

[研究論文] チタンをドープした $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$ の蛍光と
 フォトクロミズム
 ——材料分析室利用研究成果、その XXVIII(7)——

竹本稔・忠地翼

応用化学科

Photoluminescence and Photochromism in Ti-doped $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$
 -- Research works accomplished by using materials analysis facilities: XXVIII(7) --

Minoru TAKEMOTO, Tsubasa TADACHI

Abstract

Many researches for stannate phosphors have been reported in which Ti^{4+} ions are doped as fluorescent ions. In this study, we attempted to synthesize a new phosphor based on $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$, which was found recently, as a host crystal and Ti^{4+} ions as fluorescent ions. It was revealed that the host crystal $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$ itself, which does not contain Ti^{4+} , exhibits fluorescence under irradiation with ultraviolet light, and that Ti^{4+} -doped $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$ shows different fluorescence from the host crystal. A phenomenon in which the emission intensity declined after ultraviolet irradiation for a long period of time was observed in all the samples, and coloration of the sample was observed simultaneously. We propose the generation of optical absorption sites by ultraviolet irradiation as a mechanism for the decline of emission intensity and the coloration.

Keywords: 蛍光体、フォトクロミズム、スズ酸塩

1. はじめに

近年、白色 LED が新しい照明器具として、また液晶パネルの光源として急速に普及が進んでいる。その白色 LED は現在青色 LED と蛍光体を組み合わせて製造されている。このため、蛍光体の需要はますます増加している。ところで、白色 LED から発せられる白色光は青色 LED からの青色光とその青色光の励起によって蛍光体から発せられる蛍光との混合光であるため、その輝度や演色性は蛍光体の性能によるところが大きい。このため、今日、蛍光体の研究開発が盛んにおこなわれている。

蛍光体の多くはホストとなる結晶に発光元素を導入して構成されている。そして発光元素としては希土類元素が使用されている。希土類元素は地殻中の埋蔵量が少なく、かつ産出地が偏っていることなどから将来の安定的な供給が不安視されている。このことから発光元素は当然のこと、ホスト結晶についても希土類元素などの希少元素を用いず、比較的安定的な供給が期待できる元素から構成され

る蛍光体の開発を進めていくことは重要であると私たちは考える。本研究ではホスト結晶としてスズ酸塩を採用した。ホスト結晶としてスズ酸塩を採用して蛍光体が合成された例としては $A_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [1], $\text{Ca}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{SiO}_5$ [2], $\text{Mg}_2\text{SnO}_4: \text{Ti}^{4+}, \text{Mn}^{2+}$ [3], $\text{CaSnO}_3: \text{Pr}^{3+}$ [4],

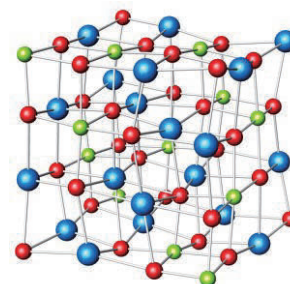


Fig. 1 Crystal structure of $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$. Blue, green and red spheres indicate Na^+ , Sn^{4+} and O^{2-} ions, respectively.

CaSnO₃:Tb³⁺, Mg²⁺ [4]などが挙げられる。近年、Fig. 1 に示す Na₄Sn₃O₈ [5] というスズを含む複合酸化物が見出されたが、これをホスト結晶として用いた例は報告されていない。そこで本研究では Na₄Sn₃O₈ をホスト結晶、Ti を発光元素とする新しい蛍光体の開発を試みた。結果として紫外線照射下で発光する新しい蛍光体の合成に成功したが、その蛍光は紫外線照射の継続によって失われ、代わりに着色が確認された。本論文ではその蛍光体の合成とキャラクターゼーション、そして蛍光特性の測定結果を報告し、蛍光の喪失とフォトクロミズムの発現についてそれらの機構を提案する。

