を超高压下で測定するための装置。セル内部にサンプルを配置し、ダイヤモンドの先端を使用してギガパスカル (GPa) オーダーの超高压をかけることができる。

「ダイヤモンドアンビルセルでフッ化硫化物蛍光体 ( $\alpha$ -YSF:Ce<sup>3+</sup>) の発光の圧力依存性 (0-4.61 GPa) を調べたところ、圧力をかけることでサンプルの発光波長が長くなる (エネルギーが低くなる) 現象と発光強度の減衰が確認されました。圧力印加に伴って結晶中のセリウムと配位子間の原子間距離が縮まり、セリウムのエネルギー準位の結晶場分裂が増大した結果、発光波長が長波長シフトした可能性が示唆されます。また発光強度の減衰に関しては、フッ化硫化物ホストのバンドギャップとセリウムのエネルギー準位の相対的な位置関係の変化が起因しています。フッ化硫化物 ( $\alpha$ -YSF) における第一原理計算から、物質の価電子帯と伝導帯の間のエネルギーギャップを指すバンドギャップが圧力印加に伴って減少することがわかっており、この発光強度の減衰は伝導帯を介した消光であると考えられます。これらの結果から、フッ化硫化物蛍光体

( $\alpha$ -YSF:Ce<sup>3+</sup>) の発光現象は、セリウム (Ce<sup>3+</sup>:5d-4f遷移) によるものである可能性が高いと言えます」 (図3) (北川)

今後は、実験で観測された、ミリ秒オーダーという、セリウムの物性には長すぎると考えられる蛍光寿命に対し、さらに測定を進めていく予定だという。今回開発されたフッ化硫化物蛍光体 ( $\alpha$ -YSF:Ce<sup>3+</sup>) の発光メカニズムが明らかになれば、画期的なイメージング・センシングデバイスを実現する近赤外光LEDへの応用も視野に入るといふ。

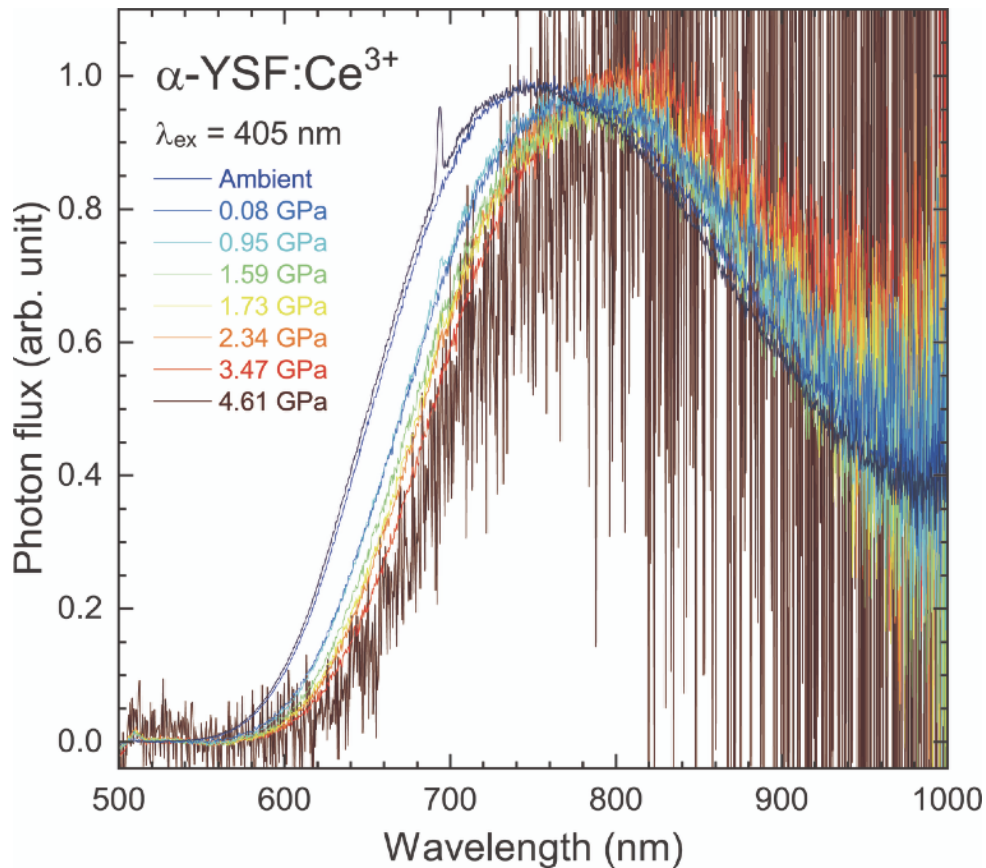


図3 フッ化硫化物蛍光体 ( $\alpha$ -YSF:Ce<sup>3+</sup>) 試料の発光スペクトルの圧力依存性 (P = 0-4.61 GPa)。発光波長の比較のために、スペクトル強度は規格化されている。