

令和元年6月20日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06724

研究課題名（和文）置換サイトを区別した希土類イオン添加ペロブスカイト酸化物蛍光体の開発と蛍光評価

研究課題名（英文）Evaluation of photoluminescence properties of lanthanide-ion-doped perovskite-type oxide phosphors with regard to doping sites

研究代表者

植田 和茂 (Kazushige, Ueda)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70302982

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：ペロブスカイト型構造をとる酸化物母体ABO₃に希土類イオンを添加する場合、希土類イオンの大きさがAサイトイオンに近い場合、一般的に希土類イオンはAサイトを置換する。したがって、多くの研究ではAサイトを置換した希土類イオンからの発光について報告しており、AまたはBサイトを区別して希土類イオンの発光を報告した研究はほとんど無い。本研究において、LaScO₃などの単純なペロブスカイト構造酸化物で希土類イオンがAサイトだけでなくBサイトを置換し、Aサイトを置換する場合とBサイトを置換する場合で発光が異なることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

発光中心となる希土類イオンをAサイトに添加する蛍光体の研究例は数多く報告されているが、Bサイトに添加する研究例はほとんど無い。本研究では、特定のAサイトイオンとBサイトイオンの組み合わせで、希土類イオンをサイト別、特にBサイトに添加することを特色とする。実際に、希土類イオンがAサイトではなくBサイトを置換した蛍光体を開発し、その発光を評価した。本研究において、希土類イオンをBサイトに添加した蛍光体からの発光を詳細に解析できるようになり、占有サイトによる発光の違いなど基礎的な知見を得られた。これにより、複数の置換サイトをもつ蛍光体の発光の理解や新規蛍光体の開発に有益な成果が得られた。

研究成果の概要（英文）： In the perovskite-type oxides, AB₃O, lanthanide ions are usually substituted for A ions because their ionic sizes are close to those of A ions. Therefore, most studies report the luminescence properties of the lanthanide ions located at A sites in the perovskite-type structure. Namely, there are few studies that report the luminescence properties of the lanthanide ions located at B sites. In this study, some lanthanide ions such as Gd³⁺ and Tb³⁺ ions were found to occupy not only A sites but also B sites in LaScO₃ with simple perovskite-type structure. In addition, the luminescence properties of these ions at B sites were found to be different from those at A sites.

研究分野：無機材料科学

キーワード：蛍光体 ペロブスカイト 希土類イオン 占有サイト

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

蛍光体からの発光は、その発光中心の周囲の局所構造に大きく影響を受けることがよく知られている。例えばペロブスカイト型酸化物 ABO_3 では、A または B サイトの 2 つのカチオンサイトが存在し、いずれかのサイトを希土類イオンなどの発光中心が置換すると各サイトの対称性や局所構造に応じた発光・励起スペクトルが得られるものと考えられる。しかし、発光中心となる希土類イオンのイオン半径は、一般に A サイトイオンのイオン半径に近く、従前の国内・国外の研究では、A サイトを希土類イオンで置換した蛍光体の蛍光特性に関する研究がほとんどであった。そのため、同一の希土類イオンで A サイトと B サイトをそれぞれ置換した蛍光体や B サイトを置換した蛍光体の蛍光特性に関する研究例はほとんど無い。

我々は以前からペロブスカイト型酸化物を母体とした蛍光体の開発に取り組んでおり、最近では Gd^{3+} イオンを添加した紫外線蛍光体の開発を進めていた。最近その研究過程で、特定の母体構成イオンと Gd^{3+} イオンの組み合わせで、 Gd^{3+} イオンが A サイトだけではなく B サイトにも置換している蛍光体の存在が明らかになってきた。より正確な判断をするためには、類似の母体物質を調査・探索し、また Gd^{3+} イオン以外の Tb^{3+} イオンなどから、各添加サイト別の発光を実験的に正確に分離することが不可欠であると考えられた。

