

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420720

研究課題名(和文) 白色LED用Mn<sup>4+</sup>付活狭帯域赤色蛍光体の量子材料設計研究課題名(英文) Quantum material design of Mn<sup>4+</sup> doped narrow-band red phosphors for white LED

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：多次元多重項エネルギーダイヤグラム作成用のデータを効率的に計算するための自動計算システムを開発し、Mn<sup>4+</sup>賦活新規酸化物赤色蛍光体の開発において極めて有用な設計指針を提供する多くの多次元ダイヤグラムを作製することに成功した。  
また、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中、MgO中および、Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>中のd<sup>3</sup>イオン(V<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>)について、CASTEPを用いた第一原理計算に基づく構造最適化を行うことにより、格子緩和による構造変化および、それらが多重項エネルギー準位に与える影響を定量的に評価することができた。

研究成果の概要(英文)：An automatic calculation system for efficient calculation of the data for multi-dimensional multiplet energy diagrams was developed and many multi-dimensional diagrams which provide useful guidelines for the development of Mn<sup>4+</sup> doped novel oxide red phosphors were created. Moreover, by performing structural optimization around d<sup>3</sup> ions (V<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>) in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, and Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> based on first-principles calculations, the structural changes due to the lattice relaxation, and their effects on the multiplet energy levels were quantitatively evaluated.

研究分野：量子材料設計

キーワード：蛍光体 遷移金属 多重項 吸収スペクトル 第一原理計算 構造最適化 酸化物 フッ化物

## 1. 研究開始当初の背景

省エネルギーの観点から、消費電力の小さい白色 LED ランプが白熱電球に代わって急速に普及してきた。さらに白色 LED ランプの急速な性能向上に伴い、蛍光灯の代替としても白色 LED ランプが注目されはじめ、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。しかし、その実現には 630 nm 付近の狭帯域で発光する赤色蛍光体が必要であり、 $Mn^{4+}$ 付活蛍光体が有力な候補材料として期待されていた。フッ化物を母体結晶とする  $K_2SiF_6:Mn$ 、 $K_2GeF_6:Mn$ 、 $K_2TiF_6:Mn$  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いたが、これらの赤色蛍光体は不安定で劣化し易いため、安定な酸化物を母体結晶とする蛍光体が望まれていた。しかし、酸化物を母体結晶とする  $Mn^{4+}$ 付活蛍光体で、650 nm 以下の短波長で発光する材料は見つかっていなかったため、酸化物中の  $Mn^{4+}$ の発光波長を短波長側にシフトさせるための設計指針の確立が急務であった。

## 2. 研究の目的

酸化物を母体結晶とする  $Mn^{4+}$ 付活赤色蛍光体を実現するためには、2つの観点からの設計指針が必要である。1つは、630 nm 付近の発光を実現するような  $Mn^{4+}$ 周辺の局所構造を予測することであり、もう1つは、目的とする局所構造を実現するような母体結晶を選択するための指針を確立することである。

本研究では、構造を系統的に変化させたモデルクラスターについての第一原理計算結果から構造 - エネルギー間の相関を表す多重項エネルギーダイヤグラムを構築することによって前者を実現すること、及び既知の  $Mn^{4+}$ 付活蛍光体について、第一原理分子動力学計算による構造最適化を行って格子緩和による構造変化およびそれが多重項エネルギー準位に与える影響を定量的に評価することにより後者を実現することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、申請者が独自に開発した第一原理多電子系電子状態計算プログラムを用いて、一定のパターンで構造を変化させた種々のモデルクラスターについて計算を行うことで、構造 - スペクトル間の明確な相関を示す多重項エネルギーダイヤグラムの構築を行った。構造を指定するパラメーターは通常複数あるため、このようなダイヤグラムは一般に多次元ダイヤグラムとなる。格子緩和効果を考慮した構造最適化計算は、第一原理分子動力学計算プログラム CASTEP を用いて行い、その結果を詳細に解析することにより、格子緩和による構造変化およびそれが多

