

燐光体 (Zn, Cd)S : Mn の ESR スペクトルと Mn 含有量

石川 雄一郎*・伊勢 國 男*

(1989年6月30日受理)

Abstract

We have made experiments on the electron spin resonance (X band) of powder phosphors (Zn, Cd)S : Mn and their quantitative analyses of manganese by absorptiometry. The samples used are ZnS : Mn, 7ZnS·3CdS : Mn, 5ZnS·5CdS : Mn, 3ZnS·7CdS : Mn and CdS : Mn, each of which has the wurtzite structure and contains about 1% of Mn by weight.

ESR spectrum of CdS : Mn is ascribed to the superposition of the hyperfine spectra due to an exchange-coupled Mn^{2+} ion pair and an isolated Mn^{2+} ion ; other four samples (ZnS : Mn etc.) give hyperfine spectra ascribed to a pair of exchange-coupled Mn^{2+} ion with no or negligible spectrum due to an isolated Mn^{2+} ion. Does it mean that ZnS : Mn has larger mole fraction of Mn^{2+} ions than CdS : Mn? No, the quantitative analysis indicates that the mole fraction of Mn^{2+} ions is larger in the sample CdS : Mn than in the sample ZnS : Mn.

§ 1. 序

まえの論文^{1,2)}で、著者の一人は、マンガン (Mn) 含有量が約1% (重量) の wurtzite 型結晶構造をもつ燐光体 ZnS, CdS およびそれらの混晶についての電子スピン共鳴 (ESR) の実験結果を述べた。そこにおいて、それらの ESR 吸収曲線が、対をなす Mn^{2+} イオン間に強い超交換相互作用が存在するときの超微細構造線に帰せられること、更に、CdS : Mn の場合の ESR 吸収曲線は、 Mn^{2+} イオン対の超微細構造線と、対を形成せずに孤立して存在する Mn^{2+} イオンの超微細構造線とが重畳したものであることを述べた。

CdS : Mn の場合に孤立 Mn^{2+} イオンの示す ESR スペクトルが混じているのは、CdS : Mn の Mn 含有量が他試料の場合よりもすくないためなのであろうか。この点を実験的に検証するために、暗所に室温で保存しておいた当初の燐光体試料について、吸光度法によって試料に含まれる Mn の定量分析を行った。あわせて、それらの試料について、再度 ESR の実験を行い、そのスペクトルが以前に得た結果と比較して変化があるか否かも験した。

§ 2. 実験と結果

i) 試料

* 岩手大学教育学部

実験に用いた試料は粉末状の燐光体で、マンガンを含約1% (重量) 含む次の5種類である：

ZnS : Mn, 7ZnS·3CdS : Mn, 5ZnS·5CdS : Mn, 3ZnS·7CdS : Mn, CdS : Mn

ii) 結晶構造

粉末試料について、Debye-Scherrer法によるX線回析を行った。CuK α (波長1.5387kX) の特性X線を用い、管電圧30kV、管電流10mA、X線照射時間2時間でDebye-Scherrer写真を撮影した。その結果によると、試料の結晶構造は、いずれもwurtzite型 (hexagonal) である。格子定数の測定値を第I表に示す。

第I表 試料の格子定数

試料No.	試料	(I)			(II)		
		a(kX)	c(kX)	c/a	a(kX)	c(kX)	c/a
1	ZnS : Mn	3.82	6.27	1.64	3.81	6.23	1.636
2	7ZnS·3CdS : Mn	3.92	6.39	1.63	3.91	6.38	1.63
3	5ZnS·5CdS : Mn	3.98	6.47	1.63	3.98	6.48	1.63
4	3ZnS·7CdS : Mn	4.04	6.57	1.63	4.04	6.58	1.63
5	CdS : Mn	4.11	6.70	1.63	4.142	6.724	1.623

