

令和 4 年 5 月 14 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05004

研究課題名(和文) Bサイト置換希土類添加ペロブスカイト型酸化物蛍光体中のエネルギー移動と発光

研究課題名(英文) Energy transfer and luminescence in perovskite-type oxide phosphors doped with lanthanide ions at B site

研究代表者

植田 和茂 (Ueda, Kazushige)

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 中に希土類イオンを添加した場合、大きな希土類イオンがBサイトを占有する例は多くないが、 $LaScO_3$ 中ではBサイトも置換することを以前の研究で発見した。しかし、Bサイトからの発光特性はほぼわかっていないため、本研究では、占有サイトが限定されるダブルペロブスカイト構造で Tb^{3+} や Eu^{3+} のサイト別発光を明らかにした。また、 $LaLuO_3$ を母体を選び、 Tb^{3+} や Eu^{3+} をAまたはBサイトへ選択添加し、それらのサイトに依存した発光特性を明らかにした。更に、 Ce^{3+} をAサイト、 Tb^{3+} をAまたはBサイトに共添加して、A-A間またはA-B間のエネルギー移動による発光を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ペロブスカイト型酸化物のAサイトに希土類イオンを添加した蛍光体の研究例は数多く存在するため、新しい蛍光体を開発するためには、Bサイトへの添加やエネルギー移動との組み合わせが不可欠である。しかし、それらについては現在ほとんどわかっていない。本研究では、単純ペロブスカイト型酸化物やダブルペロブスカイト型酸化物において、希土類イオンをAまたはBサイトにサイト別に添加して、その発光特性を初めて解明した。さらに、単純なサイト別発光だけでなく、共添加によるエネルギー移動を使ったサイト別発光が起こることを実証し、今後の新規蛍光体の可能性を示唆した。

研究成果の概要(英文)：Large lanthanide ions usually occupy B-sites in perovskite-type oxides, ABO_3 . However, it was found previously that Tb^{3+} ions were located at not only A sites but also B sites in $LaScO_3$. Because the luminescence properties of lanthanide ions located at B sites have not been understood yet, the luminescence of Tb^{3+} or Eu^{3+} was examined in some double perovskite-type oxides, where the doped lanthanide ions are restricted to occupy either A or B sites. The site-dependent luminescence of Tb^{3+} or Eu^{3+} was clearly observed and the site-dependent luminescence properties and mechanisms were clarified. The site-dependent luminescence properties of Tb^{3+} or Eu^{3+} were further elucidated in a simple perovskite-type $LaLuO_3$ doped with Tb^{3+} or Eu^{3+} site-selectively. In addition, the Tb^{3+} luminescence by energy transfer from Ce^{3+} at A site to Tb^{3+} at A site or Tb^{3+} at B site were demonstrated. Because of these findings, the development of new phosphors will be anticipated controlling the doping sites.

研究分野：無機材料科学

キーワード：蛍光体 酸化物 希土類イオン ペロブスカイト エネルギー移動 発光

1. 研究開始当初の背景

単純ペロブスカイト型酸化物蛍光体 ABO_3 において、以前の数多くの研究は希土類イオンを A サイトに置換した場合の発光特性を報告しており、希土類イオンを意図的に B サイトに置換した発光特性について報告した研究はあまり無かった。最近、特定の単純ペロブスカイト構造酸化物中に希土類イオンを A または B サイトに選択添加できることが明らかになり、各サイトからの発光特性を正確に分離できることがわかってきたが、その詳細は十分に調査されていない。さらに、希土類イオンを共添加した場合のエネルギー移動による発光においても、同一の A サイト間のエネルギー移動による発光についての報告はあるが、異なる A - B サイト間のエネルギー移動による発光については報告例がほとんどない。したがって、B サイトを置換した希土類イオンからの発光で、新たな蛍光体の開発が期待される。

