

# 蛍光体中の発光中心イオンにおける エネルギー準位の第一原理計算

関西学院大学大学院 理工学研究科 化学専攻

竹村 翔太, 小笠原 一禎

## First-Principles Calculations of Energy Levels of Luminescent Ions in Phosphors

Shota Takemura, Kazuyoshi Ogasawara

Department of Chemistry, Kwansei Gakuin University

### 1. はじめに

蛍光体は照明やディスプレイなどに欠かせない材料であり、近年は高演色性を有するLED照明や、4Kディスプレイ用の蛍光体が求められている。蛍光体の発光特性は、発光中心となるイオン周りの電子状態に支配されているため、その電子状態を構造から理論的に予測することは新規材料探索に極めて有用であるといえる。母体結晶に不純物として発光イオンを賦活する蛍光体では、一般的に3d<sup>n</sup>電子系である遷移金属イオンや4f<sup>n</sup>電子系である希土類イオンが発光イオンとして用いられる。このような電子系の電子状態を理論的に予測するためには、多重項効果や発光イオン周りの局所環境、希土類イオンでは相対論効果の考慮が非常に重要で

ある。これまで、第一原理配置間相互作用 (CI: Configuration Interaction) 計算プログラムである DVME (Discrete Variational Multi-Electron) 法<sup>1)</sup> を用いて、結晶中の遷移金属イオンの3d-3d遷移や希土類イオンの4f-4f、4f-5d遷移の計算が行われ、その光学特性の解析に用いられてきた。本稿では、DVME法を用いた種々の光学遷移の第一原理計算例について、電荷移動遷移に関する最近の成果も含めて紹介する。

### 2. 計算手法

DVME法は分子軌道計算プログラムである DV-X $\alpha$  (Discrete Variational X $\alpha$ ) 法<sup>2)</sup> をベースにしたCIプログラムである。また、4成分Diracハミルトニアンを用いた相対論 DV-X $\alpha$ 分子軌道計算<sup>3)</sup> をベースにした相対論 DVME法<sup>4)</sup> も開発されている。

CI法では多電子の波動関数 $\Psi_l$ を複数の電子配置の重ね合わせで表現し、数学的にはスレーター行列式 $\Phi_j$ の線形結合として、

〒669-1337

兵庫県三田市学園 2-1

TEL 079-565-7943

FAX 079-565-7943

E-mail: ogasawara@kwansei.ac.jp

$$\Psi_l = \sum_j^K W_{jl} \Phi_j, \dots\dots\dots (1)$$

と表す。ここで、 $W_{jl}$ は係数、 $K$ はスレーター行列式の総数である。多電子系の電子状態は、波動方程式

$$H\Psi_l = E_l\Psi_l, \dots\dots\dots (2)$$

を解くことによって得られる。ここで  $H$ ,  $\Psi_l$ ,  $E_l$ はそれぞれ多電子系ハミルトニアン、 $l$ 番目の多電子波動関数、多重項エネルギーを表している。計算にはモデルクラスターを用いるが、クラスターにおける全電子、全軌道についてすべての電子配置を考慮すると膨大な計算となってしまうため、注目している  $n$  個の電子に関するハミルトニアンとして、

$$H = \sum_{i=1}^n h(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \dots\dots\dots (3)$$

$$h(\mathbf{r}) = T - \sum_{\nu} \frac{Z_{\nu}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}|} + V_0(\mathbf{r}) + V_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\} - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}^{pc}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|}, \dots\dots\dots (4)$$

