

C06 RE³⁺添加 Li-(Nb, Ta)-Ti-O (RE: Eu, Tb, Tm, Dy) 蛍光体の組成制御による発光強度向上

(豊橋技術科学大学¹・名古屋工業大学²) ○齋藤源生¹・坂本隼規¹・中野裕美¹

・坂野広樹²・福田功一郎²

E-mail: hiromi@crfc.tut.ac.jp

【緒言】

著者らは、Li-Nb-Ti-O (LNT) 系および Li-Ta-Ti-O (LTT) 系の固溶体を母体とし、賦活剤として種々の希土類イオン (Eu³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Dy³⁺) を添加することにより、同一母体で赤、緑、青、黄色に発光する蛍光体の作製に取り組んできた[1]。LTT:Eu³⁺では LNT:Eu³⁺に比べて高く、内部量子効率は 84%を示した。しかし、Tm³⁺, Dy³⁺添加蛍光体は、LNT 系母体の方が高い発光強度を示した[2]。そこで、これらの蛍光体の発光強度の最適値を検討するために、Li-Nb-Ta-Ti-O (LNTT) 固溶体に Eu³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺, Dy³⁺を添加した蛍光体を合成し、発光強度を比較した。その結果、希土類種により最適母体組成が異なり、LTT:Eu³⁺については 97%の理論値に近い内部量子効率が得られた。

【実験方法】

出発物質は、Li₂CO₃, Nb₂O₅, Ta₂O₅, TiO₂, RE₂O₃ (RE: Eu, Tb, Tm, Dy) (> 99.0%) を用い、所定の組成比で秤量後、遊星型ボールミル (P-6, Fritsch) でエタノールにより湿式混合を行った。この粉末試料を乾燥後、プレス成形し、1273 K で 3 時間仮焼後、引き続き 1423 K で 15 時間焼成を行った。得られた焼結体は、分光蛍光光度計 (F-7000, HITACHI), 走査型電子顕微鏡 (SU3500, HITACHI), X 線回折 (RINT-2500, Rigaku), XAFS 測定 (BL5S1, あいちシンクロトロン光センター) を用い、発光特性、組織、構造について評価・解析を行った。

【結果と考察】

Eu³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺, Dy³⁺添加蛍光体については母体組成 Li_{1+x}(Nb_zTa_{1-z})_{1-x}Ti_xO₃ の z 値、希土類イオン (Eu³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺, Dy³⁺) の添加量, x 値について、蛍光体の最適組成を求めた。Table 1 に各蛍光体の最適母体組成と色度の結果を示す。各添加剤により、最適組成が異なることが分かった。次に、高い内部量子効率を示した LTT:Eu³⁺蛍光体について、リートベルト解析により結晶構造解析を行った。Fig. 2(a) に LiTaO₃:Eu³⁺蛍光体, Fig. 2(b) に内部量子効率が最も高い Eu³⁺添加蛍光体の結晶構造の比較図を示す。この結果、両者で、Eu³⁺イオンが置換する Li⁺イオンサイトの偏心距離の差が大きいことが分かった。XANES により発光中心イオンの配位環境、価数変化についても測定を行った。これらの結果より、強い発光強度を示した LTT:Eu³⁺蛍光体は、Eu³⁺イオンサイトの配位環境が変化し、非輻射遷移が抑制された結果、高い発光強度を示した。

Table 1. Optimal compositions and chromaticity of LNT phosphors.

Compositions	Chromaticity	
	x	y
Li _{1.11} Ta _{0.89} Ti _{0.11} O ₃ :Eu ³⁺ ,Sm ³⁺	0.675	0.325
Li _{1.05} Ta _{0.95} Ti _{0.05} O ₃ :Tb ³⁺	0.358	0.628
Li _{1.08} (Nb _{0.6} Ta _{0.4}) _{0.92} Ti _{0.08} O ₃ :Tm ³⁺	0.146	0.053
Li _{1.14} (Nb _{0.4} Ta _{0.6}) _{0.86} Ti _{0.14} O ₃ :Dy ³⁺	0.409	0.385

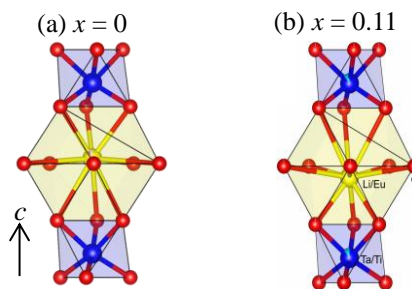


Figure 2. Crystal structure of Li_{1+x}Ta_{1-x}Ti_xO₃:Eu³⁺ viewed along [110].