2. 実験方法

Na₂CO₃ (純度 99.8%、Wako)、SnO₂ (純度 99.99%、高純度化学)、ルチル型 TiO₂ (純度 99.9%、高純度化学) を組成が Na₄(Sn_{1-x}Ti_x)₃O₈ ($x=0\sim 0.03$) になるように化学量論比で秤量した。秤量した試薬をめのう乳鉢を用いてエタノール中で湿式混合した。乾燥後、混合粉の一部を圧力 200 MPa で直径 10 mm、高さ 5 mm のペレットに成型した。アルミナるつぼ中でペレットと同一組成の混合粉の中にペレットを埋め込み、アルミナのふたを被せた。これを大気中 1300 °C、6 時間保持して焼成した。

得られた試料を粉末 X 線回折装置 (RINT2500VHF、Rigaku) で生成相の同定を行った。UV ランプからの紫外線 (254 nm) を照射し、目視で蛍光を観察した。分光蛍光光度計 (FP-8300、日本分光) を使い、200 nm ~ 900 nm の波長範囲で励起・発光スペクトルを測定した。ローダミン B および標準ハロゲン光源によってこれらのスペクトルを補正した。また、蛍光強度の時間変化を測定した。紫外可視分光光度計 (U-4000、Hitach) で拡散反射率 R を測定し、拡散反射関数 $f(R) = (1 - R)^2 / (2R)$ を計算して光の波長に対してプロットし、光吸収スペクトルとした。

3. 実験結果と考察

いくつかの試料について粉末 X 線回折測定の結果を Fig. 2 に示す。すべての試料において Na₄Sn₃O₈ 相が主相として生成していることが確認できた。その他の試料も同様であった。

Fig. 3 に紫外線 (254 nm) 照射時の試料の発光のようすを示す。Ti を導入をしていない試料 ($x=0$)、および導入した試料 ($x>0$)、いずれにおいても青色の蛍光が観測された。しかし、紫外線の照射を継続すると、時間と共に蛍光強度が減衰する現象が観察された。 $x=0$ は減衰が著しく、数秒後には目視による蛍光が観測できなくなった。

Fig. 4 にいくつかの試料の励起・発光スペクトルを示す。 $x=0$ では励起波長 280 nm で、波長 435 nm を中心とする幅広い発光バンドが測定された。1300 °C で焼成してこれらの試料は合成された。したがってわずかな還元によって試料中に Sn²⁺ が生成している可能性がある。Sn²⁺ は紫外線

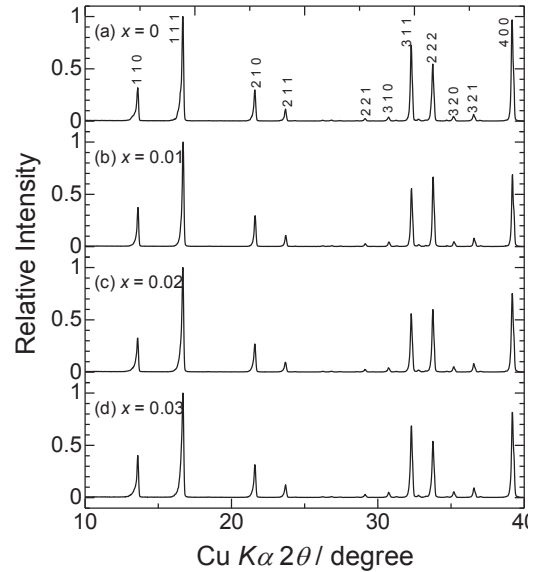


Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of Na₄(Sn_{1-x}Ti_x)₃O₈.

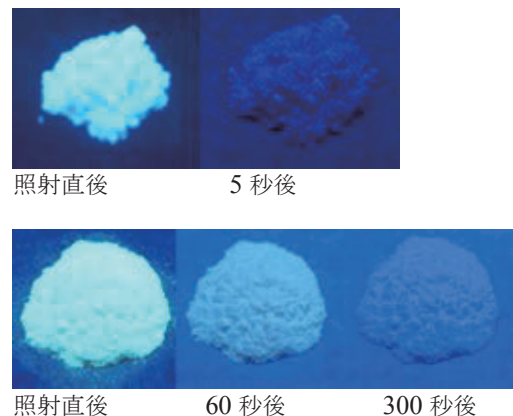


Fig. 3 Emission during irradiation of UV (254 nm), $x=0$ (upper) and $x=0.002$ (lower).