2. 研究の目的

希土類添加ペロブスカイト型酸化物蛍光体は、蛍光表示管用や無機 EL 用蛍光体として注目されているが、その発光について十分理解されていない。これらの高速電子を用いた母体励起の場合、伝導帯を形成する B サイトイオンの軌道に電子が緩和・移動するため、その B サイトに希土類イオンを添加した場合の発光は、EL 現象と関連性を持つと推測される。しかし、希土類イオンは A サイトに添加されることが多く、B サイトに添加した場合の報告例はほとんど無い。本研究では、発光中心である希土類イオンを A・B 各サイトに選択添加できるペロブスカイト型酸化物蛍光体を用い、単独添加した際のサイト別発光特性や、共添加した場合の各サイト間でのエネルギー移動による発光特性を調査することを目的とする。

3. 研究の方法

以前の研究で、蛍光体の母体にペロブスカイト型酸化物 $LaScO_3$ を用いた際に、 Tb^{3+} が A または B サイトを置換することが明らかになったが、 Sc^{3+} のサイズが小さいため B サイトに選択添加することはできなかった。本研究では、B サイトが最も小さい希土類イオンである Lu で構成される $LaLuO_3$ を母体として選択し、添加イオンのサイト制御の一例として Tb^{3+} を取り上げ、そのサイト依存発光とエネルギー移動について調査する。まずは Tb^{3+} を A または B サイトにサイト別に単独添加して、各サイトからの発光の違いを明らかにする。このことは、逆に発光の違いから Tb^{3+} の占有サイトを区別できることも意味している。次に、 Tb^{3+} へのエネルギー移動が知られている Ce^{3+} を共添加する。 Ce^{3+} のサイズは Lu^{3+} よりもかなり大きいため、 Ce^{3+} は Lu^{3+} を置換することはなく、 La^{3+} のみを置換すると考えられる。したがって、 Ce^{3+} は A サイトのみを置換し、 Tb^{3+} は A または B サイトを選択的に置換し、A サイトを占有する $Ce^{3+}(A)$ から、A サイトを占有する $Tb^{3+}(A)$ または B サイトを占有する $Tb^{3+}(B)$ へのエネルギー移動による発光の可能性を調査する。

4. 研究成果

Tb^{3+} 添加 $LaLuO_3$ は錯体重合法により作製した。A サイト添加の場合は化学組成を $(La_{1-x}Tb_x)LuO_3$ 、B サイト添加の場合は $La(Lu_{1-y}Tb_y)O_3$ として、イオン半径の違いとカチオン比を利用して、 Tb^{3+} をサイト別に選択添加することを試みた。 Tb^{3+} をサイト別添加できたかどうかについては、X 線回折と X 線吸収により検証した。電子数の近い希土類イオン同士の置換であり、X 線回折測定では回折強度の差を得ることが難しいため、回折角度の変化に着目した。図 1 は、回折角度から格子定数を求めて計算した単位格子体積と Tb^{3+} イオンの添加濃度の関係を示している。添加した Tb^{3+} はいずれも La^{3+} よりも小さいため、A サイト添加では単位格子体積は小さくなる。一方、それらはいずれも Lu^{3+} よりも大きいため、B サイト添加では単位格子体積は大きくなる。固溶限界まではどちらの

