

Sn ドープ亜鉛リン酸塩ガラスの発光機構に関する理論的研究

(京大福井セ¹, 京大院工², 産総研³)

○河野由帆^{1,2}・春田直毅^{1,2}・正井博和³・佐藤徹^{1,2}

Theoretical study on luminescence mechanism in Sn-doped zinc phosphate glass (¹Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University, ³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

○ Yuiho Kouno^{1,2}, Naoki Haruta^{1,2}, Hirokazu Masai³, Tohru Sato^{1,2}

The quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) model of luminescent Sn-doped ZnO-P₂O₅ glass is constructed based on the non-doped glass structure estimated by the reverse Monte Carlo method. Time-dependent density functional theory calculations reveal that the experimentally observed absorption peak at about 5.0 eV is mainly ascribed to the S₀→S₁₇₅ of the present model, which is the electronic transition between delocalized molecular orbitals around a 4-coordinate Sn²⁺, including the s→p transition.

Keywords : QM/MM; Density functional theory; Reverse Monte Carlo

Sn ドープ ZnO-P₂O₅ (SZP) ガラスは高効率な青色発光を生じることから¹⁾、希土類フリー発光ガラス材料として注目を集めている。ガラス中で Sn は 2 価であり²⁾、発光は Sn²⁺ の s→p 遷移に由来すると予想されている。しかしそのガラス構造は特定されておらず、高効率発光に寄与する局所構造及び発光メカニズムは未解明であった。本研究では、SZP ガラスの吸収/発光スペクトルを再現する量子力学/分子力学 (QM/MM) モデルを構築し、その発光メカニズムを解明することを目的とする。

[SnO_m]^{-2(m-1)}錯体に対する密度汎関数理論 (DFT) 計算によれば、三角錐型 3 配位や四角錐型 4 配位の Sn²⁺ で HOMO 準位が低くなり、2 価が安定となる。そこで、逆モンテカルロ法により推定された Sn ドープ前のガラス構造³⁾において、三角錐型 3 配位の Zn²⁺ を Sn²⁺ に置換した QM/MM モデルを構築した (Fig. 1)。時間依存 DFT 計算を行ったところ、吸収スペクトルのメインピークは Sn²⁺ の s→p 遷移由来の S₀→S₁₇₅ となり、実験で観測されるピーク位置を概ね再現することが分かった (Fig. 2)。

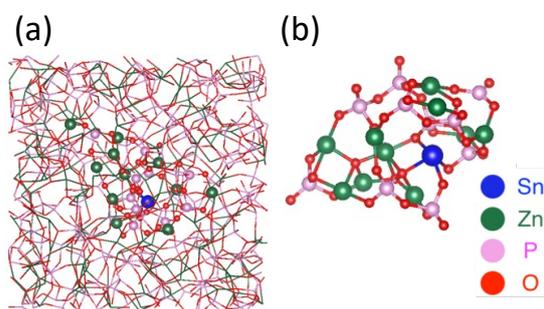


Fig. 1: (a) The optimized ONIOM model and (b) its QM region.

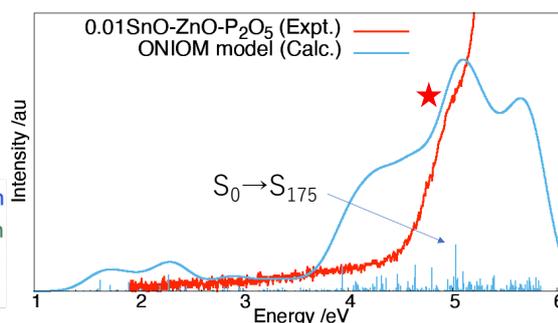


Fig. 2: The experimental absorption spectrum⁴⁾ and the theoretical one with the linewidth of 1300 cm⁻¹.

1) H. Masai *et al.*, *Opt. Express*. **2012**, 20, 27319. 2) A. Torimoto *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2016**, 124, 554. 3) H. Masai *et al.*, *Phys. Status Solidi B*. **2020**, 257, 2000186. 4) H. Masai, unpublished result.