

## 2014年度 博士研究員研究成果報告書

氏名 (所属研究室) 渡邊 真太 (理工学研究科小笠原研究室)

研究課題 第一原理計算と放射光実験に基づく光学・磁性材料の開発及び複合的解析

研究期間 2014年4月1日～2015年1月31日

研究成果概要 (日本文(全角)の場合は2,500字程度、英文(半角)の場合は90字×65行程度)

遷移金属イオンや希土類イオンを微量添加した酸化物やフッ化物結晶は、発光材料として様々な分野で応用されている。近年、真空紫外～近紫外領域のような、より高エネルギー領域を利用する光学材料が注目を集めており、希土類イオンの多重項間遷移を利用した材料は、真空紫外～近紫外光励起に対して、紫外領域～可視領域にかけて発光するため、有望な光学材料として期待されている。その中でも特に、三価セリウム( $Ce^{3+}$ )イオンを微量に添加した酸化物結晶は、新規発光材料として注目され盛んに研究が行われている。 $Ce^{3+}$ の  $4f-5d$ 吸収および  $5d-4f$ 発光は、許容遷移であるため発光効率が良く、蛍光寿命が短いといった発光材料にとって重要な特徴を持っている。他方、正方晶系であるガーネット酸化物は、結晶性がよく化学的に安定であるといった利点があるため、発光材料の母体結晶として有望であるといえる。しかしながら、これらの  $4f-5d$ 遷移に基づく光物性は、多重項間遷移に起因し、多体効果と相対論効果の共存という複雑な問題を有している。またさらに、詳細な光学特性の解析には、高エネルギー領域での分光実験が必要となる。そのため、これらの解析は、実験的にも理論的にも未だに限られているが現状である。

本研究では、上記のような問題を克服するために、理論計算としては多体効果と相対論効果直接的に取り扱う第一原理計算を利用し、高エネルギー領域における高分解能分光実験には、放射光を利用した。これらの手法を用いて、 $Ce^{3+}$ を微量添加したいくつかのガーネット型酸化物について、基礎的な光学特性の解明を目的として、理論と分光実験による包括的な研究を行った。

研究対象の母体結晶には、ガーネット型酸化物としてもっとも基本となる $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)および、シンチレーターの母体材料としての応用が期待されている $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$ (GGAG)に注目した。YAGおよびGGAGに、発光中心となる $Ce^{3+}$ をそれぞれ0.1, 0.08 mol%添加した単結晶をチョクラルスキー法により育成し、分子科学研究所極端紫外光研究施設(UVSOR) BL3Bでの放射光を用いた分光実験に使用した。本測定は、室温での測定に加えて、液体ヘリウムを用いて10 K下での発光・吸収スペクトルも測定した。

理論計算では、第一原理計算コードCASTEPを用いて、添加した $Ce^{3+}$ 近傍の局所構造及び固溶エネルギーを見積もった。またさらに、 $Ce^{3+}$ の  $4f, 5d$ 軌道と近接酸素(O)の  $2p$ 軌道を含めた多電子計算には相対論配置間相互作用法(CI)を用いた。またさらに、 $Ce^{3+}$ :YAGについては、MOLCASコードを用いて、励起状態における構造緩和を見積もった。これらの理論計算により、実験データの総合的な解析を試みた。

Ce:YAGの可視 - 真空紫外領域における吸収スペクトルには、 $Ce^{3+}$ の  $4f-5d$ 遷移に起因する強い吸収ピークが3本観測された。これらのピークには、明らかな温度依存性が確認された。この温度特性について、理論計算から解析したところ、基底状態における状態分布の違いを反映していることが明らかになった。具体的には、スピン-軌道相互作用により分裂したCe- $4f_{5/2}$ 軌道

の第一励起状態からの吸収が、温度が高くなるにつれて相対的に強くなる傾向があることが分かった。MOLCASによる励起状態の構造緩和の見積もりでは、励起状態の構造緩和が十分に取入れられず、ストークスシフトの理論値は、実験値のそれに比べて過小評価する結果となった。

Ce<sup>3+</sup>:GGAGの可視 - 真空紫外領域における吸収スペクトルには、Ce<sup>3+</sup>の 4f-5d遷移に起因するブロードな吸収ピークが2本、Ce<sup>3+</sup>の 4f-4f遷移に起因するシャープなピークが複数本観測された。これらのピーク帰属は、多電子計算による結果から裏付けられた。また、GGAGの実験発光スペクトルには、単純には帰属することができない発光が観測された。この発光ピークの起源を探るため、理論計算による固溶エネルギー評価および多重項計算を行い、24cサイトを占有しているGd<sup>3+</sup>が、16a, 24dサイト(Ga/Alサイト)を置換している可能性を評価した。その結果、Gd<sup>3+</sup>が 24dサイトを占有した場合が、第一励起状態の多重項エネルギーが最も低くなり、そこからの発光が観測されているものと示唆された。

本研究では、理論計算と分光実験による複合的な解析から、さまざまな分野で応用が期待されるCe<sup>3+</sup>を微量添加したガーネット酸化物について詳細な解析を行ったが、今後の展望として、シンチレーター特性として重要となる発光寿命の評価等を詳細に解析する必要があると考えられる。

#### 発表論文・著書

1. Mamoru Kitaura, Shinta Watanabe, Kazuyoshi Ogasawara, Akimasa Ohnishi, and Minoru Sasaki "Comparative Study on Optical Properties of YPO<sub>4</sub>:Mn,Zr Phosphor by Experiment and Calculation" *The DV-Xα Molecular-Orbital Calculation Method*, Springer, Chap. 8, 217 (2014).
2. Yuki Obukuro, Shigenori Matsushima, Hiroshi Yamada, Chao-Nan Xu, Shinta Watanabe, Kazuyoshi Ogasawara, and Masataka Mizuno, "Molecular orbital calculations of Eu-doped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> clusters" *Solid State Commun.* (2015). Accepted.

#### 発表

1. 関西学院大学大学院総合政策研究科 リサーチ・コンソーシアム 第16回 総会記念授業 「政策学の新たな可能性を求めて」  
渡邊真太, 小笠原一禎  
“理論計算による結晶中の金属イオンの光学・磁気特性解析”
2. 第75回応用物理学会学術講演会 北海道大学 (2014/9/17-20)  
渡邊真太, 小笠原一禎, 吉野正人, 山田智明, 長崎正雅  
“Pr<sup>3+</sup>を添加したLaScO<sub>3</sub>における光学特性およびPr<sup>3+</sup>置換サイトの解析”
4. 第75回応用物理学会学術講演会 北海道大学 (2014/9/17-20)  
松隈高広, 渡邊真太, 小笠原一禎  
“MS(M=Mg, Ca, Sr, Ba)中のCe<sup>3+</sup>における 4f-5d遷移スペクトルの第一原理計算”

5. 第 75 回応用物理学会学術講演会 北海道大学 (2014/9/17-20)

田村光, 渡邊真太, 小笠原一禎

“第一原理計算を用いたCe<sup>3+</sup>およびEu<sup>2+</sup>を添加した窒化物蛍光体のスペクトル解析”

6. 錯体分子素子研究センター「新規分子磁性化合物の探索」2014 年シンポジウム 関西学院大学 (2014/10/11)

渡邊真太, 小笠原一禎, 北浦守

“Ce<sup>3+</sup>を添加したガーネット型酸化物の光学特性”