

# 第一原理計算による蛍光体の光吸収スペクトル予測技術

Technology to Predict Optical Absorption Spectra of Phosphors Utilizing *Ab Initio* Electronic Structure Calculation

相賀 史彦      平松 亮介      石田 邦夫

■ AIGA Fumihiko      ■ HIRAMATSU Ryosuke      ■ ISHIDA Kunio

白色LED（発光ダイオード）は、青色LEDと蛍光体を組み合わせた方式が主流であり、蛍光体は、光源である青色LEDの色、すなわち光の波長を変換する役割を担っている。この波長の変換過程は、(1)光吸収、(2)発光準位への緩和、及び(3)発光の三つの過程から成り、いずれの過程も高効率であることが求められる。

蛍光体の開発効率を向上させるため、今回東芝は、電子相関及びスピン軌道相互作用を考慮した第一原理計算により、蛍光体の光吸収スペクトルを予測する技術を開発した。この技術をフッ化カルシウム (CaF<sub>2</sub>) 結晶にドーブされた二価のユーロピウムイオン (Eu<sup>2+</sup>) に適用し、光吸収スペクトルの計算結果が実験結果の傾向と比較的よく一致することを確認した。

Most white light-emitting diodes (LEDs) are composed of a blue LED and phosphors that perform color conversion. The optical wavelength conversion process in the phosphors consists of the following three subprocesses: (1) absorption of light, (2) relaxation of the electronic state, and (3) emission of light. In order to obtain highly luminescent phosphors, it is necessary to enhance the efficiency of each subprocess.

To facilitate the development of highly efficient phosphors, Toshiba has developed a technology to predict the optical absorption spectra of phosphors in subprocess (1) utilizing *ab initio* electronic structure calculation taking into consideration the electron correlation and spin-orbit couplings. Through the application of this technology to divalent-europium (Eu<sup>2+</sup>)-doped calcium fluoride (CaF<sub>2</sub>) crystal, we have confirmed that the calculated absorption spectra of Eu<sup>2+</sup>-doped CaF<sub>2</sub> are in relatively good agreement with the experimental trends.

## 1 まえがき

白色LEDに用いられている蛍光体は、光源の青色LEDの色を変換する役割を担っている。色は光の波長に依存し、その変換過程は、(1)光吸収、(2)発光準位への緩和、及び(3)発光の三つから成り、いずれの過程も高効率であることが求められる。

蛍光体の開発効率を向上させるためには、(1)~(3)の全てを理論予測できれば理想的だが、(2)及び(3)は極めて困難である。一方、(1)の理論予測は有機系に対してはよく行われているが、母体結晶に不純物として発光中心がドーブされた無機系では、まだ汎用の方法論が確立していない。そこで東芝は、無機系蛍光体の光吸収スペクトルに対する理論予測技術の開発に着手した。

ここでは、蛍光体の材料であるユーロピウム (Eu) に着目し、母体結晶であるCaF<sub>2</sub>にEu<sup>2+</sup>がドーブされた蛍光体を用いた光吸収スペクトルの理論予測技術について述べる。

## 2 理論予測技術の概要

Eu<sup>2+</sup>は、蛍光体において非常に重要な役割を果たしており、例えば当社が開発したサイアロン蛍光体の発光中心は、緑色<sup>(1)</sup>及び赤色<sup>(2)</sup>ともにEu<sup>2+</sup>である。Eu<sup>2+</sup>は、結晶にドーブされると

