

# 白色 LED 用酸窒化物および複合アニオン (S, O, F)化合物蛍光体に関する基礎的研究

2017 年 1 月

吉松 良



白色 LED 用酸窒化物および複合アニオン  
(S, O, F)化合物蛍光体に関する基礎的研究

2017 年 1 月

吉松 良







## 要旨

### 白色 LED 用酸窒化物および 複合アニオン(S, O, F)化合物蛍光体に関する基礎的研究

近年、白色 LED(Light Emitting Diode)は急速に普及し、従来の電子ディスプレイや屋内照明などの用途だけでなく、自動車用ヘッドライトや屋外用照明など、より出力の高いデバイス開発へと展開されつつある。そのため、白色 LED 用蛍光体には、発光効率が高く温度特性に優れている（高温でも発光強度を維持する）ことが強く求められる。最近では、狭帯域赤色発光で温度特性の良い  $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  や、青色 LED で励起可能赤色ライン発光を示す  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  が開発され注目されている。特に  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  は既に LED バックライトとして実用化され、従来の赤色蛍光体  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  よりも高い輝度を得ている。しかしフッ化物であるため大気中の水と反応し易く、長期安定性に課題が残る。

白色 LED では、蛍光体の励起光源として青色 LED や近紫外 LED が用いられており、励起準位として広帯域かつ強い光吸収を有する  $\text{Eu}^{2+}$  イオンや  $\text{Ce}^{3+}$  イオンの 4f-5d 内殻遷移や、 $\text{Eu}^{3+}$  イオンの電荷移動状態(Charge Transfer State: CTS)が主に利用されている。本研究では  $\text{Eu}^{2+}$  付活酸窒化物青色蛍光体および  $\text{Eu}^{3+}$  付活複合アニオン(S, O, F)蛍光体に着目し、その励起・発光特性に関する基礎的研究を実施した。

単粒子診断法により発見された新規な結晶構造を有する酸窒化物蛍光体  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  の粉末試料を合成し、励起・発光特性の評価を行った。合成した試料はほぼ単一結晶相を有し、発光中心である  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの 4f-5d 遷移による広帯域の励起帯と青色発光を示した。Ba 組成比  $x$  の増加とともに発光ピーク波長は短波長側へシフトし、内部量子効率が大幅に増加することが分かった。 $x = 0.75$  での外部量子効率は 68%であり、実用レベルの数値を達成した。一方、Sr 組成の多い試料では内部量子効率が低い、逆に吸収率は高いため、結果的に外部量子効率の低下は少なく抑えられた。この要因を探るため熱ルミネセンス特性を評価したところ、Sr 組成の多い試料には深いトラップ準位が多く存在することが分かった。また、内部・外部量子効率や吸収率、蛍光寿命の測定



データを定量解析することにより、母体結晶のバンド内準位から  $\text{Eu}^{2+}$  イオンへのエネルギー伝達過程が存在し、それが発光効率の増加に寄与していることを見出した。さらに単結晶構造解析により、単斜晶の Sr 型結晶内に存在する双晶同士の接合界面がバンド内準位の起源であると結論付けた。

CTS 準位を励起帯として利用した蛍光体では  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  が良く知られている。その励起帯は波長 400 nm 付近まで達しており、既存の蛍光体では最も長波長側にある。CTS 励起帯のエネルギー値は母体結晶のイオン結合性と共有結合性の度合いに依存するが、その値を実験データから予測した研究例はあるものの、理論計算による予測は報告されていない。そこでイオン結合性から共有結合性まで広く網羅する La 系複合アニオン化合物( $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{LaFS}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaOF}$ ,  $\text{LaF}_3$ )に着目し、まず第一原理バンド計算により構造最適化を施した。最適化された格子パラメータを用いて La を中心元素とする第一近接モデルクラスターを設定し、相対論 DV-X $\alpha$  法により La の有効電荷を求めた。その結果、La 有効電荷 (計算値) と  $\text{Eu}^{3+}$  の CTS エネルギー  $E_{\text{CT}}$  (実測値) との間に良い相関性があることを見出した。この相関性に基づき、未知の CTS エネルギー予測を試みた。予測対象として  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  よりも共有結合性が高いと推測される  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  を選び、その結晶構造から La 有効電荷を算出し、上記の相関性を利用して  $E_{\text{CT}}$  を推定した。 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  には 2 種類の La サイトが存在し、イオン結合性の強いサイトの  $E_{\text{CT}}$  値として 5.8 eV、共有結合性の強いサイトで 2.1 eV と予測した。予測の正しさを実証するため、 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}$  試料を固相反応法により合成した。合成試料はほぼ単一結晶相を有し、紫外光照射により  $\text{Eu}^{3+}$  の  $4f^6-4f^6$  遷移に起因する赤色発光を示した。その励起スペクトルから算出したエネルギーは約 4.7 eV であり、差は大きいがイオン結合性の強い La サイトに置換した  $\text{Eu}^{3+}$  の  $E_{\text{CT}}$  に対応していると考えられる。また波長 400 ~ 550 nm に Eu 濃度に依存する吸収帯も観測され、そのスペクトルから算出したエネルギー値は 2.4 eV であり、共有結合性 La サイトの予測値と良い一致を得た。以上の検証より、本予測手法の有効性が確認された。本手法は定量的に  $E_{\text{CT}}$  値を予測可能な有用なツールとして他の化合物系に対する応用も期待される。

本研究の成果は、新規蛍光体材料の探索や開発に有効と考えられる。



## 目次

<b>第 1 章 序論.....</b>	<b>1</b>
1.1 緒言.....	1
1.2 研究背景.....	3
1.3 本研究の目的と論文構成.....	8
参考文献.....	10
 <b>第 2 章 蛍光体および第一原理計算の基礎.....</b>	<b>13</b>
2.1 緒言.....	13
2.2 励起・発光機構.....	13
2.2.1 $\text{Eu}^{2+}$ 発光中心.....	13
2.2.2 $\text{Eu}^{3+}$ 発光中心.....	18
2.3 理論計算.....	21
2.3.1 第一原理計算.....	21
2.3.2 密度汎関数法.....	21
2.3.3 ホーエンベルク・コーン定理.....	21
2.3.4 コーン・シャム方程式.....	22
2.3.5 交換・相関汎関数.....	23
2.3.6 擬ポテンシャル.....	25
2.4 一電子近似分子軌道計算.....	26
2.4.1 相対論 DV- $X\alpha$ 法.....	26
2.4.2 マリケンのポピュレーション解析.....	28
2.5. X 線吸収微細構造.....	28
参考文献.....	30
 <b>第 3 章 酸窒化物<math>(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}</math> 蛍光体に関する基礎的研究.....</b>	<b>31</b>
3.1 緒言.....	31
3.2 $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ の粉末合成と評価.....	34
3.3 $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ における Sr サイトに対する Ba 置換.....	39
3.3.1 研究概要.....	39
3.3.2 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ の合成と評価.....	39
3.3.3 合成粉末の結晶構造.....	40
3.3.4 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の光学・発光特性.....	45



3.3.5 PL 積分強度の温度特性.....	49
3.3.6 熱発光グロー曲線.....	51
3.3.7 XAFS による Eu 価数評価および局所構造解析.....	53
3.3.8 蛍光減衰曲線.....	58
3.4 バンド内準位の吸収による Eu 発光増感作用メカニズムの解析...	62
3.5 $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$ における欠陥生成要因.....	68
3.6 まとめ.....	70
参考文献.....	71
<b>第 4 章 <math>\text{Eu}^{3+}</math>付活複合アニオン蛍光体に関する基礎的研究.....</b>	<b>73</b>
4.1 緒言.....	73
4.2 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ の結晶構造と合成.....	75
4.3 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2\text{:Eu}$ の励起・発光特性.....	78
4.4 第一原理計算を用いた $\text{Eu}^{3+}$ の CTS エネルギー位置の予測.....	84
4.4.1 $\text{Eu}^{3+}$ の CTS エネルギー位置に関する先行研究.....	84
4.4.2 計算スキーム.....	86
4.4.3 第一原理バンド計算.....	87
4.4.4 相対論 DV- $X\alpha$ 法.....	89
4.5 第一原理計算の結果.....	89
4.5.1 原子ディスオーダー.....	89
4.5.2 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ の最安定構造の導出.....	90
4.5.3 バンド計算結果.....	93
4.5.4 相対論 DV- $X\alpha$ 法の計算結果.....	99
4.5.5 クラスターサイズ依存性.....	103
4.6 屈折率と La 有効電荷による CTS エネルギー位置との相関解析.	106
4.7 まとめ.....	111
参考文献.....	113
<b>第 5 章 総括.....</b>	<b>117</b>
<b>研究業績.....</b>	<b>121</b>
<b>謝辞.....</b>	<b>125</b>



# 第1章 序論

## 1.1 緒言

本研究は、高発光効率であり用途に適した新規白色 LED 用蛍光体を開発するために、応用上重要なそれらの発光特性に関わる基礎的な現象を各種分析・評価により詳しく解析し、蛍光体開発のための有用な知見を得ることを目的とする。

蛍光体とは、一般的に外部から X 線や電子線などの励起エネルギーが任意の系に加えられた際、そのエネルギーを電子が吸収し、系として最も安定な状態（基底状態）から高いエネルギー状態（励起状態）に遷移し、再び元の状態に戻る時に吸収したエネルギーよりも低いエネルギーを有する光にエネルギー変換する物質のことを言う。その中でも、紫外線や電子線などによって励起されて効率良く可視発光を示す蛍光体は、蛍光ランプやブラウン管を代表とする電子ディスプレイに広く利用されてきた<sup>1)</sup>。最近では、発光デバイスの多くが白色発光ダイオード(Light Emitting Diode: LED)に置き換わりつつあり、蛍光体の応用上、白色 LED は最も重要な発光素子となっている。白色 LED 照明は、1997 年に日本で誕生した技術であり、その後大きな発展に繋がった<sup>2)</sup>。その理由は、LED の特徴として従来の白熱電球や水銀蛍光ランプなどと比較して長寿命・低消費電力・水銀フリーといったことに加え、蛍光ランプのような水銀蒸気による放電を用いる放電ランプとは異なり寒冷地での動作性の良いことなどが挙げられる。昨今では固体照明用光源としての位置付けを大きく担っており、一般照明用ランプや街路灯だけでなく、交通信号灯や自動車の各種ランプなどにもその応用範囲を広げつつある<sup>1,2)</sup>。

白色 LED の台頭に伴い、蛍光体に求められる基礎特性として大きく変化した点は励起エネルギーである。水銀蛍光ランプでは、水銀蒸気の放電により発生する波長 253.7 nm の紫外線を主としておりエネルギーの高い紫外線が用いられて来た。一方、白色 LED では近紫外 LED や青色 LED を励起光源として用いて蛍光体を励起するため、通常 400 nm 付近や 450 ~ 460 nm 程度の波長の光により蛍光体を励起させ、発光させなければならない。そのため、励起波長のレッド



シフトによって蛍光体開発における材料設計においても大きな変化が求められることとなった。新しい発光素子の出現が蛍光体の研究開発におけるドライビングフォースとなっていることは紛れもない事実である。白色 LED が開発されて約 20 年が過ぎたが、電子デバイスの高度化・対環境性能への要請により、蛍光体に対して向けられた期待と要求はますます高くなっているといっても過言ではない。

次節に、研究背景となる白色 LED の構造や特徴について取り上げ、課題・問題点を抽出した後に、本研究の目的について述べる。



## 1.2 研究背景

LED を用いて白色発光を得るにはいくつかの方法があり<sup>1, 2)</sup>, 青色(B)・緑色(G)・赤色(R)の LED を並べるマルチチップ型とワンチップ型に分けられる。ワンチップ型は蛍光体を用いて白色化する方式であり, 一般的には図 1-1 に示すような白色 LED 化の方法に分類される。図 1-1(a)は, 青色 LED と黄色蛍光体(Y)を組み合わせ, 青色光と補色となる黄色光により擬似白色を得る方式である。黄色蛍光体としては YGA:Ce 蛍光体<sup>3)</sup>が一般的に知られており, 視感度の高い黄色発光により高効率な白色光を得られることにより現在でも主流の白色方式となっている。一方で, 均一な配光が得られない, また, あくまでも擬似白色となることから, 相関色温度が 5000 K 以上では平均演色評価数(Ra)が 80 以上と高いものの, 5000 K 以下では急激に Ra が低下すること, および, 赤色成分の発光強度が弱いことにより R9 (演色評価数の内, 赤味成分を示す値) が低い<sup>2)</sup>ことなどが課題として挙げられる。相関色温度が低い暖色系の電球色用蛍光体として窒化物を母体結晶とする Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>が開発され, 提案されている<sup>4-6)</sup>。また, 赤色を補うため窒化物赤色蛍光体である(Ca, Sr)AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>(CASN)蛍光体<sup>7-10)</sup>を混合することなども行われている。そのような課題に省みて, 図 1-1(b)の青色 LED に緑色, 赤色蛍光体を混合したタイプの白色方式がある。この方式では, 緑色および赤色蛍光体の発光スペクトルに依存するもののほぼ可視光領域をカバーできる白色発光が得られる一方, カラーフィルターでのロスが小さいことから LCD(Liquid Crystal Display)バックライト用白色 LED では, 現在こちらが主流となっている。緑色蛍光体には, (Ba, Sr)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup><sup>11, 12)</sup>,  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup><sup>13)</sup>, (Sr, Ba, Ca)Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup><sup>14)</sup>などの酸化物, 酸窒化物蛍光体といった多くの材料が報告されており, 照明用には比較的ブロードな発光スペクトルを有するもの, LCD バックライト用にはシャープな発光を持つものが使用される。赤色蛍光体では, CASN を始め(Sr, Ba, Ca)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup><sup>15)</sup>, Sr<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>Al<sub>3</sub>ON<sub>13</sub>:Eu<sup>2+</sup><sup>16)</sup>に加え, Eu<sup>2+</sup>発光では特に狭帯域な発光を持つ SrLiAl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup><sup>17)</sup>や, Mn<sup>4+</sup>の発光に起因した線スペクトルを有する K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup><sup>18, 19)</sup>蛍光体などがある。この方式では白色 LED の色温度, 色度調整を行う場合の配合パラメーターが多くなるため, 所望の白色光を得るための試行錯誤などが必要となる。また, この方式においても均一な配光は得にくい。緑色蛍光体と赤色蛍光体の相互作用によって, 緑色発光



が赤色蛍光体によって多段階的に吸収されることにより赤色光へ変換され、結果的に総合的な発光効率が低下するといった課題もある。なお、照明用白色 LED として、 $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>、 $\alpha$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>、CASN の 3 色の蛍光体を混合した高演色型白色 LED が報告されており、昼光色(6510 K)、昼白色(5030K)、白色(4170K)、温白色(3460 K)、電球色(2840 K)において、Ra: 82 ~ 88, R9: 88 ~ 97, R15 (日本人の肌色に対する演色評価数) : > 95 が得られている<sup>20)</sup>。図 1-1(c)の近紫外 LED と、RGB 蛍光体を組み合わせた方式は、(a)の方式が開発されたすぐ後に提案された<sup>21)</sup>。青色と黄色の補色による擬似白色は一般照明用途に対しては演色性に優れない点で従来の蛍光ランプへの置き換えが懸念されていたが、この方式では蛍光ランプと同様に、近紫外線によって励起された青色、緑色、赤色蛍光体からの三原色を用いることができる。そのため、より自然な白色光が作り出せる。近紫外 LED 用蛍光体としては、一部では蛍光ランプ用蛍光体からの転用により使用できるものもあったが、その他にも色々な蛍光体が提案された。しかしながら、近紫外 LED 励起では、青色 LED 励起に比べてストークスシフト (励起光のエネルギーと発光エネルギーの差) が大きい、すなわちエネルギー損失が大きいこと、近紫外線で効率良く発光する RGB 蛍光体の開発があまり進まなかったこと、なども関係して現在では青色 LED を用いた方式が優勢である。最近では、近紫外 LED 向けの蛍光体開発も行われ少なからず報告例があり、 $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Eu}_y)_7(\text{SiO}_3)_6\text{Cl}_2(\text{Cl\_MS:Eu}^{2+})$ <sup>22)</sup>、 $\text{KF} \cdot \text{CaK}(\text{PO}_4):\text{Eu}^{2+}$  (FOLP-RED)<sup>23)</sup> 蛍光体などが報告されている。この方式は高演色(Ra > 96)である他、均一な配光が得られる。

蛍光体は、照明やディスプレイのみならずその他の発光デバイスにとってなくてはならない存在であり、演色性・色再現性・発光効率といった蛍光体を用いた発光デバイスに関わる諸特性を決定付けるキーマテリアルである。照明用蛍光ランプが白色 LED に置き換わりつつあり、ブラウン管やプラズマディスプレイ(PDP)などの電子ディスプレイはそのほとんどが LCD になりつつある現状では、蛍光体の主要な応用デバイスは白色 LED と言っても過言ではない。上述のように、白色 LED 用蛍光体では、青色 LED から放射される青色光によって効率良く励起される蛍光体が求められる。これまでの蛍光ランプやブラウン管、PDP 用蛍光体として開発されてきた蛍光体は発光効率が高いものの、青色光励



起には使えるものが限られている。蛍光体の励起発光過程には、大別して間接励起と直接励起の 2 種類がある。実用デバイスを例にすると、間接励起は PDP で用いられる真空紫外線(147 nm, 173 nm)において利用されており、高エネルギーな光を母体結晶が吸収し、その吸収したエネルギーを  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  および  $\text{Mn}^{2+}$  といった発光中心に伝達することで発光に至る。励起エネルギーが高く、母体結晶の吸収を利用するため一般的にはバンドギャップが広いことが必要で、PDP ではさまざまな製造プロセスを通して蛍光体膜として使用されるため化学的に安定な酸化物が利用されている<sup>1)</sup>。例えば、赤色蛍光体では  $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , 緑色蛍光体は  $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ , 青色蛍光体は  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  などがある。一方、直接励起は蛍光ランプにおける紫外線 (253.7 nm, 365 nm) によって、発光中心が形成する励起状態において励起光を吸収し、吸収したそのエネルギーは発光中心イオン内で輻射緩和し、発光する。母体結晶は安定で、発光中心の励起状態がバンドギャップ内にあることが必要であることから、こちらでも酸化物が主流である。3 波長型蛍光ランプでは、赤・緑・青色蛍光体にはそれぞれ  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  が一般的に使用されている。これらの蛍光体において、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  の励起帯は  $\text{Eu}^{3+}$  と配位子との電荷移動状態 (CTS: Charge Transfer States) によって構成され、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  は  $\text{Ce}^{3+}$  と  $\text{Tb}^{3+}$  による 4f-5d 遷移 ( $\text{Ce}^{3+}$  は発光の増感剤),  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  は  $\text{Eu}^{2+}$  の 4f-5d 遷移が励起エネルギーを吸収するための励起状態として利用される。

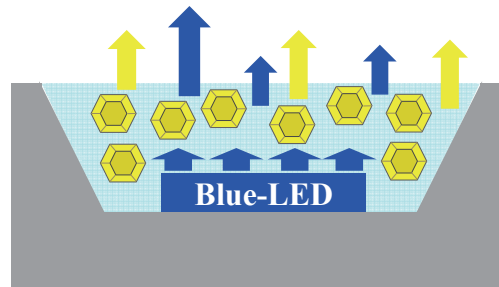
白色 LED 用途では、前述のように青色光によって励起されなければならないため、母体結晶の吸収による発光中心の間接励起は基本的に使用できない。 $\text{Ce}^{3+}$  や  $\text{Eu}^{2+}$  における 5d 軌道は最外殻の電子軌道となるため、母体の結晶場の影響を強く受ける。従って、結晶場によって励起帯のエネルギーを調整できる  $\text{Ce}^{3+}$  や  $\text{Eu}^{2+}$  を用いた蛍光体が広く探索されているが、従来から良く知られたイオン結合性の強いフッ化物などのハロゲン化物や酸化物では、4f-5d 遷移による励起エネルギーが比較的高いため青色光励起には適さないものが多い。他方、共有結合性の強い硫化物である  $\text{CaS}$  や  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  を母体とする  $\text{Eu}^{2+}$  付活蛍光体も知られており、可視光によって効率良く励起され、それぞれ赤色・緑色発光する<sup>24)</sup>。これら材料も白色 LED 用蛍光体として候補に挙げられるものの、硫化物は耐湿性に



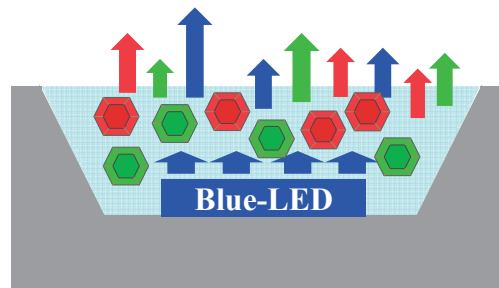
乏しく、表面コーティングや、ガラス封止などが検討されている。

そのような中、2000 年頃から窒化物・酸窒化物を母体とする蛍光体の探索が盛んに進められた<sup>25)</sup>。これらは主に、複合窒化珪素( $\text{SiN}_4$ )および酸窒化珪素( $\text{SiO}_{4-x}\text{N}_x$ )の四面体が頂点共有することで 3 次元的なネットワークを構成し、その四面体から形成される空隙を金属イオンが侵入固溶することで結晶構造を成し、Si を一部 Al に置き換えることも可能で SiAlON と呼ばれている。元来、SiAlON と呼ばれる物質群は構造材料として使用されており化学的、機械的安定性に優れている。窒化物、酸窒化物を母体とする多くの蛍光体が探索・開発され、実用化に至っている<sup>2)</sup>。一方で、白色 LED 応用の多様化が進むにつれて蛍光体への新しい要求も高まりつつあり、既存の蛍光体だけで全ての要求特性を満たすことが難しい状況にあり、更なる新規蛍光体の開発が求められている。

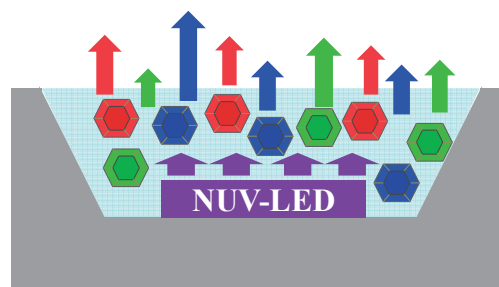




(a) Blue-LED + Y



(b) Blue-LED + G + R



(c) NUV-LED + B + G + R

図1-1 蛍光体を用いた白色LED方式



### 1.3 本研究の目的と論文構成

前項までの背景を省みて、白色 LED 用蛍光体に対する様々な開発要請に対応すべく、新規白色 LED 用蛍光体研究を実施した。白色 LED 用蛍光体には、高発光効率に並び、長期使用における安定性、すなわち化学的安定性が強く求められる。また、ますます高画質化が求められる LCD に対して、広い色再現性を実現するためには蛍光体発光の狭帯化が必要である。そのような観点から、本論文ではこれらに関する基礎的研究を行うことを目的として研究を実施した。

#### 1) 酸窒化物青色蛍光体 $(\text{Sr, Ba})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ に関する基礎的研究

単粒子診断法と呼ばれる手法により、微小粒子（微結晶）からその存在を明らかにされた  $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体に関して粉末合成を行い、その励起・発光特性について調べることを目的とした。

1-1) 母体結晶中の  $\text{Sr}^{2+}$  イオンに対して、同アルカリ土類金属元素である Ba を置換することで発光特性の制御が可能と考えられる。この酸窒化物蛍光体に対して、Ba 置換による結晶構造および発光特性の変化について調べる。

1-2) 蛍光体の発光効率の損失を招く多くの要因は母体結晶中に存在する欠陥である。本研究では、欠陥に関する基礎的要因やそれによって生じる発光現象について、Eu 価数の調査、蛍光寿命、熱ルミネセンス測定を行うことで明らかにし、蛍光体中で生じる吸収・発光過程の定量的な解析により、欠陥により生成したバンド内準位を介するこれまでに報告例のない励起発光モデルについて提案する。

#### 2) $\text{Eu}^{3+}$ 付活複合アニオン蛍光体に関する基礎的研究

従来、 $\text{Eu}^{3+}$  イオンの電荷移動状態における励起帯は、波長 250 ~ 400 nm 程度の紫外から近紫外線領域で用いられるに留まっている。青色 LED 励起向けの CTS 励起帯を実現するには、母体結晶の共有結合性を増加させることによりエネル



ギー位置を調整する必要がある、それを達成するため複合アニオン母体に着目して実験と理論計算によるこのような蛍光体の実現可能性について調べることを目的として研究を実施した。

2-1) 既存の  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  母体よりも共有結合性が強いと推測される  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  母体に注目し、 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2\text{:Eu}$  蛍光体を合成することにより吸収・発光特性を調べる。

2-2) 付活される Eu は、母体結晶のイオン結合性や共有結合性の度合い、合成条件などによって2価および3価のイオン価数を取ることができる。 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2\text{:Eu}$  蛍光体の合成例はなく、正しく Eu が3価であるかどうかを明らかにし、吸収・発光特性で観測される要因について解析する。

2-3) CTS 励起帯のエネルギーと結晶中の陰イオンの電気陰性度が相関することは知られているが、傾向を知ることだけで定量的な CTS エネルギーの予測には使えない。イオン結合性から共有結合性までを広くカバーする既知の複合アニオン化合物と本研究にて注目した  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2\text{:Eu}$  蛍光体において、第一原理計算と実験的に知られる CTS エネルギー値を使うことで、定量的に精度良く CTS エネルギーを予測できる方法について検討し、理論計算を用いた蛍光体探索手法の提案を行う。



## 参考文献

- 1) 蛍光体同学会, 蛍光体ハンドブック オーム社.
- 2) 日本学術振興会, 光電相互変換第 125 委員会, 発光と受光の物理と応用  
倍風館.
- 3) 坂東 完治, 長濱 慎一, 坂野 顕正, 清水 義則, 第 240 回蛍光体同学会講演  
予稿集 5-14 (1996).
- 4) R. J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto, and M. Mitomo, Appl. Phys. Lett.  
**84**, 5404 (2004).
- 5) R. J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F. F. Xu, and Y. Akimune, J. Am. Ceram. Soc. **85** [5],  
1229 (2002).
- 6) R. J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro, and K. Sakuma, J. Phys.  
Chem. B **108**, 12027 (2004).
- 7) K. Uheda, N. Hirosaki, and H. Yamamoto, phys. stat. sol. (a) **203**, 2712 (2006).
- 8) K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, and H. Yamamoto,  
Electrochem. Sol. Stat. Lett. **9** (4), H22 (2006).
- 9) H. Watanabe, H. Yamane, and N. Kijima, J. Sol. Stat. Chem. **181**, 1848 (2008).
- 10) H. S. Kim, K. Machida, M. Itoh, and H. Hanzawa, ECS J. Sol. Stat. Sci. Technol. **3**  
(12), R234 (2014).
- 11) J. K. Park, C. H. Kim, K. J. Choi, H. D. Park, and S. Y. Choi, Mater. Sci. Form.  
**449-452**, 953 (2004).
- 12) A. P. Piquette, M. E. Hannah, and K. C. Mishra, ECS Trans. **41**(37), 1 (2012).
- 13) N. Hirosaki, R. J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro, and M.  
Mitomo, Appl. Phys. Lett. **86**, 211905 (2005).
- 14) Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. de With, and T. Hintzen, Chem. Mater. **17**, **3242**  
(2005).
- 15) Y.Q. Li, J.E.J. van Steen, J. W. H. van Krevel, G. Botty, A. C. A. Delsing,  
F. J. DiSalvo, G. de With, and H.T. Hintzen, J. Alloy. Compd. **417**, 273 (2006).
- 16) Y. Fukuda, A. Okada, and A. K. Albessard, Appl. Phys. Express **5**, 062102 (2009).
- 17) P. Pust, V. Weiler, C. Hecht, A. Tücks, A. S. Wochnik, A. Henß, D. Wiechert, C.  
Scheu, P.J. Schmidt, and W. Schnick, Nat. Mater. **13**, 891 (2014).



- 18) L. Wang, X. Wang, T Kohsei, K. Yoshimura, M. Izumi, N. Hirosaki, and R. Xie, *Opt. Express* **23**, 28707 (2015).
- 19) 江川 真, 山本 敦司, 第 358 回蛍光体同学会講演会予稿 4-23 (2015).
- 20) 広崎 尚登, 木村 直樹, 佐久間 健, 平船 俊一郎, 浅野 健一郎, 田中 大一郎, *フジクラ技法* 109 号, (2005).
- 21) 田口常正, 白色 LED による 21 世紀のあかり, *照学誌* **85**, 273 (2001).
- 22) H. Daicho, T. Iwasaki, K. Enomoto, Y. Sasaki, Y. Maeno, Y. Shinomiya, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, H. Sawa, S. Matsuishi, and H. Hosono, *Nat. Commun.* **3**, 1132 (2012).
- 23) 榎本 公典, 四ノ宮 裕, 大長 久芳, 中埜 彰俊, 澤 博, 松石 聡, 細野 秀雄, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿 21p-S423-10 (2016).
- 24) M. Yen, Marvin J. Weber, *Inorganic phosphors: compositions, preparation, and optical properties* / Editors, William, CRC Press (2004).
- 25) 上田 恭太, *固体物理 研究ノート* **35**, 19 (2000).







## 第2章 蛍光体および第一原理計算の基礎

### 2.1 緒言

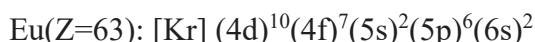
本章では、本研究において取り扱った  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  発光中心に関する励起・発光機構<sup>1-3)</sup>について詳述する。次に、第4章で使用した第一原理計算に関する基礎的な理論、近似法や手法<sup>4-9)</sup>等について説明を行う。また、第3章および第4章にて結果を示した X 線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)に関する基礎的事項について述べる。

### 2.2 励起・発光機構

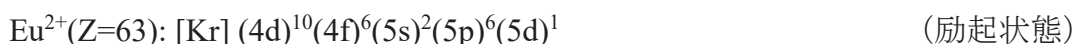
#### 2.2.1 $\text{Eu}^{2+}$ 発光中心

$\text{Eu}^{2+}$  発光中心は、古くから水銀蒸気の放電による紫外線放出( $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ )を利用した蛍光灯に使用されており、照明・発光デバイスに対して極めて重要な発光中心イオンである。現在においても、青色 LED を励起源とする白色 LED を実現する上で欠かせないものとなっている。

発光現象には大きく分けて非局在型発光と局在型発光がある。 $\text{Eu}^{2+}$  イオンは局在型発光中心に分類され、f 軌道の電子がその励起・発光機構に深く関わっており、重要な働きを担う。Eu の原子番号は  $Z = 63$  であり、その電子配置は以下のようになる。



Eu が母体結晶内に 2 価イオンとして取り込まれる際、6s 軌道の 2 個の電子を失い、その基底状態と励起状態における電子配置は以下のようになる。



一般的に Eu を含めた希土類イオンは 3 価（例； $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ...）であるが、Eu は 4f 軌道に半閉殻となる 7 個の電子を収めようとするため、2 価イオンであるアルカリ土類金属イオンなどに置換する場合は  $\text{Eu}^{2+}$  イオンとして添加される。一方で、Eu は本来の 3 価に戻ろうとする傾向があり、7 個の 4f 電子の内、1 個を放出するためのエネルギーが低くなり、 $4f^65d^1$  励起状態が最低  $4f^7$  励起状態よ



りも低くなることで  $\text{Eu}^{2+}$  の発光は  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  遷移において生じる。

自由イオンと固体中における  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの  $4f^65d^1$  励起状態のエネルギーは、図 2-1 に示される通り模式的な  $\text{Eu}^{2+}$  のエネルギー準位図で表される<sup>10,11)</sup>。図に示すように、固体中における  $4f^65d^1$  励起状態のエネルギーは電子雲拡大効果 (Nephelauxetic Effect) によって重心シフトが生じる。電子雲拡大効果とは、配位子の電子が中心イオンの電子軌道に少し流れ込んで中性に近くなるため、最外殻の  $5d$  軌道における電子が配位子の方へ空間的に広がることで、配位子との静電反発が弱まるために図中の  $e_c$  で示されるように  $4f^65d^1$  励起状態のエネルギーが低下すると考えられている。これは、共有結合性が強まるとこの効果が大きくなると言え、 $4f^65d^1$  励起状態のエネルギーがより低下する傾向にあることを意味する。また、実際の結晶構造中では、 $\text{Eu}^{2+}$  イオンの周りの配位子はある決まった方向に存在することから、 $5d$  軌道電子の分布が配位子方向に向くもの、向かないもので電子反発が強まったり弱まったりすることから  $5d$  軌道のエネルギー準位が分裂する。さらに、配位子の異方性があるとエネルギー準位は上記の理由により分裂を生じる。これが、図中の  $e_{cf}$  で模式的に描かれている。発光は  $5d$  準位の最も低いエネルギー準位から生じるため、電子雲拡大効果と結晶場をより強く作用させるような母体結晶、すなわち共有結合性が高く（重心シフトが大きい）、配位子が  $5d$  軌道の電子分布に対して静電反発が強まるような配位構造を取る（結晶場分裂が大きい）ことが重要である。

また、 $\text{Eu}^{2+}$  イオンのような局在型発光中心の遷移過程は、図 2-2 に示すような 1 次元配位座標モデルにより説明される。このモデルは、注目するイオン（ここでは  $\text{Eu}^{2+}$  イオン）において核運動よりも電子の遷移が十分に速く、その間に核運動は静止していると見なし、電子状態間の遷移を引き起こさないとする断熱近似によって電子遷移を取り扱う。したがって、縦軸に電子のエネルギー (Energy)、横軸に格子の変異(Q)とすると、光の吸収および放出は図に示すように基底状態と励起状態の断熱ポテンシャル曲線間において垂直遷移となる。これは、フランク-コンドンの原理と呼ばれている。なお、励起状態のポテンシャル曲線は、広がった電子軌道のエネルギーに対するものであり、そのエネルギーは配位座標の変化に対して鈍感になるため、基底状態の曲線よりも曲率が小さくなる。励起を受けると、電子は図中の過程(a)で示されるように基底状態か



ら励起状態に対して垂直に遷移する。その後、電子はフォノンを放出して過程(b)を通して励起状態のポテンシャル曲線をたどって底に移る。そこから過程(c)により光放出によって基底状態の曲線へ遷移し、最後に過程(d)によるフォノン放出を伴って基底状態に戻る。励起エネルギーに対して放出された光のエネルギーは小さくなるが、これは  $\Delta U_e$  および  $\Delta U_g$  の総和で示されるエネルギーを失うことによるためであり、ストークスシフトと呼ばれる。また、高温時では熱振動のアシストを受けて励起状態における断熱ポテンシャルの平衡位置から過程(e)を通して非輻射的に基底状態に戻ることが可能である。この現象は温度消光と呼ばれる。

実際の物質においては、 $\text{Eu}^{2+}$  イオンは上述の影響を受けることによりブロードな発光スペクトルを有しており、フッ化物などのハロゲン化物、酸化物、窒化物および硫化物中において紫外～赤色付近までの多彩な発光色を示す。また、f-d 遷移は電子双極子遷移に対して許容であることから発光寿命は短く、 $\text{Eu}^{2+}$  イオンはおおよそ  $1\ \mu\text{s}$  程度である。



