

希土類添加ペロブスカイト構造酸化物蛍光体における 希土類イオンの局所構造・原子価状態解析

Local structural and electronic state analysis of rare-earth ions in rare-earth doped perovskite-type oxide phosphors

植田和茂, 日高光一, 岸川雄祐, 永水廣太
Kazushige Ueda, Koichi Hidaka, Yusuke Kishigawa, Kota Nagamizu

九州工業大学大学院 工学研究院 物質工学研究系 応用化学部門
Kyushu Institute of Technology, Faculty of Engineering, Department of Materials Science

希土類添加ペロブスカイト構造酸化物蛍光体の希土類イオンの XAFS 測定を行い、希土類イオンの局所構造・原子価状態を解析した。Tb と Mg を A サイトに共添加した BaSnO_3 は、合成時の組成とは異なり、一部の Tb は B サイトを占有し 4 価の状態にあることが明らかになった。また、Tb と Mg を共添加した CaSnO_3 と CaZrO_3 において、Mg を A サイトに添加した場合、Tb は A サイトを占有して 3 価の状態になりやすいことがわかった。

キーワード： 蛍光体、酸化物、ペロブスカイト、Tb

背景と研究目的：

最近の研究でペロブスカイト構造を持つ CaSnO_3 や CaZrO_3 に Tb と Mg を共添加することにより紫外線下で強い緑色の発光を示すことが見出された[1,2]。基本的な発光特性は調べられたものの、Mg の共添加が著しく発光強度を増加させる原因は未だ明らかになっておらず、発光中心である希土類イオンおよび増感剤である Mg の局所構造を詳しく調べる必要がある。本研究では、XAFS を用いて発光中心である希土類イオンの局所構造および原子価状態を解析することによって、各イオンの置換サイトを特定し、発光中心である希土類イオンと増感剤である Mg イオンの発光に及ぼす相関関係・相互作用を知る手がかりを得ることを目的とした。

実験：

試料及び参照試料として、 $\{(\text{AE}_{0.97}\text{Mg}_{0.03})_{0.995}\text{Tb}_{0.005}\}\text{SnO}_3$ (AE=Ca,Sr,Ba), $(\text{Ca}_{0.995}\text{Tb}_{0.005})\text{SnO}_3$, $(\text{Ca}_{0.995}\text{Tb}_{0.005})(\text{Sn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03})\text{O}_3$, TbAlO_3 , AETbO_3 (AE=Sr,Ba) を準備した。すなわち、Tb と Mg を A サイトに共添加し、アルカリ土類イオンを換えたもの ($\text{AESnO}_3\text{:Tb-Mg(A)}$ (AE=Ca,Sr,Ba))、Ca 系で Tb のみを A サイトに添加したもの ($\text{CaSnO}_3\text{:Tb}$) とさらに Mg を B サイトに添加したもの ($\text{CaSnO}_3\text{:Tb-Mg(B)}$)、そして比較のための参照試料 TbAlO_3 , AETbO_3 を用意した。それぞれの試料の TbL3 端 XAFS をビームライン BL14B2 において、透過法または蛍光法により測定した。

結果および考察：

XAFS 測定結果は、XANES 領域と EXAFS 領域の両領域で解析を試みた。EXAFS 領域には著しい変化が観察されなかったため、局所構造に大きな変化は無いものと考えられるが、その詳細に関しては、今後の課題である。XANES 領域に関しては、Tb イオンの原子価状態について、いくつかの知見が得られた。

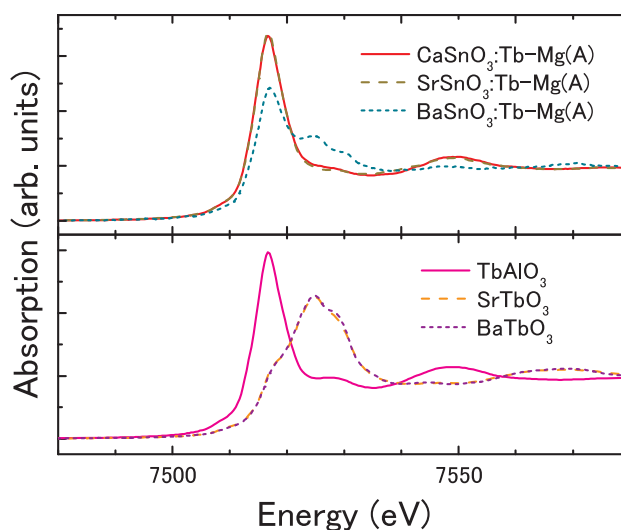


図 1 $\text{AESnO}_3\text{:Tb-Mg(A)}$ (AE=Ca,Sr,Ba) の XANES スペクトル

図1に $\text{AESnO}_3\text{:Tb-Mg(A)}$ ($\text{AE}=\text{Ca,Sr,Ba}$)と参照試料の XANES スペクトルを示す。下段の参照試料のスペクトルでは、 TbAlO_3 と AETbO_3 のスペクトルで大きな違いが現れ、3価で A サイトを占有する Tb の状態と4価で B サイトを占有する Tb の状態の参照データとした。3価の Tb では、7516 eV に鋭い1本の吸収が現れる。一方、4価の Tb では、7525 eV から 7530 eV にかけてブロードな吸収が現れる。 AETbO_3 の吸収には、4価の Tb の吸収に加えて 7516 eV に肩が現れており、この肩のエネルギー位置は3価の Tb の吸収とほぼ一致するため、一部の Tb は3価の状態にあるものと推測される。また、 TbAlO_3 の吸収には 7528 eV にブロードなピークが僅かに観察され、4価の Tb が僅かに存在する可能性を示唆している。上段のスペクトルでは、Ca と Sr サンプル中の Tb の吸収は典型的な3価の形状を示しており、添加した Tb は A サイトを占有し3価の状態であることがわかる。一方、Ba サンプル中の Tb の吸収は、3価の吸収に加え4価の吸収が明確に観察される。Tb は A サイトを置換する組成でサンプルを合成しているにもかかわらず、Ba のサンプル中では一部の Tb は B サイトを占有し4価の状態にあることが明らかになった。