を用いる。ここで  $\mathbf{r}$ は電子の座標、 $\rho$ は電子密度である。電子の運動エネルギー  $T$ は、量子化された運動量演算子  $-\frac{1}{2} \nabla^2$ で表されるが、相対論 DVME 法の場合は、 $c\bar{\alpha}\mathbf{p} + \bar{\beta}c^2$ と表され、 $c$ は光速、 $\mathbf{p} = -i\nabla$ は運動量演算子、 $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{\beta}$ は Dirac 行列である。電子間クーロン反発は式(3)の第2項によって具体的に考慮される。式(4)の第2項は原子核と電子の間のクーロンポテンシャルであり、 $Z_{\nu}$ は原子番号、 $\mathbf{R}_{\nu}$ は原子位置である。第3項の  $V_0(\mathbf{r}_i)$ は、注目する  $n$ 電子以外の電子からのポテンシャル<sup>5)</sup>であり、第4項は交換相関ポテンシャルである。第5項は Madelung ポテンシャルを考慮するためにクラスター周りに配置した点電荷からのポテンシャルであり、 $Z_{\mu}^{pc}$ は点電荷の電荷、 $\mathbf{R}_{\mu}$ は点電荷の位置である。スレーター行列式を基底関数として、このハミルトニアンの行列要素を計算し、対角化することで、固有値として多重項エネルギー  $E_l$ が得られ、多電子波動関数の係数  $W_{jl}$ が固有ベクトルとして得られる。本手法では多電

子波動関数が数値的に得られるため、振動子強度を計算することによって理論吸収スペクトルの計算も可能である。

### 3. $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の $\text{Cr}^{3+}$ における d-d 遷移の第一原理計算

結晶中の遷移金属イオンの光学特性は配位子場理論によって説明され、遷移金属イオンの多重項エネルギー準位構造を示したものとして、田辺・菅野ダイアグラム<sup>6)</sup>がよく知られている。遷移金属イオンの多重項はラカーパラメータ  $B$ ,  $C$  および結晶場分裂パラメータ  $\Delta$  から決定されるが、これらを求めるためには、実験的に得られた光学スペクトルを解析しなければならなかった。新規光学材料の理論設計には、第一原理による多重項エネルギーの直接的な計算が必要であったため、小笠原らは DVME 法を開発し、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中の  $\text{Cr}^{3+}$  における d-d 遷移の第一原理計算を行った<sup>1)</sup>。モデルクラスターとしては、結晶構造データから Al 中心の 63 原子クラスターを構築し、中心の Al を Cr に置き換えたものを用いた。CI 計算には、 $3d^3$  配置に対応する  ${}_{10}C_3 = 120$  個のスレーター行列式を用いており、各電子配置の重心を補正する配置依存補正 (CDC: Configuration-Dependent Correction)<sup>1)</sup> および、各電子配置の多重項分裂の過大評価を補正する相関補正 (CC: Correlation Correction)<sup>1)</sup> も考慮している。図 1 に示すように、理論計算によって求めた多重項エネルギーは実験値<sup>7)</sup> とよく一致しており、3 回対称場による分裂も再現されている。これによって、結晶中の遷移金属イオンにおける多重項構造の非経験的な予測が可能となった。

### 4. $\text{LiYF}_4$ 中の $\text{Pr}^{3+}$ における f-f 遷移の第一原理計算

第一原理計算による結晶中希土類イオンのエネルギー準位の予測のためには多重項効果の他に、スピン・軌道相互作用に代表される相対論効果の考慮が必要である。相対論 DVME 法は

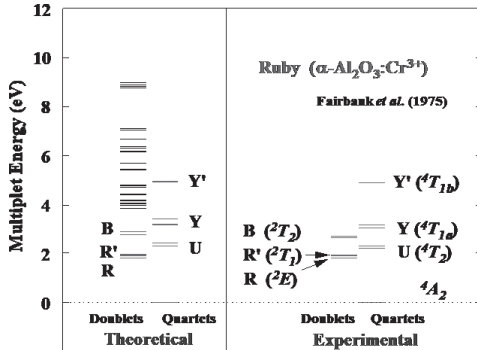


図1 理論計算によって得られた $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の $\text{Cr}^{3+}$ のエネルギー準位と実験的に得られたエネルギー準位<sup>7)</sup>との比較。