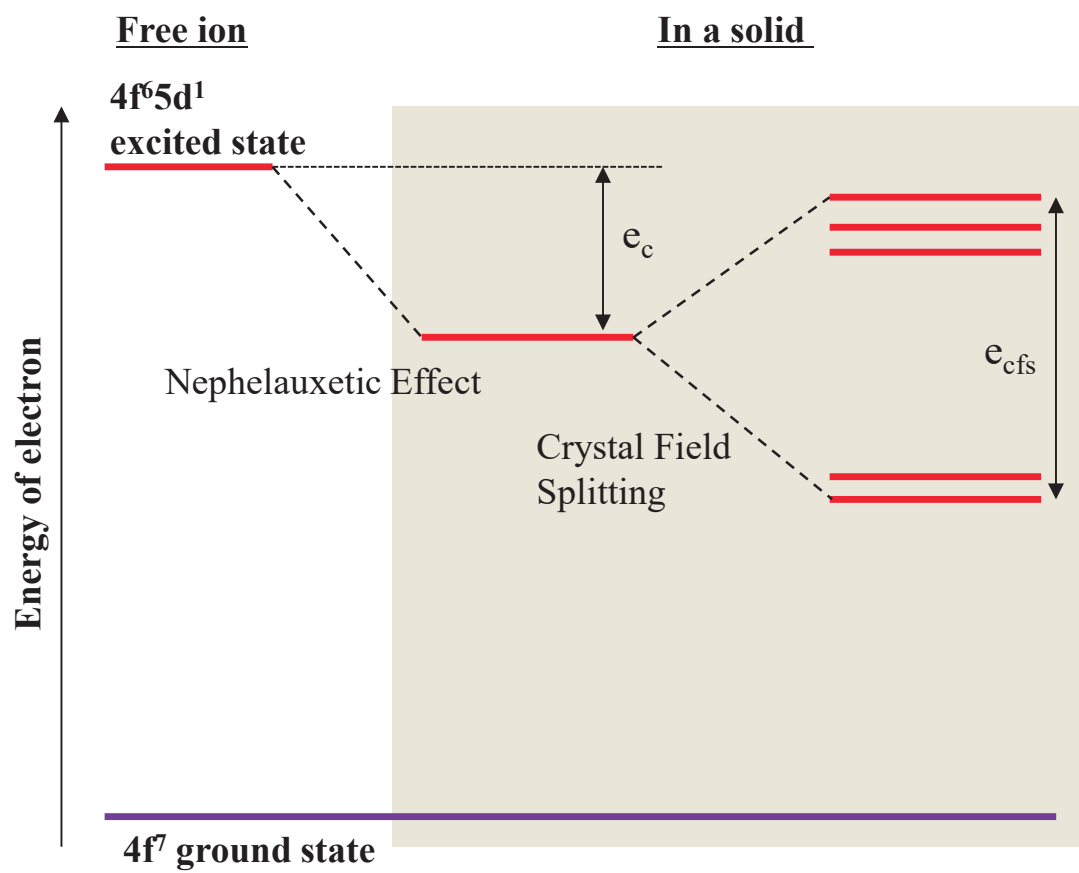


図2-1  $\text{Eu}^{2+}$ のエネルギー準位<sup>10,11)</sup>



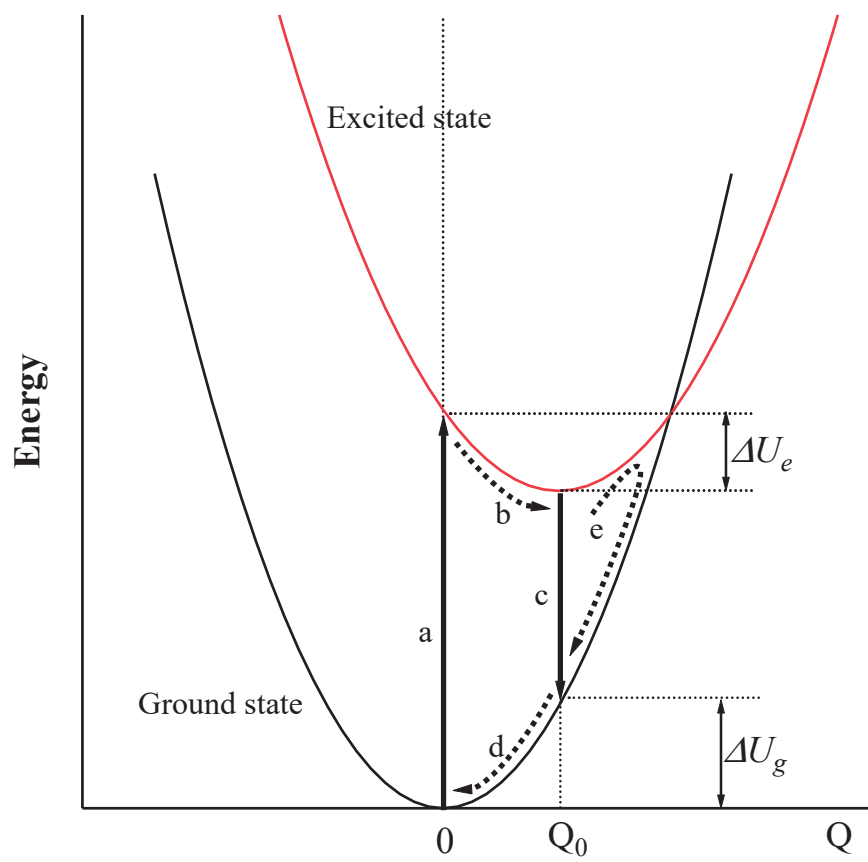


図2-2 配位座標モデル<sup>1)</sup>



### 2.2.2 Eu<sup>3+</sup>発光中心

Eu<sup>3+</sup>発光中心はいくつかの線状の発光スペクトルを有しており、赤色領域に強い発光を示すことから Eu<sup>2+</sup>と同様に古くから多くの光デバイスに利用されている。

Eu<sup>3+</sup>イオンは母体結晶中において、La<sup>3+</sup>や Y<sup>3+</sup>イオンのような 3 価のカチオンサイトを置換固溶し、次に示す電子配置を持っている。

$$\text{Eu}^{3+}(\text{Z}=63): [\text{Kr}] (4\text{d})^{10}(4\text{f})^6(5\text{s})^2(5\text{p})^6$$

Eu<sup>3+</sup>イオンの発光は(4f)<sup>6</sup> 不完全殻内における電子遷移によって生じる。電子配置で示されるように、発光に関わる 4f 電子が 5s および 5p 軌道の電子によって静電的に遮蔽されているため、結晶中にある場合においても先に触れた Eu<sup>2+</sup>の 5d 電子のように結晶場の影響は受けないため、発光スペクトルにおけるそのエネルギー位置や幅が大きく変わらない。また、Eu<sup>3+</sup>の f-f 遷移による発光はパリティ禁制遷移となることから発光寿命はおおよそ~ms のオーダーとなる。

Eu<sup>3+</sup>に関して、基底状態のスペクトル状態  $^{2S+1}L_J$  は、 $^7F_6, ^7F_5 \cdots, ^7F_0$  となり、これらのうち  $^7F_0$  が基底状態となる。ここで、 $L$  は合成軌道角運動量、 $S$  は合成スピン角運動量、 $J$  は全角運動量である。図 2-3 に、Eu<sup>3+</sup>イオン、すなわち 4f<sup>6</sup> 電子における基底状態を求める手続きに関する事項を示した。図のように 4f<sup>6</sup> 電子は軌道角運動量  $l=3$  を持ち、合成軌道角運動量  $L$  は  $l_z$  ( $l$  の  $z$  成分) から、

$$L = \sum l_{zi} = (-2) + (-1) + 0 + (1) + (2) + (3) = 3$$

となる。

また、合成スピン角運動量  $S$  は上向き(+1/2)、下向き(-1/2)のスピンに対して、ここでは上向きスピンについて、

$$S = \sum s = (1/2) + (1/2) + (1/2) + (1/2) + (1/2) + (1/2) = 3$$

であることから、合成角運動量  $J$  は、

$$J = |L + S|, |L + S - 1|, \cdots, |L - S|$$

よって、上述のように  $J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$  となるため基底状態のスペクトル状態  $^{2S+1}L_J$  は、 $^7F_6, ^7F_5 \cdots, ^7F_0$  が導かれる。

Eu<sup>3+</sup>イオンにおける発光機構で重要なものの中で、電荷移動状態(CTS: Charge Transfer State)における励起過程がある。CTS は、隣接した陰イオンから 4f 軌道に電子が 1 つ移動した状態であり、f-f 遷移とは異なり結晶場の影響を強く受け



るため母体結晶によってそのエネルギー位置は変わる。特に  $\text{Eu}^{3+}$  は、他の希土類イオンに比べて、電子を他から受け入れて  $\text{Eu}^{2+}$  となる傾向が強いことから相対的な CTS のエネルギーが低下する。他の希土類イオンとの CTS の比較において、先に示す  $4f \rightarrow 5d$  のエネルギーと共に図示したものが図 2-4 である。図のように、2 価になりやすいイオンほど CTS のエネルギーは低い傾向となる。右隣の Gd が  $(4f)^7$  の半閉殻であるのに対して、Lu の  $(4f)^{14}$  の全閉殻を右隣に持つ  $\text{Yb}^{2+}$  の CTS エネルギーが Eu に次いで低いことがこの図から明らかである。

CTS の吸収は母体結晶の影響を受けることにより幅広いバンドとなり、 $\text{Eu}^{2+}$  と同様に配位座標モデルによって、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  を例として図 2-5 のように CTS から  $4f$  準位へのエネルギー移行過程が説明される<sup>2-12)</sup>。CTS 励起における励起エネルギーは、CTS のエネルギー曲線の底部で交差する  $4f$  準位( $^5D_0$ )へ直接的に移行すると考えられており、実際の系によって CTS エネルギーが変化した際の挙動については、4 章にて詳述する。

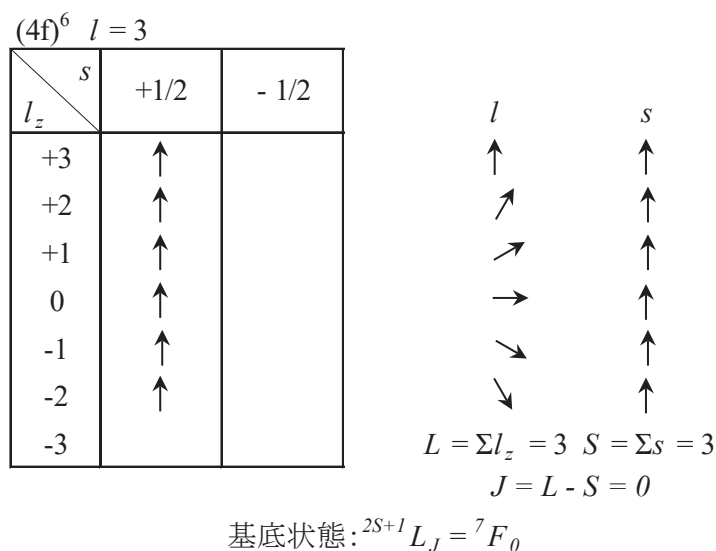


図2-3  $\text{Eu}^{3+}(4f)^6$ 電子の基底状態におけるスペクトル状態<sup>2)</sup>



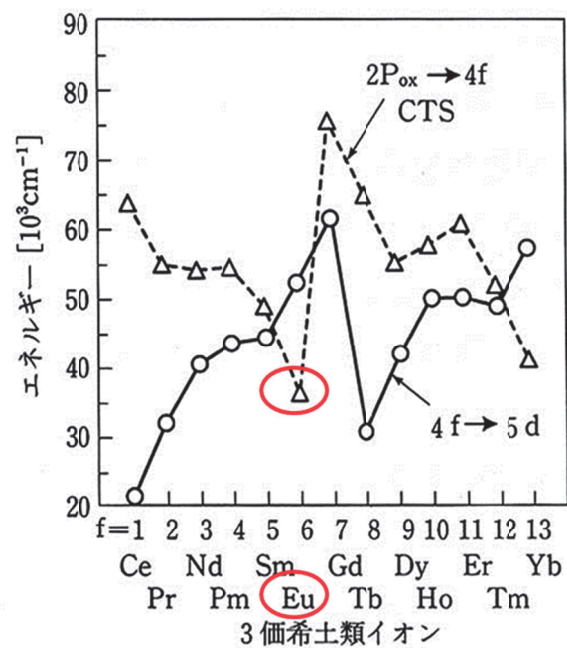


図2-4 3価希土類イオンの $4f \rightarrow 5d$ およびCTSのエネルギー<sup>2)</sup>

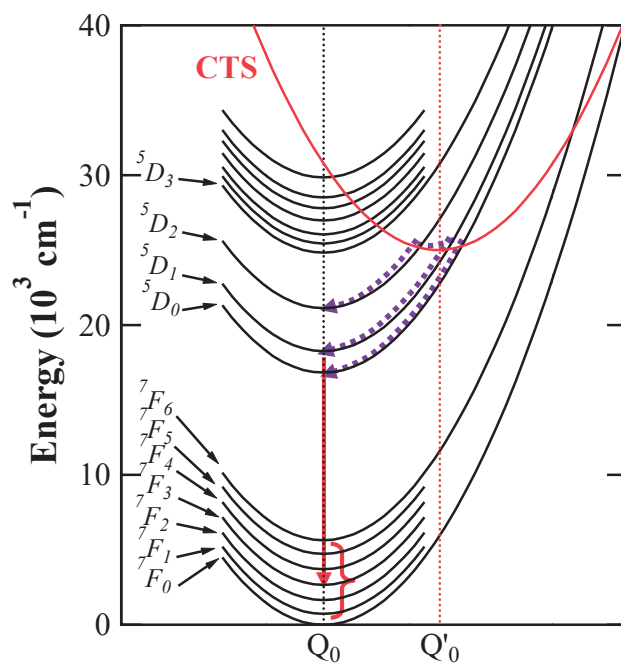


図 2-5  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ におけるCTSから $4f^6$ 準位へのエネルギー伝達過程<sup>12)</sup>



## 2.3 理論計算

### 2.3.1 第一原理計算

第一原理計算には、大別して「ハートリー・フォック法」と「密度汎関数理論」による二つの手法がある。本論文では、「密度汎関数理論」を用いた第一原理バンド計算と、一電子近似相対論 DV-X $\alpha$  法を用いて行った。ここでは、密度汎関数法、バンド計算に関わる諸近似理論、分子軌道計算などを扱う。

### 2.3.2 密度汎関数法

シュレディンガー方程式が提案されてから、量子化学分野において「実際の分子中の電子運動のシュレディンガー方程式をどう解けばいいのか」という課題に始まり、ハートリー法(Hartree, 1928), その変分法(Slater, 1928), 分子軌道法(Hund, 1926; Mulliken, 1927), スレーター行列式(Slater, 1929)が提案された後、ハートリー・フォック法(Fock, 1930; Slater, 1930)が開発された。一方、固体物性分野では、膨大な数の電子を含む固体のシュレディンガー方程式を解くため、トーマス・フェルミ理論(Thomas, 1927; Fermi, 1928)が開発され、この理論は密度汎関数法の基本コンセプトとなった。密度汎関数法は、密度汎関数理論(DFT: Density Functional Theory)に基づく電子状態計算手法であり、密度汎関数理論はホーエンベルク・コーン定理(Hohenberg and Kohn, 1964)を基礎定理としており、電子系のエネルギーなどの物性・電子状態を電子密度から計算を行えるとする理論である<sup>13, 14)</sup>。

### 2.3.3 ホーエンベルク・コーン定理

ホーエンベルク・コーン定理は上述したトーマス・フェルミ理論の正しさを物理的に裏付けたことを証明した定理である。この定理は、二つの定理からなっている。

(1) 外場ポテンシャル（核電子相互作用ポテンシャルなど 1 電子ポテンシャル）は電子密度で決定される。

(2) あらゆる電子密度について、常にエネルギーの変分原理が成り立つ。

これらは数学的な正しさが証明されており、電子密度に基づく量子論の基礎定理であると考えることが出来る。



第1定理は、「波動関数ではなく電子密度によって外場ポテンシャルが表せることを保障」している。これは、外場ポテンシャル、広義には電子基底状態のハミルトニアン演算子が電子密度のみで一義的に表せることを意味する。

第2定理は、「電子密度で表したハミルトニアン演算子が必ずエネルギー最小となる解を持つとする変分原理を保障」するものである。

#### 2.3.4 コーン・シャム方程式

ホーエンベルグ・コーン定理により電子密度に基づく量子論が確立され、実際の電子状態を計算するための方法が開発された。それが、ホーエンベルグ・コーン定理が提案された翌年 1965 年に、この定理に基づく電子状態計算法が定理の提案者であるコーンとシャムによって開発された、コーン・シャム法(Kohn and Sham, 1965)である。この手法では、電子密度の汎関数である電子間相互作用ポテンシャルに関して、変分原理に基づき最低エネルギーとそれに対応する分子軌道を求める方法である。この方法では、「運動エネルギーに電子密度の汎関数ではなくハートリー・フォック法と同様の独立電子近似の定式を利用している」が最も重要な要素であり、この後に洗練された交換・相関汎関数の開発によって化学・固体物性の定量的な計算が可能となり、DFT の急速な拡大に寄与することとなった。

実際の計算では、式(2.1)に示す 1 電子に関するコーン・シャム方程式を用いている。

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.1)$$

この式により、軌道  $\phi_i$  と軌道エネルギー  $\varepsilon_i$  を求める。以下、

フォック演算子

$$\hat{F} = \hat{h} + 2 \sum_j^n \hat{J}_j + V_{XC} \quad (2.2)$$

軌道エネルギー

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \int d^3\mathbf{r}_1 \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \hat{F} \phi_i(\mathbf{r}_1) \\ &= h_i + 2 \sum_j^n J_{ij} + \int d^3\mathbf{r}_1 \rho_i(\mathbf{r}_1) V_{XC} \end{aligned} \quad (2.3)$$



式(2.3)式の  $\rho_i$  は  $i$  番目の電子密度であり，その総和である全電子密度は，

$$\rho = \sum_i^n \rho_i = 2 \sum_i^n |\phi_i|^2 \quad (2.4)$$

でそれぞれ与えられる。

全電子エネルギーを  $E$  とすると， $E$  は一般的には交換・相関エネルギー汎関数  $E_{XC}$  を用いて，次のように計算される。

$$E = \sum_i^n \left( h_i + 2 \sum_j^n J_{ij} \right) + E_{XC} \quad (2.5)$$

フォック演算子中の交換・相関ポテンシャル汎関数  $V_{XC}$  は， $E_{XC}$  の電子密度に関する 1 次導関数として次式で表される。

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.6)$$

これら数式を用いて，非線形方程式解法の自己無撞着(SCF: Self Consistent Field)法によって以下の手続きにより解が求められる。

- ①分子系の情報（各座標，核電荷，電子数）と参照分子軌道  $\{\phi_i^0\}$  を初期設定する。
- ②参照分子軌道を使って，式(2.2)のフォック演算子を計算する。
- ③計算したフォック演算子を使って，式(2.1)を解く。
- ④得られた分子軌道を使って交換・相関エネルギーを計算し，式(2.5)によって全電子エネルギーを求める。
- ⑤分子軌道と全電子エネルギーを前回の値と比較し，ある閾値以下の差であればこれを解とする。閾値以上であれば，この分子軌道を参照分子軌道として手順 2 に戻る。

### 2.3.5 交換・相関汎関数

交換・相関汎関数は，前項で示したコーン・シャム方程式におけるフォック演算子中の  $V_{XC}$  として近似されている。交換・相関汎関数は言わば，コーン・シャム方程式として定式化する際に厳密な形式を与えられない相互作用部分を近似した項となっている。したがって，コーン・シャム法の信頼性は交換・相関汎関数の近似の正当性に大きく依存するといっても過言ではない。そのため，



交換・相関汎関数には実に多くのものが提案されて来ており、実際の系への適用可能性の幅を広げることに役立っている。本論文の第一原理バンド計算では、固体物性の電子状態を求める際に良い精度を持つとされる、一般化勾配近似 (GGA: Generalized Gradient Approximation) 汎関数を用いているが、その他にも代表的なものをいくつか記載する。

- ・局所密度近似(LDA: Localized Density Approximation)汎関数

電子密度  $\rho$  のみで与えられる汎関数

- ・一般化勾配近似(GGA)汎関数

LDA を密度勾配  $\nabla\rho$  として補正した汎関数、形式は考案者によって多数存在しており、PBE<sup>15)</sup>, PW91 などがある。

- ・混成汎関数

ハートリー・フォック交換積分 ( $E_x^{HF}$ ) をある一定の割合で混合した汎関数。

なお、交換・相関汎関数の開発においては、以下に示すことが基準として重要視されてきており、

①基礎物理条件を満足すること

②広範囲な分子の様々な反応および物性を高精度に再現すること

これらに加え、再現性のみを重視した汎関数が溢れかえる問題に対処するため、第一原理という主旨に則った形で以下の基準が新しく設定されている。

③パラメーターを最小限に抑えた簡単な定式であること

④特定の基礎物理条件や物理特性を満たすためだけに存在する不自然な付加項がないこと

⑤操作無しに物理的な補正が可能であること



### 2.3.6 擬ポテンシャル

擬ポテンシャル(PP: Pseudopotential)法は、電子構造を求める際に「核による強いクーロンポテンシャルと強く束縛された内殻電子の効果」を「価電子に作用する有効イオンポテンシャルとして置き換える」ことが基本的な考え方である。実際の計算に用いられる擬ポテンシャルには下記のように幾つかある。本論文では、(3)の PAW を使用した。

#### (1) 非経験的ノルム保存型(NCPP: Norm-conserving Pseudopotential)

原子またはそれに近い状態の計算により作成された擬ポテンシャルを「非経験的」と呼ぶ。NCPP における要請項目は以下となっている。

- ①全電子ポテンシャルと擬ポテンシャルでは、価電子の固有値は原子の選ばれた基準配置に対して一致すること
- ②価電子の擬波動関数は決められた内殻半径  $R_c$  の外では、全電子波動関数と一致する
- ③価電子の擬波動関数の  $R_c$  での対数微分は全電子のものと一致すること
- ④両方の波動関数について  $R_c$  内の積分電荷は一致すること  
(ノルム保存)
- ⑤全電子波動関数と擬波動関数の対数微分の 1 次のエネルギー微分は  $R_c$  で一致する、従ってすべての  $r \geq R_c$  で一致すること

#### (2) ウルトラソフト擬ポテンシャル(USPP: Ultrasoft Pseudopotential)

擬ポテンシャルは可能な限り滑らかで、かつ、正確な擬関数を作ることが目標である。滑らかさを最大にすることは、決められた精度で価電子の特性を記述するためのフーリエ空間の範囲を最小にすることであり、すなわち平面波基底の数を減らし計算コストを抑えることになる。上記の「ノルム保存」は、滑らかさを犠牲にして精度を取っているが、ウルトラソフト擬ポテンシャル<sup>16)</sup>は滑らかな擬関数と補助関数を使用し、ノルムを保存するという制約を取り払った上で正確な計算を達成している方法である。



### (3) 射影演算子補強波(PAW: Projector Augmented Wave method)

PAW 法<sup>17)</sup>は UCPP と同様に、価電子関数の滑らかな部分と共に内殻電子のすべての関数を残しており、射影演算子と補助局在関数を導入して全電子波動関数を保持しているのが特徴である。全電子波動関数を有しているが、計算コストは USPP 並みであり、計算精度は全電子計算程度であり最近の理論計算では多く使用されている。本論文でのバンド計算においても、この手法を用いて計算した。

## 2.4 一電子近似分子軌道計算

### 2.4.1 相対論 DV- $X\alpha$ 法

相対論効果が顕著である場合では、断熱近似において分子の電子状態は分子のディラックの方程式である式(2.7)を解くことにより得られる。

$$h\phi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

ここで、 $\phi_k$  と  $\varepsilon_k$  はそれぞれ  $k$  番目における分子軌道の波動関数および軌道エネルギーである。 $h$  はディラックの一電子ハミルトニアンであり、式(2.8)で与えられる。

$$\begin{aligned} h &= c\tilde{\alpha}\mathbf{p} + \tilde{\beta}c^2 + V(\mathbf{r}) \\ &= -ic\left(\tilde{\alpha}_x \frac{\partial}{\partial x} + \tilde{\alpha}_y \frac{\partial}{\partial y} + \tilde{\alpha}_z \frac{\partial}{\partial z}\right) + \tilde{\beta}c^2 + V(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.8)$$

$c$  は光速、 $\mathbf{p} = -i\nabla$  は運動量演算子、 $\tilde{\alpha}$  および  $\tilde{\beta}$  はディラック行列である。この行列は、式(2.9)におけるパウリのスピン行列 $\tilde{\sigma}$

$$\tilde{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

および、2 行 2 列の単位行列 $\tilde{I}$ を用いて式(2.4)で与えられる。

$$\tilde{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \tilde{\sigma}_i \\ \tilde{\sigma}_i & 0 \end{pmatrix} \quad (i = x, y, z), \quad \tilde{\beta} = \begin{pmatrix} \tilde{I} & 0 \\ 0 & \tilde{I} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

分子のポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は、 $X\alpha$  ポテンシャルを用いて式(2.11)のように表される。



$$V(\mathbf{r}) = -\sum_{\nu} \frac{Z_{\nu}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - 3\alpha \left\{ \frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right\}^{1/3} + \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}^{eff}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|} \quad (2.11)$$

上記式において、 $Z_{\nu}$ ：原子番号、 $\mathbf{R}_{\nu}$ ：原子位置、 $\rho$ ：電荷密度である。また、4つの項は、左から順に、原子核との相互作用、その他の電子とのクーロン反発、交換・相関相互作用およびクラスター外部の有効マーデルングポテンシャルを示す。本研究においては、 $X\alpha$ ポテンシャルにおける係数 $\alpha$ は0.7として固定している。分子の波動関数 $\phi_k(\mathbf{r})$ は、原子軌道関数 $\varphi_i(\mathbf{r})$ を基底関数として LCAO(Linear Combination of Atomic Orbitals)法により近似しており、式(2.12)のように記述される。

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \sum_i C_{ik} \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

$C_{ik}$ は係数であり、式(2.8)および(2.12)より式(2.7)は永年方程式として式(2.13)で書き直され、

$$(\tilde{H} - \tilde{\varepsilon} \tilde{S}) \tilde{C} = 0 \quad (2.13)$$

式中の $\tilde{H}$ 、 $\tilde{S}$ 、 $\tilde{C}$ はそれぞれ $H_{ij}$ 、 $S_{ij}$ 、 $C_{ik}$ を要素とする行列である。 $H_{ij}$ および $S_{ij}$ は、

$$H_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad S_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

と表される。

式(2.7)を解くことにより $\tilde{\varepsilon}$ と $\tilde{C}$ が求められ、その結果として分子軌道のエネルギーと波動関数が得られる。

相対論 DV- $X\alpha$ 法では、式(2.14)の積分を数値的に行うのが特徴である。式(2.7)が空間上の任意の点において成り立つことに基づき、三次元空間にいくつかのサンプル点を選び、それら各点について積分を行っている。すなわち、式(2.14)について、その計算を式(2.15)に従って行う。

$$H_{ij} = \sum_p \omega(\mathbf{r}_p) \varphi_i^*(\mathbf{r}_p) h(\mathbf{r}_p) \varphi_j(\mathbf{r}_p), \quad S_{ij} = \sum_p \omega(\mathbf{r}_p) \varphi_i^*(\mathbf{r}_p) \varphi_j(\mathbf{r}_p) \quad (2.15)$$

ここで、 $\mathbf{r}_p$ は $p$ 番目のサンプル点の位置、 $\omega(\mathbf{r}_p)$ はその点の重みである。



#### 2.4.2 マリケンのポピュレーション解析

本研究で用いた相対論 DV-X $\alpha$  法では、原子間の化学結合状態を定量的に評価するため、マリケンのポピュレーション解析法<sup>18)</sup>が用いられている。式(2.12)における分子軌道に関して、 $i$  番目の原子軌道の割合は式(2.16)のように、

$$Q_j^k = \sum_j f_k C_{ik}^* C_{jk} S_{ij} \quad (2.16)$$

と表される。ここで、 $f_k$  は  $k$  番目の分子軌道の電子占有数である。

#### 2.5 X 線吸収微細構造(XAFS)

物質に X 線が照射されると、1) 物質を透過する X 線、2) 屈折または反射する X 線、3) 蛍光を発する X 線といった 3 種類の X 線が生じる。これらは順に、透過 X 線、散乱 X 線、蛍光 X 線と呼ばれ、それぞれ、物質の密度や元素の状態を調べる、結晶構造を調べる、元素の濃度などを調べることに使用されており、XAFS はこのうち透過 X 線を利用した測定手法である。

図 2-6 に、実際に測定された物質における XAFS スペクトルを示す。図のように、6980 eV 付近に鋭い吸収ピーク（吸収端）を持ち、それ以上の高エネルギー側では波打つような吸収構造が現れる。この吸収端近傍から 50 eV 付近の構造を X 線吸収端近傍構造(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)と呼び、元素に特有なエネルギー値を有しているため、標準試料と比較することにより対象試料の元素の価数等が評価できる。一方、XANES より高エネルギーに存在するなだらかな構造を、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS: Extended XAFS)という。

EXAFS は、ある元素を中心とした周囲の配位環境に関する情報、すなわち、どのような元素が、どの程度の距離に、どのくらいの配位数で結合しているか、を含んでいる。測定したスペクトルから EXAFS 振動を抽出し、フーリエ変換することにより動径分布関数を求め、これにより配位構造が得られる。

本研究では、Eu の価数および Eu 周りの配位構造を解析するために Eu-L3, Sr-K, Ba-K 吸収端における XAFS スペクトルを大型放射光施設 SPring-8 の BL14B2 (課題番号 2014B1893) により測定を実施しており、詳細な実験方法などは第 3 章および第 4 章に詳述する。



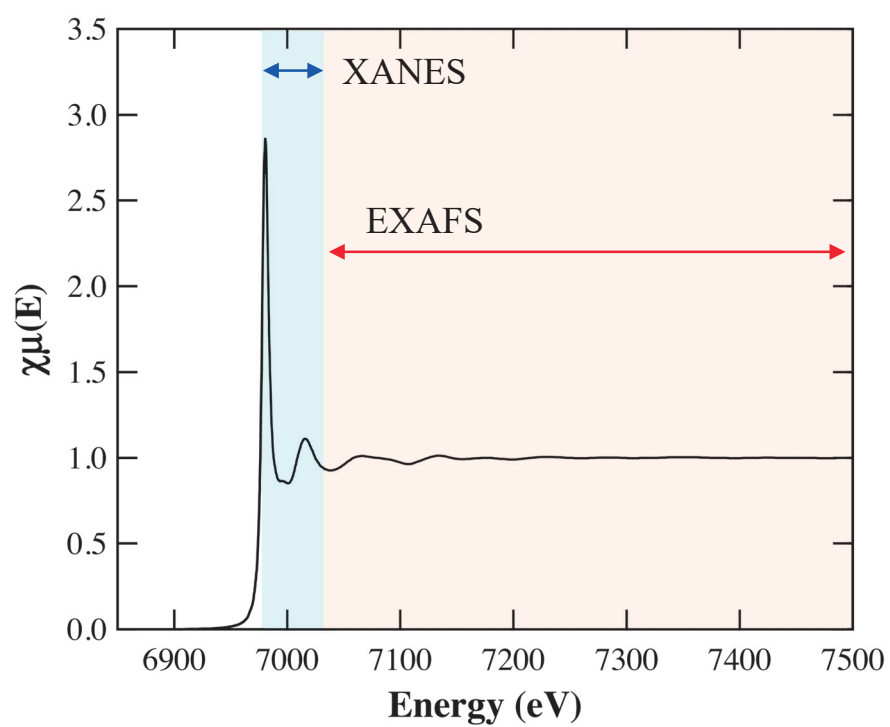


図 2-6 測定されたXAFSスペクトル（データ処理後）



## 参考文献

- 1) 蛍光体同学会, 蛍光体ハンドブック オーム社
- 2) 小林 洋志, 発光の物理 朝倉書店
- 3) 日本学術振興会, 光電相互変換第 125 委員会, 発光と受光の物理と応用  
倍風館
- 4) R.M.マーチン, 物質の電子状態 (上), (下) 丸善出版
- 5) 常田 貴夫, 密度汎関数法の基礎 講談社
- 6) 赤井 久純, 白井 光雲, 密度汎関数法の発展 シュプリンガー・ジャパン
- 7) 足立 裕彦, 田中 功, 量子材料学の初歩 三共出版
- 8) 足立 裕彦, 量子材料学入門—DV- $X\alpha$  法からのアプローチ 三共出版
- 9) 小和田 義之, 田中 功, 中松 博英, 水野 正隆, はじめての電子状態計算  
三共出版
- 10) P. Dorenbos, ECS J. Solid State Sci. Technol. **2**, R3001 (2013).
- 11) M. Mikami, ECS J. solid State Sci. Technol. **2**, R3048 (2013).
- 12) C. W. Struck and W. H. Fonger, J. Lumin. **1,2**, 456 (1970).
- 13) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- 14) W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- 15) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- 16) D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- 17) P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- 18) R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).



