

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 25 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22560668

研究課題名（和文）

ペロブスカイト酸化物蛍光体中における発光中心のエネルギーレベルの解析

研究課題名（英文）

Analysis of energy levels of emission centers in perovskite oxide phosphors

研究代表者

植田 和茂 (UEDA KAZUSHIGE)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70302982

研究成果の概要（和文）：

錯体重合法により希土類を添加したアルカリ土類スズ酸化物ペロブスカイト蛍光体を作製し、強い発光を示すサンプルを得ることができた。各希土類を添加したスズ系およびジルコニウム系のサンプルを作製し、発光中心のエネルギーレベルを解析した。テルビウムイオンに関しては、スズ系とジルコニウム系で異なる発光が得られていたが、発光の始状態と母体の伝導帯のエネルギー位置関係がその違いの原因であると推測された。

研究成果の概要（英文）：

The energy levels of lanthanide ions in perovskite oxides were investigated using samples prepared by the polymerized complex method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学

キーワード：力学・電子・電磁・光・熱物性

1. 研究開始当初の背景

従来、ペロブスカイト型酸化物は誘電性や伝導性などの物性解析に適した物質であるが、その組成が簡単であること、またその結晶構造が単純で対称性が高いことから発光性に不向きな母体であると考えられていた。しかし、複数の強い発光を示す蛍光体が得られたことにより、ペロブスカイト型酸化物を再度蛍光体のモデル母体材料と見直し、発光メカニズムを詳細に解析して蛍光体の普遍的な材料設計指針を導き出すことが可能になった。

2. 研究の目的

発光メカニズムを知るためには、母体のバンド構造や発光中心の絶対的なエネルギーレベルを調べる必要がある。既存および新規ペロブスカイト型酸化物蛍光体を対象に、基本的な蛍光評価を行い、一般的な結晶構造であるペロブスカイト型酸化物を母体として、バンド構造と希土類エネルギー準位の統合されたエネルギー図を作成することを目指とした。

3. 研究の方法

欠陥の少ない高組成均一性・高結晶性のサンプルの作製を目指し、粉末サンプルは、固相反応法や錯体重合法によって合成した。得

られたサンプルに対して、基礎的な蛍光および励起スペクトル、吸収スペクトルなどを測定した。一つの母体に対して一連の希土類イオンを添加して各スペクトルの測定を行い、バンドギャップの値、CTS遷移、f-d遷移結果をまとめ、発光中心のエネルギーレベルを求めた。

4. 研究成果

サンプル合成に関しては、鉛体重合法により Tb^{3+} -Mg 共添加した $CaSnO_3$ の作製を試み、固相反応法で得られたものより小さな粒子径をもち、強い発光を示すサンプルを得ることに成功した。(図1、図2、図3)

