

YPO₄:Zr⁴⁺,Mn²⁺と ScPO₄:Zr⁴⁺,Mn²⁺における発光特性の比較研究

稲田洋平^A, 北浦 守^B, 福井一俊^A
福井大工^A, 福井高専^B

Comparative study of photoluminescence properties between YPO₄:Zr⁴⁺,Mn²⁺ and ScPO₄:Zr⁴⁺,Mn²⁺ phosphors

Y.Inada^A, M.Kitaura^B, K.Fukui^A

Dep. of Electrical & Electronics Engineering, Fukui University^A

Fukui National College of Technology^B

Abstract

Photoluminescence (PL) and PL excitation (PLE) spectra of YPO₄:Zr⁴⁺,Mn²⁺ and ScPO₄:Zr⁴⁺,Mn²⁺ phosphors have been measured at 14 K for comparisons between PL properties of these materials. The PL spectra are dominated by the blue-green (BG) band peaking at 2.52 eV in YPO₄:Zr⁴⁺,Mn²⁺ and by the green (G) bands at 2.34 eV in ScPO₄:Zr⁴⁺,Mn²⁺. These bands are most likely caused by the intra 3d transitions in the Mn²⁺ ion substituting Y³⁺ or Sc³⁺ ion sites. Such substitutions are realized by Zr⁴⁺ addition. The G band surpasses the BG band in intensity. This result is interpreted as the increase in the number of tetragonal Mn²⁺ ions by the change of host material from YPO₄ to ScPO₄. Comparisons of PL and PLE properties are carried out between the two phosphors.

1. はじめに

Mn²⁺イオンの発光特性は母体材料の結晶構造に強く依存するため、母体結晶の選定を適切に行い Mn²⁺環境場を調節すれば、発光色や発光強度、発光寿命が制御できるので、発光特性の改善が期待できる。Mn²⁺蛍光体である YPO₄:Mn²⁺は真空紫外励起の下、極低温で赤色発光を示し、これに Zr⁴⁺ イオンを共添加した YPO₄:Zr⁴⁺:Mn²⁺は青緑色発光を示す。Kitaura *et al.* は Y³⁺イオンを置換した Mn²⁺イオンから青緑色発光が、格子間位置を占めた Mn²⁺イオンから赤色発光がそれぞれ生ずることを最近報告した。母体結晶の格子間スペースをより狭くして格

子間 Mn²⁺イオンの形成を抑制すれば、格子位置を占める Mn²⁺イオンの数が多くなり、青緑色発光が増大すると期待される。

ScPO₄は YPO₄と同じ正方晶系に属する結晶で、その空間群は I4₁/amd (No. 141) である。その格子定数は YPO₄のそれよりも小さく、格子間スペースもまた狭い。従って、ScPO₄:Zr⁴⁺,Mn²⁺では格子位置を占める Mn²⁺の数が YPO₄:Zr⁴⁺,Mn²⁺よりも多くなり、発光強度が大きくなると予想される。これを確かめるために、本研究では YPO₄:Zr⁴⁺,Mn²⁺および ScPO₄:Zr⁴⁺,Mn²⁺の発光特性を深紫外光励起により調べて、2つの物質の発光特性を比較した。

2. 実験

$\text{YPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ および $\text{ScPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ の試料は固相反応により作製した。酸化イットリウム(Y_2O_3)、酸化スカンジウム(Sc_2O_3)、リン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、シュウ酸マンガン(MnC_2O_4)の粉末をボールミルで混合し、混合物を 800°C に設定された電気炉で 4 時間にわたって焼成した。この仮焼成では雰囲気調整を行っていない。仮焼成した試料を解砕し窒素気流中で 1200°C に設定した電気炉で 3 時間にわたって焼成した。こうして得た $\text{YPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ と $\text{ScPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ の試料を測定に使用した。これら試料中の Mn^{2+} イオンおよび Zr^{4+} イオンの仕込み濃度はそれぞれ 2.5mol% であった。母体結晶が YPO_4 および ScPO_4 であることは粉末 X 線回折測定により確認した。

2つの試料の発光特性を調べるために、発光スペクトルおよび発光励起スペクトルの測定が行われた。この論文で報告する発光スペクトルには感度補正が行われていない。一方、励起スペクトルはローダミン B を用いて光源分布に対する補正が行われている。また、 Mn^{2+} イオンの環境場に関する知見を得るために、X バンド ESR 装置(Joel JES-TE300)を用いて電子スピン共鳴(ESR)の測定を行った。測定時のマイクロ波周波数は 9.3992GHz であった。

3. 実験結果

図 1 に 14K における $\text{YPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ と $\text{ScPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ の発光スペクトルを示す。これらのスペクトルは 6.5eV 光で励起し

