

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05658

研究課題名（和文）母体結晶の構造のランダム性に基づく3d遷移金属イオン発光中心の深赤色蛍光

研究課題名（英文）Deep red luminescence of 3d transition metal ions related to the randomness of the crystal structure of the host compound

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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：3d遷移金属イオンを発光中心とする深赤色蛍光体の開発を行った。新たに開発したフッ素ドーパルミン酸リチウムを母体化合物に、Cr<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>、Fe<sup>3+</sup>を微量添加した際にそれぞれの発光中心イオンが発する深赤色蛍光のメカニズムを結晶構造の観点で明らかにした。X線回折法やX線吸収法などの構造解析、ESRなどの局所配位環境に関する分析法、そして分子動力学シミュレーションに基づく結晶構造の可視化を行った。その結果、結晶格子中の酸素の1%程度を置換するフッ素が結晶構造の中長距離の秩序性を乱していることがわかった。結晶骨格中に、局所的に導入される構造無秩序性が発光特性向上をもたらすことが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

深赤色は希土類イオン発光中心が苦手とする領域の発光であり、3d遷移金属イオンを用いた深赤色蛍光体の開発は、単に「希土類元素を使用しない」という資源的な利点だけでなく、「希土類では出せない赤」の実現につながる。基本的な原子の配列である結晶構造にまでさかのぼって発光効率が向上するメカニズムを明らかにしたことで、本材料系に限らずに、蛍光体材料全般における性能向上の材料設計指針を明らかにすることができた。特に、三次元規則配列で定義される結晶の骨格中に局所的な無秩序構造が内包されているという提案は新しいもので、実験的な解析手法と計算科学的なアプローチの融合によりなし得た成果である。

研究成果の概要（英文）：Deep red phosphors were prepared using 3d transition metal ions of Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, and Fe<sup>3+</sup> as luminescence centers. Fluorine-doped lithium aluminate was used as the host material, and structural analysis by X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy, coordination environment analysis by electron spin resonance, and crystal structure visualization by molecular dynamics simulation were conducted. The results showed that the substitution of fluoride ions for oxide ions by about 1% introduced randomness in the spinel-type lattice, and the structural disorder enhanced the luminescence efficiencies of those 3d transition metal ions.

研究分野：機能性無機固体材料

キーワード：蛍光体 結晶構造 ランダム性 3d遷移金属イオン 深赤色

## 1. 研究開始当初の背景

希土類イオンを発光中心に用いた蛍光体で深い赤色領域の発光を実現することは難しいとされる。一方、「赤」という色はヒトの感性と密接に関わっており、例えばヒトは健康状態を肌の血色ではかり、光源の赤味から雰囲気や寒暖を感じ取る。また、植物の葉緑素は青と赤色の光を利用して光合成を行っており、深い赤色を発する蛍光体は質の高い照明だけではなく、植物育成用特殊照明にも利用することができる。そのほか、深赤色蛍光体は、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や「生体の窓」を利用したバイオイメージング用蛍光体などへの応用も期待されており、その波及効果は、照明から農業、エネルギー、医療と幅広い分野に及ぶ。

筆者らはこれまで、フッ素ドープアルミン酸リチウム(ALFO)を母体とする深赤色蛍光体を開発してきた。この深赤色蛍光体は、(1) 3d 遷移金属イオン  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  を発光中心とする、(2) 希土類蛍光体で実現が困難な 650~800nm の深赤色領域の発光をカバーする、(3) ピーク半値幅が狭く、色純度が高い、という特徴をもつ。一方で、ALFO が、 $\text{LiF}$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との反応によって生成すること、スピネル型化合物である  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  の関連化合物であること、そして、蛍光体母体として  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  より優れた特性を有する等のことがわかっていたものの、その詳細な素性は明らかになっていなかった。

## 2. 研究の目的

X線回折法(XRD)およびX線吸収法(XAS)による結晶構造解析手法と電子スピン共鳴(ESR)を組み合わせ、(1) 結晶格子中に取り込まれたフッ素が結晶構造に与える影響と、(2) 母体化合物中の発光中心イオンが置かれた環境を実験的に調査した。並行して、分子動力学シミュレーションを用いて計算科学的に結晶構造を可視化し、“異物”であるフッ素や発光中心イオンが結晶構造にどのような影響を与えるのかを解明することを目的とした。「原子・分子の三次元規則配列」で定義される結晶構造中に内在する「構造のランダム性」がいかに蛍光特性を向上させるのか、そのメカニズムを明らかにし、希少元素に頼らない機能材料開発の実現につながる材料設計指針を得ることを本研究の最終的な目標とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 結晶構造解析