励起によって蛍光を発する [6]。そのため、この蛍光は試料中に存在する Sn²⁺ によるものと推測される。 $x>0$ の試料では組成に関係なく励起波長 280 nm で、波長 490 nm を中心とする幅広い発光バンドが測定された。蛍光の波長が $x=0$ とは異なることから、この蛍光は Ti によるものと考えられる。空气中、1300 °C で合成されたことから試料中での Ti の状態として Ti⁴⁺ または Ti³⁺ が考えられる。一般的に前者は隣接する O²⁻ から Ti⁴⁺ への電荷移動によって青色の蛍光 [7]、を後者は励起状態 ²E から基底状態 ²T_{2g} への d-d 遷移に伴って赤色の蛍光を示す [8]。測定された発光の波長域から、この蛍光は試料中の Ti⁴⁺ によるものと考えられる。

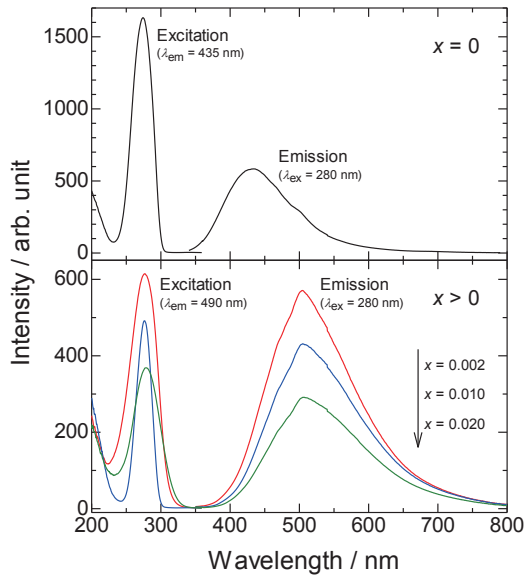


Fig. 4 Excitation and emission spectra of $\text{Na}_4(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{O}_8$.

通常、励起スペクトルの最大強度と発光スペクトルの最大強度は一致するが、図を見るとすべての試料で蛍光スペクトルの最大強度が励起スペクトルの最大強度よりも低くなっており、 $x=0$ の試料ではそれらの差が顕著である。Fig. 5に励起スペクトルと発光スペクトルの最大強度の組成変化を示す。前述のとおり発光スペクトルの強度は励起スペクトルの強度よりも常に低く測定されており、その差は $x=0$ の試料で顕著である。すべての試料について、励起スペクトルの測定後に発光スペクトルの測定を行っている。いずれも短波長から長波長という方向で波長をスキャンしながら測定を行っている。つまり、試料はまず励起スペクトルの測定時に紫外線の照射を受け、さらに発光スペクトルの測定中、紫外線の照射を受ける。このため発光バンドが測定される際には蛍光特性が低下し、発光スペクトルの強度が低く測定されたと考えられる。

また、通常、蛍光体においてはその蛍光強度の発光元素導入量依存性は最適値までは導入量とともに増加し、最適値を超えると濃度消光のため減少する。しかし、本研究の試料では Ti^{4+} 導入量(x)の増加とともに単調に発光強度が減少するという傾向が見られる。

Fig. 6にいくつかの試料について、励起光の照射を継続して測定した発光強度の時間変化を示す。 $x=0$ の強度の減衰が顕著であり、 $x=0$ ほどではないが $x>0$ も減衰が見られた。また、 x の増加と共に蛍光強度が減衰しにくくなっていく傾向が見られた。