2. 研究の目的

ペロブスカイト型酸化物蛍光体 ABO_3 において、発光中心の希土類イオンを A または B サイトのいずれかに添加することによって、その蛍光および励起スペクトルに変化が現れることを実験的に確かめることを目標とした。一般的には、希土類イオンの大きさは A サイトイオンに近いので、A サイトを置換することが多い。しかし最近の研究で、A サイトだけではなく B サイトにも置換する希土類イオンと母体の組み合わせが存在することが、その蛍光スペクトルより明らかになった。そこで、A サイトと B サイトにサイト別に希土類イオンを添加できれば、その蛍光特性を正確に評価できるようになる。したがって、本研究では、各サイトに発光中心を添加できるペロブスカイト型酸化物蛍光体を見出し、各サイトからの発光を正確に分離して、その違いを整理・理解することを目的とした。

具体的には、次の 2 つの目的に対して、それぞれの研究で探究する範囲を計画した。

(1) B サイト添加可能なペロブスカイト型酸化物蛍光体を見出すこと。

Gd^{3+} イオンが A サイトのみを置換する物質は多くあるので、 Gd^{3+} イオンが A サイトと B サイトを置換する物質および B サイトのみを置換する物質を主に見出すことを予定した。 Gd^{3+} イオンが B サイトを置換する場合、B サイトイオンは Gd^{3+} イオンと近いイオン半径を有する必要がある、そのような A と B イオンの組み合わせのペロブスカイト構造を母体として選択することになる。既に、数個の母体物質で Gd^{3+} 発光ピークの分裂を確認していたため、さらに Gd^{3+} イオン以外の代表的なイオン Tb^{3+} イオンなどに対しても、調査を予定した。

(2) 各サイトからの発光を正確に分離して蛍光やエネルギー準位を評価・理解すること。

波長分解能の高い測定により、見出された物質の蛍光スペクトルを正確に測定することを計画した。得られたスペクトルは、各物質の局所構造と照らし合わせながら解釈するとともに、電子構造計算にも取り組み、スペクトルの解釈に役立てることを予定した。さらに、XPS の測定を行い、置換サイトの違いによるエネルギー準位の変化を評価することを計画した。

3. 研究の方法

希土類イオンを B サイトに添加可能なペロブスカイト型酸化物蛍光体の開発では、 Gd^{3+} イオンからの発光が分裂する物質を手がかりとし、A および B サイトイオンの組み合わせから、母体の物質群を拡大した。また、既に見出している物質に対しては、A または B サイトイオンの固溶体を形成して局所構造を変化させ、その発光への影響を調査した。各サイトからの発光を正確に分離して蛍光を評価するために、高い波長分解能で、蛍光スペクトルを測定した。さらに、X線吸収を測定し、 Gd^{3+} イオンなどの占有するサイトを直接的に観察し、各サイトからの発光を実験的に確定した。

4. 研究成果

- 型ペロブスカイト型酸化物の一つである $LaScO_3$ に Gd^{3+} や Tb^{3+} を添加すると、従来観察されなかったような特徴的な蛍光 (PL) スペクトル・励起 (PLE) スペクトルを観察できた。 Gd^{3+} 添加では従来 1 つの鋭い紫外発光のピークが 2 つに分裂し、 Tb^{3+} 添加では従来 1 つのブロードな 4f-5d 励起ピークが 2 つ現れ、緑色発光のピークも分裂したりブロードになったりした。この原因として、 Gd^{3+} や Tb^{3+} が A サイトや B サイトを占有したためと推測した。[] そこで、 $LaScO_3$ 中の A サイトまたは B サイトを区別して Gd^{3+} や Tb^{3+} を添加してみたが、B サイト添加では異相が現れ、 Gd^{3+} や Tb^{3+} のサイト別の発光特性の詳細を調査することができなかった。

そこで、A サイトも B サイトも希土類イオンで構成される $LaLuO_3$ を母体として、 Tb^{3+} をサイト別に添加することを試みた。A サイト添加サンプルと B サイト添加サンプルをそれぞれ $(La_{1-x}Tb_x)LuO_3$ と $La(Lu_{1-y}Tb_y)O_3$ の組成式になるように錯体重合法で合成した。サンプルの X 線回折パターンを測定した結果、得られた試料のほとんどは異相を含んでおらず、A サイトへの高濃度添加の場合のみ Lu_2O_3 が異相として現れた。添加濃度に依存して回折ピークのピークシフトが観察され、詳細に解析するため、リートベルト法による構造精密化を行い、格子定数

