

発光効率改善に向けたチタン酸塩蛍光体中における Pr イオンの価数と占有サイトの研究 Study on Valence and Occupying Site of Pr Ions in Titanate Phosphors

植田 和茂^a, 田中 就斗^a, 山本 稜^a, 坂田 信一^b, 山根 麻衣子^c, 植田 紘一郎^c, 稲熊 宜之^c,
Kazushige Ueda^a, Syuto Tanaka^a, Ryo Yamamoto^a, Shin-ichi Sakata^b, Maiko Yamane^c, Koichiro Ueda^c,
Yoshiyuki Inaguma^c

^a九州工業大学, ^b(株)宇部興産, ^c学習院大学

^aKyushu Institute of Technology, ^bUBE Industries, Ltd., ^cGakushuin University

希土類イオンを添加した蛍光体中において、発光中心となる希土類イオンの価数や占有サイトは、発光スペクトル形状や発光効率などに強く影響を与える。蛍光体母体がペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の場合、希土類イオンはその比較的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。Pr 添加チタン酸塩蛍光体中における Pr イオンの価数と占有サイトを直接観察するため、Pr K 吸収端の XANES および EXAFS を測定した。Pr の占有サイトは現在解析中であるが、価数は3価であ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、 $CaTiO_3$ 、Pr、XANES、EXAFS

背景と研究目的：

フィールドエミッションディスプレイや無機 EL デバイス用蛍光体として、Pr 添加チタン酸塩赤色蛍光体が注目されており[1-5]、その発光効率の増大を目指して更なる材料開発やプロセス開発が行われている。また発光色について、多くの Pr 添加蛍光体が擬似白色や青緑色の発光を示すのに対して Pr 添加チタン酸塩は明瞭な赤色を示し、その起源が議論されている[6-9]。発光効率の改善や発光色の解明には、Pr イオンの局所構造を知ることが重要であり、複数のカチオンサイトを有するペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の場合、Pr の価数や占有サイトを特定する必要が有る。

一般的には、Pr は大きなイオンサイズであるためペロブスカイト構造において A サイトを占有すると考えられるが、母体や Pr の価数によっては B サイトを占有する。実験的また直接的に Pr の価数や占有サイトを特定するため、XAFS 測定を試みた。以前の Tb L_{III} 端の測定と同様に[10]、Pr L_{III} 端の XAFS 測定を試みたものの、Ba の L 吸収、Ti の蛍光、Pr の L_{II} 吸収が重なり適切なスペクトルが得られず、 L_{III} 吸収端ではなく K 吸収端での測定が不可欠であるとわかった。今回の測定では、Pr の価数や占有サイトが明らかな参照サンプルを準備して XANES および EXAFS を測定し、Pr 添加チタン酸塩蛍光体の測定結果と比較し、Pr の価数や占有サイトを調査した。

実験：

Pr の価数や占有サイトが既知である参照サンプルとして、4 つのサンプルを準備した。Pr が A サイトを占有し 3 価の状態にある参照サンプルとして、 $PrAlO_3$ と $Pr_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ を用いた。一方、Pr が B サイトを占有し 3 価の状態にある参照サンプルとして $Sr(Pr_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ を、Pr が B サイトを占有し 4 価の状態にある参照サンプルとして $SrPrO_3$ を用いた。目的とする主たるチタン酸塩サンプルとしては、 $(Ca_{0.997}Pr_{0.002})TiO_3$, $(Ca_{0.95}Pr_{0.05})TiO_3$, $(Sr_{0.997}Pr_{0.002})TiO_3$, $(Sr_{0.95}Pr_{0.05})TiO_3$ の 4 つのサンプルを準備した。2 種類のチタン酸塩母体を選び、Pr は A サイトを置換するように添加し、0.2%、5%と添加濃度を変化させた。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、Pr の K 吸収端を室温で測定した。Pr 0.2%添加のサンプルではその粉末サンプルをそのまま蛍光法で測定し、Pr 5%添加のサンプル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：

4つの参照サンプル及びPr 0.2%添加 SrTiO₃ (SrPrTiO₃)のPr K吸収端のXANESスペクトルを図1に示す。第1ピークのエネルギー位置は、PrAlO₃およびPr_{0.5}Na_{0.5}TiO₃で41990 eV、Sr(Pr_{0.5}Ta_{0.5})O₃で41995 eV、SrPrO₃で42000 eVとなり、4価のPrからなるSrPrO₃のエネルギー位置は最も高エネルギー側にシフトすることがわかった。目的試料のPr 0.2%添加 SrTiO₃のエネルギー位置は、最も低エネルギー側の41985 eVであり、サンプル中のPrの価数は3価と考えられる。