### 第3章 酸窒化物( $\text{Sr, Ba}$ ) $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$ 蛍光体に関する基礎的研究

#### 3.1 緒言

近年、白色発光ダイオード(LED: Light Emitting Diode)の急速な普及により、ディスプレイや照明といった用途に対して、さらなる高出力・高効率化が求められている。そのため、LED用蛍光体には発光効率が高く、かつ、温度特性（温度上昇に伴う発光強度の維持）が良好なことが強く求められる。また、白色LEDでは蛍光体の励起に対して可視領域である青色光や近紫外光が用いられることから、一般的に広帯域かつ強い光吸収が可能であるような $\text{Eu}^{2+}$ イオンや $\text{Ce}^{3+}$ イオンのf-d遷移を利用することが必要である<sup>1,2)</sup>。それら要請によって、酸窒化物・窒化物材料を母体結晶とする蛍光体の開発が盛んに行われている<sup>3,4)</sup>。酸窒化物・窒化物ホストは、基本的な構造様式としてSi（あるいはAl）とN（あるいはO）による四面体が頂点共有もしくは稜共有し、3次元的にネットワークを構築することから構造が堅固であり、熱的・機械的安定性が高いと言われている<sup>5)</sup>。また、酸化物結晶よりも共有結合性が強く、硫化物結晶よりも化学的安定性が高いことから、上記デバイスに使用される蛍光体の母体材料として適していると考えられている。このような理由によりこれらの材料群が注目されるようになって以来、ここ15年程の間で多くの酸窒化物・窒化物母体、および、それらを用いた蛍光体が報告された。代表的なものを上げると、 $\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ <sup>6,7)</sup>,  $\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ <sup>8)</sup>,  $(\text{Ca, Sr})\text{AlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ <sup>9,10)</sup>,  $(\text{Ca, Sr, Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ <sup>11,12)</sup>,  $(\text{Ca, Sr, Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ <sup>13)</sup>,  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ <sup>14)</sup>,  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{:Ce}^{3+}$ <sup>15)</sup>などがあり、枚挙に暇がない。

そのような中、物質材料研究機構(NIMS: National Institute for Material Science)が単粒子診断法<sup>16)</sup>と呼ばれる微小単結晶の構造解析により新規な酸窒化物結晶を発見し、これを母体とする近紫外励起用青色蛍光体 $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$ を共同開発した。 $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$ の結晶構造を図3-1、結晶学データを表3-1、3-2に示す。この結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1(\text{No.4})$ であり、格子定数はそれぞれ $a = 7.2516(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.3434(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.8761(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.489(10)^\circ$ ,  $V = 713.45(7) \text{ \AA}^3$ である<sup>16)</sup>。



本研究では、単粒子診断法で得られた解析情報から  $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の粉末合成を試みた。 $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の合成諸条件、すなわち使用原料、設計組成、焼成条件、後処理条件等を詳細に検討して適正化することにより単一相の合成に成功し、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体は近紫外 LED 用青色蛍光体として可能性のあることを明らかにした。さらに、結晶構造中の Sr サイトの一部ないし全てを Ba に置換することで得られる結晶構造・発光特性等の変化について調べ、本蛍光体に見られる特異的な構造変化ならびに発光特性について詳細に解析することにより、これまでに報告のない母体内準位－発光中心  $\text{Eu}^{2+}$  間における励起エネルギー伝達機構について言及する。



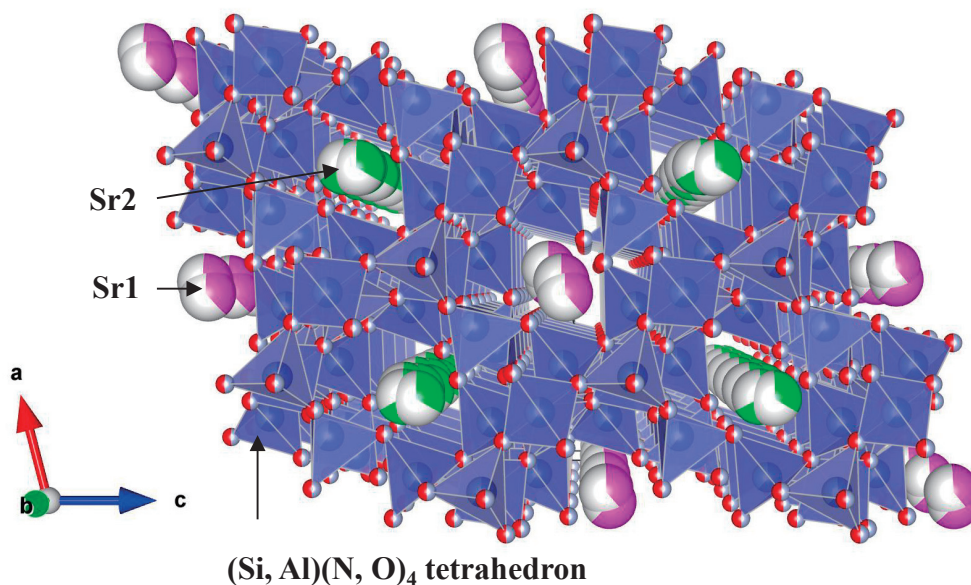


図3-1 SrAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>の結晶構造

表3-1 SrAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>の結晶学データ

Formula	SrAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P2<sub>1</sub></i> (No.4)
Lattice parameters	
a [Å]	7.2516(5)
b [Å]	9.3431(5)
c [Å]	10.8761(5)
β [°]	104.489(10)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	713.45(7)
Z	2

表3-2 SrAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>構造中のSr, Al/Si, O/Nサイトの席占有率

Site	Label	Occupancy
Sr1 site	Sr1A	0.387
	Sr1B	0.613
Sr2 site	Sr2A	0.669
	Sr2B	0.331
Al/Si site	Al	0.4
	Si	0.6
O/N site	O	0.5
	N	0.5



### 3.2 $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ の粉末合成と評価

$\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体粉末は、一般的な固相反応法により合成した。出発原料として、 $\text{SrCO}_3$ (高純度化学, 3N),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (大明化学工業, TM-DAR),  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (宇部興産, E10),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (信越化学工業, RU)を用い、化学量論比になるように各原料を秤量した後、瑪瑙製の乳鉢および乳棒により乾式混合した。混合粉末をBN製坩堝に充填し、 $\text{N}_2$ ガス雰囲気中で $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 、4時間の焼成を富士電波製ハイマルチ5000にて行った。Eu濃度は、Srに対して6 mol%となるように調整した。得られた合成粉末試料は、リガク製X線回折装置Ultima-IVにてX線回折測定を行い、単結晶構造解析によって得られた構造からシミュレーションしたXRDパターンとの比較を行った。発光(PL: Photoluminescence)および励起(PLE: PL excitation)スペクトルの測定は、日立ハイテック製蛍光分光光度計F-7000、拡散反射スペクトル測定は日本分光(JASCO)製紫外可視分光光度計V-670で行った。大塚電子製マルチチャンネル分光器MCPD-7000、光源にキセノンランプ、積分球を用いて量子効率(吸収率、内部量子効率、外部量子効率)測定を、温調コントロールを備えた測定治具を使用して $30\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で温度特性を測定した。なお、拡散反射スペクトルおよび量子効率測定における白色標準として、スペクトラロンを使用した。

合成した粉末試料のXRDパターンを図3-2に示す。下段に、単結晶構造解析により得られた構造データからシミュレーションした $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$ のXRDパターンを示す。図に示す通り、合成粉末はほぼ $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$ のパターンと一致することが分かる。また、サンプル中にはわずかに $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ が含まれることも明らかである。PDXLプログラムを用いたリートベルト解析によると、解析の信頼性因子 $R_{\text{wp}}$ 値が4.6%、その際の重量比において $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$ が91%であるのに対して $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は9%であった。しかしながら、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は発光に寄与しないため、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の基礎特性を知る上でほとんど影響がないと考えられることから、このサンプルに関して発光特性について評価を行った。

図3-3に、合成した $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (6 mol%)蛍光体(以下、粉末蛍光体)のPLE/PLならびに拡散反射スペクトル、それに加えて単粒子測定による $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (3 mol%)蛍光体(以下、単粒子蛍光体)の発光スペクトルを示す。励起波長を405 nmとした時、粉末蛍光体は発光ピークを477 nmに持つ、



半値幅(FWHM)が 77nm のブロードな発光帯を持っている。また、発光はかなり長波長側まで伸びていることが分かる。表 3-2 に示すように、結晶構造中において Sr サイトが占有率に応じて統計的に 4 つの配位環境を持つことから、結果として少なくとも 4 種類の発光が重なり合って発光がブロードになっている可能性が考えられる。一方、単粒子蛍光体の発光ピーク波長は粉末蛍光体と比べて僅かに短波長シフトしているが、これは粉末蛍光体における蛍光体粒子同士の相互作用による発光波長の長波長シフト、また Eu 濃度の違いによる影響が大きいものと考えられる。それを除けば、粉末蛍光体と単粒子蛍光体の発光スペクトルはほぼ同様な形状を有しており、単粒子診断法から得られた情報は粉末合成にも良く対応するものと考えられる。励起スペクトルでは、波長 260 nm から 430 nm 付近までの間にブロードな励起帯が観測される。この励起帯は波長 350 nm あたりから励起強度の減少が見られるものの、近紫外 LED の発光領域である波長 400 nm 付近でも十分な強度を有していることから、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$  蛍光体は近紫外励起用青色蛍光体として可能性がある。拡散反射スペクトルからは、 $\text{Eu}^{2+}$  に由来する吸収が波長 500 nm 以下から生じていることが確認されるが、波長 500 nm 以上において  $\text{Eu}^{2+}$  の吸収とは無関係な拡散反射率の低下が約 20% 程度存在している。これは、母体結晶の欠陥や不純物相に関係していると思われる、実用化に向けて改善が必要である。

波長 405 nm における量子効率、吸収率：76%、内部量子効率：49%、外部量子効率：37%である。市販青色蛍光体である  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$  の量子効率は、吸収率：47%、内部量子効率：100%、外部量子効率：47%であることから、内部量子効率が大きく劣るものの波長 405 nm に対する吸収率が有利であるため、結果として外部量子効率は 10% 低い程度に留まっている。合成条件の最適化等によって内部量子効率は十分に改善できる余地は残されている。図 3-4 に、粉末蛍光体の波長 405 nm 励起における 30 ~ 200 °C の温度特性を示す。図に示す通り、200 °C において 30 °C に対する PL 積分発光強度の維持率は 85% であり、これは他の実用窒化物蛍光体などと比較して遜色ない特性であり、十分実用的な蛍光体であると考えられる。

窒化物は、Si ないし Al を中心とした四面体が 3 次元的なネットワークを形成することから構造が強固であり機械的・熱的安定性が高い。構造的な強固さを



結合様式から推察し、図 3-5 に示す四面体を構成する N 原子の頂点共有数からその差を議論されることがある。これは、3 配位窒素を  $N^{[3]}$ 、2 配位窒素を  $N^{[2]}$  として、結晶構造中におけるそれらの比率に対する温度特性の比較に関し、 $\text{CaAlSiN}_2^{[3]}N^{[2]}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_4^{[3]}N_4^{[2]}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaSiN}_2^{[2]}:\text{Eu}^{2+}$  の報告が良く知られている<sup>17)</sup>。なお、全 N 原子に対する  $N^{[3]}$  の比率を  $N^{[3]}/(N^{[3]}+N^{[2]})$  として比較すると、温度特性が良好な窒化物蛍光体において（赤色） $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ : 0.667、（緑色） $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ : 1.000 であるのに対して（青色） $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  は 0.500 であり、上記の結果は傾向的に一致しており妥当なものと考えられる。

単粒子診断法により見つかった 1 粒の粒子から得られた情報をもとに、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の粉末合成を実施しほぼ単相で得られることを確認した。実用化に向けて量子効率改善の必要はあるが、温度特性、近紫外励起特性は十分に実用可能性を有していると考えられる。次節以降では、発光波長制御・発光効率改善を目的として Sr サイトに  $\text{Ba}^{2+}$  イオンを固溶置換させる検討を実施した結果について述べる。

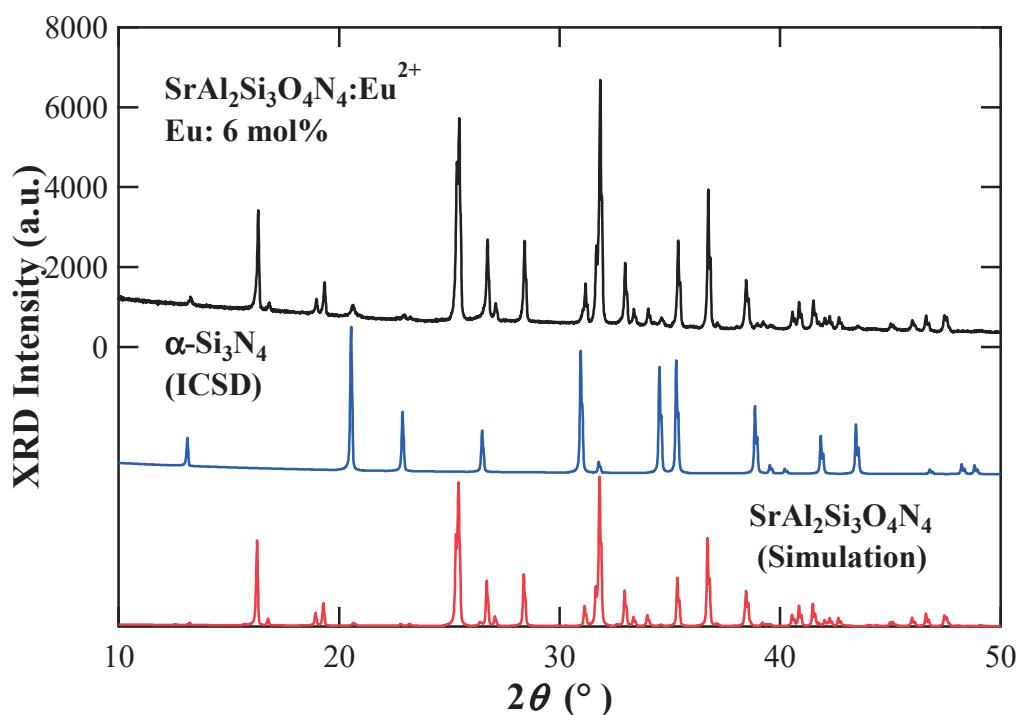


図3-2 合成粉末試料のXRDパターン



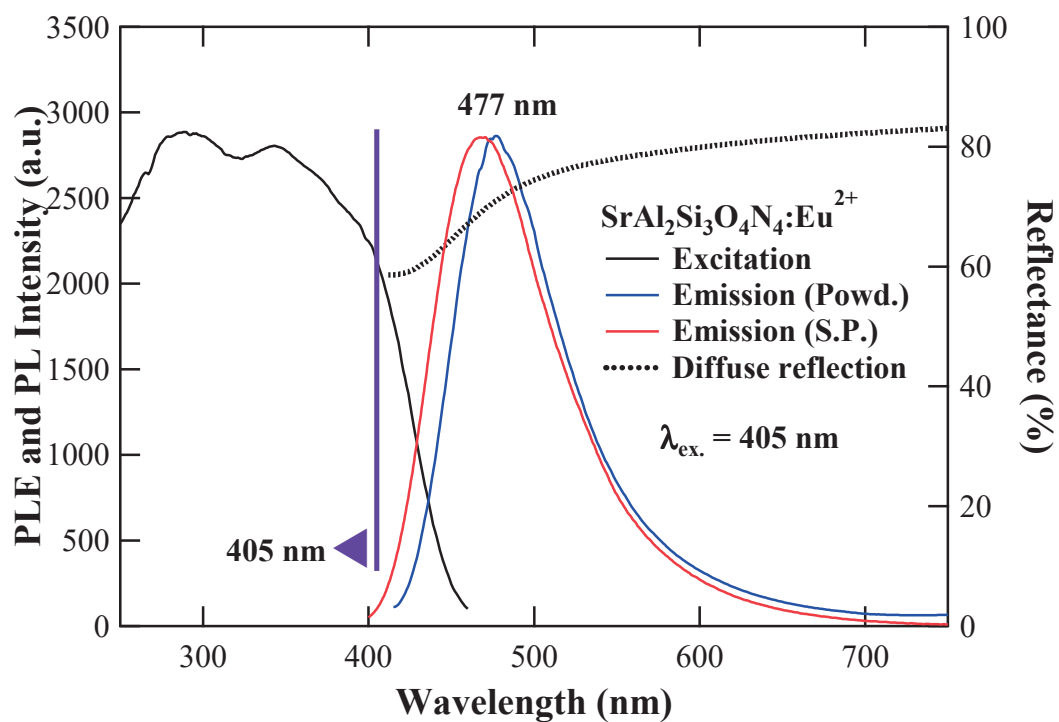


図3-3  $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体のPLE, PLおよび拡散反射スペクトル

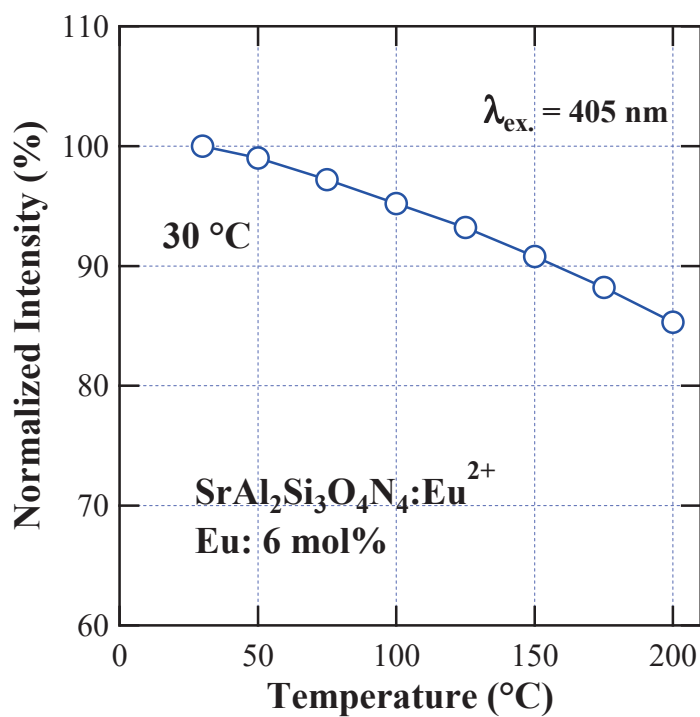


図3-4  $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の温度特性



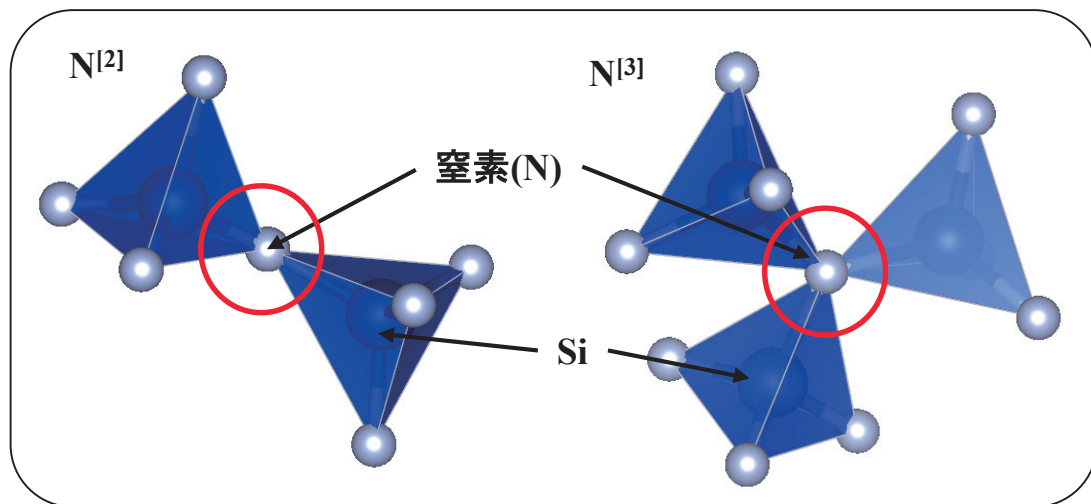


図3-5 窒化物の $\text{SiN}_4$ 四面体におけるN原子の異なる頂点共有



### 3.3. SrAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>における Sr サイトに対する Ba 置換

#### 3.3.1 研究概要

SrAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> と同様の酸窒化物系では, Ca, Sr, Ba のアルカリ土類金属元素を M として様々な結晶においてそれらの結晶構造, 発光特性が調べられている。代表的なものでは, MSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> (M=Ba, Sr, Ca) 蛍光体における母体結晶の結晶構造, 固容量, 発光特性等が詳しく調べられ, 報告されている<sup>13, 18-24)</sup>。カチオンの異なるイオン半径によって結晶構造中のカチオン-アニオン間距離を調整し発光波長を変化させることが可能であるため, SrAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>についても Sr サイトの一部または全てを Ba<sup>2+</sup>イオンに置換する検討を試み, 結晶構造や発光特性について詳しく調べた。

#### 3.3.2 (Sr, Ba)Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>の合成と評価

(Sr, Ba)Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>の合成は, 固相反応法により行った。出発原料として, SrCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた。Eu を Sr に対して 6 mol%置換すると, 組成が Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>となるよう化学量論組成で全ての原料を秤量した。本蛍光体における最適な Eu 濃度は Ba 置換量により多少変化するが, おおよそ 8~10 mol%であることが分かっている。本研究では, 濃度消光が起こりえない領域として Eu 付活濃度を 6 mol%として設定した。また, Ba 置換量  $x$  を 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1 として合成した。秤量した各原料を瑪瑙乳鉢・乳棒を用いて乾式混合した後, BN 坩堝に充填して電気炉にて焼成した。焼成は N<sub>2</sub> 雰囲気中で 1600 °C, 16 時間として行った。得られた合成粉末を解砕した後, 再び N<sub>2</sub> 雰囲気中において 1400 °C, 8 時間のアニール処理を行い, アニール粉末を希硝酸(S.G. 1.38)中で洗浄・乾燥させて最終的な合成粉末を得た。また, 母体結晶の特性を調べる目的として, 同様の合成条件に基づいて Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> の組成式にしたがって, Ba 置換量  $x$  を 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1 としてサンプルを作製した。

得られた合成粉末から結晶性単粒子を採取し, 単結晶構造解析 (Bruker 製 SMART APEX II) により結晶構造を求めた。その構造データから標準パターンをシミュレーションし, 粉末 X 線回折測定 (リガク製 SmartLab) によって得られた XRD パターンとの比較を行い不純物相の有無などを確認した。

発光・光学特性の評価として, PLE/PL スペクトル (日立ハイテク製 F-7000),



量子効率測定（大塚電子製 MCPD-7000）を行い、拡散反射スペクトル（JASCO 製 V-650）を測定した。また 5～300 K までと、300～473 K までの 2 種類の測定レンジにおいて温度特性を測定した。300 K 以下の低温測定は、冷却剤の液体 He を循環式コンプレッサーによりクライオスタット（OXFORD 製 OPTICOOOL）へ供給することで行った。また、この装置を使用してサンプルを 5 K まで冷却し、励起波長 240 nm において 1 時間励起光を照射した後、温調器を用いて昇温速度 5 K/min.における熱発光(TL: Thermoluminescence)スペクトルを測定し、各温度に対する熱発光積分強度をプロットすることにより熱発光グロー曲線を得た。蛍光体サンプルの蛍光減衰曲線は HORIBA 製 FluoroCUBE を用い、光源に nano-LED (発光波長 370 nm)を使用して測定した。

### 3.3.3 合成粉末の結晶構造

表 3-3 に、合成粉末から採取された単粒子の構造解析によって得られた組成  $x$  における結晶系ならびに格子定数を示す。表のように、 $x = 0$  では単斜晶系、 $x = 0.25$  以上では斜方晶系に構造が変化していることが分かる。 $x = 0$  に関して、比較のため斜方晶格子として解析した格子定数についても示している。これより、 $x$  値の増加に伴い全ての格子定数が伸張しており、この結果はベガード則に対応している。 $x = 0$  の単斜晶（101 面）、 $x = 1$  の斜方晶（100 面）格子に関する原子配列をそれぞれ図 3-6(a), (b)に示す。図に示す通り、これらの結晶は、(Si, Al)(N, O)<sub>4</sub>四面体が三次元的に連結して形成する空隙を Sr または Ba が置換する構造様式となっている。空隙に対して空間的に自由度が高い Sr<sup>2+</sup>イオンは、表 3-2 で示される通り、異なる原子位置を統計的に占有する。それに対して、Sr<sup>2+</sup>がイオン半径の大きい Ba<sup>2+</sup>イオンに置き換わることで空間的な自由度の減少に伴い構造の歪が減少し、結果的に対称性が増加することにより単斜晶から斜方晶格子に変化したものと思われる。なお、Park らによって類似組成の BaAlSi<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup>の結晶構造が *A2<sub>1</sub>am* (No.36)であることが報告されており<sup>25)</sup>、この物質は同じ結晶群に属していると考えられる。

図 3-7 および図 3-8 に、各  $x$  値の Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>、Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> 粉末サンプルに関する XRD パターンならびに、単結晶構造解析によって得られた結晶データを用いて Rietan-FP<sup>26)</sup>から求めた SrAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> および BaAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> の



シミュレーションパターンを示す。図中の粉末サンプルは、 $x=0$  から  $x=1$  への回折ピークの低角度シフトと、回折パターンの連続的なシフトが観測されている。全ての  $x$  値組成においてシミュレーションパターンと良い一致をしており、単相のサンプルが得られていると考えられる。したがって、上記の解析結果の通り母体結晶中の  $\text{Sr}^{2+}$  サイトにイオン半径の大きな  $\text{Ba}^{2+}$  イオンが置換固溶していると考えられる。なお、 $x=0$  において  $26.8^\circ$  付近の回折強度が相対的に強いのは、平板結晶の成長に起因した  $[202]$  面由来の選択配向の影響であると考えられる。



表3-3 合成粉末中の単粒子の構造解析によって得られた結晶系・格子定数

x value	Crystal system	Lattice parameters				
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
0	Monoclinic	7.2514(5)	9.3494(6)	10.8757(7)	104.49	713.51
		5.745(3)	13.361(8)	9.377(6)	-	719.77
0.25	Orthorhombic	5.7465(14)	13.377(3)	9.397(2)	-	722.36
0.5		5.7540(13)	13.430(3)	9.438(2)	-	729.33
0.75		5.7586(3)	13.4281(7)	9.4474(5)	-	730.54
1		5.7658(7)	13.4582(16)	9.4770(11)	-	735.39

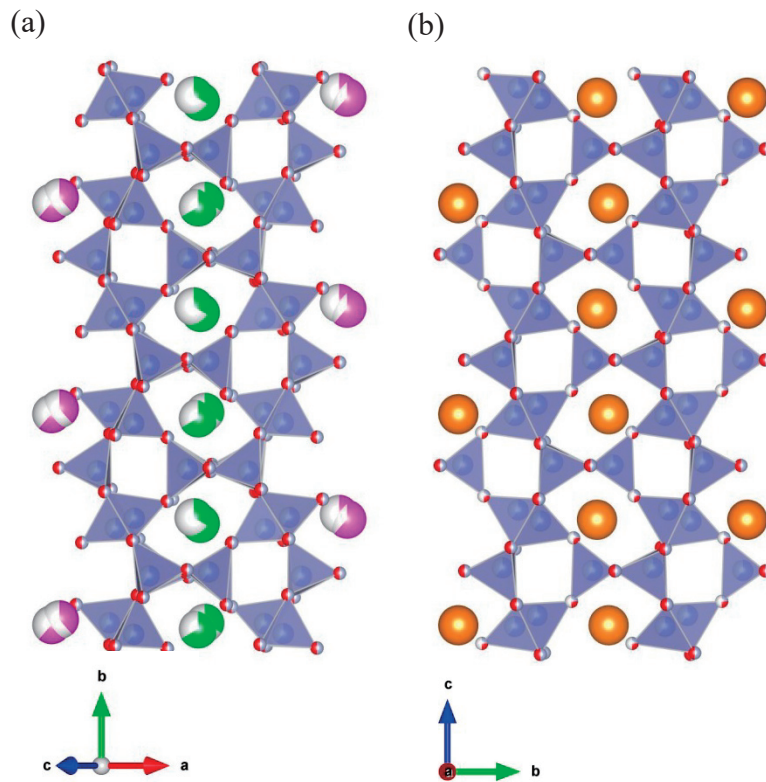


図3-6 (a)  $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$  [101面], (b)  $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$  [100面]から見た結晶構造



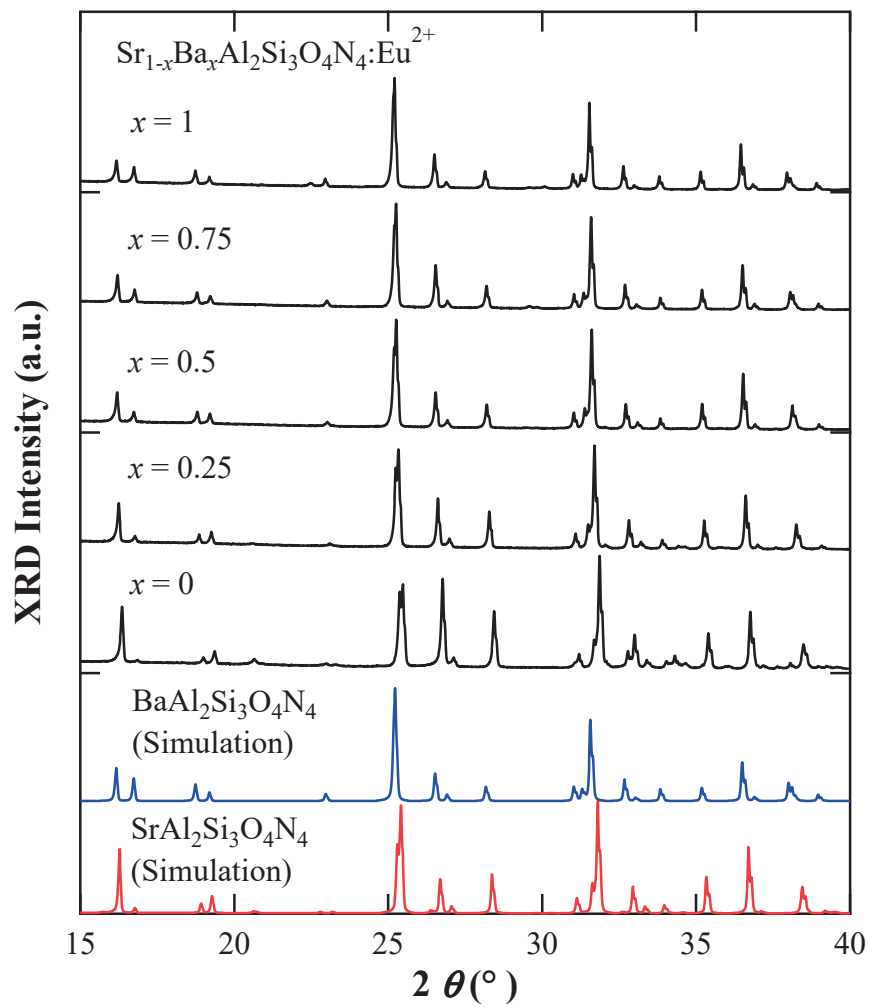


図3-7  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 粉末サンプルのXRDパターン



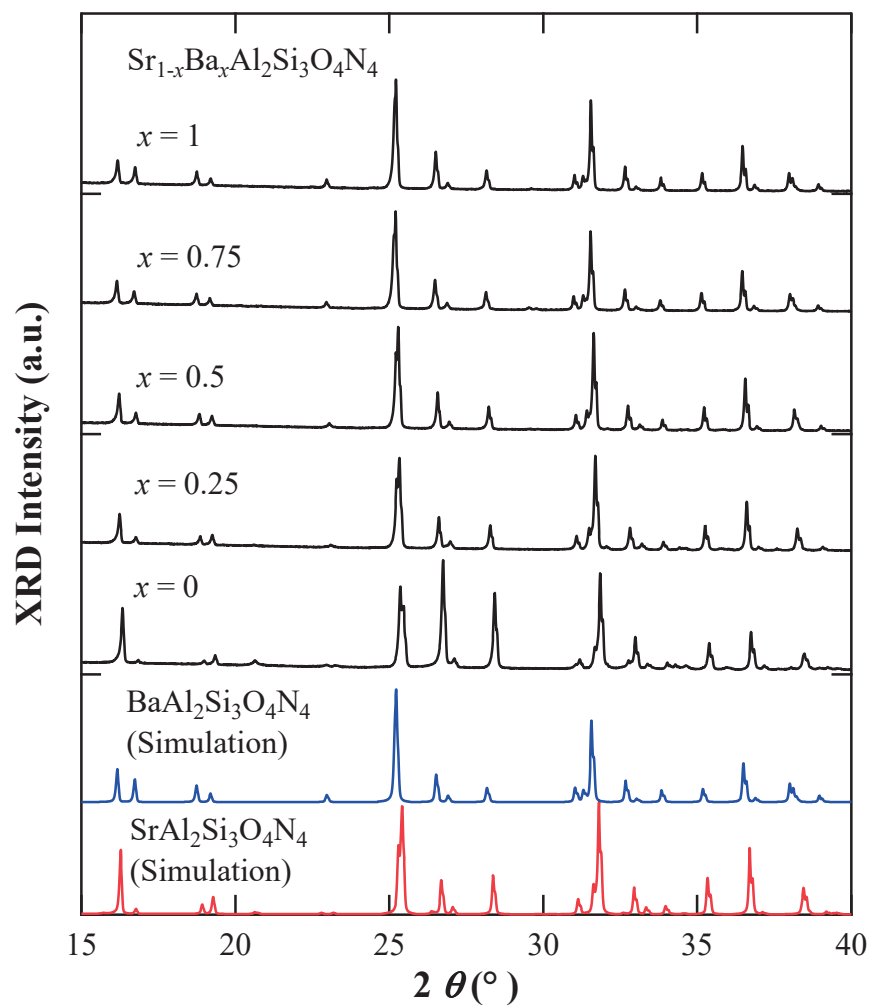


図3-8  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$ 粉末サンプルのXRDパターン



### 3.3.4 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の発光・光学特性

図 3-9 に、室温にて測定した  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  の PLE, PL スペクトルを示す。405 nm 励起において、全てのサンプルに  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの  $4f^65d^1$  励起状態から  $4f^7$  基底準位への電子遷移に基づくブロードな青色発光が観測される。発光ピーク波長は、 $x=0$  において 473 nm,  $x=1$  では 466 nm であり、半値幅はそれぞれ 76 nm, 68 nm である。その中間の  $x$  値における発光ピーク波長は  $x=1$  のサンプルとほぼ同じであり、長波長側への広がりに対して Ba 置換量依存性が見られる。 $\text{Eu}^{2+}$  の直接励起帯はいずれの  $x$  値においても 430 nm 付近まで達しており、近紫外領域で高い励起強度を有している。Park らが、 $\text{Ba}(\text{Si}, \text{Al})_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}^{2+}$  および  $\text{Sr}(\text{Si}, \text{Al})_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}^{2+}$  の発光特性について報告している<sup>25)</sup>。それによると、発光ピーク波長は Sr ベースで 485 nm, Ba ベースでは 475 nm となっている。このサンプルと比較すると長波長の発光となっているが、これは  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの付活濃度、Si/Al あるいは O/N 比などの母体組成の違いによるものと推測される。今回の結果から、Sr サンプルの方が Ba サンプルと比べて長波長でブロードな発光となるため、照明用途に対する近紫外 LED 用青色蛍光体としてより適していると考えられる。

図 3-10 に、室温で測定した励起波長 405 nm における吸収率、外部量子効率と内部量子効率の Ba 置換量  $x$  値依存性を示す。内部量子効率は  $x=0$  では 70% 未満であるのに対して、 $x$  値の増加に伴い劇的に向上し  $x=0.5$  以上では約 90% に達する。 $x=0.25$  は、 $x=0$  と 0.5 以上とのちょうど中間的な値を有していることが分かる。一方、吸収率は  $x$  値の増加とともに単調に減少する傾向が観測される。結果として、外部量子効率は  $x$  値の増加に伴って緩やかに向上し、今回の結果では  $x=0.75$  において最も高い値を示し、約 68% に達している。

本蛍光体の実用上においては、 $x$  値を変更することにより発光波長などの制御が可能である反面、低  $x$  値において発光効率が低いことに課題が残る結果となった。その理由を調べるため、拡散反射スペクトルを測定した。図 3-11 に、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  粉末サンプルの拡散反射スペクトルを示す。図より、波長 500 nm 以下において  $\text{Eu}^{2+}$  の吸収に起因すると思われる拡散反射率の低下が観測される。また、600 nm 以上の波長域については、 $x=0.5$  以上の粉末サンプルでは拡散反射率がほぼ 95% に達する一方、 $x=0$  では大きく拡散反射率が低下して



おり 85～90%程度にとどまる結果となった。なお、 $x = 0.25$  はほぼ中間の値を有しており先の吸収率の結果と良く対応する。次に、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$  粉末サンプルの拡散反射スペクトルを図 3-12 に示す。波長 300 nm 以下では、全てのサンプルにおいて拡散反射率が大きく低下し、20%を下回る。この強い吸収は母体結晶の基礎吸収端に依るものと考えられる。波長 300～500 nm の範囲では、 $x = 0.75, 1$  のサンプルにおいて拡散反射率の低下は観測されないが、 $x = 0, 0.25$  では緩やかな低下が観測される。これらサンプルは Eu 無付活であるため、この拡散反射率の低下は母体結晶の欠陥等による吸収に由来しているものと思われる。量子効率の励起波長である 405 nm において、それぞれ  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$  の粉末サンプルの拡散反射率はそれぞれ 70%, 82%, 92%, 95%, 96%であることから、 $x \leq 0.25$  のサンプルは  $\text{Eu}^{2+}$  以外の欠陥を含めた母体由来の吸収が非常に大きいと言える。その一方で、外部量子効率は 10%程度の差に留まる結果である。

本研究では  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の基礎特性ならびに、上記で指摘した欠陥と発光特性の関連性を調べるためさらに詳細な発光特性評価を行うこととした。なお、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$  粉末サンプルに関する拡散反射スペクトルの Tauc プロットにより、母体のバンドギャップを見積もった。その結果、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$  では約 4.7 eV、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$  では約 4.9 eV である。



