

多様な配位多面体を有するチタン酸塩の発光 ～希土類フリー蛍光体として～

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

高橋 儀宏・藤原 巧

Photoluminescence in titanates with various polyhedral types for rare-earth free phosphor

Yoshihiro Takahashi, Takumi Fujiwara

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University

1. はじめに

発光材料は蛍光灯や表示用ディスプレイ、さらに黄色蛍光体と青色 LED の組み合わせによる白色 LED など、我々の文化的生活に必要な不可欠であることから大量に生産・消費されている。一般に発光材料はホスト結晶に発光イオンを賦活することで作製されるが、高輝度な発光を達成するためには輻射遷移確率の高い発光中心が望ましいことから $f-f$ 遷移を有する希土類イオンがドーパントとして主に選択される。

今日の先端産業には希土類元素が必須であり、他のレアメタルと同様その資源確保が重要となっている。しかしながら希土類元素の地殻中における存在量は少なく、さらに希土類含有鉱石の分布／採掘場所が偏在化している¹⁾。このことから希土類化合物は一般に高価であり、

産掘国にとっては戦略的物質となっている。さらに電気自動車や発電用モーターに内蔵される希土類磁石にも多く用いられており、最近の環境・エネルギー問題の高まりから希土類元素の需要・消費は今後さらに加速すると推察される。天然資源が乏しく希土類元素を完全に輸入依存している日本において、省希土類／希土類フリーの新しい発光材料の研究開発は将来取り組むべき課題の一つであると考えられる。

2. チタン酸塩の発光

遷移金属イオンと酸素イオンから成る配位多面体を有する化合物に発光を示すものが存在し、これは主に電荷移動遷移 (Charge-transfer; CT) により形成した電子-空孔の再結合に基づいている。身近な遷移金属であるチタン Ti は地殻中に比較的多く埋蔵しており (Clarke 数第 9 位)、天然鉱物として産出されるチタニア (TiO_2) やペロブスカイト (CaTiO_3) は光触媒や誘電材料などへ応用されている。また六方晶系 BaTiO_3 や BaTi_2O_5 結晶は特異な誘電応

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05

TEL 022-795-7965

FAX 022-795-7963

E-mail: takahashi@laser.aphh.tohoku.ac.jp

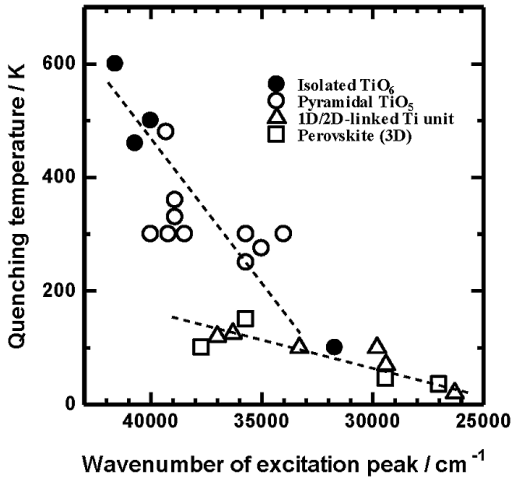


図1 報告されているチタン酸塩の励起ピーク波数と消光温度との関連。

答を示すことから多くの学術的興味を集めており^{2,3)}、これらチタン酸塩の物理特性はTiイオンの配位多面体に強く依存する。光物性に関しては、チタン酸塩は紫外 (UV) 光領域の励起により青～緑色の発光を示すことが知られているが、それらの多くは室温以下の低温でしか確認されない。これまで報告されているチタン酸塩における励起バンドのピーク波数と消光温度との関係を図1に示す⁴⁾。この図から室温発光を示すチタン酸塩の傾向として、①孤立したTi-Oユニット (孤立TiO₆八面体もしくはピラミッド型TiO₅)を有し、②CT遷移による励起バンドが36000 cm⁻¹(278 nm)付近に存在することが挙げられる。最近では、室温青色発光がAr⁺ビーム照射したSrTiO₃薄膜においても報告されており、Ti-O配位多面体を有する化合物はフォトリックデバイスへの応用展開も期待される⁵⁾。これまで著者らは省希土類に立脚した発光材料開発の一環とし、多様な配位多面体を有するチタン酸塩および同族元素であるジルコン酸塩の合成および発光特性評価を行ってきた。本稿ではそれら研究の一部について紹介させていただく。