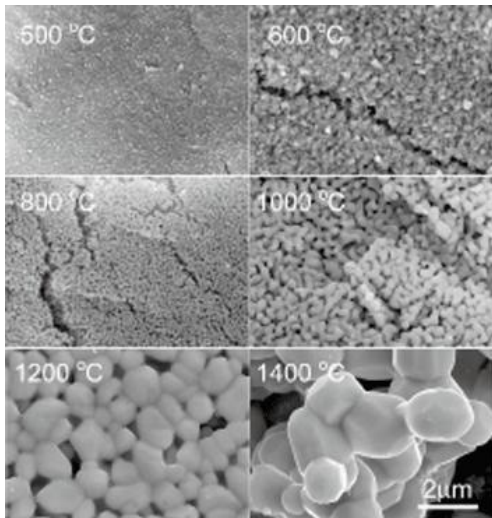


図1 鉛体重合法で得られた蛍光体粉末のFE-SEM像

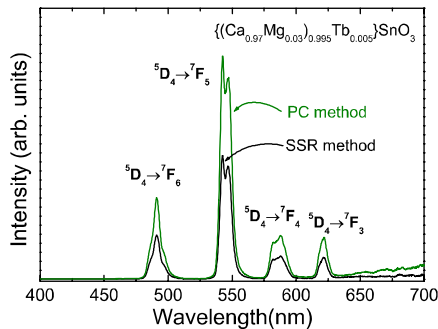


図2 蛍光体粉末の蛍光スペクトル

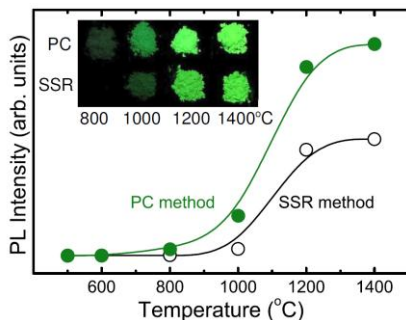


図3 発光強度の温度依存性

解析に関しては、各希土類イオンを添加した $CaMO_3$ ($M=Sn, Zr$) サンプルを作製し、光吸収スペクトルや蛍光・励起スペクトルなどの基本的な光学測定を行った。 Eu^{3+} の励起スペクトルから、CTS バンドの現れるエネルギー位置を求め、価電子帯より高いエネルギーに位置する Eu^{3+} のエネルギー位置を決めた。(図4) Eu^{3+} のエネルギー位置をもとに各希土類イオンの相対的なエネルギー位置を求め、 $CaMO_3$ ($M=Sn, Zr$) 中のおよそのエネルギー位置が理解できた。さらに、得られた結果を Sn 系と Zr 系で比較し、得られるスペクトルの違いを考察した。

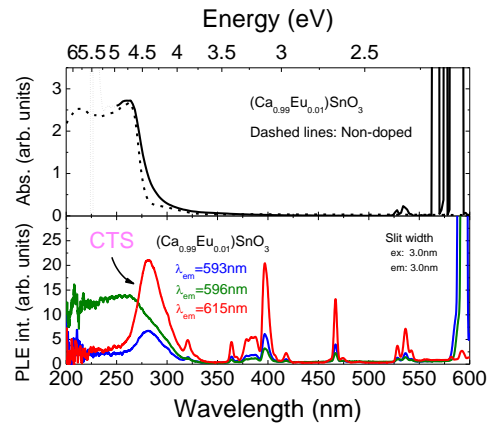


図4 $CaSnO_3:Eu^{3+}$ の吸収・励起スペクトル

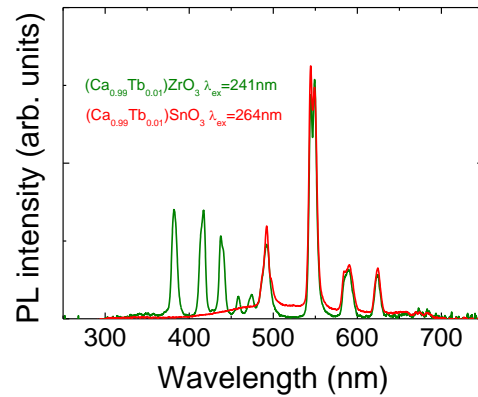


図5 $CaMO_3:Tb^{3+}$ ($M=Sn, Zr$) の吸収・励起スペクトル

以前の実験結果から発光中心が Tb^{3+} の場合、Sn 系と Zr 系ではスペクトルの形状が異なり、Sn 系では $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ 遷移の発光のみ観察され、 $^5D_3 \rightarrow ^7F_1$ 遷移の発光が観察されない。(図5) 今回求めたエネルギーレベルからこの現象を説明するエネルギーレベルの違いを調べると、Zr 系の場合は伝導帯のエネルギーが十分高く、発光の始状態になる 5D_3 のレベルがバンドギャップ中に存在するがわかった。(図6) 一方、Sn 系の場合は、伝導帯のエネルギーが低く、 5D_3 のレベルが伝導帯の中に入るこ

