

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06786

研究課題名(和文)電子遷移メカニズムに基づく鉄系深赤色蛍光体の可視光励起の実現

研究課題名(英文) Realization of visible light excitation of Fe³⁺ deep-red phosphors based on electronic transition mechanism

研究代表者

松嶋 雄太 (Matsushima, Yuta)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：30323744

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本課題ではLED照明に利用可能な新規深赤色蛍光体に関する研究を行った。Li Al₁₅O₈組成のアルミン酸リチウムの酸素の一部をフッ素で置換したフッ素ドープアルミン酸リチウム(ALFO)を新たに合成し、この物質がFe³⁺を含む3d遷移金属発光中心イオンに対し優れた蛍光体母体となる得ることを発見した。

発光メカニズムに基づく材料設計を実現するために、分子動力学シミュレーション(MD)などの計算科学的アプローチを援用した新しい材料開発手法を提案した。そこでは、発光中心イオンが蛍光体母体の格子を歪ませる様子をシミュレーションし、実験的に得られた発光特性との関係を議論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題では、深赤色領域の新規蛍光体を開発し、その有効性について議論を行った。単なる希土類蛍光体の代替ではなく、希土類蛍光体が出せない特性を有する新規3d遷移金属深赤色蛍光体を開発することを目的とした。このような深赤色蛍光体は一般照明の演色性向上のほか、植物育成用の特殊照明、シリコン光電池の発電効率向上用の波長変換フィルター、バイオマーカーなどへの応用が可能で、その研究成果は、日常用途からエネルギー、食糧、医療まで幅広い分野に波及するものである。実験科学的な結果と計算科学的な知見を相補的に併用する新しい材料開発手法を提案し、メカニズムに基づく材料設計の有効性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：Red is an important color as red phosphors play an important role on improving the color rendering of the lighting devices. In addition, the absorption bands of chlorophylls and silicon exist in the red-to-infrared region, which brings potential applications of the red phosphors for lamps specialized for growing plants and energy converters enhancing the efficiencies of silicon photovoltaic cells. A bioimaging application is also expected because of the relatively low optical absorption of biological materials of the human body in this deep red region. We have reported fluorine doped lithium aluminate (ALFO) for a host material of red phosphors with a luminescent center of Fe³⁺. The atomic arrangement simulated in molecular dynamics calculation led to the fruitful discussion on the luminescent mechanisms by visible rays due to the d-d transitions.

研究分野：無機固体材料科学

キーワード：深赤色蛍光体 3ds遷移金属 レアアースフリー 分子動力学シミュレーション 結晶構造の可視化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

蛍光体は、照明、ディスプレイなどの光-電子相互作用を利用した機器のほぼ全てに使用されており、今日の情報化社会を支える重要な材料である。また、理論計算などによる物性予測が進んでいない材料分野でもあり、いまだにいわゆる試行錯誤型の取り組みが主流である。蛍光体における物性予測が進まない最大の理由は、結晶における「格子緩和」にある。

例えばイオンの大きさが母体化合物と異なる発光中心を添加した場合、発光中心陽イオンの周囲の配位多面体はその大きさに合わせて拡大または縮小する。一方、蛍光体中の発光中心元素の濃度はたかだか数%以下であり、結晶構造解析でその配位多面体の微小な構造変化を精度良く決定することは難しい。また、多くの無機蛍光体では、紫外線照射による励起の際に、陰イオン(通常は酸化物イオン)から発光中心となる陽イオンへ電荷移動遷移を起こす。そのとき、発光中心の陽イオンは電子を受け取って正の電荷を減らし、一方の陰イオンは電子を受け渡して負の電荷を減らす。発光に至るまでのこの過渡的な状態では、陽イオン-陰イオン間の静電的相互作用が基底状態とは異なり、一時的にお互いの位置関係を変化させる。

このように、蛍光体における励起/発光現象には、置換や電子遷移、あるいは熱振動に起因する「動的」な格子緩和現象が深く関与しており、結晶構造解析等で決定される「静的」な構造モデルのみではその現象を十分に説明することができない。