一連の蛍光特性の測定を終えた試料は着色していた。つまり、本研究の試料は蛍光を示すだけでなくフォトクロミズムも示すことが分かった。そこで、254 nmの紫外線を20分間意識的に照射した試料について光吸収スペクトル

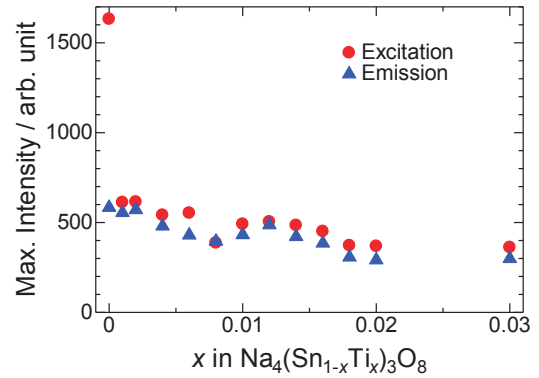


Fig. 5 Compositional variation of maximum intensity of excitation and emission spectra.

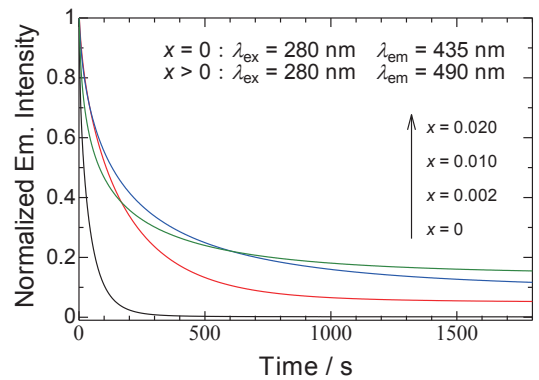


Fig. 6 Time evolution of maximum intensity of emission.

を測定し、合成したてで紫外線を照射していない試料と比較した。測定結果を Fig. 7に示す。合成したてで紫外線を照射していない試料はいずれも可視光域でほとんど光吸収を示さない(図中の”Absorption(Before UV)”)が、紫外線を照射した試料は可視光域で幅広く光を吸収している(図中の”Absorption(After UV)”)。また、Tiを導入していない試料($x=0$)とTiを導入した試料($x=0.010$)とでスペクトルの形状に違いはない。比較のために Fig. 7には発光スペクトルも示している。光吸収の波長域と発光の波長域が重なっていることが分かる。したがって紫外線を照射すると試料中に何らかの光吸収サイトが生成し、これが発光を吸収するため、紫外線の照射とともに発光強度が低下する可能性がある。また $x=0$ と0.010を比較すると前者の方が後者よりも発光波長域における光吸収が若干ではあるが強い。このためTi導入試料と比較してTiを導入していない試料の方が紫外線照射による発光の減衰が著しいものと思われる。さらに $x=0$ の試料で測定されていた発光バンドが紫外線の照射によって減衰が著しいため、Fig. 4で示したように、 $x>0$ の試料ではこの発光が測定されなかつ

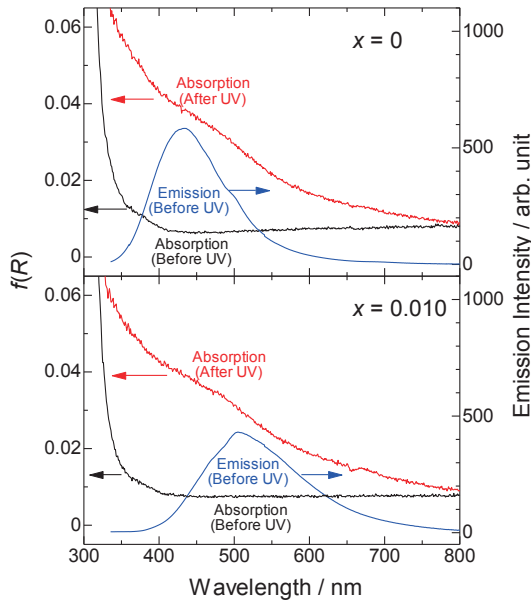


Fig. 7 Absorption spectra ($f(R)$) and emission spectra before and after UV (254 nm) irradiation.