重項エネルギー準位に与える影響を定量的に評価した。

## 4. 研究成果

多次元多重項エネルギーダイヤグラムの構築に関しては、当初、手作業で条件を少しずつ変更して計算を繰り返していたが、膨大な計算・データ処理が必要となり、極めて非効率的であることが分かったため、この一連の作業を自動化して効率的に多次元多重項エネルギーダイヤグラムの構築を行うためのシステムの開発に着手した。その結果、FORTRAN プログラムと WINDOWS バッチファイルの組み合わせによる自動計算システムの開発に成功した。このシステムでは、結合距離および歪の度合いを示すパラメーターの値を点群の対称性に従って系統的に徐々に変化させた一連の  $CrO_6^{9-}$  クラスターあるいは  $MnO_6^{8-}$  クラスターに対応した入力ファイルを自動生成し、順次多重項エネルギー準位の第一原理計算を自動的に行う。更に、一連の計算結果から、自動的にエネルギー準位のデータを抽出して結合することにより、多次元ダイヤグラムを描画するためのデータを作成することができる。このプログラムを用いることで、 $D_{4h}$  対称および  $D_{3d}$  対称について、精密な多重項エネルギーダイヤグラムを作成することに成功した。また、このシステムを改良することにより、エネルギー準位以外の物理量についても多次元ダイヤグラムを容易に作成することが可能となることに気づいた。そこで、結晶場パラメーターと局所構造の相関を明らかにするために、分子軌道エネルギーから求めた種々の結晶場パラメーターについても結合距離および歪の度合いを示すパラメーターに対する多次元ダイヤグラムを作製した。更に、共有結合性の効果を表す軌道歪みパラメーターや電子相関の効果を表す相関補正因子についても同様な多次元ダイヤグラムを作製することができた。本研究を通じて、 $Mn^{4+}$ 賦活新規酸化物赤色蛍光体の開発において極めて有用な設計指針を提供する多くの多次元ダイヤグラムを作製することに成功した。これらの研究成果は国内外で高く評価され、4件の国際会議および3件の国内会議で招待講演を行うに至った。

一方、格子緩和効果の第一原理計算による解析に関しては、 $-Al_2O_3$  中、 $MgO$  中および  $Li_2TiO_3$  中の  $d^3$  イオン ( $V^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ) について、種々の計算条件で第一原理分子動力学計算プログラム CASTEP による構造最適化を行い、得られた最適化構造を用いてエネルギー準位・吸収スペクトルの第一原理計算を行ったところ、スピン分極を考慮した計算による最適化構造が最もよく実験結果を再現することがわかった。更に、 $-Al_2O_3$  中  $Cr^{3+}$  については、同様の計算条件で圧力依存性についても実験結果をよく再現する結果が得ら

れており、酸化物の場合に構造最適化がうまくいっていることを示す多くの結果が得られた。しかしながら、 $Mn^{4+}$ を含むフッ化物である  $K_2MnF_6$  について、同様に CASTEP を用いた構造最適化を行ったところ、実験的に得られている結晶構造を再現することができず、フッ化物の場合は構造最適化が困難であることが分かった。そこでフッ化物については、EXAFS によって実験的に得られている結合距離に基づいて格子緩和を考慮したモデルクラスタを作成し、エネルギー準位・吸収スペクトルの第一原理計算を行ったところ、実験結果をよく再現する結果が得られることが示された。

$-Al_2O_3$  中  $Cr^{3+}$  については、高圧下における多重項エネルギー準位が第一原理計算で良く再現できることが分かったが、実験的には R 線発光のエネルギーの圧力依存性が通常の電子雲膨張効果と矛盾することが知られていた。そこで、その要因を明らかにするために、クーロン積分および相関補正因子の圧力依存性を第一原理計算に基づいて解析したところ、圧力が高くなるにつれて、軌道の収縮により分子軌道のクーロン積分は増加するが、電子相関の効果が急激に増大するために、有効クーロン積分の値が減少することがわかった。これは、通常の電子雲膨張効果と矛盾する「逆電子雲膨張効果」とも言うべき現象であり、R 線発光エネルギーの圧力依存性が電子相関効果によって支配されていることを始めて明らかにした。