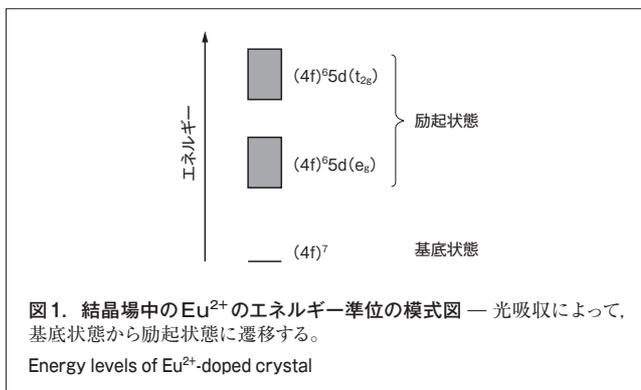


図1のように結晶場の影響を受けたエネルギー準位を形成する。ここで基底状態とは、もっともエネルギーの低い安定な状態であり、(4f)<sup>7</sup>は、4f軌道を7個の電子が占有した状態であることを示す。一方、(4f)<sup>6</sup>5d(e<sub>g</sub>)、(4f)<sup>6</sup>5d(t<sub>2g</sub>)は、基底状態からエネルギーの高い5d軌道に遷移した励起状態を示す。5d軌道は、周囲からの結晶場の影響で、5d(e<sub>g</sub>)及び5d(t<sub>2g</sub>)と呼ばれる軌道に分裂する。光吸収では、基底状態から励起状態への遷移が起こる。したがって、光吸収スペクトルを予測するには、基底状態だけでなく励起状態も理論解析する必要がある。

結晶場中のEu<sup>2+</sup>の理論解析には、従来、モデル化したハミルトニアンに基づく解析が行われてきたが、このモデルではバ

ラメータを経験的に決定する必要がある。しかし、材料設計ではパラメータを経験的に得るのは困難なので、従来モデルよりも第一原理的な解析が望ましい。

第一原理的な解析としては、周期境界条件のバンド計算を用いた解析が報告されているが、励起状態の解析は一般に難しい。一方、Seijoら<sup>(3)</sup>は、埋込み型クラスタモデル (ECM: Embedded Cluster Model) を用いた第一原理計算により、電子相関とスピン軌道相互作用を考慮した励起状態を計算している。種々のランタニド系の光吸収スペクトルについて計算を行っているが、Eu<sup>2+</sup>系に関する報告はなかった。

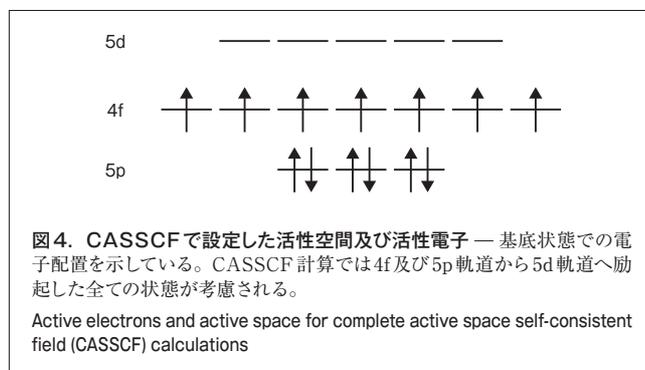
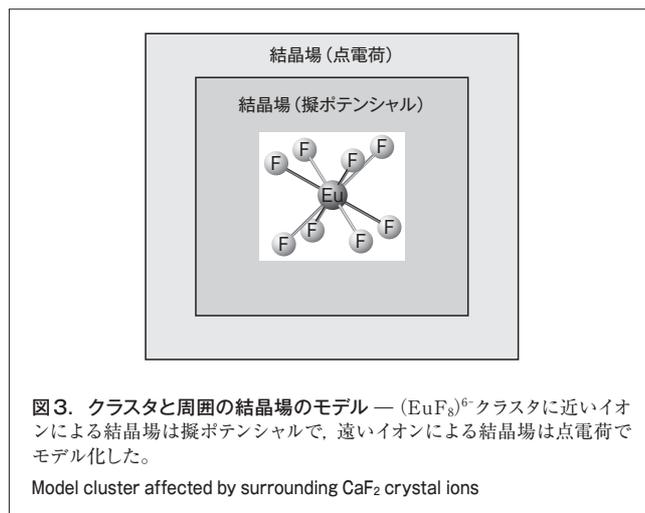
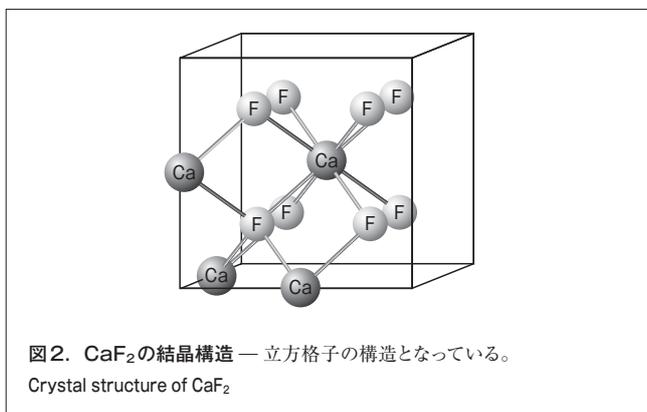
そこで当社は、ECMを用いた第一原理計算によるEu<sup>2+</sup>系の光吸収スペクトルの理論予測技術の開発を始めた。CaF<sub>2</sub>にドーブされたEu<sup>2+</sup>は、母体の結晶構造が単純で、理論予測技術の構築に適していることがわかり、これについての解析を進めた<sup>(4)</sup>。