Rietveld 法を用いて ALFO 母体の結晶構造的特徴を明らかにするとともに、EXAFS 解析によって発光中心イオン周囲の配位環境を調べた。その際、合成条件を変化させてフッ素導用量が異なる複数の試料を作製し、フッ素導用量ごとの構造的な特徴を系統的に調査することでフッ素の役割を明らかにした。

### (2) 局所的配位環境解析

発光中心イオンの添加量は 1%以下であり、結晶構造解析的手法ではその配位環境に関する情報を十分な精度で得ることができない。そこで、電子スピン共鳴(ESR)を用いて発光中心イオンの電子状態に関する情報を得て、異なる母体化合物中の発光中心イオンの配位環境の違いを考察した。

### (3) 計算科学アプローチによる結晶構造の可視化と電子状態解析

上記の実験的な解析アプローチと並行して、発光中心イオン周囲の局所的な配位環境を可視化するために分子動力学シミュレーション(MD)<sup>①</sup>を行った。

蛍光現象は発光中心内の電子遷移によって引き起こされ、そして、発光に関与する電子準位は発光中心イオンの置かれた配位環境に大きく影響される。発光中心周囲の三次元的な配位環境を実験的に明らかにすることは非常に困難なため、MD を用いて計算科学的に再現した。そして、MD で決定された局所的配位構造に基づき、DV-X $\alpha$  法<sup>②</sup>を用いて分子軌道計算を行った。その際、母体化合物中で発光中心イオンが孤立した状態と、別の発光中心イオンが近接した状態とでどのように電子状態が変化するかを調査し、発光中心イオン間の電子的相互作用を明らかにした。

## 4. 研究成果

(1) 結晶構造を詳細に調査した結果、ALFO は、スピネル型化合物である  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  を基本骨格とし、構成陽イオンである  $\text{Li}^+$  と  $\text{Al}^{3+}$  の配列の規則性が失われた結晶構造をもつことが明らかになった。すなわち、ALFO と  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  は無秩序-秩序相の関係にあることがわかった。両者はスピネル型化合物という点で共通しているものの、 $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  中では  $\text{Li}^+$  と  $\text{Al}^{3+}$  が規則的に配列しており、一方の ALFO 中では  $\text{Li}^+$  と  $\text{Al}^{3+}$  が無秩序に、統計的に陽イオン位置を占めている。組成分析の結果、ALFO では結晶格子中の酸素の 1%程度がフッ素に置換されており、また、 $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  よりもやや  $\text{Li}$  リッチな組成をもつことがわかった。フッ素とリチウムが結晶格子中に取り込まれる量は合成条件によって若干変化し、1200℃で合成される試料の典型的な組成は

$\text{Al}_{4.85}\text{Li}_{1.15}\text{F}_{0.10}\text{O}_{7.80}$  であった。

各発光中心イオンの発光特性を調べたところ、いずれの発光中心においても、ALFOの方が $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ よりも蛍光体母体として優れた特性を示した(図1)。図1に、励起光照射下におけるALFO中の $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ および $\text{Fe}^{3+}$ の発光の様子を示す。いずれの発光中心も優れた赤色の蛍光を発していることがわかる。

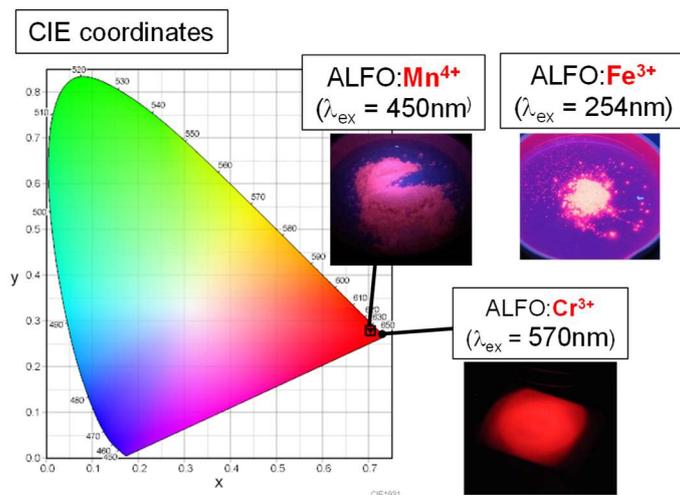


図1 フッ素ドーパアルミン酸リチウム(ALFO)蛍光体母体中の $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 発光中心の蛍光の様子。いずれも励起光照射下。

