

化学企業における第一原理バンド計算—蛍光体を中心に—

三上 昌義¹, S. Poncé², Y. Jia², X. Gonze²

1: (株)MCHC R&D シナジーセンター (mikami.masayoshi@mv.mchc-rdsc.co.jp)

2: Université Catholique de Louvain, Belgium

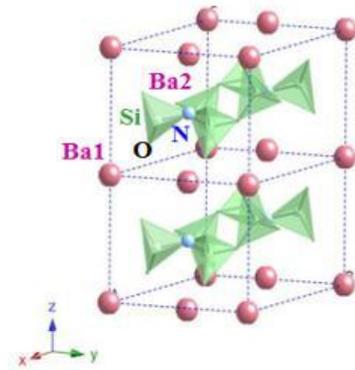
実験的パラメータに依拠しない電子状態の計算手法として密度汎関数法 (Density Functional Theory, 略称 DFT) があります。この DFT に基づくバンド計算 (第一原理バンド計算) により様々な物性値が予測されます。筆者は旧 三菱化成株式会社 (現 三菱化学株式会社) に入社以来、蛍光体などの無機結晶[1]から有機結晶[2]まで本手法を適用してきました。本発表では特に $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ 付活蛍光体での活用事例を紹介します。主な内容としては、次の通りです。

結晶構造予測: 酸窒化物の場合、酸素イオン・窒素イオンは X 線回折法では区別しにくく、原子位置決定は困難ですが、計算で尤もらしく構造予測できます。例えば CaAlSiN_3 構造から $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3$ や $\text{CaAlSiN}_3\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 固溶体構造を尤もらしく再現できます。また $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ 結晶構造 (図) の決定の際にも活用され、特許出願で結晶構造の同定結果を盛込むことが出来ました。

屈折率: 酸窒化物・窒化物蛍光体では屈折率の実験値は未報告のものが殆どですが、第一原理計算で推定できます。屈折率が大きいほど $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ 発光波長が長波長化するという経験則 [1] もあり、発光特性の理解の上でも重要です。

バンドギャップ・発光中心($\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$)の 5d 準位: 蛍光体などの光機能材料のバンドギャップは重要な物理量です。最近の密度汎関数法の進展により、バンドギャップ評価の誤差が数 eV 程度から 0.数 eV 程度にまで改善されました。但し $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ 付活蛍光体では伝導帯と発光中心の 5d 準位の位置関係が室温～高温の発光強度変化や残光特性を理解する上で重要ですが、この実測は困難です。

筆者は Gonze 研(ベルギー)との共同研究により、 $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ の 5d 準位の予測技術を構築してきました。その結果、 $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ の発光特性の傾向を理解できるようになりました。例えば、室温でよく光る狭帯域緑色蛍光体 $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ の場合、Ba1 と置換する Eu は緑色発光中心(5d 準位がバンドギャップ内)、Ba2 と置換する Eu は非発光中心(5d 準位が伝導帯内)と同定され、狭帯域発光となる起源がバンド構造から理解されました。一方、類似組成 $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (青緑蛍光体) が室温で消光する理由も Eu 5d 準位と伝導帯との位置関係から理解されます。この手法は「第一原理からの結晶サイト工学」として有望と考えています。



$\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$: 結晶構造。Ba1 と Ba2 が Eu と置換する。

References.

[1] M. Mikami, ECS J. Solid State Sci. Technol. 2, R3048 (2013).

[2] M. Mikami and S. Nakamura, Phys. Rev. B 69, 134205 (2004).

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