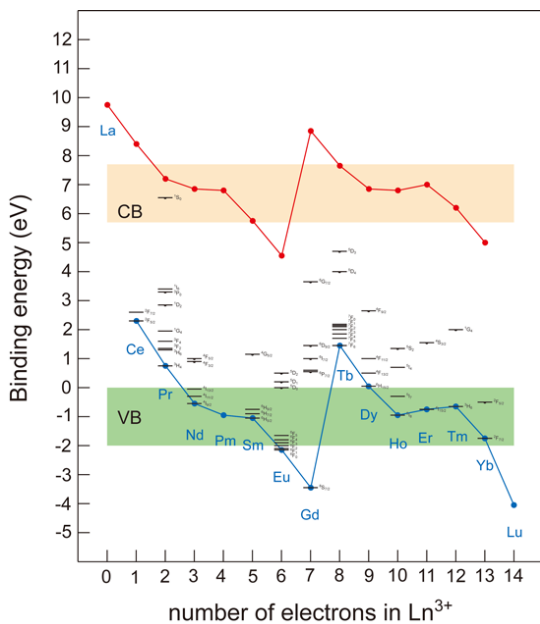


図6 CaZrO₃中の希土類イオンのエネルギーレベル

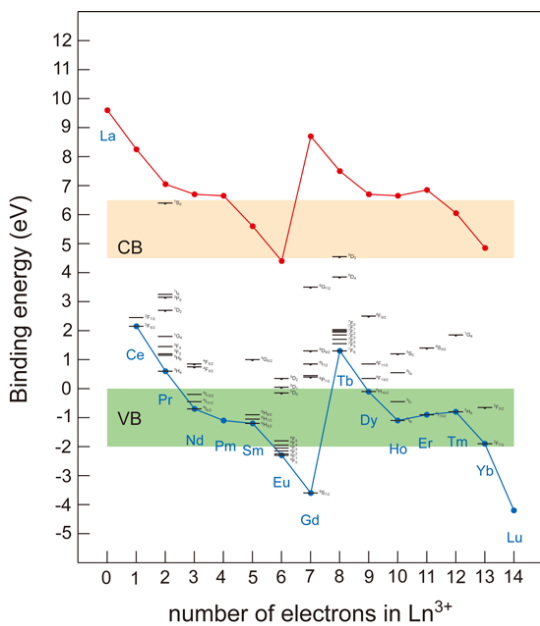


図7 CaSnO₃中の希土類イオンのエネルギーレベル

とがわかった。(図7) Sn系では始状態の⁵D₃レベルが伝導体中に位置することが、⁵D₃レベルからの発光を阻害しているものと推測された。

Tb³⁺以外の発光に関しては、今回のエネルギーレベルで単純に説明できないものも存在し、引き続き求めたエネルギーレベルの有効性を検討していく必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① K. Ueda, Y. Kishigawa, Y. Takano, “Optical and electrical properties of heat-resistant Sb-doped Sn_{1-x}Hf_xO₂ transparent conducting films”, *Thin Solid Films* 520 (2012) 3755–3759, 査読有 <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.tsf.2011.08.026>

② T. Nakamura, M. Shima, M. Yasukawa, K. Ueda, ” Synthesis of Pr³⁺ doped or Tb³⁺-Mg codoped CaSnO₃ perovskite phosphor by the polymerized complex method”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 61 (2012) 362–366, 査読有 <http://dx.doi.org/DOI:10.1007/s10971-011-2635-0>

[学会発表] (計5件)

① K. Ueda, “ Photoluminescence and electroluminescence in some perovskite-type oxides”, 4th International Symposium on Structure-Property relationships in Solid State Materials (SPSSM4), (June 24–29, 2012) ENSEIRB-MATMECA, Bordeaux, France

② 植田和茂, 永水廣太, “Tb-Mg 共添加 CaSnO₃ ペロブスカイト型蛍光体中の電荷補償”, 2012年春季 第59回応用物理学関係連合講演, 2012/3/16 早稲田大学 早稲田キャンパス

③ 植田和茂・島將隆・松尾将史, “Mn 添加ダブルペロブスカイト型酸化物 A₂LaSbO₆ (A=Ca, Sr, Ba) の蛍光特性”, 日本セラミックス協会 2012 年年会, 2012/3/20 京都大学 吉田キャンパス

④ 松尾将史, 植田和茂, “水熱法による CaSnO₃ ペロブスカイト型蛍光体の合成と蛍光評価”, 日本セラミックス協会 2011 年 第 24 回秋季シンポジウム, 2011/9/7 北海道大学 札幌キャンパス

⑤ 島將隆, 日高光一, 杉野瑞樹, 植田和茂, “Mn 添加ダブルペロブスカイト型酸化物蛍光体の蛍光特性”, 2010 年秋季 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 2010 年 9 月 14 日 長崎大学文教キャンパス

〔産業財産権〕

○出願状況（計2件）

名称：深赤色蛍光体、照明用光源および深赤色蛍光体の製造方法

発明者：植田和茂

権利者：国立大学法人九州工業大学

種類：特許

番号：特許出願2010-178218

出願年月日：平成22年8月7日

国内外の別：国内

名称：深赤色蛍光体、照明用光源および深赤色蛍光体の製造方法

発明者：植田和茂

権利者：国立大学法人九州工業大学

種類：特許

番号：特許出願2011-136850

出願年月日：平成23年6月21日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.che.kyutech.ac.jp/chem24/chem24.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植田 和茂 (UEDA KAZUSHIGE)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：70302982