

赤色発光イオン(Mn^{4+})周辺の局所構造解析に基づく LED 用赤色蛍光体 設計技術の高度化(2)

Sophistication of Design Technique for Mn^{4+} Activated Red Phosphors Based on the Local Structure Analysis around Mn^{4+} (2)

小笠原 一禎^a, 本間 徹生^b, Novita Mega^a, 上田 恭太^c, 洪 炳哲^c, 大石 敦史^c
Kazuyoshi Ogasawara^a, Tetsuo Honma^b, Novita Mega^a, Kyota Ueda^c, Byungchul Hong^c, Atsushi Ohishi^c

^a関西学院大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター,
^c(株)三菱化学科学技術研究センター
^aKwansei Gakuin University, ^bJASRI,
^cMitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center

2012B1898 に続き、Discrete variational multielectron(DVME)法を用いた白色 LED 用狭帯域赤色蛍光体の材料設計指針構築を目的として、 $K_2ZrF_6:Mn^{4+}$, $Na_3AlF_6:Mn^{4+}$, $Na_3Al_2Li_3F_{12}:Mn^{4+}$ 及び $Y_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}$, $Y_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$, $Gd_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$, $Al_2O_3:Mn^{4+}$, $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$, $Mg_{8.5}(AsO_4)_2(AsO_6)O_2:Mn^{4+}$, $Mg_{24}Ge_{7.5}O_{38}F_{10}:Mn^{4+}$ 赤色蛍光体の Mn^{4+} 周りの局所構造を X 線吸収微細構造(XAFS)により調べた。 Mn -K 吸収端 EXAFS スペクトルより求めた動径構造関数から、 Mn^{4+} 第一配位子の平均的な結合距離はフッ化物を母体とした場合と酸化物を母体とした場合ではつきりと 2 分された。フッ化物母体における Mn^{4+} と第一配位子との平均結合距離は、母体の Mn , Zr , Al と第一配位子との結合距離が大きく異なるにも関わらず $1.81 \pm 0.01 \text{ \AA}$ となり、ほとんど同じであった。同様に、酸化物母体における Mn^{4+} と第一配位子との平均結合距離は、母体の Mn^{4+} 置換サイトのサイズ・結晶構造に関わらず $1.91 \pm 0.01 \text{ \AA}$ となり、ほとんど同じであった。よって、 Mn^{4+} 第一配位子間の基本的な平均結合距離は Mn^{4+} の配位種により決定されると類推される。以上の結果から、DVME 法による準位予測を行う際に、構造最適化された原子座標を適用することの必要性が明確に示唆された。

キーワード： 白色 LED、蛍光体、 Mn^{4+} 、XAFS、DVME 法

背景と研究目的：

近年、従来よりも高効率・高演色性を有する白色 LED ランプのニーズが高まってきた。白色 LED の高効率化と高演色化を図るために、人間の目の感度が高い波長近傍のみで狭帯域発光する蛍光体の使用が求められてきた。特に、赤の狭帯域に発光する蛍光体、 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 、 $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ 、 $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ 、を使用した白色 LED ランプが GE やフィリップス等の LED ランプメーカーから提案されてきた。しかし、これら 3 つの赤色蛍光体の特性は市場の要求を満たすには不十分なものであった。そのため、新規狭帯域赤色蛍光体を新たに研究・開発する必要性が生まれ、その材料設計指針の構築が大きな課題となってきた。

関西学院大学は発光材料の光学スペクトルの予測が可能な第一原理計算の一つである DVME 法を用い、材料設計の指針構築に理論的な根拠を示してきた。前述の赤色蛍光体 $K_2MF_6:Mn^{4+}$ ($M=Si, Ge, Ti$) においても、付活された Mn^{4+} 周りの環境に注目し、発光準位のエネルギーを予測すると共に理論計算における課題と解決策を示してきた。具体的には、DVME 法による Mn^{4+} の発光準位予測の際に、母体結晶の原子位置をそのまま使用すると予測値と実測値との差が大きいことを認めた[1]。一方、第一原理計算プログラム CASTEP により構造最適化を行うと実際に少量付活する Mn^{4+} イオン周りの格子緩和による F の位置ずれが予測できるため、最適化後の原子位置を用いた DVME 計算では Mn^{4+} の発光特性の予測精度が向上することを確認した[2]。しかし、DVME 法で予測した光学スペクトルとその実測との差が大きいとき、DVME 法の計算手法に問題があるのか CASTEP で予測した原子位置が誤っているのか判別できないという問題があった。

