

蛍光体のための発光効率算出シミュレータの開発と Eu²⁺付活蛍光体への応用

○大沼宏彰¹, 山下 格¹, 芹澤和実¹, 鈴木 愛², 坪井秀行¹, 畠山 望¹, 遠藤 明¹,
高羽洋充¹, 久保百司¹, 宮本 明^{2,1}

¹東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1302/701)

²東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1302)

【緒言】発光材料の種類によらず、材料開発において効率向上はひとつの命題である。蛍光体の発光効率は、発光プロセスに関与する3つのステップの積によって与えられる：(1) 外部エネルギーの吸収、(2) 励起エネルギーの移動、(3) 励起電子と励起正孔の再結合による発光。

本研究では、(2)と(3)のステップを追跡することで蛍光体結晶中の励起エネルギー分布および発光効率を求める方法を開発した。また、開発した方法を赤色発光 SrS:Eu²⁺蛍光体へと応用した。

【方法】励起状態として一電子励起電子状態 Ψ_i のみを考え、それらと基底状態の電子状態 Ψ_g により発光プロセスを記述できるとした。また、状態遷移の形態としては、電気双極子遷移および無輻射遷移を考慮した。この仮定の下で定常状態での各励起状態の遷移速度方程式を構築した。

$$\frac{dN\{\Psi(i)\}}{dt} = I_{in} \cdot a_i + \sum_j \{k_{ji} \cdot N(\Psi_j) - k_{ij} \cdot N(\Psi_i)\} \quad (\text{eq.1})$$

ここで、 t , I_{in} , a_i , N , k はそれぞれ、時間、照射光強度、吸収係数、状態数、遷移速度である。内部量子効率 Q_{in} は、遷移速度と各状態数の寄与とを用いて次式から求めることができる。

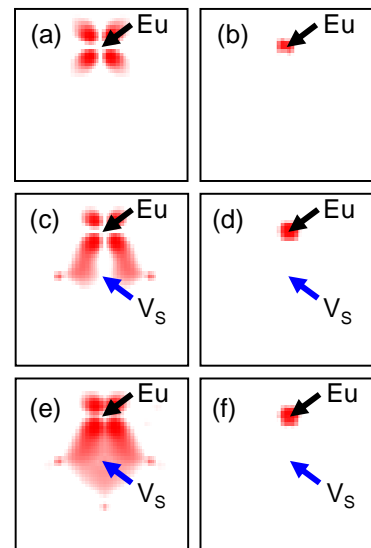
$$Q_{in,i \rightarrow g} = \frac{k_{i \rightarrow g}}{k_{i \rightarrow g} + \sum_j k_{i \rightarrow j}} \times \frac{N(\Psi_i)}{\sum_j N(\Psi_j)} \quad (\text{eq.2})$$

電子状態計算および電気双極子遷移速度の算出には、独自の Tight-binding 量子化学計算プログラム Colors を用いた。SrS:Eu²⁺理想結晶モデル(64 原子)および SrS:Eu²⁺硫黄欠損(V_S)モデル(63 原子)を計算に用いた。また、Eu 4f-5d 軌道間の直接遷移および、SrS 母体バンドエッジでの母体励起の2つ励起方法を考えた。

【結果および考察】計算により得られた励起エネルギーの空間分布を図1に示す。理想モデルでは、励起正孔が Eu 周辺に局在しているのに対し、励起電子はより空間的に広がっていた。これは、それぞれの存在確率が最も高かった Eu 4f 軌道および Eu 5d 軌道を反映している。この結果は励起方法に依存しなかった。一方、V_Sモデルにおいては、励起電子の分布は理想モデルのものと大きく異なった。これは、直接励起では V_S による Eu 5d 軌道の広がりの変化を反映している。また、母体励起では V_S 準位において励起電子の存在確率が大きくなったことが反映されている。

Q_{in} の算出値を表1に示す。理想モデルでは、直接励起と母体励起とで同値が得られた。これは母体励起の場合も効率的なエネルギー移動が行われたことによる。一方で、V_Sモデルでは母体励起の場合に直接励起よりも Q_{in} は小さかった。これは V_S を中心に広がる V_S 準位が励起エネルギー消失点として働くためである。

本研究では蛍光体結晶中の励起エネルギー分布および発光効率の算出方法を開発した。これにより、発光効率の算出および構造欠陥が発光効率へ及ぼす影響の検討が可能となった。



寄与: 大 小

図1 励起エネルギー分布
(a), (b): 理想モデル直接励起
(c), (d): V_Sモデル直接励起
(e), (f): V_Sモデル母体励起
(a), (c), (e): 励起電子分布
(b), (d), (f): 励起正孔分布

表1 Q_{in} 算出結果

モデル	励起	Q_{in} (%)
理想	直接	100.0
理想	母体	100.0
V _S	直接	65.9
V _S	母体	14.9