

マンガンドープカルシウムアルミネイト系赤色蛍光体の合成と評価

井上幸司^{*}, 岩田晋弥^{**}, 橋本 忍^{***}

Synthesis and Property of the Mn Doped Oxide Red Phosphors in the Calcium Aluminates

Koji INOUE^{*}, Shinya IWATA^{**} and Shinobu HASHIMOTO^{***}

Recently, the development of new sulfide-free phosphors with high efficiency is urgently needed for VFDs and FEDs. The fabrication of Calcium Aluminate and the effect of partially substituted Mn on the photoluminescence (PL) were investigated in this research. In the samples annealed at 1923 K for 3 h in air, red photoluminescence was observed. The PL material is expected as a low-cost and red light-emitting diodes.

Key words : Red Phosphor, Calcium Aluminates, Photoluminescence(PL), VFD, FED, LED

1. はじめに

近年, カルシウムアルミネイトはファインセラミックスとしての研究も盛んに行われており, 蛍光体や導電性を持つセラミックスとして注目を集めている. 蛍光体としては, 各々の系に発光中心となる希土類元素や遷移金属元素を添加したものが研究されている¹⁻⁷⁾.

CA 相では Eu^{2+} をドープした $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 青色蛍光体¹⁾, これに Nd^{3+} を共付活した長残光特性を持つ $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 青色蛍光体²⁾, CA2 相では Ce^{3+} をドープした $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 青色蛍光体³⁾, CA6 相では Mn^{4+} をドープした $\text{CaAl}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ 赤色蛍光体⁴⁾, Cr^{3+} をドープした $\text{CaAl}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ 赤色蛍光体⁵⁾, C3A 相では Eu^{3+} をドープした $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体⁶⁾, C12A7 相では Eu^{2+} をドープした $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Ce}^{3+}$ 青色蛍光体⁷⁾ などが研究されている. 各相における蛍光体についてまとめた表を表 1 に示す.

近年, C12A7 相は, 細野らによって導電性をもつ材料であることが示され, 電気を通すセメント鉱物として大きな注目を集めている⁸⁾.

表 1 カルシウムアルミネイト系蛍光体一覽¹⁻⁷⁾

組成	付活剤	共付活剤	発光色
CA	Eu^{2+}	-	青
		$\text{Nd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$	青
	Eu^{3+}	-	赤
		$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$	赤
CA2	Er^{3+}	-	赤外
	Mn^{2+}	Ce^{3+}	緑
	Ce^{3+}	-	青
	Ce^{3+}	Tb^{3+}	緑
CA6	Pr^{3+}	-	紫外
	Mn^{4+}	-	赤
		Mg^{2+}	赤
	Cr^{3+}	-	赤
C3A	Eu^{2+}	-	青紫
		Ce^{3+}	青
	Eu^{3+}	-	赤
	Eu^{2+}	Nd^{3+}	青
C12A7		Cl	青
	Ce^{3+}	-	青
	Er^{3+}	-	緑・赤外
	Au^-	-	紫

このように, カルシウムアルミネイトはセメント鉱物として構造材料に用いられるだけでなく, 電子・光学材料として魅力的な材料系であり, 今後も継続的に材料開発が行われるものと考えられていることから, 我々は, 近年白色 LED 用赤色蛍光体材料として注目されている $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ 赤色蛍光体について注目した.

$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ はマグネトプランバイト型構造 (magneto-plumbite structure) をもつ六方晶系の化合物である. この $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ の結晶構造を図

* 電子・機械研究課

** 共立マテリアル株式会社

*** 名古屋工業大学大学院工学研究科

1 に示す³³⁻³⁴⁾ .