(I) : X線回析写真から得た測定値。

(II) : No.1, No.5はPearson³⁾に収録されているそれぞれZnS, CdSの値であり、No.2, No.3, No.4は、その値を用い、Vegardの法則に従うとして求めた推定値。

格子定数の測定値は、第I表から分るようにVegardの法則に基づいて得た推定値とよく一致する。したがって、ZnS, CdSの双方を含む試料は、いずれも混晶を形成しているといえる。

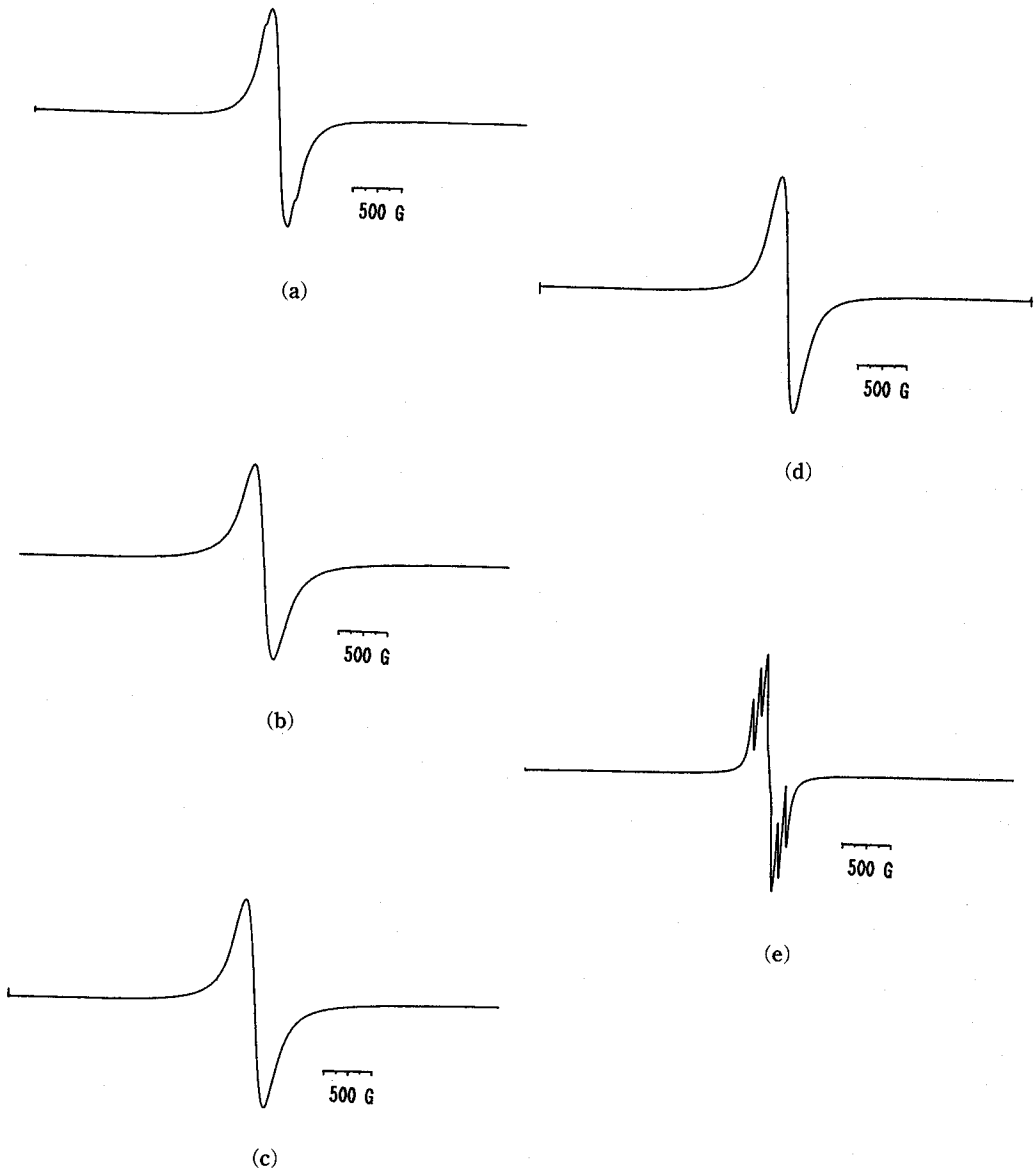
iii) 電子スピン共鳴吸収

日本電子製JES-FE3XG型電子スピン共鳴装置を使用した。Xバンドのマイクロ波を用い、磁場変調周波数100kHz、掃引幅 ± 2500 gaussの磁場掃引によって、室温で測定した。得られたESR吸収曲線を第1図に示す。吸収信号のS/N比が改善されたこと以外、28年前に測定したESRスペクトルとの差違は認められない。即ち、いずれの試料の場合も、超交換相互作用によって結合したMn²⁺イオン対に起因するスペクトルが得られた。そして、CdS : Mnにおいては、このスペクトルに重畳して、孤立したMn²⁺イオンによる超微細構造線が見られるのに対し、他の4試料においては、その構造線が認められないか、または微かに痕跡をとどめるにすぎない (ZnS : Mn)。

iv) 燐光体中のマンガンの定量

試料中のマンガンの定量は、過硫酸アンモニウムを酸化剤とする過マンガン酸吸光度法⁴⁾を用いた。この定量法の特長は、感度はやや低い、妨害イオンが少なく、呈色が非常に安定であることである。マンガンの定量操作は次の通り行った。