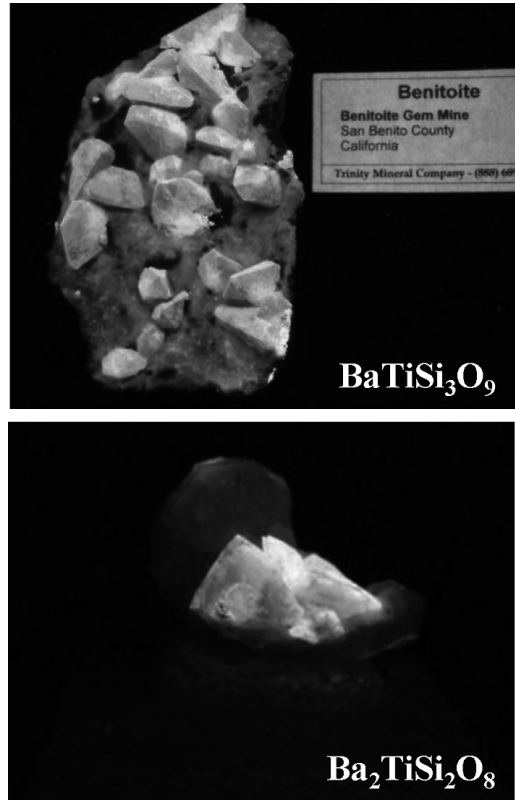


図2 UV照射下(254 nm)における天然鉱物ベニトアイト(上)とフレズノイト(下)。

3. ベニトアイト族結晶

孤立したTiO₆ユニットとSi₃O₉リングにより構成されるベニトアイト(BaTiSi₃O₉)は1907年にカリフォルニアで発見された鉱物であり⁶⁾、UV照射下において強い青色発光を示すことが知られている(図2上)^{7,8)}。ベニトアイトは蛇紋岩中に生成するが、蛇紋岩は地殻変動により生じる変成岩である。このことから、ベニトアイトは変成作用(高温・高圧)の条件下で結晶化することが理解できる。実際に著者らは量論組成粉体を用いた高圧合成(約5 GPa)を試みたが、この圧力条件ではベニトアイト相の形成は確認されなかった⁹⁾。一方で、高圧相シリケート鉱物のSiサイトをGeで置換するにより合成条件を低圧化できることから¹⁰⁾、BaTiSi₃O₉組成においてGe置換すること