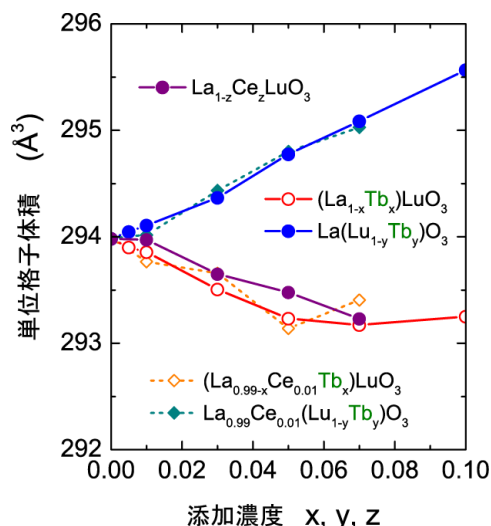


図 1 Ce 添加 $LaLuO_3$ 、Tb サイト別添加 $LaLuO_3$ 及び Ce-Tb 共添加 $LaLuO_3$ の単位格子体積の添加濃度依存性

場合でも、賦活イオンの添加濃度に対してほぼ直線的に変化する。この結果により、希土類イオンがサイト別に添加されたことがおおよ確認できた。

Tb³⁺の占有サイトを正確に調査するため、Tb³⁺の X 線吸収測定を行い、Tb 2p 軌道の電子が非占有状態へ遷移する L₃ 吸収端を観察した。図 2 に Tb³⁺添加 LaLuO₃ の Tb L₃ 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示す。A サイトを占有する Tb³⁺の参照試料としてペロプスカイト型 TbAlO₃ を、B サイトを占有する Tb³⁺と Tb⁴⁺の参照試料としてダブルペロプスカイト型 Ba₂TbTaO₆ とペロプスカイト型 BaTbO₃ を用いた。図 2 の Tb L₃ 吸収端の強い吸収ピークは選択則により Tb の 5d 軌道を表している。A サイトではその空間が広いから結晶場の影響は小さく、Tb³⁺の 5d 軌道は縮退して一つのピークとして観察されるが、空間の狭い B サイトでは結晶場が強くなり、5d 軌道が分裂し二つのピークとして観察される。また、同じ B サイトでも価数の異なる Tb⁴⁺の場合は、吸収端のエネルギー位置がずれている。これらの参照試料に対して LaLuO₃ 中の Tb³⁺の L₃ 吸収端スペクトルは、A サイト添加の場合は TbAlO₃ に、B サイト添加の場合は Ba₂TbTaO₆ にそれぞれ類似していることがわかる。これにより大部分の Tb³⁺は意図した通りサイト別に添加できていることを直接的に確認できた。

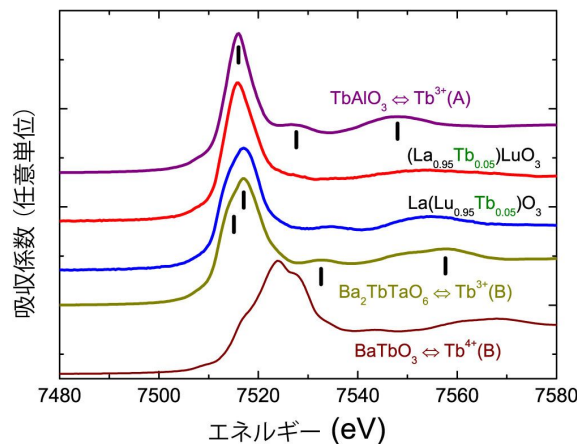


図 2 Tb サイト別添加 LaLuO₃ および Tb 標準試料の Tb L₃ 吸収端の XANES スペクトル

図 3 に Tb³⁺イオンをサイト別添加した LaLuO₃ の蛍光および励起スペクトルを示す。励起スペクトルにはいずれの試料においても 200 nm にピークの裾と 234 nm と 297 nm に二つのブロードなピークが観察される。200 nm のピークの裾は、吸収スペクトルの吸収端と一致するため、ホスト格子の吸収に帰属でき、ホスト格子で吸収されたエネルギーが Tb³⁺へエネルギー移動しているものと解釈できる。Tb³⁺は 4f-5d 遷移によるブロードな吸収および励起ピークを紫外線領域に持つことが知られており、Tb³⁺をサイト別添加した LaLuO₃ ではブロードなピークは二つ現れるため、それらは各サイトを占有する Tb³⁺の 4f-5d 遷移に由来すると推測された。短波長側の 234 nm のピークは A サイト添加した試料の方で強くなるため、A サイトを占有する Tb³⁺の 4f-5d 遷移に由来すると帰属できる。一方、長波長側の 297 nm のピークは、B サイト添加した試料の方で強いため、B サイトを占有する Tb³⁺の 4f-5d 遷移に由来すると帰属できる。B サイトでは結晶場が大きく、それに敏感な外殻の 5d 軌道が大きく分裂してエネルギーが下がり、長波長側にピークが現れるものと推測される。いずれの試料でも二つのピークが観測されるということは、サイト別添加は完全なものではなく、一部の Tb³⁺はアンチサイトを占有していることを示唆している。アンチサイトの占有率を見積もることは難しいが、XANES のスペクトル形状から大部分の Tb³⁺は意図通りにサイト選択添加されているものと考えられる。

