

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 (2020 年度)

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タシミュレーションデザイン研究センター

1. はじめに

LED 素子による高輝度白色光源に加え、暖色系光源のニーズも市場にあり、赤色発光材料開発が要求されています。2018 年以降、YAG 結晶中に Ce 不純物をドープした材料において、結晶性と Ce ドープ量の最適化により高効率の赤色発光が得られることが見だされました。この材料における、光吸収後の発光の赤方偏移メカニズム解明のため、第一原理計算による研究を 2019 年度に開始しました。

2019 年度は YAG 結晶中の Ce 不純物の光吸収後の Franck-Condon 緩和過程が、Ce 近接酸素原子の移動であること、それにより Ce 4f 準位が上昇し 5d 準位にエネルギー的に近くなることで発光の赤方偏移を得ることを明らかにしました[1]。さらに、この機構は格子の温度が絶対零度から室温まで普遍であると予測されました。2020 年度は、YAG 結晶作成中に発生すると懸念される酸素欠陥の影響について、詳細に調べました。

2. 計算モデルの取扱い

2019 年度と同様に、YAG 結晶はイットリウム(Y)原子 24 個、アルミニウム(Al)40 個、酸素(O)96 個よりなる結晶構造を単位胞とする周期境界条件でモデル化し、24 個の Y 原子のうちの一つを Ce 原子で置換した Ce ドープ構造を考えますが、2020 年度はさらに 96 個の O 原子のうち Ce に最近接するもの、2 番目に近接するもの、3 番目に近接するものいずれかが欠損した構造を調べ、それぞれの内部エネルギー、光励起後の緩和過程を調べました。

シミュレーションは 2019 年度と同様に、時間依存密度汎関数理論[2]に基づく電子・格子ダイナミクスで、コード FPSEID[3]を用いました。

3. 大規模並列計算

実際には、時間依存 Schrödinger 方程式に類似した時間依存 Kohn-Sham 方程式

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(\mathbf{r}, t) = H^{KS}(\mathbf{r}, t) \psi_n(\mathbf{r}, t)$$

を数値計算します。波動関数 $\psi_n(\mathbf{r}, t)$ の添え字 n ごとにこの方程式を Suzuki-Trotter 分解法で並列計算すると、波動関数同士の規格・直交関係が自動的に保存されるので、プロセッサ間の波動関数データの通信を必要としない高い並列度が達成されます。また、これと並行して電子の運動に伴い変化する原子核への力場をとりいれた分子動力学計算を行ない、電子励起による格子緩和の計算を行います。

4. 計算結果

4.1 酸素欠陥の位置と相対的な安定性

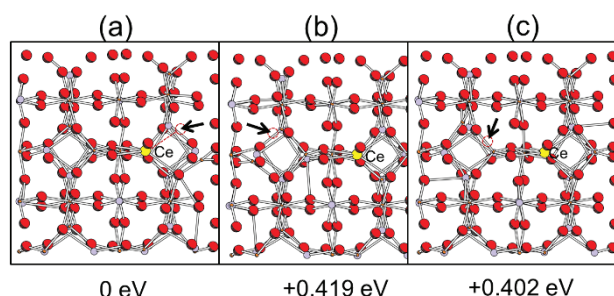


図 1: Ce ドープされた YAG 結晶中の酸素欠陥構造とその相対的な内部エネルギー

図 1 は Ce ドープされた YAG 結晶構造の単位胞あたりに 1 個の酸素欠陥が導入された構造と、その相対的な内部エネルギーを示しています。赤丸が O 原子、黄色が Ce 原子、小さな紫が Y 原子、小さなオレンジが Al 原子を示し、図中の矢印は O 原子の欠損した部分（酸素欠陥）の位置を示します。図 1(a) は酸素欠陥が Ce 原子の最近接位置、(b) は酸素欠陥が Ce 原子から 3 番目に遠い O 原子の位置、(c) は酸素欠陥が Ce 原子から 2 番目に遠い O 原子の位置に