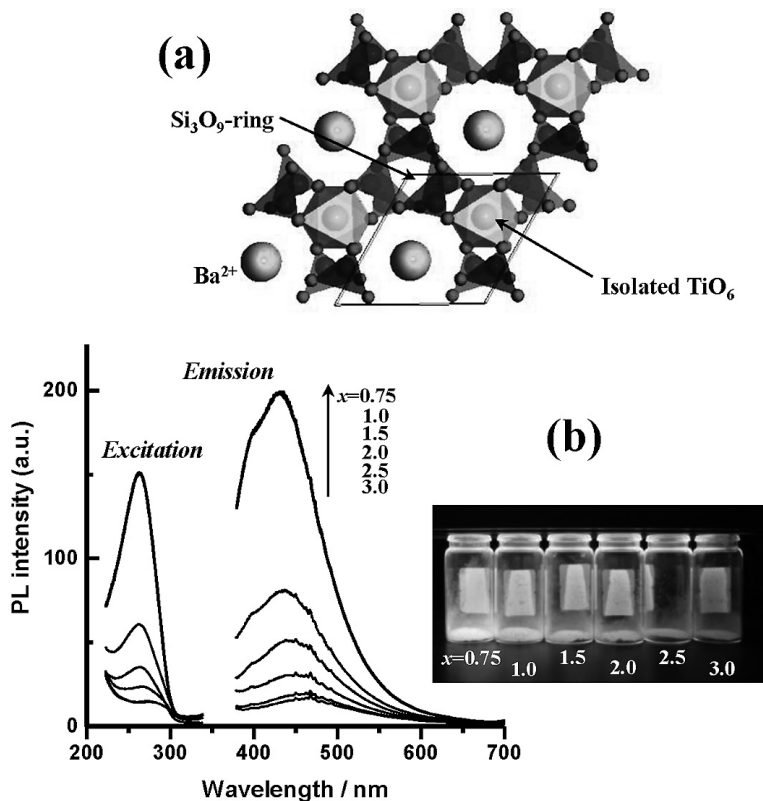


図3 (a)ベニトアイトの結晶構造。(b)合成ベニトアイト相 ($\text{BaTiSi}_{3-x}\text{Ge}_x\text{O}_9$) の発光特性。UV 光照射下 (254 nm) における写真も併せて示す。

でベニトアイト相の安定化を試みた。上述のように $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ 組成においては固相反応法によりベニトアイト相は得られなかったが、Ge 置換量 $x=0.75$ ($\text{BaTiSi}_{3-x}\text{Ge}_x\text{O}_9$ 組成) においてベニトアイト相の単相析出を粉末 X 線回折 (XRD) 分析により確認した。また UV 光照射下において、この Ge 安定化ベニトアイトから 430 nm にピークを有する明瞭な青色発光が室温において観察された (図 3)。これは配位多面体中の O^{2-} から Ti^{4+} の d 軌道への CT 遷移 ($\text{O}^{2-} - \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{O}^- - \text{Ti}^{3+}$) による励起と、その後の ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^1\text{A}_1$ 遷移 (緩和) によるものと解釈される⁴⁾。さらに Ge 置換を進めると、 $x=2.0$ においてベニトアイト相からテトラジャーマネート (tetragermanate; BaGe_4O_9) 相への転移が確認され、発光強度は著しく減少した。

ベニトアイトと同形の天然鉱物のであるバジ

ライト ($\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$) とパプスタイト ($\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$) も UV 光励起により室温発光を示す^{11,12)}。またベニトアイトと異なり、これら鉱物は固相反応法による合成が可能である。上記鉱物の ZrO_6 および SnO_6 八面体サイトへ Ti^{4+} を置換した多結晶体を合成し光物性を調査した結果、UV 励起により 430–440 nm 付近にピークを有する強い青色発光が確認された (図 4)。特にバジライト相の $\text{BaZr}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{Si}_3\text{O}_9$ においては 70% を超える内部量子収率が得られ、これは報告されているベニトアイト族の中で最も高い値である¹³⁾。さらに置換量 $x=0.005-0.03$ の範囲において、UV 光停止後に青色発光が持続する残光 (蓄光) 特性を見出した^{14,15)}。現行の SrAl_2O_4 系蓄光体には希土類イオンが包含されているが、このベニトアイト族結晶の発光・残光メカニズムを解明することは今後の希土類フリー蓄

