

Ce³⁺添加による CaGa₂S₄ 中の欠陥の ESR 測定

ESR investigation of the defects induced by Ce³⁺ doped in CaGa₂S₄

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²

Nihon Univ.¹, Tokyo Univ. of Science²,

Ittetsu Kitajima¹, Takeo Takizawa¹, Chiharu Hidaka¹, Shigetaka Nomura²

Abstract In order to obtain the evidence of the complex centers consisting of a Ce³⁺ ion and a sulphur vacancy in the lattice of CaGa₂S₄ compounds, ESR measurements are carried out using CaGa₂S₄ single crystals doped with Ce³⁺ as well as those annealed under sulphur atmosphere or in vacuum. The former sample shows no change in the ESR spectra. However, in the latter one, its weak ESR signals become weaker than those of the as-grown samples. This result indicates that additional sulphur vacancies are induced more under the high temperature conditions in vacuum. The complex centers seem to be transformed into different kinds of complex centers consisting of a Ce³⁺ ion and several vacancies around it.

1. 序論

希土類元素 (REE) を添加した CaGa₂S₄ は、照明用蛍光体として期待されており、基礎及び応用的な観点から、幅広く研究がおこなわれている。添加した三価の REE は、この母体結晶中で二価の Ca サイトを置換し、占有したサイトにおいて価数の不一致が生じる。その結果、結晶の全電荷を中性に保つために置換サイト周囲にある種の欠陥が生じ、欠陥と添加イオンの複合中心が形成される。一般的に、この種類の複合中心は REE³⁺の物理的な特性に影響を与えるため、複合中心の環境や対称性の調査は蛍光体の発光効率の改善に役立つ。

前回までに、この REE³⁺を添加した際に生じる複合中心を調査する目的で、我々は Ce³⁺を添加した CaGa₂S₄単結晶試料を用いた ESR 測定を行った [1]。ESR 信号の角度依存性の結果から、Ce³⁺を起源とする 4 本の強い ESR 信号 (A 信号) が非等価な 3 つの Ca²⁺サイトを置換した Ce³⁺に由来していることを明らかにした。また Fig. 1 に示すように、Ce³⁺に起因する 20 本以上の弱い信号が観測され、A 信号とほとんど同じ角度依存性を示す事が分かった。この弱い信号は、結晶内に生じた複合中心に起因しており、複合中心は Ca²⁺サイトを置換した Ce³⁺とその周囲の一つの硫黄の欠陥に由来していると推測した。そこで本報告では、前回予想された硫黄欠陥より成る複合中心の存在を明らかにするために、後熱処理を施した CaGa₂S₄:Ce³⁺単結晶の ESR 測定を行った。ここでは、結晶内の硫黄欠陥の増減を 2 つの方法で試みたのでその結果を報告する。

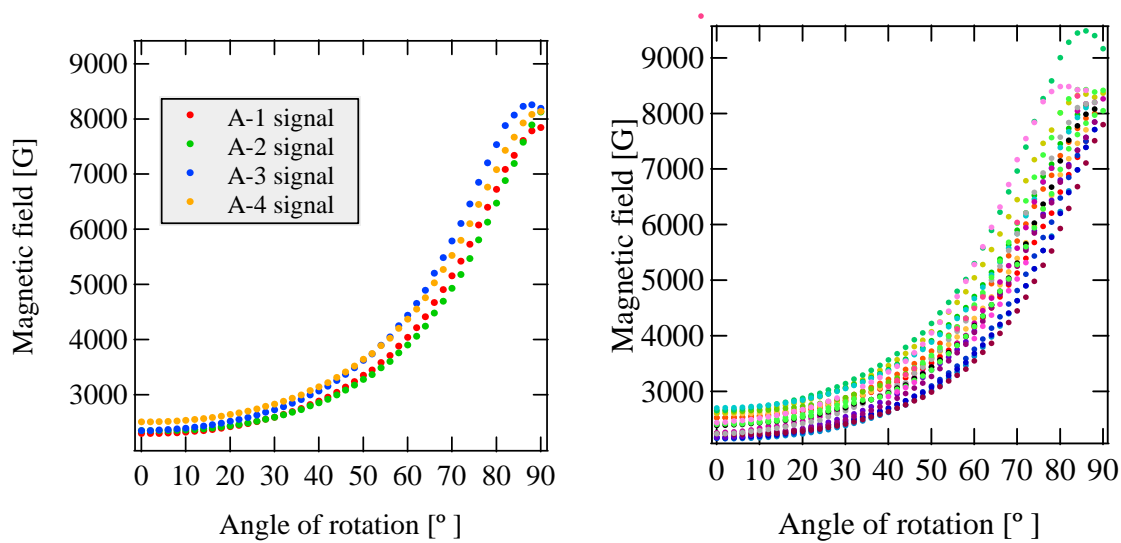


Fig. 1 Angular variation of ESR signals due to Ce^{3+} ions rotated around the a -axis from the [010] to the [001] crystallographic axis [1].