そのため、2012B 期の実験では、CASTEP による構造最適化の妥当性を確認することを目的として、 K_2MnF_6 及び $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 、 $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ 、 $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ (Mn^{4+} は Si^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} に置換している)

の Mn-K 吸収端 XAFS スペクトルから Mn^{4+} 周りの平均結合距離を求めた。4 つの試料の Mn^{4+} と第一配位子との距離は、母体結晶の Mn, Si, Ge, Ti と第一配位子との結合距離が大きく異なるにも関わらず、ほとんど同じであった。この結果は、DVME 法による発光準位予測を行う際に、構造最適化された原子座標を適用することの必要性を強く示唆していた。

しかし、前回の測定結果のみを基に構造最適化の予測精度を向上させる方法を検討した場合、その精度の向上が K_2MnF_6 及び $K_2MF_6:Mn^{4+}$ (M= Si, Ge, Ti) に限定されるという一般性の欠如が懸念される。そのため、今回の実験では、 K_2MF_6 (M= Mn, Si, Ge, Ti) とは異なる個性を持つ母体結晶に Mn^{4+} を付活した蛍光体の Mn-K 吸収端 XAFS スペクトルから Mn^{4+} と第一配位子との距離を導出する。次いで、実測値と CASTEP で予測した数値とを比較することにより、予測精度が各々の蛍光体でどの程度異なるのかを確認する。その結果を基に現在の CASTEP の予測精度を把握すると共に構造最適化の精度を向上させる方法を検討する。最終的には一般化された高精度な材料設計指針の構築を行いたいと考えている。

実験方法：

測定は 3 種類のフッ化物を母体とした Mn^{4+} 蛍光体 ($K_2ZrF_6:Mn^{4+}$, $Na_3AlF_6:Mn^{4+}$, $Na_3Al_2Li_3F_{12}:Mn^{4+}$)、及び 7 種類の酸化物を母体とした Mn^{4+} 蛍光体 ($Y_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}$, $Y_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$, $Gd_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$, $Al_2O_3:Mn^{4+}$, $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$, $Mg_{8.5}(AsO_4)_2(AsO_6)O_2:Mn^{4+}$, $Mg_{24}Ge_7.5O_{38}F_{10}:Mn^{4+}$) を用いて行った。 Mn^{4+} はそれぞれ Al^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , As^{5+} に置換していると考えられる。試料は全て粉末である。

XAFS スペクトル測定は産業利用ビームライン BL14B2 を用いて行った。測定においては、室温での試料の Mn-K 吸収端 XAFS スペクトルを蛍光法(19SSD 使用)にて測定した。Mn-K 吸収端 XAFS スペクトルの XANES 領域からは各試料中の Mn が示す電子状態(価数)を解析し、EXAFS 領域からは Mn^{4+} 周りの局所構造を解析した。

