

MA_2O_4 ($M = Zn, Mg$)の Co^{2+} 置換による結晶構造変化と分光学的特徴 Crystallographic and Spectroscopic Characteristics of Co^{2+} Doped MA_2O_4 ($M = Zn, Mg$)

○中根 茂行¹、名嘉 節¹、松下 能孝¹、中山 美奈子¹、石井 聡²、田口 実³、松下 明行¹

(1. 物質・材料研究機構、2. 東京電機大学、3. 中央大学)

°Takayuki Nakane¹, Takashi Naka¹, Yoshitaka Matsushita¹, Minako Nakayama¹, Satoshi Ishii²,

Minori Taguchi³ and Akiyuki Matsushita¹

(1.National Institute for Materials Science, 2.Tokyo Denki Univ., 3.Chuo Univ.)

E-mail: NAKANE.Takayuki@nims.go.jp

$ZnAl_2O_4$ や $MgAl_2O_4$ は、ワイドバンドギャップを有する透明なスピネル型酸化物である。これらの物質に Co^{2+} を添加した場合、配位子場の影響で縮退が解けた Co^{2+} の d 軌道が可視光を吸収するようになり ($d-d$ 遷移)、試料は補色効果として青色を呈する。昨年、我々は $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$: Zn シリーズ) の光学的特徴に関する研究結果を報告し、この系の中に可視光に応答する微弱な蛍光体が存在する実験結果と、その蛍光現象が Co^{2+} の光吸収・放出に由来する考察を述べた。本発表では、新たに作製した $(Mg_{1-x}Co_x)Al_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$: Mg シリーズ) と Zn シリーズの Co^{2+} 量変化に伴う結晶構造や分光特性の変化について比較・検討して得られた知見を報告する。

Fig.1(a)は、XRD 結果から求めた $(Co_{1-x}Zn_x)Al_2O_4$ と $(Co_{1-x}Mg_x)Al_2O_4$ の格子定数について、Zn/Mg 置換量に対する値をプロットしたものである。Zn シリーズも Mg シリーズも Zn/Mg 置換量に対して同程度の変化を示すことが判る。しかし、結晶内の金属 M (Zn, Mg, Co : A サイト) と酸素の結合長 $M-O$ を同様にプロットすると、その変化傾向は 2 つのシリーズで大きく異なることが判り (Fig.1(b))、Mg シリーズでは、Mg/Co-O 結合長が格子定数よりも大きな変化をする特徴が見られる。この変化は、各試料の FT-IR スペクトルでも確認できる。次に各試料の UV-VIS スペクトルを測定し、 $d-d$ 遷移に由来する可視光吸収ピークを解析して配位子場分裂パラメータ (Dq) を調べた (Fig.2)。Mg シリーズは Mg 量の増加に伴い Dq が減少するが、これは Fig.1 の結果を考慮すると妥当な変化である。これに対し、Zn シリーズは Zn 量の増加に伴い Zn/Co-O 長がほとんど変化しないにもかかわらず、 Dq が Mg シリーズと同程度の大きさで増大している。これは、Zn シリーズではイオン半径に大きな変化が生じることを示唆している。そこで次に、磁化測定から求めた g 値を使って各試料のスピンの軌道相互作用定数 (λ) を調べた。すると、 $(Co_{1-x}Zn_x)Al_2O_4$ 組成では、Zn 量が増加すると、 Co^{2+} の λ が自由イオンの値にまで近づくことが判った (Fig.3)。Zn シリーズの方が Co^{2+} の禁制遷移が緩和されて光の吸収・放出がしやすくなる可能性があることを示唆するこの結果は、実際に測定した同置換量の $(Co,Zn)Al_2O_4$ と $(Co,Mg)Al_2O_4$ の蛍光スペクトル強度の大小関係とも矛盾しない。これらの結果から、 $(Co_{1-x}M_x)Al_2O_4$ の可視光励起蛍光現象は Co^{2+} の光吸収・放出に由来すると思われる。

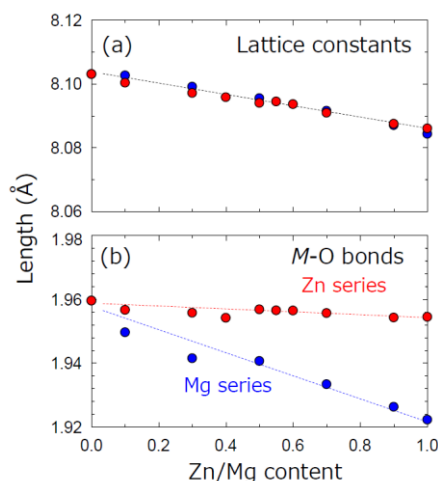


Fig.1 Dependence of lattice constants and the M-O bonds on the Zn/Mg content of $(M,Co)Al_2O_4$ ($M = Zn$ or Mg) series.

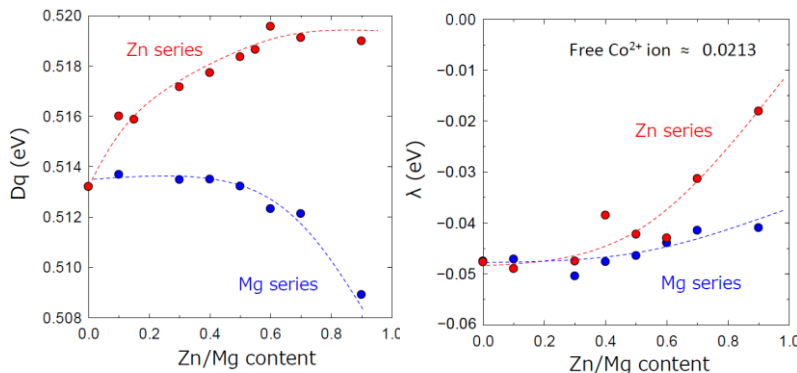


Fig.2 Dq against the Mg/Zn content of $(M,Co)Al_2O_4$ ($M = Zn$ or Mg). Fig.3 λ against the Mg/Zn content of $(M,Co)Al_2O_4$ ($M = Zn$ or Mg).