(2) 対象とした発光中心イオンの一つである $\text{Cr}^{3+}$ について配位環境を詳細に調査したところ、局所構造の解析にしばしば用いられる EXAFS 法では母体化合物ごとの配位環境の違いが十分な精度で検出されないことがわかった。一方、ESR 信号にはその違いが敏感に現れることがわかった。

(3) 古典的分子動力学シミュレーション(MD)を用いて ALFO の結晶構造を可視化することに成功した。計算には MXDORTO<sup>①</sup>を使用した。その結果、両結晶構造の間には、X 線結晶構造解析で提案された ALFO- $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  間の無秩序-秩序相の関係以上に相違が存在することが示された。酸素の1%を置換するフッ素と、Li 過剰組成の電荷補償として導入される陰イオン欠損が結晶の構造的な周期性を乱し、X 線回折法では検出できないランダムな構造乱れが構造中に生じていることがわかった。そして、この「結晶の骨格中に内在する構造のランダム性」が ALFO における発光特性向上の鍵であることが考えられた。

続いて、MDによって得られた緩和構造に基づき、発光中心イオンの電子状態を明らかにすべく DV-X $\alpha$  法を用いた分子軌道計算を行った。図2にその手順を模式的に表す。

発光中心イオン(図2では $\text{Fe}^{3+}$ )が母体化合物中の $\text{Al}^{3+}$ 位置を置換する場合、イオン半径の違いにより局所的な構造歪みを引き起こす。そのような局所的な構造歪みは発光中心イオンの電子状態、すなわち発光特性に大きな影響を与える。一方、蛍光体中の発光中心イオンの濃度は1%以下であり、そのような微量添加成分が自身の周囲に与える局所構造的な影響を実験的に明らかにすることは困難であった。図2は、MDで得られた緩和構造の原子の各位置に点電荷を配置して静電ポテンシャル場を作り出し、その静電ポテンシャル場に DV-X $\alpha$  計算のためのクラスタを埋め込んだ様子を示す。計算の結果、格子緩和を考慮することで発光中心イオンの d 軌道の HOMO が低エネルギー側に移動するなど、より実際の系に近い電子状態を得ることができた。一方で、一部の系では発光中心イオンの周囲の局所構造の再現に電子的相互作用を考慮する必要があることが考えられ、特に ALFO 結晶中の発光中心イオンの電子状態計算には課題が残った。

<引用文献>

① K. Kawamura, <https://kats-labo.jimdo.com/mxdorto-mxdtricl/>.

② H. Adachi, M. Tsukada, C. Satoko, "Discrete variational X $\alpha$  cluster calculations. I. Application to metal clusters," J. Phys. Soc. Jpn. 1978, 45, 875-883.

