

第一原理計算によるリン酸塩中 Mn^{2+} の $d-d$ 遷移スペクトル解析

甲斐秀成¹⁾ 渡邊真太¹⁾ 小笠原一禎¹⁾ 吉田尚史¹⁾²⁾ 北浦守³⁾ 稲田洋平⁴⁾

関西学院大学大学院理工学研究科¹⁾, NEC ライティング²⁾,
福井工業高等専門学校³⁾, 福井大学大学院工学研究科⁴⁾

Analysis for $d-d$ transition spectra of Mn^{2+} ions in phosphates using first-principles calculations

H. Kai¹⁾, S. Watanabe¹⁾, K. Ogasawara¹⁾, H. Yoshida¹⁾²⁾, M. Kitaura³⁾, Y. Inada⁴⁾

Kwansei Gakuin University¹⁾, NEC Lighting. Ltd.²⁾,

Fukui National College of Technology³⁾, Fukui University⁴⁾

The phosphors activated by Mn^{2+} ions have drawn renewed attention as promising alternate materials for the conventional rare-earth-doped phosphors. The Tanabe-Sugano diagram based on the ligand field theory is generally utilized as a tool for analysis of optical spectra arising from $d-d$ transitions. However, in the analysis based on the ligand field theory, the origins of the peaks should be known in advance to determine the empirical parameters. Therefore it cannot be applied to the analysis of the spectra for which the origins of peaks are not well understood. The purpose of this study is to analyze the $d-d$ transition spectra of Mn^{2+} ion in $YPO_4:Zr,Mn$ and $ScPO_4:Zr,Mn$ host crystals based on first-principles calculations. As a result, the theoretical absorption spectra reproduced the overall features of the experimental excitation spectra and the origin of the each peak has been clearly identified.

1. はじめに

Mn^{2+} イオンで付活された酸化物や硫化物材料は、ディスプレイ用蛍光体としてよく知られている。一般的な蛍光体は希土類蛍光体がよく使われているが、近年希土類材料の高騰のため、代替となる Mn 蛍光体の材料研究、及び開発はいまだ活発である。最近、Kaneyoshiらは青緑色域における真空紫外励起蛍光体材料として $YPO_4:Zr,Mn$ を開発し、プラズマディスプレイパネル向けの蛍光体として実用化の可能性を探っている[1]。また、Kitauraらは $YPO_4:Zr,Mn$ と $YPO_4:Mn$ の発光特性を測定して Zr^{4+} イオンの共添加によって Mn^{2+} 発光の発光色が赤色から青緑色に変化することを見出し、これが Mn^{2+} サイトの変化によることを指摘した。具体的には、 Zr^{4+} イオンの共添加によって Mn^{2+} イオンが Y^{3+} サイトを置換するよう

になる[2]。

Mn^{2+} 蛍光体は古くから研究されており、これまでに合成されてきた材料を凌ぐ新規蛍光体の探索には明確な指導原理を見出さなければならない。そのためには指導原理に基づいた材料探索を効果的に行う必要がある。 Mn^{2+} イオンの $d-d$ 遷移に対するスペクトル解析には配位子場理論に基づいた田辺・菅野図が良く用いられる[3]。配位子場理論では実験結果に合うようにパラメーターを調整して解析を行うため、経験的パラメーターを使わずに種々の母体結晶における Mn^{2+} イオンの光学特性を予測できない。これに対して、Ogasawaraらの開発した配置間相互作用法による多重項構造の第一原理計算法 (DVME 法) は遷移金属や希土類元素で現れる多重項状態を経験的情報なしに計算することができる手法である

[4]. そこで、本研究ではリン酸塩母体結晶中における Mn^{2+} イオンのスペクトル変化を明らかにするため、 Mn^{2+} イオンの多重項状態を DVME 法により計算し、その結果に基づいて発光励起スペクトルの解析を行った。

2. 実験方法と計算手法

発光励起スペクトルの測定では、キセノンランプからの光を分光器で単色化して照射した。試料からの発光は石英レンズを通して分光器に入射させ光電子増倍管で検出した。試料には $YPO_4:Zr,Mn$ と、その結晶構造が同じであり格子定数の小さい $ScPO_4:Zr,Mn$ を用いた。これら 2 つのサンプルをクライオスタットに取り付け、測定時には 14 K に冷却した。

