

Zr⁴⁺イオン共添加による YPO₄:Mn の発光増大現象の解明

中島康夫, 北浦 守^A, 金吉正実^B, 中川英之
福井大工, 福井高専^A, 信越化学^B

Investigation of the luminescence enhancement phenomena
in YPO₄:Mn by co-doping of Zr⁴⁺ ions

Y.Nakajima, M.Kitaura^A, M.Kaneyoshi^B, H.Nakagawa
Dep. of Electrical & Electronics Engineering, Fukui University
Fukui National College of Technology^A
Shin-Etsu Chemical Company, Limited, Takefu Plant^B

Abstract

The blue emission at 2.5 eV in YPO₄:Mn is remarkably enhanced at room temperature by co-doping of Zr ions. In order to clarify the mechanism of it, optical and electron paramagnetic resonance (ESR) properties of YPO₄:Mn and YPO₄:Zr,Mn have been investigated in the present study. The emission spectra of these materials at 9K are dominated by the 1.9 eV and 2.5 eV bands, respectively. The excitation spectra for the two bands exhibit some peaks due to the *d-d* transitions of Mn²⁺ in the visible range, and they are different from each other. In the ESR spectra of YPO₄:Mn and YPO₄:Zr,Mn, a broad band and several peaks are observed, respectively. The former is explained by dipole interactions between Mn²⁺ ions, and the latter is regarded as the hyperfine structure of an isolated Mn²⁺ ion with zero-field splitting. These results suggest that the environment of Mn²⁺ ions in YPO₄ lattice is changed by the addition of Zr⁴⁺ ions. On the basis of the present results, an enhancement of the B emission band in YPO₄:Mn by the co-doping of Zr⁴⁺ ions is discussed.

1. 序論

現在, プラズマディスプレイパネル(PDP)用青色発光蛍光体として最もよく知られているのは BaMgAl₁₀O₁₇:Eu (BAM)である。しかし, BAM は熱劣化や光劣化に起因した輝度の低下を引き起こす。そのため, PDP 用青色蛍光体の開発が引き続き行われている。

YPO₄:MnにZrイオンを共添加すると青色発光が著しく増大する[1]。この青色発光はXe放電によるエキシマ発光のエネルギー位置でよく光るため, PDP 用の新しい青色蛍光体として

期待される。しかし, Zr⁴⁺イオンの共添加によって発光強度が増す原因は全くわかっていない。本研究では, その機構解明を目的として, YPO₄:MnおよびYPO₄:Zr,Mnの光学的性質を調べた。

2. 実験

酸化イットリウム(Y₂O₃)を特級硝酸に溶解し, 硝酸イットリウム(Y(NO₃)₃)溶液を作製する。りん酸(H₃PO₄)水溶液, 酢酸マンガン(Mn(CH₃COO)₂·4H₂O)水溶液, 酸化塩化ジル

コニウム($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)をこの溶液に混ぜ反応させる。反応液から沈殿物を取り出し、1473K で 3 時間焼結して作製する。こうして $\text{YPO}_4\text{:Mn}$ と $\text{YPO}_4\text{:Zr,Mn}$ を得た。測定に使用した焼結体の Mn イオンおよび Zr イオンの仕込み濃度はそれぞれ 2.5 mol%である。

本研究では、光学的性質を調べるために、発光特性、吸収特性、磁気共鳴の測定を行った。発光特性の測定は分子科学研究所 UVSOR 施設ビームライン BL7B で行った。吸収の測定と電子スピン共鳴(ESR)の測定は若狭湾エネルギー研究センターで行った。試料が粉末であるため、積分球付の分光光度計で拡散反射率を測定し、クベルカムンク変換して吸収スペクトルを得た。また、ESR 測定は電子スピン共鳴装置(日本電子社製, JES-TE300)を用いて室温で行った。

