密度汎関数法によるZnS蛍光体の発光機構解析

Density Functional Studies on the mechanism of fluorescence for ZnS with dopants

奥本 佐登志*

高畑 昌弘**

Satoshi Okumoto

Masahiro Takahata

硫化亜鉛(ZnS)の母体結晶に発光元素(Mn, Cu および Eu)を添加した蛍光体において、結晶をクラスタによりモデル化し、添加元素のスピン多重度が発光過程で変化することを考慮して密度汎関数法による電子状態計算を用いることによって、その発光機構を理論的に解明した。これにより、おのおのの実測値に近い発光波長の計算値が得られ、本計算方法の有効性が実証された。また、発光過程を分子軌道により考察した結果、ZnS:Mn は母体結晶で吸光して Mn 上で発光すること、ZnS:Cu は発光の際に母体結晶から中心の発光元素へと電子移動が起こること、および ZnS:Eu は Eu に電子が流れ込んだ電荷移動状態が発光に関与することがわかった。

The fluorescence mechanisms of fluorescent substances consisting of zinc sulfide (ZnS) as host crystal and light-emitting elements (Mn, Cu and Eu) as additives have been analyzed by modeling the crystal with cluster models and applying electronic-state calculations based on the density functional method by assuming that the changes in the spin multiplicity of the doped element occur during the light-emitting process. The calculated values of the fluorescence wavelength is sufficiently close to the measured values, indicating the effectiveness of the calculation method. The studies of the light-emitting process by the use of the molecular-orbital method have elucidated that ZnS: Mn absorbs light in the host crystal and the light emits on Mn, that ZnS: Cu causes the electrons to transfer from the host crystal to the doped element during light emission, and that the charge transfer state of ZnS: Eu in which the electrons around Eu flow close to Eu is essential in the excited state of Eu.

1. ま え が き

LED 蛍光体は低エネルギー供与で高効率発光の要請に応え得る,低環境負荷の次世代照明用材料として注目されている。現在,白色光への適用に対しては,3原色の各蛍光体材料の輝度および演色性の向上が課題となっている。

蛍光体材料の開発において、発光元素周辺の局所構造を知り、発光機構を解明することは、原理・原則にのっとった材料開発を進めるうえで重要であり、これまでシミュレーションと実験の両面からアプローチを試みてきた。実験に関しては、放射光 SPring-8 を用いた結晶構造および発光中心元素周りの局所構造解析法の検討を行っている1)。

一方,シミュレーションに関しては、蛍光体の発光機構の理論的解明を目指して検討を行っている。一般的に蛍光体は、図1に示したように母体結晶と発光元素によって構成される。母体結晶は、多種類の元素により構成され、結

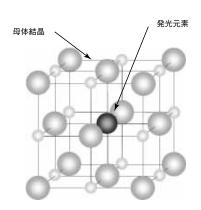


図1 蛍光体結晶の概念図

晶構造が複雑なものも多い。また、発光元素には、たとえばマンガン (Mn) や銅 (Cu) などの遷移金属や、ユーロピウム (Eu) やセリウム (Ce) のような希土類元素が用いられる。したがって、分子シミュレーションの観点から

^{* (}株)松下電工解析センター Matsushita Electric Works Analysis Center Co., Ltd.

^{**} 先行技術開発研究所 Advanced Technologies Development Laboratory

は、対称性が低く、電子状態が複雑となるため、解析が困難であり、これまで理論的に詳細な解析がされた事例はあまり多くない。

本稿では、母体結晶のモデルとして硫化亜鉛(ZnS)を用いた解析事例を紹介する。ZnS:Mn は実用されている代表的な蛍光体である。発光中心元素が Eu や Cu の場合についても実験報告は多いが、発光機構について完全には明らかになっていない $^{2)\sim7}$ 。これら三つの蛍光体の発光波長や電子状態について、密度汎関数法により解析した結果について述べる $^{8).9}$ 。