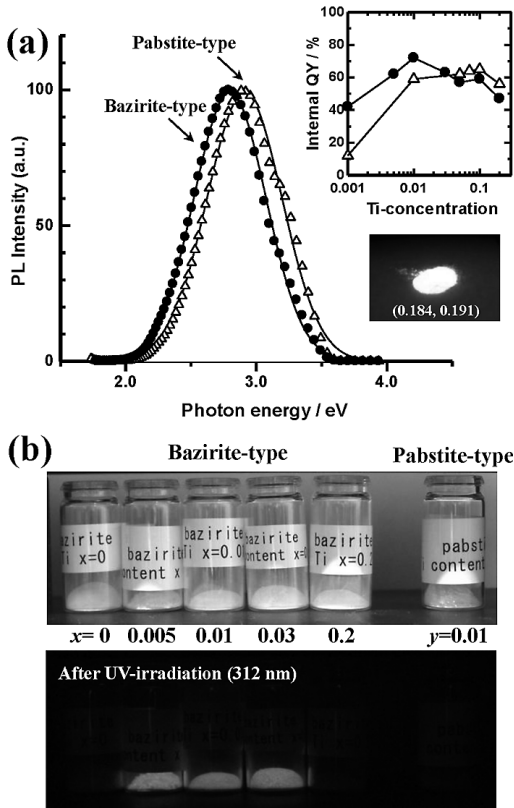


図4 (a)合成バジライト相 ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}_3\text{O}_9$) とパブスタイト相 ($\text{BaSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}_3\text{O}_9$) の発光スペクトル ($x=y=0.01$) およびそれら内部量子収率の組成依存性。図中の●と△はそれぞれバジライト相とパブスタイト相に対応する。発光スペクトルの励起はおよそ 4.77 eV (260 nm)。UV 光照射下 (254 nm) における合成バジライト相 $x=0.01$ の写真も併せて示す (写真中の数値は色度座標)。 (b) 自然光 (上) および UV 照射停止後 (下) の合成粉末試料。

光体開発において重要な意味を持つと考えられる。

4. TiO_5 ピラミッドを有する結晶相

ベニトアイト以外の $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系の天然鉱物としてフレズノイト ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) が存在する。この鉱物の特徴的な構造として、頂点に短い Ti-O 結合を有するピラミッド型 TiO_5 が挙げられる¹⁶⁾。フレズノイト構造はこれら TiO_5 ユニットが c 軸方向に整列することで大きな自発分極を誘起することか (図 5 a) ら、フレズノイト族結晶は優れた圧電性や非線形光

学特性を示し、特に同形結晶である $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ が析出した表面結晶化ガラスから LiNbO_3 級の高い二次光非線形性が確認されている^{17,18)}。ピラミッド型 TiO_5 の一つ一つは孤立ユニットとして見なすことが可能であり、この天然鉱物においても室温で発光を呈する (図 2 下)。著者らはフレズノイトの量論組成ガラスが高い核形成能を有することに着目し¹⁹⁾、結晶化ガラス法によるフレズノイトの合成を試みた。その結果、フレズノイト単相が析出した透明ナノ結晶化ガラスの作製に成功し、Q スイッチ YAG レーザーを照射すると第二高調波発生 (SHG) に相当する高強度の緑色発光 (532 nm) が観測された (図 5 b)。さらに UV 光照射下において明瞭な青白色発光を呈した^{20,21)}。この発光の起源もベニトアイトと同様のエネルギー遷移 (${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^1\text{A}_1$) によるものと推察される。フレズノイト構造ではないが TiO_5 ユニットを持つ $\text{Cs}_2\text{TiP}_2\text{O}_8$ 相からも SHG と室温発光の両方が確認されているが、その SHG 活性は非常に小さい²²⁾。このことから高い光非線形性と発光特性を兼備するフレズノイト結晶は、フォトンクス応用の面から極めて有用な材料であると言える。またベニトアイトやフレズノイトにおける高い消光温度の原因であるが、これは Ti-O ユニットの連結による d 軌道の重なりが無いもしくは少ないため、孤立ユニット中の localized exciton のエネルギー回遊が阻害されるためと解釈できる。

バナジウムイオン (V^{4+}) はイオン半径が Ti^{4+} と近く、ピラミッド型 VO_5 ユニットの有する天然鉱物が存在することが知られている。その中で鈴木石 (BaVSi_2O_7) は孤立した鏡面对称の VO_5 ペアを有しており (図 6)、このようなユニークな配位構造から新奇光機能性の発現が期待される。そこで鈴木石型 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ の合成および発光特性についても検討した。 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 組成において固相反応法による合成を試みた結果、 $1160\text{ }^\circ\text{C}$ 以上で鈴木石に類似した XRD パターンが得られた。この $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 相の拡散