### 3 モデルと計算方法

カルシウム (Ca) とフッ素 (F) の化合物であるCaF<sub>2</sub>の結晶構造を図2に示す。Eu<sup>2+</sup>は、二価のカルシウムイオン (Ca<sup>2+</sup>) を置換していると仮定し、発光中心を (EuF<sub>8</sub>)<sup>6-</sup>クラスタでモデル化した。

切り出した (EuF<sub>8</sub>)<sup>6-</sup>クラスタの電子状態を、周囲のCaF<sub>2</sub>の結晶場を考慮して量子力学的に求めた。結晶場は、図3のようにモデル化した。まず、Eu<sup>2+</sup>を中心とする一辺が4a<sub>0</sub> (a<sub>0</sub>はCaF<sub>2</sub>の単位格子の格子定数) の立方体に含まれる876個のイオンは、*ab initio* モデルポテンシャルと呼ばれる擬ポテンシャルでモデル化した。また、その外側にある一辺が7a<sub>0</sub>の立方体に含まれる3,554個のイオンは、点電荷でモデル化した。

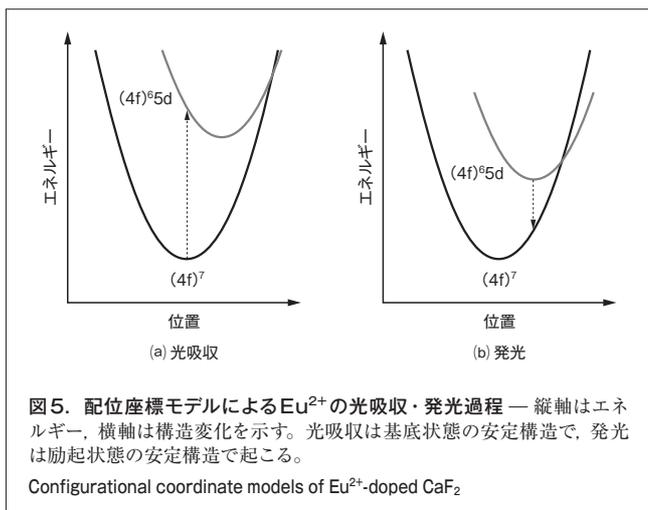
計算プログラムはMOLCAS<sup>(5)</sup>を用いた。励起状態は、凝縮退した多数の状態で構成されているため、静的電子相関を考慮する必要がある。したがって、各状態に対し、まず状態平均CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) 計算を行った。このとき、活性電子は図4の矢印で示



された電子であり、ここでは基底状態での電子配置を示してある。また、矢印の向きはスピンの向きを表しており、上向きがアップスピンで下向きがダウンスピンである。活性軌道空間は、図4に示すように、4f、5d、及び5p軌道とした。8重項状態は、基底状態及び35個全ての励起状態を計算で求め、6重項状態については、多数あるため(4f)<sup>7</sup>状態48個と(4f)<sup>6</sup>5d状態33個に限定した。

次に、CASSCFに対し、動的電子相関を2次摂動論で考慮するCASPT2 (Complete Active Space 2nd-order Perturbation Theory) 法による計算を行った。吸収及び発光過程は、配位座標モデルでは図5のように示され、光吸収では、基底状態のエネルギーが極小の位置が安定構造であり、ここから励起状態に電子が遷移する(図5(a))。したがって、光吸収スペクトルを計算するには、基底状態の安定構造を求める必要がある。そこで、8重項(4f)<sup>7</sup>基底状態について、全てのEu-F結合距離は等しいと仮定して、エネルギーが最小になるようにEu-F結合距離を最適化した。

結合距離の最適化計算は、今回のように(EuF<sub>8</sub>)<sup>6-</sup>クラスタに近接する結晶場を擬ポテンシャルでモデル化した場合は良好に行うことができたが、結晶場を全て点電荷としたモデルでは、結合距離の最適化計算を行うことができなかった。