一方、蛍光スペクトルでも占有サイトによる明瞭な違いが観察された。内殻の 4f-4f 遷移に由来する希土類イオンの発光ピークはホスト格子が異なってもおおよ同じ波長に現れるため、一般に結晶場の影響は小さいと言われる。しかし、LaLuO₃ 中の A サイトの La-O 間と B サイトの Lu-O 間の平均結合距離はそれぞれ 2.66, 2.22 Å であり、各サイトにおける結晶場は大きく異なるといえる。実際に、空間の狭い B サイトを占有する Tb³⁺は結晶場の影響を受け、各蛍光ピークが A サイトを占有する場合よ

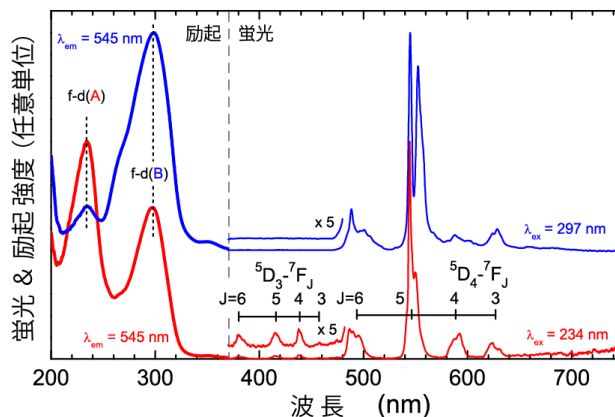


図 3 Tb サイト別添加 LaLuO₃ の蛍光及び励起スペクトル
(下) A サイト添加試料: (La_{0.95}Tb_{0.05})LuO₃
(上) B サイト添加試料: La(Lu_{0.95}Tb_{0.05})O₃

りも大きく分裂していることがわかる。最大強度を示す 545 nm の $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 遷移に由来するピークでは特に顕著に表れ、ピークが二本に分裂して見える。このことは、逆に発光ピーク形状の違いから、占有サイトを特定できることを示唆している。

次に、エネルギー移動による発光の可能性について調査した Ce^{3+} - Tb^{3+} 共添加 $LaLuO_3$ について説明する。 Ce^{3+} のサイズが大きすぎて Lu を置換しないため、 Ce^{3+} は La サイトのみに添加し、 Tb^{3+} は La と Lu サイトにサイト別添加した試料 $(La_{1-z-x}Ce_zTb_x)LuO_3$ および $(La_{1-z}Ce_z)(Lu_{1-y}Tb_y)O_3$ を作製した。図 1 から Ce^{3+} の単独添加試料 $(La_{0.99}Ce_{0.01})LuO_3$ ($x=y=0.0, z=0.01$)は、 Ce^{3+} の添加濃度が少なく、また Ce^{3+} と La^{3+} のイオン半径差が僅かなため、その単位格子体積は、無添加試料のものからほとんど変化しない。一方、 Ce^{3+} - Tb^{3+} 共添加試料の単位格子体積は、 Tb^{3+} 単独添加試料とほぼ同様な変化を示し、共添加しても Tb^{3+} は固溶限界以下の 5%まではサイト別に添加できていることがわかる。それら Ce^{3+} 単独添加試料および Ce^{3+} - Tb^{3+} 共添加試料の蛍光・励起スペクトルを図 4 に示す。

Ce^{3+} を La サイトに単独添加した試料では、340 nm に Ce^{3+} の 4f-5d 遷移に由来するブロードな励起ピークが現れる。その波長 340 nm の紫外線を照射すると 470 nm に 5d-4f 遷移に由来するブロードな蛍光ピークが現れ、青色に発光する。 Tb^{3+} をサイト別添加しながら Ce^{3+} を共添加すると、波長 340 nm の紫外線照射で、 Ce^{3+} の 5d-4f 遷移に由来する蛍光ピークだけでなく、 Tb^{3+} の $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 遷移に由来するピークが現れる。波長 545 nm の Tb^{3+} の蛍光ピークで測定した励起スペクトルを図 3 の Tb^{3+} 単独添加試料と図 4 の Ce^{3+} - Tb^{3+} 共添加試料で比較すると、いずれの試料にも Tb^{3+} 4f-5d 遷移に由来する二つの励起ピークが見られる。それらのピーク強度比から、共添加した場合でも

