

機関番号：11501

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20613013

研究課題名 (和文) 二価マンガンイオンを用いた希土類蛍光体代替材料の量子材料設計

研究課題名 (英文) Quantum Theory Based Material Design of Rare-earth Free Phosphors Using Divalent Manganese Ions

研究代表者

北浦 守 (KITAURA MAMORU)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：60300571

研究成果の概要 (和文): 希土類元素が高騰する中、希土類蛍光体代替材料の開発が求められている。本研究では、二価マンガン(Mn^{2+})イオンを含むりん酸塩に四価ジルコニウムイオンを共賦活した真空紫外励起向け蛍光体を新たに開発した。また、 Mn^{2+} イオンの電子状態解析による発光寿命の理論的予測手法の確立およびミリ波を用いた電磁波加熱合成手法による蛍光体の高輝度化も行い、新たな蛍光体開発の手法を提案した。

研究成果の概要 (英文): The aim of the present study is to develop a new functional phosphor without using rare-earth elements. We have succeeded in developing the $ScPO_4: Mn^{2+}, Zr^{4+}$ phosphor for excitation using vacuum ultraviolet light. Furthermore, we have proposed the methods to predict the luminescence lifetime in the rare-earth free phosphor on the basis of theoretical calculations, and to realize the high luminance by the electromagnetic heating using the millimeter-wave.

交付決定額

(金額単位:円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2008 年度 | 300,000 | 90,000 | 390,000 |
| 2009 年度 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |
| 2010 年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：時限

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：光物性，ディスプレイ，セラミックス，計算物理，格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

様々な分野において照明の需要が高まる中、その用途に応じて多くの光源が開発されている。これらの光源の発光色を調整するためには蛍光材料が必要不可欠であり、励起方式に対応した新しい蛍光体が次々と開発されている。その多くは発光中心として希土類元素を含んでおり、希土類材料が高騰して入手困難になりつつある現在、これに替わる材料の探

索と開発は早急に取り組むべき課題として位置づけられている。しかし、同一の化学的性質を持つ代替材料が存在することは稀であり、代替材料の開発には基礎的な段階からの研究開発を含めた対応が重要視される。

希土類イオンの代替材料としてふさわしい候補は、同じく可視域に強い発光を伴う遷移金属イオンであると考えられる。ここで、真空紫外線励起蛍光体に限って話しを進めると、遷移金属イオンで活性化された蛍光材料とし

て実用化されているのは、唯一、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 緑色蛍光体である。この $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ が他の Mn^{2+} 蛍光体と比べて何故良好な特性を示すのか、その原因は未だ明らかにされていない。これを明らかにするためには、正確な理論に基づいて電子状態を解析する必要がある、そこで得られた事実は Mn^{2+} 蛍光体を新たに開発する上で大変有用である。

最近、機能性材料の特性を量子論計算によって電子論的に解明し、その結果に基づいて材料設計を行おうとする材料科学の分野が開拓されている。その中で、DV-ME 法は、遷移金属イオンの d 軌道内遷移や希土類元素の 4f 軌道内遷移および 4f-5d 電子遷移を解析する上で考慮しなければならない多電子配置間相互作用を取り入れた唯一の計算手法であり、無機酸化物材料の特性解明において威力を發揮している。一方、 Mn^{2+} のような遷移金属イオンの光学特性に関する理論としては配位子場理論が最も良く知られている。しかし、この理論では、実験結果から経験的にパラメータを決めるため、任意の母体結晶中での Mn^{2+} イオンの光学特性を予見できなかった。

Mn^{2+} イオンはその周りの配位子の種類、配位子間距離、配位子の対称構造によって発光色が 470~750nm の可視域全体にわたって変わる特性を持ち、他の遷移金属イオンに比べてその発光特性が母体結晶に強く依存する。従って、理論計算により様々な母体結晶中に添加された Mn^{2+} イオンの電子状態を的確に知ることができれば、例えば青色蛍光体 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ および緑色蛍光体 $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}^{3+}$ などの希土類蛍光体に対する代替材料の開発が Mn^{2+} イオンを用いて効率よく行えると期待される。そのためには、母体結晶の諸特性を最適化する指導原理を見出さなければならない。

