

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04714

研究課題名(和文) バンドギャップ制御を用いた新しい狭帯域f-f発光型蛍光体の物質設計

研究課題名(英文) Band-gap engineering of novel phosphors with narrow f-f emission

研究代表者

佐藤 泰史 (Sato, Yasushi)

岡山理科大学・理学部・准教授

研究者番号：90383504

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、白色LED応用を目的にした狭帯域f-f発光型蛍光体を検討した。近紫外～青色光励起による希土類イオンからのf-f発光を実現するため、ペロブスカイト酸化物-酸窒化物固溶体をホスト物質に用いて、組成変化によるEg制御を行うことで、近紫外光励起による賦活したPr³⁺からのf-f発光を実証した。また、近紫外光のエネルギーに相当するEgを有するペロブスカイト型LaMO₂N (M:Zr, Hf) について、活性金属を用いたアンモニア窒化法により、従来方法での作製が困難であった高純度単相試料の作製に成功した。以上の結果より、新しい蛍光体物質設計法を実証し、狭帯域f-f発光型蛍光体の可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において実証したホスト物質のバンドギャップ制御を利用した発光イオンの励起とf-f発光制御の試みは、Pr³⁺による赤色発光だけでなく、Tb³⁺による緑色発光やTm³⁺による青色発光にも適用でき、f-f発光型蛍光体だけの組み合わせによる白色光の再現を可能である。よって、本研究での成果は、従来のf-d発光型蛍光体に代わる新しいタイプの白色LED用蛍光体の物質設計法であり、実用化に向けた更なる発展が望まれる。今後の課題として発光強度の向上が挙げられるが、ホスト物質の結晶性向上による改善が予想され、次世代白色LED用蛍光体としての利用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We developed the new narrow-band phosphors with f-f emission in order to use some white-LED applications. To realize f-f emissions by rare-earth ions activated phosphors excited by near-UV and blue lights, perovskite oxide-oxynitride solid solutions were used as host compounds. We confirmed that the adjustments of energy gap between valence and conduction bands (Eg) in host compounds enabled us to excite the f-f emission from Pr³⁺ ions in host lattice by near UV lights. In addition, we investigated the other host compounds with Eg corresponding to near-UV region for the use of narrow-band phosphors with f-f emission. We successfully prepared the high-pure single phase of LaMO₂N (M:Zr, Hf) by the heat treatment using ammonia gas with active metals such as Mg and Al. Based on these results, we proposed the new material design for narrow-band phosphors with f-f emission and showed the possibility of the phosphors for the use of white-LED applications.

研究分野：無機固体化学

キーワード：蛍光体 バンドギャップ制御 f-f発光 ランタノイドイオン 酸窒化物

1. 研究開始当初の背景

液晶テレビや携帯端末ディスプレイ等に表示される画像の色を、限りなく自然の色へ近づけるには、青・緑・赤色の狭帯域発光(ピーク半値幅:10~20nm)を有する白色 LED バックライトの使用が必要となる。一般的なバックライト用白色 LED 素子は、LED 光源と複数の蛍光体から構成されており、例えば、青色 LED 光源を用いる場合、青色光で励起可能な緑色および赤色蛍光体を使用される。しかしながら、既存の白色 LED 用蛍光体の多くは、比較的ブロードな発光ピーク(ピーク半値幅:50~100nm)であり、青色または近紫外 LED 光源によって励起可能な狭帯域発光を示す実用蛍光体は、 Mn^{4+} を賦活した赤色蛍光体(例えば $K_2SiF_6:Mn^{4+}$)のみである。一方、既存の狭帯域発光を示す蛍光体の多くは、波長 300nm 以下の紫外光(UV-B:波長 280~315nm、または UV-C:波長 200~280nm)によって励起が可能な f-f 発光型蛍光体(主な発光イオン: Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+})である。このように狭帯域発光型蛍光体の白色 LED 素子への応用に関しては、励起および発光波長の制限に加えて、使用可能な蛍光体のバリエーションが少ないという問題があり、十分な材料選択ができない状況にある。以上の事から、青色または近紫外 LED 光源を用いて、励起が可能な狭帯域発光型蛍光体の開発は重要な課題である。