および単位格子体積を求めた。

図1は単位格子体積の Tb 添加濃度依存性をプロットしたものである。A サイト添加では、 Tb^{3+} のイオンサイズが La^{3+} よりも小さいため、添加濃度が高くなるにしたがって単位格子体積は減少した。添加濃度が $x=0.07$ 以上の高濃度側では単位格子体積は変化せず、 Tb^{3+} の固溶限界を超えたと考えられ、高濃度領域で異相が現れた実験結果との対応が取れた。一方、B サイト添加では、 Tb^{3+} のイオンサイズが Lu^{3+} よりも大きいため、添加濃度が高くなるにしたがって単位格子体積はほぼ直線的に増大した。単位格子体積の変化が A サイト添加と B サイト添加では、全く逆の変化となることから、 Tb^{3+} は名目組成どおり、A サイトまたは B サイトにサイト別に添加されたことが示唆された。

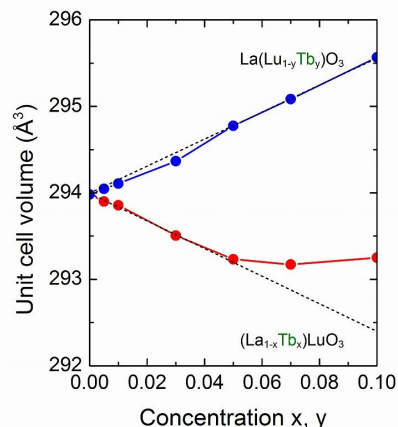


図1 . 単位格子体積の Tb 濃度依存性

X 線回折はサンプル全体にわたる平均構造であるため、添加した Tb^{3+} イオンが A または B サイトにサイト別に添加されているかどうかの確認を得るため、X 線吸収スペクトルを SPring-8 で測定し、Tb の局所構造を直接観察した。各サンプル中の Tb^{3+} の L 端の吸収スペクトルを図2に示す。TbAlO₃ は LaLuO₃ と同じ結晶構造をとり、A サイトを占有する Tb の参照サンプルとした。一方、Ba₂TbTaO₆ はダブルペロブスカイト構造をとり、B サイトを占有する Tb の参照サンプルとした。L 端の XANES スペクトルでは、吸収端の強いピークは内殻の 2p 軌道から空の 5d 軌道への遷移に対応する。内殻の 2p 軌道のエネルギー幅は極めて小さいと仮定できるため、その強いピークの形状は 5d 軌道の状態密度を反映している。A サイトは比較的大きな空間で Tb は酸素に 8 配位され、Tb-O 距離も各イオン半径を足し合わせた値に近く、結晶場の影響は小さい。一方、B サイトは小さな空間で Tb は酸素に 6 配位され、Tb-O 距離は A サイトの場合に比べ著しく小さく、結晶場の影響は大きい。そのため、空の 5d 軌道は Tb が A サイトを占有する場合は結晶場分裂が起こらず TbAlO₃ のスペクトルのように鋭い 1 つのピークとして観察される。一方、Tb が B サイトを占有する場合は結晶場分裂が起こり、空の 5d 軌道は 2 本のピークに分裂し、Ba₂TbTaO₆ のスペクトルのように低エネルギー側に肩をもつブロードなピークとして観察される。参照サンプルのスペクトルと比較し、Tb を A サイトに添加した LaLuO₃ サンプルのピーク形状は TbAlO₃ のものと類似しており、一方 Tb を B サイトに添加したサンプルのピーク形状は Ba₂TbTaO₆ のものと類似していることが明瞭に観察できた。この XANES スペクトルの結果により、Tb を LaLuO₃ に意図通りサイト別に添加できたことを実証できた。