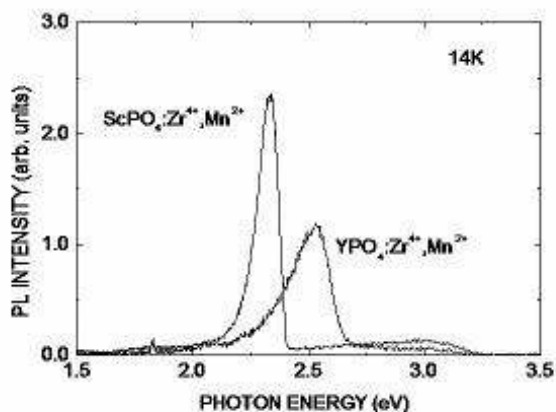


図 1 : $\text{ScPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ の発光スペクトル。参照として $\text{YPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ の発光スペクトルも示す。励起エネルギーは 6.5eV であり、測定温度はどちらも 14K であった。

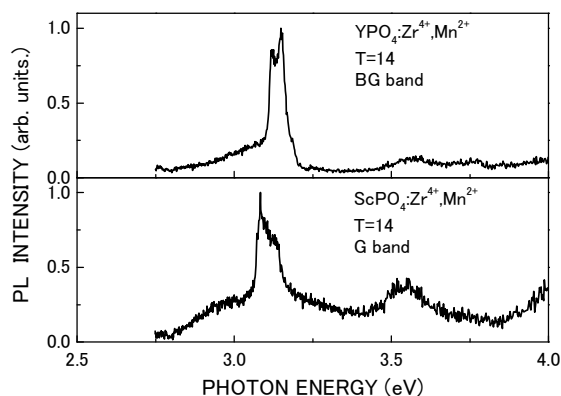


図 2 : $\text{YPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ の青緑色発光の励起スペクトル(上)と $\text{ScPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ の緑色発光の励起スペクトル(下)。測定温度は 14K であった。またそれぞれの発光強度の最大値で規格化した。

て測定した。 $\text{YPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ では、 2.52eV にピークを持つ青緑色 (BG) 発光帯が観測される。一方、 $\text{ScPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ では 2.34eV にピークを持つ緑色 (G) 発光帯

が観測される。この G 発光帯は、BG 発光帯と同様に、 Zr^{4+} 添加によって強められた。2つの発光帯の発光強度を比較すると、G 発光帯は BG 発光帯の約 2 倍である。2つの物質において、高エネルギー側にも弱い発光帯が観測される。これらは Zr^{4+} による発光であると考えられる [1,2]。

図 2 に BG 発光帯と G 発光帯の発光励起スペクトルを示す。2つの発光励起スペクトルにはいくつかのピークが観測される。これらのピークは Mn^{2+} イオンの 3d イオン内遷移によって生じる吸収帯であると考えられる。最も低エネルギー側に現れるピークのエネルギー位置は $ScPO_4:Zr^{4+},Mn^{2+}$ において 3.08 eV であり、 $YPO_4:Zr^{4+},Mn^{2+}$ において 3.15 eV であった。

図 3 に $YPO_4:Zr^{4+},Mn^{2+}$ と $ScPO_4:Zr^{4+},Mn^{2+}$ の ESR スペクトルを示す。測定温度は 300K である。2つの ESR スペクトルには幅広い吸収帯と鋭い数本の吸収線が観測される。この幅広い吸収帯は、 Mn^{2+} イオンが高濃度に添加されている場合に観測され、スピンスピン相互作用によって生じるブロードニングであると考えられる。鋭い吸収線は、 Mn^{2+} イオン濃度が低い試料において観測され、孤立 Mn^{2+} イオンによって生ずる。これは、 6S の基底準位をもつ Mn^{2+} の特徴的な構造であり、 Mn^{2+} の 3d 電子と核スピン $I = 5/2$ の ^{55}Mn 核との磁気的な相互作用によって生ずる超微細構造として理解できる。

4. 考察

図 1 と図 2 から分かるように、G 発光帯は BG 発光帯とよく似た発光特性を示す。BG 発光帯が Mn^{2+} の 3d イオン内遷移

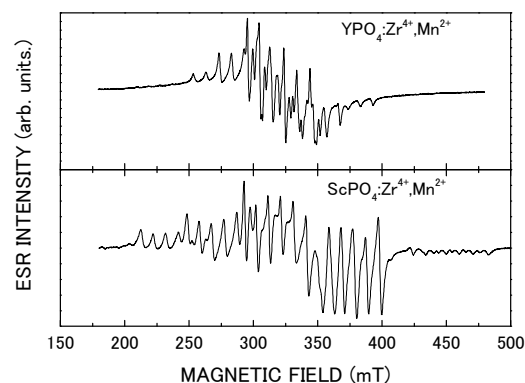


図 3 : $YPO_4:Zr^{4+},Mn^{2+}$ (上)と $ScPO_4:Zr^{4+},Mn^{2+}$ (下)の ESR スペクトル。測定温度は 300 K であった。