本研究を通じて、酸化物中の  $Mn^{4+}$  における多重項エネルギーを第一原理計算に基づいて理論的に予測する手段を確立すると共に、格子緩和による局所構造変化およびそれらが多重項エネルギー準位に与える影響を定量的に評価することができた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

Kazuyoshi Ogasawara, Fatimah Alluqmani, and Hikari Nagoshi, "Multiplet Energy Level Diagrams for  $Cr^{3+}$ , and  $Mn^{4+}$  in Oxides with  $O_h$  Site Symmetry Based on First-Principles Calculations", ECS J. Solid State Sci. Technol. 査読有 5, R3191-R3196 (2016).

DOI: 10.1149/2.0231601jss

Mega Novita, Tetsuo Honma, Byungchul Hong, Atsushi Ohishi, Kazuyoshi Ogasawara, "Study of multiplet structures of  $Mn^{4+}$  activated in fluoride crystals", J. Lumin. 査読有 169, 596-600 (2016).

DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.12.067

Kazuyoshi Ogasawara, "Development of automatic calculation system for efficient construction of multiplet diagrams", Bulletin of the Society for Discrete Variational X 査読無 28, 79-81 (2016).

<http://www.dvxa.org/>

Kazuyoshi Ogasawara, "Development of the First-Principles Many-electron Calculation Method and Pioneering of the Quantum Material Science Based on Multiplet Calculations", Bulletin of the Society for Discrete Variational X 査読無 27, 8-10 (2015).

<http://www.dvxa.org/>

Mega Novita, Tetsuo Honma, Byungchul Hong, Atsushi Ohishi, and Kazuyoshi Ogasawara, "Effects of Bond Lengths on the Optical Properties of  $Mn^{4+}$  in  $A_2BF_6$ -type Crystals", Bulletin of the Society for Discrete Variational X 査読無 27, 110-115 (2015).

<http://www.dvxa.org/>

Fatimah Alluqmani and Kazuyoshi Ogasawara, "Multiplet energy level diagrams for  $d^3$  ions under  $D_{3d}$  symmetry in oxides", Bulletin of the Society for Discrete Variational X 査読無 27, 90-93 (2015).

<http://www.dvxa.org/>

Mega Novita and Kazuyoshi Ogasawara, "Study on Multiplet Energies of  $V^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ , and  $Mn^{4+}$  in MgO Host Crystal Based on First-Principles Calculations with Consideration of Lattice Relaxation", J. Phys. Soc. Jpn. 査読有 83, 124707 (2014) [6 Pages].

DOI: 10.7566/JPSJ.83.124707

Mega Novita and Kazuyoshi Ogasawara, "Dependence of Optical Transition of  $d^3$  Ions on Pressure", Bulletin of the Society for Discrete Variational X 査読無 26, 162-165 (2014).

<http://www.dvxa.org/>

Fatimah Alluqmani, Mega Novita, and Kazuyoshi Ogasawara, "Nonempirical Energy Level Diagrams for  $d^3$  Ions in Oxides Considering Correlation Corrections", Bulletin of the Society for Discrete Variational X 査読無 26, 159-161 (2014).

<http://www.dvxa.org/>

[学会発表](計15件)

Kazuyoshi Ogasawara, "Multiplet Energy Map of  $\text{MnO}_6^{8-}$  Cluster with  $D_{3d}$  Symmetry for Theoretical Design of Novel Red Phosphor Materials", 9th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites and Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development, June 26-July 1, 2016, Toronto (Canada). 発表確定(招待講演)

Kazuyoshi Ogasawara, "Analysis of Multiplet States of  $\text{CrO}_6^{9-}$  and  $\text{MnO}_6^{8-}$  clusters with  $D_{4h}$  Symmetry Based on First-Principles Calculations", 40th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composite, January 24-29, 2016, Daytona Beach, Florida (USA).