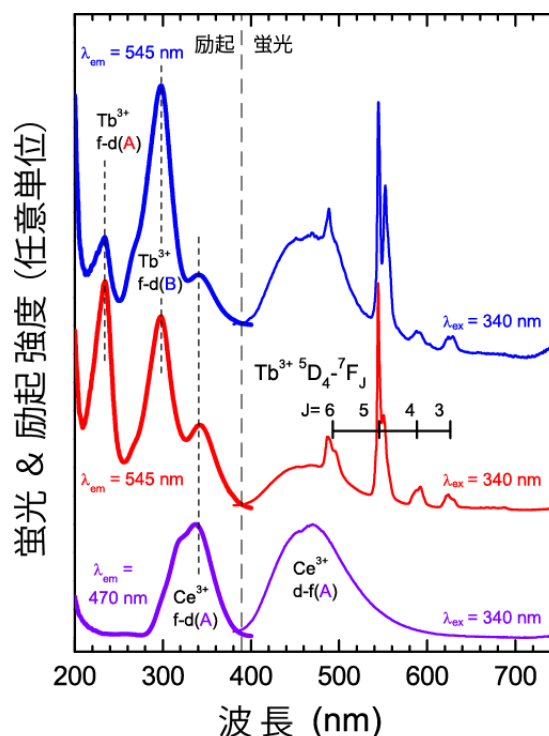


図 4 Ce 添加、 Ce - Tb 共添加 $LaLuO_3$ の蛍光及び励起スペクトル

- (下) Ce 単独添加: $(La_{0.99}Ce_{0.01})LuO_3$
- (中) Ce - Tb (A)共添加: $(La_{0.94}Ce_{0.01}Tb_{0.05})LuO_3$
- (上) Ce - Tb (B)共添加: $(La_{0.99}Ce_{0.01})(Lu_{0.95}Tb_{0.05})O_3$

Tb^{3+} はサイト別添加されていることがわかる。これは X 線回折から求めた単位格子体積変化の結果とも一致する。さらに、 Ce^{3+} を共添加した試料では Ce^{3+} の 4f-5d 遷移の励起ピークが現れ、 Ce^{3+} の 4f-5d 遷移で吸収されたエネルギーが Tb^{3+} に移り Tb^{3+} の発光に使われたことがわかる。このことは、 Ce^{3+} を共添加することにより、 Tb^{3+} の励起波長領域が 380 nm まで拡張されたともいえる。さらに、波長 545 nm の $Tb^{3+}^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 遷移の蛍光ピークの形状から、 Ce^{3+} - Tb^{3+} 共添加試料でも各サイトを占有した Tb^{3+} の蛍光を確認できる。これにより、A サイトを占有する Ce^{3+} (A)から、A または B サイトを占有する Tb^{3+} (A)または Tb^{3+} (B)へのエネルギー移動をそれぞれ実験的に確かめることができた。