最後に、CASPT2計算で得られた全ての8重項及び6重項状態を用いて、スピン軌道相互作用を考慮したRASSI-SO (Restricted Active Space State-Interaction Spin-Orbit) 法による計算を行った。このときのスピン軌道相互作用演算子には、AFMI (Atomic Mean-Field Integrals) 近似を用いた。

## 4 計算結果

### 4.1 Eu<sup>2+</sup>の計算結果

まず計算精度を検証するために、結晶にドーブされていない自由なEu<sup>2+</sup>イオンの計算を行った。CASPT2計算で得られたイオン化エネルギー及び遷移エネルギーを実験値と比較して示したのが表1である。計算結果は実験結果<sup>(6), (7)</sup>と比較的よい一致を示すことが確認できた。

次に、CaF<sub>2</sub>にドーブされたEu<sup>2+</sup>の計算結果について述べる。まず、CASPT2計算で8重項(4f)<sup>7</sup>基底状態でのEu-F結合距離を最適化したところ0.2410 nmとなり、CaF<sub>2</sub>結晶におけるCa-F結合距離(0.2366 nm<sup>(8)</sup>)よりも大きいことがわかった。このときの波動関数を解析すると、(4f)<sup>7</sup>の電子配置を示す主配置関数の係数は0.97となっており、他の状態の電子配置を示す配置関数がわずかに混合していることがわかった。

また、5p軌道の占有数は1.97で、5d軌道の占有数は0.02であり、活性空間に含めた5p軌道が今回のモデルにおける波

表1. CASPT2で計算されたEu<sup>2+</sup>自由イオンの特性

Calculated energies of free Eu<sup>2+</sup> ion at complete active space second-order perturbation theory (CASPT2) level

項目	遷移	計算結果	実験結果
イオン化エネルギー (eV)	Eu <sup>2+</sup> (4f) <sup>7</sup> <sup>8</sup> S → Eu <sup>3+</sup> (4f) <sup>6</sup> <sup>7</sup> F	25.26	24.92±0.10
遷移エネルギー (cm <sup>-1</sup> )	(4f) <sup>7</sup> <sup>8</sup> S → (4f) <sup>7</sup> <sup>6</sup> P	29,899	28,414
	(4f) <sup>7</sup> <sup>8</sup> S → (4f) <sup>6</sup> (5d) <sup>1</sup> <sup>8</sup> H	37,165	36,789

\* <sup>8</sup>S, <sup>6</sup>P, <sup>8</sup>H, 及び<sup>7</sup>Fはエネルギー状態を表す記号

動関数の記述に有効に寄与していることが確認できた。

### 4.2 光吸収スペクトルの計算結果

光吸収スペクトルの定量的な計算は、スピン軌道相互作用を考慮する必要がある。そこでまず、確認のためにスピン軌道相互作用を考慮しない励起エネルギー及び振動子強度をCASPT2で計算した。この結果を実験で得られた光吸収スペクトル<sup>(9)</sup>と比較して図6に示す。スピン軌道相互作用を考慮しなくても、光吸収スペクトルの定性的な傾向は再現していることがわかった。

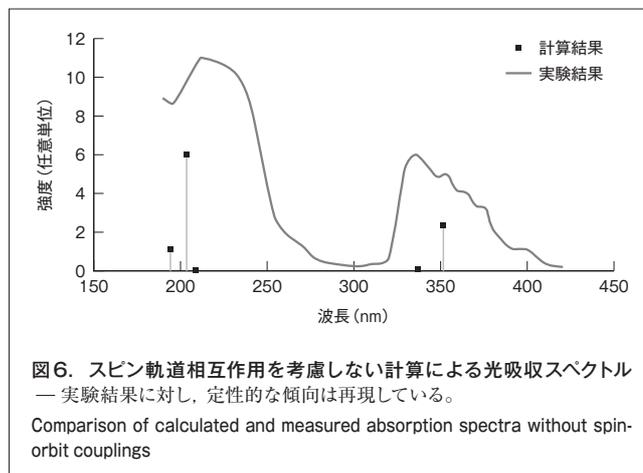
次に、スピン軌道相互作用を考慮した計算の結果について述べる。得られた基底状態は8重縮退しており、波動関数の解析から、8重項(4f)<sup>7</sup>配置が97.5%、残り2.5%が6重項(4f)<sup>7</sup>配置となっていることがわかった。1960年代の電子核二重共鳴 (Electron Nuclear Double Resonance) の実験報告<sup>(10)</sup>では、CaF<sub>2</sub>にドーブされたEu<sup>2+</sup>は、83%が8重項、17%が6重項とされており、この計算結果とは異なっている。今後、実験と理論の両面で検討が必要である。