2. 研究の目的

+3 価のランタノイドイオンは、 Ce^{3+} と Lu^{3+} を除くと、内殻の 4f 軌道の電子遷移に起因する狭帯域の f-f 発光を示し、特に Pr^{3+} や Eu^{3+} の赤色発光(波長 610~620nm)や Tb^{3+} の緑色発光(波長 540nm)は、従来の白色 LED 素子で使われている Ce^{3+} や Eu^{2+} のブロードな発光に比べて、色再現性の面では優れている。しかしながら、上記の f-f 発光に関係する 4f 電子間の電子遷移は、原理的には禁制遷移であるため、4f 電子を直接励起して観測される発光は一般的に微弱である。これに対して、既知の f-f 発光型蛍光体は、宿主物質のバンドギャップ(E_g)間の電子遷移を利用した間接励起を用いるため、比較的強い f-f 発光を示すが、励起光は宿主物質の E_g に相当する UV-B もしくは UV-C の紫外線(4.1eV 以上)が必要であり、白色 LED 素子で要求される波長 350~470nm の励起光では、f-f 発光は原理的に発現しない。そこで本研究では、複合酸化物をベースにカチオン-アニオン共置換により、宿主物質のバンドギャップを制御することで、近紫外および青色光励起により発光する狭帯域 f-f 発光型蛍光体の物質設計法の確立を目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、対象とする多元素系複合化合物の高純度試料の作製を行うため、前駆体合成法として、金属成分を原子レベルで均一に化学混合できるアモルファス金属錯体法を用いた。この合成法では、水溶性化合物を原料として用いる必要がある。このため、まず初めに、Zr、Hf、Ta といった従来難溶性の金属イオンに対して、水溶性金属錯体の合成を試みた。出発原料である高純度の塩化物原料($ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $TaCl_5$)をそれぞれメタノール中に溶解し、蒸留水および NH_3 を加え、乳白色の沈殿($ZrO_2 \cdot nH_2O$ 、 $HfO_2 \cdot nH_2O$ 、 $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$)を生成させ、洗浄ならびに吸引ろ過を行った。そして、これらの沈殿を、乳酸、 H_2O_2 、 NH_3 を加え、加熱攪拌しながら溶解し、透明な水溶性乳酸金属(Zr、Hf、Ta)錯体を得た。なお、水溶液中の Zr、Hf、Ta の含有量は、熱重量分析により決定した。続いて、目的組成に合わせて、80~100°C で加熱したリンゴ酸水溶液に対して、上記の水溶性乳酸金属錯体および各種原料($CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、硝酸 Pr^{3+} および Tb^{3+} 水溶液)を加えて加熱・攪拌を行い、透明な金属錯体水溶液を得た。そして、これらの水溶液を加熱濃縮・ゲル化を行った後、マントルヒーターを用いて得られた炭素を含む固形物を灰化した。さらに大気雰囲気下 700°C、12 時間で焼成することで前駆体粉末を得た。この前駆体粉末に対して、管状炉を用いてアンモニア雰囲気下で 1000°C、5 時間で焼成(アンモニア窒化法)することで、最終生成物を得た。

4. 研究成果

① Pr^{3+} 賦活 $CaHf_{1-x}Ta_xO_{3-x}N_x$ 固溶体($CaHf_{1-x}Ta_xO_{3-x}N_x$)の E_g 制御と f-f 発光特性

ペロブスカイト酸化物の多くは、 E_g が 4eV 以上のワイドバンドギャップであるため、f-f 発光型蛍光体として用いる場合、励起光は波長 200~300 nm 程度の紫外光が必要となる。一方、ペロブスカイト酸窒化物の E_g は、価電子帯に対する窒化物イオンの 2p 軌道の寄与により、一般に 2.0eV 以下のナローバンドギャップである。このため、賦活された発光イオンの 4f 準位は、伝導帯および価電子帯とオーバーラップより f-f 発光は抑制されてしまう。白色 LED 用蛍光体としての利用を目的に、近紫外~青色光励起による f-f 発光を実現するには、同じペロブスカイト型構造の酸化物と酸窒化物の間で固溶体を形成することで、近紫外光および青色光に相当する E_g に調整することが可能になる。そこで本研究では、 E_g への寄与が強い B サイトカチオンが同じ電子構造($[Xe]4f^{14}5d^06s^0$)をとり、かつ同じ直方晶ペロブスカイト型構造(空間群: $Pnma$)を取る $CaHfO_3$ と $CaTaO_2N$ との間の固溶体 $CaHf_{1-x}Ta_xO_{3-x}N_x$ を宿主物質として提案し、 Pr^{3+} を賦活した単相試料合成ならびに組成に対する E_g の変化、 Pr^{3+} イオンの励起・発光特性について検討を行った。

