

# CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>赤色発光の希土類元素共添加による増感現象の ESR 研究

## ESR study of the origin of enhancing effect on the red emission of CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> by codoping rare earth elements

日大<sup>1</sup>, 東京理科大<sup>2</sup>, 北嶋 一徹<sup>1</sup>, 滝沢 武男<sup>1</sup>, 日高 千晴<sup>1</sup>, 野村 重孝<sup>2</sup>

Nihon Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Univ. of Science<sup>2</sup>,

Ittetsu Kitajima<sup>1</sup>, Takeo Takizawa<sup>1</sup>, Chiharu Hidaka<sup>1</sup>, Shigetaka Nomura<sup>2</sup>

**Abstract** To clarify the enhancing effect on the red emission of CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> by codoping rare earth elements (REE), ESR measurements have been carried out for single crystals codoped with Mn<sup>2+</sup> and REE<sup>3+</sup> of different concentrations. In the case of samples showing the enhancement of Mn<sup>2+</sup> emission, the additional ESR lines are observed as REE<sup>3+</sup> (La, Ce) concentrations increase. On the other hand, the sample without enhancement does not show any additional ESR signals other than Yb<sup>3+</sup> one. From the angular variation of the ESR lines, it is expected that Mn ions in the lattice are affected to change in valence and are no more orbital quenched by neighboring REE<sup>3+</sup>. The result confirms the formation of the cluster consisting of Mn<sup>2+</sup> and a neighboring REE<sup>3+</sup> both in the Ca<sup>2+</sup> sites.

### 1. 序論

遷移金属や希土類元素 (REE) を添加した CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> は、紫外線照射下において様々な発光を示す。特に、高輝度な青色及び緑色の発光が Ce<sup>3+</sup> と Eu<sup>2+</sup> をそれぞれ添加することで得られており、同一母体を使用した白色発光の実現が期待されている。しかしながら、現在までに同程度の輝度を持った赤色蛍光体は見つかっていない。我々は、この赤色発光の補完材料として、CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 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った。この結果、REE 共添加により最大 30 倍に増感された赤色発光が得られた [1]。これまで、光学特性 [1, 2] や、DV-X $\alpha$  法 [3]、そして ESR 測定 [4] などの技法を用いて、赤色発光の増感のメカニズムの解明を行ってきた。現在までの研究から、Suzuki らによって Ce<sup>3+</sup> が複数の Mn<sup>2+</sup> よって囲まれたクラスターモデルが提案された [2]。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、増感を示す場合と、示さない場合の Mn<sup>2+</sup>, REE<sup>3+</sup> の共添加の組み合わせについて CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 単結晶試料の ESR 測定を行い、Mn<sup>2+</sup> の赤色発光増感の起源を調査した。ここで、増感を有する組み合わせとして La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> を、増感の無いものとして Yb<sup>3+</sup> を採用した。

### 2. 実験方法

実験で使用した CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup><sub>x</sub>, REE<sup>3+</sup><sub>y</sub> (REE = La, Ce, Yb : x = 0.2mol%, y = 0, 0.02, 0.05, 0.2 mol%) 単結晶試料は、水平ブリッジマン法により結晶成長を行った。試料の作製方法は以前に報告した論文と同様である [4, 5]。作製した試料は、背面反射ラウエ法により結晶軸の方位

を決定し、成形を行った。ESR 測定は、JEOL JES-FA300 ESR spectrometer を用いて 4.2 K で行った。また ESR 信号の角度依存性は、結晶の各主軸を回転軸として行った。PL 測定は得られた単結晶を粉末にし、内径 3 mm  $\phi$  の石英管に詰めて行った。ここで、励起源には He - Cd レーザー(Omnichrome, 3056-15M, 23 mW) を使用し、分光・検出器にはマルチチャンネルディテクター(HAMAMATU, PMA-11) を用いた。