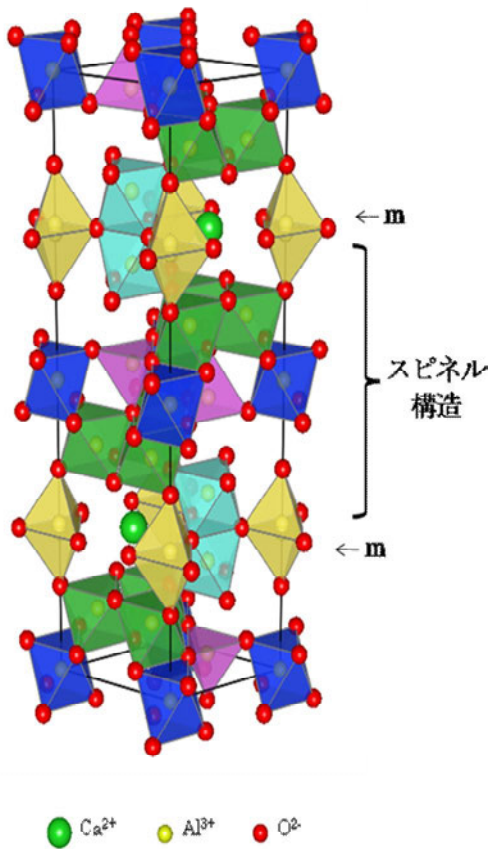


図 1 CaAl₁₂O₁₉ の結晶構造⁶⁻⁷⁾

図 1 のように, CaAl₁₂O₁₉ はミラー面に挟まれたスピネル構造が繰り返し連なることによって形成されており, 5 種類の Al³⁺ サイトが存在する. Al³⁺ サイトはそれぞれ, 酸素 4 配位四面体サイト, 5 配位バイピラミッドサイト, 6 配位八面体サイトからなり, 6 配位八面体サイトについては, 正八面体サイト (図 1 青色) と, 二つの歪んだ八面体サイト (図 1 緑色, 水色) が存在する. 各スピネル構造は, 12 配位の Ca²⁺ と 5 配位バイピラミッドサイトからなる層によって結合されている.

CaAl₁₂O₁₉:Mn⁴⁺ 赤色蛍光体は, 1971 年に A. Bergstein と W.B. White らによって開発された⁴⁾. 彼らは, CaAl₁₂O₁₉ が様々なカチオンサイトを持つことに着目し, ベルヌーイ法によって作製した単結晶 CaAl₁₂O₁₉ 中におけるマンガンの置換サイトと PL 発光特性について調査した. 彼らによると, マンガンは Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺ の価数を取り, Mn²⁺ は四面体サイトを置換することで 511 nm 付近の緑色発光を示し, Mn⁴⁺ は八面体サイトを置換することで 657 nm 付近の赤色発光を示す

と報告されている.

近年, 白色 LED 用赤色蛍光体としての CaAl₁₂O₁₉:Mn⁴⁺ の研究開発が盛んである. 従来の白熱灯や蛍光灯に比べ, 白色 LED は長寿命, 低消費電力などの優れた特性を持つため, 近年急速に普及が進んでいる. しかし, 赤色成分を含まないため演色性が悪いという問題がある. そのため, 色度が良い赤色蛍光体の早急な開発が求められている. 白色 LED は, 青色発光を示す GaN を基材とし, その青色発光によって Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ 黄色蛍光体を励起することで白色を再現している. GaN は 400 nm 付近で最も効率良く発光するため, この波長域で効率良く励起される蛍光体が白色 LED に最適である. CaAl₁₂O₁₉:Mn⁴⁺ は Mn⁴⁺ による幅広い吸収帯を 300 nm から 500 nm に持つため, 白色 LED 用の赤色蛍光体の有力な候補である.

白色 LED 用として CaAl₁₂O₁₉:Mn⁴⁺ を最初に研究したのは, 九州大学の村田らである⁹⁾. 村田らは CaF₂ によるフラックス効果と, MgF₂ で Mn⁴⁺ を電荷補償することで CaAl₁₂O₁₉:Mn⁴⁺ の発光強度を約 2 倍にすることができたと報告している. この他に, 燃焼合成法を用いた CaAl₁₂O₁₉:Mn⁴⁺ 蛍光体の低温度, 低コスト作製に関する報告や¹⁰⁻¹¹⁾, Mg による電荷補償時におけるマンガンの挙動についての報告がある¹²⁻¹³⁾.

しかし, 日常生活に用いるには未だ輝度が低いということと, 電子スピン共鳴装置を用いた電荷補償時の Mn の挙動の研究, そしてカソードルミネッセンス特性に関する研究は未だ少ない.

そこで本研究では, 高効率赤色発光 CaAl₁₂O₁₉:Mn⁴⁺ 中の Mn 置換サイトの解明を目的とした.

具体的には, Mn を Al に対して 0.5 mol% から 20 mol% (CaAl_{12-x}O₁₉:Mn_x: x = 0.005 ~ 0.2) までの範囲で添加し, 最適な Mn 添加量および, Mn 添加量の増加に伴う Mn 周囲の環境 (結合状態) について注目した.

2. 実験方法

2.1 出発原料

本研究でカルシウムアルミネート CaAl_{12-x}O₁₉:Mn_x 粉末の合成に用いた出発原料を以下に記す.

