

ペロブスカイト型酸化物蛍光体中における
ライタノイドイオンの占有サイトの解析
Analysis on Occupying Sites of Lanthanide Ions
in Perovskite-Type Oxide Phosphors

植田 和茂^a, 清水 雄平^a, 田中 就斗^a, 山本 稜^a, 坂田 信一^b, 阪東 恭子^c, 稲熊 宜之^d
Kazushige Ueda^a, Yuhei Shimizu^a, Syuto Tanaka^a, Ryo Yamamoto^a, Shin-ichi Sakata^b, Kyoko Bando^c,
Yoshiyuki Inaguma^d

^a九州工業大学, ^b(株)宇部興産, ^c産業技術総合研究所, ^d学習院大学
^aKyushu Institute of Technology, ^bUBE Industries, Ltd., ^cAIST, ^dGakushuin University

発光中心としてランタノイド(Ln)イオンをペロブスカイト型酸化物 ABO₃ に添加した場合、Ln はその大きなイオンサイズより A サイトを占有することが一般的であるが、母体によっては B サイトを占有する可能性がある。A・B いずれのサイトを占有するかを直接観察するため、Ln の XANES を測定した。Tb などの L_{III} 端の XANES において、5d 軌道の結晶場分裂に由来すると考えられるピークのブロード化が観察され、一部の Tb が B サイトを占有していることが示唆された。

キーワード： ペロブスカイト型酸化物、CaTiO₃、LaScO₃、Tb、Gd、XANES

背景と研究目的：

第四世代の照明といわれる LED 電球や有機・無機 EL デバイスなど固体照明が近年注目されている。いずれのデバイスにおいても発光体の性能が製品の性能を左右するため、発光効率や耐久性の高い発光体の開発が行われている。面発光デバイスである EL デバイスの発光層として、幾つかのランタノイド(Ln)添加ペロブスカイト型酸化物蛍光体が選択され、その EL 特性が調査されている[1-3]。現在までに、Ln 添加ペロブスカイト型酸化物蛍光体を発光層に用いた EL デバイスの動作は確認できたものの、十分な発光強度を得られておらず、その原因はよくわかっていない。そのため、まず Ln がペロブスカイト型構造(ABO₃)中の A・B いずれのサイトを占有し、どのような発光を示すかについて明らかにする必要がある。

一般的には、Ln は大きなイオンサイズであるため A サイトを占有すると考えられるが、母体によっては B サイトを占有する可能性がある。実験的また直接的に Ln の占有サイトを明確にするため、XAFS 測定を試みた。今回の測定では、まず Ln が A サイトまたは B サイトを占有するサンプルの XAFS を得て、A・B サイトの参照データを得ることを目的とする。次に、現在研究開発している Gd や Tb を添加したペロブスカイト型酸化物蛍光体中の Gd や Tb の占有サイトを明らかにすることを目的とする。

実験：

発光中心の Ln には主に Gd と Tb を選択し、母体酸化物には複数のペロブスカイト型またはダブルペロブスカイト型酸化物を選択した。Ln が A サイトを占有する参照サンプルとしては (Ca_{1-x}Ln_x)TiO₃(Ln= Gd, Tb)を、Ln が B サイトを占有する参照サンプルとしては Ba₂(La_{1-x}Ln_xTa)O₆(Ln= Gd, Tb)を用いた。また、目的とするサンプルとしては、主に La_{1-x}Ln_xScO₃(Ln= Gd, Tb)を用いた。これらの粉末サンプルは、固相反応法または錯体重合法で作製し、いずれもほぼ単一相であることを XRD 測定で確認している。

XAFS 測定はビームライン BL14B2 において行い、主に結晶場の影響が現れやすいと考えられる各 Ln(Ln= Gd, Tb)の L_{III} 端を室温で測定した。Ln の添加濃度が 1%以下の試料では粉末サンプルをそのまま蛍光法で測定し、添加濃度が 5%以上の試料では粉末サンプルを BN 粉末に分散してペレットとし透過法で測定した。

結果および考察：

XAFS 測定の結果に関しては、EXAFS の解析を十分に検討できないため、XANES の結果を主に報告する。まず、Gd 添加参照サンプルに関して、 Gd^{3+} が A サイトを占有すると考えられる $(Ca_{0.95}Gd_{0.05})TiO_3$ と B サイトを占有すると考えられる $Ba_2(La_{0.9}Gd_{0.1})TaO_6$ の Gd の L_{III} 端の XANES スペクトルを図 1 に示す。いずれのサンプルも 7245 eV 付近に吸収端が現れ、鋭い吸収ピークが吸収端近傍に観測された。 L_{III} 端近傍の主な遷移は内殻の $2p_{3/2}$ 状態から外殻の $5d_{3/2, 5/2}$ 状態への許容遷移と推測される。その鋭い吸収ピークの形状に注目すると、 Gd^{3+} が A サイトを占有する $(Ca_{0.95}Gd_{0.05})TiO_3$ では吸収が鋭い一つのピークから形成されている。一方、 Gd^{3+} が B サイトを占有する $Ba_2(La_{0.9}Gd_{0.1})TaO_6$ では、低エネルギー側に緩やかな肩があり、二つのピークから形成されて、ピーク幅が広がっていることが観察される。