[1] H. Nakano, S. Furuya, K. Fukuda, S. Yamada, *Mater. Res. Bull.*, 60 (2014) 766-770.

[2] T. Uchida, S. Suehiro, T. Asaka, H. Nakano, K. Fukuda, *Powder Diffr. Journal*, 28 (3) (2013) 178-183.

謝辞 本研究の一部は、科学研究費 (基盤 (c) No. 16K06721) により遂行した。記して謝意を表す。

C07 化学溶液法による Al-doped ZnO/BiFeO₃/(Li, Sr)MnO₃ 積層薄膜の作製と光誘起特性

(名大未来材料・システム研) ○土森祥平・林 幸彦朗, 坂本 渉, 余語 利信

E-mail: tsuchimori.shohei@h.mbox.nagoya-u.ac.jp

【諸言】

BiFeO₃ (BFO)は、室温域で強誘電性と(反)強磁性を同時に示す非常に稀な物質であり、その特性を利用した新規デバイスへの応用が期待されている。また、BFO系化合物は強誘電体の中でもバンドギャップが狭く、紫外光だけでなく、可視光領域の光照射によっても光電流および光起電力が発生することから注目が集まっている¹⁾。しかし、BFO系薄膜は一般に光電流値が微弱であるという問題点もあり、その改善が課題となっている。本研究ではAl-doped ZnO (AZO)をn型半導体、Sr-doped LaMnO₃ (LSMO)をp型半導体とみなし、BFO (p型半導体)薄膜を積層したp-BFO-n構造の薄膜を作製することによる光誘起特性の向上を試みた。

【実験方法】

積層構造薄膜を作製するにあたり、基板にはPt/TiO_x/SiO₂/Si基板を用いた。Sr, LaおよびMnの酢酸塩を出発原料とし、溶媒として水および2-メトキシエタノールを用いることで(La_{0.7}Sr_{0.3})MnO₃ (LSMO)前駆体溶液を調製した。この溶液を基板の上にスピコートし、乾燥、か焼、結晶化処理を行うことでLSMO薄膜を作製した。結晶化処理はO₂雰囲気下で700 °C, 30 minの条件で行った。BFO薄膜は、BiおよびFeの金属アルコキシドを出発原料とし、溶媒として2-メトキシエタノールを用いることでBFO前駆体溶液 (Biは5 mol%過剰組成)を調製し、LSMO薄膜と同様の手順で作製した。なお、結晶化処理はO₂雰囲気下で600 °C, 30 minの条件で行った。また、AZO薄膜は、硝酸アルミニウムおよび酢酸亜鉛を出発原料とし、溶媒として2-メトキシエタノール、溶液への添加剤としてモノエタノールアミンを用いることでAZO前駆体溶液を調製し、LSMO薄膜と同様の手順で作製した。結晶化処理はO₂雰囲気下で550 °C, 1 hの条件で行った。

【結果と考察】

XRD測定結果より、LSMO単独膜はペロブスカイト単相であることを確認した。LSMO単独膜のAFM表面像をFig. 1に示す。RMS表面粗さは約4 nmであり、AFM像からも表面平滑性が高いことがわかった。また、LSMO膜部分の抵抗率の値は0.2 Ω・cmであった。さらに、AZO/BFO/LSMO積層構造膜のXRD測定結果をFig. 2に示す。ペロブスカイトBFO, LSMO相およびZnO相由来のピークを確認した。次に、光源に白色光(400-700 nm, 90 klx)を用い、光照射 on-off 状態での薄膜中に流れる電流値 (ゼロ電界下) を測定することで、積層構造薄膜の光電流測定を行った。BFO単独膜と比較すると積層構造膜では約400倍に光電流が増大した。これはp-BFO-n構造の形成により積層膜中の内部バイアスが增大したことに加え、電流を取り出す電極へより円滑な電荷の移動が行われたためだと考えられる。