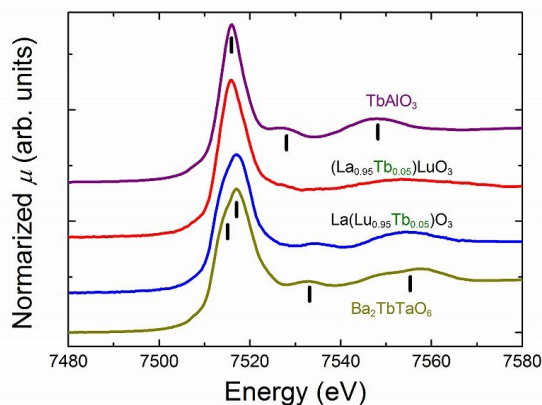


図2 . Tb 添加 LaLuO₃ 及び参照サンプルの Tb L 端 XANES スペクトル

Tb をサイト別に添加できた 2 つのサンプル LaLuO₃:Tb(A) と LaLuO₃:Tb(B) の PL および PLE スペクトルを図3に示す。PLE スペクトルでは紫外領域に 2 つの 4f-5d 遷移によるブロードなピークがいずれのサンプルにも現れ、A サイト添加サンプルでは波長 234nm のピークが、B サイト添加サンプルでは波長 297nm のピークが強く現れる。そのため、前者を A サイトを占有する Tb の 4f-5d 励起ピーク、後者を B サイトを占有する Tb の 4f-5d 励起ピークと帰属した。いずれのサンプルからも 2 つのブロードなピークが観察されたことは、大半の Tb は意図通りにサイト別に添加されているが、僅かな Tb はアンチサイトに添加されていることを示唆している。意図通りに添加された大半の Tb の発光特性に注目し、A サイト添加サンプル中の Tb を波長 234nm の紫外線で励起し、また B サイト添加サンプル中の Tb を波長 297nm の紫外線で励起して PL スペクトルを得た。A サイト添加サンプル中の Tb では ⁵D₃₋₇F_J 遷移に由来する青色発光と ⁵D₄₋₇F_J 遷移に由来する緑色発光の

PL および PLE スペクトルを図3に示す。PLE スペクトルでは紫外領域に 2 つの 4f-5d 遷移によるブロードなピークがいずれのサンプルにも現れ、A サイト添加サンプルでは波長 234nm のピークが、B サイト添加サンプルでは波長 297nm のピークが強く現れる。そのため、前者を A サイトを占有する Tb の 4f-5d 励起ピーク、後者を B サイトを占有する Tb の 4f-5d 励起ピークと帰属した。いずれのサンプルからも 2 つのブロードなピークが観察されたことは、大半の Tb は意図通りにサイト別に添加されているが、僅かな Tb はアンチサイトに添加されていることを示唆している。意図通りに添加された大半の Tb の発光特性に注目し、A サイト添加サンプル中の Tb を波長 234nm の紫外線で励起し、また B サイト添加サンプル中の Tb を波長 297nm の紫外線で励起して PL スペクトルを得た。A サイト添加サンプル中の Tb では ⁵D₃₋₇F_J 遷移に由来する青色発光と ⁵D₄₋₇F_J 遷移に由来する緑色発光の

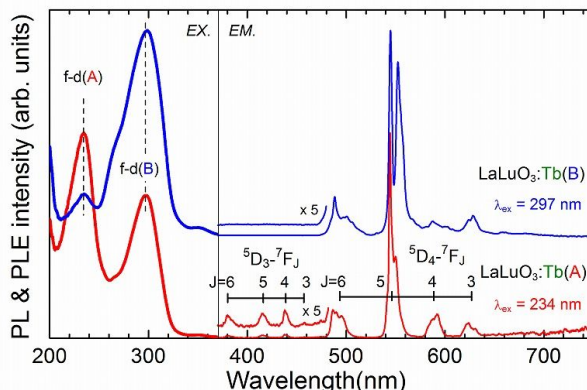


図3 . Tb 添加 LaLuO₃ の PL および PLE スペクトル

2つの発光が観察され、 5D_4 - 7F_5 遷移に由来する鋭いピークが現れる。一方、B サイト添加サンプル中の Tb では 5D_3 - 7F_5 遷移に由来する青色発光は消え、 5D_4 - 7F_5 遷移に由来する強い発光のみが観察され、 5D_4 - 7F_5 遷移に由来する強いピークが分裂して観察される。これらの Tb の占有サイトによる発光の違いは、結晶場による違いによるものと考えられる。

