

## 共添加による複酸化物蛍光体中の希土類イオンの発光強度や占有サイトの変化についての解析

### Study on Some Changes in the Luminescence Intensity and the Occupying Sites of Lanthanide Ions in Double Oxide Phosphors by Codoping

植田 和茂<sup>a</sup>, 永島 彰一郎<sup>a</sup>, 尾方 龍彦<sup>a</sup>, 永野 恭祐<sup>a</sup>, 岡本 慎二<sup>b</sup>

Kazushige Ueda<sup>a</sup>, Shoichiro Nagashima<sup>a</sup>, Tatsuhiko Ogata<sup>a</sup>, Kyosuke Nagano<sup>a</sup>, Shinji Okamoto<sup>b</sup>

<sup>a</sup>九州工業大学, <sup>b</sup>(株)東京化学研究所

<sup>a</sup>Kyushu Institute of Technology, <sup>b</sup>Tokyo Kagaku Kenkyusho Co., Ltd.

希土類イオンを添加した酸化物蛍光体に別のイオンを共添加した際、希土類イオンの発光強度が数倍から数十倍に増大する例がいくつか報告されている。しかし、その共添加による希土類イオンの価数状態や局所構造への影響を直接的に観察した報告はあまり多くない。本研究では、共添加した酸化物蛍光体中の希土類イオンの XAFS 測定を行い、共添加の影響を調査した。Tb<sup>3+</sup>イオンを添加した CaZrO<sub>3</sub> では、Mg<sup>2+</sup> または Ga<sup>3+</sup> の共添加により、Tb<sup>3+</sup> イオンの価数と占有サイトが共に変化し、目的組成に近づいていることが XANES スペクトルより明らかになった。

**キーワード：** 酸化物蛍光体、共添加、希土類イオン、Pr、Tb、XANES、電荷補償

#### 背景と研究目的：

希土類イオン添加ペロブスカイト型酸化物蛍光体は複酸化物蛍光体の代表的な物質であり、中でも Pr<sup>3+</sup> を添加したチタン系酸化物の ATiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> (A = Ca, Sr, Ba) は、低加速電圧の FED や VFD 用蛍光体、または無機 EL 用の蛍光体として期待されている[1, 2]。発光強度を増大させるための材料開発が進められており、Pr<sup>3+</sup> を添加した SrTiO<sub>3</sub> や BaTiO<sub>3</sub> はそれぞれ Ga<sup>3+</sup> や Mg<sup>2+</sup> を共添加すると、Pr<sup>3+</sup> の発光強度が著しく増大することが報告されている[3, 4]。共添加イオンによる希土類イオンの発光強度の増大は、Pr<sup>3+</sup> を添加したチタン系酸化物に限らず、Tb<sup>3+</sup> を添加した CaZrO<sub>3</sub> についても、Mg<sup>2+</sup> を共添加することで Tb<sup>3+</sup> の発光強度が著しく増大することが報告されている[5]。

これらの報告は、共添加イオンにより、希土類イオンの酸化状態や局所構造が変化し、発光強度の増大が現れたこと示唆している。しかしながら、共添加イオンが希土類イオンの酸化状態や局所構造を変化させたことを直接的に観察し報告した例はあまりなく、希土類イオンの状態変化に関しては、まだ十分に理解されていない。したがって、本研究では、ペロブスカイト構造(ABO<sub>3</sub>)をとるチタン系およびジルコニウム系酸化物に希土類イオンの Pr<sup>3+</sup> または Tb<sup>3+</sup> を単独添加した試料と、Ga<sup>3+</sup> や Mg<sup>2+</sup> を共添加した試料の XAFS 測定を行い、共添加イオンの希土類イオンに及ぼす影響について調査することを目的とした。