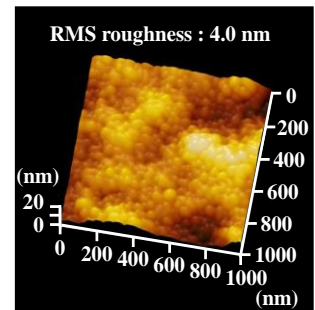


Fig. 1 AFM surface image of LSMO thin film

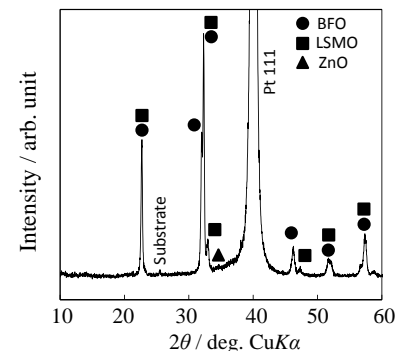


Fig. 2 XRD pattern of AZO/BFO/LSMO layered thin film

1) T. Choi *et al.*, *Science*, **324**, 63 (2009).

C08 Co カチオンドーパアモルファスアルミノシリケートの合成と水素反応挙動の解析

(名古屋工業大学) ○安藤しおり, 太田郁也, 水谷浩司, 大幸裕介, 本多沢雄, 岩本雄二
 OS. Ando, I. Ota, K. Mizutani, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto
 E-mail: iwamoto.yuji@nitech.ac.jp

【緒言】

アモルファスシリカの細孔を利用したセラミックス系水素分離膜は、耐熱性や耐化学薬品性に加え高選択性を有しており、高効率・高純度な水素製造プロセスの開発において、注目されている。本研究室では、遷移金属である Co を添加したアモルファスアルミノシリケートに可逆的な水素の吸脱着機能を見出した。この機能発現には Co がイオニックに存在することの必要性が示唆されている¹⁾。そこで、本研究では従来のゾルゲル法に代わり、原子・分子スケールでの化学組成制御が可能なポリマープレカーサー法を用いて Co カチオンの分散性を向上させた試料を合成してローカル構造を解析することで、特異な吸脱着メカニズムの解明を目指した。

【実験方法】

出発原料として窒化ケイ素系ポリマー (PHPS, NN110, AZ Electronic Materials, Japan) を用い $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ (98.0%, $\text{Co}(\text{acac})_3$) で化学改質してポリマープレカーサーを得た。得られたプレカーサーを空気酸化させた後、大気中 600°C で熱処理して試料を合成した。また比較対象として、ゾルゲル法により $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (99.0%) および $\text{Co}(\text{acac})_3$ からなるゲルを調整し、同様に大気中 600°C で熱処理して試料を合成した。合成試料の化学組成は $\text{Si}/\text{Co} = x/1$ ($x=8, 20, 40, 80$) となるよう出発原料比を調整し、粉末 X 線回折 (XRD) および赤外分光 (FT-IR) 測定によりローカル構造や水素との反応挙動の解析を行った。

【結果と考察】

XRD スペクトルより、ゾルゲル法で合成した試料は Co_3O_4 の析出が確認された一方で、ポリマープレカーサー法で合成した試料は X-ray アモルファスを示した (Fig. 1)。またポリマープレカーサー法にて得られたプレカーサーの FT-IR スペクトル (Fig. 2) より、PHPS 由来の Si-H (2150cm^{-1})、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 由来の C=O (1572cm^{-1}) および C=C (1517cm^{-1}) の減少に伴い Si-O-Co ($900\text{--}1000\text{cm}^{-1}$) のピークが出現していることから、Fig. 3 に示す化学改質反応が示唆された。以上より、ポリマープレカーサー法は理想とする Co カチオンドーパアモルファスシリカの合成に有効であることが示唆された。当日は Al との複合化を踏まえ、より詳細な解析結果を報告する。

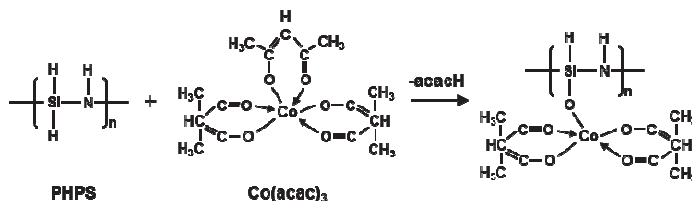


Fig. 3. Possible reaction scheme suggested for the chemical modification of PHPS with $\text{Co}(\text{acac})_3$.

1) H. Mizuno, Master's thesis, Nagoya Institute of Technology Iwamoto lab. (2014).