以上の結果より、以前より調査されている Ce^{3+} - Tb^{3+} 間のエネルギー移動に関して、従来の Ce^{3+} (A)から Tb^{3+} (A)へのエネルギー移動だけでなく、 Ce^{3+} (A)から Tb^{3+} (B)へのエネルギー移動も起こることが明らかになった。一般に Tb^{3+} の 4f-5d 励起ピークは遠紫外線領域にあり、Hg の輝線(254nm)でも励起できず、 Tb^{3+} の強い緑色発光を得ることができない。しかし、 Ce^{3+} - Tb^{3+} 共添加 $LaLuO_3$ では、 Tb^{3+} (A)の励起(234nm)、 Tb^{3+} (B)の励起(297nm)、 Ce^{3+} (A)の励起(340nm)のいずれの励起を介しても Tb^{3+} の緑色発光を得ることができ、賦活イオンの共添加と添加サイトの制御により、励起波長領域を広域化したものとも捉えることができる。実際に、380nm より短波長側のいずれの波長の紫外線を照射しても Tb^{3+} の緑色発光を得ることができた。本物質やその他の類似物質において材料開発が進められれば、波長 360nm の近紫外線励起 LED 用の Tb^{3+} 蛍光体としての応用が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nagashima Shoichiro, Ueda Kazushige, Omata Takahisa	4. 巻 126
2. 論文標題 Site-Dependent Tb ³⁺ Luminescence by Energy Transfer from Ce ³⁺ in Ce ³⁺ - Tb ³⁺ Codoped LaLuO ₃	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6499 ~ 6504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c01074	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ueda Kazushige, Yamamoto Ryo, Shimizu Yuhei	4. 巻 258
2. 論文標題 Energy Diagrams of Lanthanide Energy Levels in Perovskite Type Calcium Based Double Oxides Examined by X Ray Photoelectron Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2100450 ~ 2100450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202100450	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Oshime Norihiro, Ueda Kazushige, Takashima Hiroshi	4. 巻 21
2. 論文標題 Host Lattice-Excitation-Enhanced Photoluminescence in Eu ³⁺ -Doped LaInO ₃ Epitaxial Films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 2663 ~ 2667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c01531	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ueda Kazushige, Yoshino Takuma, Shimizu Yuhei, Honma Tetsuo, Massuyeau Florian, Jobic Stephane	4. 巻 229
2. 論文標題 Site-Dependent Eu ³⁺ Photoluminescence in Double Perovskite-Type Alkaline Earth Lanthanum Tantalates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Luminescence	6. 最初と最後の頁 117683 ~ 117683
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jlumin.2020.117683	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ueda Kazushige, Tanaka Syuto, Yamamoto Ryo, Shimizu Yuhei, Honma Tetsuo, Massuyeau Florian, Jobic St?phane	4. 巻 124
2. 論文標題 Site Dependence of Tb3+ Luminescence in Double Perovskite-Type Alkaline Earth Lanthanum Tantalates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 854 ~ 860
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b09260	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ueda Kazushige, Tanaka Syuto, Yoshino Takuma, Shimizu Yuhei, Honma Tetsuo	4. 巻 58
2. 論文標題 Site-Selective Doping and Site-Sensitive Photoluminescence of Eu3+ and Tb3+ in Perovskite-Type LaLuO3	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10890 ~ 10897
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01273	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 植田和茂	4. 巻 55
2. 論文標題 希土類イオン添加ペロブスカイト型酸化物蛍光体のサイト別発光とサイト間エネルギー移動	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 800 ~ 805
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Kazushige Ueda, Ryo Yamamoto, Yuhei Shimizu
2. 発表標題 Luminescence and Energy Levels of Lanthanide Ions Site-Selectively Doped in Perovskite-Type LaLuO3
3. 学会等名 MRM2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永島彰一郎, 植田和茂
2. 発表標題 Yb3+をサイト別添加したペロブスカイト型LaScO3 のYb3+近赤外発光
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 尾方龍彦, 植田和茂
2. 発表標題 Eu3+添加CaZrO3のサイト依存発光特性の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会九州支部 2021年度秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永野恭祐, 植田和茂
2. 発表標題 Pr3+-Gd3+共添加LaLuO3の発光とサイト別エネルギー移動
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回度秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾方龍彦, 植田和茂
2. 発表標題 ペロブスカイト型酸化物 CaZrO3中へのEu3+のサイト選択添加と蛍光評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回度秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永島彰一郎, 植田和茂, 小俣孝久
2. 発表標題 Ce3+-Tb3+共添加ペロブスカイト型LaLuO3中のCe3+からTb3+へのエネルギー移動
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永島彰一郎, 植田和茂
2. 発表標題 Ce3+-Tb3+共添加ペロブスカイト型LaLuO3のサイト別蛍光評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会九州支部 2020年度秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉野卓馬, 植田和茂
2. 発表標題 Eu3+添加ペロブスカイト型LaLuO3のサイト敏感蛍光とサイト間エネルギー移動
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉野卓馬, 植田和茂
2. 発表標題 ペロブスカイト型LaLuO3:Eu3+中におけるEu3+発光のサイト依存性
3. 学会等名 2019年度九州支部秋季研究発表会・九州環境セラミックス討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------