

密度汎関数法による Eu^{2+} 賦活蛍光体ストークスシフトの系統的計算

Systematic calculation of Stokes shift in Eu^{2+} -doped phosphors based on density functional theory

阪公大工¹, 物材機構² ○(M2) 山田 太陽¹, 武田 隆史², 小山 幸典², 池野 豪一¹,
Osaka Metropolitan Univ.¹, NIMS.², [○]Taiyo Yamada¹, Takashi Takeda², Yukinori Koyama²,
Hidekazu Ikeno¹

E-mail: sl23015x@st.omu.ac.jp

【緒言】希土類イオンを賦活した無機固体結晶は、白色 LED 用の蛍光体材料として広く利用されており、現在も新規ホスト結晶の探索が活発に行われている。励起スペクトルと発光スペクトルのピークトップの差で表されるストークスシフトは、蛍光強度や発光の温度特性などに関連しており、新規蛍光体の開発において重要なパラメータとなっている。一方で、ストークスシフトとホスト結晶の定量的な関係は明らかになっておらず、効率的な新規蛍光体の探索のためにこれらの関係の解明が求められている。本研究では、 Eu^{2+} を賦活した蛍光体のストークスシフトを第一原理計算から系統的に計算し、ホスト結晶の化学組成や結晶構造がストークスシフトに与える影響を明らかにすることを目的とする。

【手法】本研究では、 Eu^{2+} 賦活蛍光体について、 ΔSCF 法を用いてストークスシフトを計算した。 ΔSCF 法は密度汎関数計算において 4f 軌道の電子 1 つを次のエネルギー状態に強制的に束縛することで励起状態を再現する。基底状態の安定構造における励起状態と基底状態のエネルギー差から吸光エネルギー、励起状態の安定構造における励起状態と基底状態のエネルギー差から発光エネルギーを求め、それらの差からストークスシフトを求めた。計算は GGA+ U 法を用い、Eu の 4f 軌道に $U=7.5\text{ eV}$ のハバード項を加えて行った。

【結果】フッ化物や窒化物などの Eu^{2+} 無機蛍光体 62 個について遷移エネルギーおよびストークスシフトを計算し、実験値と比較したグラフを Fig. 1 に示す。吸光・発光エネルギーはともに実験値より平均して 0.3 eV 程度過大評価される傾向にあるものの、傾向の再現に成功した。また、吸光エネルギーおよび発光エネルギーについて、過大評価分を補正した後の平均相対誤差はそれぞれ 5.7 %と 6.9 %となった。ストークスシフトは Ba を置換した系やストークスシフトの大きな系で過大評価される傾向があるものの、 CaF_2 や CaO などの対称性が高い系では精度良く再現することができた。発表では Eu^{2+} 賦活蛍光体について、ホスト結晶の構造とストークスシフトの関連性について議論する。

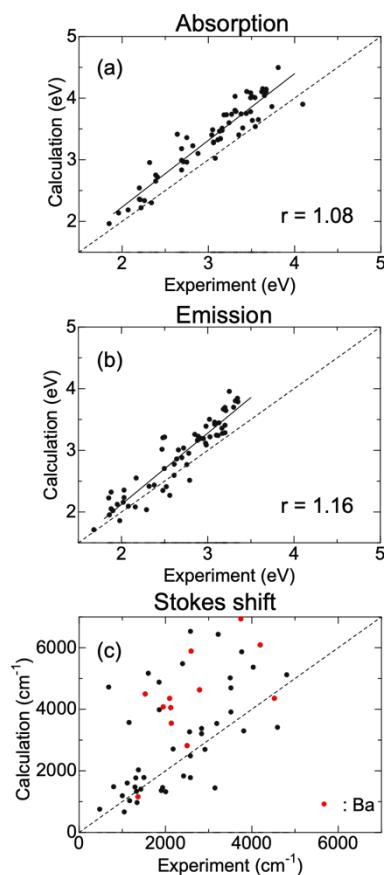


Fig.1. Comparison between experimental results and first-principles calculations: (a) absorption energy, (b) emission energy, (c) Stokes shift