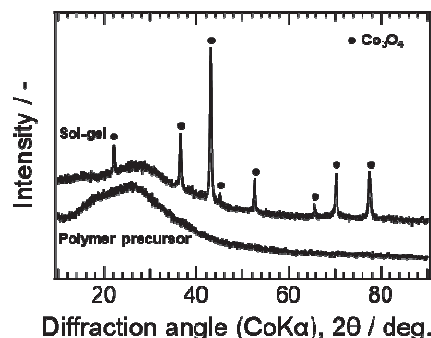


Fig. 1. XRD patterns of Co-doped amorphous silica ($\text{Si}/\text{Co} = 8/1$).

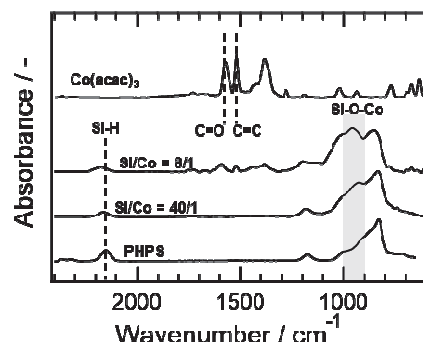


Fig. 2. FT-IR spectra for as-received PHPS, $\text{Co}(\text{acac})_3$, Co-modified PHPSs ($\text{Si}/\text{Co} = 8/1, 40/1$).

C09 ポリマープレカーサー法による β -SiAlON:Eu²⁺の合成と PL 発光特性

(名古屋工業大学) ○飯濱準也、濱名大樹、大幸裕介、本多沢雄、岩本雄二

O.J. Iihama, D. Hamana, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto

E-mail: iwamoto.yuji@nitech.ac.jp

【緒言】

酸窒化物結晶である SiAlON は、優れた化学安定性や耐熱性を有することから、蛍光体のホスト化合物としての応用が進められている。本研究では、Al(OiPr)₃ および EuCl₂ で perhydropolysilazane (PHPS) を化学改質して得られる多元素系シングルソースプレカーサーを熱処理することで、 β -SiAlON:Eu²⁺ 単相を合成することに成功している[1]。この合成手法では、原子・分子スケールレベルで化学組成の制御が可能となるため、生成物の高純度化や新規組成を有する材料の創製が期待できる。本研究では、新たな多元素系シングルソースプレカーサーの合成ルートとして、金属塩化物と金属アルコキシドとの間の非水ゾルゲル反応を介した PHPS の化学改質を検討し、最終的に得られる β -SiAlON:Eu²⁺ における発光特性を低下させる因子の 1 つである残存炭素量の低減化や、新たな化学組成の β -SiAlON:Eu²⁺ の合成検討を行った。

【実験方法】

出発原料として市販の PHPS のキシレン溶液 (20 wt%), Al(OiPr)₃, AlCl₃, EuCl₂ を Si⁴⁺:Al³⁺:Eu²⁺=1:0.09:0.01 (Al(Oi-Pr)₃:AlCl₃=0.06:0.03 (ORCL63), 0.03:0.06 (ORCL36)) となるように当量関係を調製し、Ar 雰囲気下、約 140°C で 1 時間還流して室温まで冷却した。その後、減圧下で溶媒除去して得られたポリマープレカーサーを N₂ 気流下 (0.1MPa)、1000°C で 1 時間熱分解を行った後、N₂ 加圧下 (1.0MPa)、1800°C で 1 時間熱処理した。PHPS の化学改質反応は GC で、熱分解過程は TG-MS でその場解析した。また、得られた試料の炭素・窒素・酸素の元素分析を行うとともに、PL 測定により蛍光特性の評価を行った。

【結果と考察】

Al(Oi-Pr)₃ および AlCl₃ と PHPS との化学改質が、ポリマープレカーサーの熱分解挙動に及ぼす影響を調べた結果、GC-MS 分析により 25-140°C 付近にイソプロパノール (C₃H₇OH) の発生を確認した。その後、TG-MS 測定により 50-200°C 付近にジメチルクメンを検出した (Fig. 1)。また、200-400°C 付近ではプロペン (C₃H₆) やプロパン (C₃H₈) などの低分子量のガス種を検出したことから、非水ゾルゲル反応を介した PHPS の化学改質反応が進行していることが強く示唆された。当日の発表では、GC-MS および TG-MS などを用いたより詳細な解析結果をもとにした残留炭素量の低減機構についての考察結果と新たな化学組成の PL 発光特性を報告する。