$(Ca_{0.95}Gd_{0.05})TiO_3$ の A サイトでは、A は AO_8 酸素多面体を形成しており、A-O 間距離の平均値は 2.52 Å である。一方、 $Ba_2(La_{0.9}Gd_{0.1})TaO_6$ の La 側の B サイトでは、B は BO_6 酸素八面体を形成しており、B-O 間距離の平均値は 2.37 Å である。この A-O と B-O の原子間距離の差により Gd^{3+} の外殻の $5d$ 軌道と O $2p$ 軌道の相互作用の大きさに違いが生じ、 Gd^{3+} が B サイトを占有する場合のほうがより大きな Gd $5d$ 軌道の結晶場分裂を生じるものと考えられる。その結晶場分裂の大きさの違いにより、各サンプルの吸収端ピークの形状に違いが生じたものと推測される。

図 2 に Tb 添加参照サンプルに関して、Tb L_{III} 端の XANES スペクトルを示す。Tb L_{III} 端のスペクトルにおいても Gd と同様な傾向が得られ、 Tb^{3+} が A サイトを占有している場合には鋭い一つのピークが、B サイトを占有している場合には肩を持つブロードなピークが観察された。これらのピーク幅の違いに関しても、Gd 添加参照サンプルと同様に、Ln-O 間距離の違いによる結晶場分裂の大きさの違いが影響しているものと推測される。したがって、吸収端近傍のピーク形状を詳しく観察することにより、Ln(Ln= Gd, Tb)の占有サイトを明確にすることが可能になるとと思われる。

最近、蛍光体としての可能性を調査した Ln(Ln= Gd, Tb)添加 $LaScO_3$ において、従来ほとんど報告されていない Gd の発光ピークの分裂や Tb の励起ピークの発現が観察された。図 3 に Tb 添加 $LaScO_3$ と $YScO_3$ の励起スペクトルを示す。多くの Tb^{3+} 添加化合物蛍光体において、図 3 の Tb 添加 $YScO_3$ ように 230~240 nm あたりに Tb^{3+} $4f-5d$ 遷移による励起ピ

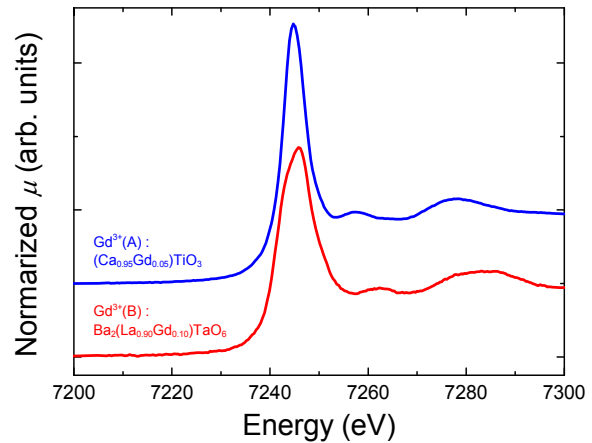


図 1. Gd 参照試料の Gd L_{III} 端 XANES スペクトル

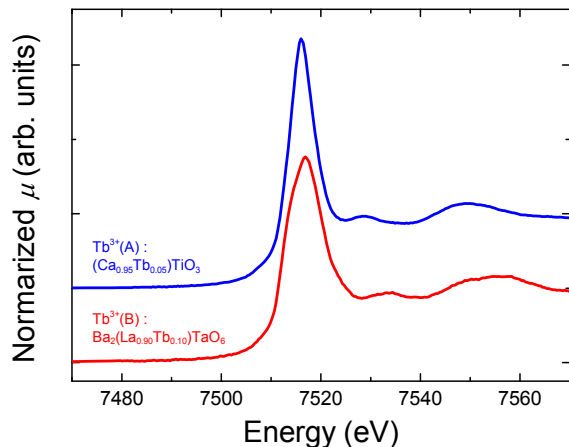


図 2. Tb 参照試料の Tb L_{III} 端 XANES スペクトル

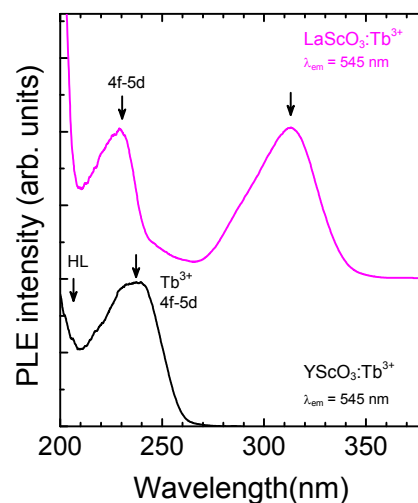


図 3. Tb 添加試料の PLE スペクトル

ークがよく観察される。しかし、Tb 添加 LaScO₃ の場合、そのピークに加えて 310 nm あたりに類似のピークが観察される。その長波長側の励起ピークの原因として、B サイトを置換した Tb の励起・発光の可能性を考えており、上述の 2 つの参照サンプルとの XANES スペクトルの違いを比較した。