Tb の占有サイトによる PL および PLE スペクトルの違いを理解するため、その推測された発光機構を図 4 に示す。A サイトでは結晶場の影響が小さく、B サイトでは結晶場の影響が大きくなるが、その影響は $5s^2$ や $5p^6$ 軌道より内側にある $4f$ 軌道では小さく、その外側にある空の $5d$ 軌道では大きくなる。そのため、 $4f$ 軌道は僅かに結晶場の影響を受けて分裂が起こり、 5D_4 - 7F_5 遷移に由来するピークが B サイトを占有する Tb では、分裂して観察される。一方、 $5d$ 軌道は結晶場の影響を大きく受けるため、特に B サイトを占有する Tb では $5d$ 軌道の分裂は大きくなり、A サイトを占有する Tb の $5d$ 軌道のエネルギー位置よりも低いエネルギー位置まで下がってくる。そのため、PLE スペクトルでは2つの励起ピークが観察される。さらに、大きく下がった B サイトを占有する Tb の $5d$ 軌道は、 $4f$ - $5d$ 遷移の励起後緩和した際に、青色発光の始状態の 5D_3 準位よりも低くなるので、Tb を B サイトに添加したサンプルから青色発光が消えることが説明できる。

Tb を LaLuO_3 に意図通りサイト別に添加できることを見出し、それにより A サイトと B サイトを占有する Tb の発光特性を分離して理解することが可能になった。さらに理解が進めば、結晶中の複数のサイトを利用した、新規な蛍光体を開発できるものと期待される。

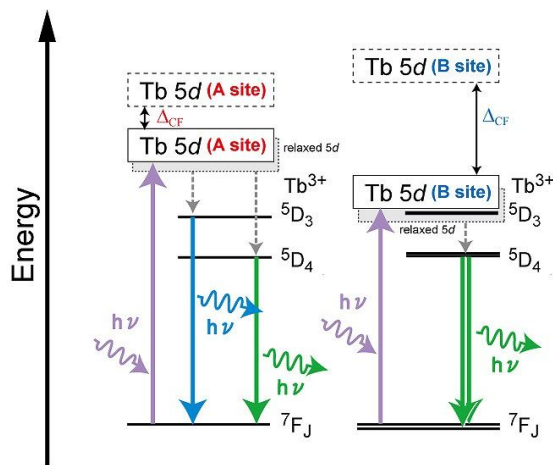


図 4 . LaLuO_3 にサイト別添加した Tb の発光機構

< 引用文献 >

Kazushige Ueda, Takuma Aoki, Yuhei Shimizu, Florian Massuyeau, Stéphane Jobic, Luminescence and Location of Gd^{3+} or Tb^{3+} Ions in Perovskite-Type LaScO_3 , *Inorg. Chem.*, 57, 2018, 8718-8721

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

Ryo Yamamoto, Kazushige Ueda, Ln^{3+} 4f Energy Levels in CaTiO_3 Analyzed by XPS Measurements, *Phys. Stat. Solidi a*, 査読有, 216, 2019, 1700776

DOI: 10.1002/pssa.201700776

Kazushige Ueda, Takuma Aoki, Yuhei Shimizu, Florian Massuyeau, Stéphane Jobic, Luminescence and Location of Gd^{3+} or Tb^{3+} Ions in Perovskite-Type LaScO_3 , *Inorg. Chem.*, 査読有, 57, 2018, 8718-8721

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01288

Kazushige Ueda, Yuhei Shimizu, Hiroshi Takashima, Florian Massuyeau, Stéphane Jobic, Photo- and cathodoluminescence of Eu^{3+} or Tb^{3+} doped CaZrO_3 films prepared by pulsed laser deposition, *Opt. Mater.*, 査読有, 73, 2017, 504-508

DOI: 10.1016/j.optmat.2017.09.007

Yuhei Shimizu, Kazushige Ueda, Yoshiyuki Inaguma, Photoluminescence excitation spectra of lanthanide doped YAlO_3 in vacuum ultraviolet region, *Opt. Mater.*, 査読有, 66, 2017, 327-331

DOI: 10.1016/j.optmat.2017.02.029

Kazushige Ueda, Yuhei Shimizu, Kouta Nagamizu, Masashi Matsuo, Tetsuo Honma, Luminescence and Valence of Tb Ions in Alkaline Earth Stannates and Zirconates Examined by X-ray Absorption Fine Structures, *Inorg. Chem.*, 査読有, 56, 2017, 12625-12630

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02165

Yuhei Shimizu, Kazushige Ueda, Phase formation and UV luminescence of Gd^{3+} doped perovskite-type YScO_3 , *J. Solid State Chem.*, 査読有, 242, 2016, 170-174

DOI: 10.1016/j.jssc.2016.07.023

〔学会発表〕(計17件)