試料の適量を精秤したのち、1 : 1硝酸1.5mlと少量の水を加えて加熱溶解する。その溶液に約4モルのリン酸10mlと2%硝酸銀溶液1mlを加えたのち、更に20%過硫酸アンモニウム溶液5mlを加えて全量を水で40mlとし、約1分間加熱する。呈色溶液を水で正確に50mlとして波長525nmの光で吸光度を測定し、あらかじめ用意した検量線よりマンガンを求めた。



第1図 ESR スペクトル. (a)hex. ZnS : Mn, (b)hex. 7ZnS · 3CdS : Mn, (c)hex. 5ZnS · 5CdS : Mn, (d)hex. 3ZnS · 7CdS : Mn, (e)hex. CdS : Mn.

試 薬

マンガン標準溶液：マンガン金属 (99.9%) を精秤後、希硝酸にとかして約 1mg/ml の原液をつくった。実際には、0.2572g のマンガンをとかして 250ml の溶液としたので、原液の濃度は 1.029mg/ml であった。これを適宜希釈した溶液を用いて検量線を作成した。

その他の試薬：すべて特級品を使用し、再蒸留水にとかして用いた。

装 置

吸光度の測定には日立製作所製124型分光光度計を使用した。過マンガン酸イオン (MnO_4^-) 溶液においては、波長 525nm と 545nm に、それぞれ、吸収の最大と次位の極大がある。

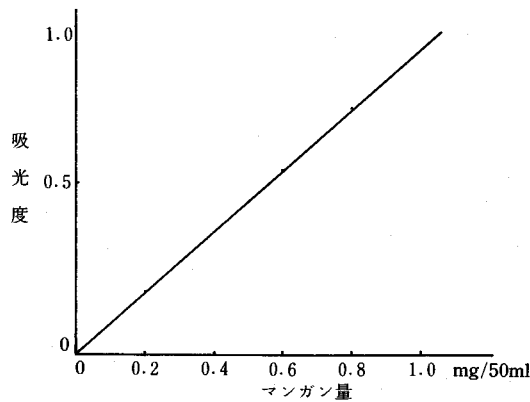
検量線とマンガン定量値

秤取したマンガン量 (x) と波長 525nm での吸光度 (y) を第Ⅱ表に示す。

第Ⅱ表 マンガン量と吸光度 (波長 525nm)

Mn 量 (mg/50ml)	0	0.2058	0.4116	0.6174	0.8232	1.029
吸 光 度	0.012	0.196	0.368	0.550	0.731	0.922

