

Pr³⁺添加ガーネット型酸化物における 亜鉛・水素添加による発光特性の変化

Effects of Zn and H doping on the luminescence properties of
Pr³⁺-doped garnet-type oxides

名大工¹, °(M2)杉山 純一¹, 吉野 正人¹, 山田 智明¹, 長崎 正雅¹

Nagoya Univ.¹, °Junichi Sugiyama¹, Masahito Yoshino¹, Tomoaki Yamada¹, Takanori Nagasaki¹

E-mail: sugiyama.junichi@a.mbox.nagoya-u.ac.jp

[諸言]

希土類イオンを発光中心とした酸化物発光材料の研究分野において、酸素空孔の形成を促す低価数イオンの添加や、その酸素空孔を高温水蒸気下で埋めることによる水素の添加を積極的に行い、それらによる発光特性の変化を調べた研究はほとんどない。水素は希土類イオンの近くに存在すれば局所構造や結合に影響する可能性があり、また、ホストのバンドギャップ近傍に欠陥準位を形成して励起・発光過程に影響する可能性があり、この傾向を理解して積極的に発光特性の制御に利用できないかと考えた。ただし、低価数イオン、酸素空孔の影響についても考慮する必要がある。ここで、Ga₂O₃のGa³⁺サイトへのZn²⁺の添加と酸素空孔形成の報告[1]があることから、希土類イオンのホストとしてよく用いられているガーネット型酸化物であり、Ga³⁺サイトをもつY₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂へもZn²⁺の添加が可能であると考えた。そこで本研究では、Pr:Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂について、Ga³⁺サイトへの低価数イオンZn²⁺の添加や水素添加による発光・吸収特性の変化を調べることを目的とした。

[実験方法]

出発物質であるY₂O₃、Al₂O₃、Ga₂O₃、ZnO、Pr₂O₃を混合した後に1400～1600℃で12時間焼成し、これを粉砕・混合した後に再度焼成することで、Zn²⁺を添加したPr:Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ (0 ≤ x ≤ 5)を作製した。また、高温水蒸気雰囲気下水素添加処理を行い、赤外吸収スペクトルから水素の添加を確認した。これら試料について吸収スペクトル、発光・励起スペクトルの測定を行った。また、第一原理計算を用いて、Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂におけるZn²⁺添加や酸素空孔生成について電子状態計算を行った。

[実験結果]

Fig.1に、作製したPr:Y₃Ga_{5(1-y)}Zn_{5y}O_{12-δ} (y = 0.00, 0.03, 0.10, 0.15, 0.20)のX線回折測定結果を示す。y = 0.00～0.15の範囲では目的の相のピークのみとなり単相の試料が得られたが、y = 0.20では第2相がみられ単相試料が得られなかった。このことから、Ga³⁺サイトへZn²⁺を15 mol%添加可能であることが分かった。Fig.2に、Pr:Y₃Ga_{4.25}Zn_{0.75}O_{12-δ}における水素添加処理前後での励起スペクトルの測定結果を示す。245 nm および 275 nm 付近のPr³⁺の4f-5d遷移による吸収での発光に変化はなかったが、ホストの吸収波長である205 nm 付近の吸収での発光は、水素添加処理後の試料の方が処理前の試料に比べて強いことが分かる。このことから、水素または酸素空孔に由来する欠陥準位がホスト吸収または、その後の緩和の過程に影響を及ぼしている可能性が考えられる。また、Pr:Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂の組成に伴うZn²⁺や水素添加の影響の変化についても考察する。

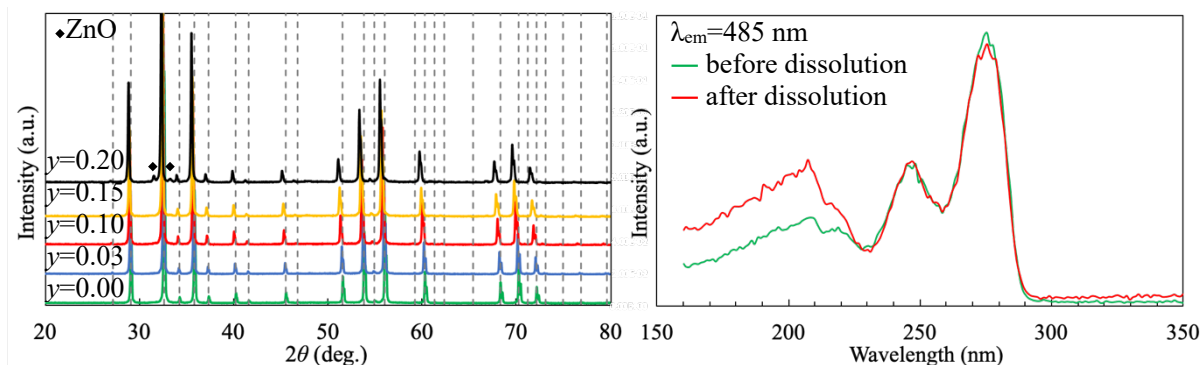


Fig.1 XRD patterns of Pr:Y₃Ga_{5(1-y)}Zn_{5y}O_{12-δ}
(y = 0.00, 0.03, 0.10, 0.15, 0.20)

Fig.2 Change in the excitation spectra of
Pr:Y₃Ga_{4.25}Zn_{0.75}O_{12-δ} with dissolution of H₂O.

[参考文献] [1] X. H. Wang, F. B. Zhang, K. Saito, *J. Phys. Chem. Solids* **75** (2014) 1201-1204.