筆者はこれまで、3d 遷移金属を発光中心に用いたレア・アースフリー蛍光体の開発に取り組んできた。濃青～黄色の蛍光を示す各種バナジウム酸塩化合物、および赤色蛍光を示す Fe^{3+} 系蛍光体を合成し、希土類元素を全く使用せずに可視光全域にわたる発光を実現した(図 1)。

バナジウム酸塩化合物に対して分子軌道計算(DV- $X\alpha$ 法)を適用したところ、発光エネルギーと、 VO_4 四面体クラスタ内のバナジウム-酸素間距離の間に相関があることが明らかになった(J. Ceram. Soc. Jpn 127 (2019) 627)。また、この知見に基づく物性予測により、 $KVOF_4$ と $CsVOF_4$ のフルオロバナジウム酸アルカリ化合物で赤橙色の蛍光を実現した(J. Am. Ceram. Soc. 98 (2015) 1236)。

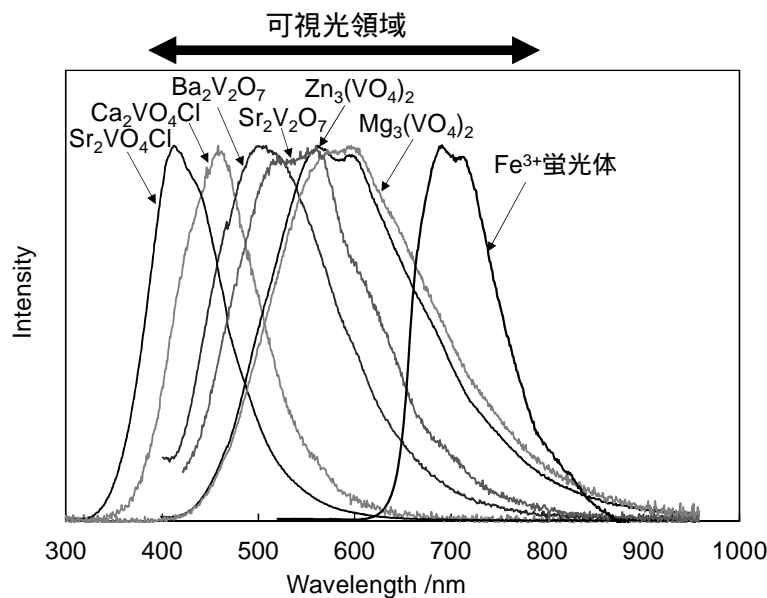


図 1 バナジウム酸クラスタを発光中心とする深青～黄色蛍光体と Fe^{3+} を発光中心とするレア・アースフリー蛍光体によるフルカラー発光の様子

2. 研究の目的

既存の希土類蛍光体が深赤色領域の発光を苦手とする一方で、その領域の発光が照明の質を決定する。また、深赤色蛍光体は、シリコン太陽電池用の波長変換フィルター、植物育成用の特殊照明、あるいは“生体の窓”を利用したバイオマーカーなどへの応用も期待されるなど、日常からエネルギー、農業、医療にわたる幅広い分野に波及する重要な材料である。本研究では Fe^{3+} 系深赤色蛍光体を対象に、従来型の合成条件の最適化研究と並行して計算科学的アプローチを取り入れ、メカニズムに基づく性能向上の実現を目指した。希土類蛍光体の単なる代替にとどまることなく、“鉄”という豊富な元素を機能性光学材料として展開することを目的とした。

3. 研究の方法

これまでの取り組みの中で定性的・経験的な理解にとどまってきた 3d 遷移金属蛍光体の諸問題の多くが「格子緩和」問題に帰結することに着目した。本研究では、「格子緩和」の視点で励起・発光現象を整理するために、合成と評価により材料学的な知見を蓄積するとともに分子動力