3. 実験結果

図 1 に $\text{YPO}_4\text{:Mn}$ と $\text{YPO}_4\text{:Zr,Mn}$ の発光スペクトルを示す。励起位置は Xe 放電によるエキシマ発光のエネルギー位置 7.2eV である。9.4 K において $\text{YPO}_4\text{:Mn}$ では 1.9 eV の赤色発光帯と 2.5 eV の青色発光帯が観測される。300 K では、赤色発光帯が観測されず、青色発光帯が僅かに観測される。一方、 $\text{YPO}_4\text{:Zr,Mn}$ では青色発光帯が強く、支配的である。

2 つの発光の発光寿命を決めるために、窒素ガスレーザーからの紫外光で励起して発光減衰曲線を測定した。その結果を図 2 に示す。赤色発光は非指数関数的に減衰する。その発光強度が $1/e$ に減衰する時間を読み取ると 7.5ms であった。一方、青色発光は単一指数関数で減衰しており、その発光寿命は 29.7ms であった。

図 3 に赤色発光と青色発光の励起スペクト

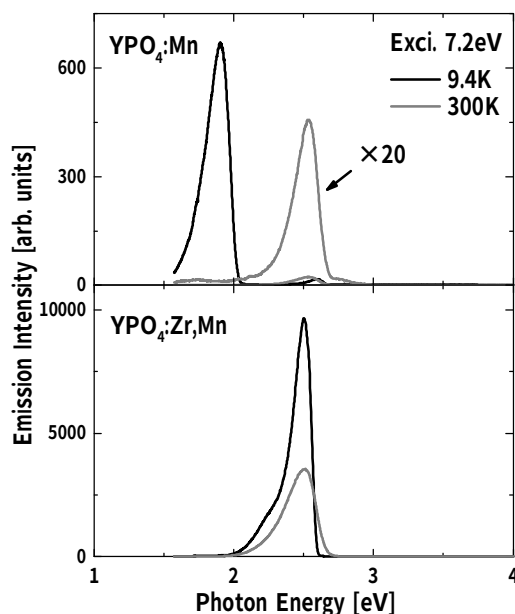


図 1: 7.2eV で励起された $\text{YPO}_4\text{:Mn}$ (上)と $\text{YPO}_4\text{:Zr,Mn}$ (下)の発光スペクトル。黒色および灰色の実線がそれぞれ 9.4 K と 300 K で測定されたスペクトルである。

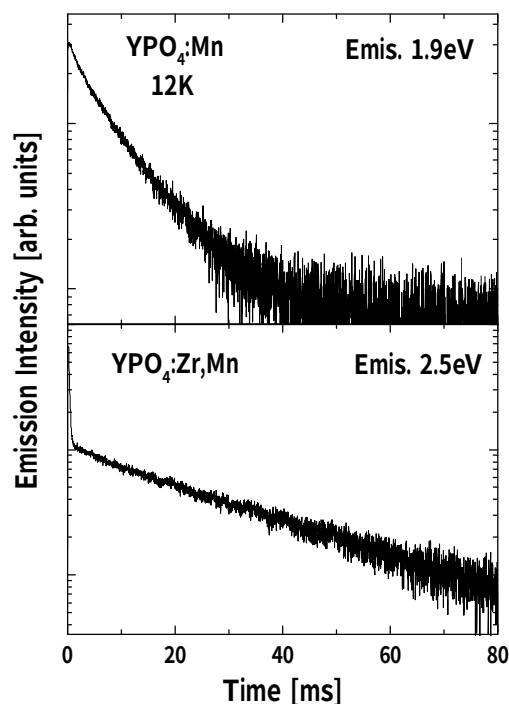


図 2: $\text{YPO}_4\text{:Mn}$ の赤色発光(上)と $\text{YPO}_4\text{:Zr,Mn}$ の青色発光(下)に対する発光減衰曲線。測定温度は 12K であった。光励起には窒素ガスレーザーからの紫外光が使われた。

ルを示す。図には拡散反射率から計算した吸収スペクトルもまた示した。吸収スペクトルと励起スペクトルの測定温度はそれぞれ 300 K と 10 K である。YPO₄:Mn と YPO₄:Zr,Mn の吸収スペクトルには共に Mn の 3d イオン内遷移に対応する吸収帯が観測される。4.0 eV から立ち上がる吸収は、O の 2p 軌道から Mn の 3d 軌道に電子が遷移する電荷移動型の吸収であると考えられる。吸収スペクトルは比較的良く一致しており、Mn イオンは共に 2 価で存在すると考えられる。吸収スペクトルとは対照的に、2 つの発光に対する励起スペクトルは全く異なっている。Mn²⁺ の d-d 遷移による吸収位置で赤色発光が良く励起されているのに対して、青色発光は異なる位置で励起される。