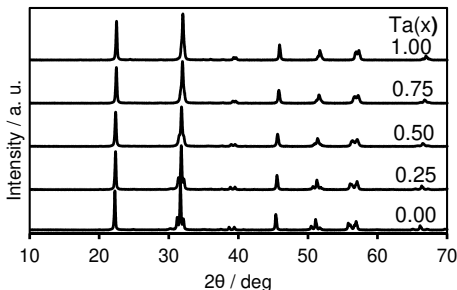


図 1 $CaHf_{1-x}Ta_xO_{3-x}N_x:Pr(0.2\%)$ の XRD パターン

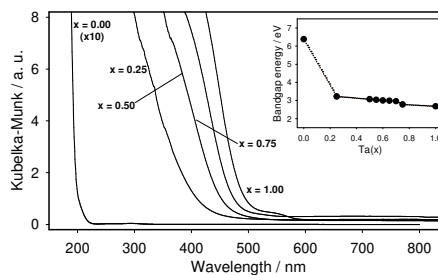


図 2 $CaHf_{1-x}Ta_xO_{3-x}N_x:Pr(0.2\%)$ の吸収スペクトルおよび x に対する E_g の変化

まず、Ca に対してモル比 0.2%の Pr^{3+} を賦活した $CaHf_{1-x}Ta_xO_{3-x}N_x$ について、Ta 濃度(x)を 0.00~1.00 まで変化させた試料を作製し、XRD 測定による生成相の確認を行った。その結果、 $x=0.00$ 、0.25 では、 $2\theta=30^\circ$ 付近に微量の不純物 HfO_2 が、また x の増加に伴い $2\theta=25^\circ$ または 35° 付近に Ta_3N_5 がそれぞれ確認されたが、いずれも主相がペロブスカイト相であることを確認

した(図1)。また、 x の増加に伴い、ペロブスカイト相の回折ピークが、高角度側へシフトすることを確認した。これは Hf^{4+} のイオン半径 (0.78\AA) よりも Ta^{5+} のイオン半径 (0.64\AA) が小さいため、 x の増加により単位格子体積が減少したことが考えられる。以上のことから、全 Hf/Ta 領域において固溶体の形成を確認した。次に、図2にこれらの吸収スペクトルおよび各組成に対する E_g の変化を示す。 x の増加に伴い、吸収端はレッドシフトし、 E_g が減少することがわかる。また、 $x=0.25\sim 0.55$ において、 E_g は $3.0\sim 3.2\text{eV}$ の範囲であり、青色光～近紫外光のエネルギーに相当することを確認した。

図3に $\text{CaHf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-x}\text{N}_x:\text{Pr}(0.2\%)$ の励起・発光スペクトルを示す。 $x=0.00$ (CaHfO_3) の試料の励起波長は波長 234nm であるが、 $x=0.25\sim 0.75$ の試料の励起波長は $300\sim 360\text{nm}$ 付近であり、上述の E_g の変化に対応する傾向を示した。そして、発光スペクトルでは、 $x=0.00$ では Pr^{3+} の ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_{4,5,6}$ および ${}^3\text{F}_2$ 間の遷移に伴う複数のf-f発光が確認できるが、 $x=0.25\sim 0.75$ では Pr^{3+} の ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 間の遷移に対応する赤色発光が観測された。図4に、 $x=0.25\sim 1.00$ の試料からの赤色発光(波長 $617\sim 619\text{nm}$) について、 E_g に対する規格化した最大強度変化を示す。最大発光強度は $E_g=3.2\text{eV}$ であり、ホスト物質の E_g 制御による近紫外光励起およびf-f発光の発現が確認できる。また、 E_g の減少に伴い発光強度は減少した。 E_g の狭い試料(高 x 試料)では、 Ta と N を多く含む。 Ta の電気陰性度(1.5)は、 Hf の電気陰性度(1.3)に比べて高く、これに伴い伝導帯下端は低エネルギー側へシフトする。また、 N の $2p$ 軌道は、 O の $2p$ 軌道に比べて高エネルギー側に位置するため、 N の $2p$ 軌道の寄与増加に伴い、価電子帯のバンド幅が広がる。このことから、 x の増加に伴い、 Pr^{3+} の $4f$ エネルギー準位は伝導帯および価電子帯とオーバーラップし、 Pr^{3+} からの f-f 発光は、 E_g ならびに伝導帯-価電子帯の位置に強く影響を受けることが考えられる。

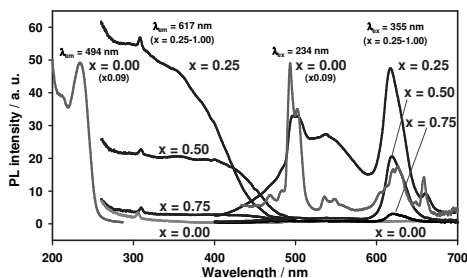


図3 $\text{CaHf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-x}\text{N}_x:\text{Pr}(0.2\%)$ の励起・発光スペクトル