### 3. 結果及び議論

実験で使用した試料の PL スペクトルを、Fig. 1 に示す。La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>を共添加した場合には、REE<sup>3+</sup>共添加による Mn<sup>2+</sup>の赤色発光の増感が見られ、他方 Yb<sup>3+</sup>共添加試料では、Mn<sup>2+</sup>の発光が減少していた。次に増感の見られた試料の ESR スペクトルを Fig. 2 に、そして 0-1500 G と 5000 G 以上に見られた特異的な ESR 信号を拡大したものを Fig. 3 に示す。ここで、Fig. 2 及び Fig. 3(a)は磁場を結晶の *c* 軸方向に印加し、Fig. 3(b)は磁場の向きを *b* 軸方向から 4° 傾けている。これらの図より、REE<sup>3+</sup>の共添加濃度が増加するに従い、本来の Mn<sup>2+</sup>の ESR 信号の強度が減少し、ブロードな未知の信号が現れることがわかる。一方、増感の見られなかった Yb<sup>3+</sup>の共添加の組み合わせでは、Fig. 4 に見られるように未知の信号は現われず、Mn<sup>2+</sup>の信号が観測された。以上の結果から、この新しく観測された未知の信号が、Mn<sup>2+</sup>の発光の増感と強い相関をもつことが分かった。そこで、この信号の起源を特定するために、ESR 信号の角度依存性を調査した。

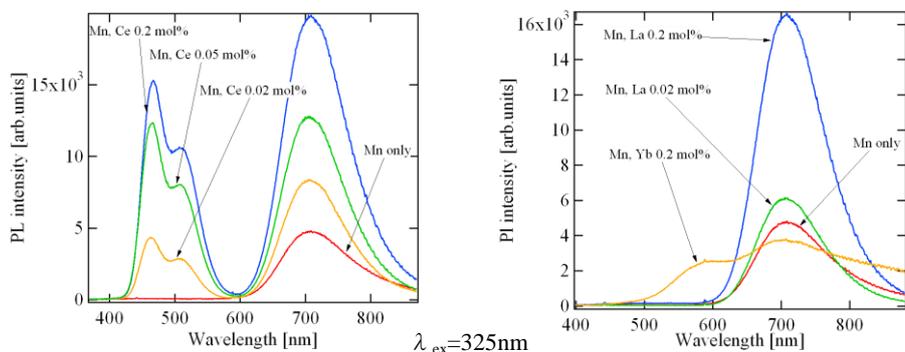


Fig.1 PL spectra of CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>, REE<sup>3+</sup> (REE = La, Ce, Yb) with different concentrations.

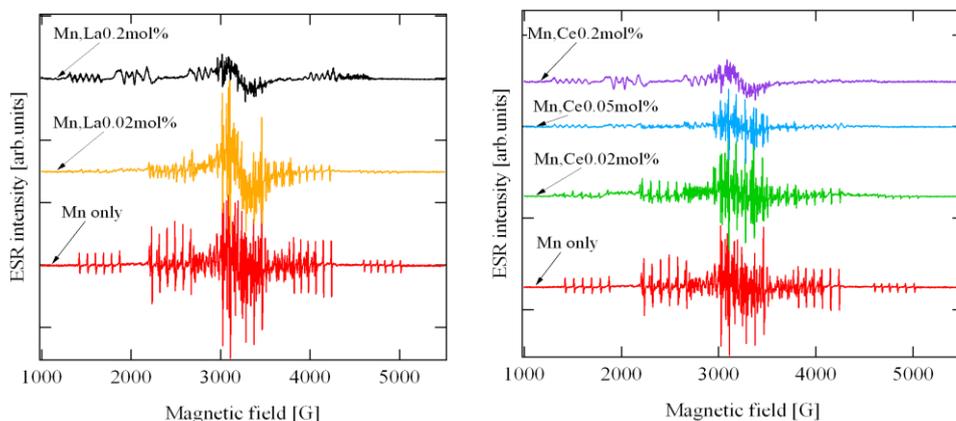


Fig.2 ESR spectra of CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup> or Ce<sup>3+</sup> showing enhancement of Mn<sup>2+</sup> emission with different REE<sup>3+</sup> concentrations at 4.2 K.