2. 研究の目的

Mn^{2+} イオンはカチオンの中でも比較的小さく格子間位置やオフセンター位置といった格子位置以外においても安定化すると考えられる。また、 Mn^{2+} から Mn^{5+} まで幅広い価数を取りうる。これらの性質が Mn^{2+} 蛍光体の発光特性を向上させる障害となっていると予想される。従って、 $\text{YPO}_4:\text{Mn}^{2+},\text{Zr}^{4+}$ をベースとした蛍光材料を新たに開発するためには、 YPO_4 結晶の格子間スペースをより狭くして格子間 Mn^{2+} イオンの形成を抑制し、さらに共賦活剤により価数を制御してより多くの Mn^{2+} イオンが Y^{3+} イオンを置換できるようにしなけれ

ばならない。

本研究では理論計算と分光実験を組み合わせた手法を用いて $\text{YPO}_4:\text{Mn}^{2+},\text{Zr}^{4+}$ の発光特性をより向上させ、希土類蛍光体に匹敵する特性を有する Mn^{2+} 蛍光体を新たに開発する。

3. 研究の方法

(1) 試料作製および評価

本研究に用いた試料は、市販の試薬を所定の割合でボールミルを使って混合し、固相反応法によって合成した。マンガンイオンの価数を二価で安定化させるために、窒素ガス雰囲気中で合成をおこなった。所定の物質が合成されたことを確認するために粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行い、無機結晶構造データベースを参照した。この報告書に示す不純物の濃度は全て仕込み濃度である。

(2) 分光実験

合成した試料の発光特性を効率よく評価するために、真空紫外励起発光分光評価装置を作製した。この装置では励起光源にキセノンダイマーのエキシマランプを用いており、172 nm の単色光で試料を励起できる。一方、他の波長で励起することが出来ないため、分子科学研究所 UVSOR 施設の BL7B においても発光分光実験を行った。この報告書で示す発光スペクトルは分光器および検出器の感度特性に対する補正を行っていない。

Mn^{2+} イオンがスピン量子数 $S=5/2$ の高スピン状態を持つ時、電子スピンと核スピンの相互作用を通してその局所状態を調べることができる。そこで、 Mn^{2+} イオンの局所構造を X バンド帯の電子スピン共鳴 (ESR) 装置を使って調べた。測定時の変調周波数を 100 kHz に設定し、信号が飽和しないようにマイクロ波電力を 0.5 mW に設定した。

本研究で用いた共賦活イオンの多くは非磁性であるため、その局所構造を調べるには ESR が有効ではない。このような場合には、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定が有効である。そこで、本研究では大型放射光施設 Spring-8 の BL14B2 にて XAFS 測定を行った。K 端付近の X 線吸収端近傍構造 (XANES) の比較から価数を評価して、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) の解析から局所構造に関する情報を得た。なお、2 価マンガン蛍光体は蛍光法で、参照試料は透過法で測定した。

(3) 電子状態計算

Mn^{2+} イオンの電子構造から光学特性を予測するために、多電子配置間相互作用 (DVME) 法に基づく第一原理電子状態計算を行った。計算結果から有意な情報を得るために、電荷分布解析およびクーロン積分計算