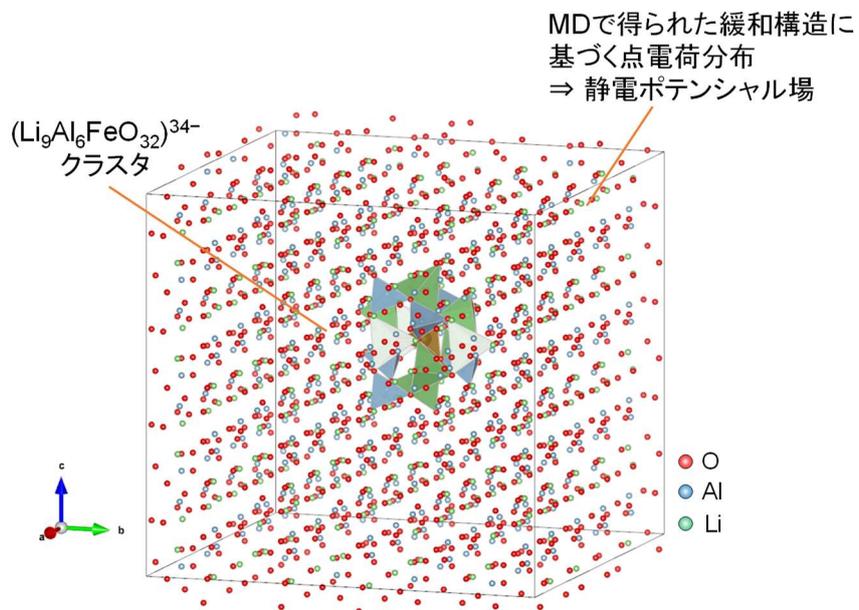


図 2 分子動力学シミュレーションにより得られた緩和構造に基づく点電荷の分布の中に埋め込まれた DV-X $\alpha$  計算のための計算クラスターの様子

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Joichiro Ichikawa, Hiroko Kominami, Kazuhiko Hara, Masato Kakihana, Yuta Matsushima	4. 巻 10
2. 論文標題 Electronic structure calculation of Cr <sup>3+</sup> and Fe <sup>3+</sup> in phosphor host materials based on relaxed structures by molecular dynamics simulation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Technologies	6. 最初と最後の頁 56/1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/technologies10030056	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 市川丈一郎, 松嶋雄太, 小南裕子, 原和彦, 垣花真人	4. 巻 34
2. 論文標題 分子動力学法により決定した局所構造に基づく3d 遷移金属発光中心の電子状態計算	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 DV-Xa研究協会会報	6. 最初と最後の頁 115-122
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 松嶋雄太	4. 巻 60
2. 論文標題 バナジウム酸塩化合物蛍光体やドーパント酸バリウムをはじめとする機能性無機固体材料の合成	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 粉体工学会誌	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Joichiro Ichikawa, Yuta Matsushima
2. 発表標題 Electronic states of luminescent centers of 3d transition metals in phosphors based on lithium aluminate
3. 学会等名 SmaSys 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 市川丈一郎, 松嶋雄太, 小南裕子, 原和彦, 垣花真人
2. 発表標題 分子動力学法により決定した局所構造に基づく 3d 遷移金属発光中心の電子状態計算
3. 学会等名 DV-X 研究会2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 市川丈一郎, 佐藤智香, 松嶋雄太
2. 発表標題 アルミン酸リチウムを母体とする深赤色蛍光体に対する分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 令和2年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuta Matsushima
2. 発表標題 Preparation and characterization of phosphors based on the luminescence of 3d transition metal ions
3. 学会等名 The 7th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials and the 57th Summer Symposium on Powder Technolog (ICCCI2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松嶋雄太, 早坂龍星, 市川丈一郎, 小南裕子, 原和彦
2. 発表標題 分子動力学シミュレーションによる機能性無機固体結晶中の無秩序構造の可視化
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 早坂龍星, 市川丈一郎, 松嶋雄太
2. 発表標題 アルミン酸塩化合物系蛍光体と酸化セリウム系吸着材に対する分子動力学法を用いた構造シミュレーション
3. 学会等名 令和4年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 笹原大樹, 小林直紀, 松嶋雄太
2. 発表標題 アルミン酸塩化合物系母体中のCr <sup>3+</sup> の発光特性の変化
3. 学会等名 令和4年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤匡, 早坂龍星, 松嶋雄太
2. 発表標題 Optical and Electrical Properties of CeTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub> and LaTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
3. 学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

松嶋研究室のホームページ  
<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
研究協力者	原 和彦  (Hara Kazuhiko)	静岡大学・電子工学研究所・教授  (13801)	
研究協力者	小南 裕子  (Kominami Hiroko)	静岡大学・工学部・准教授  (13801)	
研究協力者	北浦 守  (Kitaura Mamoru)	山形大学・理学部・教授  (11501)	
研究協力者	武井 貴弘  (Takei Takahiro)	山梨大学・クリスタル研究センター・教授  (13501)	
研究協力者	富田 恒之  (Tomita Tsuneyuki)	東海大学・理学部・准教授  (32644)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関