

高発光効率化を目指した Ti 酸化物蛍光体中における
希土類イオンの占有サイト解析
Study on the Occupying Sites of Lanthanide Ions in Titanium Oxide
Phosphors toward High Luminescence Efficiency

植田 和茂^a, 山本 稜^a, 吉野 卓馬^a, 坂田 信一^b
Kazushige Ueda^a, Ryo Yamamoto^a, Takuma Yoshino^a, Shin-ichi Sakata^b

^a九州工業大学, ^b(株)宇部興産
^aKyushu Institute of Technology, ^bUBE Industries, Ltd.

蛍光体中の発光中心となる希土類イオンの局所構造は、その蛍光体の発光スペクトル形状や発光効率に大きな影響を及ぼす。特に結晶中に複数のカチオンサイトをもつペロブスカイト型関連酸化物 $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ の場合、希土類イオンの発光はその占有サイトの影響を受ける。希土類イオンは比較的大きなイオンサイズをもつため A サイトを占有することが一般的であるが、単純ペロブスカイト型と層状ペロブスカイト型では同じ A サイトでも局所構造が異なる。単純または層状ペロブスカイト型 $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($n=1, \infty$) に Pr を添加し、その試料中の 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 イオンの価数はいずれの試料中でも 3 価であり、単純型($n=\infty$)中の Pr は層状型($n=1$)中のような SrO 層中の A サイトを占有していないことが示唆された。

キーワード： ペロブスカイト型酸化物、 $SrTiO_3$ 、 Sr_2TiO_4 、Pr、XANES、EXAFS

背景と研究目的：

ペロブスカイト型チタン酸塩に Pr を添加すると、紫外線や低加速電子の照射により赤色発光を示すことから、蛍光表示管や無機 EL デバイス用の蛍光体として注目されている[1-6]。その発光の高効率化を目指して、組成を詳細に制御する材料開発やナノサイズ粒子・薄膜を作製するプロセス開発が行われている。また、多くの Pr 添加蛍光体が $^3P_0\text{-}^3H_4$ 遷移由来の 500nm 近傍の発光ピークにより擬似白色や青緑色の発光を示すのに対して、Pr 添加チタン酸塩はその発光ピークを示さず、 $^1D_2\text{-}^3H_4$ 遷移由来の 600nm 近傍に発光ピークをもち明瞭な赤色を示す。そのため、その発光色についてもその起源が議論されている[7-11]。高発光効率化や発光色の解明には、添加された Pr イオンの局所構造を知ることが重要であり、特に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知ることが不可欠である。

以前の研究でペロブスカイト型チタン酸塩の一つである $SrTiO_3$ に Pr を添加した場合、Pr イオンの価数は 3 価であることは明らかになったが、その占有サイトについては十分に明確な結果を得ることができなかった。3 価の Pr イオンのイオンサイズから、A サイトの Sr を置換しているものと推測される。しかし、明確な結果が得られなかったことから、その一つの可能性として $SrTiO_3$ 中に層状ペロブスカイト型のような積層欠陥を生じ、そのような欠陥層中の A サイトを Pr が占有している場合が考えられる。そのため、今回の測定では、層状ペロブスカイト型の Sr_2TiO_4 に Pr を添加したサンプルを準備し、単純ペロブスカイト型の $SrTiO_3$ と比較しながら、これらのサンプル中で Pr がどのような局所構造をもつか調査した。

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、2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、 $PrAlO_3$ を用いた。一方、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。目的とするチタン酸塩サンプルとしては、 $(Sr_{0.95}Pr_{0.05})TiO_3$ と 2つの $(Sr_{0.95}Pr_{0.05})_2TiO_4$ を固相反応法で作製した。2つの $(Sr_{0.95}Pr_{0.05})_2TiO_4$

のうち、1つは他のサンプルと同様に 1400°C で Ar 中 6h 焼成したもの ($(\text{Sr}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ (X)) であり、もう1つは 1200°C で Ar 中 12h 焼成したもの ($(\text{Sr}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ (Y)) である。

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。参照サンプルではサンプル粉末を BN 粉末に分散してペレットとし、目的サンプルはサンプル粉末を金属筒中に押し詰めて、いずれのサンプルも透過法で測定した。

結果および考察：

目的とするチタン酸塩サンプルの母体である SrTiO_3 と Sr_2TiO_4 の結晶構造を図 1 に示す。単純ペロブスカイト型の SrTiO_3 では A サイトを占有する Sr は 12 個の酸化チタンイオンに配位され、第二近接の Ti イオンは 8 個存在する。一方、層状ペロブスカイト型の Sr_2TiO_4 では Sr は 9 個の酸化チタンイオンに配位され、第二近接は 4 個の Ti イオンと 4 個の Sr イオンとなる。同じ Sr サイトでも、単純ペロブスカイト型と層状ペロブスカイト型では大きく異なることがわかる。