結果および考察：

図 1 に、 MnF_2 、 K_2MnF_6 及び 3 種類のフッ化物の Mn^{4+} 蛍光体 ($K_2ZrF_6:Mn$, $Na_3AlF_6:Mn$, $Na_3Al_2Li_3F_{12}:Mn$) の Mn-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。図 1 において、 $K_2ZrF_6:Mn$ 及び $Na_3AlF_6:Mn$ の吸収の立ち上がりは K_2MnF_6 とほぼ一致していた。そのため、これらの蛍光体中の Mn の大部分は $Mn(IV)$ であると考えられる。一方、 $Na_3Al_2Li_3F_{12}:Mn$ の吸収の立ち上がりは MnF_2 と K_2MnF_6 の間に観察されたことから、この蛍光体中の Mn には $Mn(IV)$ と $Mn(III)$ が共存していると推察される。図 2 に、 Mn_2O_3 、 MnO_2 及び 4 種類の酸化物の Mn^{4+} 蛍光体 ($Gd_3Ga_5O_{12}:Mn$, $Mg_2TiO_4:Mn$, $Mg_{8.5}(AsO_4)_2(AsO_6)O_2:Mn$, $Mg_{24}Ge_7.5O_{38}F_{10}:Mn$) の Mn-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。図 2 において、4 種類の酸化物:Mn は弱い吸収の立ち上がりを Mn_2O_3 とほとんど同位置に示し、強い吸収の立ち上がりを MnO_2 とほとんど同位置に示した。そのため、これらの蛍光体中の Mn は、一部が $Mn(III)$ であり、大部分が $Mn(IV)$ であると考えられる。

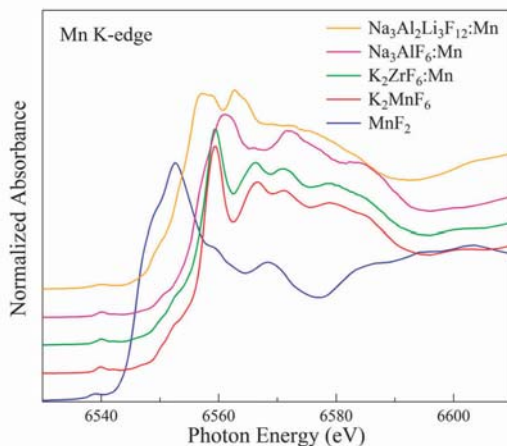


図 1. MnF_2 、 K_2MnF_6 及び $K_2ZrF_6:Mn$ 、 $Na_3AlF_6:Mn$ 、 $Na_3Al_2Li_3F_{12}:Mn$ の Mn-K 吸収端 XANES スペクトル

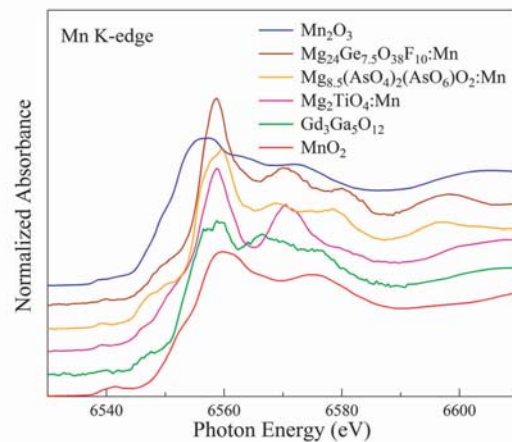


図 2. Mn_2O_3 、 MnO_2 及び $Gd_3Ga_5O_{12}:Mn$ 、 $Mg_2TiO_4:Mn$ 、 $Mg_{8.5}(AsO_4)_2(AsO_6)O_2:Mn$ 、 $Mg_{24}Ge_7.5O_{38}F_{10}:Mn$ の Mn-K 吸収端 XANES スペクトル

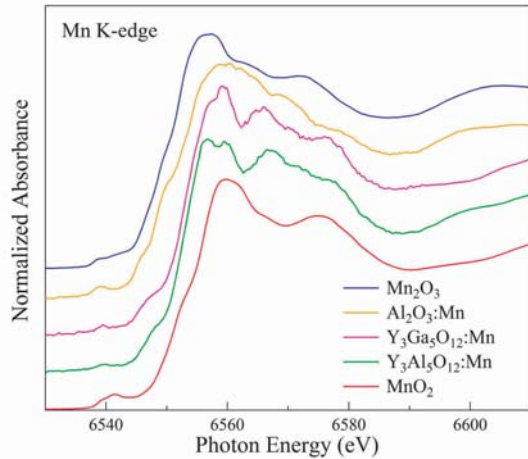


図 3. Mn_2O_3 , MnO_2 及び $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$, $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ の Mn-K 吸収端 XANES スペクトル

