

希土類元素共添加による $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Mn}^{2+}$ 赤色発光増感現象の ESR 研究

ESR study of the enhancing phenomenon on the red emission of

 $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Mn}^{2+}$ by co-doping rare earth elements日大¹, 東京理科大², 北嶋 一徹¹, 滝沢 武男¹, 日高 千晴¹, 野村 重孝²Nihon Univ.¹, Tokyo Univ. of Science²,Ittetsu Kitajima¹, Takeo Takizawa¹, Chiharu Hidaka¹, Shigetaka Nomura²E-mail: takiz@phys.chs.nihon-u.ac.jp

遷移金属 (TME) や希土類元素 (REE) を添加した CaGa_2S_4 は、紫外線照射下において様々な発光を示す。特に、高輝度な青色・緑色の発光が Ce^{3+} と Eu^{2+} を添加することで得られており、同程度の輝度を持った赤色蛍光体が得られれば、同一母体を使用した白色発光の実現が期待される。これまでに我々は、 Mn^{2+} の弱い赤色発光に着目し、REE 共添加によりこの発光の増強を図り、このメカニズムの解明を行ってきた。この増感現象を説明するために、 Ce^{3+} が複数の Mn^{2+} によって囲まれたクラスターモデルが提案された [1]。しかし、このクラスターの存在を示す実験的な証拠は未だ見つかっていない。そこで本研究では、上述の赤色発光に対し、添加 REE³⁺ が増感を示す場合と、示さない場合について ESR 測定を行った。ここで、増感を有する組み合わせとして La^{3+} , Ce^{3+} を、増感の無いものとして Yb^{3+} を採用した。

$\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Mn}^{2+}$, REE³⁺ (La , Ce , Yb) 単結晶試料の REE³⁺ 添加濃度が異なる試料の ESR 測定の結果、増感を有する試料では REE³⁺ の濃度の増加と共に、 Mn^{2+} の信号が消失し、新たな信号が出現している事が分かった。また、増感の無い試料ではこれらの変化は起こらず、この未知の信号が赤色発光の増感と相関を持つことが分かった。増感のある試料に現われる未知の信号の角度依存性の一例を Fig. 1 に示す。この図から、未知信号は最大 8000 G まで変化することが分かった。また、ESR 信号の温

度依存性から、この信号は約 6 K 以上の温度で消失する事が分かった。これらの結果は、 Mn の価数変化により軌道角運動量が生じていると考えられ、通常の Mn^{2+} の Landé の g 因子 $g_L = 2$ からずれが生じていると解釈する事が出来る。以上より、REE³⁺ から Mn^{2+} への電子遷移が起これ、 Mn の価数が変化する可能性があるため、 Mn^{2+} と REE³⁺ が近接してクラスターを形成している事が示唆された。詳細な議論は、PL 測定の結果と併せ、当日行う。

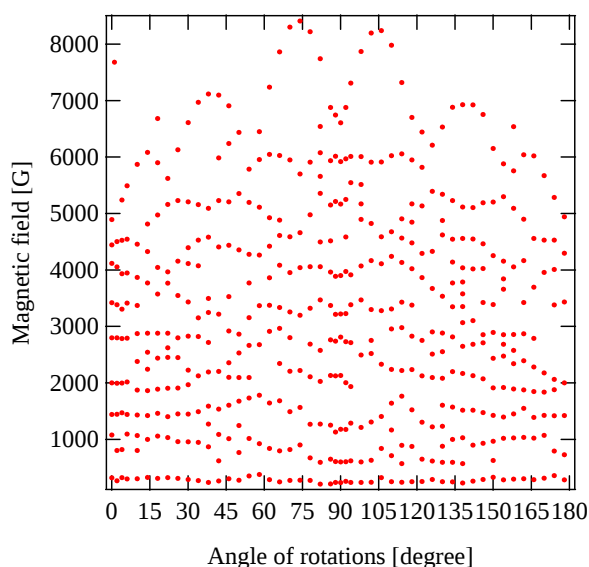


Fig.1 Angular variations of ESR signals under rotation around the a -axis with the magnetic field initiated at the [010] crystallographic axis.

References

- [1] 鈴木昭宏 他, 第 59 回応用物理学関係連合講演会 予稿集 (2012) 17p-E2-3.