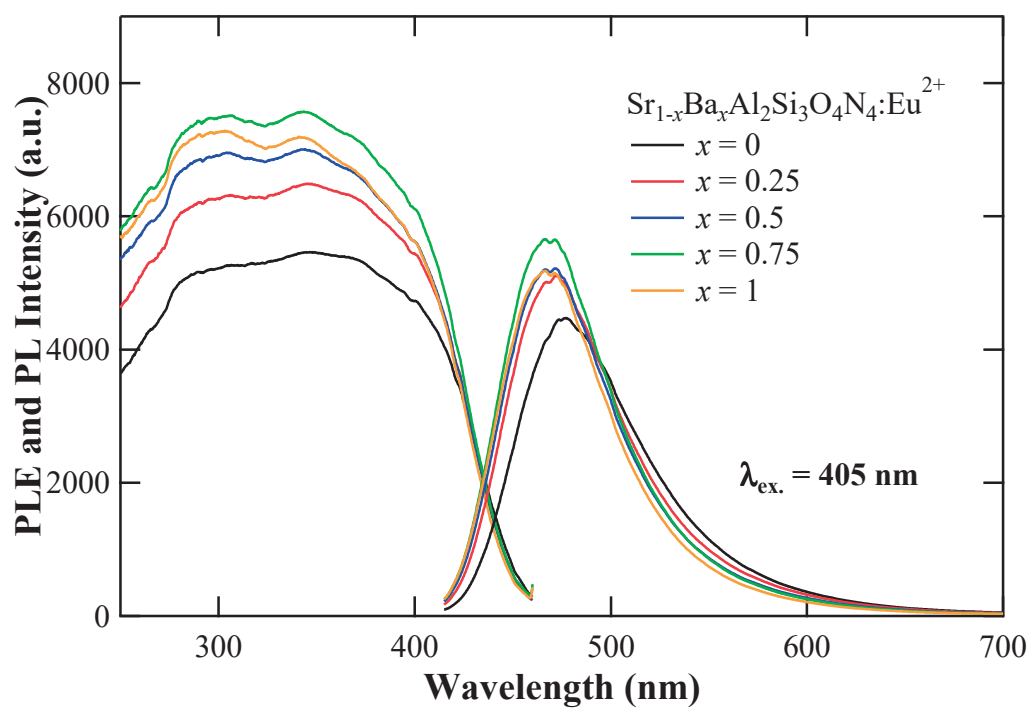


図3-9  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 粉末サンプルのPLE, PLスペクトル

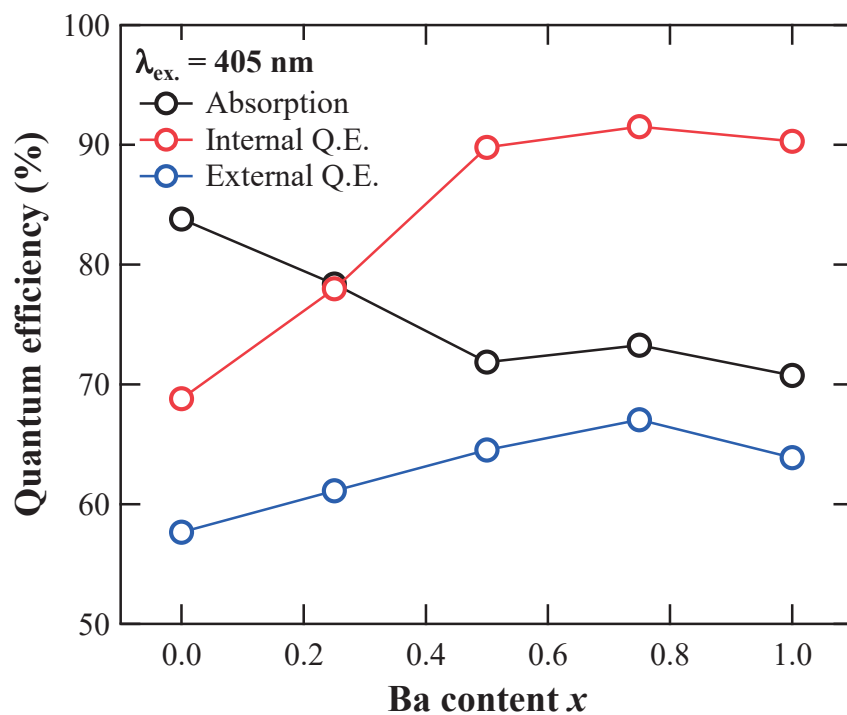


図3-10  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 粉末サンプルの量子効率



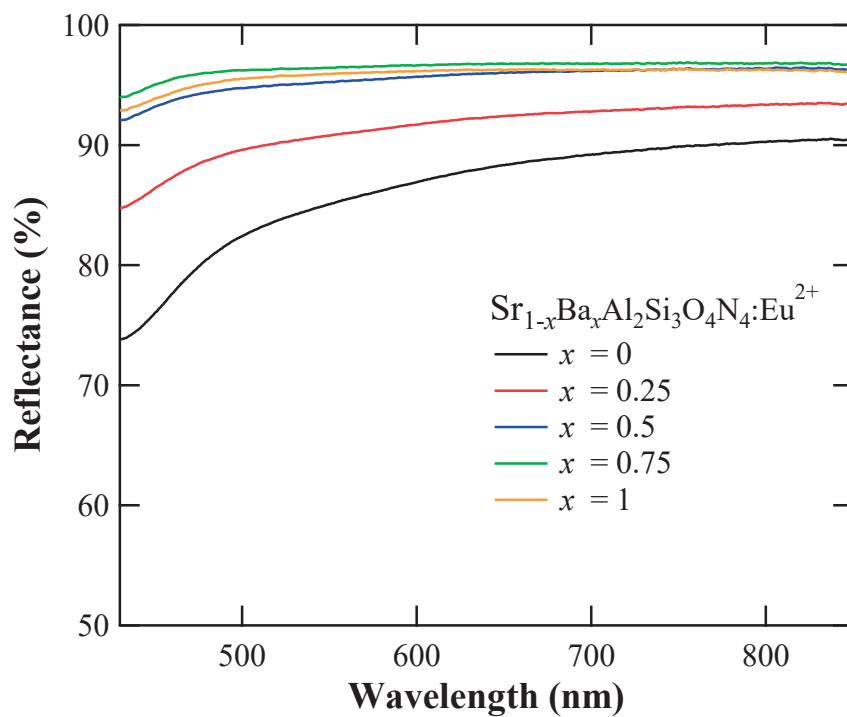


図3-11  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 粉末サンプルの拡散反射スペクトル

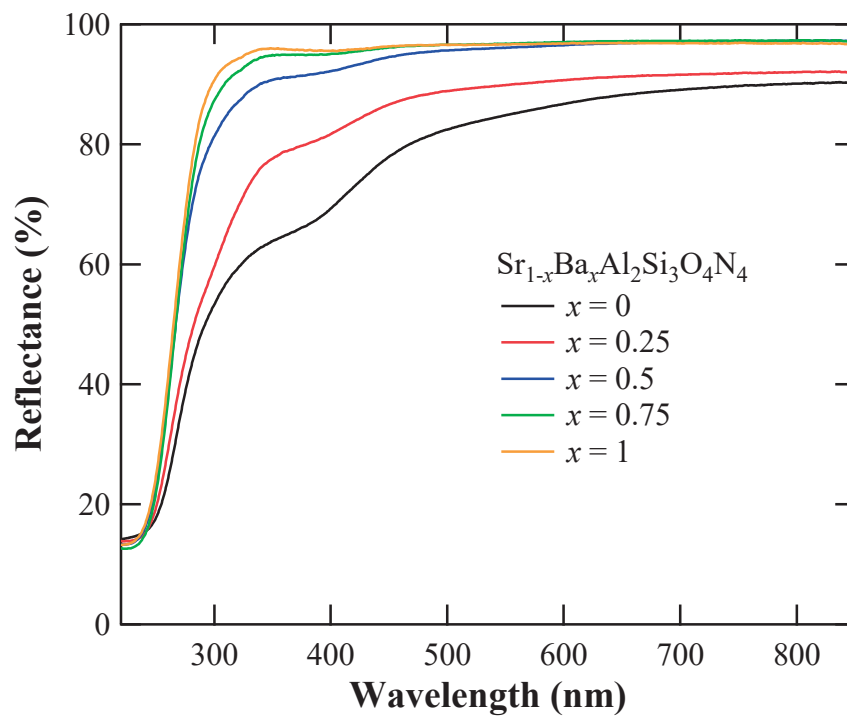


図3-12  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$ 粉末サンプルの拡散反射スペクトル



### 3.3.5 PL 積分強度の温度特性

白色 LED 用途の蛍光体には、LED 駆動時の発熱による温度上昇に伴い発光効率が低下する現象、すなわち、温度消光が小さいことが望まれる。また、温度上昇に伴う発光強度の低下は、発光中心の基底状態と励起状態における電子-フォノン相互作用の温度依存に起因する<sup>27)</sup>。言い換えれば、低温における発光強度の温度依存を測定することにより、母体結晶に依存したフォノン失活による発光効率の低下が室温においてどの程度起こっているかを見積もることができる。これにより、 $x=0$  と  $x=0.5$  以上のサンプルにおける室温での発光効率差が温度消光の違いによって生じているかどうかを議論することが可能である。

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体サンプルについて、5 ~ 473 K における PL 積分強度の変化を評価した。その結果を、図 3-13 に示す。PL 積分強度は 5 K の値を 100% として規格化した。 $x=0$  を除く全てのサンプルは、300 K まで PL 積分強度がほぼ一定であるが、 $x=0$  のサンプルは 5 K 付近から明確な PL 積分強度の低下が生じていることが分かる。波長 405 nm 励起における 300 K および 5 K の積分強度をそれぞれ  $I_{300\text{ K}}$ 、 $I_{5\text{ K}}$  とすると、これらの比  $I_{300\text{ K}}/I_{5\text{ K}}$  は  $x=0$  において 0.96、 $x \geq 0.25$  のサンプルでは 1 と見積もられる。多くの化合物において、Sr サイトに置換した  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの消光温度 ( $T_{0.5}$ ) が Ba サイトのそれよりも低いことが報告されている<sup>28)</sup>。一方、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$  と  $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$  のバンドギャップの差は 3.3.2 で触れたように約 0.2 eV である。それに対し、図 3-8 で示す  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの発光スペクトルから見積もった  $4f^65d^1 - 4f^7$  遷移間のエネルギー差は約 0.04 eV である。それゆえ、この測定結果からも支持されるように、O. M. ten Kate らが指摘しているような 5d 励起状態から母体の伝導帯への熱励起による効率損失の差とは考えにくく<sup>29)</sup>、結晶系の変化に関連した特性低下ではないかと考えている。しかしながら、5 K から室温付近までの温度消光の差は小さいことから、温度特性の観点から室温における内部量子効率の大きな差、ならびに、拡散反射率の低下に対して外部量子効率の差がそれほど大きくない、という結果を単純に説明できないことが分かった。なお、 $I_{473\text{ K}}/I_{300\text{ K}}$  で示される、室温よりも高温側における温度特性においても、単斜晶系である  $x=0$  がわずかに低い傾向となったが、いずれの  $x$  値においても PL 積分強度の維持率は約 90% 以上であることから実用的に十分な温度特性を有していると考えられる。



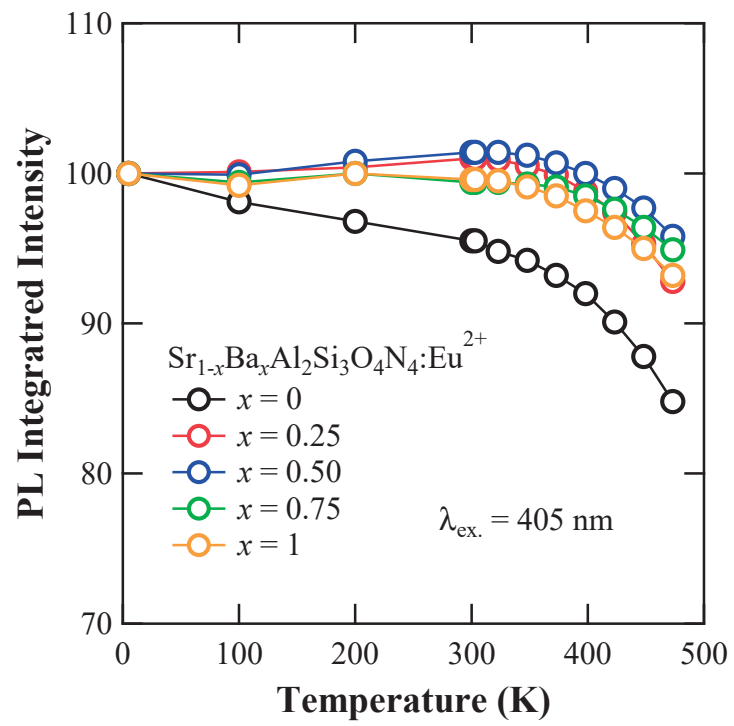


図3-13  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 粉末サンプルの温度特性



### 3.3.6 熱発光グロー曲線

欠陥準位からの熱的なデトラップを介した発光は、熱ルミネセンス(TL)スペクトルとして観測することができる。3.3.3 の拡散反射率の低下で示唆されるように、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体において、低  $x$  値サンプルでは母体結晶に欠陥が多く含まれる可能性がある。ここでは、輻射再結合に寄与する欠陥準位の Ba 量依存性を調べるため、熱ルミネセンス測定を実施した。測定した TL スペクトルの積分強度を、測定温度に対してプロットした TL グロー曲線の結果を図 3-14 に示す。 $x=0$  のサンプルにおいて、10 K から緩やかに TL 強度が上昇し、80 K 付近でピークを迎えた後にわずかに低下を始めるが、その後 150 K から再び 300 K に向かって TL 強度が大きく上昇する。 $x$  値の増加に伴い、150 K から 300 K における TL 強度が低下する傾向がはっきりと見て取れる。全てのサンプルにおいて 50 ~ 150 K の範囲に見られる TL ピークは、ごく浅い欠陥準位に由来したものと考えられる。150 K 以上から観測される TL 強度の上昇は深いトラップによるもので、低  $x$  値サンプルでは室温付近でも十分な強度を有している。特に、 $x=0$  において生じる深い欠陥は 300 K 以上でも存在しているように思われる。これより、 $x=0$  の母体結晶では室温以上でも連続的なエネルギー準位を有する欠陥が存在すると考えられ、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体では残光の存在が示唆される。なお、先に触れた通り、TL は輻射再結合に寄与する欠陥準位の存在のみを評価可能であるが、それと同様に非輻射再結合となる欠陥準位も一様に存在すると考えられる。そのような観点から、発光効率の低下要因と成り得る欠陥準位についても、 $x=1$  よりも  $x=0$  のサンプルの方に多く含まれていると推測される。



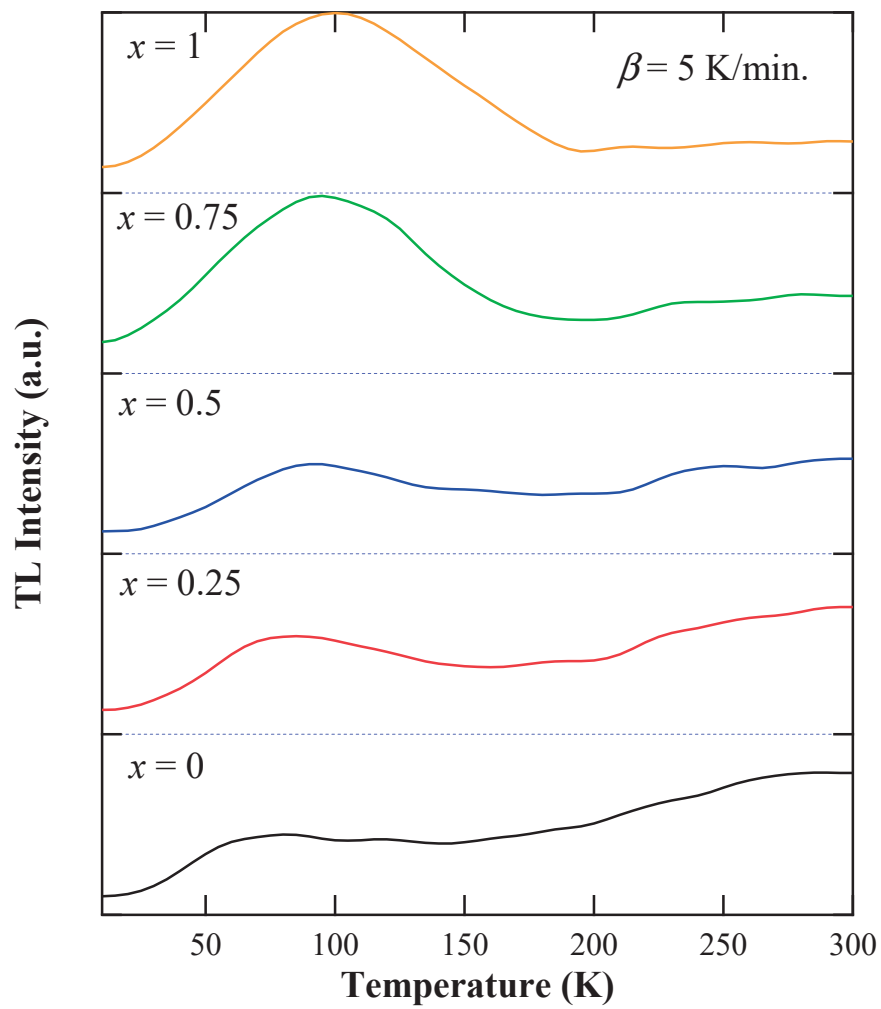


図3-14  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 粉末サンプルのTLグロー曲線



### 3.3.7 XAFS による Eu 価数評価および局所構造解析

TL スペクトル測定により、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体にはその母体結晶中に欠陥準位を含んでいることが示唆された。欠陥要因としては、母体結晶中の 2 価サイトである Sr または Ba サイトに  $\text{Eu}^{2+}$  イオンではなく  $\text{Eu}^{3+}$  イオンとして取り込まれることにより価数ズレが生じ、そのチャージバランスを保つために結果として結晶構造中に欠陥が生じる可能性などが考えられる。ここでは、Eu-L<sub>3</sub> 端の XANES スペクトルを測定することにより Eu の価数状態を、また Sr-K および Ba-K 端における EXAFS 振動を検出することにより結晶系の変化に伴う  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの置換サイトにおける局所構造変化について調べた。なお、本測定は SPring-8 の BL14B2（課題番号 2014B1893）にて行った。

図 3-15 に、Eu の 2 価および 3 価標準物質として  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  (SCA: $\text{Eu}^{2+}$ ) と  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、そして、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体において代表的な組成である  $\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$ 、 $\text{Ba}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$  および Sr を全て Eu で置換した  $\text{EuAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$  の Eu-L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトルを示す。図から明らかなように、いずれの組成においても Eu は  $\text{Eu}^{2+}$  として存在することが示唆される。Athena プログラムにより  $\text{Eu}^{2+}/(\text{Eu}^{2+} + \text{Eu}^{3+})$  を算出すると、全てのサンプルにおいて 98% 以上が  $\text{Eu}^{2+}$  であるとの結果を得た。したがって、TL スペクトルにおいて観測された欠陥準位は  $\text{Eu}^{3+}$  の存在が原因ではないことが分かる。次に、図 3-16 に EXAFS から抽出した  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  粉末サンプルの振動スペクトルを示す。この蛍光体の母体結晶は、 $x = 0$  では Sr 型（単斜晶系）、 $x = 0.25$  において Ba 型（斜方晶系）に変化していることが単結晶構造解析で明らかとなっている。しかし、基本的な原子配列の変化がないことに対応し、測定された振動スペクトルは Ba 比が変化してもほとんど変わらない。この一連のサンプルでは、波数  $k$  が 3 以上の領域において振動が急激に小さくなることが特徴的である。Eu イオンが置換する Sr サイト（単斜晶系）と Ba サイト（斜方晶系）における配位構造の対称性が低いこと、配位数が多く酸素・窒素が少しずつ異なる距離で結合していることによって振動が減衰している、などが原因として考えられる。そこで、まずは Eu イオンの置換サイトである Sr サイトと Ba サイトの局所構造を正確に調べるため、Eu を含まないサンプルにおいて Sr および Ba の K 端を測定して振動スペクトルを抽出し、単結晶構造解析により決定された構造データの局所構



造から Artemis に実装されている FEFF プログラムを用いて振動スペクトルをシミュレーションし、実測データとの比較を行った。その結果を、図 3-17 (上) Sr のみの母体 (単斜晶系), (下) Ba のみの母体 (斜方晶系) を示す。単斜晶格子における Sr サイトは 2 種類のサイトが存在しており (それぞれ Sr1, Sr2), それらがさらに 2 つの原子位置を統計的に占めるため, (Sr1A, Sr1B) と (Sr2A, Sr2B) となる。よって、Sr-K edge のシミュレーションは各 4 つのサイトそれぞれについて行い、各原子位置の占有率によって寄与率を与え、それらを線形結合することにより求めた。結果から、(上)Sr ならびに (下) Ba において振動が小さくなる領域がある程度再現されるものの、高い  $k$  値において振動が小さくなる傾向は再現することが出来ていない。単結晶構造解析で得られた構造データは、Si/Al および O/N が統計的に同一サイトを占めるような平均構造として求められている。そのため、XAFS を用いて局所構造解析を実施するには、酸素と窒素の結合状態 (数や距離) などを考慮に入れてシミュレーションし、実測データと良く一致するような構造モデルの模索から始めることが必要と考えられる。



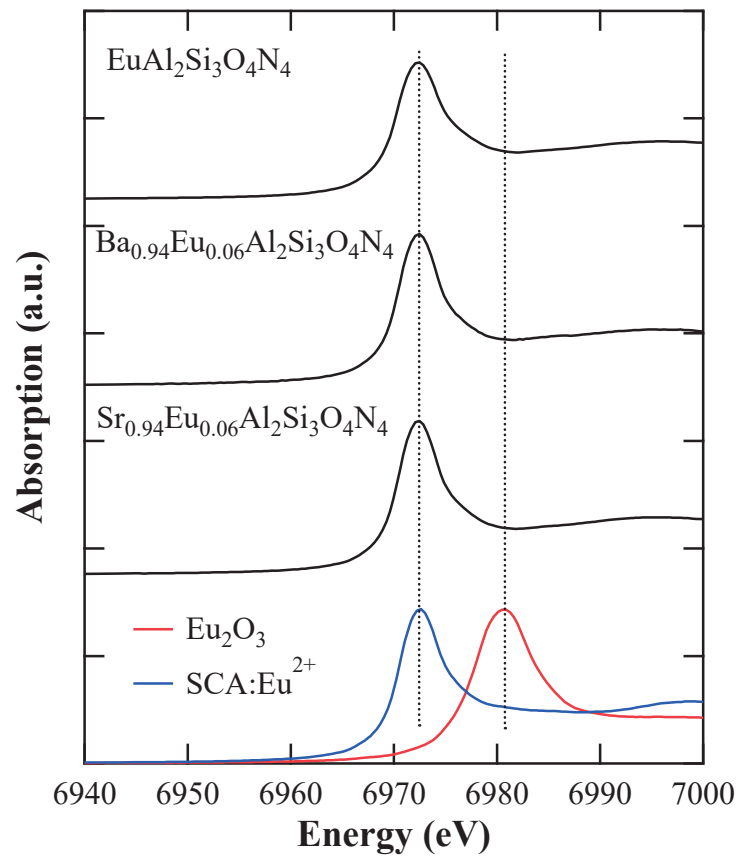


図3-15 各サンプルのEu-L<sub>3</sub>端におけるXANESスペクトル



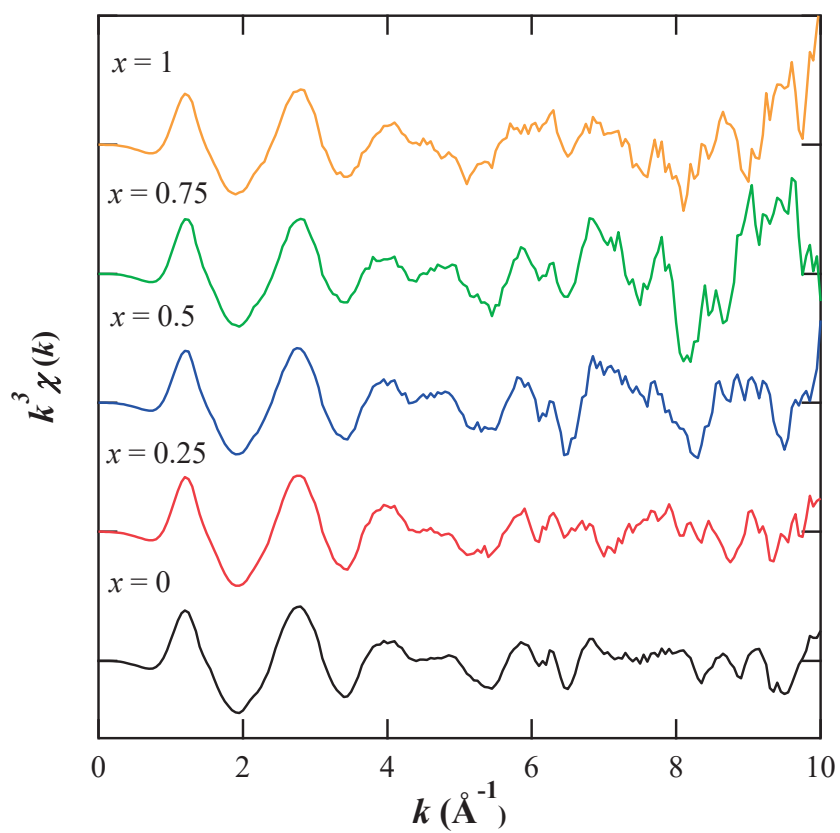


図3-16 EXAFSから抽出した $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ のEu-L<sub>3</sub>端振動スペクトル



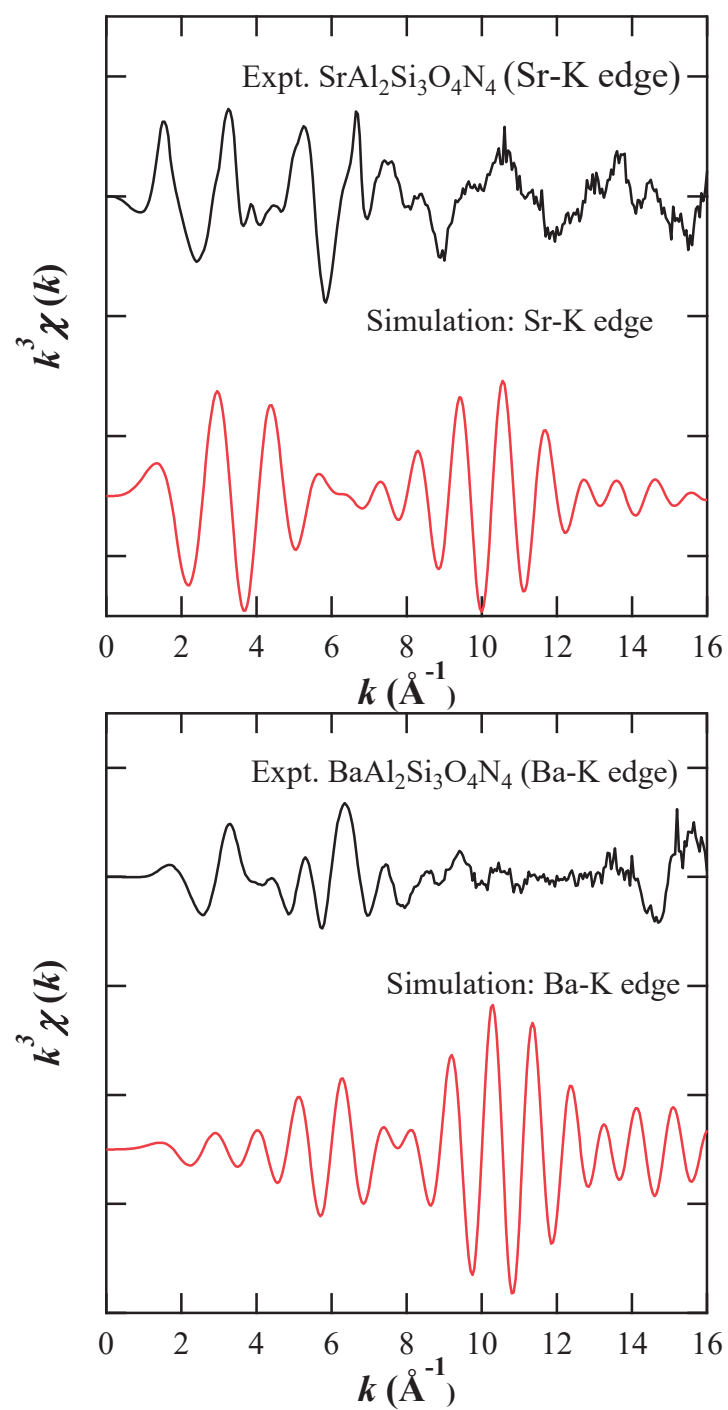


図3-17 Sr, Ba-K端における実験とシミュレーションの比較



### 3.3.8 蛍光減衰曲線

図 3-18 に、波長 370 nm 励起で測定した  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  粉末サンプルの蛍光減衰曲線を示す。黒丸で示した減衰曲線が測定データである。図より、初期強度から 1/100 程度まで減衰する時間はいずれのサンプルにおいても 10  $\mu\text{s}$  以下であり速い減衰であることが観測される。一方で、10  $\mu\text{s}$  よりも長い観測領域では全てのサンプルに関して緩やかな減衰曲線を描いており、TL グロー曲線から示唆されたように、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  はわずかながら残光成分を有していることが明らかである。なお、残光強度は低  $x$  値ほど高い傾向にあり、 $x=0$  が最も顕著に残光を示すことが分かる。

観測された速い減衰に対して、この成分を(3-1)式で示す指数関数でフィッティングした。

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3-1)$$

ここで、 $t=0$  で励起を停止した時、 $t$  秒後における発光強度が  $I(t)$ 、 $I_0$  が励起停止直前における発光強度、 $\tau$  は発光の減衰時定数である。

その結果が図中の青線で示めされる。この直線で示される減衰成の時定数  $\tau$  はいずれの  $x$  値のサンプルにおいてもほぼ 1  $\mu\text{s}$  と見積もられた。典型的な  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの  $4f^65d^1$  励起状態から  $4f^7$  基底状態へのパリティ許容遷移の蛍光寿命はおおよそ  $\sim 1 \mu\text{s}$  程度であることが知られており<sup>30)</sup>、観測結果と良く一致することが分かった。

次に、観測した蛍光減衰曲線と先の  $\text{Eu}^{2+}$  発光から、それ以外の残光成分の発光、すなわち欠陥によるトラップ準位を介したことによる発光における発光量の比率を算出した。観測した全蛍光減衰曲線における時間積分の発光量を  $I_{total}$  とした時、速い  $\text{Eu}^{2+}$  発光成分量を  $I_{fast}$ 、欠陥準位を介した遅い  $\text{Eu}^{2+}$  発光成分量を  $I_{slow}$  とすると、それぞれ以下の式で導かれる。

$$I_{total} = I_{fast} + I_{slow} \quad (4-2)$$

$$I_{fast} = \int_0^T I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} dt \quad (4-3)$$



ここで、 $T$ は  $\text{Eu}^{2+}$ 発光に関する観測時間であり、 $I_{fast}$ は式(3-1)の時間積分によって与えられる。

算出した  $I_{fast}$  および  $I_{slow}$  の比率を表 3-4 に示す。表に示すように、全てのサンプルにおいて  $I_{slow}$  が存在するが、 $x = 0$  の時に最大となり全発光量の約 20%となる。 $x$  値に対して直線的な低下は示さず、 $x$  が 0.5 以上では  $I_{slow}$  の比率はほぼ一定となる。



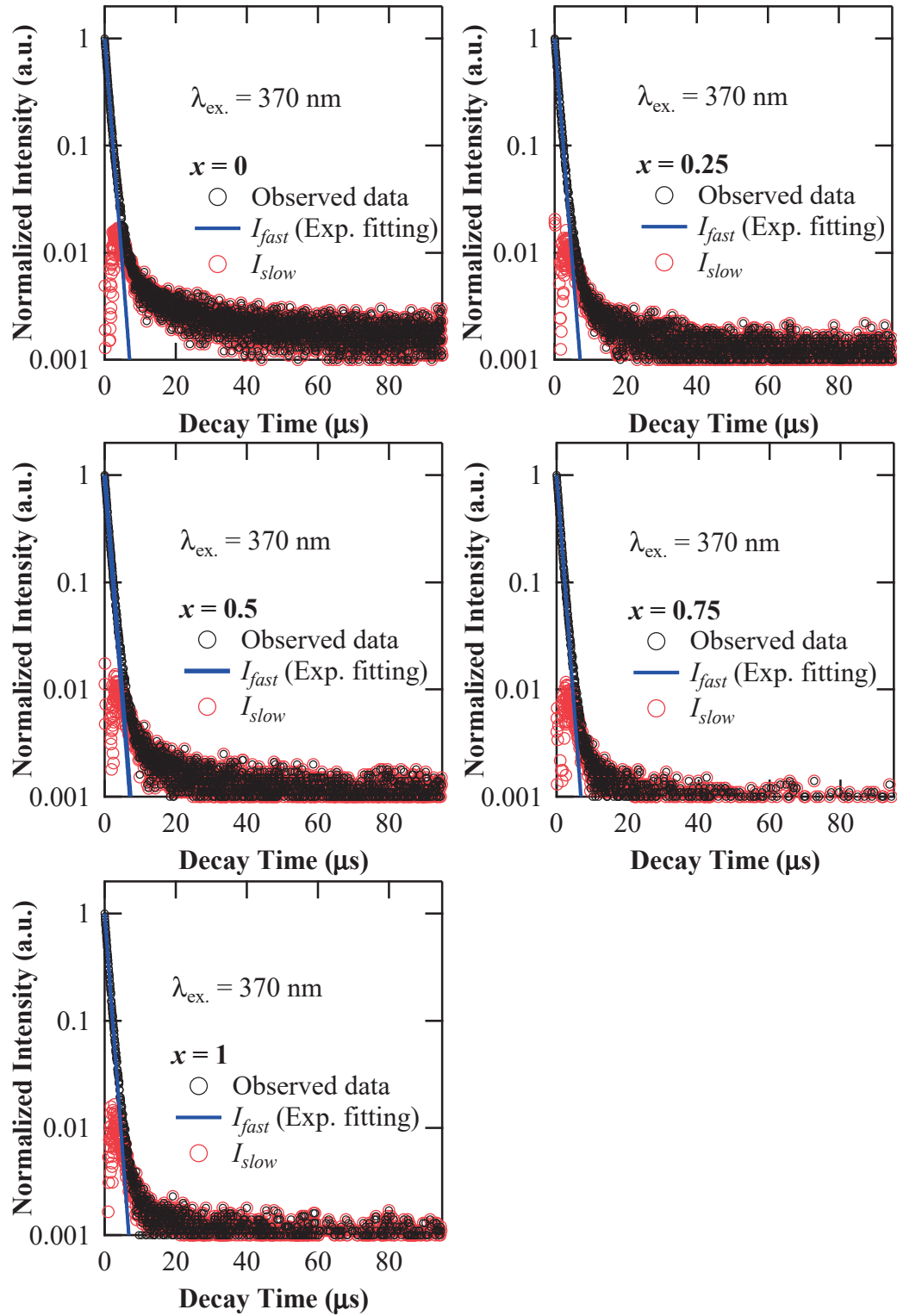


図3-18  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 粉末サンプルの蛍光寿命曲線



表3-4  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ における $I_{fast}$ と $I_{slow}$ の比率

$x$ value	$I_{fast}$	$I_{slow}$
0	0.81	0.19
0.25	0.87	0.13
0.5	0.88	0.12
0.75	0.92	0.08
1	0.90	0.10