2. 実験方法

本実験に使用した $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ 0.2 mol% 単結晶試料は、これまでの報告と同様に、出発原料である CaS (純度: 4N), Ga_2S_3 (共に 6N の Ga と S から合成), Ce_2S_3 (4N) を固相反応させ、得られた多結晶を粉砕した後、真空封入し、水平ブリッジマン法によって 30 時間かけて結晶成長を行った [1, 2]。作製した試料の方位は、背面反射ラウエ法により決定し、約 1~3 mm 角に成形した後、2 種類の条件で後熱処理を施した。一つは結晶内の硫黄欠陥を減少させるために、石英管に試料と硫黄を入れ、真空封入し、試料側の温度を 950 °C、硫黄側の 410 °C に設定し 5 時間熱処理を施した。もう一方は、硫黄欠陥の量を増やすため、石英管に試料のみを入れ、真空封入を行い、910 °C で 5 時間熱処理を行った。Figure 2 に後熱処理に使用した石英管の概略図を示す。ESR 測定は、JEOL JES-FA300 ESR spectrometer を用いて、結晶の a 軸を回転軸として b - c 面内で回転し、4.2 K で測定を行った。

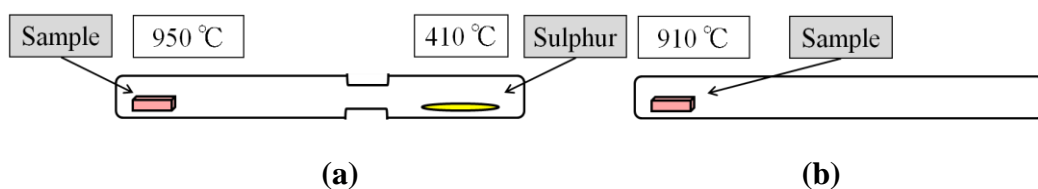


Fig. 2 Schematic view of the respective annealing tubes for (a) under the sulphur atmosphere, and (b) in vacuum.

3. 結果及び議論

Table 1 に後熱処理を行う前後の試料の質量を示す。硫黄雰囲気中で熱処理を行った試料は、わずかに質量が減少したが、真空中で熱処理を行った試料では質量が 2.2 mg 減少している事がわかる。また、真空中での熱処理の後、石英管の先端部に硫黄らしき白濁が観測された。

Table 1 Weights of samples before and after annealing

	Weight of the sample before annealing [g]	Weight of the sample after annealing [g]
Sulphur annealed sample	0.0100	0.0094
Vacuum annealed sample	0.0259	0.0237

Figure 3 に硫黄雰囲気下で熱処理を施した試料の印加磁場方向を b 軸から 70° 傾けた際の ESR スペクトルを示す*。この結果から、硫黄雰囲気下で熱処理を行った試料は、ESR スペクトルにほとんど変化が無かった。一方、真空中で熱処理を行った試料では、Fig. 4 に示すように、4 本の強い ESR 信号はほとんど変化が無いが、付随した弱い信号の強度がさらに弱くなる事が分かった。

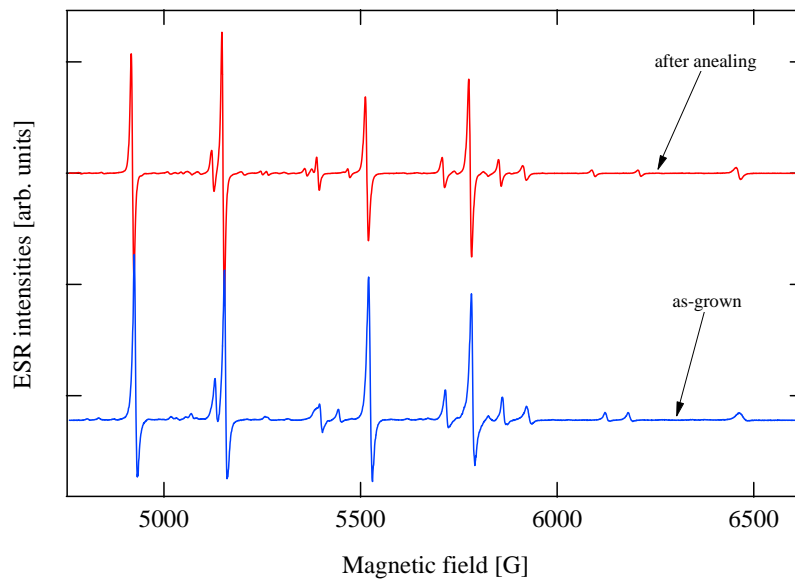


Fig. 3 ESR spectra of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ as-grown and post sulphur annealed samples at 4.2 K: static magnetic field is applied in the direction deviated from the b -axis by 70° .