電荷補償効果などを考慮してNaやAlを共添加したSrTiO₃サンプルや目的サンプルのPr 0.2%添加CaTiO₃ (CaPrTiO₃)のPr K吸収端のXANESスペクトルを図2に示す。共添加イオンの有無に関わらず母体がSrTiO₃であるサンプルは、ほぼ同一のスペクトル形状を示し、41985 eVに第1ピークが現れた。したがって、いずれのSrTiO₃サンプル中においても、共添加イオン等によるPrの価数への影響に関わらず、Prの価数は3価と考えられる。また、CaTiO₃サンプルのXANESスペクトルはSrTiO₃サンプルのスペクトルとスペクトル形状が異なるものの、K吸収端の立ち上がり位置にはほとんど変化が見られなかった。スペクトルの形状の違いは、CaTiO₃の歪んだペロブスカイト構造に由来するものと推測される。また、K吸収端の立ち上がり位置がSrTiO₃サンプルとほぼ同一であることから、CaTiO₃サンプル中のPrの価数はSrTiO₃サンプルと同様に3価と考えられる。

図3にPr濃度の異なるサンプルのPr K吸収端のXANESスペクトルを示す。Pr 0.2%添加サンプルは蛍光法で、Pr 5%添加サンプルは透過法で測定したが、測定法にもPr添加濃度にも影響を受けず、Pr 0.2%添加とPr 5%添加サンプルのスペクトルはほぼ同一であった。したがって、CaTiO₃、SrTiO₃のいずれの母体中であっても、Pr添加濃度が少なくとも5%までは、結晶中のPrの価数は3価であると考えられる。

Pr 0.2%添加CaTiO₃とSrTiO₃ではPrの赤色発光強度が著しく異なり、Pr添加SrTiO₃の発光強度はPr添加CaTiO₃に比べ小さい。一方、Pr添加SrTiO₃にAl等を共添加すると発光強度が著しく増大することが報告されている[2,3]。Prの価数は3価だけではなく4価もあり、4価のPrは発光を示さない。そのため、Pr添加SrTiO₃の発光強度が小さい原因として、4価のPrの存在の可能性が考えられていたが、今回の測定で得られた結果はその可能性が低いことを示唆するものであった。

