

MS (M=Mg, Ca, Sr, Ba) 中の Ce^{3+} における 4f-5d 遷移スペクトルの第一原理計算

First-principles Calculation of 4f-5d transition Spectra for Ce^{3+} -Doped MS (M=Mg, Ca, Sr, Ba)

関学大理工¹, [○]松隈高広¹, 渡邊真太¹, 小笠原一禎¹

Kwanseigakuin Univ.¹, [○]Takahiro Matsuguma¹, Shinta Watanabe¹, Kazuyoshi Ogasawara¹

E-mail: cba80224@kwansei.ac.jp

[緒言]白色 LED は従来の照明に比べ高効率、省電力、長寿命という点から照明用光源やバックライト光源として用いられている。白色 LED に用いられる蛍光体材料として希土類イオンや遷移金属イオンを発光中心として微量添加した蛍光体があり、特に Ce^{3+} を添加した硫化物は蛍光体変換白色 LED 材料として注目されている。 Ce^{3+} の基底状態は [Xe]4f 電子配置であるため、4f-5d 遷移について一電子近似の枠組みで解析できる。そこで本研究では、相対論 DV-X α 法を用いて Ce^{3+} を添加した MS (M=Mg, Ca, Sr, Ba) 結晶について理論吸収スペクトルを系統的に計算し、実験スペクトルとの比較および分子軌道の成分解析を包括的に行い、ピークの起源の解析やクラスターサイズ、格子緩和による影響を調べることを目的とした。

[計算手法および結果]MS 結晶について結晶構造データから、中心の Mg, Ca, Sr, Ba サイトを Ce^{3+} で置換した 7 原子および 27 原子モデルクラスターを構築した。このとき点電荷を周囲の原子位置に配置し有効マードルングポテンシャルとすることで結晶環境を考慮した。相対論 DV-X α 法により相対論分子軌道を計算した後、4f-5d 主成分軌道間における電気双極子遷移の振動子強度を計算し、半値幅 0.3eV のガウス関数で畳み込むことによって理論吸収スペクトルを得た。また格子緩和については Shannon のイオン半径¹⁾および CASTEP を用いた。結果の一例として Fig.1 に夫々の MS 結晶について、理論吸収スペクトル(7 原子クラスター)および実験スペクトルにおける第一ピーク (t_{2g}) のエネルギー値²⁾に対する格子緩和の影響を示す。理論値において Ce-S の結合距離の緩和を考慮していない場合では SrS や BaS 結晶における第一ピークのエネルギー値が低くなっているが、格子緩和を考慮することで Mg から Ba へ変化するにつれて第一ピークのエネルギー値が大きくなるという実験傾向を再現している。ここで BaS: Ce^{3+} について配位子を点電荷としたモデルで同様の計算を行うと、格子緩和を顧慮した場合の方が遷移エネルギーが小さくなった。よって、この変化は主に共有結合的な相互作用によるものであると示唆される。

1) R.D.Shannon, Acta Crystallogr. Sec A **32**, 751 (1976).

2) D.Jia *et al.*, Opt. Mater. **30**, 375 (2007).

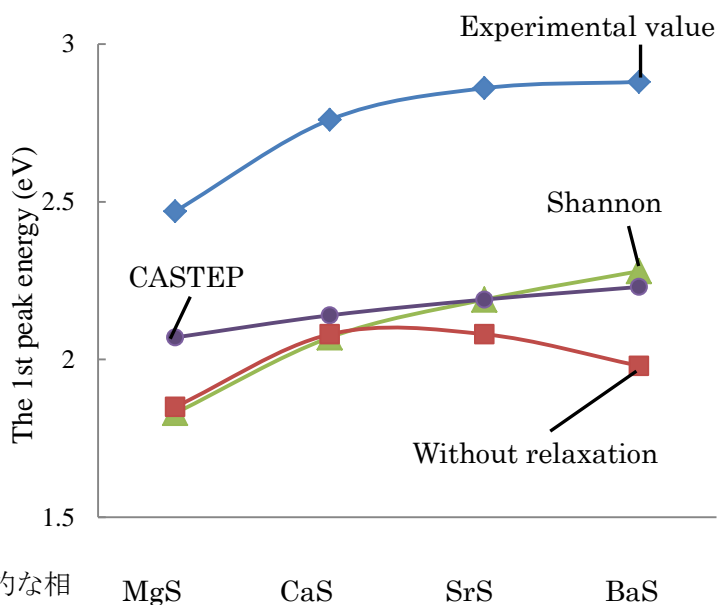


Fig.1 The 1st peak energies of the experimental and theoretical spectra.