また、励起状態の波動関数は、極めて多数の配置関数の混合で記述されており、特定の配置だけでは状態の性質を示すことができないことがわかった。

スピン軌道相互作用を考慮した計算で得られた光吸収スペクトルを、実験で得られた光吸収スペクトルと比較して図7に示す。計算から予測されるスペクトルは、計算で得られた線スペクトルのそれぞれをエネルギー領域で標準偏差σ=0.05 eVのガウス関数でブロードニングさせて足し合わせ、波長に変換したものである。波動関数の解析から、300~400 nm付近の吸収帯は4fから5d(e<sub>g</sub>)への励起で、200 nm付近の吸収帯は4fから5d(t<sub>2g</sub>)への励起であることが確認された。

300~400 nm付近の4fから5d(e<sub>g</sub>)への励起に相当する吸収帯は、実験結果を比較的良好に再現している。この技術を用いれば、理論的にも吸収スペクトルを予測できると考えられる。

今回の計算では、5p軌道を活性空間に含めたことで、光吸収スペクトルの計算結果は実験結果と比較的よい一致を示し



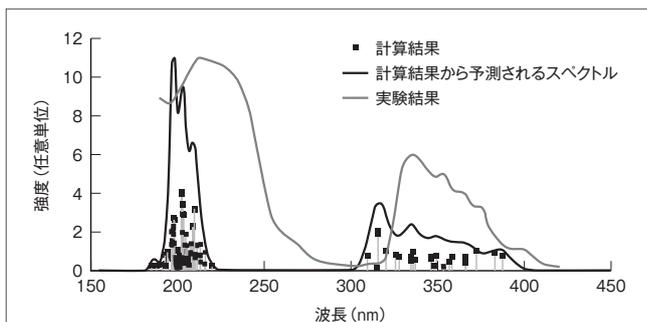


図7. スピン軌道相互作用を考慮した計算による光吸収スペクトル — 計算から予測される300 ~ 400 nm付近のスペクトルは、実験結果を比較的良好に再現している。

Comparison of calculated and measured absorption spectra with spin-orbit couplings

たが、5p軌道を活性空間に含めない計算で得られた光吸収スペクトルでは、吸収端が約50 nm短波長側にシフトしていた。

また、今回の計算では、電子の軌道を表す基底関数において、Fに対しては広い分布の電子運動を記述するためのdiffuse関数に加え、更に(EuF<sub>8</sub>)<sup>6-</sup>クラスタに最近接のCaに対しては擬ポテンシャルだけでなく基底関数を配置している。波動関数の解析から、これらはともに5d(t<sub>2g</sub>)軌道の記述に寄与しており、4fから5d(t<sub>2g</sub>)への励起に相当する200 nm付近の吸収帯に対するスペクトル強度の記述に寄与している。

## 5 理論予測技術の展開

適用する系に応じて計算モデルは検討する必要がある。例えば、今回のモデルではEu<sup>2+</sup>の最近接のイオンまでしか量子力学的に取り扱わなかったが、オルトケイ酸ストロンチウムバリウム((SrBa)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)<sup>(1)</sup>のような異常発光<sup>(2)</sup>を示す系は、いわゆる不純物捕捉励起子(Impurity Trapped Exciton)の影響で、より広がった励起状態が関与している場合がある。このような場合はクラスタサイズを大きくする必要があると考えられる。

また今回の系でも、4fから5d(t<sub>2g</sub>)への励起は母体結晶の伝導帯との相互作用が4fから5d(e<sub>g</sub>)への励起よりも強いと考えられ、クラスタサイズをより大きくすることで200 nm付近の光吸収スペクトルの予測が改善する可能性がある。

発光スペクトルの理論予測も今後の重要な課題である。図5に示したように、発光スペクトルを計算するには、発光に関与する励起状態の安定構造を求める必要がある。今回の系のように励起状態が多数の配置関数の線形結合となっている場合は、スピン軌道相互作用を考慮した計算で構造最適化を行う必要がある。励起状態は一般に広がっているため、結晶場の構造緩和に対する考慮が必要な場合もあると考えられる。また、対称性が低下して構造が安定化する場合もあると考えられる。引き続き、技術開発を進めていく。