- 1)炭酸カルシウム ; (CaCO_3 : 99.99%, 10 μm)
- 2)酸化アルミニウム ; ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 99.9%, 5 μm)
- 3)酸化マンガン(II) ; (MnO : 99.0%, 2-3 μm)

2. 2 混合

試料の作製は、図 2 に示したフローチャートに沿って行った。

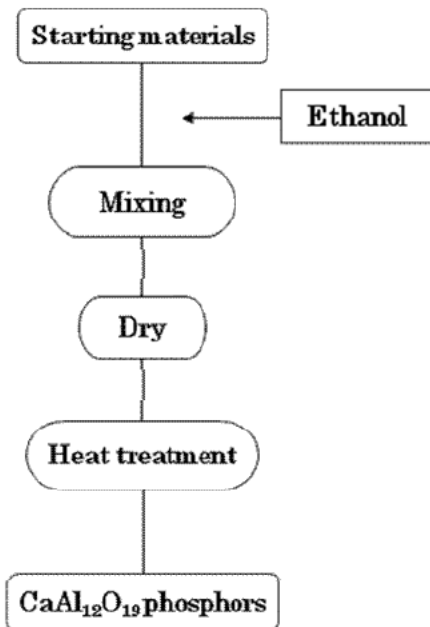


図 2 蛍光体の合成フローチャート

各出発原料は $\text{CaAl}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ の化学量論比になるように秤量し、 MnO は Al_2O_3 に対して内掛けになるように $x=0.001 - 0.2$ まで添加した。秤量後、原料にエタノールを加え、アルミナ製の乳鉢と乳棒を用いて 15 分間湿式混合した。

2. 3 焼成

湿式混合した粉末を乾燥させた後、アルミナ坩堝に入れ、電気炉で大気中 1923K, 3 時間焼成した。所定温度までの昇温速度は 200K/h とし、室温の冷却速度も同様に 200K/h とした。

2. 4 特性評価

2. 4. 1 結晶相同定

合成した粉末の結晶相を同定するために粉末 X 線回折 (X-ray Diffraction : XRD) 装置により定性分析を行った。

2. 4. 2 PL スペクトル測定

合成した粉末のフォトルミネッセンススペクトル (Photoluminescence : PL) を、分光蛍光光度計を用いて測定した。

2. 4. 3 ESR スペクトル測定

合成した粉末の電子スピン共鳴スペクトル

(Electron Spin Resonance : ESR) を電子スピン共鳴装置を用いて測定した。

なお、ESR スペクトル測定は室温で行った。

2. 4. 4 紫外線励起蛍光波形測定

合成した蛍光粉末を、分光蛍光光度計を用いて三次元波長測定により最も強い蛍光強度が得られる励起波長の特長、蛍光スペクトル測定により蛍光ピーク波長の測定を行った。

3. 結果と考察

3. 1 Mn 添加による結晶構造変化

図 3 に、 Mn 添加量を変化させて作製した $\text{CaAl}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ (下から $x = 0.000, 0.005, 0.010, 0.020, 0.025, 0.050, 0.100$) の XRD パターンを示す。

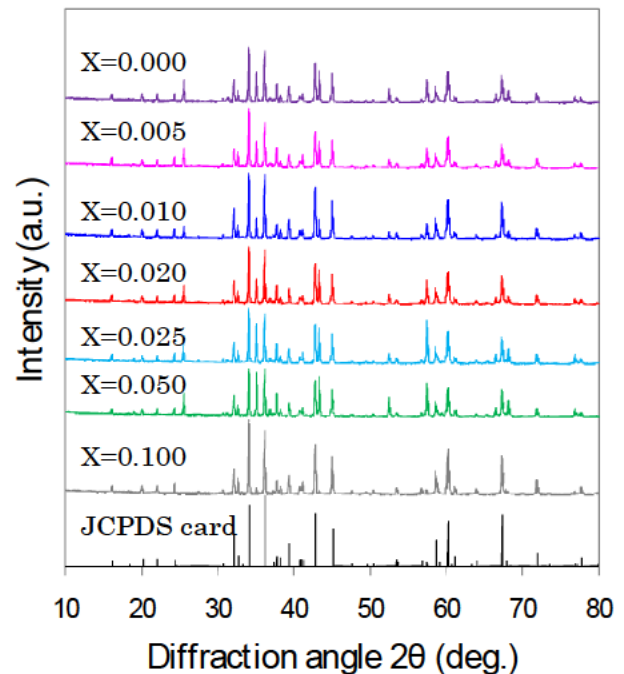


図 3 六方晶 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ および $\text{CaAl}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ の粉末 XRD パターン (JCPDS : no. 01-076-0665)

