

# 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>

E-mail: [takiz@phys.chs.nihon-u.ac.jp](mailto:takiz@phys.chs.nihon-u.ac.jp)

遷移金属 (TM) 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・緑色の発光が Ce<sup>3+</sup> と Eu<sup>2+</sup> 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、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 Ce<sup>3+</sup> が複数の Mn<sup>2+</sup> 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 REE<sup>3+</sup> 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 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。

Figure 1 に CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>, REE<sup>3+</sup> (La, Ce, Yb) 単結晶試料の REE<sup>3+</sup> 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 REE<sup>3+</sup> の濃度の増加と共に、Mn<sup>2+</sup> 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、Mn<sup>2+</sup> が REE<sup>3+</sup> とクラスターを形成する事により REE<sup>3+</sup> から Mn<sup>2+</sup> 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、通常の Mn<sup>2+</sup> 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。

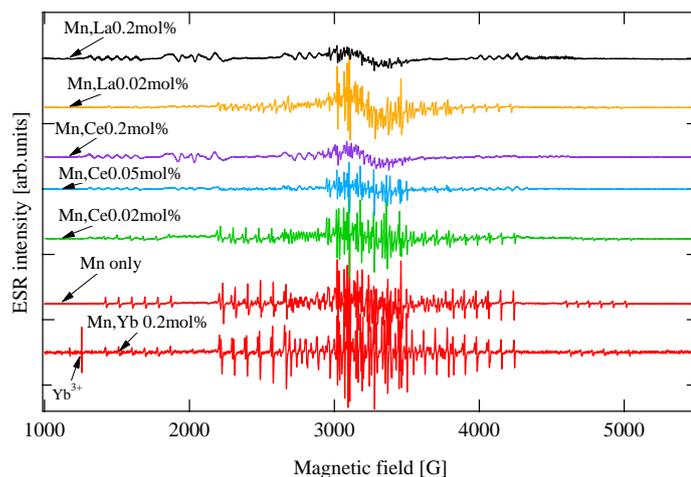


Fig.1 ESR spectra of CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> for different codopants REE (La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>) with different codoping concentrations at 4.2 K.

### 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.