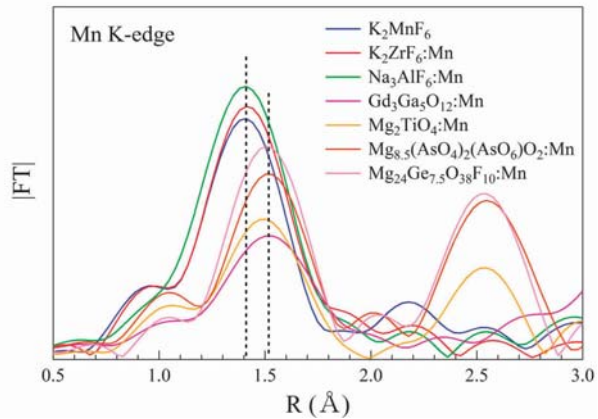


図 4. K_2MnF_6 及び $\text{K}_2\text{ZrF}_6:\text{Mn}$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$, $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$, $\text{Mg}_{8.5}(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_6)\text{O}_2:\text{Mn}$, $\text{Mg}_{24}\text{Ge}_{7.5}\text{O}_{38}\text{F}_{10}:\text{Mn}$ の Mn^{4+} 周りの動径構造関数

図 3 に、 Mn_2O_3 , MnO_2 及び 3 種類の酸化物の Mn^{4+} 蛍光体 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$, $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}$) の Mn-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。図 3 において、3 種類の酸化物:Mn の吸収の立ち上がりは Mn_2O_3 と MnO_2 の間に観察されたことから、これらの蛍光体中の Mn には Mn(IV) と Mn(III) が共存していると推察される。

図 4 に、試料中に含まれる Mn の価数がほとんど 4 価であると考えられる 6 試料 ($\text{K}_2\text{ZrF}_6:\text{Mn}$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}$ 及び $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$, $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$, $\text{Mg}_{8.5}(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_6)\text{O}_2:\text{Mn}$, $\text{Mg}_{24}\text{Ge}_{7.5}\text{O}_{38}\text{F}_{10}:\text{Mn}$) の Mn^{4+} 周りの動径構造関数を示す。なお、 $k^3\chi(k)$ におけるフーリエ変換の範囲を $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ については $2.0\text{-}10.5 \text{ \AA}$ とし、その他の試料については $2.0\text{-}12 \text{ \AA}^{-1}$ とした。図 4 より、 Mn^{4+} —第一配位子の平均的な結合距離は、フッ化物を母体とした場合と酸化物を母体とした場合で、はっきりと 2 分された。フッ化物母体における Mn^{4+} と第一配位子との平均結合距離は、母体の Mn, Zr, Al と第一配位子との結合距離が大きく異なるにも関わらず $1.81 \pm 0.01 \text{ \AA}$ となり、ほとんど同じであった。同様に、酸化物母体における Mn^{4+} と第一配位子との平均結合距離は、母体の Mn^{4+} 置換サイトのサイズ・結晶構造に関わらず $1.91 \pm 0.01 \text{ \AA}$ となり、ほとんど同じであった。よって、 Mn^{4+} —第一配位子間の基本的な平均結合距離は Mn^{4+} の配位種により決定されると類推される。以上の結果から、DVME 法による準位予測を行う際に、構造最適化された原子座標を適用することの必要性が明確に示唆された。

図 5 に、試料中に含まれる Mn の価数がほとんど 4 価であることが確認された 6 試料 ($\text{K}_2\text{ZrF}_6:\text{Mn}$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}$ 及び $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$, $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$, $\text{Mg}_{8.5}(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_6)\text{O}_2:\text{Mn}$, $\text{Mg}_{24}\text{Ge}_{7.5}\text{O}_{38}\text{F}_{10}:\text{Mn}$) の Mn^{4+} 発光スペクトルを示す。図 5 より、2 種類のフッ化物の Mn^{4+} 蛍光体はほとんど同等の発光ピーク波長を示すが、発光スペクトル形状は異なる。一方で、4 種類の酸化物の Mn^{4+} 蛍光体は様々な発光ピーク波長を示すと共に、多様な発光スペクトル形状を示す。フッ化物母体、酸化物母体のそれぞれにおいて、 Mn^{4+} —第一配位子の平均結合距離がほとんど同じであっても、異なる発光ピーク波長あるいは多様なスペクトル形状を示すことは興味深い。

