



白色 LED 応用を目的とした 新規酸化物および複合アニオン化合物蛍光体の結晶構造解析

佐藤 泰史
岡山理科大学

キーワード : f-f 発光型蛍光体, ダブルペロブスカイト, 秩序化, リートベルト解析

1. 背景と研究目的

Ca 系ペロブスカイト酸化物は, Pr^{3+} 等の希土類イオンを賦活することで, 4f 準位間の電子遷移に起因するシャープな f-f 発光を示す。¹ これは, 対称性が理想的な立方晶ペロブスカイト構造 (SrTiO_3) に比べて, Ca 系ペロブスカイト構造における A サイト周りの対称性低下が理由である。本研究では, f-f 発光型蛍光体としての利用を目的に, B サイトでのカチオンの秩序配列に伴う A サイト周りでの更なる対称性低下が期待される $\text{Ca}(\text{Lu}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (CLTO) について, B サイトにおけるカチオンの秩序化を確認するため, リートベルト法による結晶構造解析を行った。

2. 実験内容

CLTO の B サイトに占有する Lu^{3+} と Ta^{5+} は電子配置が同じであり, X 線回折による秩序化を確認することは困難である。そこで, Ta^{5+} と化学的に近く, 同じイオン半径をもつ Nb^{5+} を用いた $\text{Ca}(\text{Lu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (CLNO) を用いてリートベルト法による解析を行うことで, CLTO での Lu^{3+} と Ta^{5+} の占有率を推定した。両試料ともアモルファス金属錯体(AMC)法を用いて前駆体合成を行い, 仮焼成(大気雰囲気下, 600°C, 12 時間)ならびに, 本焼成(大気雰囲気下, 1400 °C, 5 時間)を行うことで作製した。試料の X 線回折測定は, あいち SR・BL5S2 ビームラインを用いて行った。試料粉末をキャピラリー(リンデマンガラス, $\phi 0.2$ mm)に封入し, 測定時の入射光の波長は 0.8004Å, 室温下で測定した。結晶構造ならびに B サイトでの $\text{Lu}^{3+}/\text{Ta}^{5+}$ および $\text{Lu}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ の占有率は, リートベルト解析 (Rietan-FP)²より評価した。

3. 結果および考察

Fig.1 に, 両試料のリートベルト解析結果を示す。両試料とも B サイトにおいて $\text{Lu}^{3+}/\text{Ta}^{5+}$ または $\text{Lu}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ が秩序化した単斜晶ペロブスカイト型構造(空間群: $P2_1/c$)としてフィティングでき,³ 格子定数もほぼ同じであった。次に 2 種類の B サイト(2a および 2d サイト)でのカチオンの占有率を評価するため, CLNO について両サイトでの占有率の見積もりを行ったところ, 2a サイトでは Nb^{5+} が完全に占有するの対して, 2d サイトでは $\text{Lu}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ の占有率は 63/37 であり, 部分的な Nb^{5+} の占有が示唆された。この点は, CLNO に微量の Lu_2O_3 の析出が関係していることもあり, 再度単相試料を作製し確認する。ただし, これらの結果より, 2a サイトでは Lu^{3+} , 2d サイトでは Nb^{5+} が主として占有していることが確認でき, $\text{Lu}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ の秩序化を確認することができた, そして, この結果は, Nb^{5+} とほぼ同じイオン半径を持つ Ta^{5+} でも同じであることが予想されることから, CLTO についても B サイトにおける同様の $\text{Lu}^{3+}/\text{Ta}^{5+}$ の秩序化を予想することができる。

4. 参考文献

1. P. T. Diallo *et al.*, *Phy. Stat. Sol. (a)*, **160** (1997) 255, 2. F. Izumi & K. Momma, *Solid State Phenomen.*, **130** (2007) 15, 3. Faik *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **192** (2012) 273.

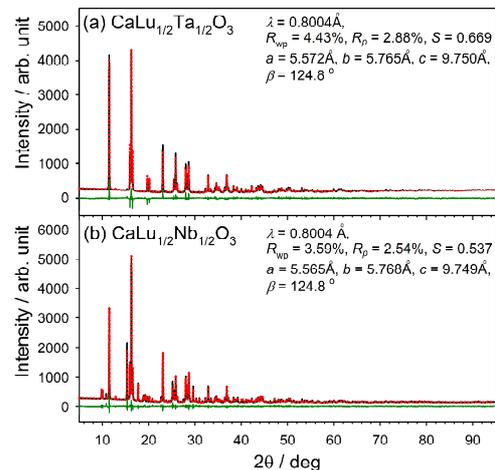


Fig. 1 CLTO ならびに CLNO の XRD パターンとリートベルト解析結果