

1P07

量子化学計算と構造物性相関とによる蛍光体の結晶構造と励起・発光特性との因果関係の解明

○大沼宏彰¹, 山下 格¹, 芹澤和実¹, 三浦隆治¹, 鈴木 愛², 坪井秀行¹, 畠山 望¹, 遠藤 明¹, 高羽洋充¹, 久保百司¹, 宮本 明^{2,1}

¹東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6)

²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】 蛍光体は照明やディスプレイなど、広い範囲で応用されている発光材料である。応用デバイスでの蛍光体の励起は光によるものが多く、励起波長は蛍光体の重要な発光特性の一つである。しかし、蛍光体の励起波長の制御指針は無く、蛍光体は試行錯誤的な方法で開発されている。特に Eu^{2+} 発光は $\text{Eu } 4f$ 軌道と $5d$ 軌道間での電子遷移によるものであり、 Eu^{2+} 付活蛍光体は母体結晶により発光特性が大きく異なる。蛍光体開発効率の向上に向けて、設計指針が求められる。

本研究の目的は励起波長をターゲットとした蛍光体設計指針の提言である。本報告では、量子化学(QC)計算と定量的構造物性相関(QSPR)の2つの手法を用いて、 Eu^{2+} の $4f$ - $5d$ 軌道間電子遷移に起因する直接励起波長と蛍光体の結晶構造との関連性を解明することを目標とした。

【方法】 結晶構造と電子状態との関連性を解明するために、研究室独自の Tight-binding QC 計算手法を用いて青色発光蛍光体 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM: Eu^{2+}) の電子状態を求めた。

QSPR には重回帰分析を用いた。データには酸化物・硫化物・窒化物を母体とする既報の 30 の Eu^{2+} 付活蛍光体を用いた。QC の結果を基に、Eu 周辺の原子に由来する Eu の局所構造・局所相互作用を表す値として構造指数(SI)を定義して用いた。SI として短距離のものと長距離のもの2つを定義した。それぞれ、式(1)と(2)に示す。

$$SI(S: X) = \int_0^{r_{\max}} \{\exp(-R_{\text{Eu}-X} / \text{Bohr})\} dr \quad (1) \quad SI(L: X) = \int_0^{r_{\max}} \left\{ \left(\frac{\zeta_{\text{Eu}-X}}{\pi} \right)^2 \exp(-\zeta_{\text{Eu}-X} \cdot R_{\text{Eu}-X}) \right\} dr \quad (2)$$

X は元素あるいは周期表の族を示す。 $R_{\text{Eu}-X}$ は Eu と X 間の距離、Bohr はボーア半径(0.529 Å)である。また、 R_X はイオン半径である。 $\zeta_{\text{Eu}-X}$ は $(R_{\text{Eu}} + R_X)^{-1}$ である。SI は元素毎の合計値、s ブロックカチオンでの合計値など、13 種類を求めた。すなわち、短距離と長距離のもの2つで計 26 の SI を準備した。解析時はそのうち3つの SI を説明変数として用いた。目的変数となる直接励起波長 EX は次の手順で求めた。1) 励起スペクトルでの直接励起のピークの強度を求めた。2) 1)の半分の強度となる波長を求め EX とした。

【結果および考察】BAM: Eu^{2+} 電子状態計算の結果、 Eu^{2+} 発光に重要な Eu 5d 軌道は周辺 Ba 5d/O 2p 軌道と結合性/反結合性相互作用を生じていることが分かった。 Eu^{2+} の発光特性を記述するためには、第一近接のアニオンに加え、第二近接以降のカチオン的な原子が重要であることを示した。

QSPR による EX 予測値と実測値との比較を図1に示す。相関係数は 0.89 であった。得られた予測式を式(3)に示す。

$$EX = -43.38 \cdot SI(S:13\text{族}) + 0.32 \cdot SI(L:16) + 1.51 \cdot SI(L:13\text{族} + 14\text{族}) + 1.69 \quad (3)$$

3つの説明変数のうち、最も寄与が大きいのは $SI(L:13\text{族} + 14\text{族})$ であった。この結果からも、第一近接に加え、Al や Si などの第二近接以降に存在する p ブロックカチオンの重要性を示した。

以上、計算化学手法を用いて蛍光体の結晶構造と励起波長との関連性を解明した。電子状態計算から、これまで議論の対象となっていなかった第二近接以降の原子の重要性を示した。また、QSPR から Eu^{2+} 付活蛍光体の結晶構造を入力とした直接励起波長の予測式を提案した。

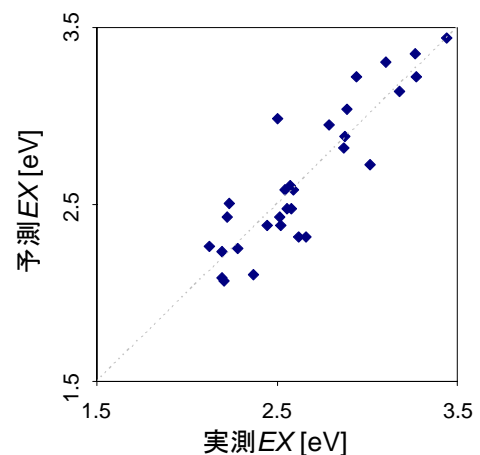


図1 EXの実測値と予測値との比較