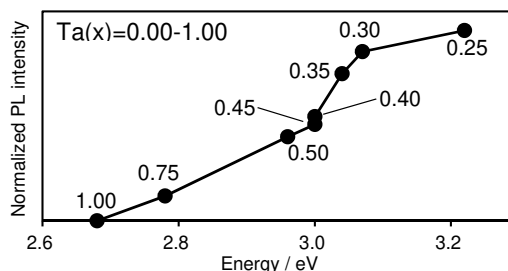


図4 $\text{CaHf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-x}\text{N}_x:\text{Pr}(0.2\%)$ の E_g に対する規格化した最大発光強度の変化

② Pr^{3+} 賦活 $\text{CaTa}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{-CaTaO}_2\text{N}$ 固溶体 ($\text{CaTa}_{1-1/3x}\text{Mg}_{1/3x}\text{O}_{2+x}\text{N}_{1-x}$) の E_g 制御と f-f 発光特性

Ca 系複合ペロブスカイト型酸化物では、 B サイトに占有する2種類のカチオンの秩序配列に伴う酸素八面体の傾きや小さいカチオンの占有による A サイト自体の変位の結果、 A サイトに占有する発光イオン周りの局所構造は大きく歪み、理想的なペロブスカイト(SrTiO_3)に比べて対称性は大きく低下する。このため、 Pr^{3+} や Tb^{3+} を A サイトへ置換した場合、強い f-f 発光が期待できる。そこで、すでに Pr^{3+} を賦活することで強い f-f 発光の発現が報告されている複合ペロブスカイト酸化物 $\text{Ca}(\text{Ta}_{2/3}\text{Mg}_{1/3})\text{O}_3$ をホスト物質に用いて、 Ca 系ペロブスカイト酸化物である CaTaO_2N との固溶体 ($\text{CaTa}_{1-1/3x}\text{Mg}_{1/3x}\text{O}_{2+x}\text{N}_{1-x}$, $\text{CTMON}:\text{Pr}^{3+}$) を形成し、組成に対する E_g 制御および賦活した Pr^{3+} からの発光特性について検討を行った。ここで、すべての試料は、上述のアモルファス金属錯体法を用いて作製した。加えて、 $x=1.00$ の試料については、大気中 1000°C 、5時間での大気焼成も行った。

図5(a)に Mg 濃度 (x) を $0.00\sim 1.00$ まで系統的に変化させた試料の XRD パターンを示す。 $x=0.00$ の試料の $2\theta=25^\circ$ 付近に微量の Ta_3N_5 のピークが確認できるものの、いずれの試料もペロブスカイト相が主相であることを確認した。また図5(b)より、 x の値の増加に伴い、ピークの高角度側へシフトすることから、格子体積の減少が確認できる。 x の変化に伴い増加する Mg^{2+} のイオン半径は Ta^{5+} に比べて大きく、格子体積は増加することが予想される。一方、 Mg 濃度の増加に伴い、 N^{3-} に比べてイオン半径が小さい O^{2-} は増加するが、 Mg^{2+} に対して O^{2-} は3倍モルの割合で増加する。以上のことから、この格子体積の減少は、 x の増加に伴う O^{2-} の増加が主な原因だといえる。図6に、拡散反射スペクトルを Kubelka-Munk 変換することで算出した $x=0.00\sim 1.00$ の試料の吸収スペクトルを示す。 x の増加に伴い、スペクトルの吸収端がブルーシフトすることを確認した。この E_g の変化は、価電子帯上端を形成する酸素 $2p$ 軌道と窒素 $2p$ 軌道との混成の減少によるものと考えられる。

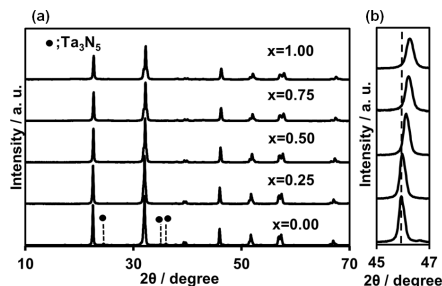


図5 (a) $\text{CaTa}_{1-1/3x}\text{Mg}_{1/3x}\text{O}_{2+x}\text{N}_{1-x}:\text{Pr}(0.2\%)$ の XRD パターンおよび (b) 46° 付近の XRD パターン

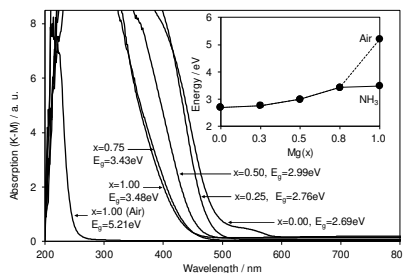


図6 $\text{CaTa}_{1-1/3x}\text{Mg}_{1/3x}\text{O}_{2+x}\text{N}_{1-x}:\text{Pr}(0.2\%)$ の UV-Vis スペクトル