図 4 に YPO₄:Mn と YPO₄:Zr,Mn の ESR スペクトルを示す。測定温度は 300K である。YPO₄:Mn ではブロードな吸収帯が観測される。これは Mn²⁺間における双極子相互作用によって引き起こされたブロードニングであると考えられ、Mn²⁺が高濃度で添加されている場合に観測される [2]。一方、YPO₄:Zr,Mn では孤立 Mn²⁺イオンのゼロ磁場分裂を伴った超微細構造が観測され、Mn²⁺イオンが希薄な状態で存在する場合に観測される。また、3 価の Zr³⁺イオンの存在も期待されるが、そのような ESR 信号は 300K において観測されなかった。これは、Abraham *et al.* の結果[3]と一致する。彼等によれば、YPO₄:Zr を 77K で γ 線照射すると Zr³⁺の信号が現れ、この信号は室温において消失する。つまり、Zr イオンは室温において 4 価が安定であると考えられる。なお、粉末のスペクトルからは ESR パラメーターの解析が困難であるため、解析は行わなかった。

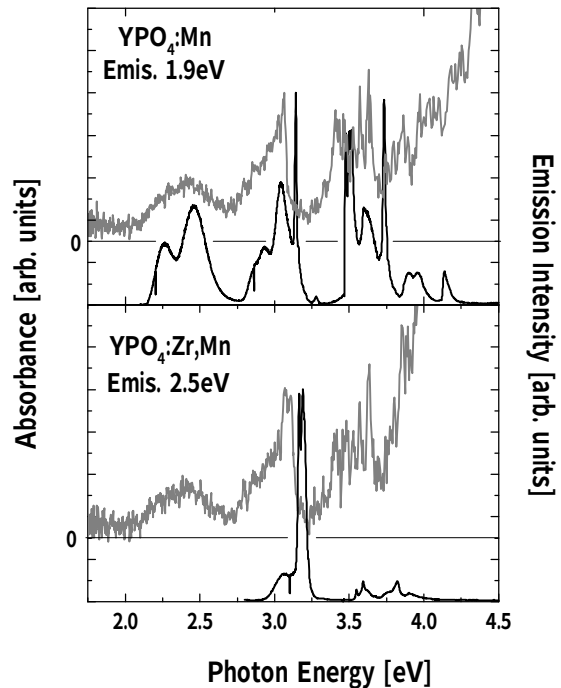


図 3: YPO₄:Mn(上)と YPO₄:Zr,Mn(下)の吸収・励起スペクトル。吸収スペクトルを灰色の実線で、励起スペクトルを黒色の実線で示した。吸収スペクトルは 300 K, 励起スペクトルは 10 K で測定された。

