

赤色発光イオン(Mn⁴⁺)周辺の局所構造解析に基づく LED 用赤色蛍光体設計技術の高度化(1)

Sophistication of Design Technique for Mn⁴⁺ Activated Red Phosphors Based on the Local Structure Analysis around Mn⁴⁺

小笠原 一禎^a, 本間 徹生^b, Novita Mega^a, 名越 光^a, 下村 康夫^c, 上田 恭太^c,
洪 炳哲^c, 大石 敦史^c

Kazuyoshi Ogasawara^a, Tetsuo Honma^b, Novita Mega^a, Hikari Nagoshi^a, Yasuo Shimomura^c, Kyota Ueda^c,
Byungchul Hong^c, Atsushi Ohishi^c

^a 関西学院大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c(株)三菱化学科学技術研究センター

^aKwansei Gakuin University, ^bJASRI,

^cMitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center

Discrete variational multielectron (DVME)法を用いた白色 LED 用狭帯域赤色蛍光体の材料設計指針構築の第一歩として、K₂SiF₆:Mn⁴⁺、K₂GeF₆:Mn⁴⁺、K₂TiF₆:Mn⁴⁺赤色蛍光体及び K₂MnF₆ の Mn⁴⁺ 周りの局所構造を X 線吸収微細構造 (XAFS) により調べた。Mn-K 吸収端 EXAFS スペクトルより求めた動径構造関数から、4 つの試料の Mn⁴⁺ と第一配位子との距離は、母体の Mn, Si, Ge, Ti と第一配位子との結合距離が大きく異なるにも関わらず、ほとんど同等であった。

キーワード： 白色 LED、蛍光体、Mn⁴⁺、XAFS、DVME 法

背景と研究目的：

近年、従来よりも高効率・高演色性を有する白色 LED ランプのニーズが高まってきた。白色 LED の高効率化と高演色化を図るために、青・緑・赤の 3 波長の中でも人間の目の視感度が高い波長近傍のみで狭帯域発光する蛍光体の使用が求められてきた。特に、赤の狭帯域に発光する蛍光体、K₂SiF₆:Mn⁴⁺、K₂GeF₆:Mn⁴⁺、K₂TiF₆:Mn⁴⁺、を使用した白色 LED ランプが GE やフィリップス等の LED ランプメーカーから提案されてきた。

しかしながら、これら 3 つの赤色蛍光体の特性は市場の要求を満たすには不十分なものであった。そのため、新規狭帯域赤色蛍光体を新たに研究・開発する必要が生まれ、その材料設計指針の構築が大きな課題となってきた。

関西学院大学は、発光材料の光学スペクトルの予測が可能な第一原理計算の一つである DVME 法を用い、材料設計の指針構築に理論的な根拠を示してきた。前述の赤色蛍光体 K₂SiF₆:Mn⁴⁺、K₂GeF₆:Mn⁴⁺、K₂TiF₆:Mn⁴⁺においても、付活された Mn⁴⁺ 周りの環境に注目し、発光準位のエネルギーを予測すると共に、理論計算における課題と解決策を示してきた。具体的には、DVME 法による Mn⁴⁺ の発光準位予測の際に、3 つの母体結晶の原子位置をそのまま使用すると、予測値と実測値との差が大きいことを認めた[1]。一方、第一原理計算プログラム CASTEP により構造最適化を行うと、実際に少量付活する Mn⁴⁺ イオン周りの格子緩和による F⁻ の位置ずれが予測できるため、最適化後の原子位置を用いて DVME 計算を行うことで、Mn⁴⁺ の発光特性の予測の精度が向上することを確認した。しかし、CASTEP 法等により得られる原子位置の予測値の正誤の判定は間接的であり、DVME 法で予測した光学スペクトルとその実測との差を通じてのみであることが懸念点であった。更に、発光特性の差が大きいとき、DVME 法の計算手法に問題があるのか、原子位置の見積もりが誤っているのか判別できなかった。この問題を解決するために、CASTEP 法等により構造最適化された原子位置と、XAFS スペクトルより求めた Mn⁴⁺-F 距離の実測値を比較することで、CASTEP 法による予測の妥当性を確認する。その結果を基に、より高精度な材料設計指針の構築を検討したい。

実験：

測定は標準試料として K_2MnF_6 を用いると共に、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ の 3 種類の赤色蛍光体を用いて行った。3 種類の赤色蛍光体において、 Mn^{4+} はそれぞれ Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Ti^{4+} に置換されている。3 種類の蛍光体の発光イオン (Mn^{4+}) 濃度は、いずれも 5 mol.% として合成した。試料は粉末であり、測定の必要に応じて直径 10 mm のペレットに成形した。

XAFS スペクトル測定は、産業利用ビームライン BL14B2 を用いて行った。測定においては、試料の Mn-K 吸収端 XAFS スペクトルを、Si(111)二結晶分光器を用い、蛍光法にて測定した。まず、室温にて 4 種類の試料の測定を行い、次いで、10K にて K_2MnF_6 を除く 3 種類の赤色蛍光体の測定を行った。

Mn-K 吸収端 XAFS スペクトルの XANES 領域からは各試料中の Mn が示す電子状態(価数)を解析し、EXAFS 領域からは Mn^{4+} 周りの局所構造を解析した。