図7に x を $0.00\sim 1.00$ まで変化させた試料の励起・発光スペクトルをそれぞれ示す。 $x=0.50\sim 1.00$ の試料において、波長 620nm 付近の Pr^{3+} の $4f$ 軌道の ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 間の電子遷移に伴う発光が確認でき、 x の増加に伴い、発光強度の増加を確認した。また、窒素濃度の高い $x=0.00$ および 0.25 の試料では Pr^{3+} からの発光は確認できない。この傾向については、①の $\text{CaHf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-x}\text{N}_x:\text{Pr}(0.2\%)$ と同様に、 Pr^{3+} の $4f$ 軌道準位 (${}^1\text{D}_2$ および ${}^3\text{H}_4$) とホスト物質の伝導帯および価電子帯との間でのオーバーラップの度合いが強く関係する。なお、大気焼成した $x=1.00$ の試料 ($x=1.00$ (air)) では、励起スペクトルにおいて波長 255nm 付近にバンド間遷移に基づく励起ピークが出現し、発光スペクトルでは波長 $495, 620, 657\text{nm}$ 付近に Pr^{3+} の $4f$ 軌道の ${}^3\text{P}_0$ からの電

子遷移に伴う f-f 発光が確認された(図 8)。同じ組成であるに関わらず、先に示した窒化処理した $x=1.00$ の試料において観測された 1D_2 からの電子遷移に伴う f-f 発光との違いについても、主に窒化による E_g の狭窄に伴う伝導帯と 3P_0 準位とのオーバーラップが原因として挙げられる。

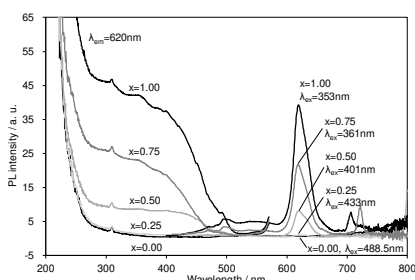


図 7 CaTa_{1-1/3x}Mg_{1/3x}O_{2+x}N_{1-x}:Pr(0.2%)の励起・発光スペクトル

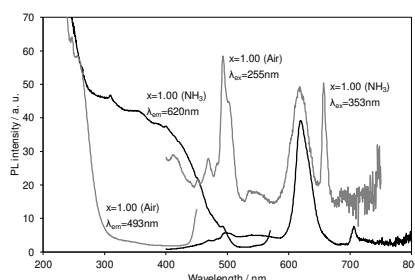


図 8 CaTa_{1-1/3x}Mg_{1/3x}O_{2+x}N_{1-x}:Pr(0.2%)・ $x=1.00$ 試料(窒化(NH₃)および大気処理(Air))の励起・発光スペクトル

③ 活性金属を用いたテルミット還元窒化法による f-f 発光型蛍光体宿主物質の合成

アニオンの一部を窒素で置換したペロブスカイト酸窒化物の E_g は酸化物に比べて低く、通常 2.0eV 前後である。このため、これらのペロブスカイト酸窒化物を宿主物質に用いた場合、宿主物質のバンド間遷移を介して f-f 発光を発現させることは困難である。これに対して、LaMO₂N (M: Zr, Hf) は、バンドギャップエネルギーが 2.8eV および 3.4eV との報告があり、f-f 発光型宿主物質として適している。しかしながら、既往の研究において、これらの物質の合成に関する報告はあるものの、前駆体中の Zr や Hf 酸化物が非常に不安定であり、通常のアンモニア流通下での窒化処理は困難である。よって、既往の研究における単相試料の合成では、酸化物前駆体に対して数十回の混合-アンモニア焼成を繰り返すか、Zr や Hf の酸窒化物を原料に用いて高窒素ガス圧下での焼成を行う必要がある。そこで本研究では、f-f 発光型蛍光体の宿主物質としての利用を目的として、LaMO₂N (M: Zr, Hf) について、Mg や Al といった活性金属を用いたテルミット還元窒化法を用いた単相試料作製を検討した。なお、LaZrO₂N (LZON) および LaHfO₂N (LHON) の作製では、グローブボックス内で酸化物前駆体粉末と Mg または Al 粉末を様々なモル比で混合し、アンモニア流通下での焼成を行った。

