

氏名	Mega Novita
学位の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	甲理第161号(文部科学省への報告番号甲第559号)
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	2015年3月17日
学位論文題目	Theoretical Investigation on the Electronic Structures of Novel Red Phosphor Materials Based on Mn <sup>4+</sup> Ion and Its Isoelectronic Ions
論文審査委員	(主査) 教授 小笠原 一 禎 (副査) 教授 御 厨 正 博 教授 西 谷 滋 人

## 論文内容の要旨

近年、省エネルギー、高効率、長寿命などの観点から白色 LED が次世代の照明として注目されている。最も標準的な白色 LED は青色 LED と黄色蛍光体を組み合わせたものであるが、演色性が十分でないため、より自然な光源を実現するためには、赤色蛍光体を組み合わせる手法が望ましい。この方式に用いられる赤色蛍光体として、現在、窒化物に Eu<sup>2+</sup> をドーピングした蛍光体の実用化されているが、より安価な代替材料として Mn<sup>4+</sup> をドーピングした蛍光体が注目されている。フッ化物中に Mn<sup>4+</sup> をドーピングした蛍光体では発光特性の良いものが既に得られているが、安定性を考慮すると酸化物を母体結晶とすることが望ましい。しかしながら、酸化物中に Mn<sup>4+</sup> をドーピングした場合、発光波長が比較的長波長になってしまうため、これまでのところ、白色 LED 用赤色蛍光体に要求される 630 nm 付近の発光波長は得られていない。したがって、材料開発において、酸化物中の Mn<sup>4+</sup> における多重項エネルギー準位を制御するための設計指針の確立が強く望まれている。

論文提出者は、このような背景のもとで、Mn<sup>4+</sup> をドーピングした種々の新規フッ化物蛍光体について EXAFS の測定結果に基づいて格子緩和の効果を考慮した多重項の第一原理計算を行い、多重項エネルギーを決定する要因について詳細に解析した。また、酸化物母体結晶を用いた蛍光体の材料設計指針を確立することを目的として、MgO 中および α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の d<sup>3</sup> イオンについて、構造最適化計算に基づいて格子緩和を考慮した多重項の第一原理計算を行い、多重項エネルギー準位を決定する要因について詳細に解析した。

本論文は 5 章から成る。第 1 章は序論であり、本研究の背景として、白色 LED における赤色蛍光体の重要性について解説しながら、本研究を行うに至った動機や研究の目的について述べている。

第 2 章は計算手法の説明であり、本研究で用いた DVME 法の原理、計算プログラムの特徴、計算精度を向上させるための種々の補正、格子緩和を考慮するための手法、共有結合性や電子相関の効果を定量的に評価するための手法について述べている。

第 3 章は Mn<sup>4+</sup> をドーピングした種々の新規フッ化物蛍光体の電子状態に関する研究である。母体結晶の結晶構造及び EXAFS の測定結果から見積もった結合距離に基づいてモデルクラスターを作成し、多重項エネルギー準位の第一原理計算を行い、実験値の傾向を再現することを示すと共に、格子緩和、共有結合性、電子相関が多重項エネルギーに与える効果を定量的に解析している。

第4章は、 $Mn^{4+}$ をドーブした酸化物蛍光体の設計指針を得るための基礎研究であり、 $MgO$ および $\alpha-Al_2O_3$ 中の $d^3$ イオン ( $V^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ) について、第一原理バンド計算によって最適化された局所構造に基づいてモデルクラスターを作成し、多重項エネルギー準位の第一原理計算を行い、実験値の傾向を再現することを示すと共に、格子緩和、共有結合性、電子相関が多重項エネルギーに与える効果を定量的に解析している。更にルビーにおける多重項エネルギーの圧力依存性の起源を第一原理計算に基づいて解明している。

第5章では得られた結果と考察を要約し、結論としてまとめている。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、種々の新規フッ化物蛍光体中の $Mn^{4+}$ イオンおよび、 $MgO$ および $\alpha-Al_2O_3$ 中の $d^3$ イオンの電子状態解析に関する研究について述べたものである。本論文の新規性と重要な寄与をまとめると以下のようになる。

- (1)  $Mn^{4+}$ をドーブしたフッ化物蛍光体について、EXAFSの測定結果から見積もった結合距離で格子緩和を考慮したモデルクラスターを用いてDVME法による多重項エネルギー準位の第一原理計算を行うことで、実験値の傾向をよく再現できることを示すと共に、格子緩和、共有結合性、電子相関、対称性の低下が多重項エネルギー準位に与える影響を定量的に評価した。
- (2)  $MgO$ 中および $\alpha-Al_2O_3$ 中の $d^3$ イオン ( $V^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ) について、スピン分極を考慮した第一原理バンド計算による最適化構造に基づいて格子緩和を考慮したモデルクラスターを用いてDVME法による多重項エネルギー準位の第一原理計算を行うことで、実験値の傾向をよく再現できることを示すと共に、格子緩和、共有結合性、電子相関が多重項エネルギー準位に与える影響を定量的に評価した。
- (3) スピン分極を考慮した第一原理バンド計算による最適化構造に基づいて格子緩和を考慮したモデルクラスターを用いてDVME法による多重項エネルギー準位の第一原理計算を行うことで、実験的に得られているルビーの多重項エネルギー準位の圧力依存性をよく再現できることを示した。
- (4) ルビーにおけるRラインエネルギーの圧力依存性の第一原理計算結果から、圧力が増加するとCr 3d軌道を主成分とする分子軌道は収縮するが、電子間クーロン反発は小さくなることを見出した。論文提出者は、通常のNephelauxetic Effectと矛盾するこの現象をInverse Nephelauxetic Effectと呼び、その原因を第一原理計算に基づいて解析し、主要要因が電子相関効果によるものであることを明らかにした。

本論文に関連した研究成果は、論文提出者が筆頭著者となっている5編の査読付原著論文としてJournal of Physical Society of Japan, Japanese Journal of Applied Physics, ECS Transactions, Journal of Luminescenceに公表済みである。また、論文提出者はこれらの研究成果について若手研究者に与えられる4件の賞を受賞している。

審査委員会は提出された論文の内容を中心に論文提出者との面接及び詳細な質疑応答を行い、加えて公開の博士学位審査論文発表会を行った結果、著者が自立して研究活動を行うのに必要な研究能力及びその基礎となる学識を持っていると判断した。外国語能力については既に大学院外国語学力認定試験を合格しており、十分と判断された。

以上により、審査委員会は本論文提出者、Mega Novita氏が博士(理学)の学位を授与されるに足る資格を有するものと認める。