を行った。また、吸収スペクトルの予測を理論的に行った。さらに、振動子強度の解析を通じて発光寿命の理論的予測が可能かどうかを実験値と比較して検討した。

4. 研究成果

(1) 母体結晶の最適化

母体結晶を最適化できるかどうかを見極めるために、 YPO_4 と同じ構造を持つ ScPO_4 を母体として $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+},\text{Zr}^{4+}$ 蛍光体を作製し、その発光特性を評価した。その結果を図1に示す。比較のために、 $\text{YPO}_4:\text{Mn}^{2+},\text{Zr}^{4+}$ および $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ の測定結果も同時に示した。これらの発光スペクトルは 172 nm 励起の下で室温において測定された。 $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+},\text{Zr}^{4+}$ は他の蛍光体に比べて発光強度と発光色純度の点において優れている。従って、本研究で開発に成功した $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+},\text{Zr}^{4+}$ は希土類蛍光体代替材料として十分な機能を有している。しかし、その発光寿命は約 20 ms と極めて長いので、ディスプレイなど動的な画像操作を要求される用途には不向きであり、真空紫外励起照明光源用途の蛍光体として実用化に供することが可能であろう。

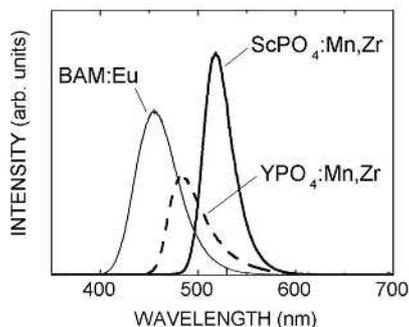


図 1: $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+},\text{Zr}^{4+}$ 蛍光体の発光スペクトル。比較のために、 $\text{YPO}_4:\text{Mn}^{2+},\text{Zr}^{4+}$ 蛍光体と $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の発光スペクトルも示した。

(2) 共賦活イオンの最適化

発光特性評価

$\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}$ の発光を最も増大させる共賦活イオンを見出すために、 $\text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Si}^{4+}$ の 4 種類のイオンを共賦活した $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体の発光スペクトルを 172 nm 光で励起して室温で測定した。その結果を図2に示す。比較のために、共賦活イオンを含まない $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体の発光スペクトルも示した。 Mn^{2+} イオンの発光は Zr^{4+} イオンを共賦活した試料が最も強い。一方、他の 3 つのイオンを共賦活した試料では、共賦活による発光増大があまり見られない。 Mn^{2+} イオンが Sc^{3+} イオンを置換する時、電荷の不一致のために電荷補償しなければならない。本研究で用い

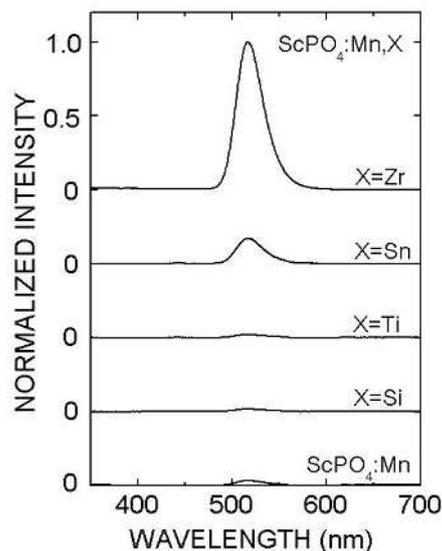


図 2: $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+},\text{X}^{4+}$ ($\text{X}=\text{Zn}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Si}$) 蛍光体の発光スペクトル。比較のために、 $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}$ の発光スペクトルもまた示した。

た 3 種類の共賦活イオンは全て 4 価が安定であるにも関わらず、このような違いが何故生じたのだろうか。これを明らかにするために、賦活イオン周りの局所状態解析を行った。

ESR 測定による局所状態解析

図3には $\text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Si}^{4+}$ の 4 種類のイオンを共賦活した $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体の ESR スペクトルを示す。 $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体の ESR スペクトルもまた比較のために示した。ESR 強度は各々の最大強度で規格化した。