2. 計 算 方 法

ZnS に Mn^{2+} を添加した ZnS: Mn 蛍光体のオレンジ発光(発光波長約 585 nm)は実験的には古くから知られている $^{3).5}$ 。その発光メカニズムは、実験から図 2 のように ZnS のバンドギャップに相当するエネルギーによって基底 6 重項状態から励起され(吸収波長約 350 nm), ZnS から Mn へのエネルギー移動が起こり, Mn^{2+} の 4 重項から 6 重項への d-d 遷移による発光が起こるとされている $^{3).7}$ 。本研究では、まず ZnS: Mn のクラスタモデルを用い、密度汎関数法によって励起波長や発光波長を計算して実験値と比較し、 4 重項と 6 重項間の遷移について説明することにより計算法の妥当性を検証する。次に Cu や Eu に対して同様の計算を行い、発光波長を実験値と比較することにより妥当性を確認し、発光前後の電子状態の変化から発光機構について考察する。なお、本稿での実験値は、各文献 $^{2)}$ で記述されている数値を用いている。

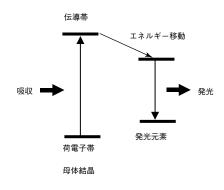


図2 発光の概念図

2.1 モデルの作成

図 3 に、ZnS の結晶構造(閃亜鉛鉱型:空間群 $F4\bar{3}$ m, a=5.406 Å)から、四面体(Td)対称に切り出したクラスタモデル($Zn_{12}S_{16}$ Mn) 6 を示す。ZnS: Eu に対しては Zn^{2+} と Eu^{2+} のイオン半径の大きさが 1.5 倍ほど異なるため、古典的な分子力学法を用いて歪ませたクラスタ構造を用いている。ZnS: Mn や ZnS: Cu の場合には、それぞれのイオン半径に大きな差がないことから、歪の効果は小さいと仮定して構造最適化は行っていない。

クラスタモデルの外周には、次の層の原子位置に点電荷を配置している。各点電荷を±1.0とした場合、合計で+6.0となり、クラスタ全体で中和する。

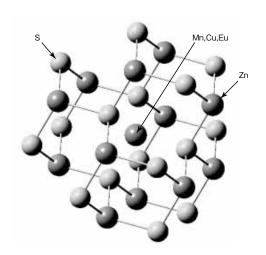


図3 ZnSクラスタモデル

2.2 電子状態計算

電子状態計算は、交換相関項を電子密度の汎関数として B3 LYP 関数で近似した密度汎関数法を用いる。Eu のような希土類元素に対しては相対論効果が重要であるため、基底関数は有効設ポテンシャルによって相対論効果が一部取り込まれている CEP-121 G を用いる。

図2の吸収部分の励起エネルギーの計算は、ZnS: Mnに対して、1電子励起して得られる電子配置を複数考慮することにより励起状態を記述する方法である時間依存密度汎関数(TD-DFT)法を使用する。発光波長については、添加元素のスピン多重度が発光過程で変化することを考慮し、発光前の状態と発光後の状態との全エネルギーの差によって計算している。

すべての計算は、量子計算プログラム $Gaussian 03^{*1}$ を用いて行っている。

3. 計算結果

3.1 ZnS: Mn

ZnS: Mnの解析結果について述べる。まず、基底6重項状態におけるMn上のスピン密度(α 電子密度と β 電子密度の差)の計算結果と模式図を図4に示す。スピン密度は4.50となり、スピンがMn上に集中している。すなわち、Mn²+はZnS結晶中に存在している場合においても、フリーのイオンと同じように基底状態ではd電子が5個の上向きスピン(α)をもった状態をとっていることを示している。Mnの5個の3d軌道はZnSの結晶構造の中で四面体対称場にあるので、結晶場理論から2個のe軌道と3個の t_2 軌道に分裂する30と考えられ、以下に示すように本計算結果も一致している。すなわち軌道を調べると、電子が詰まった軌道のうちで、エネルギーの一番高い

軌道 HOMO (highest occupied molecular orbital) が3重 に縮退しており、いずれも図5に示した α HOMO のよう に、中心の Mn の p 軌道および d 軌道とその最近接にある 四つのS原子に混成した広がりをもつことがわかった。こ れはts軌道に相当しており、Mnの3d軌道にある5個の 電子は、ZnS の結晶場が弱いため高スピン状態 $(e)^2 (t_2)^3$ の電子配置となっていると考えられる。

Mnのスピン密度

| 軌道 | 6重項状態 | | | |
|-----|-------|------|-------|--|
| | a 電子数 | β電子数 | スピン密度 | |
| d0 | 1.01 | 0.06 | 0.95 | |
| d+1 | 0.99 | 0.13 | 0.86 | |
| d-1 | 1.00 | 0.13 | 0.87 | |
| d+2 | 1.01 | 0.06 | 0.95 | |
| d-2 | 1.00 | 0.13 | 0.87 | |
| 合計 | 5.01 | 0.51 | 4.50 | |
| | | | | |