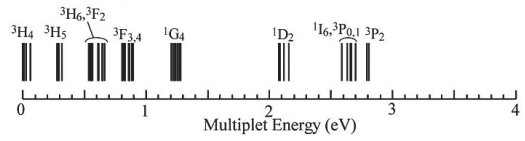
4成分の波動関数を用いる完全相対論計算が可能であり、d-d遷移、f-f遷移、f-d遷移や内殻励起遷移まで統一的に適用できる。その一例として $\text{LiYF}_4$ 中の $\text{Pr}^{3+}$ におけるf-f遷移の第一原理計算を紹介する。 $\text{LiYF}_4$ の結晶構造データからY中心としてFが8配位した9原子クラスターを構築し、YをPrに置換した。 $4f^2$ 配置に対応する ${}_{14}\text{C}_2 = 91$ 個のスレーター行列式を用いて計算を行った。図2に理論計算によって得られた $\text{LiYF}_4$ 中の $\text{Pr}^{3+}$ のエネルギー準位及び実験的に得られたエネルギー準位<sup>8)</sup>を示す。理論的な多重項エネルギーの絶対値は実験値から過大評価される傾向にあるが、孤立イオンの計算から決められたScaling factor ( $\text{Pr}^{3+}$ の場合0.746)<sup>9)</sup>を用いて補正することにより、図2に示すように良い一致が得られ、結晶場によるシュタルク分裂も再現されている。考慮する軌道数及び配置数を増やすことで4f-5d遷移の計算も可能である<sup>10)</sup>。

## 5. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 中の遷移金属イオンにおける電荷移動遷移の第一原理計算

蛍光体の重要な性質に温度消光があり、京都大学の上田らは、 $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ における温度消光について、青色光によってCe-5d準位に励起された電子が伝導帯に移動する熱イオン化が原因であることを明らかにし<sup>11)</sup>、その機構を

### Experimental

(M. D. Faucher *et al.*, 1997)



### Calculated

With Scaling factor

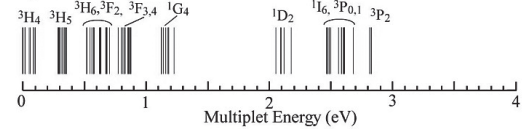


図2 理論計算によって得られた $\text{LiYF}_4$ 中の $\text{Pr}^{3+}$ のエネルギー準位と実験的に得られたエネルギー準位<sup>8)</sup>との比較。

利用して $\text{Ce}^{3+}-\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 長残光蛍光体を開発した<sup>12)</sup>。この長残光蛍光体は賦活された $\text{Cr}^{3+}$ が電子を捕獲するトラップ準位としてはたらく、そのトラップ深さが残光特性を支配している。そのため、“賦活されたイオンの不純物準位のバンドギャップ中における位置の理論的な予測”が今後の蛍光体にとって重要になると考えられる。バンドギャップ中の不純物準位の位置を理論的に予測する方法の一つとして、価電子帯上端から不純物準位への電荷移動遷移(LMCT: Ligand to Metal Charge Transfer)エネルギーから間接的に求めるものがある。しかし、多重項効果まで考慮した電荷移動遷移の第一原理計算は、これまで例がなかった。そのため我々は、まず配位子から金属への電子遷移であるLMCTについて第一原理計算を行い、その原子番号依存性について解析を行った。 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造データから6配位サイトのAlを中心とした7原子クラスターを構築し、Alを種々の3価遷移金属イオン(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe)に置換した。 $3d^n 2p^{36}$ 配置と $3d^{n+1} 2p^{35}$ 配置を考慮して相対論CI計算を行い、CDCには価電子帯上端の軌道から遷移金属イオンの非占有あるいは部分占有の軌道への遷移エネルギーを用いた。また、遷移金属イオンが置換した際の構造緩和を考慮するShannonの結晶半径<sup>13)</sup>に基づいた格子緩和<sup>14)</sup>も考慮し