学シミュレーション(MD)を用いて結晶構造を可視化するなど、多角的な考察を試みた。

実験的には、アルミン酸リチウム母体を合成する際のアルミニウム源およびリチウム源の影響や熱処理温度と生成相の関係を調査した。合成された材料は X 線回折法(XRD)で結晶相および結晶構造を調査するとともに、結晶相と蛍光特性の関係を詳細に調査した。また、組成の決定には ICP-MS とイオンクロマトグラフィーを用いた。計算科学的には MXDORTO プログラムを用いた準古典力学に基づく MD を実施した。MD では、構成イオン間の相互作用を Born-Mayer-Huggins 型の二体ポテンシャルを用いて表現し、必要に応じて Tang-Toennies の打ち切り関数で修飾した分散項を導入した。

4. 研究成果

(1) 母体化合物の開発

これまでの研究で Fe^{3+} 発光中心はアルミン酸リチウム母体と相性が良いことが分かっている。アルミン酸リチウムには異なるリチウム-アルミニウム比の組成の結晶相が存在するが、 $\text{Li}:\text{Al} = 1:1$ の $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 、 $\text{Li}:\text{Al} = 1:5$ の LiAl_5O_8 のいずれも良好な母体となり得ることを確認した。 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ の結晶構造中には 4 配位位置しか存在せず、この母体中の Fe^{3+} は 4 配位の配位環境を取っている。一方の LiAl_5O_8 はスピネル型構造の化合物であり、この母体の結晶構造中には 4 配位と 6 配位位置が存在する。 $\gamma\text{-LiAlO}_2:\text{Fe}^{3+}$ と $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ の発光特性は若干異なるものの類似性が認められ、 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ の発光も 4 配位位置を占める Fe^{3+} によるものであると考えられた。また、リチウム原料を検討する過程で、フッ素の混入が LiAl_5O_8 母体の蛍光特性向上に特に有効であることが明らかになった。組成分析の結果、フッ化リチウムをリチウム源に合成した母体化合物中には原料由来のフッ素が生成物の組成中に取り込まれており、 $\text{Al}_{4.85}\text{Li}_{1.15}\text{F}_{0.10}\text{O}_{7.80}$ (以降 ALFO) で表される組成であることが分かった。ALFO 中の Fe^{3+} の発光ピークは LiAl_5O_8 中の Fe^{3+} のピークよりも長波長側に存在し、また、蛍光強度が高いことが確認された(図 2)。この ALFO は LiAl_5O_8 の派生化合物で、 LiAl_5O_8 とは Li リッチな点とフッ素が混入している点、そして電荷補償のために陰イオン欠損が生じている点が異なる。このような組成の違いが、両者の間に、次項で述べるような結晶構造の違いをもたらしていることが明らかになった。

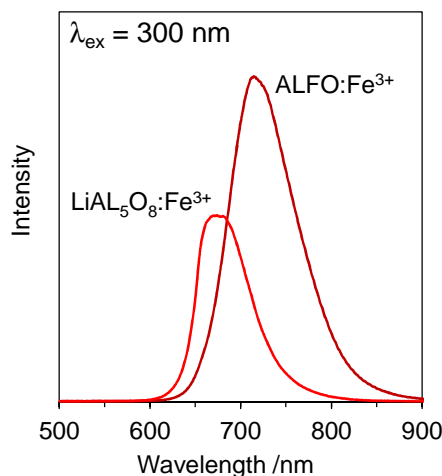


図 2 LiAl_5O_8 と ALFO を母体を用いた場合の Fe^{3+} 発光中心の発光の違い

(2) 結晶構造に基づくメカニズム解明

X 線構造解析の結果、ALFO の結晶構造は LiAl_5O_8 と同じくスピネル型であるが、両者は陽イオン配列の仕方が大きく異なることが分かった。 LiAl_5O_8 結晶中では、 Li^+ と Al^{3+} は規則的に配列しており、スピネル格子中の 4 配位位置を Al^{3+} が占め、6 配位位置を Li^+ と残りの Al^{3+} が占めている。6 配位位置の Li^+ と Al^{3+} は秩序的に配列しており、 LiO_6 八面体と AlO_6 八面体は結晶学的に区別することができる。一方、ALFO は無秩序な陽イオン分布を取り、 Li^+ と Al^{3+} がランダムに 4 配位および 6 配位位置上に分布していた。フッ素を含まない LiAl_5O_8 組成の無秩序相を合成することが困難であったことから、陰イオン位置の 1% 程度を占めるフッ素が構造無秩序性を促進していると結論付けることができた。