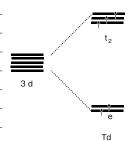


図4 ZnS:Mnの基底状態におけるMnのスピン状態

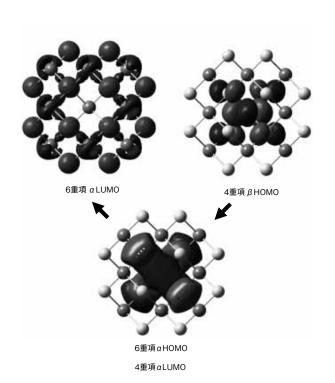


図5 ZnS: Mnの分子軌道

この6重項の計算結果を使って、TD-DFT計算を行っ た結果, 励起波長は 345 nm となり, 実験値 (350 nm) と ほぼ一致した。この励起は、縮退した HOMO から電子が 入っていない軌道のなかで、エネルギーのもっとも低い LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) への遷移で ある。**図5**に示すように、LUMO は中心の MnS₄を除く、 ZnS 全体に広がりをもっている。すなわち、励起は中心核 MnS₄ から ZnS 母体への電子移動であることが示唆される。 光吸収により生成した励起6重項状態は、その後失活し、

スピン反転を伴う項間交差が起こり、安定な4重項状態に 移ると考えられる。この4重項状態を計算すると、図6に 示すようにスピンは Mn 上に集中し、Mn のスピン密度は 2.76となる。6重項電子配置と比較すると、より不安定な t_5 軌道の α スピンが減少し、e 軌道の β スピンが増加して いることがわかる。

Mnのスピン密度

| 軌道 | 4重項状態 | | | |
|-----|-------|------|-------|--|
| | a 電子数 | β電子数 | スピン密度 | |
| d0 | 0.99 | 0.50 | 0.49 | |
| d+1 | 0.96 | 0.23 | 0.73 | |
| d-1 | 0.52 | 0.16 | 0.36 | |
| d+2 | 0.99 | 0.43 | 0.56 | |
| d-2 | 0.76 | 0.14 | 0.62 | |
| 合計 | 4.22 | 1.46 | 2.76 | |
| | | | | |



図6 ZnS:Mnの4重項状態におけるMnのスピン状態

4 重項状態の電子の抜ける分子軌道 β HOMO は、中心 の MnS_4 に広がりをもつ (図 5)。 したがって 4 重項から 6 重項への遷移による発光は Mn を中心に生じると考えられ る。

蛍光波長を求めるために、6重項状態と4重項状態の計 算によって得られた全エネルギーの差を計算すると,

> -2985.81730930 (a. u.) 4 重項 -2985.89260609 (a. u.) 6 重項 600 (nm) (a. u. は原子単位)

となり、発光スペクトルの実験値(585 nm)に近い値が 得られる。

以上のように、電子状態および吸収、発光波長の値から 本クラスタモデルの計算の妥当性が示される。

3.2 ZnS: Cu

次に ZnS: Cu の解析結果を示す。2 価の Cu は d 軌道に 9個の電子を有するので、図7の右側のように、基底状態

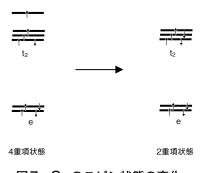


図7 Cuのスピン状態の変化

で1個の α スピンをもった2重項状態になっている。発光が起こる前の状態については、1個の β スピンが上向きにスピン反転した4重項状態になっていると考えられる。 α スピンの入る軌道はとくに指定せず、2重項状態と4重項状態の電子状態計算を行っている。

まず Mn の場合と同様にスピンが Cu 上に集中する場合の計算を行ったところ、二つの状態間のエネルギー差は177 nm になり、発光波長の実験値(470 nm)から外れたことから、発光は Cu の軌道間の遷移によって起こっているのではないと考えられる。

次に、スピンを ZnS 母体上に分散させた場合の計算結果 を示す。この4重項状態は、前述のスピンが Cu 上に集中 する場合よりもエネルギーが約 0.16 a. u. 安定である。こ の場合の2重項状態と4重項状態エネルギー差は461 nm となり、実験値の 470 nm に近い値となる。スピン配置に ついては、2重項状態は1個のスピンがほぼCu上にある のに対して、4重項状態は、3個のスピンのうち、およそ 0.7 個だけ Cu 上にあり、残りは Cu の周囲へと分散して いる結果が得られる。ZnS 母体の軌道と Cuの s 軌道とは エネルギー的に近くにあることから、これらの軌道間の相 互作用によって、母体の ZnS のほうにスピンを分散させ たほうが安定になるためと考えられる。図8に、発光の 前後での分子軌道を示す。電子が抜ける4重項α HOMO では周囲のZnS全体に広がっており、電子が入る4重項 β LUMO では Cu およびその周囲に集まってきているこ とがわかる。

