

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

E-mail: takiz@phys.chs.nihon-u.ac.jp

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・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、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を引き起こす。その結果、結晶の全電荷を中性に保つために内部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⁺ の蛍光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、我々は ESR 測定を用いて Ce³⁺ を添加した CaGa₂S₄ 中で、Ce³⁺ を起源とする 4 本の ESR 強度の強い信号 (A 信号) が Ca²⁺ サイトを置換していることを明らかにしてきた [1]。また同様に、Ce³⁺ に起因する 30 本以上の強度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。この結果から、複合中心は Ca²⁺ サイトを置換した Ce³⁺ とその周囲の硫黄の欠陥に由来していると推測したが、複合中心の起源を解明できていない。本報告では、この硫黄欠陥の存在を実験的に証明するために、様々な環境下で後熱処理を施した CaGa₂S₄:Ce³⁺ 単結晶の ESR 測定の結果を報告する。

ESR 測定は、水平ブリッジマン法により成長した CaGa₂S₄:Ce³⁺ 0.2 mol% 単結晶試料を使用し、X-band ESR spectrometer (JEOL JES-FA300) を用いて 4.2 K で行った。まず、熱処理を施す前の試料の結果を Fig. 1 (a) に示す。次に、Ce³⁺ 周囲の硫黄欠陥の総量を増やす目的で、得られた結晶を成形した後に石英管に真空封入し、約 910 °C で 5 時間熱処理した試料の結果を Fig. 1 (b) に示す。熱処理の後、結晶の質量が約 2 mg 減少し、石英管の先端部に硫黄らしき生成物が見られた。Figure 1 より、ESR 強度の強い信号はほとんど変化が無かったが、付随した弱い信号の強度が小さくなっていることが分かる。これは後熱処理の過程で、複合中心に追加の硫黄欠陥が生じたため、信号の強度が減少したと予想される。当日は、硫黄中で後熱処理をした試料の ESR 測定の結果を併せ、複合中心の起源に関する議論を行う。

Reference

[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.

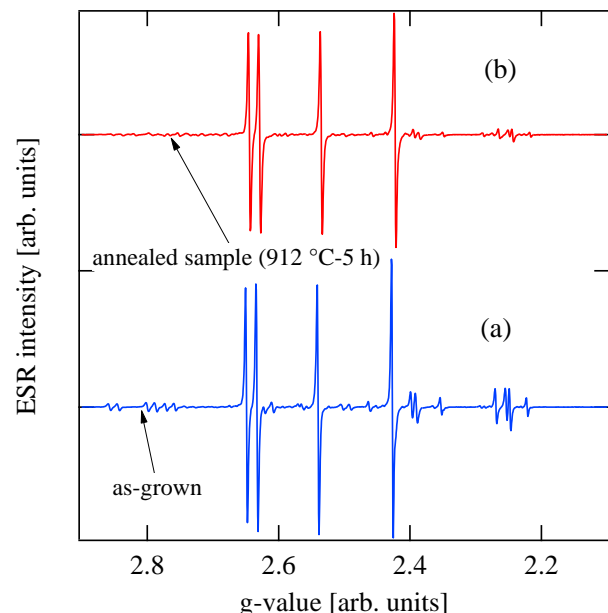


Fig. 1 ESR spectra of CaGa₂S₄:Ce³⁺ (a) as-grown and (b) post-annealed samples at 4.2 K.