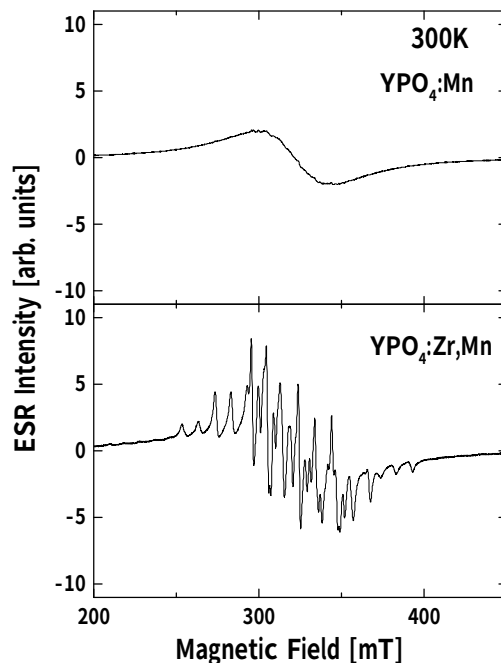


図 4: YPO₄:Mn(上)と YPO₄:Zr,Mn(下)の ESR スペクトル。測定温度は 300 K であった。

4. 考察

図 4 に示した ESR 測定の結果から, Zr^{4+} イオンの添加によって Mn^{2+} 周りの環境場が著しく変化することが見出された. ここでは, まず, 環境場が変化した原因を考察する. 吸収スペクトルおよび ESR スペクトルを見ると, YPO_4 中において Mn の価数が 2 であることはほぼ間違いない. Mn^{2+} イオンの大きさを考慮すると, Mn^{2+} イオンが導入された場合には Y^{3+} サイトを占めると予想される. このサイトは本来 3 価であり, Mn^{2+} イオンが置換するためには不足する電荷(+1)を補償しなければならない. Zr^{4+} イオンもまた Y^{3+} サイトを占めるので[3], Zr^{4+} イオンが導入される場合には余剰電荷(+1)が生ずることになる. 従って, Zr^{4+} イオンが導入された場合には Mn^{2+} イオンの不足電荷を Zr^{4+} イオンの余剰電荷で補償できるので, Zr^{4+} イオンに Mn^{2+} イオンが隣接して電荷補償すると考えられる. この状態では, Mn^{2+} イオン間の双極子相互作用が無視できるほど小さくなり, 孤立した Mn^{2+} イオンが形成され则认为られる.

図 4 に示したように, Zr^{4+} イオンを共添加すると孤立 Mn^{2+} イオンが増加する. この結果は, 青色発光が増大する事実と良く対応するので, 青色発光は孤立 Mn^{2+} イオンから生ずると考えられる. 従って, Zr^{4+} の添加による青色発光の増大は電荷補償による孤立 Mn^{2+} の増加によって説明される. 一方, Zr^{4+} イオンが含まれない場合には, Mn^{2+} 凝集体が形成される. この場合, 赤色発光が支配的に観測されるので, 赤色発光は Mn^{2+} 凝集体から生じていると考えられる.

Mn^{2+} 凝集体が形成されると, Mn^{2+} イオン間において波動関数の重なりを通して双極子双極子相互作用による共鳴伝達が生ずると予想される. この非輻射過程の確率は Mn^{2+} イオン

間の距離によって異なり, すべての時間領域において一定ではない. その結果, 赤色発光の発光減衰曲線が非指数関数的な形状に変化して早く減衰するようになり, 濃度消光すると考えられる. 一方, $\text{YPO}_4\text{:Zr,Mn}$ では, Mn^{2+} イオンが孤立して存在するため, 波動関数の重なりが小さく, 共鳴伝達が生じ難い. このために孤立 Mn^{2+} 中心から生じる青色発光は単一指数関数的に減衰し濃度消光しないために強く発光すると考えられる.

5. まとめ

$\text{YPO}_4\text{:Zr,Mn}$ における青色発光の増大を説明するために, 吸収・発光の測定と電子スピン共鳴の測定を行った. $\text{YPO}_4\text{:Zr,Mn}$ では, Zr^{4+} 添加によって孤立 Mn^{2+} イオンが増加することが見出された. この事実から, 青色発光の増大は孤立 Mn^{2+} の増加によって生じていると考えられる. $\text{YPO}_4\text{:Mn}$ では, Mn^{2+} 凝集体が存在しており, Mn^{2+} 凝集体が赤色発光の起源であると考えられる. 赤色発光の非指数関数的な時間応答は Mn^{2+} 凝集体での共鳴伝達による濃度消光によって説明される.

共添加による発光増大現象は, 共添加イオンによる発光中心の電荷補償機構と密接に関係する. 共添加の手法は, 高濃度に発光中心を添加して発光強度を大きくしたい場合に有効な手段であるといえる.

参考文献

- [1] M.Kaneyoshi and E.Nakazawa,
J. Electrochem. Soc., 152 (2005) H80.
- [2] C.B.Azzoni *et al.*,
Solid State Commun., 114 (2000) 617.
- [3] M.M.Abraham *et al.*,
J.Chem.Phys., 81(1984)5362.