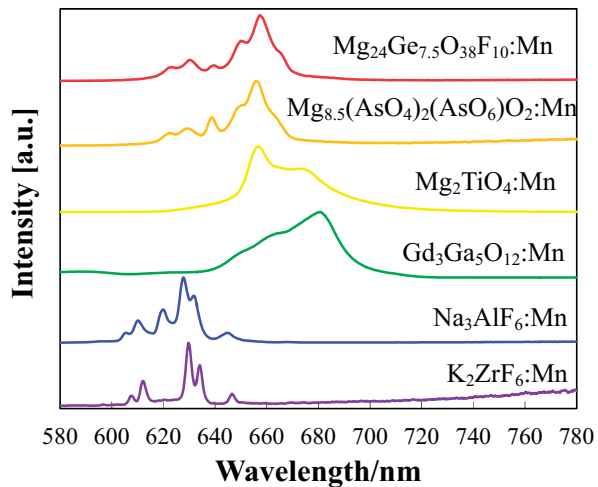


図 5. $\text{K}_2\text{ZrF}_6:\text{Mn}$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$, $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$, $\text{Mg}_{8.5}(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_6)\text{O}_2:\text{Mn}$, $\text{Mg}_{24}\text{Ge}_{7.5}\text{O}_{38}\text{F}_{10}:\text{Mn}$ の Mn^{4+} 発光スペクトル

結言：

Mn^{4+} –第一配位子の平均的な結合距離は、フッ化物を母体とした場合と酸化物を母体とした場合ではっきりと2分された。フッ化物母体における Mn^{4+} と第一配位子との平均結合距離は、母体の Mn, Zr, Al と第一配位子との結合距離が大きく異なるにも関わらず $1.81\pm 0.01 \text{ \AA}$ となり、ほとんど同じであった。同様に、酸化物母体における Mn^{4+} と第一配位子との平均結合距離は、母体の Mn^{4+} 置換サイトのサイズ・結晶構造に関わらず $1.91\pm 0.01 \text{ \AA}$ となり、ほとんど同じであった。よって、 Mn^{4+} –第一配位子間の基本的な平均結合距離は Mn^{4+} の配位種により決定されると類推される。以上の結果から、DVME 法による準位予測を行う際に、構造最適化された原子座標を適用することの必要性が明確に示唆された。

今後の課題：

今回得た EXAFS スペクトルより導出する Mn^{4+} –第一配位子距離の実測値と CASTEP 法による予測値を定量的に比較することにより、CASTEP 法による予測の妥当性を詳細に確認する必要があると考えられる。その結果に基づいて、CASTEP 法等による構造最適化の計算精度を向上させる方法を検討したい。その後、DVME 法による Mn^{4+} の発光特性の予測の精度を向上させ、蛍光体設計技術の高度化を図っていく。

また、フッ化物母体、酸化物母体共に、 Mn^{4+} –第一配位子の平均結合距離はほとんど同じであるにも関わらず、発光ピーク波長あるいはスペクトル形状は異なった。 Mn^{4+} 蛍光体の発光特性のより詳細な理解のためには、 Mn^{4+} –第一配位子間の平均的な結合距離のみではなく、 Mn^{4+} 周辺における具体的な局所構造や局所電子状態を考慮する必要があると考えられる。

参考文献：

- [1] Mega Novita, Kazuyoshi Ogasawara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, (2012).
- [2] M. Novita, H. Yoshida, K. Ogasawara, *ECS Transactions*, **50**, (2013).