$YPO_4:Zr,Mn$ と $ScPO_4:Zr,Mn$ における Mn^{2+} イオンの多重項状態の計算は、配置間相互作用法による第一原理計算プログラム DVME 法を用いた。この計算手法では、DV-X α 法によって計算された一電子分子軌道のうち多重項状態に直接関連した軌道を考慮してスレーター行列式の線型結合をとり、多電子系の基底関数とする。本研究では Mn^{2+} イオンの 3d 主成分の分子軌道を具体的に取り扱った。多電子系の波動関数、及びエネルギー準位は多電子系ディラックハミルトニアンを対角化して得られる。この具体的な多電子波動関数から電気双極子遷移の振動子強度を計算できるため、その振動子強度をガウス関数で畳み込むことで幅を付け、理論吸収スペクトルとした。

Mn^{2+} イオンは d^5 電子系であり、 $d-d$ 遷移は全てスピン禁制である。実験的にはスペクトルは主に 6 重項から 4 重項への遷移が観測されるが、これはスピン-軌道相互作用の効果によるものである。そこで本研究では、スピン-軌道相互作用を考慮するため、ディラック方程式による相対論 DV-X α 法[5]を一電子分子軌道計算に用いた相対論版 DVME 法により計算を行った。一方、相対論的多電子波動関数はスピ

ン角運動量の固有状態でないため、スピン多重度による状態の分類が困難になる。このため、非相対論版 DV-X α 法[6]を用いた DVME 法による計算も行った。 $YPO_4:Zr,Mn$ 結晶は格子定数が $a=b=6.876 \text{ \AA}$, $c=6.186 \text{ \AA}$ であり[7], $ScPO_4:Zr,Mn$ 結晶は $a=b=6.578 \text{ \AA}$, $c=5.796 \text{ \AA}$ [8] である。2 つの結晶の空間群は $I4_1/amd$ (No. 141) で、その結晶系は Tetragonal である。DV-X α 法で採用したクラスターモデルを図 1 に示す。 $YPO_4:Zr,Mn$ では Y^{3+} イオンを、 $ScPO_4:Zr,Mn$ では Sc^{3+} イオンをそれぞれ Mn^{2+} イオンで置換し、その周りに 8 個の O^{2-}

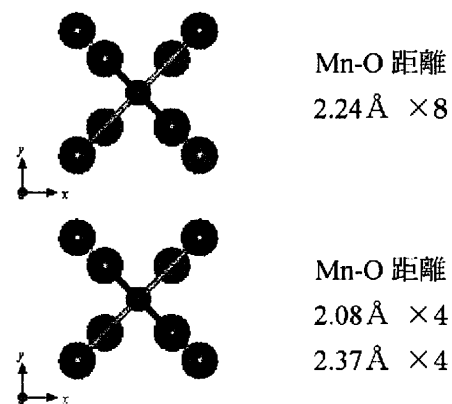


図 1 $YPO_4:Zr,Mn$ のクラスターモデル (上) と $ScPO_4:Zr,Mn$ のクラスターモデル (下) どちらも D_{2d} 対称性 配位数 8

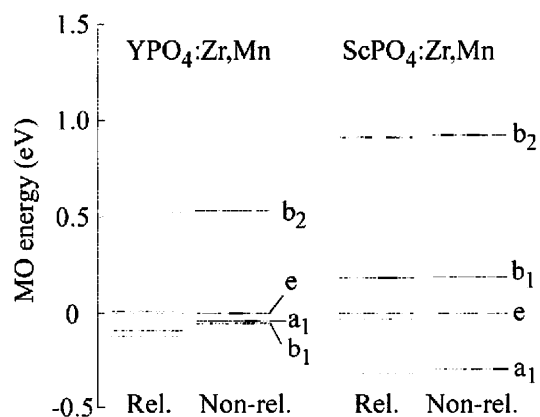


図 2 $YPO_4:Zr,Mn$ の分子軌道 (MO) エネルギー準位図 (左) と $ScPO_4:Zr,Mn$ の分子軌道 (MO) エネルギー準位図 (右) また、Rel. は相対論計算、Non-rel. は非相対論計算を表す。

イオンを配位させてクラスターモデルを構築した。なお、計算においては、クラスターモデルの周りの原子位置に点電荷を配置させることでマードルンゲポテンシャルを考慮し、クラスターモデルの対称性(D_{2d})を考慮した対称化軌道を用いて計算を行った。