### 3.4 バンド内準位の吸収による Eu 発光増感作用メカニズムの解析

3.3.3 において、外部量子効率ならびに母体結晶の拡散反射率における測定結果から、欠陥由来による吸収ロスが大きい割に、外部量子効率にそれほど大きな差が見られないことを指摘にした。また、TL グロー曲線と蛍光減衰曲線の測定により、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体では  $x$  値に依存してその値が小さくなる程、熱励起により輻射緩和を生じさせる母体内に生成したトラップ準位（以下、バンド内準位）の存在とそれに由来する残光が実際に確認された。ここでは、 $\text{Eu}^{2+}$  付活サンプルと母体結晶に関して、量子効率を測定する手順を用いて、 $\text{Eu}^{2+}$  付活サンプルの吸収量から母体の吸収量を差し引くことにより  $\text{Eu}^{2+}$  イオンが吸収した正味の吸収量を求め、新たに発光量と正味の吸収量からそれらの増減量について見積もることを試みた。

図 3-19 に、測定した  $\text{Eu}^{2+}$  付活サンプル（青）および母体結晶すなわち無付活サンプル（黒破線）の吸収率波長依存性を示す。図に示すように、両者の波長依存性は、全ての  $x$  値におけるサンプルに関して  $\text{Eu}^{2+}$  付活サンプルにおいても  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの吸収が作用しないと考えられる波長 500 nm 以上の領域で吸収率が一致する。これは、母体結晶におけるバンド内準位による吸収であると考えられ、母体結晶中の  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの有無によらず一定に存在するものと考えられることができる。また、 $\text{Eu}^{2+}$  濃度は母体結晶において 0.4 at% 程度でありこの濃度では濃度消光が起きていない、さらに 3.3.7 の XAFS 測定結果で触れたように Eu は母体内で  $\text{Eu}^{2+}$  イオンで存在することから Eu 置換に伴う欠陥生成要因には繋がっていない。したがって、ここでは  $\text{Eu}^{2+}$  付活サンプルは母体結晶のバンド内準位と  $\text{Eu}^{2+}$  イオンによる吸収の総和による吸収を持つとし、測定した母体結晶の吸収率を差し引くことで  $\text{Eu}^{2+}$  イオンによる正味の吸収率を見積もることが出来るものと考えた。それにより算出した正味  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの吸収を図中の赤実線にて示す。この正味  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの吸収を用いて、蛍光減衰曲線測定時と同じ励起波長である 370 nm、および通常の 405 nm における正味の  $\text{Eu}^{2+}$  吸収率から、内部量子効率と外部量子効率との値について比較検証する。ここで、 $\text{Eu}^{2+}$  発光はサンプルが放出する全フォトン数、すなわち測定上では PL 積分強度に相当し、量子効率測定においては外部量子効率と同一のものである。まず、図 3-10 にて示すように全ての  $\text{Eu}^{2+}$  付活サンプルにおいて内部量子効率が 100%、すなわち、ここで



は発光と吸収の比が 1 を超えることはないことが示されている。しかしながら、この検証結果では正味  $\text{Eu}^{2+}$  吸収と  $\text{Eu}^{2+}$  発光を比較すると、特に波長 370 nm 励起において  $\text{Eu}^{2+}$  イオンが吸収した吸収フォトン数を発光フォトン数が顕著に上回る結果となり、実質的にその比が 1 を越えることが示唆される。その結果を表 3-5 に示す。これは、 $\text{Eu}^{2+}$  イオンの吸収以外の吸収因子から発光が生じている可能性があることを示唆するものと思われ、バンド内準位の吸収以外にその要因はないと考えられる。バンド内準位からの発光寄与に関しては、図 3-14, 図 3-18 および表 3-4 から示されるとおりトラップ準位および残光成分の存在が明らかである。一方、バンド内準位による吸収がその準位を介して  $\text{Eu}^{2+}$  イオンに達する過程に関しては、図 3-20 にて示されるように  $\text{Eu}^{2+}$  発光の増加分( $I_{\text{increase}}$ )とバンド内準位経由の発光( $I_{\text{slow}}$ )の関係からその可能性が示唆される。バンド内準位が吸収した全てのフォトンがその準位を介して発光に至ることはないが、両者の関係はトレンドとして一致するため、このような発光プロセスが存在することにより母体結晶自体の吸収が多いにも関わらず外部量子効率の低下が大きくないことが説明できるものと考えている。

このように、本研究の結果および考察から推測される発光モデルを、従来から説明される長残光・TL 過程のモデルと対比させる形で図 3-20 に示す。図の左が、従来から知られる長残光, TL 過程モデルである。このモデルでは、1)  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの基底状態  $4f^7$  準位から励起状態  $4f^65d^1$  準位へ電子が励起され、母体の伝導体を伝って欠陥準位を経由した後に再び伝導体を通して、結果的に励起状態  $4f^65d^1$  準位から基底状態  $4f^7$  準位への緩和が生じることにより  $\text{Eu}^{2+}$  発光が得られる過程、2) 母体のバンド端を励起させることにより励起された電子が欠陥準位を経由して  $\text{Eu}^{2+}$  発光に至る過程、となっており長残光や TL が観測される発光過程を良く説明する。それに対して、本研究ではそれらの発光過程に加えて図右にて示されるような、3) バンド内準位の吸収緩和過程を介した  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの励起・発光過程、の存在を提案する。通常、母体結晶における欠陥準位は効率を低下させる一番の要因となるが、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体に関してはバンド内準位の吸収が発光に寄与することにより発光効率の低下が緩和される結果を導いている。なお、バンド内準位からのエネルギー授受は図で示すようなバンド内準位と  $\text{Eu}^{2+}$  イオン間における交差緩和によるものであることが、石井



らの蛍光寿命ゆらぎの測定による発光過程の研究により示唆されている<sup>31, 32)</sup>。



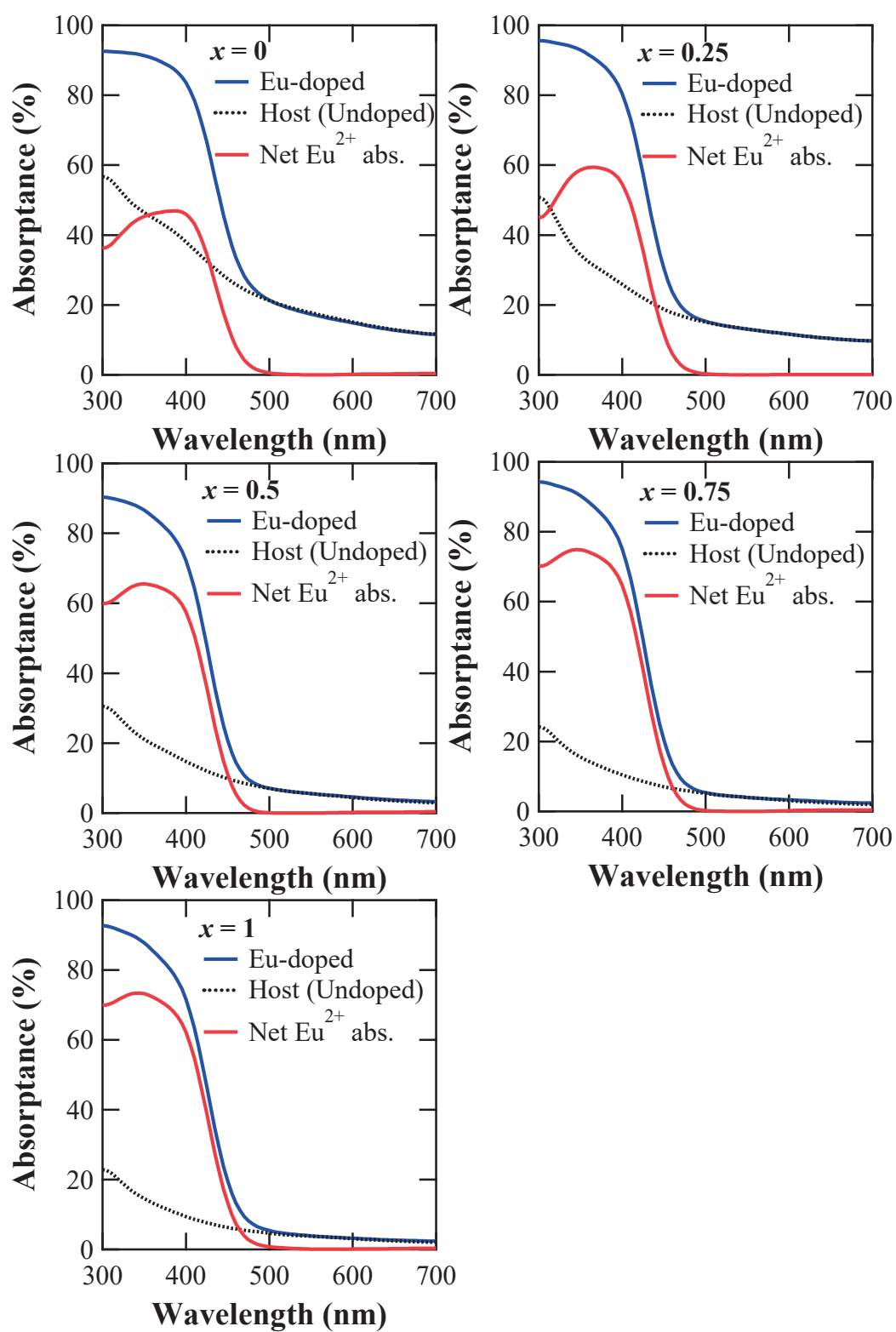


図3-19 Eu<sup>2+</sup>付活および母体結晶（無付活）サンプルの吸収率波長依存性



表3-5  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ における正味 $\text{Eu}^{2+}$ 吸収,  $\text{Eu}^{2+}$ 発光および発光増加量( $I_{\text{increase}}$ )

$x$ value	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	Net $\text{Eu}^{2+}$ abs.	$\text{Eu}^{2+}$ em.	$I_{\text{increase}}$
0	370	0.47	0.69	0.22
	405	0.47	0.57	0.10
0.25	370	0.58	0.78	0.20
	405	0.53	0.61	0.08
0.5	370	0.66	0.81	0.15
	405	0.58	0.63	0.05
0.75	370	0.73	0.86	0.13
	405	0.63	0.68	0.05
1	370	0.72	0.82	0.10
	405	0.62	0.64	0.02

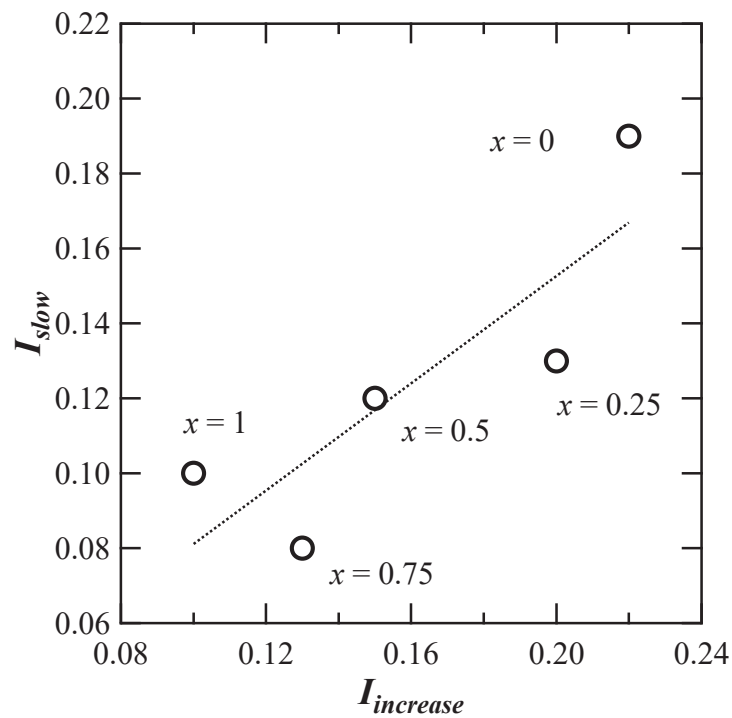


図3-20  $\text{Eu}^{2+}$ 発光の増加分( $I_{\text{increase}}$ )とバンド内準位経由の発光( $I_{\text{slow}}$ )の関係



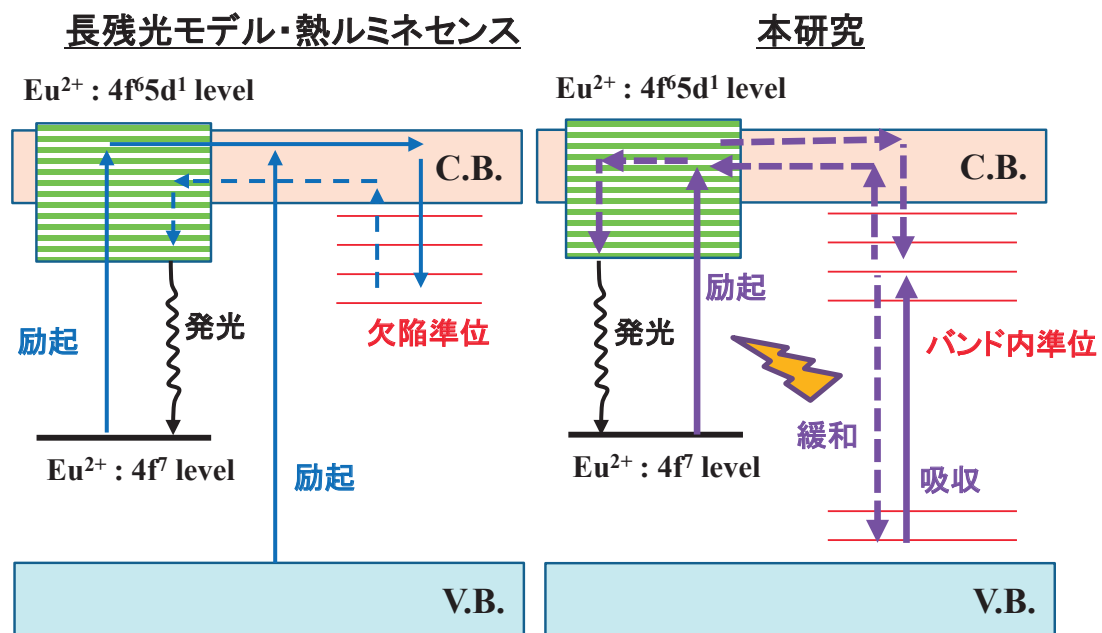


図3-21 長残光・TLと本研究で提案するバンド内準位由来の発光過程モデル



### 3.5 SrAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>における欠陥生成要因

3.3 の図 3-6 で示したように、SrAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>（単斜晶系）と BaAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>（斜方晶系）では、結晶構造の空間群は異なるが原子配列はほぼ同じである。ここでは、SrAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>で特異的に見られる欠陥生成に伴うバンド内準位の形成が多くなる要因について考察する。

本研究における結晶構造同定は、単結晶構造解析により実施している。解析では 360°の  $k$  空間内における反射（スポット）を観測することでブラベー格子を決定し、詳細に原子位置を決定しながら解析を進める手順となる。図 3-22 に、今回解析に用いた(a) SrAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>（単斜晶系）と(b) BaAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>（斜方晶系）の逆格子空間断面図( $d \leq 0.8$ )を示す。図に示すように、(b) BaAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> では規則的に並んだ反射が観測されており、これに対応して斜方晶格子がブラベー格子として同定される。一方、(a) SrAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> では多くの反射が観測され、少なくとも(b) BaAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> とは異なっていることが一目瞭然である。この断面図の反射では、斜方晶 C 格子で消滅則により消滅する反射が見られているが、反射自体は非常に弱いため通常の粉末 XRD ではほぼ確認することは不可能である。これらの反射を図のような格子ベクトルに対して切り分けると、白線で囲まれた格子および青線で囲まれた格子のように、2 つの方位を向いた格子の存在が見取れる。このように、SrAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> は結晶中に異なる 2 つのドメインが存在する双晶となっている。この双晶は、解析によって[103]面に沿って結晶が反転して接合することが分かっている。図 3-23 において、(a) SrAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> の  $ab$  軸を拡張した結晶構造ならびに(b) 双晶構造を示す。(a)には、赤線にて[103]面を示している。図から分かるとおり、[103]面は 2 種類の Sr サイトである Sr1 および Sr2 サイトを交互に分断するように存在する。[103]面によって分けられた左の結晶を‘crystal A’、右を‘crystal B’とする。‘crystal B’を紙面方向( $c$  軸)に対して反転して‘crystal B’<sup>’</sup>とすると、これらは(b)で示すように[103]面で結合して双晶となる。実際の結晶中では、このように結晶構造が成り込んでいるものと考えられる。なお、双晶境界では完全な結晶においても面あるいは点欠陥の生成要因となる可能性が高い。特に、この系では Eu<sup>2+</sup>イオンの置換サイトである Sr サイトを分断する形で双晶境界が存在していることから、図 3-21 で示したように近接した Eu<sup>2+</sup>イオンと欠陥により生成したバンド内準位との相互作用によって、



発光強度の増感作用が生じている可能性が高いと考えている。

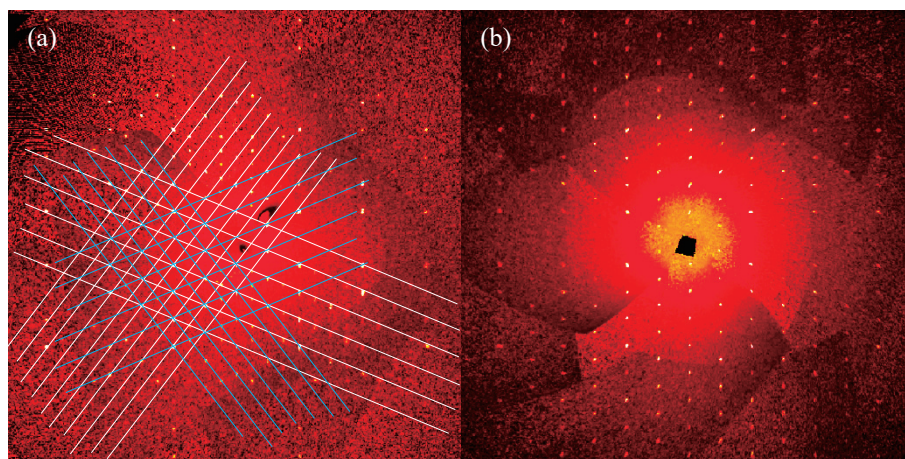


図3-22 合成逆空間断面図( $d \leq 0.8$ )と反射パターン  
(a) $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$ (h1l), (b) $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$ (hk1)

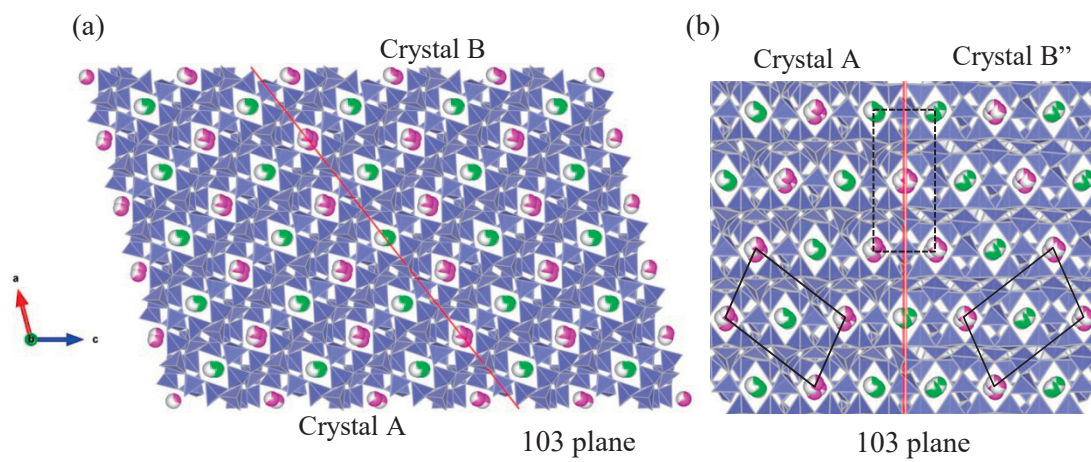


図3-23  $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$ の(a)拡張した結晶構造 (b)双晶構造



### 3.6 まとめ

単粒子診断法により発見された  $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の粉末合成を行い、基礎特性について評価を行った。さらに、発光波長の制御を目的として Sr サイトに対して  $\text{Ba}^{2+}$  イオンを置換させ、その結晶構造、発光特性について調べた。

$\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の粉末合成において、単粒子診断法で得られた組成、合成条件をもとに合成を実施することにより、ほぼ単相の  $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体粉末が合成された。得られた  $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体は、 $\text{Eu}^{2+}$  濃度 6 mol% において波長 477 nm に発光ピークを有し、ブロードな青色発光を示した。また、波長 250 ~ 420 nm の領域に幅広い近紫外 LED 励起に適している励起帯を持つ。波長 405 nm においては、吸収率：76%、内部量子効率：49%、外部量子効率：37%であった。さらに、PL 積分発光強度において、30 °C に対して 200 °C の維持率は 85%を示し、実用的な温度特性を有することが分かった。

組成  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  に関する Ba 置換量  $x$  に対して、 $x$  値が 0.25 以上の範囲では結晶構造が  $x = 0$  の単斜晶系から斜方晶系に変化する。発光ピーク波長は  $x$  値の増加に伴い短波長化し、477 nm から 466 nm まで変化させることが可能である。 $x$  値の増加に対して吸収率は低下、内部量子効率は劇的に向上、外部量子効率は増加し最大で 68%まで達することから実用的な特性を十分に有している。温度特性は、室温から高温側では  $x = 0$  と 0.25 以上では異なる傾向を示した。200 °C における対 30 °C の PL 積分強度比は、 $x = 0$  では 80%を超え、 $x > 0.25$  のサンプルでは 90%以上であり優れた温度特性を持つ蛍光体である。

TL グロー曲線と蛍光寿命の測定・解析によって、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  における Ba 置換量に伴う量子効率の変化について詳細に解析を実施した。TL グロー曲線から本蛍光体における欠陥由来のバンド内準位を介した輻射緩和過程の存在を明らかにし、蛍光寿命曲線の結果から  $\text{Eu}^{2+}$  発光とバンド内準位を介した遅延発光成分の発光量を見積もった。これに対し、量子効率測定における吸収率から  $\text{Eu}^{2+}$  正味の吸収量および母体由来の吸収量、すなわちバンド内準位由来の吸収量を見積ることにより、従来は発光効率の低下要因としか考えられていなかった母体自身が持つ吸収が、本蛍光体では発光効率の増加に寄与している可能性のあることを見出し、新たにバンド内準位と  $\text{Eu}^{2+}$  間のエネルギー伝達に関する発光モデルを提案するに至った。



## 参考文献

- 1) L. Chen, C. C. Lin, C. W. Yen, and R. S. Liu, *Materials* **3**, 2172 (2010).
- 2) S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, and Q.Y. Zhang, *Mat. Sci. .Engine.* **R 71**, 1 (2010).
- 3) X. H. He, N. Lian, J. H. Sun, and M. Y. Guan, *J. Mater. Sci.* **44**, 4763 (2009).
- 4) R. J. Xie, N. Hirosaki, Y. Li, and T. Takeda, *Materials* **3**, 3777 (2010).
- 5) M. Zeuner, S. Pagano, and W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 7754 (2011).
- 6) R. J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F. F. Xu, and Y. Akimune, *J. Am.Ceram. Soc.* **85**, 1229 (2002).
- 7) J. W. H. van Krevel, J. W. T. van Rutten, H. Mandal, H. T. Hintzen, and R. Metselaar, *J. Sol. Stat. Chem.* **165**, 19 (2002).
- 8) Y. Q. Li , N. Hirosaki, R. J. Xie, T. Takeda, and M. Mitomo, *J. Sol. Stat. Chem.* **181**, 3200 (2008).
- 9) K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, and H. Yamamoto, *Electrochem. Sol. Stat. Lett.* **9**, H22 (2006).
- 10) H. Watanabe, H. Yamane, and N. Kijima, *J. Sol. Stat. Chem.* **181**, 1848 (2008).
- 11) H. A. HoËppe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, and A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Sol.* **61**, 2001 (2000).
- 12) Y. Q. Li, J. E. J. van Steen, J. W. H. van Krevel, G. Botty, A. C. A. Delsing, F. J. DiSalvo, G. de With, and H. T. Hintzen, *J. Alloy. Compd.* **417**, 273 (2006).
- 13) Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. de With, and H. T. Hintzen, *Chem. Mater.* **17**, 3242 (2005).
- 14) M. Mikami, S. Shimooka, K. Uheda, H. Imura, and N. Kijima, *Key Engineering Materials* **403**, 11 (2009).
- 15) T. Seto, N. Kijima, and N. Hirosaki, *ECS Transactions* **25** (9) 247 (2009).
- 16) N. Hirosaki, T. Takeda, S. Funahashi, and R. J. Xie, *Chem. Mater.* **26**, 4280 (2014).
- 17) K. Uheda, N. Hirosaki, and H. Yamamoto, *phys. stat. sol. (a)* **203**, 2712 (2006).
- 18) B. G. Yun, Y. Miyamoto, and H. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **154**, 320 (2007).
- 19) B. Lei, K. Machida, T. Horikaw, and H. Hanzawa, *Chem Lett.* **40**, 140 (2011).
- 20) V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, W. Schnick, and A. Meijerink, *Chem. Mater.* **21**, 316 (2009).



- 21) V. Bachmann, T. Jüstel, A. Meijerink, C. Ronda, and P. J. Schmidt, *J. Lumin.* **121**, 441 (2006).
- 22) J. Botterman, K. V. den Eeckhout, A. J. J. Bos, P. Dorenbos, and P. F. Smet, *Opt. Mat. Express* **2**, 342 (2012).
- 23) M. Seibald, T. Rosenthal, O. Oeckler, C. Maak, A. Tücks, P. J. Schmidt, D. Wiechert, and W. Schnick, *Chem. Mater.* **25**, 1852 (2013).
- 24) G. Li, C. C. Lin, W. T. Chen, M. S. Molokeev, V. V. Atuchin, C. Y. Chiang, W. Zhou, C. W. Wang, W. H. Li, H. S. Sheu, T. S. Chan, C. Ma, and R. S. Liu, *Chem. Mater.* **26**, 2991 (2014).
- 25) W. B. Park, S. P. Singh, and K. S. Sohn, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 2363 (2014).
- 26) F. Izumi and K. Momma, *Sol. Stat. Phenom.* **130**, 15 (2007).
- 27) V. B. Mikhailik, H. Kraus, and D. Wahl, *Phys. Rev. B* **69**, 205110 (2004).
- 28) P. Dorenbos, *J. Phys Condens. Matter.* **17**, **8103** (2005).
- 29) O. M. ten Kate, Z. Zhang, P. Dorenbos, H. T. Hintzen, and E. van der Kolk, *J. Sol. Stat. Chem.* **197**, 209 (2013).
- 30) S. H. M. Poort, A. Meyerink, and G. Blasse, *J. Phys. Chem Solids* **58**, 1451 (1997).
- 31) M. Ishii, R. Yoshimatsu, N. Hirosaki, K. Ohmi, The International Conference on Rare Earths in Sapporo, C09-09 (2016).
- 32) M. Ishii, R. Yoshimatsu, N. Hirosaki, K. Ohmi, The International Conference on Rare Earths in Sapporo, C09-10 (2016).



## 第4章 $\text{Eu}^{3+}$ 付活複合アニオン蛍光体に関する基礎的研究

### 4.1 緒言

近年, 4K 液晶ディスプレイ (LCD: Liquid Crystal Display) の製品化やさらにその先の 8K 実用化を見据え, 色再現性拡大や輝度向上を図るために LCD バックライト用白色 LED 向けの蛍光体には発光スペクトルの狭帯化が強く望まれている。最近, Schnick らによって狭帯域赤色発光 (半値幅 50 nm) を有する  $\text{Eu}^{2+}$  付活  $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]$  蛍光体が発見されており<sup>1)</sup>,  $\text{Mn}^{4+}$  イオンの  $3d^2$ - $3d^2$  遷移を利用した青色励起可能な赤色ライン発光蛍光体である  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ <sup>2-6)</sup> などとも注目を集めている。特に,  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  を電球色照明 LED へ応用することや<sup>3,4)</sup>, LED バックライトとして利用することで従来の白色 LED 用蛍光体である  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ <sup>7)</sup> と比べて高い輝度を達成できることなどが報告されている<sup>3)</sup>。一方, 狭帯域赤色発光が得られる発光中心として 3 価の Eu が良く知られている。上記と同様のモチベーションから,  $\text{Eu}^{3+}$  イオンを付活した Tungstate や Molybdate 蛍光体がいくつか検討・報告されている<sup>8-11)</sup>。論文では, Mo または W と O との間における電荷移動状態 (CTS: Charge Transfer State) の励起帯が 270-430 nm に存在し,  $\text{Eu}^{3+}$  からの赤色発光が得られることが記載されている。また,  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの CTS を利用した赤色蛍光体として  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  が良く知られている<sup>12,13)</sup>。 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  における CTS のエネルギー位置は約 3 eV 程度で, 実用化されている中では最も低エネルギーにあるが青色励起には対応できない課題がある。

本研究では近紫外～青色励起可能な  $\text{Eu}^{3+}$  の CTS を利用した赤色蛍光体を開発するため, 複合アニオン  $\text{La}(\text{S}, \text{O}, \text{F})$  系母体群に着目して調査を行った。新しい母体材料として  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ <sup>14)</sup> に注目し,  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}$  蛍光体を合成することによりその吸収・発光特性を評価した。 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}$  において, 母体由来の吸収帯の他に, 可視光領域に Eu 添加量に依存した新しい吸収帯が存在することを見出した<sup>15)</sup>。 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  母体中における  $\text{Eu}^{3+}$  の CTS エネルギーに関する報告例はなく, 上記の吸収帯が CTS に依るものか判断できない課題があった。ここでは, 従来からの共有結合性/イオン結合性といった定性的な比較からさらに踏み込み,  $\text{Eu}^{3+}$  の CTS エネルギー位置の予測を定量的に行える可能性のある方法を, 複合アニオ



ン La(S, O, F)系母体に注目して第一原理計算を用いることにより見出した<sup>16,17)</sup>。

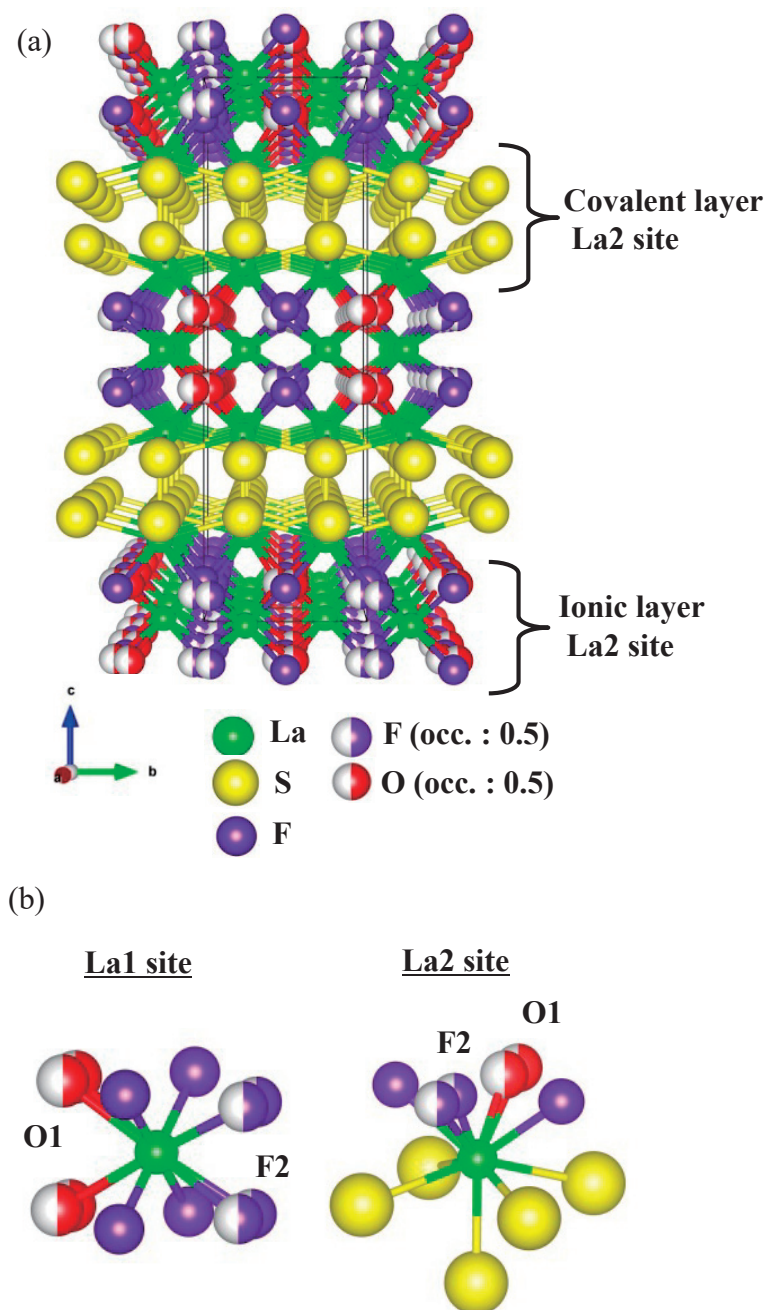


図 4-1 (a)  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ の結晶構造および(b) La1とLa2 siteの第一近接クラスター



## 4.2 La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の結晶構造と合成

図 4-1 に、(a) La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (ICSD: Inorganic Crystal Structure Database, No. 95692) の結晶構造<sup>14)</sup>および(b) La1 と La2 サイトの第一近接クラスターを示す。また、表 4-1 に La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の結晶学データを示す。La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 結晶は、斜方晶系(Orthorhombic)に属し、空間群 ***Pnnm*** (No.58)で格子パラメーターは  $a = 5.804(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.784(2)$ ,  $c = 19.482(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 654.02 \text{ \AA}^3$  である。図からも分かる通り、この構造は主にフッ素(F)と酸素(O)原子およびランタン(La)からなるイオン結合性の高い構造と、硫黄(S)原子が *ab* 面内に配列して La と結合する比較的共有結合性の高い構造が、上述のイオン結合性の強い層を挟み、*c* 軸方向に対して交互に積層される層状構造を有している。Eu が置換されるであろう La サイトに着目すると、図 4-1(b)に示されるようにイオン結合性の La は La1 サイト、共有結合性の La は La2 サイトと区別され、それぞれ(O, F)および(S, O, F)が第一近接原子として配位する構造を持つ。なお、表 4-2 に示すようにこの結晶中では O1 および F2 サイトにおいて原子の席占有率(Occupancy)が統計的に 0.5 ずつとなる原子ディスオーダーが含まれており、このサイトは現実の結晶中では O および F 原子がランダムに占めるものと考えられる。

Eu<sup>3+</sup>の CTS を励起帯として利用した赤色蛍光体において、市販蛍光体の中で最も長波長励起可能な La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>蛍光体の母体結晶も、La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> と同様に層状構造を有している。La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S における La-S 結合と La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の La-S 結合の平均結合長は、それぞれ 3.05 Å, 2.984 Å である。また、La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S は S 原子が 3 配位であるのに対して La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> は 5 配位である。それにより、La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 中の Eu<sup>3+</sup>の CTS エネルギーは La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S よりも低エネルギー化することが期待される。

La<sub>3(1-x)</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>:Eu<sub>3x</sub> 蛍光体粉末は、出発原料として La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub> および Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて固相反応により合成した。各原料を所定のモル比で秤量し、混合粉末を Ar 雰囲気中において 700 °C・3 時間の焼成を行った。Eu 添加量 *x* は、0 から 0.04 までとした。図 4-2 に、*x* = 0.01 とした合成サンプルの X 線回折(XRD: X-ray Diffraction)パターンを示す。図のように、わずかに異相として La<sub>2</sub>O<sub>1.5</sub>FS 相および不明なピークが観測されるものの、La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 相が主相で得られている。なお、合成した全てのサンプルについても XRD によってほぼ同様の結果であることを確認した。