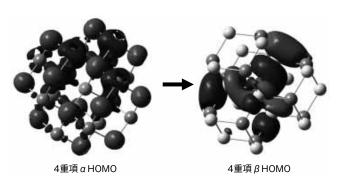


図8 ZnS: Cuの分子軌道

Cu 発光に関連して、さらに類似の緑色蛍光体として知られている ZnS:Cu, Al について検討した結果を示す。 Cu 周辺について見れば前記 ZnS:Cu の Cu^{2} が還元されて 1 価になったモデルで適用できると考えられる。そこで Cu^{+} を仮定し、3 重項状態と 1 重項状態との間の遷移を計算すると 525 nm となる。これは ZnS:Cu, Al の発光波長の実験値の一つである 530 nm に近い値である。

このように ZnS: Cu の発光機構に対して可能性のある ものを仮定して, 発光波長の実測値を再現することができ る。

3.3 ZnS: Eu

希土類元素の Eu の発光によるスピン状態の変化は、図 9 に示すように、6 重項状態から 8 重項状態へ変化すると 考えられる。 Eu は f 軌道に 7 個の電子をもっているため、 基底状態では、図 9 の右側のように 7 個の α スピンが並ん だ状態になる。一方、6 重項状態では、さらに上の軌道を 使っていると考えられるため、 β スピンの軌道の詳細まで は特定せずに、計算を実行している。

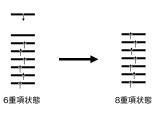


図9 Euの電子状態の変化

基底 8 重項状態を計算した結果、スピンは Eu 上にのみ存在し、そのスピン密度は 7.02 となっている(図 10)。

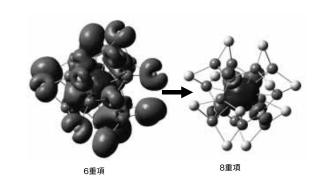


図 10 ZnS: Eu のスピン密度変化

6 重項状態として、図 9 に示すスピン状態を再現するような計算をすると、Eu 上のスピン密度は 6.03 となる。ここでも、ZnS: Cu の場合と同様に、1 個の β スピンの分は Eu と ZnS の軌道の相互作用によって ZnS 上に分散しており、6 個の α スピンと 1 個の β スピンとで 6 重項状態になっていることがわかる。この結果を(A)として分子軌道を図 11 に示す。この(A)の電子状態から 8 重項状態への発光波長の計算結果は 380 nm となり、実験値 520 nm よりもかなり短波長である。

そこでスピン密度からではなく、最低エネルギーを取った6重項状態 (B) について計算する。この結果から得られる発光波長の値は $530~\rm nm$ であり、実験値に近い値となる。

- (B) 状態の Eu 上のスピン密度は 6.96 である。 ZnS に 2 個の β スピンがあり、全体として 6 重項状態を示している。 これらの 2 個の 6 重項状態をエネルギーの関係も含めて模式的に表すと図 12 のようになる。
 - (B) 状態については、 α スピンが7個と β スピンが2個

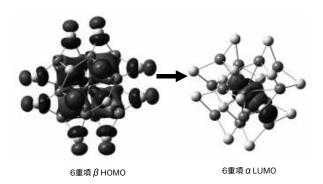


図11 ZnS: Eu((A)状態)の分子軌道

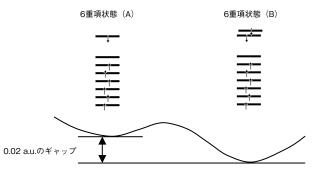


図12 ZnS: Euの6重項状態

という構成であり、従来の6重項状態の描像から外れて いる。このことについては、Eu の励起状態に対して、電 荷移動状態が安定であることが関与していると考えられる。 電荷移動状態とは、Eu 周りのSやOがもつ非共有電子対 が Eu に引き付けられることによって、Eu が安定化された 状態のことである。この計算結果のように、脱励起過程で の励起状態では、周辺に散らばった電子が、中心の Eu の ほうに流れ込みやすいと考えられる。Eu を電子状態計算 で扱う場合には、このような電荷移動状態を考慮した条件 設定が重要であることがわかる。