図 4 および図 5 にピークトップで規格化した Gd 添加 LaScO₃ と Tb 添加 LaScO₃ の L_{III} 吸収端の拡大図を示す。図 4 より Gd 添加 LaScO₃ サンプルの吸収端ピーク形状は、A サイトの参照サンプル(Ca_{0.95}Gd_{0.05})TiO₃ のものに近く、ピークに肩は見られなかった。しかし、ピーク幅に関しては、(Ca_{0.95}Gd_{0.05})TiO₃ に比べ、僅かに大きくなっていった。したがって、(La_{0.95}Gd_{0.05})ScO₃ 中の僅かの Gd が B サイトを占有している可能性はあるが、Gd のほとんどは A サイトを占有していると考えられる。一方、図 5 より Tb 添加 LaScO₃ サンプルの吸収端ピーク形状は、Tb 添加濃度により若干変化することがわかった。B サイトの参照サンプル Ba₂(La_{0.9}Tb_{0.1})TaO₆ に現れる肩は明瞭には観察されないものの、Tb 添加濃度の低い(La_{0.99}Tb_{0.01})ScO₃ では、A サイトの参照サンプル(Ca_{0.95}Tb_{0.05})TiO₃ に比べ明らかにピーク幅が大きくなっていることがわかった。しかし、Tb 添加濃度が 5 at% まで増加した(La_{0.95}Tb_{0.05})ScO₃ では、僅かにピーク幅が大きいものの (Ca_{0.95}Tb_{0.05})TiO₃ のピーク形状に近づいていることがわかった。したがって、Tb 添加濃度が 1 at% 程度の低濃度の場合には一部の Tb が意図せず B サイトを占有すると推測され、さらに濃度を増加した場合には、組成式どおり主に A サイトを占有することが示唆された。

今後の課題：

Ln イオンが A または B サイトを占有する各場合のスペクトルの違いは明確になったものの、A および B サイトに分布を持って占有する場合や、その分布の濃度依存性については、今回十分には調査できなかったため、今後の課題である。また、当初予定していた Pr 添加の場合については、十分な強度を L_{III} 端では得られず、K 端で測定したほうがよいことがわかり、Gd や Tb とのイオン半径の違いの影響も踏まえて引き続き調査したいと考えている。

参考文献：

- [1] H. Takashima et al., *Adv. Mater.* **21**, 3699 (2009).
- [2] K. Ueda, Y. Shimizu, *Thin Solid Films* **518**, 3063 (2010).
- [3] T. Kyômen, M. Hanaya, H. Takashima, *J. Lumin.* **149**, 133 (2014).

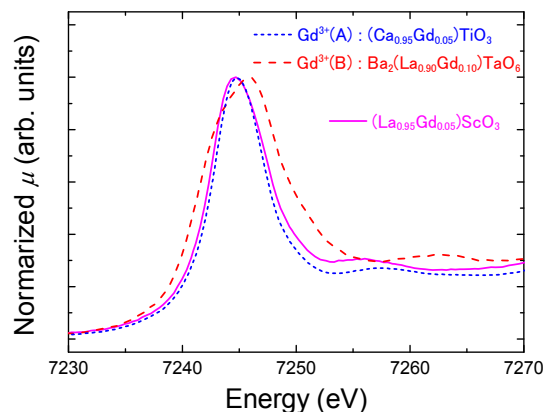


図 4. Gd 添加試料の Gd L_{III} 端ホワイトライン

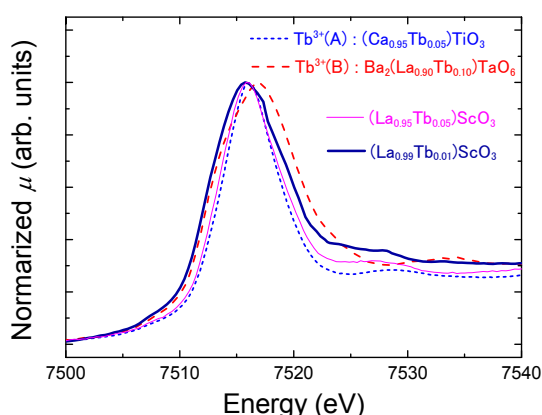


図 5. Tb 添加試料の Tb L_{III} 端ホワイトライン