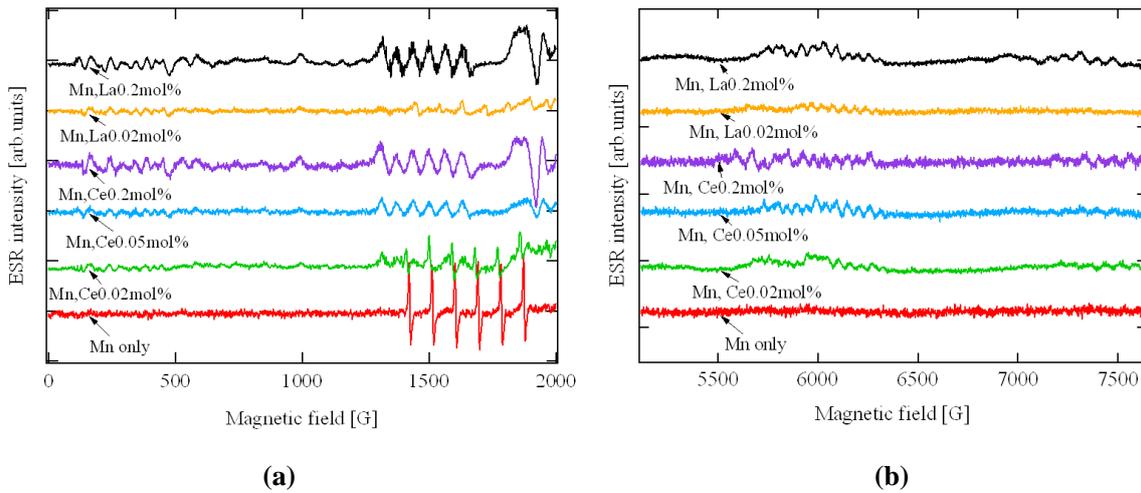


Fig.3 Enlarged view of the ESR spectra of  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  or  $\text{Ce}^{3+}$  with different concentrations in the magnetic field region of (a) 0-2000 G and (b) 5000-7700 G at 4.2 K.

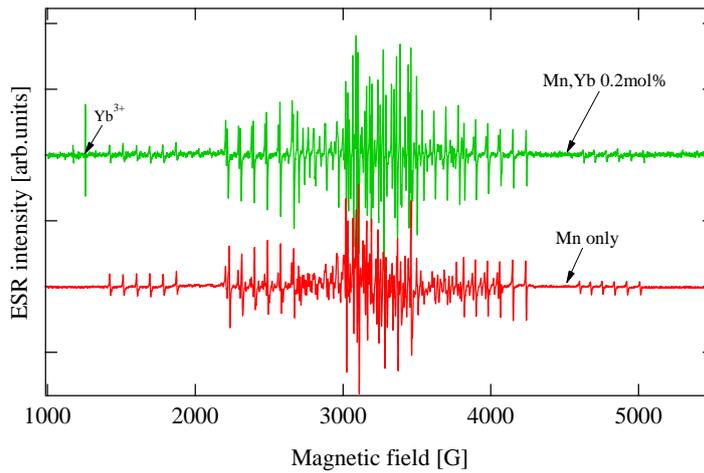


Fig.4 ESR spectra of  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  without enhancement effect at 4.2 K.

Figure 5 に  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$  0.2 mol%,  $\text{La}^{3+}$  0.2 mol% 試料の各結晶軸の周りで試料を回転した際の未知の ESR 信号の角度依存性を示す。ここで、 $a$ 、 $b$  及び  $c$  軸周りの回転の初期印加磁場方向は、それぞれ  $[001]$ 、 $[00\bar{1}]$ 、 $[010]$  方向とした。この未知信号の角度依存性は、増感のある別の試料でも同様であるため、 $\text{Mn}$  イオンに由来する信号であると考えられる。この未知の信号は最大 8000 G まで ESR 信号の共鳴位置が変化し、 $g$  値が 2 から大きくずれており、通常の  $\text{Mn}^{2+}$  では説明できない。従って、共添加した  $\text{REE}^{3+}$  の影響により、結晶内の  $\text{Mn}$  の価数に変化していることが予想される。すなわち、結晶内の  $\text{Mn}^{2+}$  は  $\text{REE}^{3+}$  とクラスターを形成することで、価数に変化し、通常観測される  $\text{Mn}^{2+}$  の ESR 信号と異なった角度依存性を示すと考えられる。