$\text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$ イオンを共賦活した試料では、

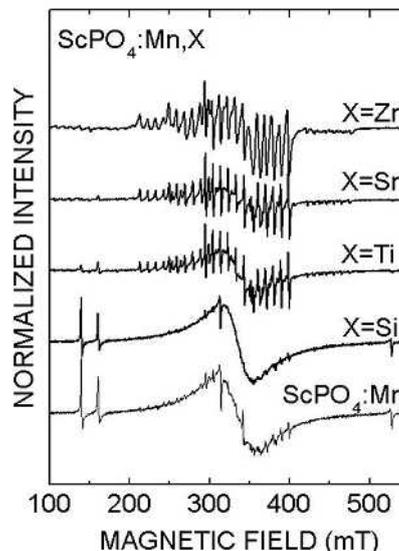


図 3: $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+},\text{X}^{4+}$ ($\text{X}=\text{Zn}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Si}$) 蛍光体の ESR スペクトル。比較のために、 $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}$ の ESR スペクトルもまた示した。

数本の鋭い共鳴線が観測される．このような特徴的な共鳴線は Si^{4+} イオンを共賦活した試料や $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体には観測されず，ブロードな構造が支配的に現れる．部分的に鋭い共鳴線が見られるが，これらの共鳴線は上記した3つのスペクトルに見られない．この事実から判断すると，おそらく外因的な起源に関係すると思われるが，現状では不明である．

4種類のイオンのみを賦活した $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体の ESR スペクトルもまた測定した．ここでは示さないが， Ti^{4+} イオンを賦活した試料の ESR スペクトルは鋭い単一ピークからなることが判明した．これは， Ti^{3+} イオンによる信号である． Ti^{4+} イオンを共賦活した試料では電荷補償が行われなため， Mn^{2+} イオンが Sc^{3+} 位置に導入されにくいと考えられる．他のイオンを賦活しても特徴的な信号は観測されなかった． Ti^{3+} イオンのような常磁性イオンが存在しないため，ESR 測定では測定困難である．

XAFS 測定による局所状態解析

Zr イオンと Sn イオンの価数をそれぞれの K 端 XANES の解析から調べた結果，共に 4 価であることが判明した．この事実から2つのイオンはともに電荷補償体として有効に働くはずであるが実際にはそうならない．この理由を明らかにするために， $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$ および $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$ の Mn, Zr, および Sn のそれぞれの K 端 EXAFS 振動を調べた．その結果をフーリエ変換して得られた各イオンの局所状態に対する動径分布関数を図 4 に示す．縦軸の大きさは最大値を 1 と規格化した．

$\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$ 蛍光体における Zr^{4+} イオン (a) および Mn^{2+} イオン (b) の局所構造に対する動径分布関数には 0.16 nm と 3.1 nm 付近に2つの大きなピークが観測される．一方， $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$ 蛍光体における Sn^{4+} イオン (c) および Mn^{2+} イオン (d) の局所構造に対する動

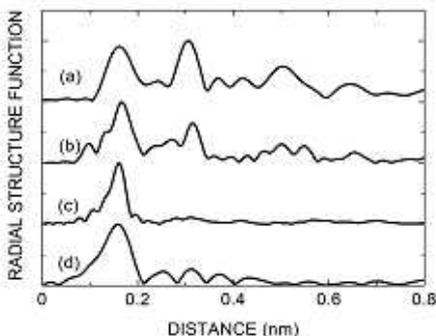


図 4: $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$ および $\text{ScPO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$ 蛍光体における Zr^{4+} (a), Mn^{2+} (b, c), および Sn^{4+} (d) の局所構造に対する動径分布関数．これらのデータは各元素の K 吸収に対する EXAFS 振動のフーリエ変換から得られた．

径分布関数には 0.16 nm 付近において1つのピークのみが観測される．従って， Zr^{4+} イオンと Sn^{4+} イオンを共賦活した場合の結果は明らかに異なる．