山本稜, 植田和茂, ペロブスカイト型 CaMO_3 ($M=\text{Ti, Sn}$)中のランタニド(\quad)イオン 4f エネルギーの決定と発光機構の理解, 第28回日本MRS年次大会, 2018/12/20 北九州国際会議場
植田和茂(invited), ペロブスカイト型酸化物中における Ln イオンの発光、位置およびエネルギー準位, 第28回日本MRS年次大会, 2018/12/19 北九州国際会議場

Kazushige Ueda (invited), Luminescence and energy levels of Tb^{3+} in $\text{CaZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ films prepared by pulsed laser deposition, The 4th E-MRS & MRS-J Bilateral Symposium, (October 16, 2018) Minoa Palace Hotel, Creta, Greece

Ryo Yamamoto, Kazushige Ueda, Determination of Ln^{3+} 4f energy and understanding of luminescence mechanisms in perovskite-type CaMO_3 ($M=\text{Ti, Sn}$), EL2018, (September 12, 2018) Meiji University, Tokyo, Japan

山本稜, 吉野卓馬, 植田和茂, Eu^{3+} イオンをサイト選択添加したペロブスカイト型 LaLuO_3 の蛍光評価, 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム, 2018/9/5 名古屋工業大学

山本稜, 植田和茂, Pr^{3+} および Tb^{3+} 添加 CaMO_3 ($M=\text{Ti, Zr, Sn}$)固溶体の蛍光評価, 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム, 2018/9/5 名古屋工業大学

山本稜, 植田和茂, XPS 測定による CaMO_3 ($M=\text{Ti, Zr, Sn}$)中の希土類イオン 4f 軌道のエネルギー準位の解析, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018/3/15 東北大学川内北キャンパス

田中就斗, 植田和茂, Tb^{3+} イオンをサイト選択添加したペロブスカイト型 LaLuO_3 の蛍光, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018/3/15 東北大学川内北キャンパス

植田和茂, 田中就斗, 本間徹生, ペロブスカイト型 LaLuO_3 中への Tb^{3+} イオンのサイト選択添加, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018/3/15 東北大学川内北キャンパス

K. Ueda, Y. Shimizu (Invited), Energy levels of doped trivalent lanthanide ions in perovskite-type oxides determined by x-ray photoelectron spectroscopy, The 15th International conference of advanced materials (IUMRS-ICAM 2017), (August 27- September 1, 2017) Yoshida Campus, Kyoto University, Kyoto, Japan

K. Ueda, Y. Shimizu, H. Takashima (Invited), Photo-, cathodo-, electro-luminescence of lanthanide doped perovskite-type oxide thin films, The 15th International conference of advanced materials (IUMRS-ICAM 2017), (August 27- September 1, 2017) Yoshida Campus, Kyoto University, Kyoto, Japan

R. Yamamoto, K. Ueda, Ln^{3+} 4f energy levels in CaTiO_3 analyzed by XPS measurements, 10th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics, (July 3- July 5, 2017) Waseda University, Tokyo, Japan

植田和茂, 清水雄平, 谷延男哉, 田中就斗, 山本稜, 本間徹生, ダブルペロブスカイト型酸化物における B サイト占有 Tb^{3+} の発光, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 2017/3/18 日本大学(駿河台キャンパス)1号館

植田和茂, 清水雄平, 谷延男哉, 田中就斗, 山本稜, 本間徹生, A_2LaTaO_6 ($A=\text{Ca, Ba}$): Tb^{3+} 中の B サイト占有 Tb^{3+} の発光, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017/3/15 パシフィコ横浜

清水雄平, 植田和茂, 異なる基板を用いた Gd^{3+} 添加ペロブスカイト型酸化物薄膜 EL デバイスの作製と紫外発光, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016/9/13 朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター

清水雄平, 植田和茂, 稲熊宜之, 真空紫外線によって励起された希土類添加 YAlO_3 の発光と希土類イオンのエネルギーレベル, 日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウム, 2016/9/7 広島大学 東広島キャンパス

植田和茂, 清水雄平, 青木拓磨, 田中就斗, 稲熊宜之, ペロブスカイト型 LaScO_3 における A または B サイト占有希土類イオンからの発光, 日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウム, 2016/9/7 広島大学 東広島キャンパス

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.che.kyutech.ac.jp/chem24/chem24.html>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。