

CaGa₂S₄:Mn²⁺ 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 CaGa₂S₄:Mn²⁺ by codoping 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

遷移金属 (TM) や希土類元素 (REE) を添加した CaGa₂S₄ 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 Ce³⁺ と Eu²⁺ を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。これまでに我々は、Mn²⁺ 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、Suzuki らによって Ce³⁺ が複数の Mn²⁺ 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 La³⁺, Ce³⁺ を、増感の無いものとして Yb³⁺ を採用した。

Figure 1 に CaGa₂S₄:Mn²⁺, REE³⁺ (La, Ce, Yb) 単結晶試料の REE³⁺ 添加濃度の異なる試料の 4.2 K での ESR スペクトルを示す。増感のある試料では REE³⁺ の濃度の増加と共に、Mn²⁺ の信号が消失し、新たな信号が出現している事が分かる。また、増感の無い試料ではこれらの効果は表れていない。増感のある試料に現われる未知の信号の角度依存性の調査から、それらの信号は最大 8000 G まで変化する事が分かった。また、温度依存性からは、この信号は約 6 K の温度で消失する事が分かった。これらの結果から、Mn²⁺ が REE³⁺ とクラスターを形成する事により REE³⁺ から Mn²⁺ に電子が移動し、擬似的に Mn の価数が変化している事が示唆された。この Mn の価数変化により軌道角運動量が生じ、通常 Mn²⁺ の Landé の g 因子 $g_L = 2$ からずれたと考えられる。詳細な議論は、PL 測定の結果と併せ、当日行う。

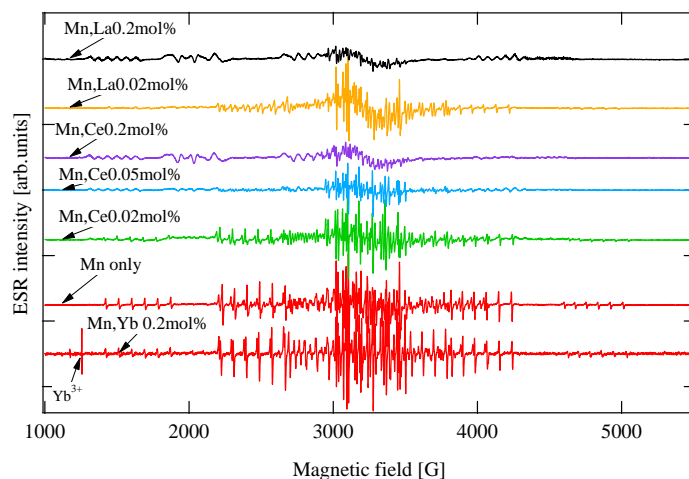


Fig.1 ESR spectra of CaGa₂S₄:Mn²⁺ for different codopants REE (La³⁺, Ce³⁺, Yb³⁺) with different codoping concentrations at 4.2 K.

Reference

[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.