まず、Al 粉末と酸化物前駆体を様々なモル比で混合した試料の XRD パターンを図 9 に示す。活性金属未混合の試料では、アンモニア窒化前後での変化は見られず、パイロクロア相 (La₂Zr₂O₇) が主相であった。これに対して、Al 粉末を混合した後、アンモニア窒化した試料では、Al 添加量の増加に伴い、ペロブスカイト相の生成が確認できた。そして、前駆体: Al 比率が 1:6 の試料において、目的相であるペロブスカイト相と副生成物の AlN 相が確認された。このペロブスカイト相の格子定数は、既往の研究で報告された値とほぼ一致することも確認した。以上のことから、このペロブスカイト相は、LZON であると判断できる。なお、副生成物の AlN 相を除去するため、アルカリ水溶液による洗浄を試みたが、うまく除去することができず、ペロブスカイト相の単相化は出来なかった。

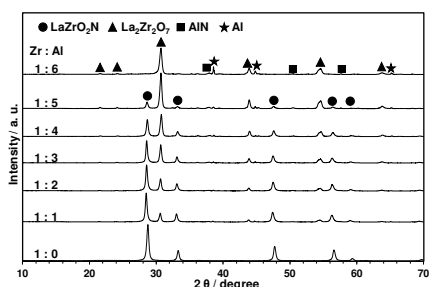


図 9 テルミット還元窒化法を用いて、様々な前駆体/Al 比率で作製した La-Zr-O 前駆体の XRD パターン

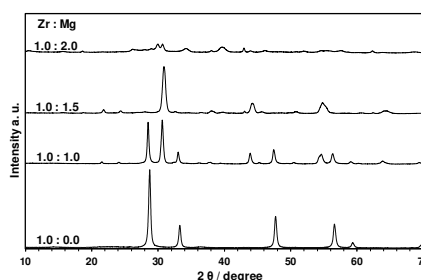


図 10 テルミット還元窒化法を用いて、様々な前駆体/Mg 比率で作製した La-Zr-O 前駆体の XRD パターン

次に副生成物を容易に除去できる Mg 粉末を用いて合成を検討した。図 10 に LZON について、複数のモル比で酸化物前駆体と Mg 粉末を混合した試料の XRD パターンを示す。Mg 粉末を用いた場合、Al 粉末に比べてペロブスカイト相の生成は比較的少ない比率で進行し、前駆体: Mg モル比が 1.0: 1.5 において、ペロブスカイト相および MgO の生成が確認された。加えて、この試料を硝酸水溶液で洗浄したところ、MgO は除去され、単相のペロブスカイト相を得ることができた。これに対して、前駆体: Mg モル比が 1.0: 2.0 の試料では窒化が過剰に進行してしまい、ZrN を主成分とする混相試料になることがわかった。次に LHNO について、複数のモル比で前駆体と Mg 粉末を混合し、単相試料の生成条件を検討した。図 11 の XRD パターンより、前駆体: Mg モル比が 1.0: 2.0 において、ペロブスカイト相および MgO の生成を確認した。そして、この試料を洗浄し MgO 相を除去することで LHON の単相試料を得た。酸化物前駆体を出発物質にした場合、ペロブスカイト相の生成には、アンモニア窒化時の B サイトカチオンの還元状態が重要となる。同じ 4 族元素の Ti を含む LaTiO₂N では、通常のアンモニア窒化により、単相のペロブスカイト相が生成する。これは、前駆体中の Ti 酸化物が、アンモニア流通下において比較的容易に還元できることが理由である。これに対して、Zr および Hf 酸化物は、Ti に比べて非常に還元し難く、通常のアンモニア窒化法では窒化反応が進行しない。これが、通常のアンモニア窒化では LZON や LHON が生成し難い理由である。このため、強力な還元力を有する Al や Mg を共存させることで、Zr および Hf 酸化物の窒化が進行し、LZON や LHON の生成につながるが予想される。

Mg を活性金属に用いて作製した LZON および LHON 単相試料の吸収スペクトルを図 12 に示す。両試料とも吸収端は近紫外領域にみられ、 E_g は LZON では 3.4eV、LHON では 3.8eV と見積もられた。これらの値は、既往の研究において報告された

両試料の E_g (LZON:2.8eV, LHON:3.4eV) より高い値である。これは、Zr や Hf サイトに 5-10%の Mg が占有したことが理由として挙げられる。さらに、両試料の吸収スペクトルにおいて可視光領域での吸収は、既往の研究において報告された試料に比べて小さいことが確認できる。この理由として、本研究で用いた方法では、副生成物である Zr および Hf 窒化物の生成が抑制されたことが理由として挙げられる。