表 4-1  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  の結晶学データ

$\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$	ICSD 95692
Space group	<b><i>Pnnm</i></b> (No.58)
a [Å]	5.804(2)
b [Å]	5.784(2)
c [Å]	19.482(5)
$\alpha=\beta=\gamma$ [°]	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	654.02
Z	4

表 4-2  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  の結晶サイト，原子座標および占有率

Label	Wyckoff		Atomic coordinates			Occupancy
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
La1	4	g	0.2597(4)	0.256(2)	0	1
La2	8	h	0.7488(3)	0.258(3)	0.155(1)	1
S1	8	h	0.744(4)	0.257(6)	0.304(3)	1
F1	4	e	0	0	0.427(2)	1
F2	8	h	0.56(2)	0.053(2)	0.061(2)	0.5
F3	4	e	0	0	0.076(2)	1
O1	8	h	0.45(3)	0.047(3)	0.430(2)	0.5



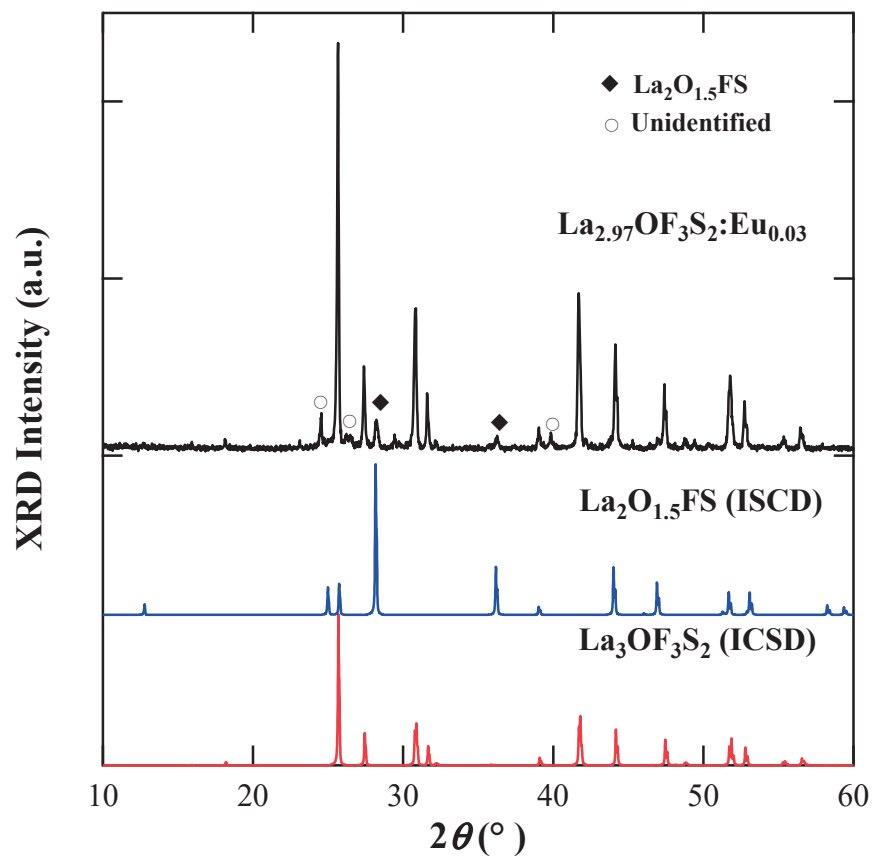


図 4-2  $\text{La}_{3(1-x)}\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}_{3x}$  ( $x = 0.01$ ) のXRDパターン



### 4.3 La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>:Eu の励起・発光特性

図 4-3 に、合成した La<sub>3(1-x)</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>:Eu<sub>3x</sub> 蛍光体粉末の室温における PL スペクトルを示す。励起波長 250 nm における PL スペクトルでは、Eu<sup>3+</sup>イオンの 4f<sup>6</sup>-4f<sup>6</sup> 遷移に対応した輝線スペクトルが波長 450 ~ 700 nm の領域に観測される。Eu 添加量が少ないことから 450 ~ 550 nm あたりの発光が顕在化しているものの、発光ピーク波長は 624 nm である。これは、La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>蛍光体と同様に反転対称を持たない結晶サイトに置換された Eu<sup>3+</sup>イオンからの発光と思われる<sup>18)</sup>。La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 中の La1 および La2 サイトは両方とも反転対称を持っていないことから、観測された発光は Eu<sup>3+</sup>が La1 あるいは La2 サイトのどちらに置換したものであるかは判別できず、どちらのサイトにも置換している可能性がある。

次に、発光ピーク波長 624 nm でモニターした PLE スペクトルを図 4-4 に示す。図より、波長 250 nm 付近にピークを有するブロードな励起帯が存在することが分かる。La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>蛍光体では波長 350 nm 付近にピークを持つ La-S 結合の CTS に起因するブロードな励起帯が観測されるが<sup>12,13)</sup>、La<sub>3(1-x)</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>:Eu<sub>3x</sub> 蛍光体ではその領域には励起帯は存在していない。さらに長波長側に渡って PLE スペクトルを測定しても CTS に由来する励起帯は観測されない。前項 4.1 で指摘したように、La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の La2 サイトは La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S の La サイトよりも共有結合性が定性的に強いと推測される。Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 母体中などの Eu<sup>3+</sup>イオンにおける CTS 励起を介した発光過程は、図 4-5 のような配位座標モデルによって簡易的に示される<sup>19)</sup>。価電子帯の電子が励起され、Eu<sup>3+</sup>イオンの 4f 軌道に遷移することで図にあるような CTS が形成される。励起は配位座標 Q<sub>0</sub> 上で生じるが、CTS は結晶場の影響を受け Q'<sub>0</sub> までオフセットする形で緩和する。Eu<sup>3+</sup>イオンの 4f 準位への緩和は Q'<sub>0</sub> における交点付近で直接的に <sup>5</sup>D<sub>J</sub> 状態へ生じると記されている<sup>19)</sup>。一方、La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> がより低い CTS エネルギーを持つとした場合、配位座標モデルは図 4-6 のようになると考えられる。この場合では、CTS から直接的に Eu<sup>3+</sup>イオンの基底準位である <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 状態へ緩和する可能性があるため、無輻射緩和となって発光が観測されないことが予測される。

La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の La2 サイトにおける Eu<sup>3+</sup>の CTS による光吸収は可視光領域に存在するが、無輻射緩和の結果として発光に至っていない可能性がある。それを調べるため、Eu 添加量を  $x = 0.01, 0.02, 0.04$  と変化させた La<sub>3(1-x)</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>:Eu<sub>3x</sub> 蛍光体



の拡散反射スペクトルを測定した。それらを図 4-7 に示す。波長 400 nm 以下に見られる拡散反射率の大きな低下は、 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  母体による光吸収であると帰属される<sup>14)</sup>。一方、Eu 添加量に依存した PL 励起スペクトルでは見られなかった波長 400 ~ 600 nm 付近における拡散反射率の低下が見られる。これは  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  結晶中の、特に共有結合性の強い La2 サイトに置換した  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの CTS と考えられるが、Eu が 2 価イオンとして取り込まれることにより  $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$  遷移が生じた結果、可視光吸収が起こった可能性も否定できない。そこで、SPring-8 の BL14B2 を利用した XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)測定を実施することにより(課題番号: 2014B1647, 2015A1708), Eu 価数の解析を行った。測定結果を図 4-8 に示す。なお, Eu の 2 価[Eu(II)]および 3 価[Eu(III)]の標準物質として(Sr, Ba, Ca, Mg)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup>(SCA)および Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をそれぞれ用いた。図より,  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  母体中の Eu-L<sub>3</sub> 端における吸収ピークはほぼ Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と重なっており, 価数状態は Eu(III)であると予想される。Athena を用いた線形結合フィッティング(Linear Combination Fitting)により Eu 価数比率を詳細に検討したところ, Eu(III)が 83%, Eu(II)が 17%であることが分かった。実際に解析した結果を図 4-9 に示す。図のように, 観測データ(黒: Observed)に対して, SCA と Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の線形結合により合成したスペクトルデータ(赤: Fitting)を比較すると, 6970 eV 付近においてフィッティングがあまり良くない(青: Residual)。この部位は Eu(II)由来の X 線吸収ピークに対応している。シミュレーションでは, Eu<sup>2+</sup>の比率は 17%程度との解析結果となっているが, 観測データでは Eu<sup>2+</sup>由来のピークがほとんど観測されていない。したがって, 実際には Eu<sup>2+</sup>の含有量はかなり少ないものと推測され, 様々な Eu<sup>2+</sup>比率でシミュレーションを実施したところ, Eu<sup>2+</sup>の存在比は少なくとも 5%未満であると考えられた。この結果より,  $\text{La}_{3(1-x)}\text{OF}_3\text{S}_2\text{:Eu}_{3x}$  蛍光体で観測された可視光領域の吸収は Eu<sup>2+</sup>イオン  $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$  遷移に由来したものとは考えにくく,  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの CTS である可能性が高いと推測される。これらより, PLE スペクトルで見られる波長 250 nm にピークを有する励起帯はイオン結合性の高い La1 サイトに置換した  $\text{Eu}^{3+}$  イオンによる CTS, 波長 400 ~ 600 nm に観測される吸収バンドは共有結合性の強い La2 サイトを占有した  $\text{Eu}^{3+}$  イオンによる CTS であると考えることがリーズナブルであるが, 現時点ではこの仮説に対する確証は存在しないことから理論計算による検証を試みた。



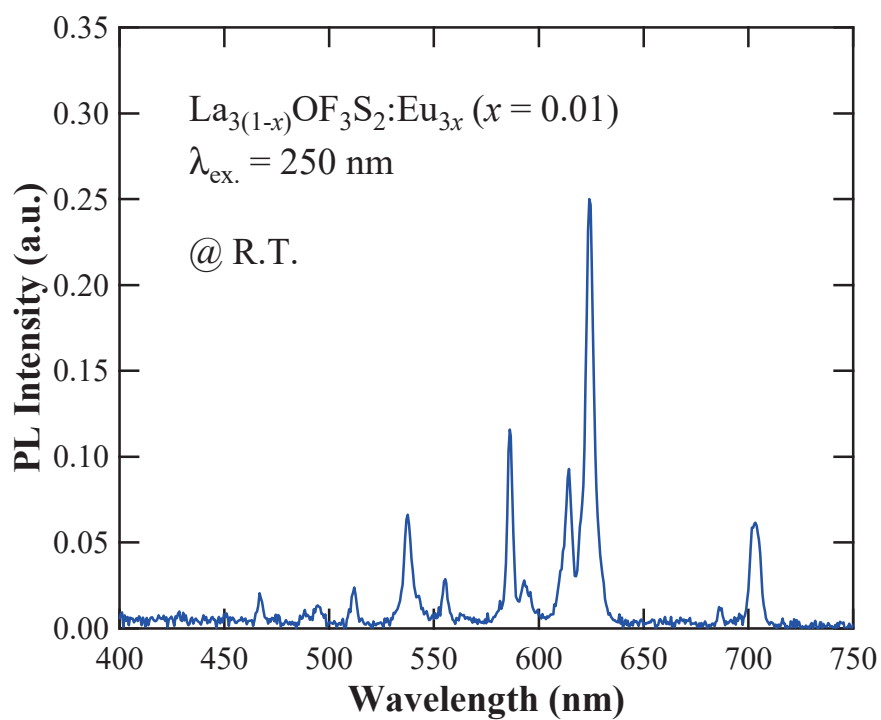


図 4-3  $\text{La}_{3(1-x)}\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}_{3x} (x = 0.01)$  の PL スペクトル ( $\lambda_{\text{ex.}} = 250 \text{ nm}$ )

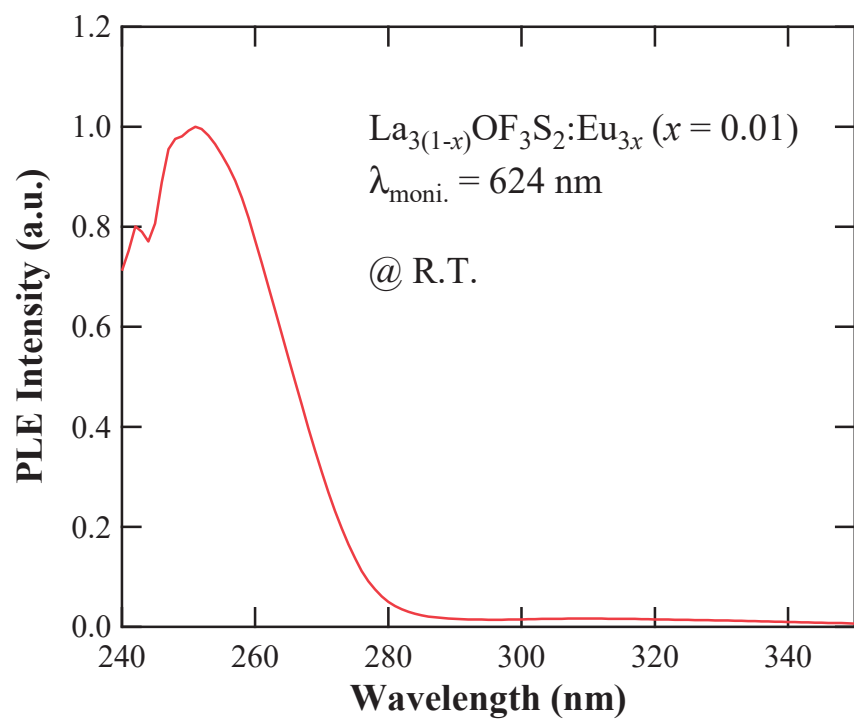


図 4-4  $\text{La}_{3(1-x)}\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}_{3x} (x = 0.01)$  の PLE スペクトル ( $\lambda_{\text{moni.}} = 624 \text{ nm}$ )



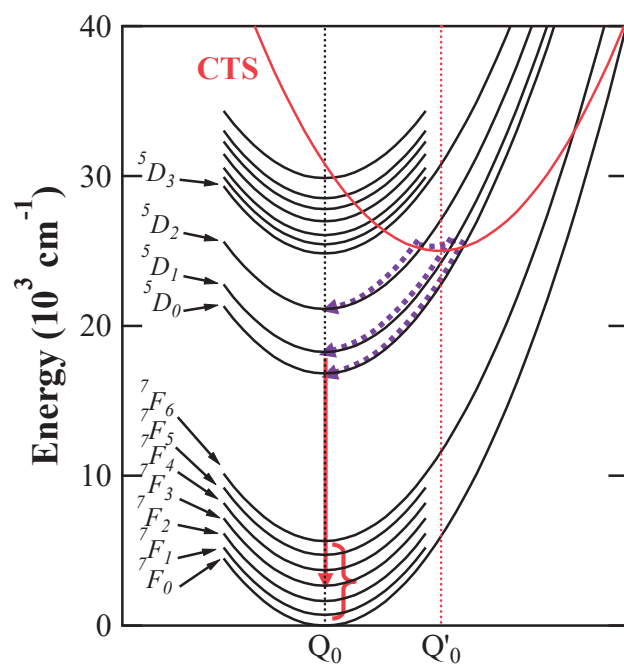


図 4-5  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ における $4f^6$ 準位とCTSに関する配位座標モデル

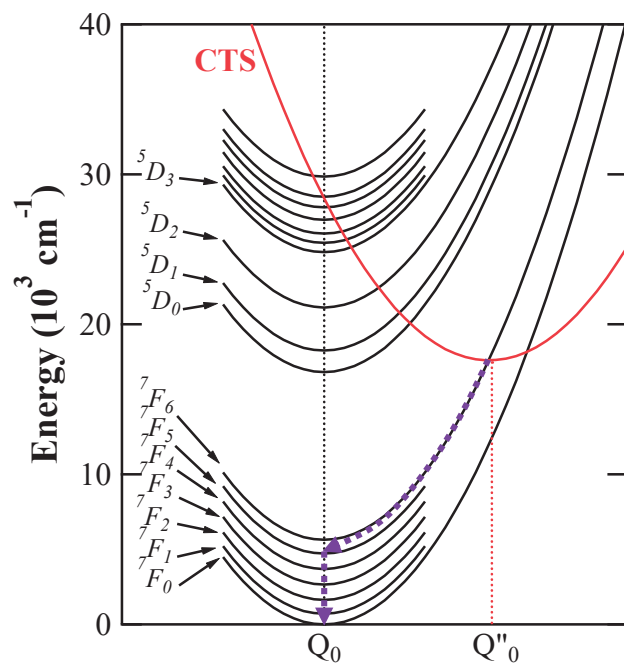


図 4-6  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}^{3+}$ の $4f^6$ 準位とCTSに関する配位座標モデル (予想図)



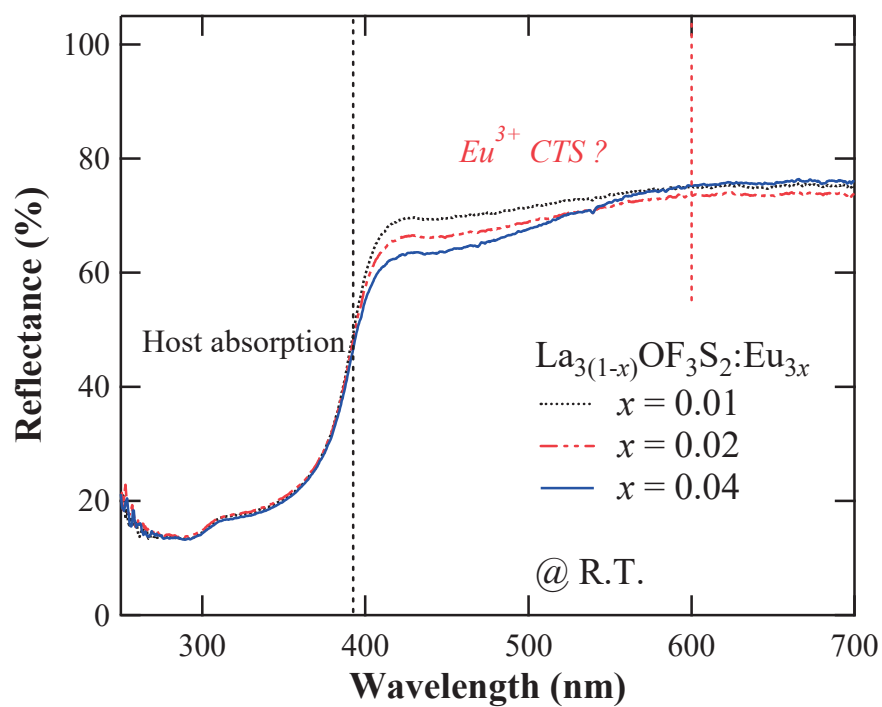


図 4-7  $\text{La}_{3(1-x)}\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}_{3x}$  ( $x = 0.01, 0.02$  and  $0.04$ ) の拡散反射スペクトル

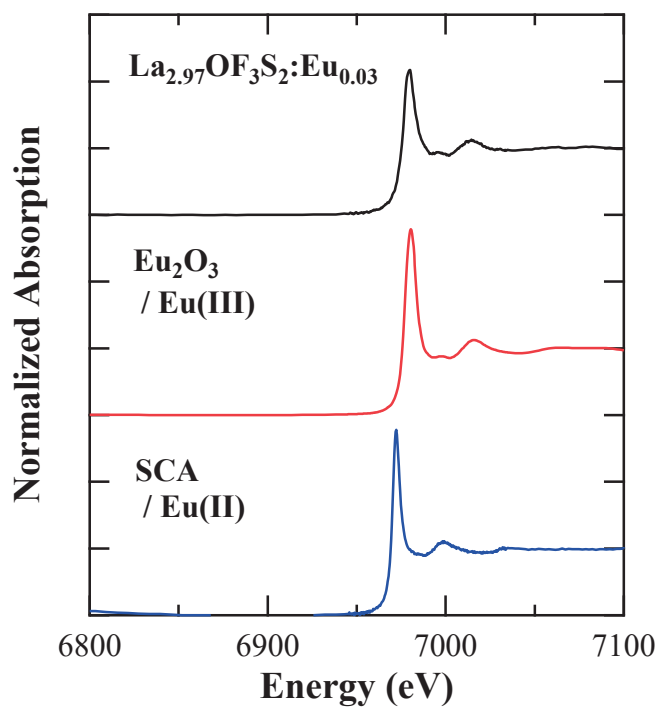


図 4-8  $\text{La}_{2.97}\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}_{0.03}$  の XANES スペクトル



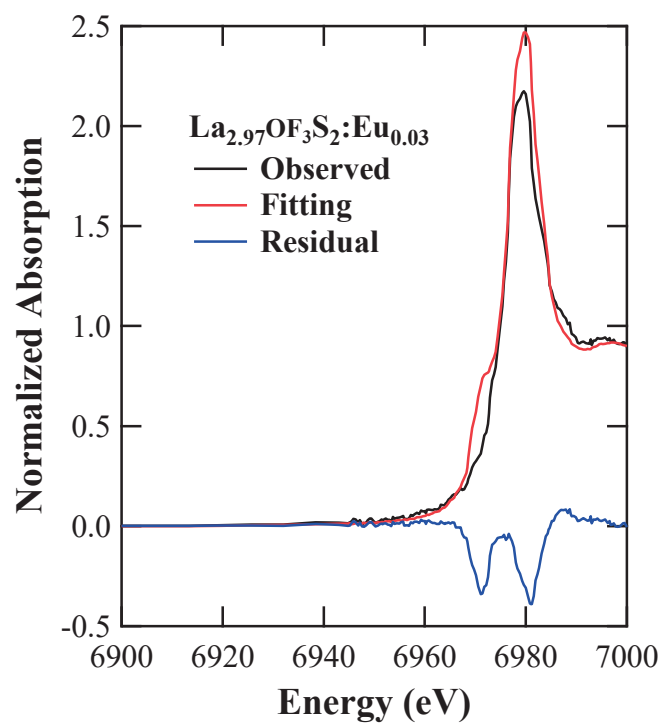


図 4-9  $\text{La}_{2.97}\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}_{0.03}$ の線形結合フィッティングによる解析結果



#### 4.4 第一原理計算を用いた $\text{Eu}^{3+}$ の CTS エネルギー位置の予測

##### 4.4.1 $\text{Eu}^{3+}$ の CTS エネルギー位置に関する先行研究

$\text{Eu}^{3+}$  付活蛍光体は古くから良く知られ、数多くの母体結晶中における  $\text{Eu}^{3+}$  の CTS 励起帯が発光デバイスにおいて利用されてきた<sup>18)</sup>。しかしながら、その CTS 励起帯のエネルギー位置に関する研究はいくつか行われている程度である。P. Dorenbos は 200 種類近くの母体結晶中における  $\text{Eu}^{3+}$  の CTS エネルギー( $E_{\text{CT}}$ )を調べ、 $E_{\text{CT}}$  とアニオンの電気陰性度との関連性を統計的な観点から報告している<sup>20)</sup>。また、同様な統計的調査と経験式を用いた解析により母体結晶のバンドギャップ( $E_g$ )と  $E_{\text{CT}}$  との相関が報告され<sup>20,21)</sup>、一部では構造因子によって半経験的に  $E_{\text{CT}}$  を見積もる試みもなされている<sup>22)</sup>。

第一原理計算を用いた方法では、小笠原らが配置間相互作用(CI: Configuration Interaction)を考慮した多電子計算を行い、 $\text{Eu}^{2+}$  イオンの f-d 遷移における励起状態について詳しく計算を行っている<sup>23)</sup>。また、 $\text{Eu}^{3+}$  イオンの  $4f^6$ - $4f^6$  遷移に関しても、DVME 法による多電子計算が実施されている<sup>24)</sup>。結晶におけるバンド端吸収や分子の HOMO-LUMO 間における CT のように、広義な CT で考えた場合では多体効果を考慮した GW 近似<sup>25,26)</sup>、TDDFT<sup>27,28)</sup>、Bethe-Salpeter equation<sup>29)</sup>を用いた分子のドナー／アクセプターにおける CT を計算した結果などが報告されている<sup>30)</sup>。しかしながら、 $\text{Eu}^{3+}$  イオンの CTS に関する理論計算を行った報告例は見当たらない。その理由は、 $\text{Eu}^{3+}$  イオンは多電子系であるため計算に考慮しなければならない配置数が多くなり過ぎることに起因している。今、Eu と O 原子が 6 配位した分子クラスターを例にとると、一電子励起における配置数は  $\text{Eu}^{2+}$  の  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  遷移と  $\text{Eu}^{3+}$  の CTS を比較すると表 4-3 のようになる。 $\text{Eu}^{2+}$  および  $\text{Eu}^{3+}$  イオンともに多電子系であるが、 $\text{Eu}^{2+}$  はそのイオン内における電子配置の組み合わせだけを考慮すれば良い。一方、 $\text{Eu}^{3+}$  の場合では、 $\text{Eu}^{3+}$  イオンと配位する全ての  $\text{O}^{2-}$  イオンとの電子配置の組み合わせを考慮しなければならない。そのため、 $\text{Eu}^{3+}$  の CTS における電子配置の組み合わせは、 $\text{Eu}^{2+}$  の f-d 遷移の約 3 万通りに対して、その約 4 倍となる 12 万通りにも及ぶことから、計算量の問題で現実的にこの計算を扱うことが難しい。このように、 $E_{\text{CT}}$  の予測に関する報告は、現状では統計的または経験的手法に限られており<sup>20,22)</sup>、第一原理計算を用いた手法によって  $E_{\text{CT}}$  を予測する方法は報告がない。



本研究では、 $E_{CT}$ を見積もる手段として第一原理バンド計算と相対論 DV-X $\alpha$ 法を用いた。実験によって得られた  $E_{CT}$  と、第一原理計算によって得られた物性値との相関解析に基づき、母体結晶中における  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの CTS エネルギーと密接に関係する物性因子を探索し、帰納法的に  $E_{CT}$  を見積もることを試みた。このような半経験的な手法では、局在発光中心である  $\text{Eu}^{2+}$  の  $4f^65d^1$  励起準位が第一原理計算で求めた結晶の誘電率と良い相関があることが M. Mikami によって報告されている<sup>31)</sup>。ここでは、 $\text{Eu}^{3+}$  の  $E_{CT}$  と誘電率の関係についても確認すると共に、 $E_{CT}$  の予測を更に精度良く定量的に行える可能性のある物性因子を相対論 DV-X $\alpha$  法の計算結果から見出した。

表 4-3  $\text{Eu}^{2+}$ (f-d遷移),  $\text{Eu}^{3+}$ (CTS) における考慮すべき電子配置数

Cluster	Valence state	State	Electron configuration	Combination	Number of configuration
$[\text{EuO}_6]^{-10}$	$\text{Eu}^{2+}$	groud state	$4f^7$	14C7	3432
		excited state	$4f^65d^1$	$14C6 \times 10C1$	30030
$[\text{EuO}_6]^{-9}$	$\text{Eu}^{3+}$	groud state	$2p^6(\text{O}), 4f^6(\text{Eu})$	$36C36 \times 14C6$	3003
		excited state	$2p^5(\text{O}), 4f^7(\text{Eu})$	$36C35 \times 14C7$	123552



#### 4.4.2 計算スキーム

大まかな計算の流れを図 4-10 に示す。はじめに母体結晶の結晶学データ (ICSD) から、バンド計算における Input ファイルを作成する。その後、構造最適化計算を行い密度汎関数理論(DFT: Density Functional Theory)<sup>32,33</sup>における安定な構造データを算出する。その得られた結晶構造から、バンド計算ではバンド構造(Band structure)・状態密度(DOS: Density of State)などの電子状態に加え、誘電率(Dielectric constant)/屈折率(Diffractive index:  $n$ )を求める。また、相対論 DV- $X\alpha$  法<sup>34,35</sup>では La サイトの第一近接モデルクラスターを抜き出し、そのクラスターに関して自己無撞着(SCF: Self Consistent Field)計算を行い、DOS, 有効電荷(EC: Effective charge), 有効共有結合電荷(BOP: Bond overlap population)を算出する手順となる。

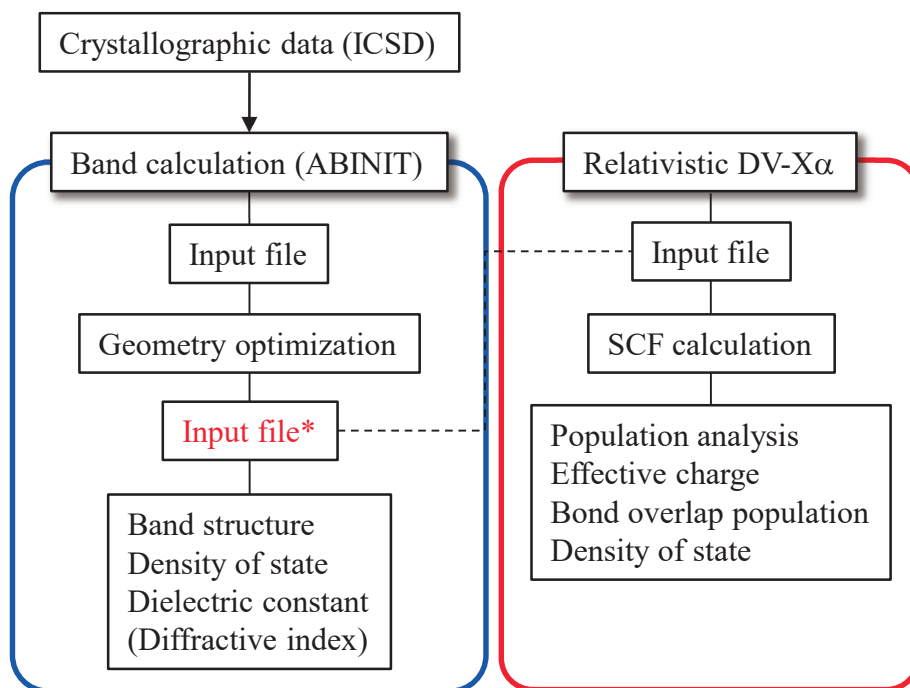


図 4-10 本研究における第一原理計算の流れ、および、算出する電子状態および物性値



#### 4.4.3 第一原理バンド計算

第一原理バンド計算には、密度汎関数理論に基づく ABINIT code<sup>36)</sup>を使用した。計算には、交換相関項に関して Predwe, Bruke および Enzorhof(PBE)によって提案された一般化勾配近似(GGA: Generalized Gradient Approximation)<sup>37)</sup>を用い、基底関数として PAW(Projector Augmented Wave)<sup>38)</sup>を採用した。擬ポテンシャルに JTH-0.2 PAW atomic data set<sup>39)</sup>を使用し、平面波のカットオフエネルギーを 20 Ha とした。各母体結晶の単位格子に関してブリルアンゾーンが波数  $k_x, k_y, k_z$  において  $\sim 0.05 / \text{\AA}$  となる Monkhorst-Pack grid に基づきサンプリングした。

本研究において用いた La ベース複合アニオンの母体結晶に関する組成, ICSD no., 空間群および設定した Monkhorst-Pack grid を表 4-4 に示す。これらの単位格子について, Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)法<sup>40)</sup>による構造最適化計算を残留応力が  $2.0 \times 10^{-4}$  Ha/Bohr 以下になるまで SCF 計算のステップを繰り返して実行し, DFT における最安定構造の導出を図り, 実験データとの比較を行った。なお, SCF 計算の収束条件はポテンシャル  $V(r)$ 残差が  $1.0 \times 10^{-8}$  以下と設定した。

また, バンド構造および状態密度は構造最適化で得られた格子パラメーターを使用し, ブリルアンゾーンにおけるサンプリングを  $\sim 0.025 / \text{\AA}$  のメッシュとする Monkhorst-Pack grid を用いて計算を実行した。

誘電率は, ABINIT code に実装されている密度汎関数摂動理論(DFPT: Density Functional Perturbation Theory)<sup>41)</sup>による応答関数計算(RFC: Response Function Calculation)を実行して算出した。この計算では, 式(4-1)の複素誘電率( $\omega = 0$ )を求めており, 誘電率は結晶面とその方向に関して  $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}$  における実数部  $\epsilon_1$  の平均値として算出した。また, 屈折率は式(4-2)によって複素誘電率から変換して求めた。

$$\epsilon_r(\lambda) = \epsilon_1(\lambda) + i\epsilon_2(\lambda) \quad (4-1)$$

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}{2}} \quad (4-2)$$



表 4-4 母体結晶の組成, ICSD No., 空間群および設定した

Monkhorst-Pack grid

Composition	ICSD No.	Space group (No.)	Monkhorst-Pack grid
La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	152151	<i>Pnma</i> (62)	3 × 5 × 1
LaFS	93350	<i>P4/nmm</i> (129)	5 × 5 × 3
La <sub>3</sub> OF <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	95692	<i>Pnnm</i> (58)	3 × 3 × 1
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	14280	<i>P-3m1</i> (164)	5 × 5 × 3
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160205	<i>P-3m1</i> (164)	5 × 5 × 3
LaOF	76427	<i>P4/nmm</i> (129)	5 × 5 × 4
LaF <sub>3</sub>	15555	<i>P-3c1</i> (165)	3 × 3 × 3



#### 4.4.4 相対論 DV-X $\alpha$ 法

相対論 DV-X $\alpha$  法は、バンド計算が周期的構造を有する結晶を扱うのに対して分子クラスターを用い、DFT によって電子状態計算を行う手法である<sup>34,35)</sup>。本研究では、このクラスター法を用いて La ベース複合アニオン結晶における La サイトを中心としたクラスターモデルを作成し、Mulliken のポピュレーション解析<sup>42)</sup>によって有効電荷(LC)および有効共有結合電荷(BOP)、状態密度(DOS)などを見積もった。

La サイトの第一近接モデルクラスターは、Displat を用いて作成した。結晶の計算をクラスター法で実行するため、クラスターの外側における原子サイトに 100,000 点の点電荷を配置することによってマードルングポテンシャルを考慮した。点電荷を配置することによって生成した余分な電気双極子は、Evjen 法<sup>43)</sup>によって取り除いた。

なお、クラスター法はそのサイズに依存して原子の軌道成分の相互作用によって共有結合性の効果が入ることがある。本計算ではそれらの効果を確認するためクラスターサイズの検討を行っており、それらの結果は別項にて取り上げる。

### 4.5 第一原理計算の結果

#### 4.5.1 原子ディスオーダー

本項では、第一原理バンド計算と相対論 DV-X $\alpha$  法によって得られた計算結果について記す。なお、本研究材料である La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> は 4.2 ですでに述べたとおり、その結晶構造中に O/F 原子における原子ディスオーダーを有している。このような原子ディスオーダーは、第一原理バンド計算において仮想結晶近似(VCA: Virtual Cystal Approximation)<sup>44)</sup>によって取り扱うことが可能である。しかしながら、現実の結晶では、O と F の配置は安定な状態を保つようオーダー化されていると考えられる。また、本研究で用いる PAW 法は VCA には対応していないことから、この計算を適用することは出来ない。このような理由により、今回の計算では O と F をユニットセル内において規則的に配置した結晶構造モデルを構築し、計算した単位格子の全エネルギー( $E_{\text{total}}$ )の比較によって最も安定な構造について調べた。その手順について次節以降に記し、計算結果を述べる。



#### 4.5.2 La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の最安定構造の導出

表 4-2 で示した La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の O1 サイトと F2 サイトの単位格子における全原子座標を、表 4-5 に示す。また、図 4-11 に O1 および F2 においてそれぞれ 8 つの原子座標に関して A, B, C,.....H, a, b, c,.....h とマークした結晶構造中の原子位置を示す。構造データからも分かるように、ab 面内に位置する O1(A, B)および F2(a, b)において席占有率がそれぞれ 0.5 であることから、O1 サイトにおいて A を選択すると自動的に O1-B は除外され、O1-C または O1-D との組み合わせが決まる。O1-E, F, G, H についても同様であり、F2 に関しても組み合わせを考慮していくと、表 4-6 に示すような 4 つの原子座標に関する組み合わせが構築される。これらの構造パターン(ptn-1, ptn-2, ptn-3, ptn-4)について、構造最適化計算を実行した。