Kazuyoshi Ogasawara, "Nonempirical construction of multiplet energy diagrams for  $\text{Mn}^{4+}$  in oxides with  $O_h$ ,  $D_{4h}$ ,  $D_{3d}$  site symmetries", The 2nd International Workshop on Luminescent Materials, December 12-13, 2015, 京都大学(京都府、京都市)(招待講演)

小笠原一禎 「第一原理計算に基づく  $d^3$  イオンの多重項エネルギーダイヤグラムの構築」 第359回蛍光体同学会講演会、2015年8月21日、化学会館ホール(東京都、千代田区)(招待講演)

小笠原一禎 「多重項ダイヤグラムの効率的な構築に向けた自動計算システムの開発」 第28回DV-X研究会、2015年8月5日~7日、山形大学(山形県、米沢市)

Kazuyoshi Ogasawara, "Construction of Multiplet Energy Diagrams of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  in Oxides Based on First-Principles Calculations", Phosphor Safari, July 27-30, 2015, メディアシップ(新潟県、新潟市)(招待講演)

小笠原一禎 「第一原理計算に基づく  $d^3$  イオンの多重項エネルギーダイヤグラムの構築」 光電相互変換第125委員会第228回研究会、2015年5月12日、明治大学(東京都、千代田区)(招待講演)

Kazuyoshi Ogasawara, "Multiplet Energy Diagrams of  $d^3$  Ions Based on First-Principles Calculations for

Theoretical Design of Red Phosphors for White LEDs", 39th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composite, January 25-30, 2015, Florida (USA). (招待講演)

小笠原一禎 「第一原理多電子状態計算手法の開発および多重項計算に基づく量子材料科学の開拓」 第27回DV-X研究会、2014年8月6日~8日、名古屋大学(愛知県、名古屋市)(招待講演)

Mega Novita, Tetsuo Honma, Byungchul Hong, Atsushi Ohishi, and Kazuyoshi Ogasawara, "Effects of Bond Lengths on the Optical Properties of  $\text{Mn}^{4+}$  in  $\text{A}_2\text{BF}_6$ -type Crystals", 第27回DV-X研究会、2014年8月6日~8日、名古屋大学(愛知県、名古屋市)

Fatimah Alluqmani and Kazuyoshi Ogasawara, "Multiplet energy level diagrams for  $d^3$  ions under  $D_{3d}$  symmetry in oxides", 第27回DV-X研究会、2014年8月6日~8日、名古屋大学(愛知県、名古屋市)

Mega Novita and Kazuyoshi Ogasawara, "FIRST-PRINCIPLES STUDY OF MULTIPLY STRUCTURES OF  $\text{Mn}^{4+}$  IN FLUORIDE CRYSTALS", 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), July 13-18, 2014, Wroclaw (Poland).

Fatimah Alluqmani, and Kazuyoshi Ogasawara, "Practical Multiplet Energy Level Diagrams for  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  in Oxides and Fluorides", 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), July 13-18, 2014, Wroclaw (Poland).

Mega Novita and Kazuyoshi Ogasawara, "Dependence of Optical Transition of  $d^3$  Ions on Pressure", 第26回DV-X研究会、2013年8月6日~8日、龍谷大学(京都府、京都市)

Fatimah Alluqmani, Mega Novita, and Kazuyoshi Ogasawara, "Nonempirical Energy Level Diagrams for  $d^3$  Ions in Oxides Considering Correlation Corrections", 第26回DV-X研究会、2013年8月6日~8日、龍谷大学(京都府、京都市)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

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

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：