から生ずると同定されており、G 発光もまた Mn^{2+} の 3d イオン内遷移による発光であると考えられる。基本的に 3d イオン内遷移はスピン禁制であり、スピン軌道相互作用を通して禁制が解かれ許容化する。

前章で述べたように、 Zr^{4+} 共添加は G 発光帯の増大を引き起こす。図 3 の ESR スペクトルに現れた鋭い吸収線もまた Zr^{4+} イオンを加えると強くなるので、G 発光帯は孤立 Mn^{2+} イオンから生じると考えられる。一方、文献 3 によれば、 $ScPO_4$ 結晶中において Mn^{2+} イオンは Sc^{3+} 位置を占める。従って、 Sc^{3+} サイトを占有した Mn^{2+} イオンが G 発光帯の起源と考えられる。ESR スペクトルに占める鋭い吸収線の割合は $ScPO_4:Zr^{4+},Mn^{2+}$ の方がより大きいので、G 発光帯の増大は tetragonal Mn^{2+} イオンの増加として理解できる。

一般的に、 Mn^{2+} の発光帯は基底状態である 6A_1 から最低励起状態である 4T_1 への遷移に同定されている。 6A_1 と 4T_1 準位は異なる配置から生ずるため、そのエネルギー

ギー差は $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 間の距離に強く依存し結晶場の影響を受けやすい。格子定数を考慮すると、 $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 間距離は YPO_4 と比べて ScPO_4 は小さい。この場合、 Mn^{2+} イオン位置での格子振動が抑制されるので、 $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 間距離の変化はより小さくなる。そのために、G 発光帯の幅は BG 発光帯よりも幾分狭くなっていると思われる。

$\text{ScPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ の発光励起スペクトルでは 3.08eV 付近に肩構造を伴ったピークを見ることができる。良く似た構造が $\text{YPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ の発光励起スペクトルでも見られる。このピークエネルギーは ${}^6\text{S}$ と ${}^4\text{G}$ 準位間のエネルギー差に近い[4]。立方体対称近似において、 ${}^4\text{G}$ 準位は ${}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}, {}^4\text{T}_1$ の準位に分裂する。 ${}^4\text{A}_1$ と ${}^4\text{E}$ の準位は基底状態である ${}^6\text{A}_1$ と同じ $(t_2)^3(e)^2$ 構造をもつ。同じ配置に属する状態間における電子遷移のエネルギーは結晶場の影響を受けにくいので、発光励起スペクトルの最低エネルギーピークは基底状態 ${}^6\text{A}_1$ から励起状態 ${}^4\text{A}_1+{}^4\text{E}$ への遷移であると考えられる。その低エネルギー側に現れる肩構造は基底状態 ${}^6\text{A}_1$ から励起状態 ${}^4\text{T}_2$ への遷移であると考えられ、発光の逆過程に対応する。

YPO_4 から ScPO_4 へと母体が替わると、その最低エネルギーピークは低エネルギー側にシフトする。上記したように、このピークは結晶場の影響を受けにくい。このようなピークシフトに対する最も妥当なメカニズムは多重項準位間における電子間反発の変化である。 YPO_4 から ScPO_4 への母体の変化によって Mn^{2+} イオンと配位 O^{2-} の距離は小さくなる。そのた

め、共有結合が変化して電子間反発が変化したと予想される。実際に、 ScPO_4 と YPO_4 の Mn^{2+} イオンの超微細構造定数を考慮すると、 ScPO_4 において $3d$ 波動関数がより広がっていると考えることができる。

5. まとめ

固相反応により作製した $\text{YPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ と $\text{ScPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ の発光スペクトルおよび励起スペクトル、ESR スペクトルを極低温で測定した。新たに測定した $\text{ScPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ では 2.34eV にピークを持つ G 発光帯が観測された。この G 発光帯は $\text{YPO}_4:\text{Zr}^{4+},\text{Mn}^{2+}$ で 2.52eV 位置に現れる BG 発光帯より 2 倍程度大きい。2 つの物質に対する ESR スペクトルの比較から、G 発光帯の発光増大が tetragonal Mn^{2+} イオンの増加に起因することが明らかになった。 Mn^{2+} 蛍光体は、母体結晶と共賦活材の最適化により発光特性、特に発光強度を向上できる可能性を秘めており、その材料探索を引き続き行いたい。

参考文献

- [1] M.Kaneyoshi and E.Nakazawa, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) H80.
- [2] M.Kaneyoshi: J. Lumi. 121 (2006) 102.
- [3] J. L. Boldu O., E. Munoz P., M. M. Abraham, and L. A. Boatner: J. Chem. Phys.83(1985) 6113.
- [4] J. W. Stout: J. Chem. Phys. 31 (1959) 709.