

Ce ドープされた YAG 結晶における光励起後の Franck Condon 緩和の 第一原理計算

宮本 良之

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 機能材料コンピューショナルデザインセンター

1. はじめに

本研究では、古くから研究されている蛍光体における Stokes shift (励起と発光のエネルギー差) の起源に迫ります。イットリウムアルミガーネット (YAG) 結晶は不純物をドープすると局在性の高い不純物準位を構成し、その準位間の光遷移による高効率の発光現象が起こるので、様々な光源として使用されてきました。強いレーザー光の光源、白色発光や暖色発光のための赤橙色発光源など様々な用途がありますが、本研究は近年盛んになっている後者の光源開発を理論的にサポートする目的で行われました。

いくつかの研究でセリウム(Ce)をドーパントとして使うと黄色の発光が見えることが報告されていますが、近年産総研のチームが結晶性の高い YAG 結晶に高濃度で Ce をドープすると強い赤色発光 (波長 600 nm) が見えることを発見し、0.47 eV の Stokes shift (発光エネルギーの励起光エネルギーからの低下) を観測しました。[1] 本研究では、その起源として光励起に伴う格子緩和が原因ではないかと考え、電子の励起に伴う電子・格子ダイナミクスを第一原理計算で扱う手法で調べました。計算の結果、光による Ce 原子 4f 軌道から 5d 軌道への電子励起後に、Ce 原子周辺に 4 個配位している酸素原子が急速に Ce に近づき Ce 原子 4f 軌道の準位が約 0.5 eV 上昇することを見出しました。この計算結果は、実験で観測されている Stokes shift を半定量的に説明するものです。

以下に計算の手法と結果の詳細を述べ、今後の展望を述べます。

2. 計算手法

本研究では、電子励起後の格子緩和を時間依存密度汎関数理論(TDDFT)[2]を用いて検証しました。まず YAG 結晶を一片が 12.128 Å の立方体にイットリウム(Y)原子 24 個、アルミニウム(Al)原子 40 個、酸素(O)原子 96 個入った単位胞の周期境界条件で表します。この結晶に Ce ドーピングを行うと、一部の Y 原子が Ce 原子に置換されることが知られています。密度汎関数理論(DFT)により、単位胞内の原子位置を安定化させたのち、電子の占有数を恣意的に変えて光学選択側で選ばれた準位に 1 電子が励起された状態を近似計算で求めました。(この方法を constraint DFT または Δ SCF と呼びます。) この計算結果を初期条件として、電子の実時間発展計算を TDDFT で計算し、それによる原子核への力場から原子の分子動力学(MD)計算を行いました。計算には第一原理コード FPSEID [3]を用いました。なお、Y や Ce などの d 電子や f 電子を含む元素を精度よく計算するには projection augmented wave (PAW) [4] がよく用いられますが、今回は TDDFT 計算を行うにあたり利便性の良い TM 型擬ポテンシャル [5]を用いました。

3. 計算結果

まず、Ce ドープされた YAG 結晶の電子構造を調べました。図 1 の左側は、Ce ドープされた YAG 結晶構造構造です。単位胞内にある 24 個の Y 原子のうちの 1 個を Ce で置き換えた場合、もともと Y 原子がいた時のように Ce 原子は 4 個の O 原子と安定に結合しています。

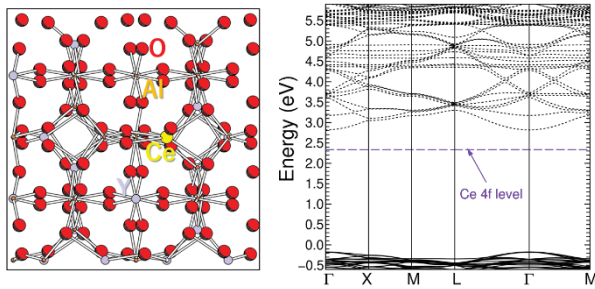


図 1 : (a)Ce ドープされた YAG 結晶構造図と(b)そのバンド構造図

次に Ce ドープされた YAG 結晶のバンド構造を見てください。図 1 の右がそれです。バンド図中に破線で示したフラットなバンドがあり、これは Ce 4f 軌道成分が主です。光学遷移行列を調べてみると、この Ce 4f 軌道から伝導体中の軌道へ顕著な光遷移確率があり、強い光吸収があることが示唆されます。この伝導体中の軌道は Ce 5d 軌道の成分が主です。

次にこの 4f 軌道から 5d 軌道への電子励起後のダイナミクスを見てください。図 2 は格子温度が絶対零度という仮想的な初期条件を与えた場合、Ce 原子の 4f 軌道から 5d 軌道への電子励起後の Ce 原子周辺の O 原子の動く方向を矢印で示したものです。

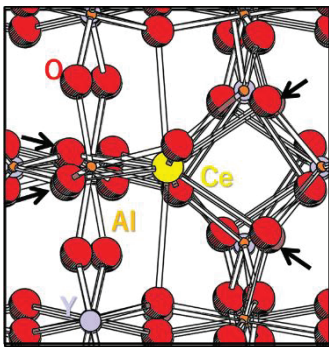


図 2 : 電子励起後の Ce 原子周辺の O 原子の移動方向 (黒矢印)

このような O 原子の運動は、格子温度が有限 (300 K まで) の場合にも共通してみられることがわかりました。さらに、このような格子運動は電子準位の変化も引き起こすことがわかりました。

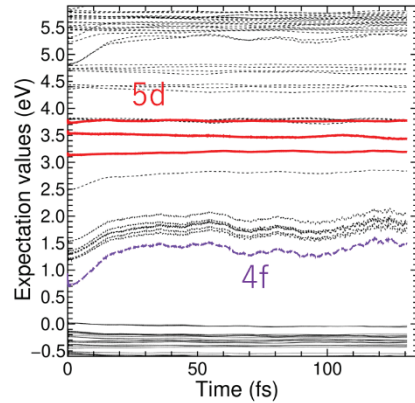


図 3 : Ce ドープされた YAG 結晶の Γ 点における、4f から 5d への光励起後の電子準位の時間変化

図 3 は図 2 の格子ダイナミクスが引き起こす電子のエネルギー準位の時間変化を示したものです。この図を見てわかるように、電子励起後からわずか 50 fs (1 fs は 10^{-15} sec) 後に 4f 準位がおおよそ 0.5 eV 上昇していることがわかります。この 4f 準位の上昇分と実験で報告されている Stokes shift の値[1]は近似的に近いといえますので、本研究では Stokes shift の起源は電子励起に伴う Ce 原子周辺の O 原子の緩和 (Franck Condon 緩和) であると結論しました。これは格子温度が 300 K までほぼ変わりません。

4. 今後の展望

今後は YAG 結晶に欠陥がある場合の光物性やさらに格子温度が高い状況についてもシミュレーションで調べ、実験的研究を支援する予定です。

5. 参考文献

- [1] H. Nakamura *et al.*, RSC Adv. 10, 12535 (2020).
- [2] E. Runge and E. K. E. Gross, PRL.52, 997 (1984).
- [3] O. Sugino and Y. Miyamoto, PRB,59, 2579 (1999).
- [4] P. E. Blöchl, PRB, 50, 17953 (1994).
- [5] N. Troullier and J. L. Martins, PRB, 43, 1993 (1991).