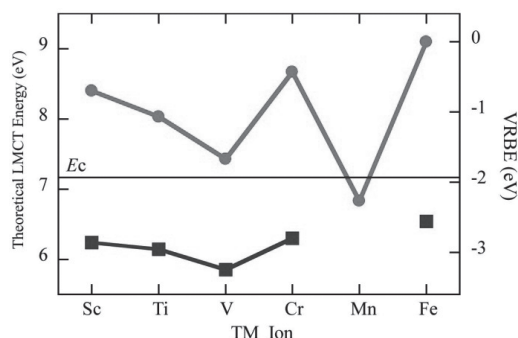


図3 理論計算によって得られた $Y_3Al_5O_{12}$ 中の遷移金属イオンのLMCTエネルギー(●),及び実験的に得られた $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$ 中の遷移金属イオンのVRBE<sup>15)</sup>(■)。Ecは $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$ における伝導帯の下端を示す。

ている。ここでのLMCTエネルギーはラポルテ選択則を考慮し、geradeである基底状態とungeradeとなる最もエネルギーが低い励起状態の多重項エネルギーの差としている。図3に理論計算によって得られた $Y_3Al_5O_{12}$ 中の3価遷移金属イオンのLMCTエネルギーと実験的に得られた $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$ 中の2価遷移金属イオンの真空準位を基準とした束縛エネルギー(VRBE)<sup>15)</sup>を示す。これらは $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$ の伝導帯の下端Ecを合わせて対応するように図示されている。第一原理計算によって得られた電荷移動遷移エネルギーは、実験データから予測される値からは過大評価されていたものの、その原子番号依存性はよく一致していた。電子状態の解析により、Crの準位がVよりも高エネルギー側に現れた理由は、励起された電子が $e_g$ 軌道に入るためであることがわかった。

## 6. まとめ

本稿ではDVME法を用いた結晶中の発光中心イオンにおけるd-d遷移、f-f遷移、電荷移動遷移の第一原理計算を紹介した。DVME法は経験的なパラメータを一切用いずに多重項状態を計算できる電子状態計算法であるため、蛍光体における新規材料探索に極めて有用である。 $\alpha-Al_2O_3$ 中の $Cr^{3+}$ におけるd-d遷移および $LiYF_4$ 中の $Pr^{3+}$ におけるf-f遷移の第一原理計

算では、CI計算において種々の補正を考慮することにより、実験的な多重項準位の再現に成功している。 $Y_3Al_5O_{12}$ 中の遷移金属イオンにおけるLMCTの計算結果より、バンドギャップ中における不純物準位の位置の予測も可能であることが示された。

## 参考文献

- 1) K. Ogasawara, T. Ishii, I. Tanaka and H. Adachi, *Phys. Rev. B* **61**, 143 (2000).
- 2) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 875 (1978).
- 3) A. Rosén, D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill, *J. Chem. Phys.*, **65**, 3629 (1976).
- 4) K. Ogasawara, T. Iwata, Y. Koyama, T. Ishii, I. Tanaka and H. Adachi, *Phys. Rev. B* **64**, 115413 (2001).
- 5) S. Watanabe and H. Kamimura, *Mater. Sci. Eng. B* **3**, 313 (1989).
- 6) Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 766 (1954).
- 7) W. M. Fairbank, Jr., G. K. Klauminzer, and A. L. Schawlow, *Phys. Rev. B* **11**, 60 (1975).
- 8) M. D. Faucher, O. K. Moune, *Phys. Rev. A* **55**, 4150 (1997).
- 9) K. Ogasawara, S. Watanabe, H. Toyoshima and M. G. Brik, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **37**, 1 (2007).
- 10) K. Ogasawara, S. Watanabe, H. Toyoshima, T. Ishii, M. G. Brik, H. Ikeno and I. Tanaka, *J. Solid State Chem.*, **178**, 412 (2005).
- 11) J. Ueda, S. Tanabe and T. Nakanishi, *J. Appl. Phys.* **110**, 053102 (2011).
- 12) J. Ueda, K. Kuroishi and S. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 101904 (2014).
- 13) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- 14) S. Watanabe, T. Ishii, K. Fujimura and K. Ogasawara, *J. Solid State Chem.* **179**, 2438 (2006).
- 15) J. Ueda, A. Hashimoto, S. Takemura, K. Ogasawara, P. Dorenbos and S. Tanabe, *J. Lumin.* **192**, 371 (2017).