図2に Tb のみを A サイトに添加した CaSnO_3 とさらに Mg を A または B サイトに共添加した CaSnO_3 の XANES スペクトルを示す。 $\text{CaSnO}_3\text{:Tb}$ と $\text{CaSnO}_3\text{:Tb-Mg(A)}$ の XANES は、 TbAlO_3 のものと同様な構造を示しており、添加した Tb は A サイトを占有し3価の状態であることが示唆される。一方、 $\text{CaSnO}_3\text{:Tb-Mg(B)}$ の XANES では、 $\text{CaSnO}_3\text{:Tb}$ と $\text{CaSnO}_3\text{:Tb-Mg(A)}$ に比べ、僅かではあるが明らかに 7525 eV から 7530 eV にかけてブロードな吸収が観察される。これは、 $\text{BaSnO}_3\text{:Tb-Mg(A)}$ 中の Tb の場合と同様に、合成時の組成とは異なり、一部の Tb は B サイトを占有し4価の状態にあること示唆している。

同様な調査を CaZrO_3 母体で行った結果を図3に示す。 $\text{CaZrO}_3\text{:Tb-Mg(A)}$ の XANES は、 TbAlO_3 のものと酷似しており、添加した Tb は A サイトを占有し3価の状態であることが示唆される。しかしながら、 $\text{CaZrO}_3\text{:Tb}$ 、 $\text{CaZrO}_3\text{:Tb-Mg(B)}$ の XANES では、 $\text{CaZrO}_3\text{:Tb-Mg(A)}$ に比べ、明らかに 7525 eV から 7530 eV にかけてブロードな吸収が観察される。これは、一部の Tb は B サイトを占有し4価の状態にあること示唆している。Mg を A サイトに共添加することにより、Tb は A サイトを占有して3価になりやすい傾向があると理解される。これは、Tb と Mg を A サイトに共添加すると3価の Tb の発光が強くなるという以前の結果と合理性があり、共添加効果の起源のひとつと考えられる。

今後の課題：

現状において解析が不十分である EXAFS 領域の結果に関して、より詳細に解析を進める必要がある。既存の結果のみから結論が得られにくい場合には、再測定の必要性も考慮しながら、検討を行う。

参考文献：

- [1] K. Goto, Y. Nakachi, K. Ueda, Thin Solid Films **516** (2008) 5885.
 [2] Y. Shimizu, S. Sakagami, K. Goto, Y. Nakachi, K. Ueda, Mater. Sci. Eng. B **161** (2009) 100.

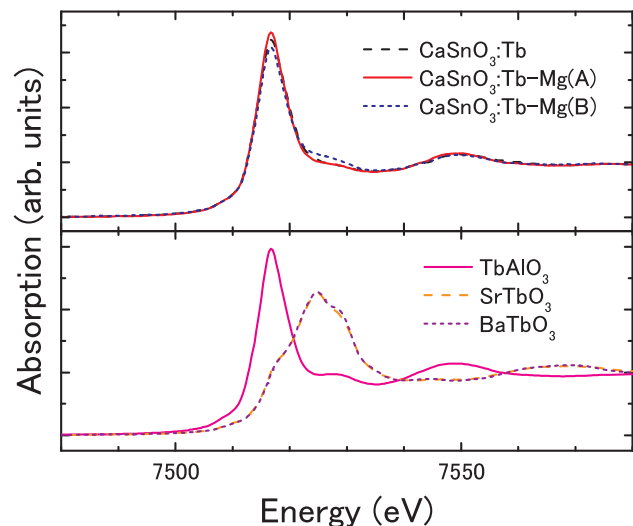


図2 Tb 添加 CaSnO_3 の XANES スペクトル

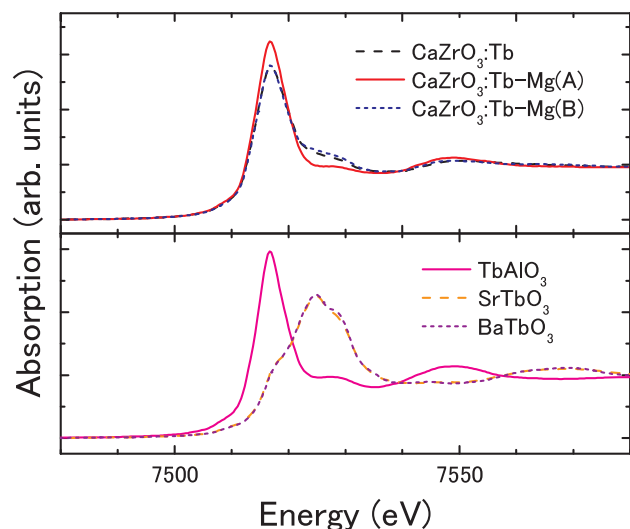


図3 Tb 添加 CaZrO_3 の XANES スペクトル