図 3 より、作製した全ての試料において $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ が形成されていることが確認された。また、 MnO をドーピングした試料については一部 Al_2O_3 のピークもみられた。 CaCO_3 は 1098K で CaO と CO_2 に分解する。 CaO は高温下で昇華しやすいため、1923K で焼成した場合に一部の CaO が昇華して Al_2O_3 が過剰になり、未反応の Al_2O_3 が残留したと考えられる。

図 4 に、 $\text{CaAl}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ の $2\theta = 67^\circ$ 付近の

XRD ピークを拡大したものを示す。

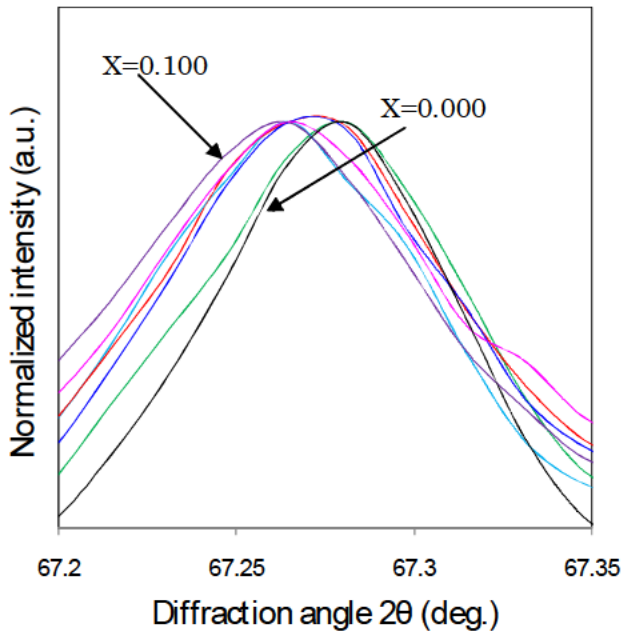


図 4 CaAl_{12-x}O₁₉:Mn_x 粉末 XRD パターンのピーク (2θ = 67° 付近)

各試料のピーク強度は全て規格化した。図 4 より、Mn 添加量が増加するにつれて、低角度側へのピークシフトがみられた。各カチオンのイオン半径は、それぞれ Ca²⁺ = 100 pm, Al³⁺ = 53 pm, Mn⁴⁺ = 53 pm, Mn²⁺ = 67 pm である。Mn²⁺, Mn⁴⁺に比べて Ca²⁺はかなり大きいので、Mn²⁺, Mn⁴⁺は Ca²⁺サイトではなく、Al³⁺サイトに置換されると考えられる。Mn²⁺, Mn⁴⁺, Al³⁺のイオン半径を比較すると、Mn⁴⁺と Al³⁺のイオン半径は同じだが、Mn²⁺のイオン半径はこれらよりも大きい。そのため、低角度側へのピークシフトは Mn²⁺が Al³⁺サイトに置換されることによって起きると考えられる。Mn⁴⁺が Al³⁺サイトに置換される時、電気的中性を保つために、Mn⁴⁺は Mn²⁺と Mn⁴⁺-Mn²⁺ペアを形成すると考えられる。そのため、Mn 添加量が増加した場合、Mn²⁺, Mn⁴⁺は共に増加し、Mn⁴⁺はピークシフトに関与しないが Mn²⁺はイオン半径が大きいので、結果として低角度側へのピークシフトが起きたと考えられる。

3. 2 PL スペクトル評価

図 5 に、CaAl_{12-x}O₁₉:Mn_x (x = 0.000, 0.005, 0.010, 0.020) の PL スペクトルを、図 6 に CaAl_{12-x}O₁₉:Mn_x (x = 0.020, 0.025, 0.050, 0.100) の PL スペクトルを示す。

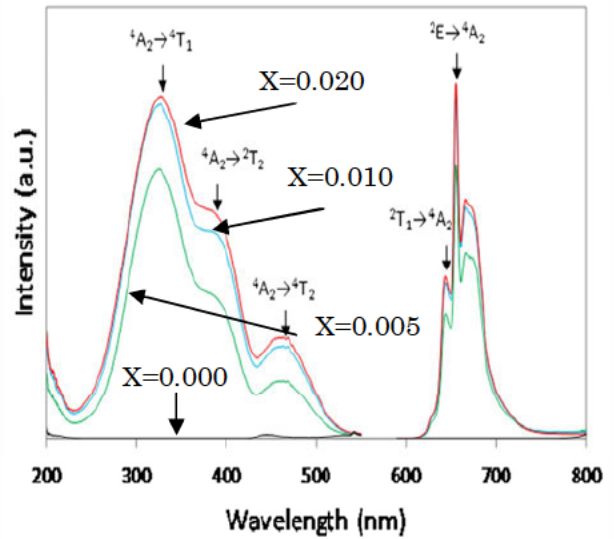


図 5 CaAl_{12-x}O₁₉:Mn_x (x = 0.000, 0.005, 0.010, 0.020) の PL スペクトル (λ_{em} = 655 nm, λ_{ex} = 325 nm)。