MD を用いて結晶構造を可視化した結果、ALFO は全体としてはスピネル骨格を維持しているものの、個々の構成イオンはスピネル格子の正規の格子位置から大きく変位しており、結晶という周期構造の中に、陽イオン配列と格子位置からの変位という点で無秩序性を有する特異な構造を持つことが分かった(図 3)。

XRD は回折パターンに含まれる情報に基づき原子の規則配列という点で結晶構造を明らかにするものであり、MD は構成イオン間の相互作用による平衡という観点で結晶構造を組み立てるものである。これらを併用する新しい切り口の材料研究により、微量元素の添加が母体の結晶

構造を介して発光特性に影響を与えている様子を明らかにすることができ、特性向上のための重要な指針を得ることができた。

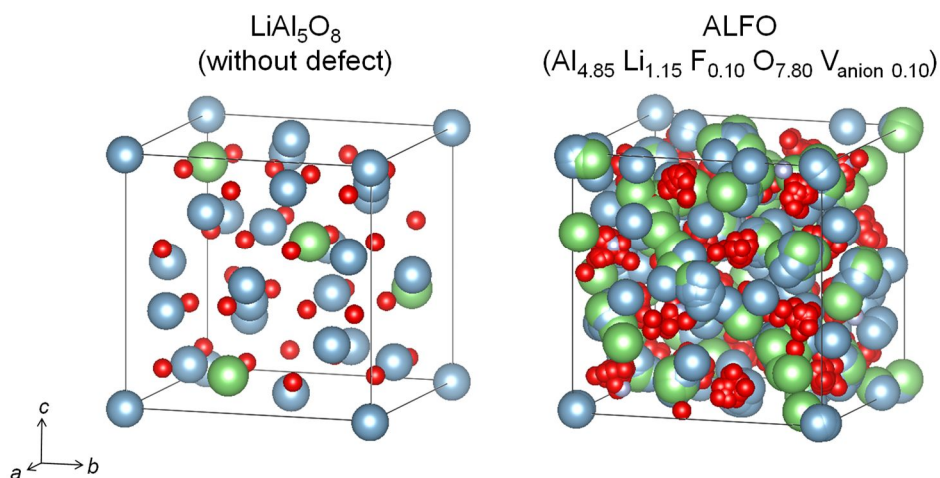


図3 分子動力学シミュレーションで可視化した LiAl_5O_8 と ALFO の結晶構造の比較。なお、ALFO の結晶構造は、 $3 \times 3 \times 3$ 単位胞からなる MD の計算セル中に分布する原子を、結晶学的な一単位胞内に投影することで平均構造として表したものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kobayashi Riho, Tamura Hideto, Kamada Yuki, Kakihana Masato, Matsushima Yuta	4. 巻 88
2. 論文標題 A New Host Compound of Aluminum Lithium Fluoride Oxide for Deep Red Phosphors Based on Mn ⁴⁺ , Fe ³⁺ , and Cr ³⁺	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 225 ~ 236
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/08801.0225ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Y. Matsushima, R. Kobayashi, C. Sato, Y. Kamada, K. Sato, H. Tamura, H. Kominami, K. Hara, M. Kakihana
2. 発表標題 Deep red phosphors based on fluorine doped lithium aluminate with the luminescent centers of 3d transition metals
3. 学会等名 GFMAT-2 / BIO-4（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Matsushima, R. Kobayashi, H. Tamura, Y. Kamada, K. Sato, C. Sato, M. Kakihana
2. 発表標題 Deep red phosphors based on 3d transition metals for energy conversion from UV to visible rays
3. 学会等名 1st International Conference on 4D Materials and Systems（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Kobayashi, H. Takahashi, M. Kakihana, Y. Matsushima
2. 発表標題 A new phosphor host material aluminium lithium fluoride oxide for deep-red phosphors with Fe ³⁺ and Mn ⁴⁺ luminescent centres
3. 学会等名 The International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤智香, 小林里帆, 小南裕子, 原和彦, 松嶋雄太
2. 発表標題 深赤色蛍光体母体・アルミニウムリチウムフッ化酸化物の分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林里帆, 鎌田雄貴, 佐藤和哉, 垣花真人, 松嶋雄太
2. 発表標題 アルミニウムリチウムフッ化酸化物を母体に用いた3d遷移金属深赤色蛍光体
3. 学会等名 第57回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鎌田雄貴, 小林里帆, 田村豪人, 垣花真人, 松嶋雄太
2. 発表標題 アルミニウムリチウムフッ化酸化物母体中のCr ³⁺ の発光特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会東北北海道支部2018年度研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田村豪人, 小林里帆, 鎌田雄貴, 佐藤智香, 垣花真人, 松嶋雄太
2. 発表標題 欠陥型無秩序スピネル母体・アルミニウムリチウムフッ化酸化物中のFe ³⁺ , Mn ⁴⁺ およびCr ³⁺ の発光特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hirotaka Takahashi, Hideto Tamura, Yuta Matsushima