参考文献：[1] 岩崎ら, 第 29 回秋季シンポジウム講演予稿集, 1K27, 公益社団法人日本セラミックス協会 (2016)。

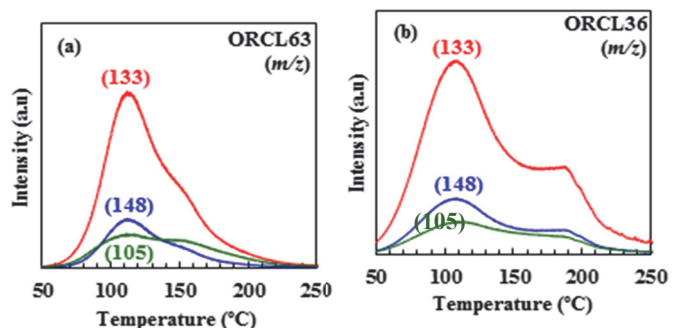


Fig.1 Thermal behavior of (a) ORCL63 and (b) ORCL36. Continuous *in-situ* monitoring of gaseous species with $m/z=105$ (C₆H₃Me₂⁺), 133 (C₆H₃i-C₃H₇Me⁺) and 148 (C₆H₃i-C₃H₇Me₂⁺) by mass spectrometry

【緒言】

IoTの発展に伴い、微小な振動で発電可能な有機無機ハイブリッド振動発電素子がセンサー用電源として期待されている。我々は有機無機複合シートおよび不織布を積層させた素子が振動発電に有用であることを提案している。その振動発電量は、ポリマーとセラミック粒子の界面部における応力伝搬に強く依存していると考え、幾何学的な複合構造制御により応力伝搬の促進および分極量の増大を期待している。そこで本研究では、不織布層内のセラミック粒子の分散状態が積層素子の振動発電性能に与える影響を調査した。

【実験方法】

疎水性のPVDF溶液に、表面親水性または疎水性を付与したBaTiO₃ (BT)粒子を分散させ、2種のPVDF/BTスラリーを作製した。それらのスラリーから電界紡糸法にて不織布構造体 (Fig.1) をアルミナ上に塗布し、乾燥することでシート構造体を作製した。上記の不織布構造体3枚およびシート構造体4枚を交互に重ね、75℃で2minホットプレスするにより短冊状 (10×20×0.6mm)の積層材料を得た。この積層材料にコロナ分極処理、Ag電極の塗布を施し、振動発電素子を作製した。

【実験結果】

作製した不織布構造体の微構造を Fig.2 に示す。スラリー内のBT粒子の表面親水性または疎水性の差異によってBT粒子の配置がファイバー表面または内部とそれぞれ変化した。これは疎水性の付与によってBT粒子とPVDFの界面部の濡れ性が向上したためであると考えられる。本発表では上記2種の不織布構造体を用いて作製した振動発電素子の応力分布および振動発電の評価結果を報告する。

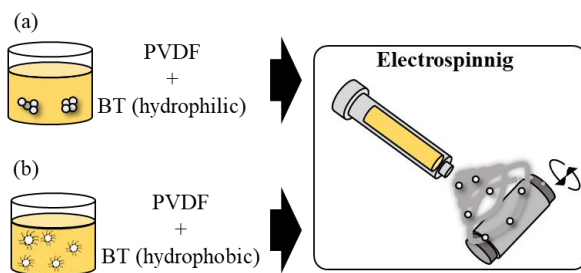


Fig.1 Fabrication scheme of non-woven PVDF fiber with (a) hydrophilic or (b) hydrophobic BT particles by electrospinning technique

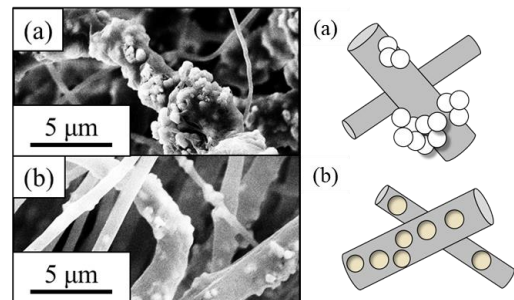


Fig.2 SEM and schematic images of non-woven PVDF fibers with (a) hydrophilic or (b) hydrophobic BT particles