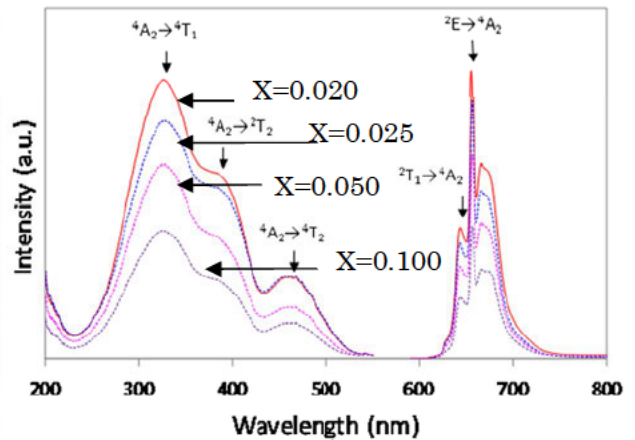


図 6 CaAl_{12-x}O₁₉:Mn_x (x = 0.020, 0.025, 0.050, 0.100) の PL スペクトル (λ_{em} = 655 nm, λ_{ex} = 325 nm)。

前者は Mn 添加量と共に発光強度が向上し、後者では発光強度が減少した。

なお、励起スペクトルおよび蛍光スペクトルは、それぞれ λ_{em} = 655 nm, λ_{ex} = 325 nm の条件で測定した。また、測定時には励起・発光スペクトルを確認しやすくするため、400nm 以下の散乱光をカットするフィルターを用いた。

図 5 および 6 より、励起スペクトルでは、⁴A₂ → ⁴T₁, ²T₂, ⁴T₂ 遷移に対応する 325, 385, 462 nm のピークが見られ、蛍光スペクトルでは、²T₁, ²E → ⁴A₂ 遷移による 643, 655 nm のピークが観測さ

れた。665 nm のブロードなピークは、 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 遷移の零フォノン線に付随した格子振動による発光である^{4, 12, 13}。測定した PL スペクトル (図 5 および 6) は、文献 6, 19) と良く一致しているため、作製した蛍光体は Mn^{4+} による発光を示すことが確認された。これらの遷移と田辺-菅野ダイヤグラムの関係を図 7 に示す。