ある構造を示し、原子構造は電子基底状態の下で最もエネルギーが下がるように最適化されています。

図 1(a)の構造の内部エネルギーを 0 基準(0 eV)とすると(b)および(c)の構造の内部エネルギーはおおよそ 0.4 eV 高くなります。

このことより、Ce ドープされた YAG 結晶において酸素欠陥が発生した場合には、高熱処理後に Ce 原子のそばに最も近くなるように酸素欠陥が発生する頻度が高くなることが示唆されます。

4.2 酸素欠陥のある構造における電子状態

前章で見た酸素欠陥を有する場合の電子構造(エネルギーバンド構造)を図 2 に示します。

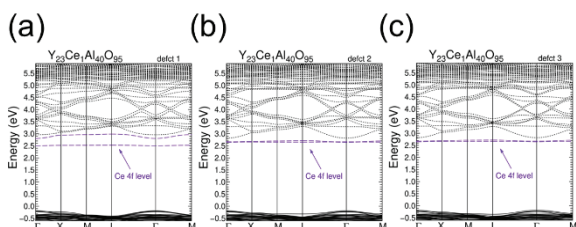


図 2 : Ce ドープされた YAG 結晶中に酸素欠陥のある場合のバンド構造

図 2 の(a)、(b)、(c)それぞれのエネルギーバンド構造は図 1(a)、(b)、(c)それぞれに対応し、(b)と(c)の欠陥構造のバンド構造は、欠陥の無い時のバンド構造に類似しています。一方(a)のバンド構造は、酸素欠陥が Ce 原子に最近接した構造のせいで、Ce 原子周辺の対称性が著しく低下し、YAG 結晶のバンドギャップ中にある Ce 4f 準位が分裂を起こしていることが分かります。

4.3 酸素欠陥のある構造における電子励起とその緩和過程

図 3 に酸素欠陥のある場合の Ce 4f→5d 励起後の格子緩和 (Franck-Condon 緩和) による電子エネルギー準位の時間変化を示します。

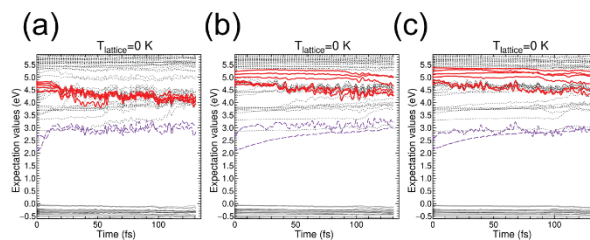


図 3 : 酸素欠陥のある Ce ドープされた YAG 結晶における Ce 4f→5d 励起後の電子準位緩和

図 3(a)、(b)、(c)は図 1 の(a)、(b)、(c)それぞれの構造に対応しています。電子励起状態は時刻 0 の時に Ce 4f 軌道 (図中の紫の線) に正孔を開け、Ce 5d 軌道 (図中の赤の線) に電子を占有させることで近似します。その近似された励起状態から出発した電子・格子ダイナミクスシミュレーションの結果は、酸素欠陥が Ce 原子に最近接しているときを除いて酸素欠陥の無い場合の 2019 年度の結果と似ています。一方酸素欠陥が Ce 原子に最近接している場合には 4f 準位と 5d 準位が非常に接近しますので、赤色発光を見るか、或いは無輻射緩和が起きかえって発光を生じない可能性があることが分かりました。

5. おわりに

2019 年度と 2020 年度の研究によって Ce ドープされた YAG 結晶中の光励起後の緩和過程が具体的にわかりつつあります。本研究で用いたシミュレーション技術は、発光材料の設計のみならず、製造過程で発生する欠陥の影響についても指針を与え、工業的応用に貢献することが期待されます。

参考文献

- (1) Y. Miyamoto, H. Nakamura, and T. Akai, J. Luminescence, **229**, 117647(2021).
- (2) E. Runge and E. K. U. Gross, Phys Rev. Lett., **52**, 997-1000, (1984).
- (3) O. Sugino and Y. Miyamoto, Phys. Rev. **B59**, 2579-2586 (1999).