

Eu²⁺/Ce³⁺付活蛍光体の第一原理バンド計算: 結晶サイトエンジニアリング

First-principles band calculation of Eu²⁺/Ce³⁺-doped phosphors: crystal site engineering

Samuel Poncé¹, Yongchao Jia¹, 三上 昌義², Anna Miglio¹, Xavier Gonze¹ (1. ルーヴァン・カトリック大、2. (株)MCHC R&D シナジーセンター)

Samuel Poncé¹, Yongchao Jia¹, Masayoshi Mikami², Anna Miglio¹, Xavier Gonze¹ (1. Université Catholique de Louvain, 2.MCHC R&D Synergy Center, Inc.)

E-mail: mikami.masayoshi@mv.mchc-rdsc.co.jp

InGaN 青色発光ダイオード(LED)の発明により、照明・ディスプレイ用の蛍光体の研究開発の分野ではパラダイム・シフトがもたらされた。従来の紫外線励起ランプ用蛍光体は青色光で励起できないため、新母体探索が盛んとなった。特に酸窒化物・窒化物(以下、(酸)窒化物と略)は高い共有結合性を有することから Eu²⁺/Ce³⁺付活による青色励起・可視光発光が期待され、様々な(酸)窒化物蛍光体を実際に発見された。しかしながら、母体構造と発光特性の関係について理解が深まったとは言い難い状況にある。以前、著者の一人(三上)は発光色の傾向を説明する指標として共有結合性/イオン結合性ではなく誘電率(屈折率)を指標として用いることを提案した [1]。しかし、(酸)窒化物のように複数のカチオンサイトを有する結晶において、どのサイトに置換された Eu²⁺/Ce³⁺が実験で観測される発光を呈しているのかを理論的に説明するまでには至っていなかった。

そこで我々は発光状態における Eu²⁺/Ce³⁺最適化構造を第一原理バンド計算でモデル化することにより、発光中心同定に至った。本発表ではそのような2つの事例を紹介する。1) Ba₃Si₆O₁₂N₂:Eu²⁺ (室温で緑色発光)と Ba₃Si₆O₉N₄:Eu²⁺(低温のみ青緑発光、室温で消光)。これらは複数の Ba サイト (Eu 置換サイト)があるにも関わらず 発光スペクトル半値幅は比較的狭く、低温でも形状が変わらないことから発光中心は唯一と考えられていた。我々の計算により発光状態の Eu²⁺ 5d 準位がバンドギャップ内に生じるモデルは各々一つに定まることを見出した[2]。また温度特性の違いに関し auto-ionization モデル(発光状態 Eu²⁺ 5d 準位と伝導帯底のギャップ)から説明できた。2) LaSi₃N₅:Ce³⁺(青色発光)と La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺(黄色発光)。前者の La サイトは1種類、後者の La サイトは2種類であるが、発光状態におけるバンド構造から、後者について高対称性サイトが黄色発光中心、低対称性サイトが非発光中心と推定した。また、これらの発光色の違いも説明できた。

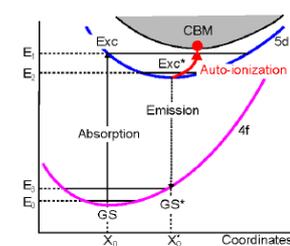
このような第一原理バンド計算による Eu²⁺/Ce³⁺発光サイトの解析アプローチは、従来の「結晶サイトエンジニアリング」の実験化学的アプローチ[4]と相補的な役割を果たすことが期待される。

[1] M.Mikami, ECS J.Solid State Sci.Technol. 2 (2013) R3048、及びその中の引用文献。

[2] S.Poncé, Y. Jia, M. Giantomassi, M. Mikami, and X. Gonze (submitted).

[3] Y. Jia, A. Miglio, S.Poncé, X. Gonze and M. Mikami (submitted).

[4]例えば Y. Sato *et al.*, Angew. Chem. Int. Edit., 53 (2014) 7756.



励起・発光、温度消光の説明図