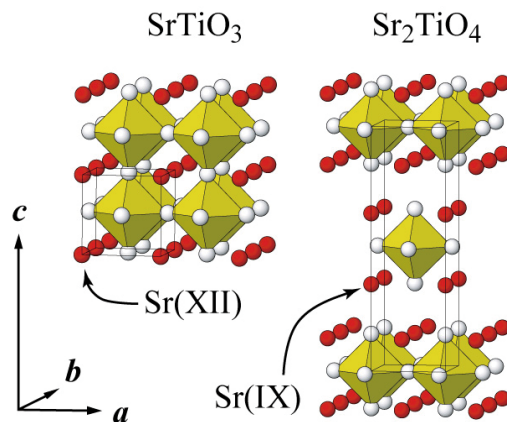


図 1 SrTiO_3 と Sr_2TiO_4 の結晶構造

XRD 測定では、Pr 添加 Sr_2TiO_4 以外のサンプルは全て単一相であった。Pr 添加 Sr_2TiO_4 に関しては、 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ (X) と $(\text{Sr}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ (Y) のいずれについても、同じ層状ペロブスカイト型の $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相が僅かに観察され、焼成条件を変えた場合でも図 2 に示すとおり、ほぼ同一の XRD パターンを示した。高角度側のピークシフトの違いも観察されず、XRD パターンからは、両サンプルを区別する明瞭な差異を見出すことはできなかった。図 2 の回折強度は Log スケールでプロットしているため、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相を強調しているが、実際の量は僅かである。また、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ の結晶構造は層状ペロブスカイト型であり、 SrTiO_3 中の 12 配位の Sr と Sr_2TiO_4 中の 9 配位の Sr の両方を含む構造である。したがって、類似の結晶構造をもつ僅かな量の $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相は、今回の比較実験に大きな影響を及ぼさないものと推測される。

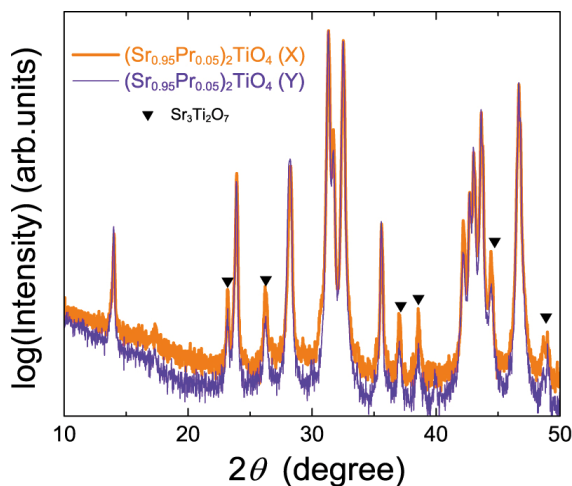


図 2 2つの Pr 添加 Sr_2TiO_4 サンプルの XRD パターン

図 3 に各サンプルの Pr K 吸収端の XANES スペクトルを示す。以前の測定結果と同様に、4 価の Pr イオンからなる SrPrO_3 については、その吸収端が最も高エネルギー側にシフトしていることがわかる。一方、目的のチタン酸塩サンプルの $(\text{Sr}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})\text{TiO}_3$ と 2 つの $(\text{Sr}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ は、3 価の Pr イオンからなる PrAlO_3 と同程度の吸収端エネルギーを示しており、サンプル中の Pr はいずれも 3 価の状態にあることがわかる。しかしながら、異なる焼成条件で作製した 2 つの $(\text{Sr}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ (X) と $(\text{Sr}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ (Y) に吸収端エネルギーの違いが現れ、Pr イオンの価数に変化していると認められるほどではないが、 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ (Y) のほうが僅かに高エネルギー側にずれていることがわかる。XRD パターンからは両サンプルに違いを見出すことはできないが、蛍光測定では $(\text{Sr}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ (X) は発光を示さず、一方 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ (Y) は僅かに赤色

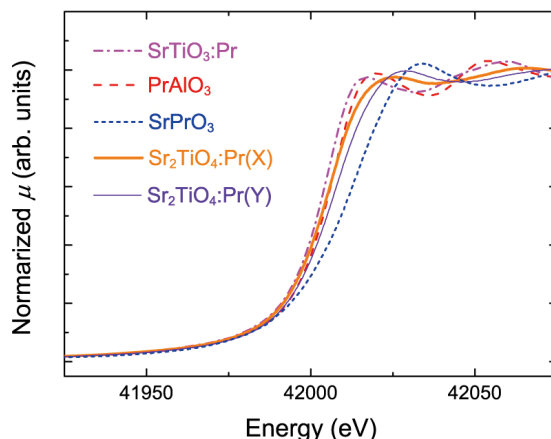


図 3 各サンプルの XANES スペクトル

が、蛍光測定では $(\text{Sr}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ (X) は発光を示さず、一方 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ (Y) は僅かに赤色

