

バナジウム酸塩化合物に基づくレア・アースフリー蛍光体の 発光メカニズムの解明と高機能化

[1] 組織

代表者：松嶋 雄太

(山形大学大学院理工学研究科)

対応者：原 和彦

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：

小南 裕子 (静岡大学電子工学研究所)

佐藤 茜 (山形大学大学院理工学研究科)

佐藤 友樹 (山形大学工学部)

高橋 秀明 (山形大学工学部)

[2] 研究経過

日常で使用される照明やディスプレイなどの光電子関連デバイスには何らかの形で蛍光体を使用されている。そして、その蛍光体にはレア・アース(希土類元素)をはじめ、さまざまな希少元素が用いられている。持続的発展社会の実現には「希少元素に頼らない機能材料開発」が求められており、本プロジェクトではその一環としてレア・アースフリー蛍光体によるフルカラー実現を目指した材料開発を行っている。

初年度である本年度は、代表者がこれまで合成してきたバナジウム酸塩化合物蛍光体に着目した。一連のバナジウム酸塩化合物蛍光体の発光メカニズム解明し、機能向上へ向けた知見を得ることを目的とした研究を行った。

対応教員である原和彦静岡大学教授および小南裕子静岡大学准教授と連携しながら、主たる研究を山形大学にて実施した。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

本プロジェクトの結果、本年度は以下に示す研究成果を得た。

① X線構造解析による蛍光体結晶の構造パラメータの精密化

蛍光体の発光特性は、一般的に発光中心元素の周囲の局所的な配位環境に大きな影響を受ける。そこで、X線を用いた構造解析により結晶構造を決定すべく、良質の結晶性試料の作製を試みた。その結

果、青系蛍光体 $\text{Sr}_2\text{VO}_4\text{Cl}$ および $\text{Ca}_2\text{VO}_4\text{Cl}$ 、緑色系蛍光 $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の単結晶試料を得ることができた。これらの蛍光体については単結晶X線構造解析による構造精密化を行った。また、黄色蛍光体 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ および $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ では単結晶試料が得られなかったため、粉末X線回折によるRietveld解析を行った。その際、不純物相が生成しない条件検討を行った。

表1 バナジウム酸化合物と結晶構造精密化の状況

化合物	蛍光色	R_w/R 因子
$\text{Sr}_2\text{VO}_4\text{Cl}$	濃青	9.6 / 4.9% (単結晶 X線)
$\text{Ca}_2\text{VO}_4\text{Cl}$	青白	5.8 / 2.4% (単結晶 X線)
$\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$	緑	7.9 / 3.0% (単結晶 X線)
$\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$	黄	4.7 / 3.3% (粉末 X線)
$\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$	黄	7.8 / 4.9% (粉末 X線)

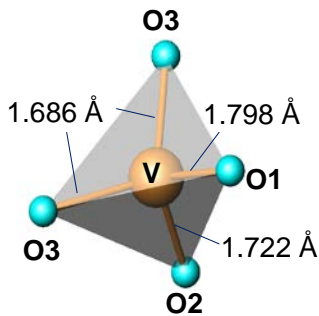
② 第一原理計算に基づく発光メカニズムの解明

X線構造解析により決定した原子配置に基づき、DV-X α 法による第一原理計算を行った。一連のバナジウム酸塩化合物蛍光体では、共通して VO_4 クラスタが発光中心として機能するにも関わらず、組成や結晶構造に応じて濃青色～黄色まで蛍光色が変化することが分かっている。一方で、その詳細な理由は不明であった。

今回、①の成果において決定された結晶構造に基づき第一原理計算を行った結果、発光中心となる VO_4 クラスタ中のV-O距離と発光エネルギーの間に負の相関を見出した。各蛍光体結晶中で発光中心となる VO_4 は歪んだ四面体構造をとっており(図1)、その歪みの度合いは組成により異なる。今回見出した相関は、 VO_4 四面体中で、中心のバナジウムから最も遠くに位置する酸素が発光エネルギーを決定しているというもので、四面体の4本のV-O距離の単純平均ではないことに関する物理的な意味を明確化することができた。

バナジウム酸塩化合物における蛍光の電子励起は $\text{O } 2p \rightarrow \text{V } 3d$ への電荷移動遷移であり、正四面体の対称性を基づいた表記で表わすと ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1, {}^1\text{T}_2$ となる。それに続く $\text{V } 3d$ 内での ${}^1\text{T}_1, {}^1\text{T}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1, {}^3\text{T}_2$ の非発光の緩和過程を経て、 $\text{V } 3d \rightarrow \text{O } 2p$ (${}^3\text{T}_1, {}^3\text{T}_2$

