

s⁰ 電子系金属カチオンを含むダブルペロブスカイト蛍光体の発光特性**Photoluminescence properties of double-perovskite phosphors including ns⁰ cations**岡山理大理¹, 東北大多元研² 佐藤 泰史¹, 垣花 真人²Okayama Univ. Sci.¹, Tohoku Univ.², Y. Sato¹ and M. Kakihana²

E-mail: satoy@chem.ous.ac.jp

【はじめに】

Ca 系ペロブスカイト酸化物(CaTiO₃, CaSnO₃, CaZrO₃)は、Pr³⁺や Tb³⁺を発光イオンとする事で比較的強い f-f 発光を示す。¹⁻³⁾ ペロブスカイト蛍光体において、発光イオンが占有する A サイト周りの局所構造の乱れが大きい場合、強い f-f 発光を示す事が知られている。加えて、CaSnO₃系はその中でも特に強い発光を示すが、この系の伝導帯は主に B サイトを占有する Sn⁴⁺の 5s 軌道から構成され、比較的幅の広い伝導帯の形成するため、母相での電子励起と発光イオンへのエネルギー伝達機構において Sn⁴⁺の 5s 軌道の寄与が予想される。そこで今回は、形式的に CaSnO₃と同様の電子構造をとる Ca(In_{1/2}Sb_{1/2})O₃ (CISO)を母相としたダブルペロブスカイト蛍光体について発光特性について検討を行った。また、同じく 5s 軌道が伝導帯を形成する In³⁺や Sb⁵⁺を含む他の Ca 系複合ペロブスカイト化合物についても併せて検討を行った。

【試料作製】

すべての試料は、水溶性金属錯体を用いたアモルファス金属錯体法および固相反応法により合成した。試料の焼成条件は 800-1000°C で仮焼成し、その後さらに 1000~1300°C、5 時間、大気中で本焼成を行った。

【結果および考察】

図 1(左)に 1300°C、5 時間焼成した CISO-Pr(0.5mol%)と CaSnO₃-Pr(0.5mol%)の XRD パターンを示す。両試料ともほぼ同一の回折パターンを示すが、CaSnO₃は斜方晶(*Pnma*)であるのに対して CISO は単斜晶(*P2₁/n*)であり少し歪んだ構造をとる。また、Shaheen らによると、CISO において In と Sb の秩序化に関する回折ピークは弱く、約 19°付近に確認できるが、今回作製した CISO 試料の回折パターンでは、この回折ピークは極めて微弱であり、B サイト内での In と Sb はランダムに近い状態で占有している事が予想される。次に作製した CISO 試料の蛍光特性を測定した結果、Pr³⁺の ³P₀ - ³H₄ (490nm)、³P₀ - ³H₆ (622nm)、³P₀ - ³F₂ (655nm)に対応する 3 本の発光が観察され、また 270nm 付近に母体を介した励起ピークが観測された(図 1(右))。励起ピークの位置は、Pr³⁺固有の励起波長域(400-500nm)よりも短波長側に位置する事から、励起エネルギーが CISO の伝導帯を介し、Pr³⁺へ移動した事に対応するものと考えている。なお、本研究で作製した Pr³⁺賦活 CISO 蛍光体について、¹D₀ - ³H₄ (610-615nm)の赤色発光のみが観測される試料があり、試料の作製条件による発光特性の違いが見られた。当日は、他のダブルペロブスカイト蛍光体の発光特性についても議論する。

本研究は、財団法人村田学術振興財団・第 29 回(平成 25 年度)研究助成の支援により行いました。ここに謝意を表します。

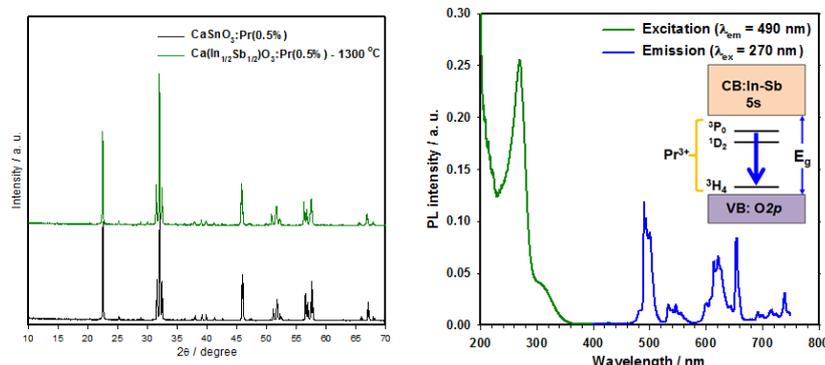


図 1 Ca(In_{1/2}Sb_{1/2})O₃-Pr(0.5mol%)の (左) XRD パターンおよび(右)PL スペクトル

【参考文献】

¹⁾Diallo et al., Phys. Stat. Sol. A, 160 (1997) 255, ²⁾Goto et al., Thin Solid Films, 516 (2008) 5885, ³⁾Nakamura et al., J Sol-Gel Sci Technol 61 (2012) 362, ⁴⁾ Shaheen et al., Solid State Sci. 12 (2010) 605.