

関西学院大学 研究成果報告

2022年 10月 20日

関西学院大学 学長殿

所属：理工学研究科
職名：博士研究員
氏名：竹村 翔太

以下のとおり、報告いたします。

研究制度	<input type="checkbox"/> 特別研究期間 <input type="checkbox"/> 自由研究期間 <input type="checkbox"/> 大学共同研究 <input type="checkbox"/> 個人特別研究費 <input checked="" type="checkbox"/> 博士研究員 ※国際共同研究交通費補助については別様式にて作成してください。
研究課題	第一原理計算によるCaF ₂ 中Eu ²⁺ におけるバンドギャップ中のエネルギー準位位置の予測
研究実施場所	理工学研究科 小笠原研究室
研究期間	2022年 4月 1日 ~ 2022年 10月 31日 (7ヶ月)

◆ 研究成果概要 (2,500字程度)

上記研究課題に即して実施したことを具体的に記述してください。

【緒言】遷移金属イオンや希土類イオンを無機母体結晶に賦活する蛍光体は、その賦活されたイオンが持つエネルギー準位間の遷移によって励起・発光が起きるものがほとんどである。特にEu²⁺は4f-5d許容遷移に基づく効率的な励起発光と結晶場の変化による波長制御ができることから、発光イオンとして広く用いられている。蛍光体の効率的な発光のためには、その消光プロセスの理解が必要不可欠である。Eu²⁺蛍光体における消光原因は、しばしば5d準位に励起された電子が伝導帯へ逃げる光(熱)イオン化によって説明されるため、高い量子効率を持つ蛍光体の開発や、長残光蛍光体の設計において、励起5d準位と伝導帯との位置関係を理論的に解析することは極めて有用であると考えられる。賦活された希土類イオンのエネルギー準位の位置関係の解析には、真空準位を基準とするDorenbos diagramが有用であるが、このダイアグラムを用いるためには、少なくとも1つは実験的なエネルギーが求まっていなければならない、未知物質への適用はできない。Eu²⁺蛍光体の材料設計のためには、実験的なパラメータを用いない第一原理によるエネルギー準位の位置の予測が必要である。

本研究では、CaF₂中のEu²⁺における励起多重項準位と母体結晶の伝導帯との位置関係を予測にすることを目的として、相対論効果および多重項効果が直接考慮可能な相対論 Discrete Variational Multi-Electron (DVME)法を用いて、Eu³⁺における価電子帯からの電荷移動遷移(Ligand to Metal Charge Transfer: LMCT)エネルギーとEu²⁺における4f-5d遷移エネルギー

ギーを求め、それらを組み合わせることにより、バンドギャップ中のEu²⁺の基底および励起多重項準位を予測した。

【計算手法】CaF₂の結晶構造データ(ICSD#41413)から対称性O_h(Cubic)を有するCa中心のCaF₈クラスターを構築し、CaイオンをEu³⁺またはEu²⁺に置換した(EuF₈)⁵⁻クラスターおよび(EuF₈)⁶⁻クラスターを構築した。(EuF₈)⁵⁻クラスターにおいて、相対論DVME法を用いて、Euの4f主成分軌道とFの2p主成分軌道からなる、4f⁶2p⁴⁸基底配置と4f⁷2p⁴⁷励起配置を考慮した配置間相互作用計算を行い、Eu³⁺におけるLMCTエネルギーを求めた。また、(EuF₈)⁶⁻クラスターを用いて、4f⁷5d⁰配置と4f⁶5d¹配置を考慮し、Eu²⁺における4f-5d遷移エネルギーを求めた。計算の際には、多電子計算の基底関数の不足による誤差を補正する配置依存補正(Configuration-dependent correction: CDC)および、Euが置換した際の格子緩和(Lattice relaxation: LR)を考慮した。

【結果】計算によって得られた4f-5d遷移エネルギーはそれぞれ3.51 eV(without CDC), 3.58 eV(with CDC)であり、実験的に報告されているエネルギーは3.06 eVである。4f-5d遷移エネルギーはCDCによる補正に対してあまり変化せず、実験値より約0.5 eVほど過大評価していた。一方LMCTエネルギーはそれぞれ20.11 eV (without CDC), 7.95 eV (with CDC) であり実験的に報告されているエネルギーは8.18 eV である。CDCを考慮しない場合20.11 eVと非常に過大評価されているため、CDCによる補正の効果が極めて大きい。CDCを考慮したエネルギーは実験値と良い一致を示した。

4f-5d遷移はungeradeである4f軌道からgeradeである5d軌道への遷移であるため、ラポルテ選択則におけるパリティ許容であるが、LMCTは遷移元の分子軌道のパリティによって励起多重項準位にgeradeとungeradeの両方の状態が存在する。Eu³⁺の基底状態はgeradeであるため、ungerade状態への遷移が許容となる。LMCT状態である励起準位を見ると、geradeの最低励起準位よりungeradeの最低励起準位のほうが1.5 eV程度高くなっていた。

計算によって求めたEu²⁺の4f-5d遷移エネルギーとEu³⁺のLMCTエネルギーを組み合わせたエネルギーダイアグラムを作成したところ、非経験的に求めたEu²⁺の基底準位と励起準位は実験的に報告されているエネルギー準位とその位置関係を良く再現していた。バンドギャップの値は報告されている実験値12.1 eVを用いた。この手法によって、バンドギャップ中のEu²⁺の準位の位置を非経験的に予測することができると考えられる。

次に同型構造であるSrF₂とBaF₂についても同様の方法でEu²⁺におけるエネルギーダイアグラムを作成した。実験的に報告されているSrF₂とBaF₂のバンドギャップはそれぞれ11.25 eV, 11.0 eVである。計算によって求めたSrF₂とBaF₂の場合におけるEu²⁺の4f-5d遷移エネルギーおよびEu³⁺のLMCTエネルギーはCaF₂の場合と比べほとんど変化しなかった。CaF₂の場合、最低4f⁶5d¹励起準位は伝導帯の下端より低エネルギー側に位置しているのに対し、SrF₂およびBaF₂の場合は伝導帯の下端より高エネルギー側に位置していた。BaF₂において実験的に報告されている位置関係を再現しているが、一方でSrF₂の結果は実験的な傾向を再現できていない。これは4f-5d遷移エネルギーが過大評価されているためであると考えられる。

今後の展望として、実験的な結果が報告されている酸化物蛍光体において同様の計算を行い、今回の手法の汎用性について議論を行う必要があると考えられる。

また本研究の成果は、龍谷大学深草キャンパスで開催された第34回DV-X α 研究会で口頭発表を行った。

以上

提出期限：研究期間終了後2ヶ月以内

※個人特別研究費：研究費支給年度終了後2ヶ月以内 博士研究員：期間終了まで

提出先：研究推進社会連携機構（NUC）

※特別研究期間、自由研究期間の報告は所属長、博士研究員は研究科委員長を経て提出してください。

◆研究成果概要は、大学ホームページにて公開します。研究遂行上大学ホームページでの公開に支障がある場合は研究推進社会連携機構までご連絡ください。