## 6 あとがき

蛍光体の開発効率を向上させるため、結晶にドーブされたEu<sup>2+</sup>系蛍光体の光吸収スペクトルの第一原理計算による予測技術を開発した。CaF<sub>2</sub>にドーブされたEu<sup>2+</sup>に適用し、光吸収スペクトルの計算結果が実験結果とよい一致を示した。

今後、この技術を他の系にも適用して活用を図っていく。

## 文献

- (1) 福田由美 他. 高効率と高演色性をともに実現できる白色LED用緑色サイアロン蛍光体. 東芝レビュー. **64**, 4, 2009, p.60 - 63.
- (2) Fukuda, Y. et al. Luminescence Properties of Eu<sup>2+</sup>-Doped Red-Emitting Sr-Containing Sialon Phosphor. Applied Physics Express. **5**, 6, 2012, p.062102-1 - 062102-3.
- (3) Ning, L. et al. First-Principles Study on Structural Properties and 4f → 5d Transitions of Locally Charge-Compensated Ce<sup>3+</sup> in CaF<sub>2</sub>. Journal of Physical Chemistry C. **116**, 34, 2012, p.18419 - 18426.
- (4) Aiga, F. et al. *Ab initio* theoretical study of 4f → 5d transitions in Eu<sup>2+</sup>-doped CaF<sub>2</sub>: (2) Augmented-basis-set-study. Journal of Luminescence. doi:10.1016/j.jlumin.2014.12.062, 2015.
- (5) Karlstrom, G. et al. MOLCAS: a program package for computational chemistry. Computational Materials Science. **28**, 2, 2003, p.222 - 239.
- (6) Cao, X. et al. Basis set limit extrapolation of ACPF and CCSD (T) results for the third and fourth lanthanide ionization potentials. Chemical Physics Letters. **349**, 5-6, 2001, p.489 - 495.
- (7) Sugar, J.; Spector, N. Spectrum and energy levels of doubly ionized europium (Eu III). Journal of the Optical Society of America. **64**, 11, 1974, p.1484 - 1497.
- (8) Barandiaran, Z.; Seijo, L. On the Bond Length Change upon 4f<sup>1</sup> → 5d<sup>1</sup> Excitations in Eightfold Coordination: CaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> Cubic Defects. Theoretical Chemistry Accounts. **116**, 2006, p.505 - 508.
- (9) Kobayashi, T. et al. Fluorescence lifetime and quantum efficiency for 5d → 4f transitions in Eu<sup>2+</sup> doped chloride and fluoride crystals. Journal of Luminescence. **21**, 3, 1980, p.247 - 257.
- (10) Baker, J. M.; Williams, F. I. B. Electron Nuclear Double Resonance of the Divalent Europium Ion. Proceedings of the Royal Society A. **267**, 1329, 1962, p.283 - 294.
- (11) Hiramatsu, R. et al. Tb<sup>3+</sup> luminescence by energy transfer from Eu<sup>2+</sup> in (Sr, Ba)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phosphor. Journal of Applied Physics. **106**, 9, 2009, p.093513-1 - 093513-7.
- (12) Dorenbos, P. Energy of the first 4f<sup>7</sup> → 4f<sup>6</sup>5d transition of Eu<sup>2+</sup> in inorganic compounds. Journal of Luminescence. **104**, 4, 2003, p.239 - 260.



相賀 史彦 AIGA Fumihiko, D.Sci.

研究開発統括部 研究開発センター 有機材料ラボラトリー主任研究員, 博士(理学)。計算化学による材料の解析に従事。日本化学会, 応用物理学会, 日本表面科学会会員。Organic Materials Lab.



平松 亮介 HIRAMATSU Ryosuke

研究開発統括部 研究開発センター 電子デバイスラボラトリー研究主務。蛍光体材料の研究・開発に従事。応用物理学会, 蛍光体同学会会員。Electron Devices Lab.



石田 邦夫 ISHIDA Kunio, Ph.D.

研究開発統括部 研究開発センター 電子デバイスラボラトリー主任研究員, 博士(理学)。蛍光体材料の研究・開発に従事。日本物理学会, 米国物理学会, 日本光学会会員。Electron Devices Lab.