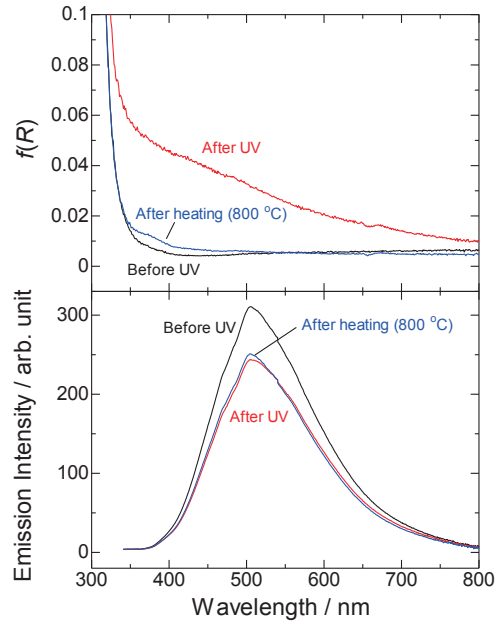


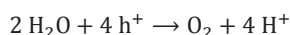
Fig. 8 Absorption spectra ($f(R)$, upper) and emission spectra (lower) of $x = 0.018$ sample before and after UV (254 nm) irradiation, and after heating at 800 °C.

たのではないかと推測される。

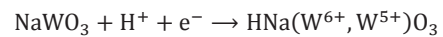
通常の無機フォトクロミック物質では紫外線照射によって励起された電子が物質中の陰イオン欠損に捕獲されることによってフォトクロミズムが発現するため、着色後に 200 °C 程度まで温度を上げると脱色する。しかし、本研究の試料では 200 °C 程度の温度では脱色しなかった。試みに $x = 0.018$ の試料について、紫外線照射によって着色させた後、800 °C で加熱した。光吸収スペクトルと発光スペクトルの測定結果を Fig. 8 に示す。Fig. 7 と同様、紫外線の照射によって可視光域に光吸収が確認され、その光吸収は 800 °C での加熱によって消失している。一方、発光強度は 800 °C での加熱により、若干増加している。以上の事から本研究試料で観察されたフォトクロミズムは通常の無機フォトクロミック物質のそれとは異なるものであると推測される。800 °C で加熱しても発光強度が十分に回復しないことから、紫外線照射による試料の何らかの化学的な変化が考えられる。

ナトリウムを含む複合金属酸化物が紫外線の照射によりフォトクロミズムを示す例としてタングステン酸ナトリウム NaWO_3 が挙げられる。これは次に示すメカニズムでフォトクロミズムを示す[9]。

紫外線の照射によって正孔が生成し、これと試料に吸着した水とが反応し、プロトンが生成する。



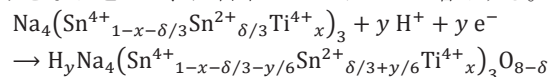
タングステン酸ナトリウムがこのプロトン、および紫外線の照射により生成した電子を取り込み、その結果試料中のタングステンが一部還元される。



この W^{5+} が可視光を吸収し、青色を呈する。

Wang ら[10]は、 $[\text{Eu}(\text{SiW}_{10}\text{MoO}_{39})_2]^{13-}$ とアガロースとの複合体において蛍光特性を調べている。この複合体は、紫外線を照射すると Eu^{3+} による蛍光を示す。紫外線の照射を継続すると蛍光強度が減少し、同時に可視光域で吸収が見られるようになる。すなわち着色を示すようになる。このような変化は本研究の試料と同様である。Wang らは、この現象を次のように説明している。紫外線照射により、錯体 $[\text{Eu}(\text{SiW}_{10}\text{MoO}_{39})_2]^{13-}$ と緩く結合したアガロースから水素が脱離し、その水素が錯体と結合する。さらに、水素を失ったアガロースは錯体に対して電子を供与する。この電子供与により錯体中の W または Mo の酸化数が +6 から +5 に変わり、生成する W^{5+} または Mo^{5+} が可視光を吸収する。 Eu^{3+} による蛍光はこれらのイオンにより吸収されるため、全体として蛍光は示さなくなるとともに、着色が観察されるようになる。