発光を示すことから、その発光の違いは両サンプル中の Pr の局所構造の違いが原因と考えられる。

図4に各サンプルで得られた EXAFS 振動のフーリエ変換の結果を示す。Pr が A サイトを占有する PrAlO₃ では、第一近接の酸素に由来する強いピークは観察されなかったものの、第二近接以降の Pr-Ti 間および Pr-Pr 間に由来する2つの強いピークが 2.8 Å と 3.5 Å に観察される。一方、Pr が B サイトを占有する SrPrO₃ では、第一近接の酸素に由来する強いピークが 1.8 Å に観察され、第二近接以降の Pr-Sr 間および Pr-Pr 間に由来するピークは 2.9 Å と 3.4-4.0 Å に僅かに観察される程度であった。SrTiO₃ 中の Pr については、A サイトを占有するものと予想されるが、PrAlO₃ とあまり類似していなかったため、前回明確なピークの帰属ができなかった。しかし、2.0 Å, 2.9 Å, 3.5 Å のピークはそれぞれ Pr-O 間、Pr-Ti 間、Pr-Sr 間に由来するピークと推測される。一方、焼成温度の異なる (Sr_{0.95}Pr_{0.05})₂TiO₄ (X) と (Sr_{0.95}Pr_{0.05})₂TiO₄ (Y) については、いずれもピーク強度は弱いものの、吸収端エネルギーの違いだけでなく、フーリエ変換の結果にも違いが明確に現れた。(Sr_{0.95}Pr_{0.05})₂TiO₄ (X) では 2.1 Å, 2.8 Å, 3.6 Å に3つピークが観察され、(Sr_{0.95}Pr_{0.05})₂TiO₄ (Y) では 1.8 Å, 3.5 Å に2つのピークだけが観察され、2.8 Å 近傍のピークは観察されなかった。現段階では、(Sr_{0.95}Pr_{0.05})₂TiO₄ (X) と (Sr_{0.95}Pr_{0.05})₂TiO₄ (Y) 中の Pr の局所構造を詳細に決定することはできないが、発光、XANES、EXAFS より明らかに両サンプル中の Pr の局所構造は異なっていることがわかった。また、XANES および EXAFS の結果より、いずれの局所構造も SrTiO₃ 中の Pr の局所構造とは一致しないことも明白になった。このことは、Sr₂TiO₄ 中の Pr と同様な局所構造は SrTiO₃ 中にはほとんど無く、SrTiO₃ 中の Pr は Sr₂TiO₄ 中のような SrO 層中に局在していないことを示す結果となった。

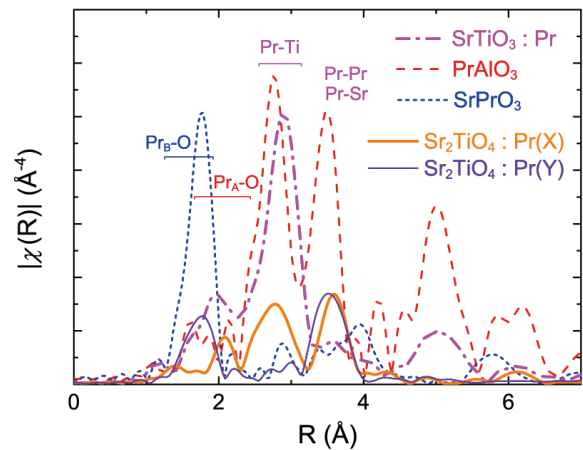


図4 各サンプルの EXAFS 振動のフーリエ変換

今後の課題：

偶然得られた結果ではあるが、XRD パターンでは区別できない2つの Pr 添加 Sr₂TiO₄ 中で、熱処理の違いにより Pr の局所構造が著しく異なることがわかった。層状ペロブスカイト型に起こりやすい現象かもしれないが、このことは、サンプル作製時の温度も配慮した実験を今後行う必要性があることを示唆する。幾つかの代表的な試料に関しては、焼成温度を変えたサンプルで局所構造変化についての調査を検討予定である。

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.H. Cho, J.S. Yoo and J.D. Lee, J. Electrochem. Soc. **143**, L231 (1996).
- [3] S. Itoh, H. Toki, K. Tamura, and F. Kataoka, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 6387 (1999).
- [4] S. Okamoto, H. Kobayashi, and H. Yamamoto, J. Appl. Phys. **86**, 5594 (1999).
- [5] H. Takashima, K. Shimada, N. Miura, T. Katsumata, Y. Inaguma, K. Ueda, and M. Itoh, Adv. Mater. **21**, 3699 (2009).
- [6] T. Kyômen, M. Hanaya, and H. Takashima, J. Lumin. **149**, 133 (2014).
- [7] P. T. Diallo, P. Boutinaud, R. Mahiou, and J. C. Cousseins, Phys. Stat. Sol. (a) **160**, 255 (1997).
- [8] Y. Inaguma, T. Tsuchiya, Y. Mori, Y. Imade, N. Sato, T. Katsumata, and D. Mori, Thermochemica Acta **532**, 168 (2012).
- [9] T. Kyômen, R. Sakamoto, N. Sakamoto, S. Kunugi, and M. Itoh, Chem. Mater. **17**, 3200 (2005).
- [10] S. Okamoto, and H. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **78**, 655 (2001).
- [11] Z. Barandiaran, M. Bettinelli and L. Seijo, J. Phys. Chem. Lett. **8**, 3095 (2017).