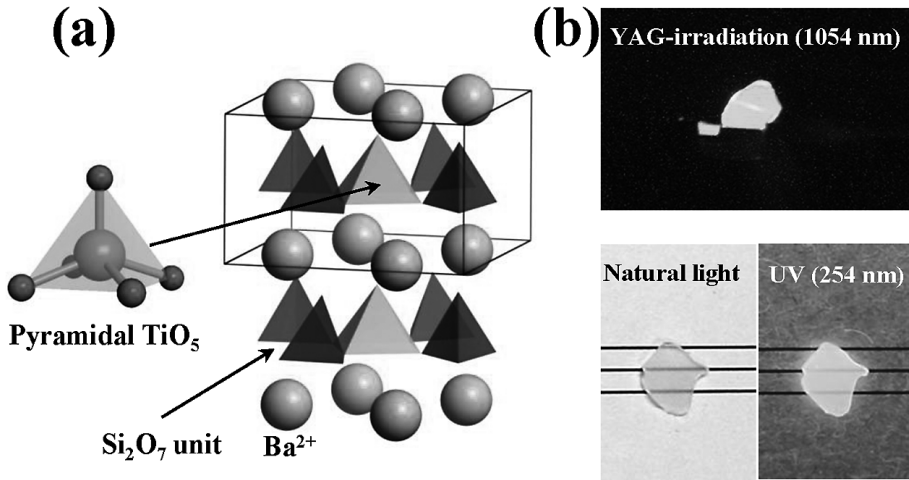


図5 (a) フレスノイトの結晶構造。(b) フレスノイトナノ結晶化ガラスからのSHG (上) および青白色発光 (下)。写真のナノ結晶化試料はフレスノイトの量論組成ガラスを770°Cで1時間熱処理することで得られた。

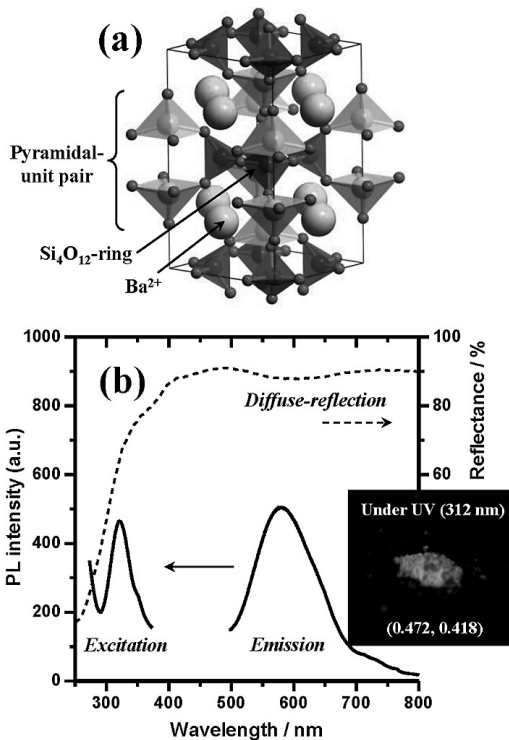


図6 (a) 鈴木石の結晶構造。(b) 鈴木石型 $BaTiSi_2O_7$ の光学特性。UV 照射下 (312 nm) における合成した $BaTiSi_2O_7$ 相の写真も併せて示す (写真中の数値は色度座標)。

反射スペクトルを測定したところ、光学バンドギャップ付近に Ti-O ユニットの酸素欠陥に由来するショルダーが観測された (図6)。また発光スペクトルにおいて 580 nm に極大を持つブロードなバンドが検出され、UV 光照射下でのオレンジ発光を視認した²³⁾。チタン酸塩結晶における室温オレンジ発光はこの $BaTiSi_2O_7$ 相が初めてであり、発光寿命などの結果からこの発光は TiO_5 ペア構造とそれら酸素欠陥の協奏的效果によるものと結論付けている²⁴⁾。