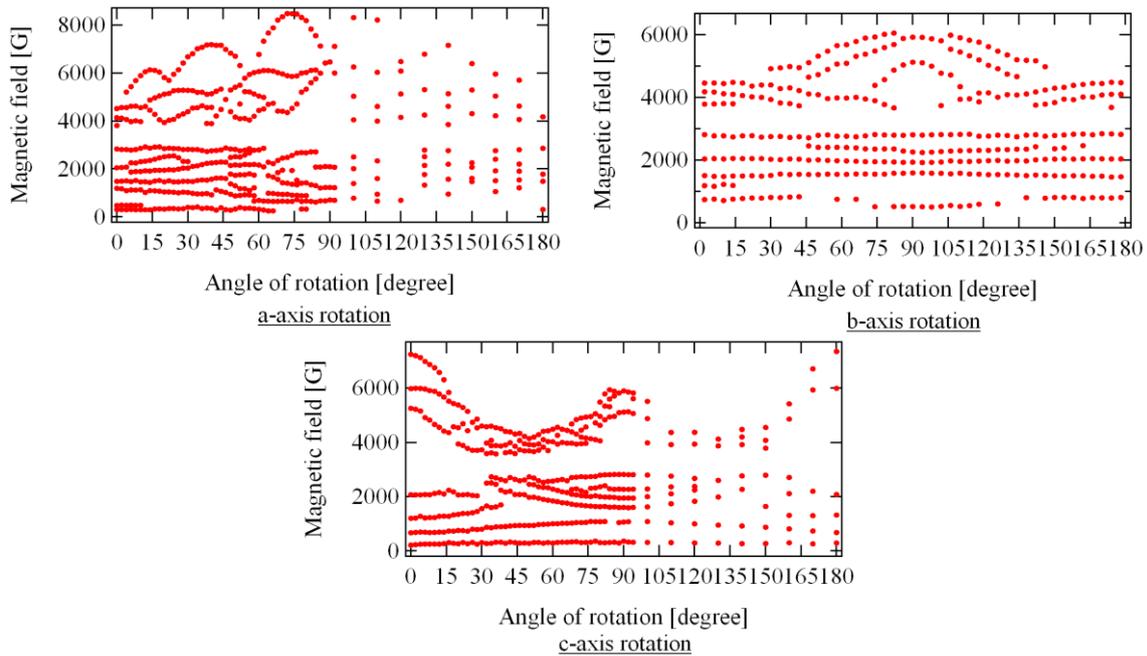


Fig.5 Angular variation of  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{La}^{3+}$  rotated around the three crystallographic axes at 4.2 K.

#### 4. まとめ

$\text{REE}^{3+}$  共添加による  $\text{Mn}^{2+}$  赤色発光の増感効果のメカニズムを解明する目的で、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}_x, \text{REE}^{3+}_y$  ( $\text{REE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Yb} : x = 0.2 \text{ mol}\%, y = 0, 0.02, 0.05, 0.2 \text{ mol}\%$ ) 単結晶試料を作製し、ESR 及び PL 測定を行った。増感のある試料では、 $\text{REE}^{3+}$  添加濃度の増加に伴い、 $\text{Mn}^{2+}$  の PL ピーク強度が増強され、未知の ESR 信号が観測された。しかし、増感のない試料ではこの効果が見られなかった。未知の信号の角度依存性の調査から、この信号は  $\text{REE}^{3+}$  により価数が増変した Mn に由来していることが示唆されたが、確証的な情報はまだ得られていない。しかし、この未知の信号が  $\text{Mn}^{2+}$  の赤色発光に大きく関与していると考えられるため、更なる調査が必要である。

#### 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] F. Boitier, C. Hidaka, T. Takizawa, *J. Lumin.* **129** (2009) 554-562
- [2] 鈴木昭宏, 滝沢武男, 日高千晴, 野村重孝, 第 59 回応用物理学関係連合講演会 予稿集 (2012) 17p-E2-3.
- [3] S. Nomura, T. Takizawa, M. Kai, S. Ando, *Phys. Status Solidi C* **6** (2009) 1317-1320
- [4] T. Takizawa, T. Obonai, S. Nomura, C. Hidaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 05FG01
- [5] C. Komatsu-Hidaka, T. Takizawa, *J. Cryst Growth.* **222** (2001) 574-578