2. 発表標題 Luminescent properties of RE-doped mullite (Al ₆ Si ₂ O ₁₃) for realization of full-color phosphor (RE = Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Ce ³⁺ -Tb ³⁺ and Eu ³⁺)
3. 学会等名 The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hideto Tamura, Riho Kobayashi, Hide-aki Takahashi, Hiroko Kominami, Kazuhiko Hara, Yuta Matsushima
2. 発表標題 New host material aluminum lithium fluoride oxide for a luminescent center of Fe ³⁺ , Mn ⁴⁺ and Ce ³⁺
3. 学会等名 The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuta Matsushima, Hide-aki Takahashi, Riho Kobayashi, Hirotaka Takahashi, Hiroko Kominami, Kazuhiko Hara
2. 発表標題 Mn ⁴⁺ deep-red phosphor based on fluorine doped lithium aluminate
3. 学会等名 International Union of Materials Research Societies - The 15th International Conference on Advanced Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小林里帆, 高橋秀明, 高橋寛貴, 垣花真人, 松嶋雄太
2. 発表標題 3d遷移金属蛍光体母体アルミニウムリチウムフッ化酸化物の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田村豪人, 高橋秀明, 松嶋雄太, 小南裕子, 原和彦
2. 発表標題 A new host material aluminum lithium fluoride oxide for Ce ³⁺ blue phosphor
3. 学会等名 平成29年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋寛貴, 田村豪人, 松嶋雄太
2. 発表標題 Luminescent properties of RE-doped mullite (Al ₆ Si ₂ O ₁₃) for realization of full-color phosphor (RE = Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Ce ³⁺ -Tb ³⁺ and Eu ³⁺)
3. 学会等名 平成29年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Riho Kobayashi, Hide-aki Takahashi, Masato Kakihana, Yuta Matsushima
2. 発表標題 A new phosphor host material aluminium lithium fluoride oxide for deep-red phosphors with Fe ³⁺ and Mn ⁴⁺ luminescent centres
3. 学会等名 The International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松嶋雄太
2. 発表標題 3d遷移金属を発光中心に用いた深赤色蛍光体
3. 学会等名 第372回蛍光体同学会講演会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuta Matsushima, Chika Sato, Joichiro Ichikawa, Hiroko Kominami, Kazuhiko Hara, Masato Kakihana
2. 発表標題 Molecular dynamics simulation on a host material for deep red phosphors based on fluorine doped lithium aluminate
3. 学会等名 The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松嶋雄太, 鎌田雄貴, 市川丈一郎, 北浦守, 武井貴弘, 小南裕子, 原和彦, 垣花真人
2. 発表標題 アルミン酸リチウム系深赤色蛍光体のCr3+発光中心の局所的配位環境
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

松嶋研究室ホームページ http://mat-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	原 和彦 (Hara Kazuhiko) (80202266)	静岡大学・電子工学研究所・教授 (13801)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	小南 裕子 (Kominami Hiroko) (60313938)	静岡大学・工学部・准教授 (13801)	
連携研究者	北浦 守 (Kitaura Mamoru) (60300571)	山形大学・理学部・教授 (11501)	