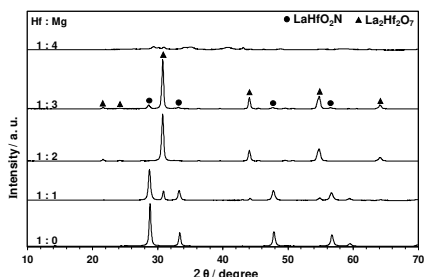


図 11 テルミット還元窒化法を用いて、様々な前駆体/Mg 比率で作製した La-Hf-O 前駆体の XRD パターン

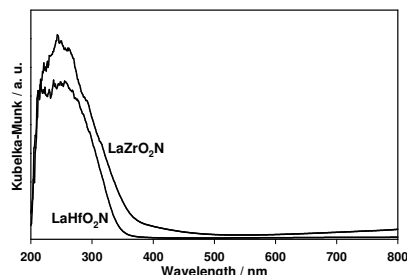


図 12 テルミット還元窒化法を用いて、最適な前駆体/Mg 比率で作製された LaZrO₂N および LaHfO₂N 単相試料の吸収スペクトル

④ Nb および Ta を含むパイロクロア型酸化物蛍光体の発光特性

d^0 配置の閉殻構造をもつカチオンを中心元素にした酸化物では、一般にカチオンの nd 軌道 ($n = 3, 4, 5$) が伝導帯を、酸素の $2p$ 軌道が価電子帯をそれぞれ形成する。このため、 E_g は、カチオンの種類に応じて変化する。このような酸化物に希土類イオン (Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} など) をドープすると、紫外線照射下で宿主物質の価電子帯から伝導帯への電子遷移 (バンドギャップ遷移)、または希土類イオンの $4f$ 軌道から伝導帯への電荷移動が生じ、それに伴い希土類イオンからのシャープな $f-f$ 発光が観測される。よって、カチオンの種類に応じて、 E_g の大きさを変化させることで、 $f-f$ 発光に必要な励起光波長の制御も可能になる。第 5 族 d^0 カチオンの Nb^{5+} および Ta^{5+} はイオン半径が近く、化学的性質も非常に似ている。しかしながら、これらのイオンが、ペロブスカイト結晶の B サイトを占有した場合、 E_g は Nb^{5+} に比べて Ta^{5+} の方が大きく、 Pr^{3+} 添加試料の励起波長も E_g に応じて変化する。そこでペロブスカイト型酸化物と同様に、 Nb^{5+} や Ta^{5+} が中心元素であるパイロクロア型酸化物 ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_7$, B: Nb, Ta) について、 Pr^{3+} を賦活した試料の合成と発光特性との関係を調査した。

$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (CNO: Pr^{3+}) および $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (CTO: Pr^{3+}) の前駆体は、上述のアモルファス金属錯体法を用いて合成した。ここで Ta 原料は、上記の方法で作製した水溶性乳酸 Ta 錯体を、また Nb 原料は、加熱した乳酸、 NH_3 、 H_2O_2 の混合水溶液に Nb 金属粉末を溶解させることで作製した水溶性乳酸 Nb 錯体をそれぞれ用いた。作製した前駆体粉末を、大気中、 $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ で焼成することで試料を得た。これらの試料は、焼成温度に関わらず、いずれもパイロクロア相として同定された。そして、これらの試料の励起・発光スペクトルを測定したところ、両試料とも 1400°C で焼成した試料が最も高い発光強度を示し、 1400°C が最適な焼成温度であることを確認した。

次に、 1400°C で焼成した CNO: Pr^{3+} (0.2%) および CTO: Pr^{3+} (0.8%) 試料について、 Pr^{3+} 賦活試料の励起・発光スペクトルと undoped 試料の吸収スペクトルとの比較を行った (図 13 および 14)。その結果、まず、CNO: Pr^{3+} 試料では赤色発光 (614nm) を示し、 Pr^{3+} の $4f$ 軌道の $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 間の電子遷移に帰属された発光ピークとして帰属できる。また、 E_g が 4.4eV (281nm) であるのに対して、 Pr^{3+} の最大励起ピークは波長 320nm 付近と長波長側に位置していた。一方、CTO: Pr^{3+} 試料では白色発光を示し、 Pr^{3+} の $4f$ 軌道の 3P_0 を励起準位とする複数の発光ピーク (490~657nm) として帰属できる。また、 E_g が 4.9eV (253nm) であるのに対して、 Pr^{3+} の最大励起ピークは波長 258nm 付近であった。以上のことから、励起・発光機構として、CNO: Pr^{3+} 試料では金属-金属間電荷移動 (MMCT) が、また CTO: Pr^{3+} 試料では、宿主物質のバンド間での電子遷移がそれぞれ提案できる。さらに CNO の E_g (4.4eV) は、CTO の E_g (4.9eV) に比べて小さい。この傾向は、既報の $\text{La}_{1/3}\text{BO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (B: Nb, Ta) において観測された傾向とも一致することから、励起ピークのレッドシフトには中心元素である Nb^{5+} と Ta^{5+} の性質が強く反映していることが予想される。

