

## 希土類含有系のための新規計算化学手法を用いた PDP 用青色蛍光体 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ の電子状態計算

○大沼宏彰<sup>1</sup>・坪井秀行<sup>1</sup>・古山通久<sup>1</sup>・遠藤 明<sup>1</sup>・久保百司<sup>1,2</sup>・Carlos A. Del Carpio<sup>1</sup>・  
宮本 明<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1302)

<sup>2</sup> 科学技術振興機構さきがけ (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

<sup>3</sup> 東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10)

【緒言】希土類蛍光体はディスプレイ用をはじめとして幅広い分野で用いられており、さらなる性能の向上が望まれている。蛍光体の発光特性は発光中心原子だけでなく母体結晶に依存する部分が大いため、母体結晶を考慮した大規模モデルによる量子化学計算が蛍光体の設計に有効な指針を与える。しかし、従来法では、4f 軌道の存在により希土類含有系の計算が困難であるため、数十原子からなる完全結晶あるいは発光中心周辺のクラスターモデルによる検討が主なものであった。そこで、本研究では、希土類系のための新規量子化学計算手法を用いて、プラズマディスプレイパネル用青色蛍光体である  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (BAM:Eu<sup>2+</sup>) の電子状態計算を行った。

【計算方法】希土類 4f 軌道は希土類原子に局在化・縮退した状態となる。この希土類 4f 軌道の縮退状態を前提とした分子軌道変換アルゴリズムを開発した。これを当研究室独自の Tight-binding 量子分子動力学計算プログラム Colors に導入し、電子状態計算に用いた。

【結果および考察】はじめに、本手法の妥当性を検証するために、BAM:Eu<sup>2+</sup> 完全結晶 464 原子モデル(図 1)の電子状態計算を行い、密度汎関数法による計算結果および実験結果と比較した。本手法により得られた BAM:Eu<sup>2+</sup> の部分状態密度(PDOS)は価電子上端では O-2p 軌道が支配的、伝導帯下端ではカチオンの軌道が支配的なものであり、密度汎関数法による結果と一致した。また、得られた母体バンドギャップは 6.9 eV となり、実験的に得られる値 7.0 eV を良好に再現した。さらに、BAM:Eu<sup>2+</sup> の 450 nm の青色発光は Eu の 4f-5d 遷移に基づくものであり、相当する 2.8 eV の Eu 4f-5d gap が得られた。

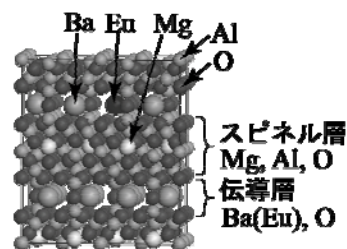


図 1 完全結晶モデル

実際の蛍光体には構造欠陥や表面・界面が存在しており、これらが発光特性へ大きな影響を及ぼすことが考えられる。そこで、BAM:Eu<sup>2+</sup> の Eu 配位酸素を欠陥させたモデルおよび粒子状モデルの電子状態計算を行った。粒子状モデルでは Eu を粒子表面近傍および粒子中央に配置した。図 2 に完全結晶モデルおよび欠陥モデルの PDOS を示す。比較のために占有 Eu-4f 軌道のエネルギー準位を 0 eV とした。完全結晶と比較し、欠陥モデルでの Eu-5d 軌道は低エネルギー側へシフトした。これは、Eu-5d 軌道から構成される反結合性軌道が、欠陥に伴い O-2p 軌道との相互作用が無くなったためと考えられる。また、酸素欠陥近傍に広がる占有軌道が Eu 4f-5d 間のエネルギー準位に形成されたことから、Eu 4f-5d 間の遷移確率の低下が予想される。続いて、図 3 に粒子状モデルと得られた PDOS を示す。PDOS では占有 Eu-4f 軌道のエネルギー準位を 0 eV とした。両モデルで表面準位の形成が確認でき、発光効率低下が示唆された。また、Eu を表面近傍に配置したモデルでは表面準位の影響により Eu-5d 軌道の分裂が変化し、発光色の変化が示唆された。

本手法により、大規模モデルの電子状態計算を行うことで、希土類蛍光体の有用な設計指針を得ることが可能となった。

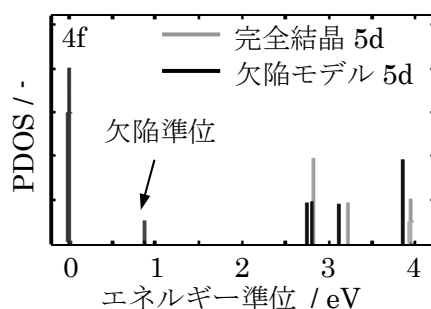


図 2 バルクモデルの PDOS

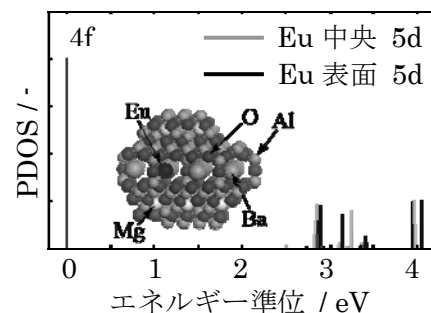


図 3 粒子状モデルとその PDOS