Prの占有サイトや局所構造を調べるために、現在EXAFSの解析を試みている。バックグラウ

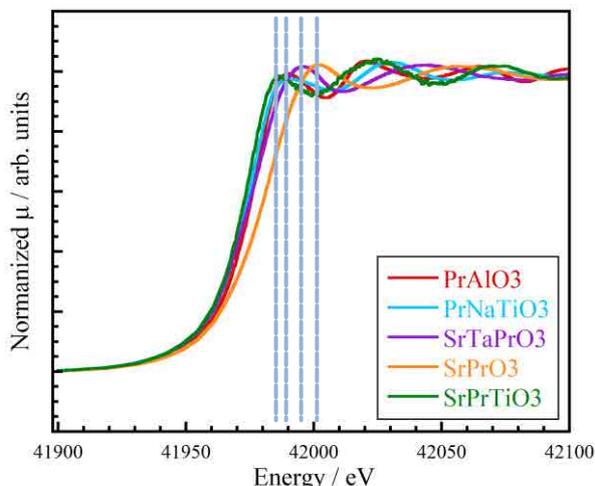


図1. 参照試料のPr K端XANESスペクトル

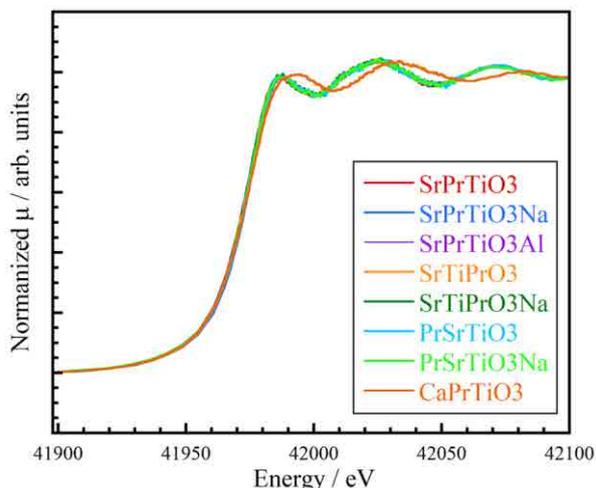


図2. 目的試料のPr K端XANESスペクトル

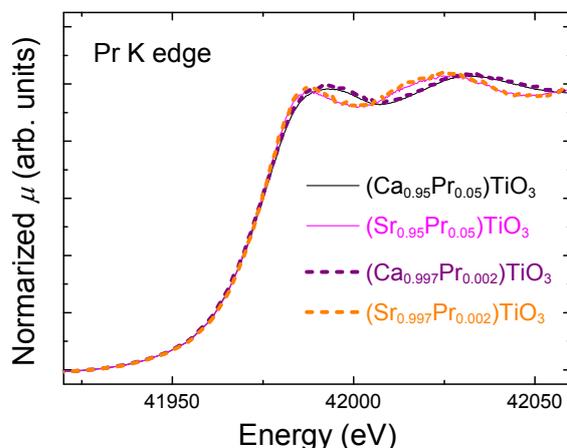


図3. 異なるPr濃度試料のXANESスペクトル

ンドの取り扱いや局所構造モデルなどについてまだ検討が必要であり、目的サンプルについては依然解析中である。参照サンプルの PrAlO_3 と SrPrO_3 については、検討は不十分であるものの、結晶構造から決まる局所構造モデルをもとに EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルのフィッティングを試みた。その結果を図 4 に示す。

Pr が A サイトを占有する PrAlO_3 では、第一近接の Pr-O に由来するピークが明瞭に現れないものの、第二近接の Pr-Al や Pr-Pr に由来するピークがそれぞれ 2.8, 3.5 Å に強く現れた。一方 Pr が B サイトを占有する SrPrO_3 では、第一近接の Pr-O に由来するピークが 1.8 Å に強く現れ、Pr-Pr に由来するピークが 3.9 Å に現れた。結晶構造や占有サイトにより EXAFS 振動及びそのフーリエ変換スペクトルが著しく異なるため、目的サンプル中の Pr に関する局所構造を明確にすることが必要である。その局所構造は参照サンプルで試みた場合と異なり、単純にそのカチオンサイトを置換していない場合もあるため、局所構造モデルを十分に検討する必要がある。

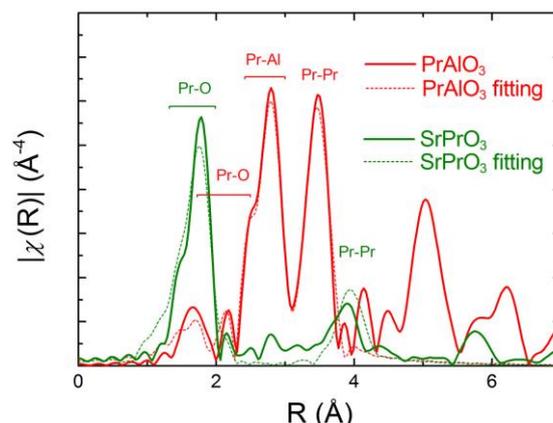


図 4. 参照試料の EXAFS 振動のフーリエ変換

今後の課題：

Pr K 吸収端の XAFS 測定を行い、XANES からは Pr の価数が 3 価であることを特定できたが、 Pr の占有サイトの区別ができるほどの明瞭な形状の違いは観察できなかった。そのため、 Pr の占有サイトの特定には EXAFS による解析が不可欠である。目的サンプルの局所構造モデルの検討が現在の第一課題であると考えられる。今後の実験に関しては、比較する Pr の参照サンプルとして、 PrAlO_3 や SrPrO_3 などが適切かどうかについて再考する必要があると思われる。さらに、 Pr 以外の希土類イオンの K 吸収端の XAFS 測定および解析への展開を検討予定である。

参考文献：

- [1] A. Vecht, D. W. Smith, S. S. Chadha, and C. S. Gibbons, J. Koh, and D. Morton, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 781 (1994).
- [2] S. Itoh, H. Toki, K. Tamura, and F. Kataoka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6387 (1999).
- [3] S. Okamoto, H. Kobayashi, and H. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **86**, 5594 (1999).
- [4] H. Takashima, K. Shimada, N. Miura, T. Katsumata, Y. Inaguma, K. Ueda, and M. Itoh, *Adv. Mater.* **21**, 3699 (2009).
- [5] T. Kyômen, M. Hanaya, and H. Takashima, *J. Lumin.* **149**, 133 (2014).
- [6] P. T. Diallo, P. Boutinaud, R. Mahiou, and J. C. Cousseins, *Phys. Stat. Sol. (a)* **160**, 255 (1997).
- [7] Y. Inaguma, T. Tsuchiya, Y. Mori, Y. Imade, N. Sato, T. Katsumata, and D. Mori, *Thermochimica Acta* **532**, 168 (2012).
- [8] T. Kyômen, R. Sakamoto, N. Sakamoto, S. Kunugi, and M. Itoh, *Chem. Mater.* **17**, 3200 (2005).
- [9] S. Okamoto, and H. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 655 (2001).
- [10] K. Ueda, Y. Shmizu, K. Nagamizu, M. Matsuo, and T. Honma, *Inorg. Chem.* **107**, 12625 (2017).