Pr³⁺賦活ペロブスカイト蛍光体の バンドギャップエネルギーと発光特性の制御 Control of bandgap energy and photoluminescence properties of Pr³⁺-acitvated perovskite phosphors

岡山理大理¹, 東北大多元研² ⁰佐藤 泰史¹, 小田原 仁¹, 垣花 眞人²

Okayama Univ. Sci.¹, Tohoku Univ.², ^oYasushi Sato¹, Jin Odahara¹, Masato Kakihana²

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

【緒言】希土類イオンを賦活したペロブスカイト酸化物では、ff発光の励起波長はホスト物質のバンドギャップエネルギー(E_g)に強く依存することが知られている。¹⁾このため、ホスト物質の E_g を調整することで、 Pr³⁺からの発光イオンの励起エネルギーを制御することが期待できる。しかしながら、多くのペロブスカイト酸化物の E_g は、構成する元素や化学組成の関係から4 eV以上の高い値であり、賦活した発光イオンを励起するには 200~300 nm 程度の紫外光が必要となる。そこで本研究では、CaZrO₃-CaTaO₂N (CaZr_xTa_{1-x}O_{2+x}N_{1-x}、CZTON)ペロブスカイト固溶体²⁾をホスト物質に用いて、 E_g を3~4 eV の間で制御し、近紫外~青色光によるホスト励起と発光イオンである Pr³の ff 発光の発現について検討した。

【試料合成】 CZTON ペロブスカイト固溶体の合成は、錯体重合法を用いて行った。得られた前駆体粉 末を1000 ℃、12 h で仮焼成した後、1000 ℃、5 h、NH₃ 流通下(50 mL/min)の条件で本焼成を行った。

【結果・考察】 XRD 測定より、作製したペロブスカイト固溶体は、全てペロブスカイト単相であることを確 認した。加えて、Zr⁴⁺置換量(x)の増加に伴い、回折ピークは低角度側ヘシフトすることもわかった。このこ とから、CZTON は、全組成領域で固溶体を形成することがわかった。また、Zr⁴⁺置換量(x)の増加に伴い、 E_{a} は2.4 eVから5.4 eVまで変化した。これは価電子帯を構成する O_{2a} と N_{2a} の混成の度合を反映してい ると解釈できる。次に Pr³⁺を賦活した CZTON 固溶体のフォトルミネッセンス(PL)測定を行った。まず、 Zr⁴⁺(x) < 0.50の試料では Pr³⁺に由来する発光は観察されなかったが、Zr⁴⁺(x) > 0.50の試料では Pr³⁺に 由来する*f-f*発光を観測した。これは、x < 0.50の場合、Pr³⁺の基底準位(³H₄)または励起準位(³P₀と¹D₂) が、CZTON の価電子帯または伝導帯とオーバーラップしたため、CZTON から Pr³⁺へのエネルギー伝達 が著しく阻害されたことが予想される。一方、x > 0.50の場合、 E_g が2.7 eV以上になるため、 Pr^{3+} の $^{3}H_4$ ま たは $^{3}P_{0}$ と $^{1}D_{2}$ とCZTONの価電子帯または伝導帯とのオーバーラップが解消され、CZTONから Pr^{3+} への エネルギー伝達が促進したためと予想できる。図1に示すように、特にx = 0.75の試料では、励起波長 370 nm において、Pr³⁺の¹D₂準位からの電子遷移に伴う波長 616 nm の赤色発光が明確に観測された。 なお、図2のように、xの増加に伴い、Pr3+から発光は赤色発光から白色(緑+赤色)発光へと変化した。こ れは、Pr³⁺の励起準位が ¹D2 準位から ³P0 準位にシフトしたためであり、バンドギャップの狭窄に伴う Pr³⁺ の¹D2 準位と CZTON の伝導帯とのオーバーラップが原因であると解釈できる。以上のことから、ホスト物 質の Egを3 eV 程度に制御することで、近紫外領域の励起光による f-f 発光の発現が期待できる。

【参考文献】¹⁾ Inaguma et al., Inog. Chem., **50** (2011) 5389,²⁾ Guo et al., Inter. J. H. Energy., **37** (2012) 13704.

【謝辞】本研究を進めるにあたり、ご協力いただいた LECO ジャパン合同会社(酸窒素分析)ならびに理研計器株式会社(大気中光電子分光測定)に深く感謝申し上げます。本研究は、JSPS 科研費・基盤研究 (C)15K06445 および「物質・デバイス領域共同研究拠点」における「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」の共同研究プログラムの助成を受けたものです。



Fig. 1 Pr^{3+} を賦活した $CaZr_{0.75}Ta_{0.25}O_{2.75}N_{0.25}$ (x=0.75) および $CaZr_{0.95}Ta_{0.05}O_{2.95}N_{0.05}$ (x=0.95)の PL スペクトル



Fig. 2 Pr³⁺(0.2%)を賦活した CaZr_xTa_{1-x}O_{2+x}N_x (x=0.50 -0.95)の 616nm および 494nm の発光強度