表 4-5 O1およびF2サイトの単位格子中における全原子座標

Label	Mark	Atomic coordinates		
		x	y	z
O1	A	0.95	0.453	0.07
	B	0.05	0.547	0.07
	C	0.95	0.453	0.93
	D	0.05	0.547	0.93
	E	0.55	0.953	0.43
	F	0.55	0.953	0.57
	G	0.45	0.047	0.43
	H	0.45	0.047	0.57
F2	a	0.44	0.947	0.061
	b	0.56	0.053	0.061
	c	0.44	0.947	0.939
	d	0.56	0.053	0.939
	e	0.94	0.553	0.439
	f	0.06	0.447	0.439
	g	0.94	0.553	0.561
	h	0.06	0.447	0.561



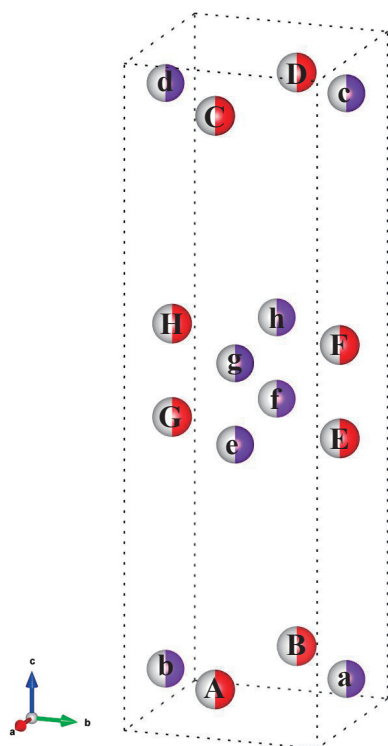


図 4-11 O1およびF2サイトの単位格子中における全ての原子位置

表 4-6 単位格子で取りうる原子位置の組み合わせ

Pattern	O1	F1
ptn-1	A-D, E-H	a-d, e-h
ptn-2	A-C, E-H	a-c, e-h
ptn-3	A-D, E-F	a-d, e-g
ptn-4	A-C, E-F	a-c, e-g

構造最適化計算の結果を表 4-7 に示す。 $E_{\text{total}}$  は, ptn-1 が最も小さい結果となる。したがって, O1 および F2 サイトの原子を規則配置した  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  のこれらの構造の内, 最も安定な構造は ptn-1 となることが計算から示唆される。なお, ptn-1 を基準として各構造パターンとの  $E_{\text{total}}$  との差分を  $\Delta E$  とすると, ptn-2, ptn-3 および ptn-4 の  $\Delta E$  は 0.041, 0.04, 0.067 (eV/f.u.) である。式(4-3)に示されるボルツマン分布により, エネルギーの異なる 2 つの状態( $i, j$ )におけるその確率の比( $n_j/n_i$ )が, それらの  $\Delta E$  を用いて求めることができる。ここでは, 各構造間の  $\Delta E$  を利用し, 温度 300 K における存在比を算出した。



$$\frac{n_j}{n_i} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (4-3)$$

ここで、 $k$ はボルツマン定数( $8.62 \times 10^{-5}$  eV/K),  $T$ は絶対温度(K)である。この結果によれば、300 K では約 70%程度が ptn-1 の構造となっていることが推測される。これより、室温における  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  の物性は ptn-1 構造の影響を強く反映していると見なし、この後の計算には ptn-1 の構造パラメーターを採用した。なお、ptn-1 の構造は ***P-1***(2)の空間群を有する。

表 4-7 構築した4つの構造モデルに関する構造最適化計算結果

	ptn-1	ptn-2	ptn-3	ptn-4
$E_{\text{total}}$ (Ha/f.u.)	-827.105	-827.099	-827.099	-827.095
$E_{\text{total}}$ (eV/f.u.)	-5626.712	-5626.671	-5626.672	-5626.645
$\Delta E$ (eV)	0.000	0.041	0.040	0.067
ratio	67%	14%	14%	5%



#### 4.5.3 バンド計算結果

この項では、表 4-4 に示した La ベース複合アニオン結晶に関する計算結果を示す。各結晶に関する格子パラメーターの実験値と計値を比較した結果について、表 4-8 に示す。実験値からの計算値のズレを誤差(%)として評価した。図のように、すべての結晶において格子パラメーターの誤差が 2%以内となっており、これは一般的な DFT による計算結果の傾向を示していることから、本計算は適切に収束していると考えられる。

表 4-8 各Laベース複合アニオン化合物における格子パラメーターの計算誤差

Composition	Lattice parameters		
	Error		
	a	b	c
La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-0.66%	-0.66%	-0.66%
LaFS	0.68%	0.68%	0.68%
La <sub>3</sub> OF <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	0.98%	0.98%	0.98%
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	0.61%	0.61%	0.61%
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34%	0.34%	0.34%
LaOF	0.46%	0.46%	0.46%
LaF <sub>3</sub>	1.93%	1.93%	1.93%

次に、計算したバンドギャップ( $E_{g\_calc.}$ )と実験値( $E_{g\_expt.}$ )について図 4-12 にプロットした。一般的な DFT における  $E_{g\_calc.}$  は実験値を過小評価するが<sup>45)</sup>、両者の異なる物質間における相対的な関係は保たれることは良く知られている。この計算結果に関しても、過小評価されるものの良い相関を持っていることが確認された。



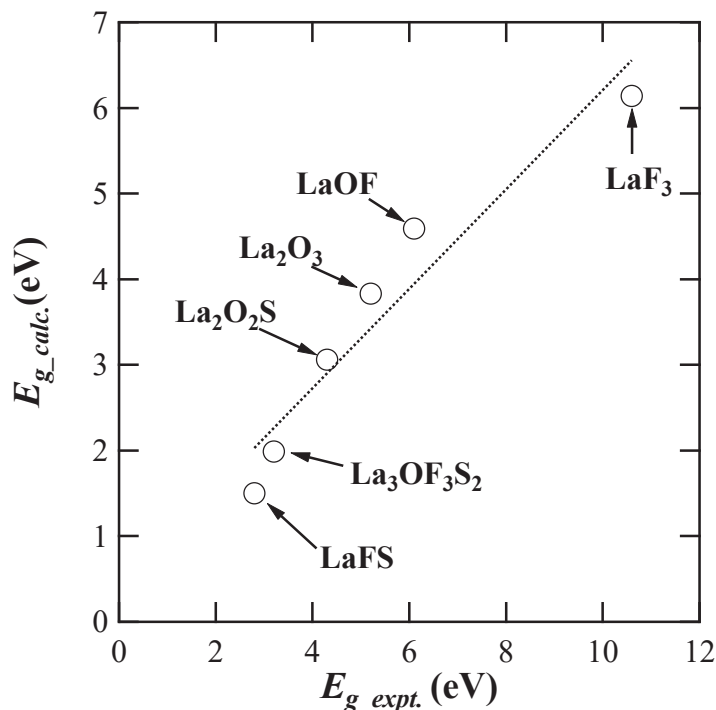


図 4-12 バンドギャップの計算値( $E_{g\_calc.}$ )と実験値( $E_{g\_expt.}$ )における相対関係

図 4-13 に, La ベース複合アニオン化合物のバンド構造を示す。La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> は 4.5.2 において記したように, ptn-1 構造を用いて計算を実施した。バンド計算によると, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, LaFS, LaF<sub>3</sub> および La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> は最高占有状態および最低非占有状態が  $\Gamma$  点にあることから直接遷移型, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および LaOF は上記の組み合わせが, A-K,  $\Gamma$ -M, K, Z-A となることから間接遷移型と考えられる。さらにこれらのバンド成分を, 図 4-14 に示す Partial DOS (PDOS)により詳しく解析した。それによれば, S を含む La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, LaFS, La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> および La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S では S-3p バンド, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および LaOF は O-2p バンド, そして LaF<sub>3</sub> については F-2p バンドが最高占有状態の主成分を形成する。最低非占有状態はすべての結晶に関して La となっているが, 5d バンドと 4f バンドの場合が存在している。それら結果を, 表 4-9 にまとめる。一般に, 基底状態の理論である DFT で導かれる非占有状態は, 電子のいない状態を数値計算によって解いた結果に過ぎず励起状態を直接求めている訳ではない。しかしながら, 経験的にバンド計算で得られる非占有状態が現実の励起状態における電子状態を良く反映していることが確かめられている。こ



れに基づくと、バンドギャップは S の 3p バンド，あるいは O または F の 2p バンドと La における 4f または 5d バンド間の電荷移動によって生じていると考えることができる。

表 4-10 に，バンド計算により求めた誘電率および，誘電率から式(4-2)を用いて求めた屈折率を示す。なお，屈折率は式で示されるように複素誘電率( $\omega = 0$ )における実部の平均値から算出した



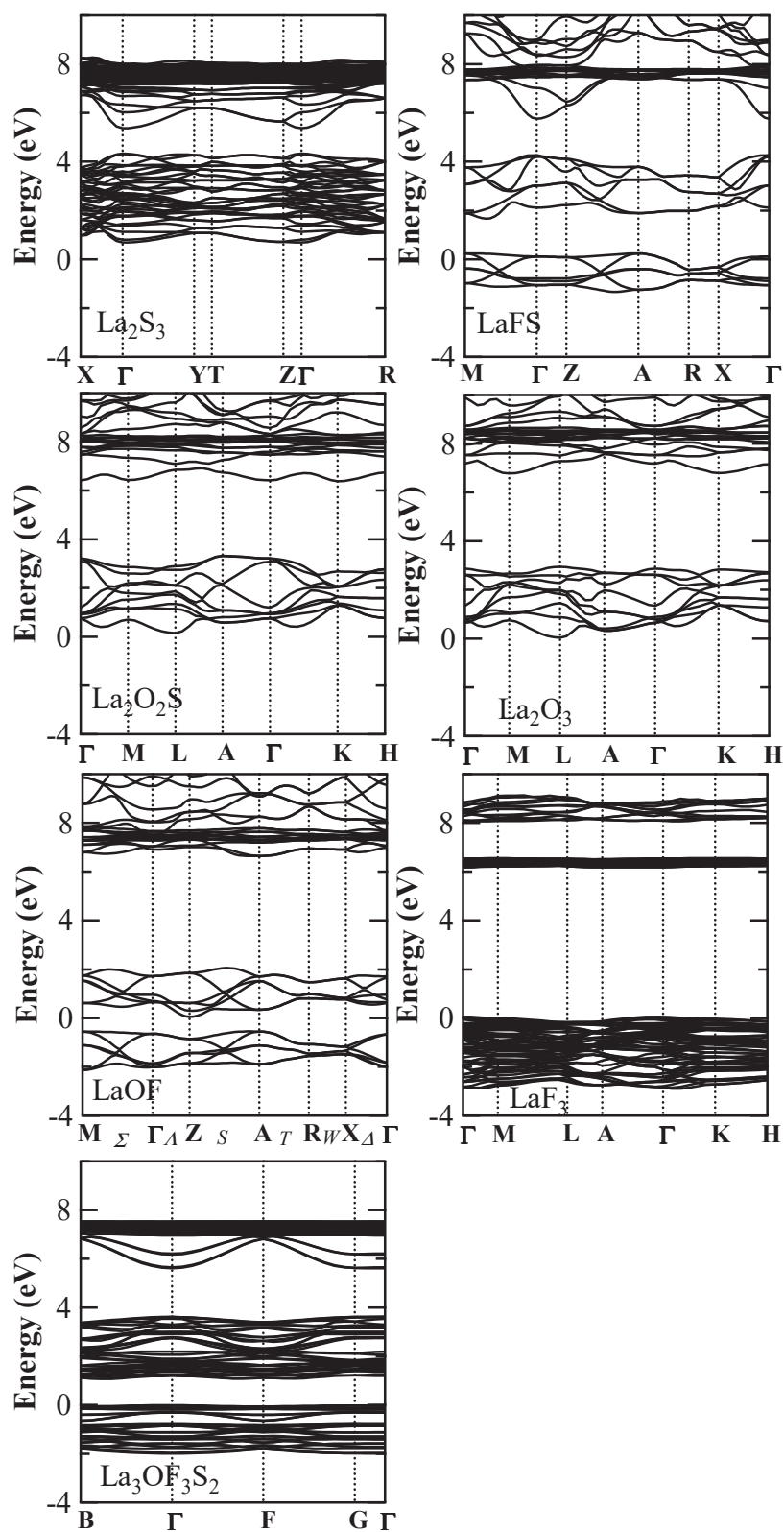


図 4-13 Laベース複合アニオン化合物のバンド構造



表 4-9 各Laベース複合アニオン化合物のバンド構造

Composition	Band structure			
	Type	k point	Highest occupied state	Lowest unoccupied state
La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Direct	$\Gamma$ - $\Gamma$	S-3p	La-5d
LaFS	Indirect	$\Gamma$ - $\Gamma$	S-3p	La-5d
La <sub>3</sub> OF <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Direct	$\Gamma$ - $\Gamma$	S-3p	La-4f
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Indirect	$A$ - $K$	S-3p	La-4f
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Indirect	$\Gamma$ - $M$ , $K$	O-2p	La-5d
LaOF	Indirect	$Z$ - $A$	O-2p	La-4f
LaF <sub>3</sub>	Direct	$\Gamma$ - $\Gamma$	F-2p	La-4f

表 4-10 各Laベース複合アニオン化合物の誘電率および屈折率

Host	Dielectric constant				Refractive index $n$	
	$\epsilon_{xx}$	$\epsilon_{yy}$	$\epsilon_{zz}$	Average	This work	Expt.
La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	7.12	7.26	7.43	7.27	2.70	---
LaFS	5.75	5.75	4.64	5.38	2.32	---
La <sub>3</sub> OF <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	4.97	4.99	4.32	4.76	2.18	---
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	5.11	5.11	5.17	5.13	2.26	---
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.63	4.63	4.51	4.59	2.14	---
LaOF	3.59	3.59	3.18	3.45	1.86	---
LaF <sub>3</sub>	2.76	2.76	2.79	2.77	1.66	1.60
SiO <sub>2</sub> (quartz)	2.41	2.41	2.44	2.42	1.56	1.46
ZnS (Z.B.)	5.91	5.91	5.91	5.91	2.43	2.37



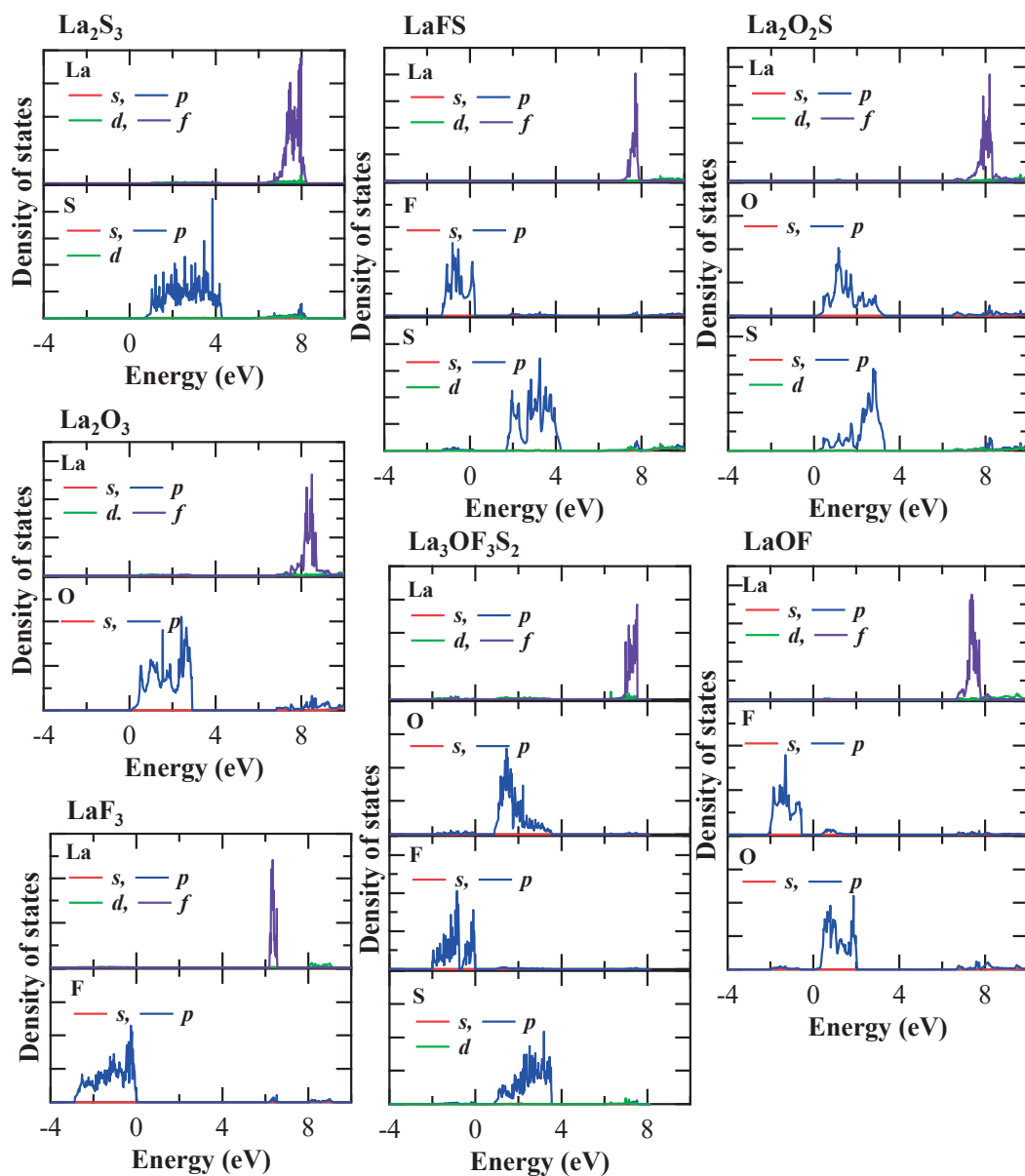


図 4-14 Laベース複合アニオン化合物のPDOS



#### 4.5.4 相対論 DV-X $\alpha$ 法の計算結果

分子クラスター法では、結晶中のすべての La サイトに対してクラスターを作成しサイト毎に計算が可能である。図 4-15 に、相対論 DV-X $\alpha$  法で用いた La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> を除く La ベース複合アニオン化合物における La 原子を中心とした第一近接モデルクラスターを示す。La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> は La サイトが 2 種類あるため、ここでは La1 および La2 としてそれぞれのサイトについて計算を適用した。ここで、La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> は 4.4.1.における構造最適化によって対称性が *Pnnm* から *P-1* となり、La1 と La2 サイトはそれぞれ[La1A, La1B]および[La2A, La2B, La2C, La2D]のように異なる 6 種類のサイトになる。それを図 4-16 に示す共に、表 4-11 にこれら La ベース複合アニオン化合物の全ての分子クラスターについて記す。

計算結果を表 4-12 に示す。原子毎に有効電荷(EC)および BOP を求めた。EC は、SCF 計算後に Mulliken のポピュレーション解析<sup>42)</sup>によって求められた各原子における正味の価数を示している。La 有効電荷(LEC)は化合物によって差が見られ、SCF 計算によって中性原子が電子を失うことでイオン化する傾向が示され、その価数は+1.09~+2.2 と幅を持つ。S, F および O に関しては、La とは逆に電子を受け取ることによりイオン化する傾向が示された。イオン結合性の強い結晶中における La の理想的な価数は、+3 であると考えられる。一連の化合物で最もイオン結合性の強いと思われる LaF<sub>3</sub>において、有効電荷は+2.2 に留まる結果となった。これは、イオン結晶であっても一部に共有結合性の要素が含まれていることに加え、原子間距離の midpoint における電荷密度から原子に帰属する電子数を近似的にカウントする Mulliken のポピュレーション解析に起因することが大きいものと考えられる<sup>42)</sup>。なお、共有結合性の度合いは BOP により判断することが可能である。計算では、S 原子の BOP が大きく、F および O はかなり小さい値となっている。S 原子を含む系では、BOP を元に共有結合性の強さを比較すると、La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(La1) > LaFS, La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(La2) > La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(La2), La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S となり、クラスターに関して S 原子を多く含む、または、La-S 結合の平均結合長が短いほど BOP が大きくなる傾向がこの結果から示される。しかしながら、S 原子を含まない系に関して BOP では共有結合性からイオン結合性の強さの度合いを連続的な指標値として比較できない問題がある。一方、有効電荷はその注目する原子における露わとなる正味の価数を示す。La サイトはクラスターにおける第一



近接原子との共有結合性またはイオン結合性の効果に伴ってその価数が変化することは明白である。事実, 表 4-12 に示すように共有結合性の増加によって LEC が小さく, イオン結合性増加ではその逆の傾向を良く反映していることがわかる。それゆえ, 本研究では LEC を解析の指標値として採用した。

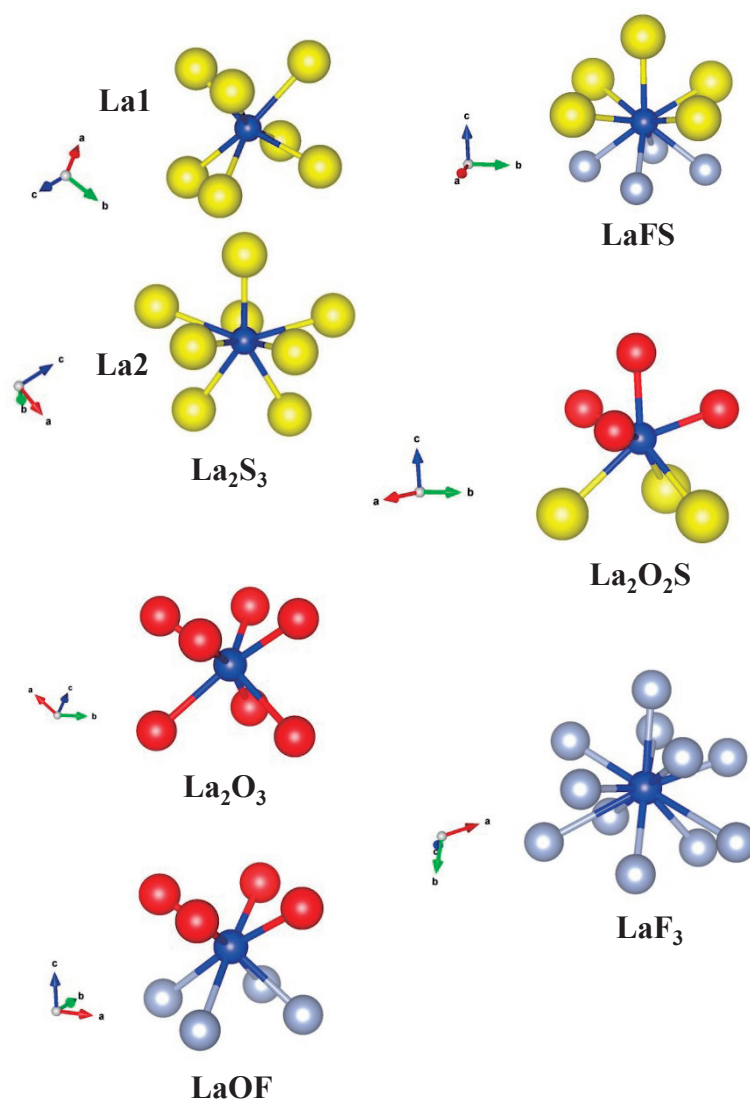


図 4-15  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ を除くLaベース複合アニオン化合物の  
第一近接モデルクラスター



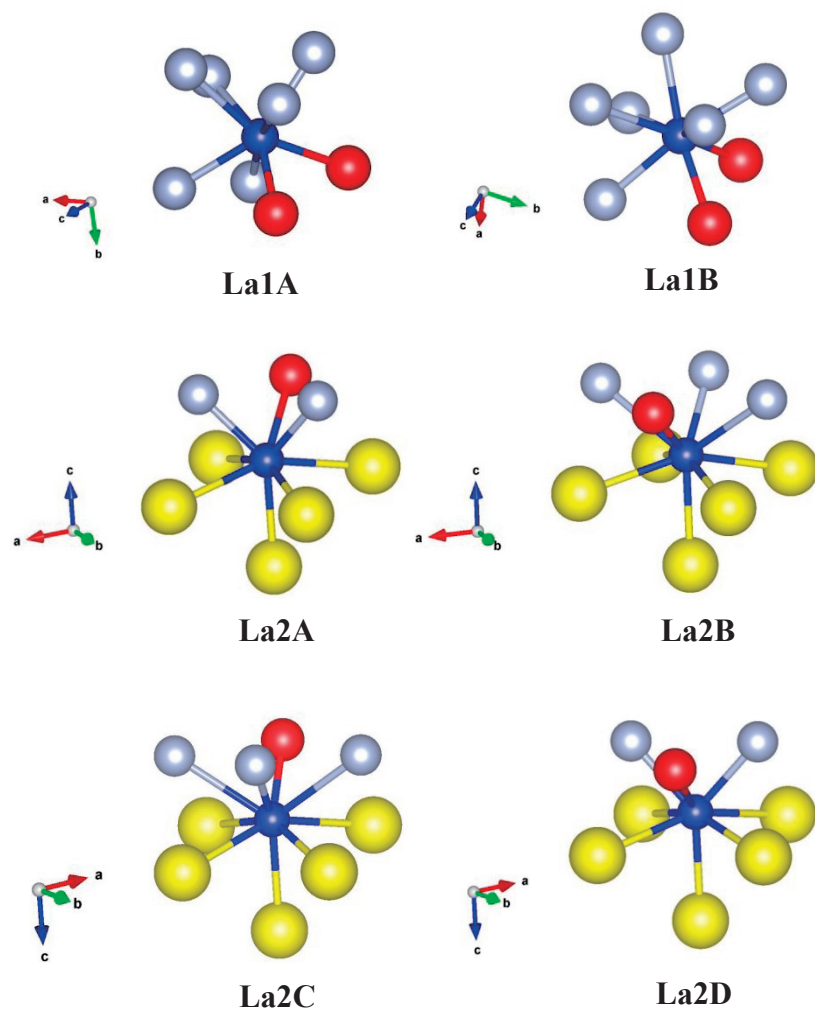


図 4-16  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ の第一近接モデルクラスター



表 4-11 Laベース複合アニオン化合物の第一近接モデルクラスター

Host	La site	1st shell cluster	Symmetry
La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	La1	(LaS <sub>7</sub> ) <sup>-11</sup>	C1
	La2	(LaS <sub>8</sub> ) <sup>-13</sup>	C1
LaFS		(LaF <sub>4</sub> S <sub>5</sub> ) <sup>-11</sup>	C4v
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S		(LaO <sub>4</sub> S <sub>3</sub> ) <sup>-11</sup>	C3
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La	(LaO <sub>7</sub> ) <sup>-11</sup>	C3
LaOF		(LaO <sub>4</sub> F <sub>4</sub> ) <sup>-9</sup>	C4v
LaF <sub>3</sub>		(LaF <sub>11</sub> ) <sup>-8</sup>	C1
La <sub>3</sub> OF <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	La1	La1A (LaO <sub>2</sub> F <sub>6</sub> ) <sup>-7</sup>	C1
		La1B (LaO <sub>2</sub> F <sub>6</sub> ) <sup>-7</sup>	C1
	La2	La2A (LaOF <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ) <sup>-11</sup>	C1
		La2B (LaOF <sub>3</sub> S <sub>5</sub> ) <sup>-12</sup>	C1
		La2C (LaOF <sub>3</sub> S <sub>5</sub> ) <sup>-12</sup>	C1
		La2D (LaOF <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ) <sup>-11</sup>	C1

表 4-12 Laベース複合アニオン化合物の第一近接モデルクラスターの計算結果

Composition	La site	Effective charge				BOP			
		La	S	F	O	S	F	O	
La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	La1	1.09	-1.73			0.25			
	La2	1.26	-1.78			0.20			
LaFS	---	1.49	-1.74	-0.95		0.24	0.01		
La <sub>3</sub> OF <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	La1	La1A	2.17		-0.93	-1.80	0.03	0.04	
		La1B	2.17		-0.93	-1.80	0.03	0.04	
	La2	La2A	1.49	-1.74	-0.94	-1.91	0.24	0.00	0.03
		La2B	1.51	-1.76	-0.96	-1.84	0.23	0.01	-0.02
		La2C	1.50	-1.76	-0.96	-1.84	0.23	0.01	-0.02
		La2D	1.49	-1.74	-0.94	-1.91	0.24	0.00	0.03
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	---	1.80	-1.79		-1.86	0.20		0.00	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	2.03			-1.86			0.03	
LaOF	---	2.13		-0.95	-1.83		0.02	0.02	
LaF <sub>3</sub>	---	2.19		-0.95			0.04		



#### 4.5.5. クラスターサイズ依存性

相対論 DV- $X\alpha$  法で行う分子クラスターでの計算において周期的構造を有する結晶を扱う場合は、4.3.4 で記したように考慮する分子クラスターの周りをマードルングポテンシャルによる点電荷を配置して仮想的な結晶として考えるのみである。そのため、原子間における共有結合性などの効果は、与えられたクラスター内の原子のみによって与えられる。すなわち、共有結合性はクラスターサイズに依存する可能性が高いと言える。ここでは、比較的サイズの似たクラスターを作成することが可能な  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  および  $\text{LaFS}$  を例として、クラスターサイズ依存性を検討した結果について記す。

図 4-17 に、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  および  $\text{LaFS}$  における異なるサイズで作成した分子クラスターを示す。図中の赤丸 (○) 部における La 原子をクラスターの中心原子としている。それぞれの原子数は図に示すとおりであり、(a)および(c)は 1 次元的に La 原子が並んだモデル、(b)および(d)は中心 La 原子を囲むように La 原子が配位したモデルとなる。これらのモデルでは(a)と(c)では 2 個、(b)と(d)では 6 ないし 8 個の La 原子とそれに結合する O, S 原子による共有結合性の効果が取り込まれるものと期待される。計算結果を、表 4-13 に示す。La の有効電荷(LEC)に着目すると、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{LaFS}$  いずれの場合においてもクラスターサイズが大きくなると LEC 値は小さくなる傾向が見られる。これは、クラスターサイズの増加に伴い原子数が増えることによって共有結合性の効果が強くなり、結果的にポピュレーション解析において La に割り当てられる電子数が減少したためと考えられる。図 4-18 に、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  および  $\text{LaFS}$  の各クラスターサイズにおける LEC の相対関係を示す。両者共に、図に示すとおりクラスターサイズが大きくなると LEC は小さくなるが、相対関係は変わらないことが分かる。共有結合性の効果はクラスターサイズに依存性があるものの、議論すべき数値の相対関係が変わらなければ、第一近接の分子クラスターを使うことが最もシンプルであり適していると考えられる。このような理由により、本研究では第一近接モデルにおける LEC の値を用いた。

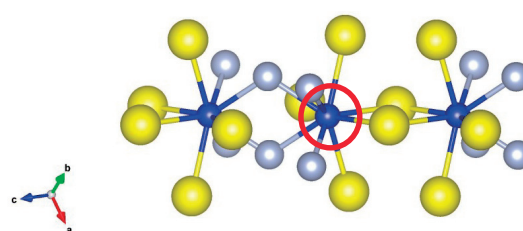
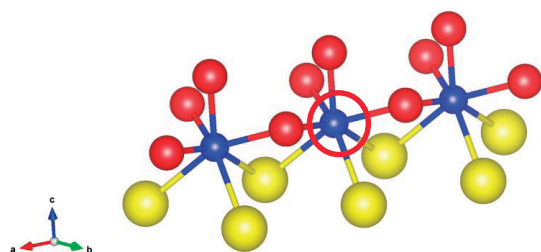


**La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S**

**LaFS**

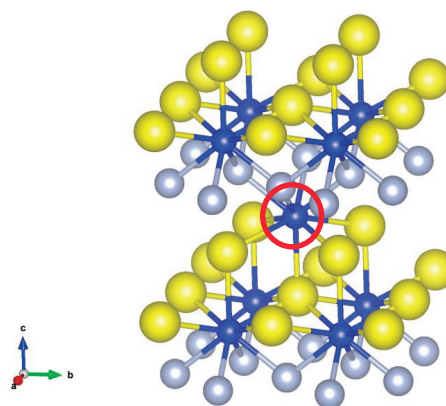
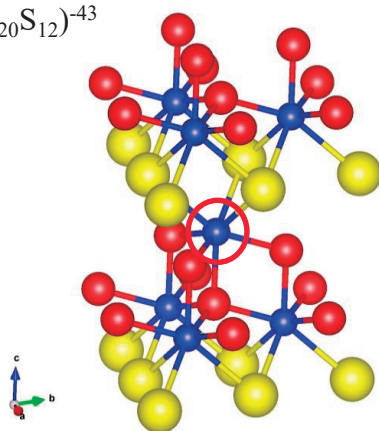
(a) (La<sub>3</sub>O<sub>10</sub>S<sub>7</sub>)<sup>-25</sup>

(c) (La<sub>3</sub>O<sub>12</sub>S<sub>13</sub>)<sup>-29</sup>



(b) (La<sub>7</sub>O<sub>20</sub>S<sub>12</sub>)<sup>-43</sup>

(d) (La<sub>9</sub>O<sub>24</sub>S<sub>26</sub>)<sup>-49</sup>



○ Center atom (La)

図 4-17 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SおよびLaFSの異なる原子数の分子クラスター



表 4-13  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ およびLaFSにおける有効電荷のクラスターサイズ依存性

Host	Cluster	Effective charge			
		La	S	O	F
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	$(\text{La}_1\text{O}_4\text{S}_3)^{-11}$	1.80	-1.79	-1.86	
	$(\text{La}_3\text{O}_{10}\text{S}_7)^{-25}$	1.76	-1.74	-1.80	
	$(\text{La}_7\text{O}_{20}\text{S}_{12})^{-43}$	1.68	-1.63	-1.57	
LaFS	$(\text{La}_1\text{F}_4\text{S}_5)^{-11}$	1.49	-1.74		-0.95
	$(\text{La}_3\text{F}_{12}\text{S}_{13})^{-29}$	1.44	-1.68		-0.95
	$(\text{La}_9\text{F}_{24}\text{S}_{26})^{-49}$	1.37	-1.27		-0.89
					Difference
					0.31
					0.32
					0.31

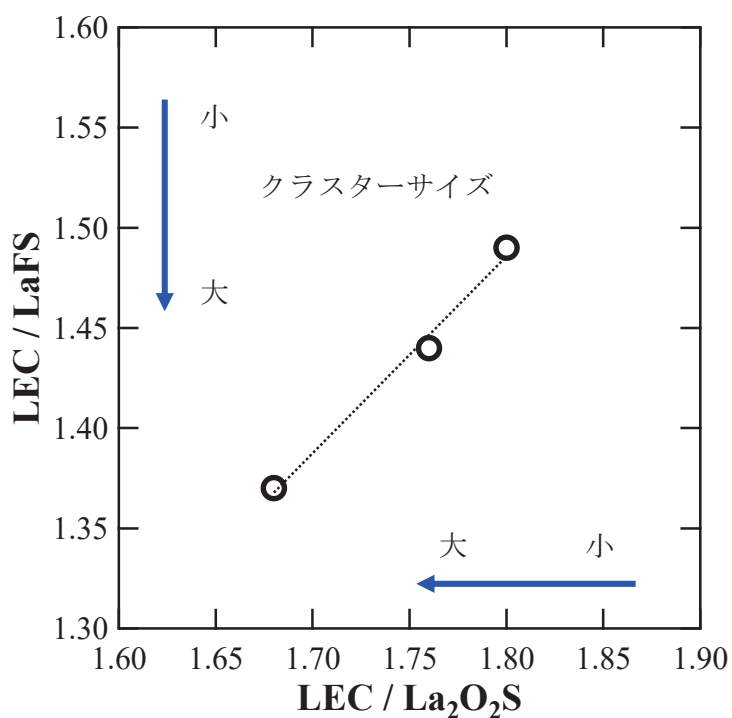


図 4-18  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ , LaFSのクラスターサイズとLa有効電荷(LEC)の相対関係