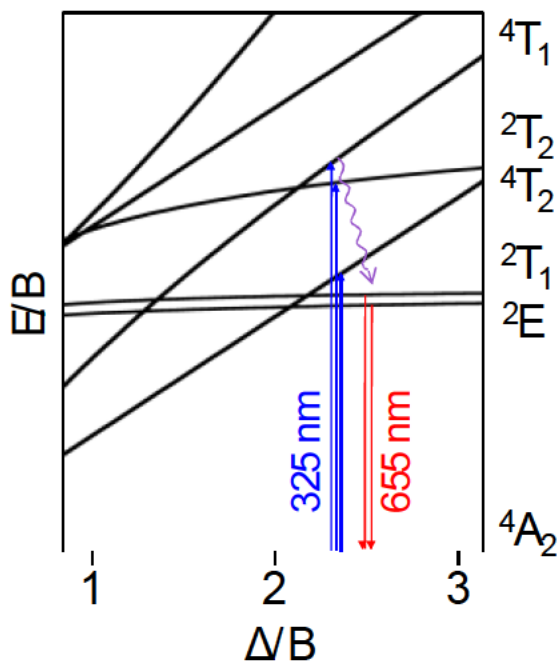


図 7 田辺-菅野ダイヤグラム (Mn^{4+} (d^3) イオン)²⁹⁾

図 8 に、横軸に Mn 添加量を、縦軸に発光輝度をプロットした図を示す。

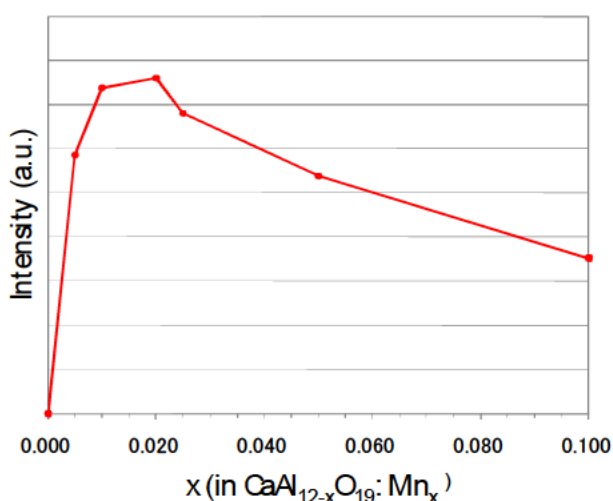


図 8 $CaAl_{12-x}O_{19}: Mn_x$ の Mn 濃度に対する PL 強度依存性

図 8 より、Mn 添加量が 2 mol% ($x = 0.020$) の場合で最も発光輝度が大きくなり、それ以上の濃度では徐々に発光輝度が低下した。これは Mn の濃度消光が起きたためだと考えられる。濃度消光とは、ある最大値以上の発光中心濃度で濃度の増加に伴い発光輝度が小さくなる現象である。濃度消光は、発光中心となるイオン同士の距離が短くなるために引き起こされる。発光中心イオン間の距離が短くなると、発光中心イオン間での励起エネルギーの回遊や、共鳴伝達による交差緩和が生じる確率が高くなり、その結果励起エネルギーの一部が発光に寄与しないで失われるために生じる¹⁴⁾。

以上の結果から、最適な Mn 添加量は、 $x = 0.020$ であることが分かった。

3. 3 ESR スペクトル評価

図 9 に、Mn 添加量を変化させて作製した $CaAl_{12-x}O_{19}: Mn_x$ ($x = 0.000, 0.005, 0.010, 0.020, 0.025, 0.050, 0.100$) の ESR スペクトルを示す。

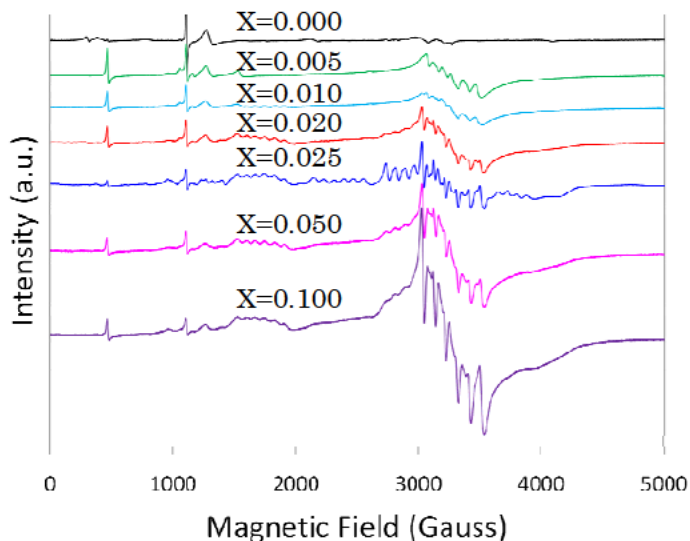


図 9 $CaAl_{12-x}O_{19}: Mn_x$ (上から $x = 0.000, 0.005, 0.010, 0.020, 0.025, 0.050, 0.100$) の ESR スペクトル

図 9 の結果から全ての試料において、1100 G 付近にピークが見られた。これは Fe^{3+} によるピークであり^{15, 16)}、 $x = 0$ の場合でも観察されることから、出発原料に含まれる Fe^{3+} によるものだと考えられる。 $x = 0.005$ 以降では、3300 G 付近に Mn^{2+} による 6 本に分裂したピークが観測された¹⁷⁻¹⁹⁾。Mn の核スピン数は $I = 5/2$ であるため、超

微細分裂による $2I+1 = 6$ 本のピークが現れる． Mn 添加量が $x = 0.020$ 以上の場合，1700 G 付近に新たな 6 本のピークが観察された．これは，正八面体サイトに置換された Mn^{4+} のピークに該当する^{16, 18, 20}．また，3300 G 付近のピークにおいて， $x = 0.005$ の場合に比べて低磁場側に新たなピークがみられた．