#### 実験：

ペロブスカイト型酸化物 SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub> に対して、Pr<sup>3+</sup> または Tb<sup>3+</sup> を添加した試料を固相反応法で作製した。Pr<sup>3+</sup> または Tb<sup>3+</sup> を単独添加した試料については、それらの希土類イオンを A サイトに 5 at% の濃度で添加した。一方、共添加試料については、A サイトの希土類イオンに対して電荷補償するように、Ga<sup>3+</sup> や Mg<sup>2+</sup> を B サイトに添加した。つまり、各共添加試料を作製した際の名目組成は、(Sr<sub>0.95</sub>Pr<sub>0.05</sub>)[Ti<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>]O<sub>3</sub>, (Ba<sub>0.95</sub>Pr<sub>0.05</sub>)[Ti<sub>0.975</sub>Mg<sub>0.025</sub>]O<sub>3</sub>, (Ca<sub>0.95</sub>Tb<sub>0.05</sub>)[Zr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>]O<sub>3</sub>, (Ca<sub>0.95</sub>Tb<sub>0.05</sub>)[Zr<sub>0.975</sub>Mg<sub>0.025</sub>]O<sub>3</sub> であった。希土類イオンの添加濃度を比較的高くしてその X 線吸収を大きくできたため、透過法による XAFS 測定をビームライン BL14B2 において実施した。Si(111) 結晶面を用いて分光し、SrTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> では Pr L<sub>3</sub> 吸収端、BaTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> では Pr L<sub>2</sub> 吸収端、CaZrO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> では Tb L<sub>3</sub> 吸収端の XANES および EXAFS を室温で測定した。BaTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> ではホスト格子を構成する Ba の Ba L<sub>1</sub> 吸収端が Pr L<sub>3</sub> 吸収端に近接するため、吸収強度が弱くなるものの Pr L<sub>2</sub> 吸収端で測定を実施した。

## 結果および考察：

$\text{Pr}^{3+}$ の  $\text{L}_3$  および  $\text{L}_2$  吸収端の EXAFS 領域の範囲が解析に不十分と思われたため、ここでは主に XANES の解析を行った。各試料の XANES スペクトルを図 1 に示す。 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  や  $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  では、図 1 (a), (b) に示すとおり、単独添加試料と共添加試料の XANES スペクトルはほぼ同一なスペクトル形状を示し、また A サイトを占有する  $\text{Pr}^{3+}$  の参照試料のスペクトルと同様な形状であった。したがって、これらの試料では、 $\text{Ga}^{3+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  の共添加に関わりなく、添加された  $\text{Pr}$  のほとんどは 3 価の状態、A サイトを占有していることがわかった。 $\text{Pr}^{3+}$  の  $\text{L}_3$  または  $\text{L}_2$  吸収端の XANES スペクトルからは、共添加によって  $\text{Pr}$  の状態に顕著な差が現れないため、より詳細な測定と解析が必要であることが示唆された。一方、 $\text{CaZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$  では、図 1 (c) に示すとおり、 $\text{Mg}^{2+}$  や  $\text{Ga}^{3+}$  の共添加により、スペクトル形状が変化し、 $\text{Tb}$  の価数状態や占有サイトが変化したことが実験的に観察された。 $\text{Mg}^{2+}$  共添加と  $\text{Ga}^{3+}$  共添加のどちらの場合も、スペクトル形状がほぼ同一になったことから、いずれの共添加イオンでも同様な変化が  $\text{Tb}$  に生じているものと考えられる。ホワイトラインの形状が、A サイトを占有する  $\text{Tb}^{3+}$  の参照試料のスペクトルと同様に強く鋭くなったことから、 $\text{Tb}$  が単独添加の場合よりも、より 3 価の状態になり、より A サイトを占有するように変化したものと推測された。

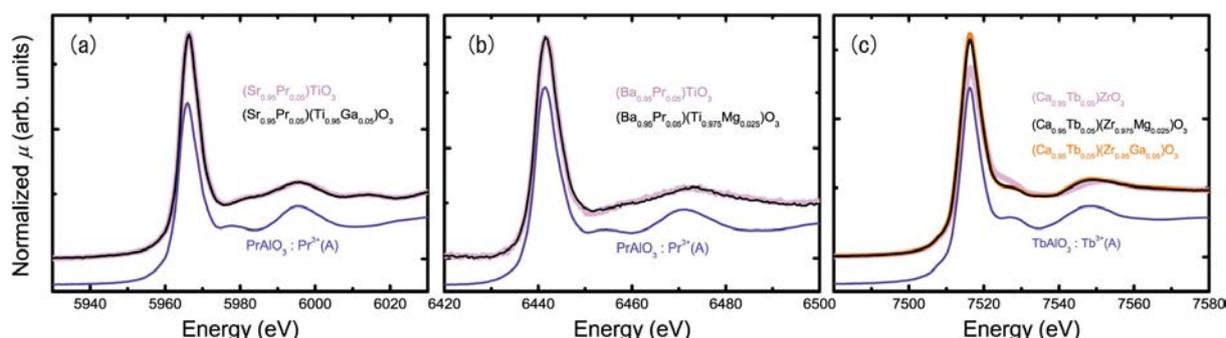


図 1 単独添加および共添加試料の各吸収端における XANES スペクトル  
(a)  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  の  $\text{Pr L}_3$  端 (b)  $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  の  $\text{Pr L}_2$  端 (c)  $\text{CaZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$  の  $\text{Tb L}_3$  端