3. 結果と考察

図2に非相対論、及び相対論 DV-X α 法により計算した一電子分子軌道の結果を示す。最高エネルギー電子占有分子軌道 (HOMO) 準位を基準に取って、そのエネルギーを 0 eV とした。0 eV よりも大きなエネルギーを持つ準位は非占有軌道である。図中の各軌道は全て Mn²⁺ イオンの 3d 軌道が主成分の分子軌道であ

る。YPO₄:Zr,Mn と ScPO₄:Zr,Mn では各準位のエネルギー位置とその間隔には違いが見られる。これは、Mn²⁺ イオンと O²⁻ 配位イオンとの結合距離が異なるため、2つの結晶で配位子場の大きさが異なることに起因すると考えられる。スピン-軌道相互作用による e 状態の分裂を除けば、非相対論と相対論 DV-X α 法による計算結果はよい一致を示す。

図3に YPO₄:Zr,Mn において相対論 DVME 法により得られた理論吸収スペクトルを青緑色発光に対する発光励起スペクトルとともに示す。なお、図中に示す理論多重項エネルギー準位は非相対論 DVME 法により計算された結果で各エネルギー準位を近似的に O_h (T_d) 対称場中の規約表現で分類した。また、多重

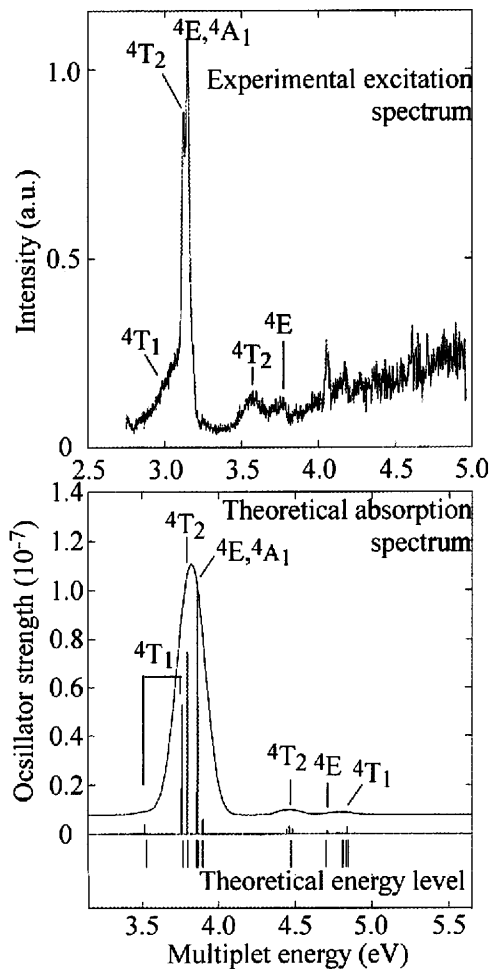


図3 YPO₄:Zr,Mn の実験励起スペクトル(上段)と理論吸収スペクトル、及び理論エネルギー準位 (下段)

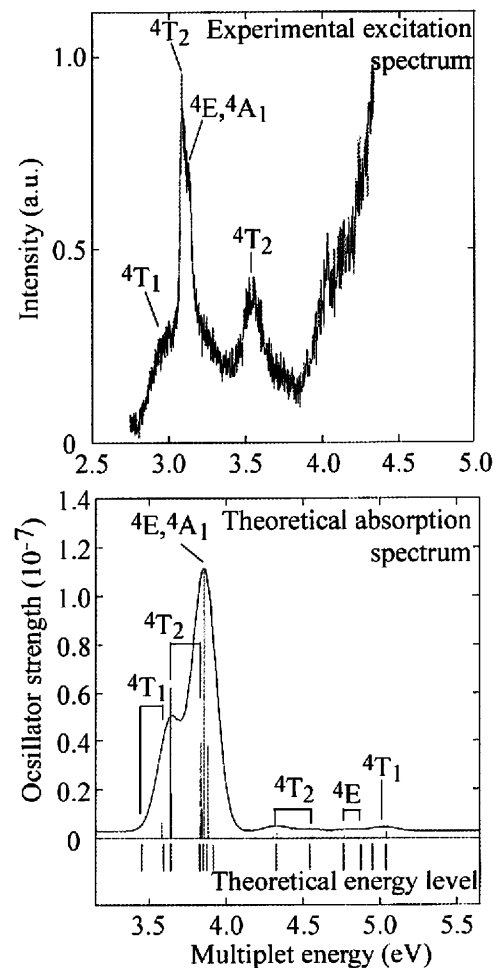


図4 ScPO₄:Zr,Mn の実験励起スペクトル(上段)と理論吸収スペクトル、及び理論エネルギー準位 (下段)