図 10 に $x = 0.005, 0.010, 0.020$ の 3300 G 付近の ESR スペクトルを示す．

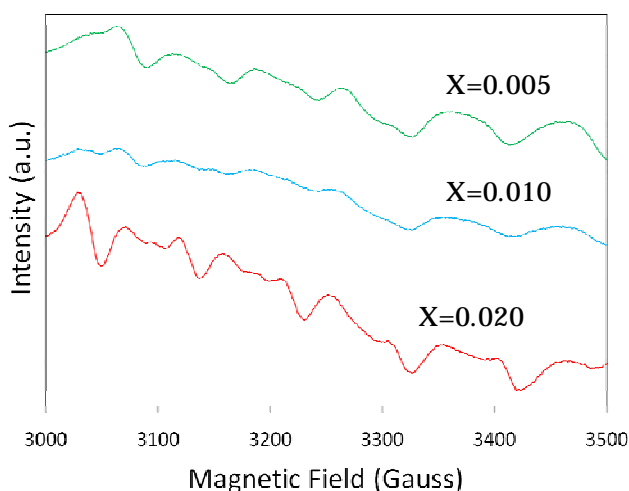


図 10 $CaAl_{12-x}O_{19}: Mn_x$ (上から $x = 0.005, 0.010, 0.020$) の ESR スペクトル

この 3300 G 付近のピークは，軸対称性を持つ歪んだ八面体(1) (図 10 中線) に置換された Mn^{4+} に由来するピークである¹⁶⁻¹⁸． Mn 添加量が $x = 0.025$ の場合，2000 G から 4000 G にかけて新たなピークが観察されたが，これも歪んだ八面体(1) に置換された Mn^{4+} に由来するピークであり^{16, 18}， $x = 0.020$ においてもこのピークが若干見られる． Mn 添加量が $x = 0.050$ 以降は，3300 G 付近の 6 本のピークが高くなると共に，3300 G 付近を中心とするブロードなピークが重なって観測された．このブロードなピークは Mn 添加量の増加と共に大きくなる傾向を示した．図 11 に， $x = 0.025, 0.050, 0.100$ の ESR スペクトルを重ねたものを示す．このブロードなピークは交換相互作用によるもので Exchange Broadening と呼ばれる^{39), 45), 46)}．このようなピークのブロード化は，イオンがクラスター等を形成して凝集した場合に見られるものである．従って，Mn 添加量が $x = 0.050$ 以上の場合，置換されなかった Mn は $CaAl_{12}O_{19}$ の各 Al^{3+} サイトに置換されず，格子間あるいは粒子表面において凝集していると考えら

れる．これは前述の PL 測定結果において， $x = 0.020$ 以降で濃度消光が起きたことと一致する．

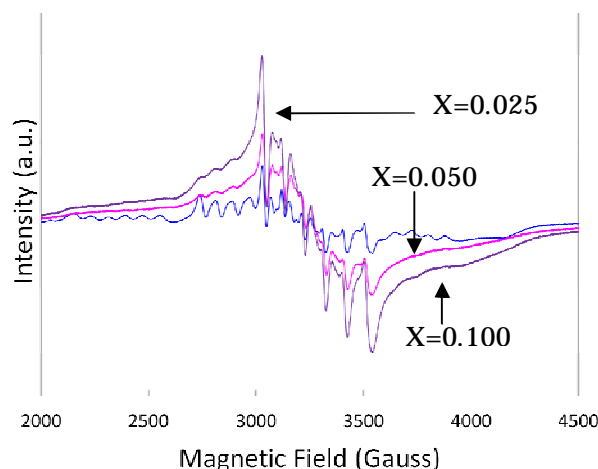


図 11 $CaAl_{12-x}O_{19}: Mn_x$ (上から $x = 0.025, 0.050, 0.100$) の ESR スペクトル

以上より， $CaAl_{12}O_{19}$ 中の Mn 挙動は下記の挙動をとるものと考えられる．

Mn^{2+} [$x = 0.005-0.010$]

Mn^{4+} (正八面体，歪んだ八面体(1)) [$x = 0.020-$]

Mn^{4+} (格子間，粒子表面) [$x = 0.025-0.100$]

また，全ての試料において，1700 G 付近のピーク強度より 3300 G 付近のピーク強度の方が高いことから歪んだ八面体サイトを置換する Mn^{4+} は正八面体サイトを置換する Mn^{4+} よりも多いことが分かる．これは，図 1 から分かるように，歪んだ八面体の Al^{3+} サイトの方が正八面体よりも Ca^{2+} イオンに近いために， Mn^{4+} と Ca^{2+} による電荷補償が行われ易いためと考えられる．

4 . まとめ

最適な Mn 添加量は $x = 0.020$ の場合であり $x = 0.020$ 以上の Mn を添加した場合，濃度消光によって発光輝度が小さくなった．また，Mn 添加量の増加に伴い， $CaAl_{12}O_{19}$ 中の Mn の挙動は下記のモデルが推測された．