$\text{CaZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$  における  $\text{Mg}^{2+}$  や  $\text{Ga}^{3+}$  の共添加による  $\text{Tb}$  の状態変化の詳細を明らかにするために、参照試料を用いた XANES スペクトルの線形結合フィッティングを試みた。A サイトを占有する  $\text{Tb}^{3+}(\text{A})$ 、B サイトを占有する  $\text{Tb}^{3+}(\text{B})$ 、B サイトを占有する  $\text{Tb}^{4+}(\text{B})$  の参照試料として、それぞれ  $\text{TbAlO}_3$ 、 $\text{Ba}_2\text{TbTaO}_6$ 、 $\text{BaTbO}_3$  を用いた。最近の研究で、 $\text{Tb}$  の A サイト添加試料からも、B サイトを占有する  $\text{Tb}^{3+}$  の発光が観察されることがわかり、今回は  $\text{Tb}$  の 3 つの状態でのフィッティングを試みた。図 2 に単独添加および共添加試料の線形結合フィッティングの結果を示す。参照試料中の  $\text{Tb}$  の局所構造は  $\text{CaZrO}_3$  中のものと全く同一ではないため、フィッティングで得られたスペクトルはオリジナルのスペクトルと完全に一致しない。しかしながら、両者のスペクトル形状はおおよそ良く一致しているため、得られたスペクトルの線形結合比率は試料中の  $\text{Tb}$  の状態を反映しているものとみなすことができる。つまり、各参照試料のスペクトル強度の比率が、 $\text{Tb}$  の状態の比率  $\text{Tb}^{3+}(\text{A}) : \text{Tb}^{3+}(\text{B}) : \text{Tb}^{4+}(\text{B})$  であるとみなされる。

各試料の  $\text{Tb}^{3+}(\text{A}) : \text{Tb}^{3+}(\text{B}) : \text{Tb}^{4+}(\text{B})$  比率は、 $\text{Tb}^{3+}$  単独添加試料では  $0.57 : 0.36 : 0.07$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  の共添加試料では  $0.81 : 0.19 : 0.00$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  と  $\text{Ga}^{3+}$  の共添加試料では  $0.85 : 0.15 : 0.00$  であった。スペクトルのフィッティングが完全ではないため、得られた  $\text{Tb}$  の状態比率に正確な定量性はないものの、 $\text{Mg}^{2+}$  や  $\text{Ga}^{3+}$  の共添加による  $\text{Tb}$  の状態変化について、その詳細を半定量的に理解することができた。つまり、 $\text{Zr}^{4+}(\text{B})$  サイトへの  $\text{Mg}^{2+}$  や  $\text{Ga}^{3+}$  の共添加によって、 $\text{Ca}^{2+}(\text{A})$  サイトに添加された  $\text{Tb}^{3+}$  との電荷補償が起こり、B サイトへの移動やそれに伴う  $\text{Tb}$  の酸化を抑制して、名目組成の  $(\text{Ca}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})[\text{Zr}_{0.975}\text{Mg}_{0.025}]\text{O}_3$ 、 $(\text{Ca}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})[\text{Zr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}]\text{O}_3$  に近づくように  $\text{Tb}^{3+}(\text{A})$  の比率が高くなることが明らかになった。また、価数やイオン半径の異なる  $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Ga}^{3+}$  の場合で、スペクトル形状や  $\text{Tb}$  の状態比率に明らかな有意差は見られなかったため、共添加効果としては、局所構造変化よりも電荷補償の効果の方が大きいものと推測される。以上の結果より、 $\text{Mg}^{2+}$  や  $\text{Ga}^{3+}$  の共添加によって  $\text{Tb}^{3+}(\text{A})$  の比率が高くなり、この  $\text{Tb}$  の状態変化が発光強度を増大させる原因と考察された。