波長 525nm で得られたマンガンの検量線を第 2 図に示す。縦軸は $y-0.013$ の値である。マンガン量 0~0.82 mg/50ml で良好な直線が得られ、最小二乗法で求めた直線式は $y=0.8707x+0.013$ となる。第Ⅲ表に燐光体試料中のマンガン定量分析値を示す。ZnS : Mn における Mn のモル分率は CdS : Mn における Mn のモル分率よりも小さい。



第 2 図 マンガンの検量線 (波長 525nm)

第Ⅲ表 マンガンの定量分析値

試 料	秤量値 (mg)	吸光度	試料中の Mn 量 (mg/50ml)	Mn 重量%	MnS のモル分率
ZnS : Mn	50.0	0.403	0.448	0.898	0.0159
7ZnS·3CdS : Mn	53.4	0.457	0.510	0.955	0.0193
5ZnS·5CdS : Mn	50.2	0.388	0.431	0.858	0.0188
3ZnS·7CdS : Mn	137.4	0.212*	1.143**	0.832	0.0196
CdS : Mn	50.6	0.332	0.366	0.724	0.0189

* 試料をとかして 50ml としその中より 10ml を分取して酸化したものを改めて Mn 量測定試料とした。

** 50ml の場合に換算した値。

§ 3. 考 察

Mn の定量分析の結果によれば, ZnS : Mn における MnS (したがって Mn) のモル分率のほうが, CdS : Mn におけるそれよりも小さい。モル分率が小さければ Mn が対を形成する確率も小さいと考えられるから, ZnS : Mn の ESR スペクトルのほうが CdS : Mn の場合よりも孤立した Mn^{2+} イオンに起因する超微細構造線が目立つことが期待されるが事実は逆になった。このことは, 孤立 Mn^{2+} イオンのスペクトルの強度の見かけ上の大小から Mn のモル分率の大小を判断することができないことを示す。この予期に相異なる事実は, いかなる原因によるのか。wurtzite 型 (hexagonal) ZnS : Mn における結晶場異方性エネルギー, したがって微細構造定数は, CdS : Mn の場合に比べてずっと大きい。^{5,6)} そのため, hex. ZnS : Mn の粉末試料では, ESR 吸収領域が CdS : Mn の場合よりも広い範囲に拡散するので, 孤立した Mn^{2+} イオンによる超微細構造線が目立ちにくくなるということも一因として考えられよう。

前回の実験後約30年間, 暗所に室温で保存しておいた同一の燐光体について, 再度, ESR の実験を行ったが, ESR スペクトルには, 以前と比べて変化が認められなかった。このことは, NaCl : Mn の ESR スペクトル⁷⁾ と好対照である。NaCl : Mn においては, 試料を高温から低温へ quenching を行った直後と, 放置して数日を経過した後とでは, ESR スペクトルに変化が起る。これは, 時間の経過につれて, 結晶中で Mn^{2+} イオンが集合してくるためであると考えられている。この例とは異なり, 上記の燐光体においては, Mn^{2+} イオンが, 集合してくることもなく, 結晶中で極めて長期間にわたって同一配置をとり続けるといえる。

参考文献

- 1) Y. Ishikawa : J. Phys. Soc. Jpn. 21(1966)1473.
- 2) Y. Ishikawa : Sci. Rep. Tôhoku Univ. I 50(1967)242.
- 3) W. B. Pearson : *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* (Pergamon Press, 1958).
- 4) E. B. Sandell : *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd ed. (Interscience Publisher, 1959).
- 5) S. P. Keller, I. L. Gelles, and W. V. Smith : Phys. Rev. 110(1958)850.
- 6) P. B. Dorain : Phys. Rev. 112(1958)1058.
- 7) K. Morigaki, M. Fujimoto and J. Itoh : J. Phys. Soc. Jpn. 13(1958)1174.