項状態のエネルギーの絶対値が過大評価されているため、図中では主なピークが一致するように理論吸収スペクトルをシフトさせた。

多重項エネルギーの絶対値の不一致を除けば、2つのスペクトルは比較的良く一致する。発光励起スペクトルの主なピークは基底状態 6A_1 から励起状態 4T_2 , 4E , 4A_1 への遷移に対応付けられる。このピークよりも高エネルギー側には小さなピークが現れ、その起源はそれぞれ基底状態 6A_1 から励起状態 4T_2 , 4E への遷移に対応付けられる。

図4には、 $ScPO_4:Zr,Mn$ の緑色発光の発光励起スペクトルと理論吸収スペクトルを共に示す。 $YPO_4:Zr,Mn$ と同様に多重項状態のエネルギーが過大評価されているため、主なピークが一致するように理論吸収スペクトルをシフトさせた。多重項エネルギーの絶対値の不一致を除けば、2つのスペクトルは比較的良く一致する。実験と計算の比較から、メインピークの起源は基底状態 6A_1 から励起状態 4T_2 , 4E , 4A_1 への遷移に対応付けられる。このピークよりも高エネルギー側には小さなピークが現れ、その起源はそれぞれ基底状態 6A_1 から励起状態 4T_2 への遷移に対応付けられる。

$ScPO_4:Zr,Mn$ における理論エネルギー準位分裂は $YPO_4:Zr,Mn$ のものより大きく、2つの物質で理論吸収スペクトルの形状が異なっている。結晶中のイオン間距離に注目すると Mn^{2+} イオンと O^{2-} 配位イオンとの間隔は YPO_4 結晶よりも $ScPO_4$ 結晶の方が小さいため、 Mn^{2+} サイトにおける結晶場は $ScPO_4$ 結晶の方が YPO_4 結晶よりも大きいと考えられる。したがって、理論エネルギー準位分裂の大きさは Mn^{2+} イオンと O^{2-} 配位イオンとの間隔に起因した結晶場と相関があると理解される。

4. まとめ

$YPO_4:Zr,Mn$, 及び $ScPO_4:Zr,Mn$ における Mn^{2+} 発光帯の発光励起スペクトルを相対論、

及び非相対論 DVME 法による多電子配置間相互作用を考慮した理論計算により解析した。各エネルギー準位について近似的に $O_h (T_d)$ 対称場中の既約表現による分類を行ったところ、2つの物質の発光励起スペクトルにおいて可視領域に観測されたメインピークは、基底状態 6A_1 から励起状態 4T_2 , 4E , 4A_1 への遷移に対応付けられた。また、励起状態間のエネルギー差が $ScPO_4$ 結晶と YPO_4 結晶における結晶場分裂を反映して異なっており、理論計算の結果は実験結果を良く説明した。また、理論吸収スペクトルの多重項間遷移エネルギーは過大評価されていた。これは、電子相関を正確に再現していないために生ずる。今後は、より大きなクラスターモデルを採用して計算を行うことや置換に伴う格子緩和の効果を取り入れて原子座標を決定することにより、光学特性を予測できる材料設計手法を開発する。

5. 参考文献

- [1] M. Kaneyoshi and E. Nakazawa: J. Electrochem. Soc., 152, H80 (2005).
- [2] M. Kitaura, Y. Nakajima, M. Kaneyoshi and H. Nakagawa: Jpn. J. Appl. Phys. 46, 6691 (2007).
- [3] 上村 洸, 菅野 暁, 田辺 行人, "配位子場理論とその応用", P.224-225 裳華房.
- [4] K. Ogasawara, T. Iwata, Y. Koyama, T. Ishii, I. Tanaka, H. Adachi: Phys. Rev. B64, 115413(2001).
- [5] A. Rosén, D. E. Ellis, H. Adachi, and F. W. Averill: Chem. Phys., 65, 3629 (1976).
- [6] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: J. Phys. Soc. Jpn., 45, 875 (1978).
- [7] M. Strada and G. Schwendimann: Gazzetta Chimica Italiana, 64, 662 (1934).
- [8] R.C.L. Mooney: Acta Crystallographica, 9, 677 (1956).