結果および考察：

図 1 に、室温における K_2MnF_6 及び $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ 、 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 、 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}$ の Mn-K 吸収端 XAFS スペクトルを示す。図 1 より、全ての試料において、Mn は Mn(IV) として観察され、 Mn(II) はほとんど存在しないことが確認された。

図 2 に、室温における K_2MnF_6 及び $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ 、 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 、 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}$ の Mn^{4+} 周りの動径構造関数を示す。なお、 $k^3\chi(k)$ におけるフーリエ変換の範囲を $2 - 14 \text{ \AA}^{-1}$ とした。図 2 より、全ての試料において、実測した Mn^{4+} と第一配位子との距離は、母体の Mn, Si, Ge, Ti と第一配位子との結合距離が大きく異なるにも関わらず、ほとんど同じであった。これは 10 K での測定においても同様であった。この結果は、平均的な結晶構造よりも Mn^{4+} 周りの局所的な構造が優先されていることを示しており、非常に興味深い。

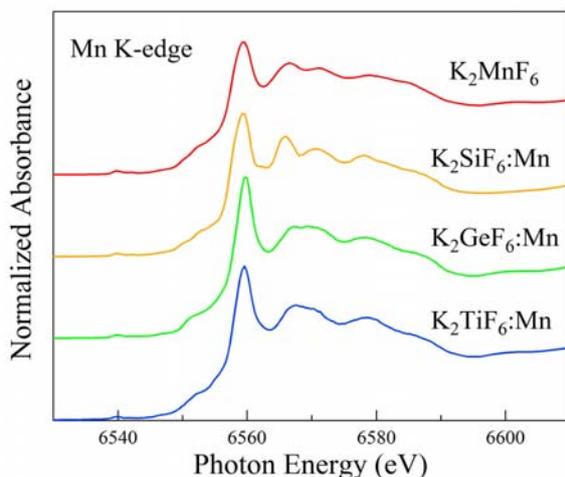


図 1. 室温における、 K_2MnF_6 及び $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ 、 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 、 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}$ の Mn-K 吸収端 XAFS スペクトル

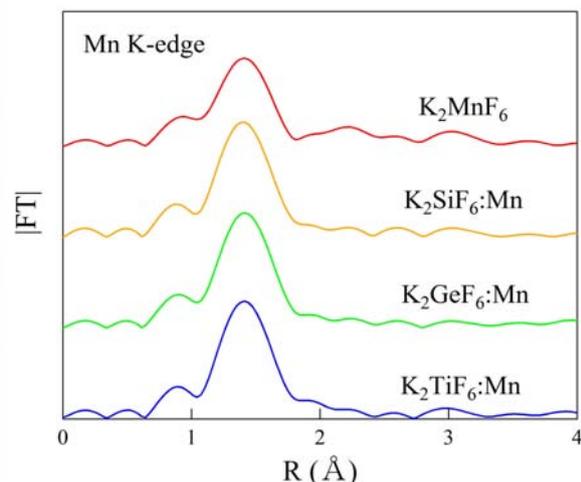


図 2. 室温における K_2MnF_6 及び $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ 、 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 、 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}$ の動径構造関数

図 3 に、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ の発光スペクトルを示す。図 3 より、これらの Mn^{4+} 付活蛍光体はほとんど同等の波長に発光する。ホストの種類に関わらず Mn^{4+} と第一配位子の距離がほとんど等しいという今回の結果は、発光波長の観点からも矛盾を生じない。

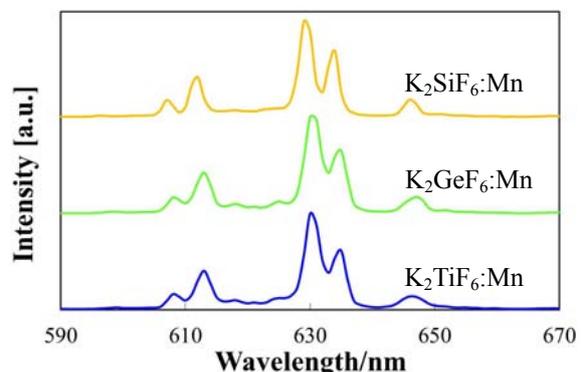


図 3. $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ 、 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 、 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}$ の発光スペクトル

結言：

K_2MnF_6 、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ 、 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 、 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}$ における、 Mn^{4+} と第一配位子との結合距離はほとんど等しかった。この結果は蛍光体の発光波長の観点からも矛盾を生じない。以上の結果から、DVME 法による発光準位予測を行う際に、構造最適化された原子座標を適用することの必要性が強く示唆される。

今後の課題：

今回得た EXAFS スペクトルより導出する Mn^{4+} -F 距離の実測値と CASTEP 法による予測値を定量的に比較することにより、CASTEP 法による予測の妥当性を詳細に確認する必要があると考えられる。その結果に基づいて CASTEP 法の計算精度を向上させる方法を検討したい。その後、DVME 法による Mn^{4+} の発光特性の予測の精度を向上させ、蛍光体設計技術の高度化を図っていく。

参考文献：

[1] Mega Novita and Kazuyoshi Ogasawara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 022604 (6 pages) (2012).