#### 4.6 屈折率と La 有効電荷による CTS エネルギー値との相関解析

第一原理バンド計算により求めた屈折率  $n_{\text{ave.}}$  と、相対論 DV- $X\alpha$  法から計算した LEC を用いて解析を行った。Moss rule よれば、母体結晶の屈折率  $n$  とバンドギャップ  $E_g$  との間には、次の式(4-4)が成り立つとされる<sup>46)</sup>。

$$n^4 \times E_g \approx \text{const.} \quad (4.4)$$

図 4-19 に、計算で求めたバンドギャップ( $E_{g\_calc.}$ )と  $n_{\text{ave.}}$  の関係を示す。破線は、これら 2 つの値を式(4-4)でフィッティングした結果である。図の通り、これらの値はおおよそ相関関係にあることが確認される。ただし、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  および  $\text{La}_2\text{O}_3$  は Moss rule のフィッティング式からの解離が若干大きい結果となっており、この相関関係に関して  $\chi^2$  値は 3.69 との結果となった。なお、式(4-5)とする指数関数で両者間のフィッティングを取ると、 $\chi^2$  値は 2.37 となり上記よりも強い相関が得られることが分かる。

$$f(x) = Ae^{-Bx} \quad (4.5)$$

ここで、 $A = 87.98$ ,  $B = 1.591$  である。

指数関数によるフィッティングが Moss rule よりも相関が高い理由は明確ではないが、バンド計算により求めたバンドギャップの値における過小評価を含めた計算誤差が関係していると思われる。

次に、 $E_{g\_calc.}$  と LEC の関係を図 4-20 に示す。破線に、式(4.5)において両者間のフィッティングを取った結果を示す。一次関数の線形フィッティングについても検討した結果、 $\chi^2$  値は指数関数が 0.22 ( $A = 1.235$ ,  $B = -0.268$ )、一次関数は 1.99 となり指数関数がより強い相関を示す。この際、 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  はその母体中に異なる La1 サイト (イオン結合性) および La2 サイト (共有結合性) を有しており、 $E_{g\_calc.}$  と LEC における関係に対しては La2 サイトが良く相関に乗っていることも分かる。このことから、表 4-9、図 4-14 の状態密度に関する詳細な解析からも分かる通り、 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  におけるバンドギャップの成因は共有結合性の強い La2 サイトにおける La-S 間の CT によることがこの結果からも示唆される。異なる



計算による数値間の関係であるが、局所的な構造から計算した La 原子の有効電荷が結晶のバンドギャップに良く対応することが分かる。

文献によると、数多くの母体結晶のバンドギャップと  $E_{CT}$  の統計的な調査によって、この両者が一次線形の相関関係にあることが知られている<sup>20,21)</sup>。本研究では、図 4-12 で示したように  $E_{g\_calc.}$  と  $E_{g\_expt.}$  が相関関係にあることが確認されている。これより、Ref: 20, 21 における実験値のバンドギャップを計算値のバンドギャップに置き換えることでも同様の関係が導き出せると考えた。図 4-21 に、 $E_{CT\_expt.}$  と  $E_{g\_calc.}$  の関係を示す。 $E_{CT\_expt.}$  に関して、実験値の報告が存在している LaF<sub>3</sub>, LaOF, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の La ベース複合アニオン化合物のみ取り扱った。結果的に、これら 2 つの値の間には、良い相関のあることが確かめられた。この結果から、 $E_{CT\_expt.}$  に対して第一原理計算から求めた LEC と  $n_{ave.}$  の関係についても相関のあることが予想される。

図 4-22 および図 4-23 に、 $E_{CT\_expt.}$  と  $n_{ave.}$  および LEC との関係を示す。 $E_{CT\_expt.}$  と  $n_{ave.}$  との関係に関して、上記のように励起帯と吸収帯を  $E_{CT}$  と仮定しプロットすると図のようになる。 $n_{ave.}$  は結晶に対して 1 つの値を返すものであることから、La<sub>2.97</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>:Eu<sub>0.01</sub> 蛍光体のように極端に性状のことなる Eu<sup>3+</sup> 付活サイトを持つような系においては予測的に相関を示すことができない結果となる。一方、 $E_{CT\_expt.}$  と LEC に関して、上述のように図 4-12, 4-21 からの類推どおり、これらの両者の値には破線で示すような相関が見て取れる。この関係に対して、図 4-4 および 4-7 における La<sub>2.97</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>:Eu<sub>0.01</sub> 蛍光体の PL 励起スペクトルおよび拡散反射スペクトルにて観測されたブロードな励起帯と吸収帯を  $E_{CT}$  と見なし、図中に赤丸でプロットした。これらは  $E_{CT\_expt.}$  と LEC との相関関係に良く一致していることから、結果的に励起帯と吸収帯は、それぞれ La<sub>2.97</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>:Eu<sub>0.01</sub> 蛍光体におけるイオン結合性の強い La1 サイトと共有結合性の強い La2 サイトに由来した Eu<sup>3+</sup> イオンの CTS によるものと推測される。

このように、バンドギャップにおけるバンド端励起とは異なり、局在発光中心である Eu<sup>3+</sup> イオンの CTS を予測的に議論するには結晶構造から得られるバルクとしての物性値を用いるよりも、クラスター法による局所構造から直接的に得られる物性値を指標に用いることでより精度良く、また、正しい傾向を得られることがわかった。新規蛍光体開発においては、実際にある程度の単相試料



を合成することが、材料によっては相当な時間を要する場合も存在することから、特に今回の研究で紹介したような複合アニオン母体や、複雑な組成を有するような材料に関しては材料合成だけで多分の時間を要する場合があると考えられる。したがって、新規蛍光体開発のスピードアップに繋がる可能性があると考えている。したがって、この一連の研究によって得られた理論計算手法を用いれば、これまで合成例のない新規結晶中における  $\text{Eu}^{3+}$  の CTS エネルギーを予測的に見積もることが可能であり、合成する母体材料の絞り込みを行うことで目的とする新規蛍光体開発のスピードアップに繋がる可能性があると考えている。

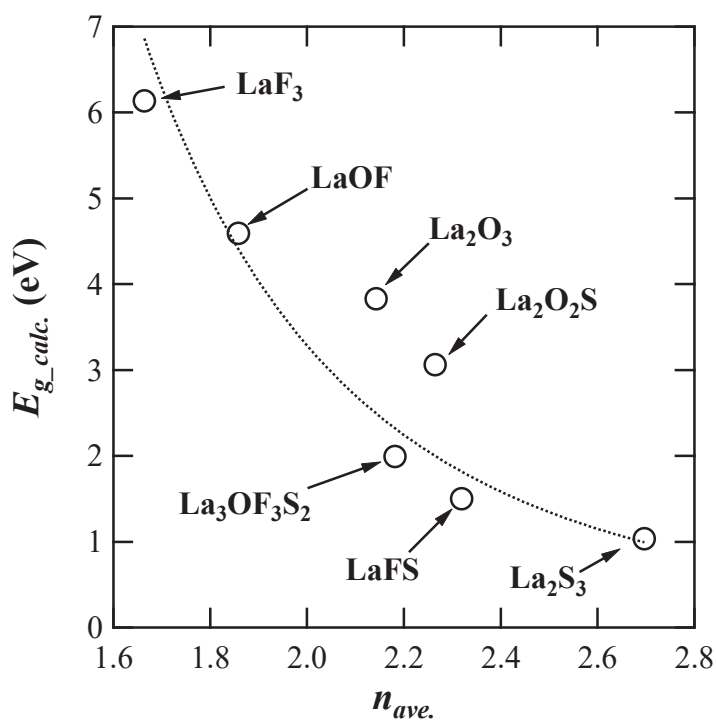


図 4-19 バンドギャップの計算値と屈折率（平均）の関係



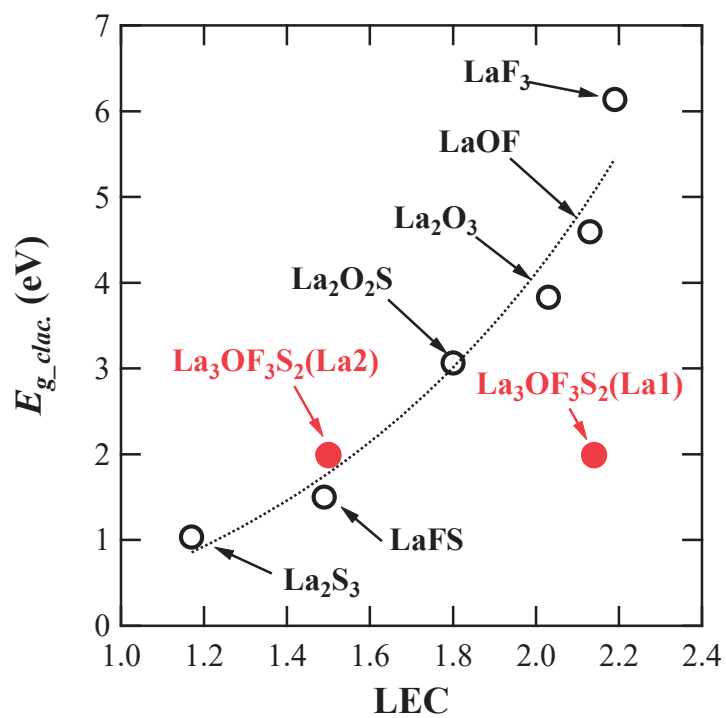


図 4-20 バンドギャップの計算値とLa有効電荷の関係

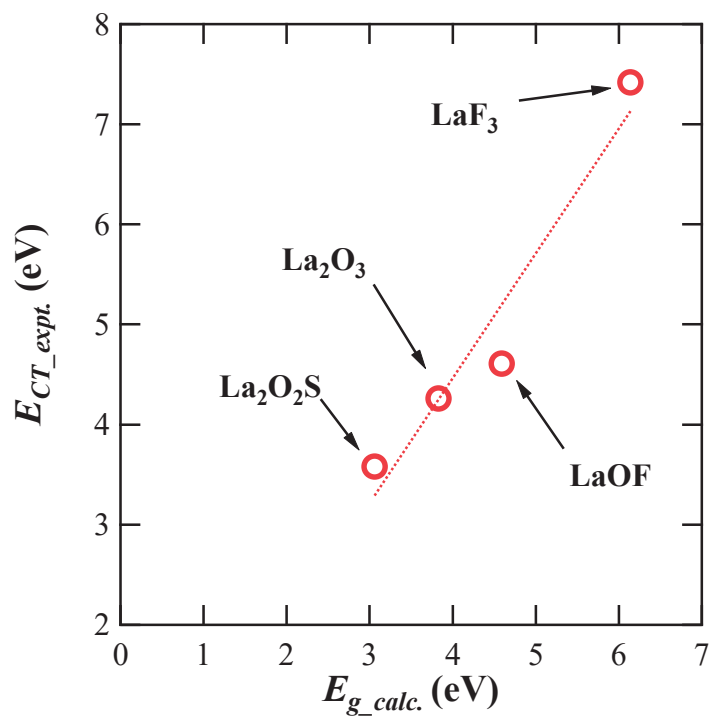


図 4-21 実験 $\text{Eu}^{3+}$ のCTSエネルギーと計算バンドギャップの関係



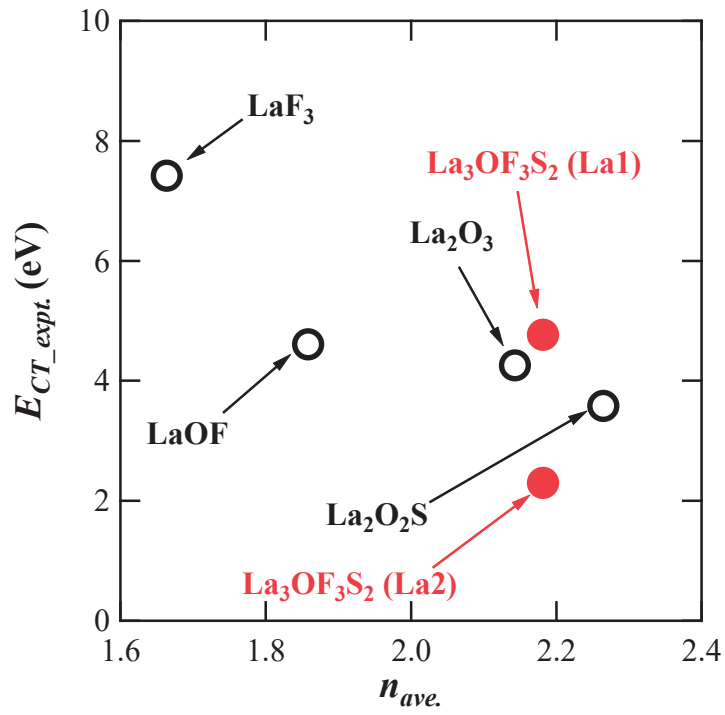


図 4-22 実験Eu<sup>3+</sup>のCTSエネルギーと屈折率（平均）の関係

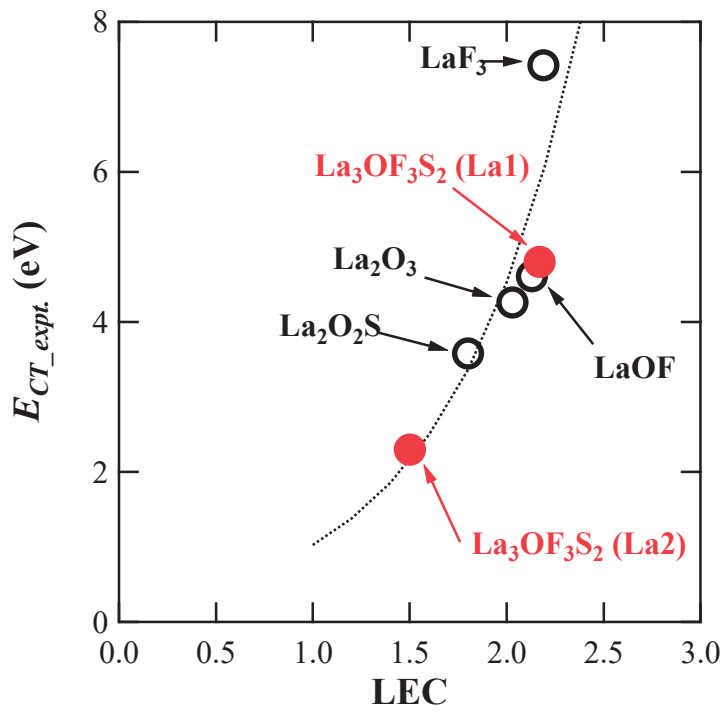


図 4-23 実験Eu<sup>3+</sup>のCTSエネルギーとLa有効電荷の関係



#### 4.7 まとめ

$\text{Eu}^{3+}$ の CTS 励起を利用する新規赤色蛍光体を開発するため、 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 母体に着目し、実験と理論計算に基づく研究を実施した。

実験では、 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}$  を合成し発光特性の評価を行った。XRD からは、第二相としてわずかに  $\text{La}_2\text{O}_{1.5}\text{FS}$  を含むもののほぼ単一相で合成可能であることが分かった。 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}$  は、波長 250 nm における PL スペクトルにより  $\text{Eu}^{3+}$ イオンの f-f 遷移に基づく赤色発光が観測された。励起スペクトルでは、波長 624 nm でモニターすることにより波長 280 nm 以下にブロードな励起帯が観測された。一方、拡散反射スペクトルから波長 400 ~ 600 nm において、弱いながらも Eu 添加量に依存しブロードな吸収帯が観測された。XAFS 測定により、 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  母体中の Eu 価数は 95%以上が  $\text{Eu}^{3+}$ であると見積もられ、拡散反射スペクトルで観測された吸収帯は、 $\text{Eu}^{2+}$ イオンの f-d 遷移によるものではないことが明らかとなった。

波長 280 nm 以下の励起帯、波長 400 ~ 600 nm における吸収帯が、それぞれ  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  中のイオン結合性の強い La サイト(La2)および共有結合性の強い La サイト(La1)に置換した  $\text{Eu}^{3+}$ の CTS である可能性を検証するため、第一原理計算を実施した。バンド計算と相対論 DV- $X\alpha$  を用い、La ベース複合アニオン母体系の  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{LaFS}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaOF}$ ,  $\text{LaF}_3$  および  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  に関して理論計算を実施した。バンド計算より求めた誘電率から屈折率を算出、相対論 DV- $X\alpha$  から La サイトの局所構造から La 有効電荷を計算し、それぞれを計算より得られたバンドギャップとの相関関係について調べた。その結果、バンドギャップ計算値と屈折率は Moss rule に良く対応する結果が得られる一方で、バンドギャップ計算値と La 有効電荷では指数関数により高い相関が得られることが分かった。 $\text{Eu}^{3+}$ の CTS エネルギーに対しては、La 有効電荷によって良い相関が得られ、上記の波長 280 nm 以下の励起帯、波長 400 ~ 600 nm における吸収帯を相関関係にプロットすることで、それぞれイオン結合性の強い La サイト、共有結合性の強い La サイトに由来した CTS バンドであることが推測された。

局在中心である  $\text{Eu}^{3+}$ イオンが置換するカチオンサイトにおける有効電荷を、その局所構造から計算して求め、実験値との相関を調べることは  $\text{Eu}^{3+}$ の CTS エネルギーを予測する手段として非常に有用であると考えられる。本手法を用い



ることで、これまで合成例のない母体結晶における  $\text{Eu}^{3+}$  の CTS エネルギーを予測することが可能であり、新規蛍光体探索研究の効率改善、実験によって損耗する電力・原料などに対して環境負荷の低減などが図られる可能性があると考えられる。

ただし、既存の  $\text{Eu}^{3+}$  付活蛍光体、特に  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$  を代表とする Y ベース複合アニオン蛍光体に関して  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの置換サイトにおける有効電荷とその CTS エネルギーの関係性が、本研究で得られた結果と同じような相関関係を持つかどうかを調べるのが課題として残ることを付記する。



## 参考文献

- 1) P. Pust, V. Weiler, C. Hecht, A. Tücks, A. S. Wochnik, A. Henß, D. Wiechert, C. Scheu, P.J. Schmidt, and W. Schnick, *Nat. Mater.* **13**, 891 (2014).
- 2) T. Takahashi and S. Adachiz, *J. Electrochem. Soc.* **155**, E183 (2008).
- 3) L. Wang, X. Wang, T Kohsei, K. Yoshimura, M. Izumi, N. Hirotsaki, and R. Xie, *Opt. Express* **23**, 28707 (2015).
- 4) J. H. Oh, H. Kang, Y. J. Eo, H. K. Park, and Y. R. Do, *J. Mater. Chem. C* **3**, 607 (2015).
- 5) M. J. Lee, Y. H. Song, Y. L. Song, G. S. Han, H. S. Jung, D. H. Yoon, *Mater. Lett.* **141** 27 (2015).
- 6) C. Liao, R. Cao, Z. Ma, Y. Li, G. Dong, K. N. Sharafudeen, and J. Qiu, *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 3552 (2013).
- 7) K. Uheda, N. Hirotsaki, and H. Yamamoto, *Phys. Stat. Sol. (a)* **203**, 2712 (2006).
- 8) V. Sivakumar and U. V. Varadaraju, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, H35 (2006).
- 9) P. S. Dutta and A. Khanna, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2**, R3153 (2013).
- 10) F. Baur, F. Glocker and T. Jüstel, *J. Mater. Chem. C* **3**, 2054 (2015).
- 11) A. Khanna and P. S. Dutta, *J. Ceram. Processing Research* **14**, s44 (2013).
- 12) H. Forest, A. Cocco, and H. Hersh, *J. Lumin.* **3**, 25 (1970).
- 13) S.V. Yap, R.M. Ranson, W.M. Cranton, D.C. Koutsogeorgis, and G.B. Hix, *J. Lumin.* **129**, 416 (2009).
- 14) D. Pauwels, A. Demourgues, H. Laronze, P. Gravereau, F. Guillen, O. Isnard, and A. Tressaud, *Solid State Sciences.* **4**, 1471 (2002).
- 15) Y. Kageyama, M. Okada, T. Ishigaki, K. Ohmi, R. Yoshimatsu, *IEICE Tech. Rep.* EID75-78 (2015).
- 16) 吉松 良, 岡田 将大, 石垣 雅, 大観 光徳, 渡邊 真太, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会予稿 16a-2B-1 (2015).
- 17) R. Yoshimatsu, M. Okada, T. Ishigaki, K. Ohmi, S. Watanabe, *The 22<sup>nd</sup> International Display Workshops, PHp1 - 16L* (2015).
- 18) 蛍光体同学会, 蛍光体バンドブック オーム社.
- 19) C. W. Struck, and W. H. Fonger, *J. Lumin.* **1,2**, 456 (1970).



- 20) P. Dorenbos, J. Lumin. **111**, 89 (2005).
- 21) L. Li, S. Zhou, and S. Zhang, J. Phys. Chem. C **111**, 3205 (2007).
- 22) L. Li and S. Zhang, J. Phys. Chem. B **110**, 21438 (2006).
- 23) K. Ogasawara, S. Watanabe, H. Toyoshima and M. G. Brik, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, ed. K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsky (2007 Elsevier B.V), **Vol. 37**, Chapter 231.
- 24) M.G. Brik, I. Tanaka, T. Ishii, K. Ogasawara, A. Nakamura, S. Watanabe, J. Alloys Compd. **408–412**, 753 (2006).
- 25) L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- 26) M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- 27) R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. **256**, 454 (1996).
- 28) F. Kootstra, P. L. de Boeij, and J. G. Snijders, Phys. Rev. B **62**, 7071 (2000).
- 29) E. E. Salpeter and H. A. Bethe, Phys. Rev. **84**, 1232 (1951).
- 30) B. Baumeier, D. Andrienko, and M. Rohlfing, J. Chem. Theory Comput. **8**, 2790 (2012).
- 31) M. Mikami, ECS J. solid State Sci. Technol. **2**, R3048 (2013).
- 32) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- 33) W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- 34) A. Rosén, D. E. Ellis, H. Adachi, and F. W. Averill, J. Chem. Phys. **65**, 3629 (1976).
- 35) H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 875 (1978).
- 36) X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Calistej, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermetp, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G. M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, Comput. Phys. Commun. **180**, 2582 (2009).
- 37) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- 38) P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- 39) F. Jollet, M. Torrent, and N. Holzwarth, Comp. Phys. Commun. **185**, 1246 (2014).
- 40) J. D. Head and M. C. Zerner, Chem. Phys. Lett. **122**, 264 (1985).



- 41) X. Gonze and C. Lee, Phys. Rev. B **55**, 10355 (1997).
- 42) R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).
- 43) K. S. Krishnan, and S. K. Roy, Phys. Rev. **87**, 581 (1952).
- 44) T. G. Dargam, R. B. Capaz, and B. Koiller, Brazilian J. Phys. **27A**, 299 (1997).
- 45) T. Kotani and M. van Schilfgaarde, Solid State Commun. **121**, 461 (2002).
- 46) H. Finkenrath, Infrared Phys. **28**, 327 (1988).







## 第5章 総括

本論文では、白色 LED 用蛍光体に関して酸窒化物( $\text{Sr, Ba}$ ) $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$  蛍光体ならびに  $\text{Eu}^{3+}$  付活複合アニオン蛍光体の基礎的研究を実施した。本章ではそれぞれの研究内容と結果について整理し、本論文の総括を行う。

### 1) 酸窒化物( $\text{Sr, Ba}$ ) $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$ 蛍光体に関する基礎的研究

単粒子診断法に発見された  $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$  蛍光体に関して固相反応法により粉末合成を行い、発光特性を調べることにより実用可能性について見出した。

合成した粉末は、XRD 測定より僅かに  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  の残存が確認されたが、ほぼ  $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4$  の標準パターンと良い一致を示した。 $\text{SrAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$  蛍光体は、 $\text{Sr}$  に対し 6mol% の  $\text{Eu}$  添加時、励起波長 405 nm において波長 477 nm に発光ピークを有し半値幅 77 nm のブロードな青色発光を示した。励起帯は波長 420 nm 付近まで続いており、近紫外 LED 励起に適した励起構造を持っていることが確認された。量子効率測定では、励起波長 405 nm 時において吸収率 76%、内部量子効率 49%、外部量子効率 37%を示した。温度特性は良好であり、30 °C に対して 200 °C の発光積分強度は 85%を維持した。

$\text{Sr}$  に対して  $\text{Ba}$  を置換した  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$  において、 $x = 1$  の時、発光ピーク波長は 466 nm までブルーシフトし、半値幅は 68 nm となり  $\text{Ba}$  添加量により発光色の調整が可能なことを見出した。量子効率は、 $\text{Ba}$  添加に伴い吸収率は減少、内部量子効率が劇的に向上する ( $x = 0, 68\% \rightarrow x = 1, 90\%$ ) ことが明らかとなった。その一方で、 $\text{Eu}$  無付活サンプルの拡散反射スペクトルより  $x = 0$  における粉末試料の拡散反射率の低下、すなわち発光に寄与しない母体による吸収が大きい割に外部量子効率にそれほどの差が見られないことが判明した。TL、蛍光寿命の測定によって欠陥準位による輻射緩和過程の存在を示し、量子効率測定結果から定量的な吸収・発光の解析により、バンド内準位の吸収を介して  $\text{Eu}^{2+}$  が発光するような励起・発光過程を提案した。このような現象は本材料に限られる物ではなく未だ開発途上であるような蛍光体材料についても存在している可能性があり、本研究で示した解析手法は更なる蛍光体の高効率化に



対して有用な知見を与える結果であろう。

## 2) $\text{Eu}^{3+}$ 付活複合アニオン蛍光体に関する基礎的研究

$\text{Eu}^{3+}$ の CTS を青色 LED 励起に利用した新規赤色蛍光体の開発を目的として、複合アニオンを母体結晶として着目し、母体結晶の共有結合性をその指針として S, O, F からなる複合アニオン結晶として  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  に着目して合成ならびに評価を行い励起・発光および光学特性について調べた。

合成粉末試料は、XRD によりほぼ単相の  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}$  が得られていることを確認した。励起波長 250 nm において、 $\text{Eu}^{3+}$  イオンに基づく赤色発光が波長 624 nm をピークとして観測された。励起スペクトルでは波長 250 nm 付近にピークを有するブロードな励起帯が観測されたものの 300 nm 以上の波長域において励起帯は観測されなかった。その一方で、拡散反射スペクトルにおいて波長 400 ~ 600 nm において Eu 添加濃度に依存した吸収帯の存在が確認された。XAFS により、Eu は 95%以上が 3 価で存在していることを明らかにすることで、上記の可視域における吸収帯は  $\text{Eu}^{3+}$  の CTS によるものと推測した。

複合アニオン結晶における CTS 励起帯エネルギーが第一原理計算を用いた相関解析により良い精度で見積もられることを見出した。本研究では、 $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{LaFS}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaOF}$ ,  $\text{LaF}_3$  といった異なるアニオンおよびその組み合わせからなる母体結晶のバンド計算ならびに相対論 DV-X $\alpha$  法の計算によって、La の有効電荷が実測された  $\text{Eu}^{3+}$  の CTS エネルギーと良い相関関係にあることを明らかにした。それにより、 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}$  において観測された波長 250 nm をピークとする励起帯および波長 400 ~ 600 nm の可視領域に存在するブロードな吸収帯は、それぞれ異なる La サイトに置換された  $\text{Eu}^{3+}$  の CTS に依るものであると結論した。

本研究により、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体および  $\text{Eu}^{3+}$  付活複合アニオン蛍光体に関する研究を実施した。 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の研究において、本蛍光体の実用可能な特性を有していることを明らかにした。また、本蛍光体において観測されたバンド内準位が発光に寄与する現象はこの蛍光体材料に限られる物ではなく、未だ開発途上であるような蛍光体材料についても存在してい



る可能性があり、本研究で示した解析手法は更なる蛍光体の高効率化に対して有用な知見を与えるであろう。また、第一原理計算を利用することにより、 $\text{Eu}^{3+}$  の CTS エネルギー位置を定量的に予測することが可能な手法について提案した。従来のトライ&エラーであった材料開発から、このような理論計算を利用した予測だった精度の高い材料開発を進めることにより、蛍光体の開発のコストの削減、省電力化、速度向上が実現できるものと考ええる。

今後、照明および液晶産業の発展に伴い白色 LED への性能向上が求められることで、蛍光体への要求性能が更に高まっていくと予想される。それらを満たすべく新規蛍光体開発において、本研究成果によって得られた新たな知見がそれらの一助を担うことが出来れば幸いである。







## 研究業績

### ・ 主要論文

1. “Correlational Analysis of  $\text{Eu}^{3+}$  Charge Transfer State using La Effective Charge in La-Based Mixed-Anion Host Compounds”

Ryo Yoshimatsu, Masahiro Okada, Tadashi Ishigaki, Shinta Watanabe, Tetsuo Honma, and Koutoku Ohmi: Japanese Journal of Applied Physics **56**, 032601 (2017).

### ・ 国際会議

1. “Crystallographic and Luminescent Characteristics of Novel Blue Phosphor (Sr, Ba) $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$ ”

R. Yoshimatsu, S. Funahashi, T. Ishigaki, S. Yamada, N. Hirosaki, and K. Ohmi: 222th the Electrochemical Society Meeting, R1-2158.

2. “First Principle Calculations for Estimating Charge Transfer State Energy of  $\text{Eu}^{3+}$  Centers in Ionic and Covalent Host Materials”

R. Yoshimatsu, M. Okada, T. Ishigaki, K. Ohmi, and S. Watanabe: The 22nd International Display Workshops, 562 PHp1-16L.

### ・ 受賞

IDW’15 Outstanding Poster Paper Award

“First Principle Calculations for Estimating Charge Transfer State Energy of  $\text{Eu}^{3+}$  Centers in Ionic and Covalent Host Materials”

R. Yoshimatsu, M. Okada, T. Ishigaki, K. Ohmi, and S. Watanabe: The 22nd International Display Workshops, 562 PHp1-16L.



・学会発表

1. “単粒子からの蛍光体開発 (IV) 粉末合成への展開”

吉松 良, 舟橋 司朗, 山田 鈴弥, 広崎 尚登, 大観 光徳,  
第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 20a-E11-7 (2014).

2. “近紫外励起青色蛍光体(Sr, Ba)Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>における発光効率の Sr/Ba 比依存”

吉松 良, 舟橋 司朗, 石垣 雅, 山田 鈴弥, 広崎 尚登, 大観 光徳,  
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-A26-3 (2014).

3. “Eu<sup>3+</sup>付活 La-F-O-S 系蛍光体における第一原理計算によるバンド端吸収の解析”

吉松 良, 岡田 将大, 石垣 雅, 大観 光徳, 渡邊 真太,  
第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 16a-2B-1 (2015).

4. “(Sr, Ba)Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の励起・発光機構”

吉松 良, 山田 鈴弥, 大観 光徳, 広崎 尚登,  
第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 21p-S423-5 (2016).

5. “白色 LED 用新規酸窒化物青色蛍光体(Sr, Ba)Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>における Eu 発光中心の価数評価と局所構造解析

吉松 良, 石垣 雅, 大観 光徳, 本間 徹生, 舟橋 司朗, 広崎 尚登,  
SPRING-8 重点産業利用課題成果報告書, 2014B1893, 176, (2014).

6. “IIIa-O-VIIb-S (IIIa = Y, La, VIIb = F, Cl) 系母体中における Eu<sup>3+</sup>イオンの CTS 励起帯”

景山 洋至, 岡田 将大, 石垣 雅, 大観 光徳, 吉松 良,  
第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会, 19p-A26-12 (2014).



7. “Eu<sup>3+</sup>を付活したⅢa-O-VIIb-S (Ⅲa = La, Gd、Ⅶb = F, Cl) 赤色蛍光体”  
景山 洋至, 岡田 将大, 石垣 雅, 大観 光徳, 吉松 良,  
信学技報 IEICE Technical Report, EID2014-49, 75～78 (2015-01).
8. “フッ化硫化物を母体とする希土類蛍光体の電荷移動状態の調査と照明用蛍光体への応用”  
石垣 雅, 大観 光徳, 吉松 良, 本間 徹生,  
SPRING-8 重点産業利用課題成果報告書, 2014B1647, 98, (2014).
9. “フッ化硫化物を母体とする希土類蛍光体の電荷移動状態の調査と照明用蛍光体への応用”  
石垣 雅, 岡田 将大, 吉松 良, 本間 徹生, 大観 光徳,  
SPRING-8 重点産業利用課題成果報告書, 2015B1708, (2015).
10. “Fluorescence lifetime fluctuation: A new approach to photoexcitation/relaxation mechanisms”  
M. Ishii, R. Yoshimatsu, N. Hirotsaki, and K. Ohmi: Rare Earths 2016, C09-09.
11. “Delayed Eu<sup>2+</sup> excitation in (Sr, Ba)Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>: Excitation energy transfer from host material to emission centers discovered with fluorescence lifetime fluctuation”  
M. Ishii, R. Yoshimatsu, N. Hirotsaki, and K. Ohmi: Rare Earths 2016, C09-10.







## 謝辞

本論文は、鳥取大学大学院工学研究科に在学中、大観光徳教授のご指導の下に行われた研究成果を一冊の論文に纏めたものであります。本研究の遂行および本論文の作成にあたり、私のまとまりのないデータ解析と説明からその事象の本質と原因を正確に汲み取って頂き、それらに私の理解が至るまで何度も的確かつ丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました大観光徳教授に厚く御礼申し上げます。また、博士論文を纏めるにあたりご指導頂きました坂口裕樹教授、市野邦男教授に深く感謝致します。

学会期間中などのお忙しい時間を縫って、私の本論文の重要な骨子となるデータの解析方法やその解釈について大変貴重なアドバイスを頂いた、徳島文理大学の國本崇教授、山形大学の北浦守教授に深く感謝致します。

SPring-8 での実験ならびに XAFS のデータ解析などについてとてもご丁寧にご指導頂きました（財）高輝度光科学研究センターの本間徹生博士に深く感謝致します。

本研究の第一原理計算に関するご指導を賜りました、関西学院大学の小笠原一貞教授、名古屋大学の渡邊真太助教に心より深く感謝致します。

鳥取大学大学院工学研究科の博士後期課程の入学の機会を与えて頂き、3年間に渡りご支援頂きました、デンカ株式会社 代表取締役社長 吉高紳介氏、同常務執行役員 清水紀弘氏、同先進技術研究所長 吉野信行氏、同元中央研究所 基礎研究部長 伊吹山正浩氏、同元機能性セラミックス研究部長 山田鈴弥氏、同現機能性セラミックス研究部長 廣津留秀樹氏に深く感謝申し上げます。

私の博士課程入学に関して、本研究に用いる蛍光体材料のご提供を快く引き受けて頂き、また機構内で実験を行うことなどに対して便宜を図って頂きました国立行政法人物質材料研究機構サイアロンユニット 広崎尚登フェロー、同サイアロンユニット 武田隆史氏、同サイアロンユニット 舟橋司朗氏、同先端材料解析研究拠点 原子構造物性分野 表界面物理計測グループ 石井真史氏に心より深く感謝致します。

国際会議や、SPring-8 での実験などに関して大変お世話になり、また本論文を



纏めるにあたり議論に加わって下さり，研究活動全般でサポート頂いた鳥取大学工学部附属先端融合研究センター 石垣雅氏には心より深く感謝申し上げます。また，SPring-8 での実験を行い，研究データ等についてご協力頂いた，鳥取大学大学院工学研究科情報エレクトロニクス専攻電子物理工学研究室 景山洋至氏（現三菱電機株式会社），岡田将弘氏，並びに電子物理工学研究室内の在学学生，卒業生の方々に感謝致します。

末筆ではありますが，博士課程進学を快く承諾し，いかなる状況においても私を支え，応援してくれた ひと美，秀 に心から感謝の意を表し，謝辞と致します。