

## $A_2LaTaO_6$ (A=Ca, Ba): $Tb^{3+}$ 中の B サイト占有 $Tb^{3+}$ の発光

### Luminescence of $Tb^{3+}$ at B sites in $A_2LaTaO_6$ (A=Ca, Ba): $Tb^{3+}$

九工大工<sup>1</sup>, JASRI<sup>2</sup> ○植田和茂<sup>1</sup>, 清水雄平<sup>1</sup>, 谷延男哉<sup>1</sup>, 田中就斗<sup>1</sup>, 山本稜<sup>1</sup>, 本間徹生<sup>2</sup>  
Kyutech<sup>1</sup>, JASRI<sup>2</sup>, °K. Ueda<sup>1</sup>, Y. Shimizu<sup>1</sup>, O. Taninobu<sup>1</sup>, S. Tanaka<sup>1</sup>, R. Yamamoto<sup>1</sup>, T. Honma<sup>2</sup>

E-mail: kueda@che.kyutech.ac.jp

【緒言】希土類イオンは蛍光体の発光中心として用いられ、様々な蛍光体宿主格子に添加されている。ペロブスカイト型酸化物( $ABO_3$ )を宿主格子として希土類イオンを添加した場合、イオンサイズの大きい希土類イオンは A サイトを置換することが一般的であるが B サイトを置換して発光する可能性もある。しかしながら、B サイトを置換した希土類イオンからの発光はあまり研究されていないためその詳細はよく知られていない。今後のペロブスカイト型酸化物蛍光体・蓄光体の開発において、B サイトを置換した希土類イオンからの発光特性を知ることは重要となる。希土類イオンの一つとして  $Tb^{3+}$  を選択した場合、 $CaSnO_3$  や  $CaZrO_3$  などの宿主格子では、 $Tb^{3+}$  が A サイトを置換することが以前の研究でわかっており、典型的な緑色発光を示す。そこで本研究では、 $Tb^{3+}$  が B サイトを置換する蛍光体を作製し、B サイトを占有する  $Tb^{3+}$  の発光特性を調査することを目的とした。

ペロブスカイト型  $CaZrO_3$  とダブルペロブスカイト型  $A_2LaTaO_6$  (A=Ca, Ba) を母体として選択し、 $CaZrO_3$  では Ca サイトに、 $A_2LaTaO_6$  (A=Ca, Ba) では La サイトに  $Tb^{3+}$  を添加した。このとき、結晶構造より原則として  $CaZrO_3:Tb^{3+}$  では  $Tb^{3+}$  は A サイトを占有し、 $Ba_2LaTaO_6:Tb^{3+}$  では B サイトを占有する。一方、 $Ca_2LaTaO_6:Tb^{3+}$  では、ダブルペロブスカイト構造中のカチオンサイトが  $(CaLa)(CaTa)O_6$  と報告されているため、原則として  $Tb^{3+}$  は A サイトを占有する。これら 3 つの試料を作製し、その発光特性と  $Tb^{3+}$  の占有サイトを調査した。

【実験】試料の組成を  $(Ca_{0.95}Tb_{0.05})ZrO_3$ 、 $Ca_2(La_{0.90}Tb_{0.10})TaO_6$ 、 $Ba_2(La_{0.90}Tb_{0.10})TaO_6$  とし、各試料を固相反応法で作製した。XRD 測定により生成相を確認し、蛍光分光装置を用いて、蛍光・励起スペクトルを測定した。また、SPring-8 の BL14B2 において X 線吸収測定を行い、 $Tb^{3+}$   $L_{III}$  端の XANES スペクトルを得た。

【結果】 $TbAlO_3$  を A サイト用の参照試料、 $Ba_2TbTaO_6$  を B サイト用の参照試料として各試料の  $Tb^{3+}$   $L_{III}$  端の XANES スペクトルを図 1 に示す。参照試料から 7515 eV 付近に現れる強い吸収ピークの形状に A・B 各置換サイトの差異が観察された。A サイトを占有する  $Tb^{3+}$  では一つの鋭いピークが、B サイトを占有する  $Tb^{3+}$  では肩を持つ幅広なピークが観察された。吸収の終状態の  $5d$  軌道が B サイトの結晶場により分裂したことが幅広なピークの原因と考えられる。ピーク形状を比較することにより、 $CaZrO_3:Tb^{3+}$  と  $Ca_2LaTaO_6:Tb^{3+}$  では結晶構造どおり  $Tb^{3+}$  は A サイトを、 $Ba_2LaTaO_6:Tb^{3+}$  では B サイトを置換していることが示唆された。図 2 に各試料の励起スペクトルを示す。各試料は励起スペクトルに  $4f-5d$  遷移に由来する強い励起ピークを持ち、その励起ピークの波長で励起すると、いずれも  $Tb^{3+}$  の典型的な緑色発光を示した。しかしながら、その  $4f-5d$  遷移に帰属される励起ピークの波長に着目すると、 $CaZrO_3:Tb^{3+}$  では 242nm に、 $Ca_2LaTaO_6:Tb^{3+}$  では主に 245nm に、 $Ba_2LaTaO_6:Tb^{3+}$  では 310nm にそれぞれピークが現れた。 $Tb^{3+}$  が A サイトを占有する  $CaZrO_3:Tb^{3+}$  と  $Ca_2LaTaO_6:Tb^{3+}$  では短波長側に、 $Tb^{3+}$  が B サイトを占有する  $Ba_2LaTaO_6:Tb^{3+}$  では長波長側に励起ピークが現れるものと思われる。この原因は B サイトを占有する  $Tb^{3+}$  では  $Tb^{3+}-O^2-$  間距離が短くなり、結晶場の影響を受けて  $5d$  軌道が大きく分裂し、 $4f-5d$  軌道間のエネルギー差が小さくなったためと考察された。

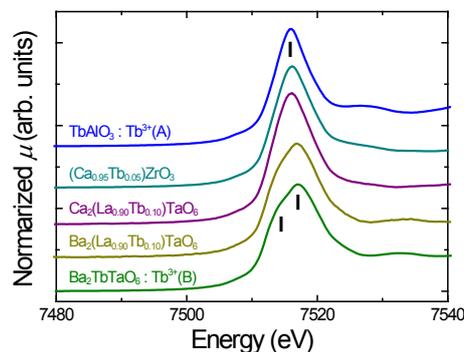


Fig. 1  $Tb^{3+}$   $L_{III}$  edge XANES spectra of  $Tb^{3+}$  doped samples and references.

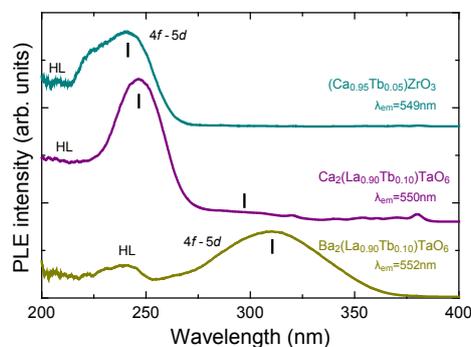


Fig. 2 PLE spectra of  $Tb^{3+}$  doped samples.