

統合化計算化学手法による希土類蛍光体の構造と電子状態との関連性の解明

○大沼宏彰¹、丹野裕明²、坪井秀行¹、古山通久¹、畠山 望¹、遠藤 明¹、高羽洋充¹、久保百司¹、Carlos Del Carpio¹、梶山博司²、篠田 傳²、宮本 明^{1,3}

¹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)

²広島大学大学院先端物質科学研究科半導体集積科学専攻 (〒739-8530 東広島市鏡山 1-3-1)

³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】プラズマディスプレイ用青色希土類蛍光体であるBaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺(BAM)をはじめとして、希土類蛍光体は幅広い分野で用いられている。性能向上のために、多くの実験が繰り返されているが、実験では得ることが困難な原子・電子レベルでの知見、すなわち、蛍光体の構造と電子状態・発光特性とを結び付けるデータの不足のため、飛躍的な進歩はほとんど見られていない。本研究では、統合化計算化学手法を用いて、BAMの構造と電子状態との関連性の解明を試みた。

【計算方法】温度などの条件の違いによる BAM の構造を予測するため、当研究室で独自に開発している統合化分子動力学計算プログラム“NEW-RYUDO”により分子動力学(MD)計算を行った。また、MD 計算により得られた結果をもとに量子化学計算用の BAM モデルを構築し、それらの電子状態計算を当研究室独自の Tight-binding 量子分子動力学計算プログラム“Colors”により行った。

【結果および考察】2320 原子からなる BAM モデルの MD 計算により、様々な温度下での構造を予測した。BAM 中の Eu サイトとしては Beavers-Ross(BR)サイト、anti-BR サイト、mid-oxygen(mO)サイトの3つが提唱されているが、いずれの温度においても Eu は BR サイトを中心に振動し、温度によらず BR サイトが支配的なサイトであることが示された。また、Fig. 1 に示すように温度の上昇に伴い Eu の振動範囲は大きくなり、1173 K では最大で mO サイトまで振動した。これから、温度上昇に伴う発光輝度の低下は格子振動増大による励起エネルギーの散逸に起因すると考えられる。この MD 計算結果を参考に、Eu 位置を BR サイトから mO サイト方向およびその逆方向へ移動させた 464 原子からなるモデルを 26 種作成し、それぞれの電子状態を求めた。Eu 位置により母体電子状態は大きく変化しなかったが、Eu 5d 軌道の寄与の大きな分子軌道の状態が大きく変化した。BAM 発光は Eu 4f と 5d 軌道間の電子遷移に基づくため、これらのエネルギー差に着目した。Eu 位置による f-d 間のエネルギー差および Eu 電荷の変化を Fig. 2 に示す。mO サイトと逆方向へ Eu 位置を変化させた場合は Eu の電荷と f-d 間のエネルギー差に相関関係が見られたが、mO サイト方向へ移動させた場合はこれらに相関関係は見られなかった。また、Eu を mO サイト方向へ移動させた場合、Eu とその周囲の O との共有結合性の増大が見られた。以上、Eu と周辺 O との位置関係と f-d 間のエネルギー差の間に関連性が見られた。すなわち、BAM 発光の温度特性の向上ためには Eu 位置の制御が重要であることが示唆された。

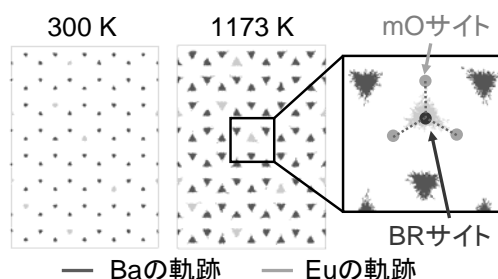


Fig. 1 300 K, 1173 KでのBa・Euの軌跡

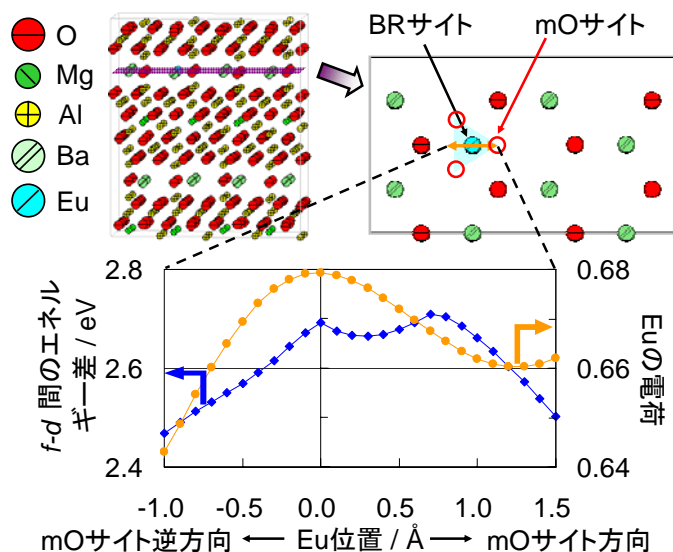


Fig. 2 Eu位置によるf-d間のエネルギー差・Eu電荷の変化