• Mn^{2+} [$x = 0.005-0.010$]

• Mn^{4+} (正八面体，歪んだ八面体(1)) [$x = 0.020-$]

• Mn^{4+} (格子間，粒子表面) [$x = 0.025-0.100$]

謝辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構（JST）重点地域研究開発推進プログラム（育成研究）マルチカラーメッセージディスプレイ用高輝度酸化物蛍光体の研究開発」の下で行われました。関係各位に感謝します。

参考文献

- 1) F. C. Palilla et al, "Eu²⁺ and Ce³⁺ emission in sulphate based phosphors" *J. Electrochem. Soc.*, 115, p642 (1968)
- 2) T. Matsuzawa et al, "Preparation and characterization of an Hf⁴⁺-doped zinc silicate long-lasting phosphorescent material" *J. Electrochem. Soc.*, 143, p2670 (1996)
- 3) Dongdong Jia et al, "Luminescence and energy transfer in CaAl₄O₇ : Tb³⁺, Ce³⁺" Wu, *J. Lumin.*, 93, p107 (2001)
- 4) A. Bergstein et al, "Manganese-Activated Luminescence in SrAl₁₂O₁₉ and CaAl₁₂O₁₉" *J. Electrochem. Soc.*, 118, p1166 (1971)
- 5) Vijay Singh et al, "Photoluminescence and EPR studies of Cr-doped hibonite (CaAl₁₂O₁₉) phosphors" *Solid State Sci.*, 10, p1525 (2008)
- 6) Xiaorui Gao et al, "Preparation and photoluminescence property of a loose powder, Ca₃Al₂O₆:Eu³⁺ by calcination of a layered double hydroxide precursor" *J. Solid State Chem.*, 181, p1776 (2008)
- 7) E. Töldsepp et al, "Synthesis and luminescence properties of Ce³⁺ doped nanoporous 12CaO·7Al₂O₃ powders and ceramics" *Opt. Mat.*, 32, p784 (2010)
- 8) Katsuro Hayashi et al, "Hopping and optical absorption of electrons in nano-porous crystal 12CaO·7Al₂O₃" *Nature*, 419, p462 (2002)
- 9) T. Murata et al, "Fluorescence properties of Mn⁴⁺ in CaAl₁₂O₁₉ compounds as red-emitting phosphor for white LED" *J. Lumin.*, 114, p207 (2005)
- 10) Vijay Singh et al, "Luminescence and EPR investigations of Mn activated calcium aluminate prepared via combustion method" *Opt. Mater.*, 30, 468 (2007)
- 11) Vijay Singh et al, "Photoluminescence and EPR studies of Cr-doped hibonite (CaAl₁₂O₁₉) phosphors" *Solid State Sci.*, 10, p1525 (2008)
- 12) Y. X. Pan et al, "Melting enthalpy ΔH_m for describing glass forming ability of bulk metallic glasses" *Opt. Lett.*, 33, p1816 (2003)
- 13) 蛍光体同学会編, 蛍光体ハンドブック, (株) オーム社, p96-110 (1987)
- 14) M.G. Brik et al, "Spectroscopic and crystal field analysis of absorption and photoluminescence properties of red phosphor CaAl₁₂O₁₉:Mn⁴⁺ modified by MgO" *J. Alloys Compd.*, 509, p1452 (2011)
- 15) D. Cordischi et al, "ESR and reflectance spectra of manganese in polycrystalline TiO₂ (rutile)" *J. Solid State Chem.*, 15, p82 (1975)
- 16) A. Amorelli et al, "Photoluminescence of cubic and monoclinic Gd₂O₃:Eu phosphors prepared by flame spray pyrolysis" *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 85, 4031 (1989)
- 17) Vijay Singh et al, "Mn²⁺ activated MgSrAl₁₀O₁₇ green-emitting phosphor—A luminescence and EPR study" *J. Lumin.*, 128, p1474 (2008)
- 18) R. Arroyo et al, "Influence of manganese ions on the anatase–rutile phase transition of TiO₂ prepared by the sol–gel process" *Mater. Lett.*, 54, p397 (2002)
- 19) Vijay Singh et al, "Measurement of the average L-shell fluorescence yields in elements 40<Z<53" *Physica B.*, 403, p120 (2008)
- 20) D. Ramirez-Rosales et al, "Electron spin resonance study of the conversion of Mn⁴⁺ to Mn²⁺ in the Pb_{1-x}Eu_xTi_{1-y}Mn_yO₃ ceramic system" *Solid State Commun.*, 118, p371 (2001)