19p-E11-11

第一原理計算を用いたアルカリ土類カルコゲナイド蛍光体の電子状態と発光特性の研究

First principles study for electronic states and luminescence properties of alkali-earth chalcogenide phosphors

シャープ，材料エネルギー技術研究所，○中野 博史，大江 昌人

○Hiroshi Nakano and Masahito Oh-e, Materials & Energy Technology Labs., Sharp Corp.

E-mail: hiroshi.nakano@sharp.co.jp

はじめに 周期系第一原理計算は凝縮系の物性を解析する上で有効な手段であるが，希土類を含む場合，開殻 f 軌道の計算手法や計算コストの点で問題が生じる[1]．典型的な無機蛍光体の１つであるアルカリ土類カルコゲナイド蛍光体(MX:Eu^{2+}; M=Mg, Ca, Sr; X=S, Se)も同様で母体材料の計算例はあるが，Eu ドープ後の状態についての計算による報告例はない．我々は，MX:Eu^{2+}の発光特性を電子状態から理解することを目的に，FLAPW (Full potential Linearized Augmented Plane Wave) 法に f 軌道のスピン状態の再現のための改良を加えることで，実験を系統的に説明できる MX:Eu^{2+}の電子状態を計算できた．

計算方法 汎関数に GGA 及び GGA+U を用いた．各母体 MX の格子定数・内部構造を最適化後，実験との一致を確認し，単位格子 32 個分のモデル $M_{31}X_{32}$:Eu^{2+}を作り内部構造を最適化した．

結果と考察 スピン状態再現用のアルゴリズムを実装した FLAPW 法[2]により，Eu^{2+}の半閉殻構造(スピン状態 S=7/2)を再現できた．Eu-4f 軌道と 5d 軌道の差 $E_{4f\text{-}5d}$ は過小評価されたが，M=Ca より M=Sr，Mg の方が，発光波長が短波長化する傾向を再現できた(図 1)．図 2 は CaS:Eu^{2+}と MgS:Eu^{2+}の，Eu-5d を主成分とする Kohn-Sham 軌道(Γ点)の密度分布を示す．MX:Eu^{2+}の Eu-5d は M=Ca 場合，Ca の d 軌道と混成するが，M=Mg の場合 Eu-5d は，Mg 由来の軌道と混成しないことを示す．MgS:Eu^{2+}が CaS:Eu^{2+}より短波長の発光を示すのは，母体カチオン Mg の d 軌道と Eu-5d の混成がないためと文献[4]では示唆されているが，今回の結果はこれと一致する．配位子場理論によれば，これらの結果は，Eu-5d と Ca-3d や Mg-3d とのエネルギー差から説明できる．

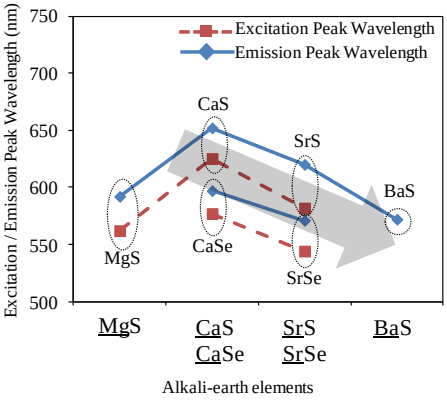

図 1 MX:Eu^{2+} (M=Mg,Ca,Sr; X=S, Se) の励起･発光スペクトルのピーク波長 [3] MX:Eu^{2+}は，元素 M が Ca・Sr・Ba と重くなると結晶場が弱くなり短波長化する．逆に，Mg は Ca より軽いが短波長化する．

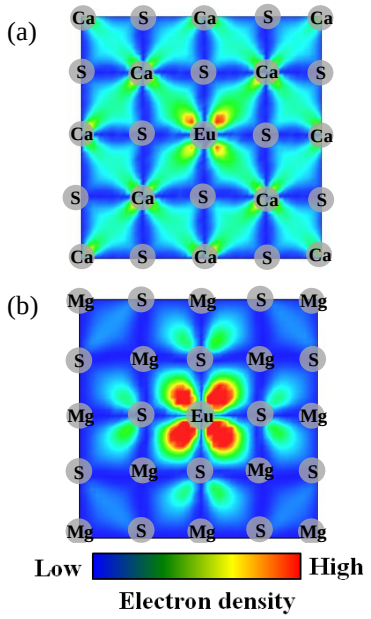

図 2 (a)CaS:Eu^{2+}と(b)MgS:Eu^{2+}の Eu-5d を主成分とする軌道

[1] M. Mikami, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2**, R3048 (2013), [2] http://elk.sourceforge.net/, [3] P. Dorenbos, *J. Lumin.*, **104**, 239 (2003), [4] Onuma *et al*, *J. SID*, **18**, 341, (2010)

© 2014 年　応用物理学会