Sn^{4+} イオンを共賦活した場合に見られるピークは第 1 配位圏に存在する酸素に起因する．このような状況では短距離秩序のみが成り立っており， Sn^{4+} イオンは母体 ScPO_4 格子中に取り込まれていないと考えられる．その結果， Mn^{2+} イオン周りの局所構造に対する動径分布関数はほとんど変化しない．一方，共賦活された Zr^{4+} イオンはその母体格子に取り込まれるため，電荷補償機構が有意に働き，構造秩序が劇的に改善される．これは， Mn^{2+} イオンが円滑に母体格子中に導入され，その周りの構造秩序もまた著しく改善されるとして理解される．価数とイオン半径を考慮する限り， Mn^{2+} イオンは八配位の Sc^{3+} イオンの格子位置を占めると予想される．八配位位置を占める Mn^{2+} イオンは青緑色の発光を示すので， Zr^{4+} イオンを共賦活することによって青緑色発光が強く観測される．

以上の結果から，発光増大現象を支配する本質は，単に電荷補償できるかどうかではなく，共賦活イオンの母体格子への導入に関係付けられると結論できる．しかし，何故 Zr^{4+} イオンがスムーズに導入できるのか，未だ明らかではない．

(3) Mn^{2+} イオンの電子状態解析

ScPO_4 中に Mn^{2+} イオンを賦活した場合， Mn^{2+} イオンのイオン半径が Sc^{3+} イオンのそれに比べて大きいので，格子全体を広げるように格子緩和を考慮しなければならない．一方， YPO_4 中に Mn^{2+} イオンを賦活した場合， Mn^{2+} イオンのイオン半径が Y^{3+} イオンのそれに比べて小さいため，格子緩和による影響が ScPO_4 に比べて小さく，取り扱いが容易である．粗い近似ではあるが，ここでは格子緩和を考慮しないで， YPO_4 格子中に導入された Mn^{2+} イオンの 3d 電子軌道の電子状態を理論

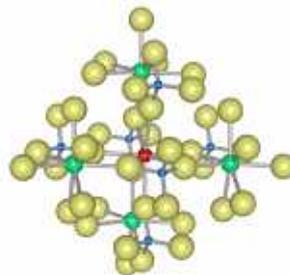


図 5: 電子状態計算に用いたモデルクラスタの模式図．その分子式は $(\text{MnY}_4\text{P}_6\text{O}_{44})^{44-}$ で表され，中心の Y^{3+} サイトを Mn^{2+} イオンで置換した．

的に解析した。

電子状態計算は、モデルクラスタと自由イオンを考慮して行った。そのモデルクラスタは図5に示すような分子式 ($MnY_4P_6O_{44}$)⁴⁺で表される。計算ではクラスタの電荷を打ち消すためにマーディングポテンシャルを考慮した。マンガンイオンの真電荷は1.421であった。これは、マンガンイオンと酸素イオンの間の共有結合性の存在を示唆する。また、マンガンイオンの3d軌道から構築した多電子波動関数を使って軌道変形パラメータを計算した結果、その値は約0.95であった。この結果は、3d軌道が純粋な原子軌道に比べて配位子へと拡張していることを示しており、真電荷の減少から示唆される配位子との共有結合を強く支持する。

電子計算で決定した波動関数から多電子波動関数を構築してマンガンイオンの多重項状態を理論的に解析した。その結果を図6に示す。比較のために実験励起スペクトルもまた示した。相対論効果が考慮されているために、スピン禁制遷移による弱い吸収帯がはっきり見える。しかし、計算の過程ではスピン軌道相互作用の効果が既に取り込まれてしまっているため、吸収に關与する多重項状態の帰属を行うことは困難であり、ここでは行っていない。図6に示したように、実験と計算の結果はよく一致する。この結果は、 Zr^{4+} イオンを共賦活した $YPO_4: Mn^{2+}$ における発光増大現象が Y^{3+} イオン格子点を占める Mn^{2+} イオンの増加によって生じていることを示す。