* ここで、熱処理前の ESR スペクトルが非対称な微分形であるのは、極低温下によるスピン緩和時間の変化によるためであり、測定時間や測定温度の微調節で対称的な形状となる。

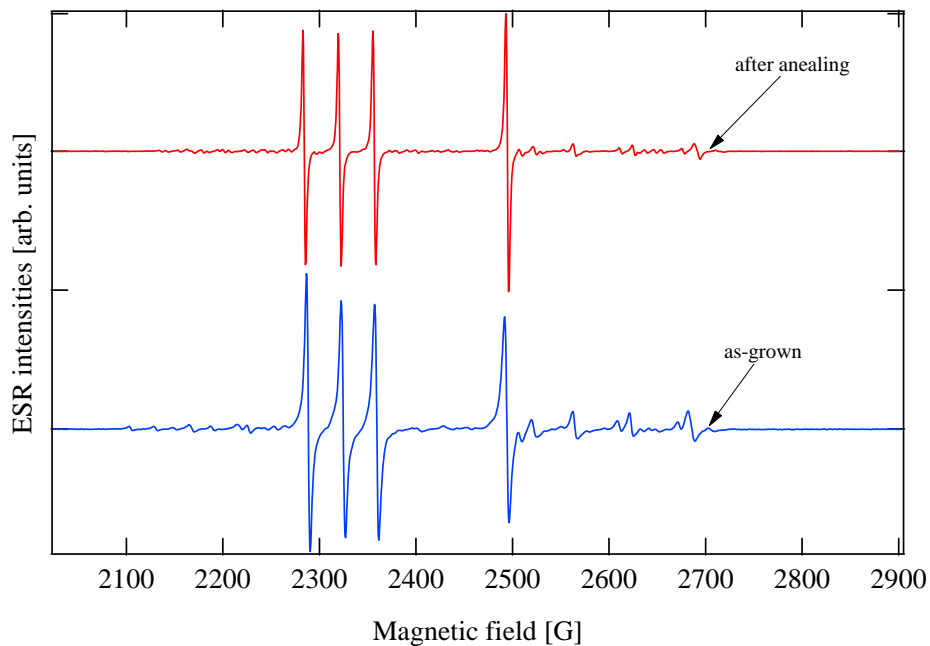


Fig. 4 ESR spectra of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ as-grown and post vacuum annealed samples at 4.2 K: static magnetic field is deviated from the b -axis by 10° .

これらの結果から次の事が予想される。まず、硫黄雰囲気下での熱処理では、試料が硫黄蒸気に晒されるが、硫黄が結晶内に侵入せず、硫黄欠陥を埋めることが出来ないと考えられる。また、真空中での後熱処理では、 Ce^{3+} サイト周辺に複数個の硫黄欠陥が生じることで、本来一つの硫黄欠陥から成っていた複合中心の相対的な量が減少し、結果として信号強度の減少を引き起こしたと考えられる。結果として、複数個の硫黄欠陥より成る複合中心からの ESR 信号の強度が増加していると考えられるが、ESR 線の重なりが複雑なため、現在は確認できていない。

4. まとめ

Ce^{3+} 添加により生じた硫黄欠陥による複合中心の存在とその特性を明らかにするため、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ 単結晶試料に後熱処理を施し、ESR 測定を行った。真空中での熱処理の結果、試料の質量が減少し、弱い ESR 信号の強度に減少が見られた。これは、複合中心に複数個の欠陥が生じ、新たな ESR 中心が発生したと推測されたが、現段階では確証的な結果は得られていない。

謝辞

本研究は、文部科学省の私立大学戦略的研究形成基盤形成支援事業(平成 21 - 25 年度) による助成を受けた。

参考文献

- [1] 北嶋一徹, 滝沢武男, 日高千晴, 野村重孝, 第 73 回応用物理学会講演会 予稿集 (2012) 12a-PA4-11.
- [2] C. Komatsu-Hidaka, T. Takizawa, *J. Cryst Growth*. **222** (2001) 574-578