希土類イオンを B サイトに単独添加した試料およびその共添加試料については、現在データを解析している途中であり、その詳細は割愛させていただきたい。ただし、そのスペクトル形状から、B サイトへの  $Tb^{3+}$  添加試料においても、A サイト添加試料と同様に、共添加の影響によって  $Tb^{3+}$  の占有サイトが変化する結果になる可能性が高いものと推測される。

今回の実験では、 $Tb^{3+}$  のイオン半径が  $Pr^{3+}$  のイオン半径よりも小さいため、占有サイトや価数の状態変化が起こりやすく、その状態が観察されやすかった可能性が考えられる。逆に、 $Pr^{3+}$  はイオン半径が大きいため、主に A サイトのみを占有する結果となり、そのため共添加イオンの影響が観察されにくいと推測され、微小な状態変化が発光強度の変化を生じている可能性がある。したがって、今回実施した  $L_3$  吸収端だけではなく K 吸収端の測定も含めて、広範囲の EXAFS 測定でその詳細を調査する必要があると考えられる。

#### 今後の課題：

$Pr^{3+}$  添加試料については、その状態変化が微小であると推測され、広範囲の EXAFS 測定が可能な K 吸収端の測定が不可欠と考えられる。当初から K 吸収端の測定を計画していたものの、試料の成型など最適な測定条件が絞れず、今回は測定ができなかった。 $L_3$  吸収端の測定よりも予想以上に長時間の測定時間が必要なことが明らかになったので、測定条件や試料数を絞って実験に臨む必要がある。

#### 参考文献：

- [1] S. Okamoto, H. Kobayashi, H. Yamamoto, *J. Appl. Phys.*, **86**, 5594 (1999).
- [2] T. Kyômen, M. Hanaya, H. Takashima, *J. Lumin.*, **149**, 133 (2014).
- [3] S. Okamoto, H. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 655 (2001).
- [4] J. Li, Y. J. Wu, M. Kuwabara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L708 (2005).
- [5] K. Ueda, Y. Shimizu, K. Nagamizu, M. Matsuo, T. Honma, *Inorg. Chem.*, **56**, 12625 (2017).

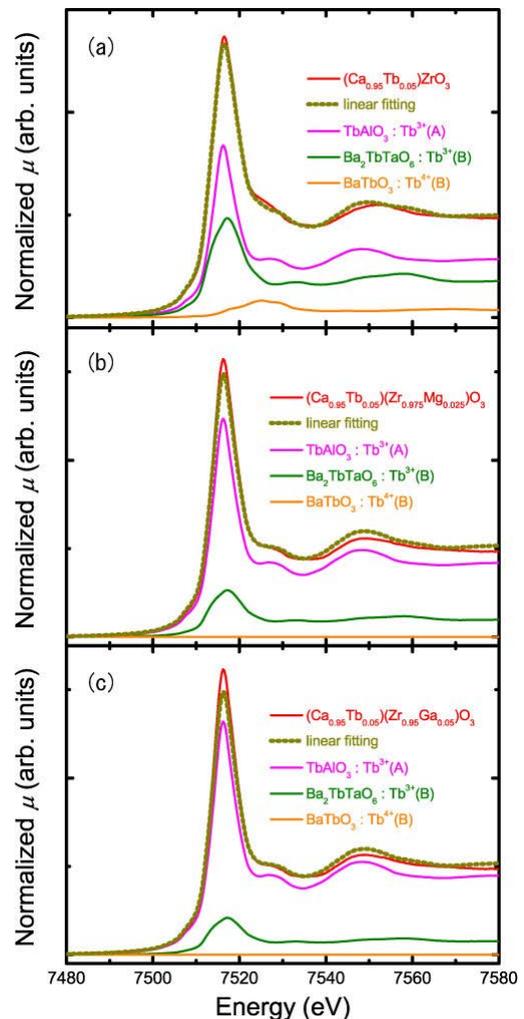


図2 各  $CaZrO_3$  試料の XANES スペクトルに対する参照試料による線形結合フィッティング

- (a) Tb 単独添加  $CaZrO_3$
- (b) Tb-Mg 共添加  $CaZrO_3$
- (c) Tb-Ga 共添加  $CaZrO_3$