→ $1A_1$ の遷移により発光が引き起こされる。各種バナジン酸塩化合物に対する第一原理計算の結果は、価電子帯の上端($1A_1$)が、 VO_4 クラスタ中の一番遠い酸素の $2p$ 軌道によって形成されていることを示しており、最も遠い位置にある酸素が発光特性に対し支配的な役割を果たすことに対する理論的な裏づけを与えることができた(図2)。



※3つの酸素サイトが存在

Vからの距離・・・O1 > O2 > O3

図1 $Mg_3(VO_4)_2$ 中の VO_4 クラスタ

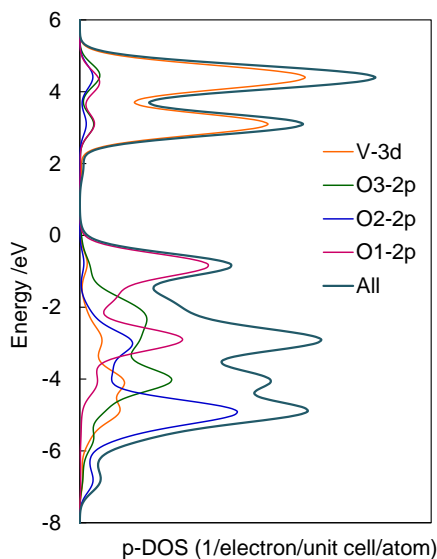


図2 V を中心としたクラスタを用いた計算で得られた p-DOS の結果。0 eV 付近の価電子帯の上端の状態密度は、最も V から離れた位置にある O1 が最も高いことが分かる。

また、第一原理計算を用いることで一部のバナジン酸の発光特性の違いを定性的に説明することができた。 $Zn_3(VO_4)_2$ と $Mg_3(VO_4)_2$ は、 Zn^{2+} と Mg^{2+} のイオン半径の類似性を反映して、ほぼ同じ結晶構造をとる。この結晶構造の類似性により、この二つの蛍光体で観察される黄色発光はほぼ同じスペクトル形

状を示す。しかしながら、両者には発光効率という点で大きな違いがあり、 $Zn_3(VO_4)_2$ が内部量子収率として約 60%を示すのに対し、 $Mg_3(VO_4)_2$ は 6%程度である。発光色については結晶構造の観点から説明ができるものの、これまで効率の違いを説明することはできなかった。それに対し、本プロジェクトでZnおよびMgをクラスタの中心とした分子軌道計算を行ったところ、亜鉛の $3d$ 軌道は酸素の $2p$ 軌道とかなりの割合で混成しており、価電子帯の状態密度を上げる役割を果たしていることが分かった。このような状態密度の差が発光効率の違いとして現れていることが示唆された。

(3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトでは蛍光体の特性を理解し、新しい材料設計に向けた知見を得るために、実験的な評価と第一原理に基づく理論計算を取り入れた蛍光体研究に取り組んだ。実験的には捉えにくい材料内部の電子状態を計算科学的手法で求め、実験的に明らかになった光学特性と比較することで、バナジン酸塩化合物蛍光体における発光メカニズムを明らかにすることができた。今後、励起状態解析の精度を上げることで、材料を実際に合成する前に蛍光特性を予測することができるようになることが考えられ、材料及び時間の節約や、材料開発の迅速化・効率化が期待される。既存のバナジン酸塩化合物蛍光体で実現できていない特性(例えば赤色や深い緑色発光)を持つ化合物探索において、結晶学的データを使ってスクリーニングを可能にするための足がかりを築くことができたと言える。

また、バナジン酸塩化合物の特性を明らかにする過程で、他の $3d$ 遷移金属の蛍光体の発光中心としての可能性も明らかになった。現在、バナジン酸塩化合物から対象を広げ、鉄などの豊富な元素に基づくレア・アースフリー蛍光体の開発を展開している。一連のレア・アースフリー蛍光体は、単に「希土類を使用しない」という成分上の利点だけではなく、性能の点で希土類蛍光体では実現できない革新的なイメージングデバイスをもたらす発光材料としての利用が期待できる。

[4] 成果資料

(1) 佐藤茜, 松嶋雄太, “結晶構造的アプローチによるバナジン酸塩化合物蛍光体の発光メカニズムの解明”, 日本セラミックス協会 2015 年年会 プログラム# 2B35S

出張報告

氏名：松嶋 雄太

所属：山形大学大学院理工学研究科

期間：平成27年3月17日

用務先：電子工学研究所

用務内容：研究取りまとめについての打合せ

主たる対応者：原 和彦