さらに、電荷移動状態からの発光による分子軌道の変化 について調べる。図13に分子軌道の変化を示す。電子が 抜ける軌道も、電子が入る軌道も、周囲の ZnS 母体由来 のものである。これは電荷移動状態では Eu の f 軌道すべ てに α スピンが占有して安定化しているので、発光の際に はEuの軌道に入るのではなく、ZnSの軌道に入っている ためと考えられる。

図10に示したスピン密度図の変化を見れば、確かに周 囲の ZnS にスピンがある状態から発光し、最終的には Eu とその近接にスピンが集まった状態になっている。

4. あ と が き

硫化亜鉛(ZnS)の母体結晶に発光元素(Mn. Cu およ びEu)を添加した蛍光体において、結晶をクラスタによ りモデル化し、添加元素のスピン多重度が発光過程で変化 することを考慮して密度汎関数法による電子状態計算を用 いることによって、その発光機構を理論的に解明した。発

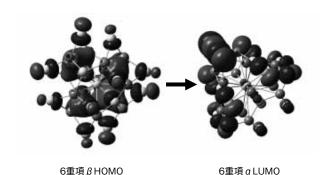


図13 ZnS: Euの分子軌道(B)

光波長を求め、発光機構の理論的に考察した結果について 述べた。いずれも実験値に近い発光波長の値が計算によっ て得られた。

ZnS: Mn に関しては、吸収が母体結晶で起こっている 点や発光が Mn 上で起こっている点で、実験からの報告と 良く合っている。この計算の結果から、本計算方法は有効 であることが明らかになった。ZnS: Cu に関しては、発 光の際に周囲の母体結晶から中心の発光元素へと電子移動 が起こっていると考えられる。ZnS: Eu に関する計算から は、Euに電子が流れ込んだ状態が発光に関与しているこ とがわかった。脱励起過程における励起状態において、Eu に電子が流れ込んだ状態は、電荷移動状態に相当している と考えられる。

以上のように結晶をクラスタでモデル化し、発光および 吸収の過程を分子軌道を用いて考察する方法が、発光機構 の解析法として有効であり、 蛍光体の材料設計指針を得る ことができる可能性を示した。

今後も分子シミュレーション技術を高度化し、さまざま な材料設計. 製品の特性や信頼性の向上を支援できるよう 展開していく予定である。

なお本研究の推進に際し、 多大なるご指導いただいた大 阪大学大学院理学研究科の山口 兆教授, 奥村 光隆准教授, 北河 康隆助教に深く感謝いたします。

●注 -

* 1) Gaussian03: Gaussian 社が開発した量子化学計算ソフトウェア

*参考文献

- 1) 奥本 佐登志, 野間 真二郎, 植草 秀裕, 藤井 孝太郎, 芦田 康成: 平成 18 年度先端大型研究施設戦略活用プログラム成果報告書 Spring-8 戦略活用プログラム, p. 170-172(2006)
- 2) Shigeo Shionoya Ed.: Phosphor Handbook, CRC Press, (1998)
- 3) 小林 洋志: 発光の物理, 朝倉書店, (2000)
- 4) A. A. Bol, J. Ferwerda, J. A. Bergwerff, A. Meiferink: Journal of Luminescence, 99, p. 325-334 (2002)
- 5) F. H. Su, Z. L. Fang, B. S. Ma, K. Ding, G. H. Li, S. J. Xu: Journal of Applied Physics, 95, p. 3344 (2004)
- 6) P. Peka, H.-J. Schulz: Physica B, 193, p. 57-65 (1994)
- 7) T. Isobe, T. Igarashi, M. Senna: Journal of Luminescence, 87-89, p. 418-420 (2000)
- 8) S. Okumoto, M. Takahata, Y. Kitagawa, M. Okumura, K. Yamaguchi : XIIth International Congress of Quantum Chemistry, C018, (2006)
- 9) 奥本 佐登志, 高畑 昌弘, 北河 康隆, 奥村 光隆, 山口 兆: 第86日本化学会春季年会, 1E3-34, (2006)

◆執筆者紹介



奥本 佐登志 (株) 松下電工解析センター 理学博士



高畑 昌弘 先行技術開発研究所 理学博士