理論吸収スペクトルの計算過程では、電子遷移に対する振動子強度が計算される。この

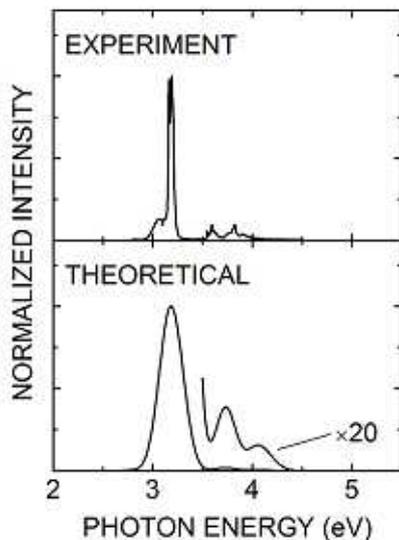


図6: YPO_4 中 Mn^{2+} イオンの3dイオン内遷移による理論吸収スペクトル(下)。比較のために、実験励起スペクトル(上)もまた示した。

振動子強度を用いることによって発光の自然放出確率、いわゆる Einstein の A 係数を計算から理論的に予測できる。これを確かめるため、実際に YPO_4 中 Mn^{2+} イオンの3d軌道内電子遷移による発光の発光寿命を計算して、実験結果と比較した。その結果を表1に示す。なお、この計算では発光と吸収の遷移確率が等しいと仮定した。

表1を見ると、計算値と実験値は比較的良く一致している。故に、電子状態計算を行うことによって発光寿命の理論的予測が可能である。

実験から決定した発光寿命は、13ミリ秒とかなり長い。従って、 $YPO_4: Mn^{2+}, Zr^{4+}$ は高い輝度と良質な色純度を示すけれども、高速応答が要求される蛍光体として使用するのには難しいように思われる。二価マンガン蛍光体において高速応答を可能にするには、より配位数の少ないサイトを持つ母結晶に選択しなければならない。

表1: YPO_4 中 Mn^{2+} イオンの3dイオン内遷移による発光のエネルギーと発光寿命の計算値と実験値の比較。

| | Calculation | Experiment |
|---------------|-------------|------------|
| Energy (eV) | 2.77 | 2.60 |
| Lifetime (ms) | 4.76 | 13.0 |

(4) 二価マンガン蛍光体の電磁波合成

低配位 Mn^{2+} イオンを実現するために様々な化合物を探したところ、 Mg_2SnO_4 が母体として適していることを見出した。実際に電気炉を使って合成してみたところ、十分に反応させることが困難であり、結晶性が十分ではないことが判明した。これを改善する手法として、ミリ波電磁波加熱合成を行った。この種の合成法としてマイクロ波を使う方法は既に確立しているが、局所的にプラズマが発生してしまうために局部加熱が起こり良質の蛍光体が得られない問題があった。24GHzのミリ波を用いて合成を行ったところ、図7に示すような球形でサイズの揃った蛍光体

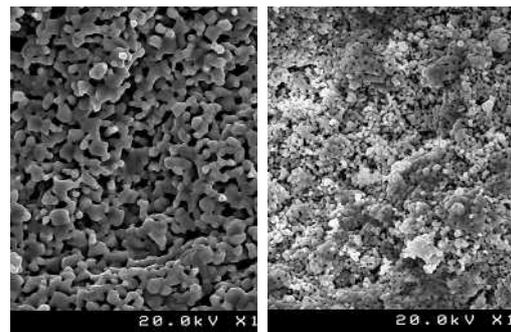


図7: 電磁波合成(左)および電気炉合成(右)によって得られた $Mg_2SnO_4:Mn$ 蛍光体の電子顕微鏡像。

粒子を得ることに成功した。マイクロ波に比べて波長の短いミリ波は粒子界面で強く吸収されるため、粒子同士の反応が内部に比べて界面近傍で進行するために粒子形状やサイズなどの制御性が高く、高精度高精細が要求されるディスプレイ用蛍光体の合成に実用できると期待される。