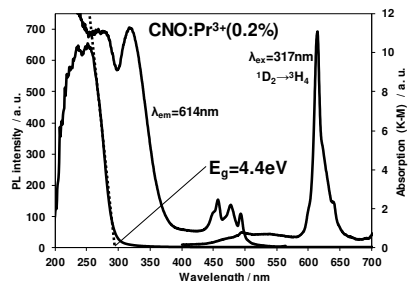


図 13 最適温度で焼成した CNO: Pr^{3+} (0.2%) の励起・発光スペクトルおよび CNO の吸収スペクトル

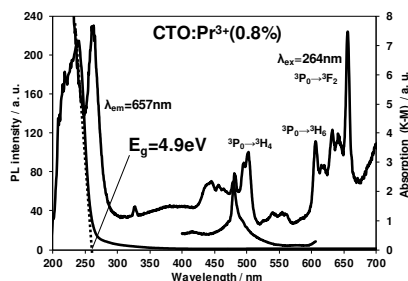


図 14 最適温度で焼成した CTO: Pr^{3+} (0.8%) の励起・発光スペクトルおよび CTO の吸収スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 柳本理江, 佐藤泰史
2. 発表標題 バンドギャップ制御に基づくペロブスカイト型酸窒化物 - 酸化物蛍光体の合成と発光特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会・第27回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野田紗伽, 佐藤泰史
2. 発表標題 水溶性乳酸Ta錯体を用いたPr ³⁺ 賦活CaTa _{0.2} N-CaTa ₂ /3Mg ₁ /3O ₃ 酸窒化物固溶体の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会・第27回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福田慎, 佐藤泰史
2. 発表標題 複合アニオン化合物の新物質探索と高純度試料合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会・第27回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤泰史, 小田原仁, 垣花真人
2. 発表標題 Pr ³⁺ 賦活酸化物-酸窒化物蛍光体の発光特性
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福田慎, 佐藤泰史
2. 発表標題 複合アニオン化合物の新物質探索と高純度試料合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会・第27回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野田紗伽, 佐藤泰史
2. 発表標題 水溶性乳酸Ta錯体を用いたPr ³⁺ 賦活CaTa ₂ O ₇ -CaTa ₂ /3Mg ¹ /3O ₃ 酸窒化物固溶体の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会・第27回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柳本理江, 佐藤泰史
2. 発表標題 バンドギャップ制御に基づくペロブスカイト型酸窒化物 - 酸化物蛍光体の合成と発光特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会・第27回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福田慎, 佐藤泰史, 垣花真人
2. 発表標題 活性金属を用いた還元テルミット法によるペロブスカイト酸窒化物の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会・第26回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大野徳仁, 楠将貴, 富田恒之, 佐藤泰史, 垣花真人
2. 発表標題 d0カチオンを含むシリコン酸窒化物の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会・第26回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasushi Sato, Natsumi Yoshimura, Koji Tomita, Masato Kakihana
2. 発表標題 Narrow Band Emission of Pr ³⁺ -activated oxide-oxynitride perovskites under near-UV lights controlled by bandgap engineering
3. 学会等名 236th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasushi Sato, Jin Odahara, Natsumi Yoshimura, Masato Kakihana
2. 発表標題 Control of excitation energy in Pr ³⁺ -activated oxide-oxynitride perovskites by bandgap engineering
3. 学会等名 10th International Symposium on Nitrides (ISNT2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤泰史, 吉村菜摘, 草野圭弘, 岡島敏浩, 垣花真人
2. 発表標題 水溶液法で合成した酸化物系蛍光体の発光特性とカチオン濃度との関係
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Sato, J. Odahara, T. Iwamoto, Y. Iwashita and M. Kakihana
2. 発表標題 Design of novel phosphors with narrow f-f emission by band-gap engineering
3. 学会等名 43rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤泰史, 小田原仁, 垣花真人
2. 発表標題 バンドギャップエンジニアリングによるPr ³⁺ 賦活ペロブスカイト蛍光体の励起エネルギー制御
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山木望先, 佐藤泰史, 垣花真人
2. 発表標題 ペロブスカイト酸窒化物蛍光体の合成と発光特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会・第25回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷崇光, 佐藤泰史, 垣花真人
2. 発表標題 Ca-Zr-Si-O系蛍光体の合成と発光特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会・第25回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

岡山理科大学理学部化学科無機物質化学（佐藤）研究室
<http://www.chem.ous.ac.jp/~imc/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------