5. おわりに

遷移金属イオンや欠陥導入により配位多面体を修飾することで、無機材料へ多彩な発光特性を賦与することが可能である²⁵⁻²⁷⁾。しかしながら、配位多面体と光物性発現との関連についての統一的理解は未だ途上段階にあり、本研究における新規物質探索とその光物性評価によるアプローチは学術的意義を有するものと考えている。また最近では多成分系ガラスの無秩序/不均一構造を利用した配位多面体修飾の可能性も報告されており、結晶化や組成自由度などガラスの特質を生かした発光材料創製も確立されつつある²⁸⁻³⁰⁾。これらは白色 LED や太陽電池セ

ルの高効率化への応用も試みられており³¹⁻³³⁾、
 今後は希土類フリー発光体が持つ環境・エネルギー分野への展開が期待される。

謝辞

本研究の一部は、東京理科大学の曾我公平准教授および小西智也研究員（現阿南高専准教授）、東北大学藤原研究室の岩崎謙一郎氏に協力を賜った。また本稿での結晶構造は VESTA により描画されている³⁴⁾。

参考文献

- 1) Y. Kanazawa and M. Kamitani, *J. Alloys Comp.* 408-412, 1339 (2006).
- 2) J. Yu et al., *Chem. Mater.* 15, 2169 (2006).
- 3) 余野ら, *固体物理* 41, 187 (2006).
- 4) Y. Takahashi et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* 114, 313 (2006).
- 5) D. Kan et al., *Nat. Mater.* 4, 816 (2005).
- 6) G. D. Louderback, *Univ. Calif. Bull. Dept. Geol.* 5, 149 (1907).
- 7) B. M. Laurs et al., *Gem. Gemol.* 33, 166 (1997).
- 8) M. Gaft et al., *Phys. Chem. Miner.* 31, 365 (2004).
- 9) Y. Takahashi et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* 116, 1143 (2008).
- 10) F. Dacheville and R. Roy, *Am. J. Sci.* 258, 225 (1960).
- 11) B. R. Young et al., *Miner. Mag.* 42, 35 (1978).
- 12) E. B. Gross et al., *Amer. Miner.* 50, 1164 (1965).
- 13) K. Iwasaki et al., *Opt. Express* 17, 18054 (2009).
- 14) Y. Takahashi et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* 116, 1104 (2008).
- 15) K. Iwasaki et al., *Key Eng. Mater.* 445, 221 (2010).
- 16) P. B. Moore and J. Louisnathan, *Science* 156, 1361 (1967).
- 17) Y. Takahashi et al., *Appl. Phys. Lett.* 81, 223 (2002).
- 18) Y. Takahashi et al., *J. Appl. Phys.* 95, 3503 (2004).
- 19) A. A. Cabral et al., *J. Non-Cryst. Solids* 343, 85 (2004).
- 20) Y. Takahashi et al., *Appl. Phys. Lett.* 86, 091110 (2005).
- 21) Y. Takahashi et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* 113, 419 (2005).
- 22) M. Wiegel and G. Blasse, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 30, 837 (1993).
- 23) Y. Takahashi et al., *Appl. Phys. Lett.* 88, 151903 (2006).
- 24) Y. Takahashi et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* 116, 1104 (2008).
- 25) T. Uchino and D. Okutsu, *Phys. Rev. Lett.* 101, 117401 (2008).
- 26) X. Meng et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* 116, 1147 (2008).
- 27) M. L. Moreira et al., *Chem. Phys. Lett.* 473, 293 (2009).
- 28) Y. Takahashi et al., *Appl. Phys. Lett.* 97, 071906 (2010).
- 29) H. Masai et al., *Appl. Phys. Express* 3, 082102 (2010).
- 30) Y. Takahashi et al., *Appl. Phys. Lett.* 98, 221907 (2011).
- 31) Y. Takahashi et al., *Opt. Mater. Express* 1, 372 (2011).
- 32) H. Masai et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* 119, 726 (2011).
- 33) Y. Takahashi et al., *Funct. Mater. Lett.* (in press).
- 34) K. Momna and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* 44, 1272 (2011).