その発光強度も比較したところ(図8)電磁波合成した試料では、電気炉合成した試料に比べて、約4倍の大きさの発光強度が得られた。これは、試料自身が発熱し反応が極めて短時間で起こるため、発光イオンである Mn^{2+} イオンが効率よく結晶格子中に取り込まれるためである。これは、図9に示した ESR ス

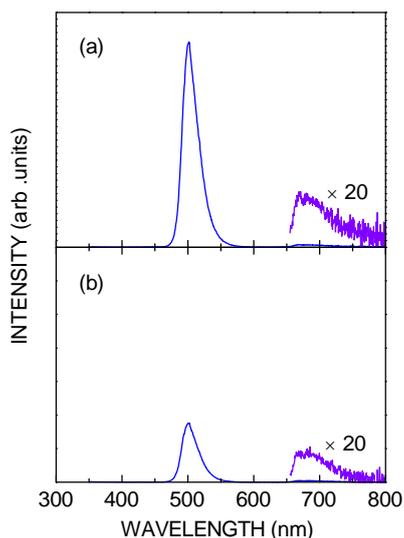


図 8: 電磁波加熱および電気炉加熱して得られた $Mg_2SnO_4:Mn^{2+}$ 蛍光体の発光スペクトル。これらのデータは室温において 270nm 光励起して得られた。

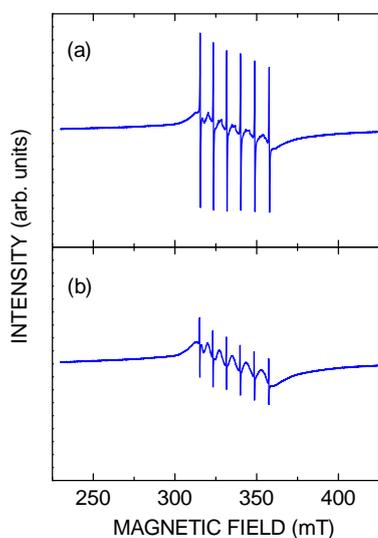


図 9: 電磁波加熱および電気炉加熱して得られた $Mg_2SnO_4:Mn^{2+}$ 蛍光体の ESR スペクトル。これらのデータは室温で測定された。

ペクトルの信号強度を比較すると電磁波合成によって得られた試料より大きいことから明らかである。熱伝導によって物質を加熱する電気炉合成では、熱効率が悪く長時間の加熱が必要である。そのために、酸化による価数変換が発光イオンにおいて起こり発光強度が低下すると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

M. Kitaura, S. Tani, S. Mitsudo, K. Fukui: Photoluminescence Enhancement in Manganese-Doped Magnesium Stannate Phosphors by Millimeter-wave Irradiation, Rad. Meas., Vol.45, pp.503-505 (2010), 査読有。

北浦 守, 四価金属イオンを共賦活した $YPO_4:Mn^{2+}$ 蛍光体における発光特性の改善, 映像メディア学会誌, 63 巻, pp.1418-1422, (2009), 査読有。

M. Kitaura, Y. Inada, K. Fukui, Photoluminescence Enhancement in $ScPO_4:Zr^{4+}, Mn^{2+}$ Phosphors, J. Light & Vis. Env., Vol.32, pp.103-106, (2008), 査読有。

〔学会発表〕(計 16 件)

北浦 守他(5 名), 電子スピン共鳴による γ -AlON 中二価マンガンイオンの局所構造解析, 発光非発光型ディスプレイ合同研究会, 2011 年 1 月 28 日, 高地工科大学。

M. Kitaura, Spectral Analysis of Optical data in Solid State Spectroscopy and Better Understanding of Their Local Electronic Structures, The 6th International Conference on DV-X α Method, 2010 年 8 月 6 日, Daejeon, Korea (招待講演)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北浦 守 (KITAURA MAMORU)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号: 60300571

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

小笠原 一禎

(OGASAWARA KAZUYOSHI)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号: 10283631