以上を参考にして、本研究の試料における蛍光とフォトクロミズム発現のメカニズムとして次を提案する。まず合成したての試料は一部還元されており、化学式は $\text{Na}_4(\text{Sn}^{4+}_{1-x-\delta/3}\text{Sn}^{2+}_{\delta/3}\text{Ti}^{4+}_x)\text{O}_{8-\delta}$ と表される。この状態では Sn^{2+} と Ti^{4+} が発光イオンして機能する。紫外線を照射すると次のように試料に吸着した水から生成したプロトンと電子を取り込んで、試料中の Sn^{2+} イオンが増加する。



これは試料中の Sn^{2+} の増加を意味する。このことによつて濃度消光が起こり、 Sn^{2+} は発光イオンとして機能しなくなる。代わりに光吸収サイトとして機能し、 Sn^{2+} や Ti^{4+} の発光強度を減衰させ、同時に着色の原因となる。

4. まとめ

$\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$ 、およびこれに Ti を導入した試料を合成し、それらの蛍光特性を調べた。 $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$ では Sn^{2+} によると思われる蛍光を、Ti を導入した試料では Ti^{4+} によると思われる蛍光を検出した。いずれの試料においても、紫外線の照射を継続すると発光強度は減衰した。さらに発光が減衰した試料においては着色が観察された。詳細な研究が必要であるが、紫外線の照射によって試料中の Sn^{2+} が増加し、これが光吸収サイトとして機能することによって、試料の蛍光特性を減衰させ、着色の原因になると考えられる。

参考文献

- [1] T. Yamashita and K. Ueda: Blue photoluminescence in Ti-doped alkaline-earth stannates, *J. Solid State Chem.* 180, 1410, (2007).
- [2] S. Abe, H. Yamane and H. Yoshida: Synthesis and photoluminescence of Ca-(Sn,Ti)-Si-O compounds, *Mater. Res. Bull.* 45, 367, (2010).
- [3] G. Li, X. Zhang, C. Peng, M. Shang, D. Geng, Z. Cheng and J. Lin: Cyan-emitting Ti^{4+} - and Mn^{2+} -coactivated Mg_2SnO_4 as a potential phosphor to enlarge the color gamut for field emission display, *J. Mater. Chem.*, 21, 6477, (2011).
- [4] T. Nakamura, M. Shima, M. Yasukawa and K. Ueda: Synthesis of Pr^{3+} doped or Tb^{3+} -Mg codoped CaSnO_3 perovskite phosphor by the polymerized complex method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 61, 362, (2012).
- [5] M. Iwasaki, H. Takizawa, K. Uheda and T. Endo: Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$: *J. Mater. Chem.* 12, 1068, (2002).
- [6] 小林洋志: 現代人の物理 7 発光の物理、朝倉書店、46, (2000).
- [7] M. Gaft, L. Nagli, G. Waychunas and D. Weiss: The nature of blue luminescence from natural benitoite $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$, *Phys. Chem. Minerals*, 31, 365, (2004).
- [8] S. García-Revilla, F. Rodríguez, R. Valiente and M. Pollnau: Optical spectroscopy of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ single crystal under hydrostatic pressure. The influence on the Jahn-Teller coupling, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 447, (2002).
- [9] T. Gao and Bjørn: Visible-Light-Driven Photochromism of Hexagonal Sodium Tungsten Bronze Nanorods, *J. Phys. Chem. C*, 117, 13753, (2013).
- [10] Z. Wang, Y. Ma, R. Zhang, A. Peng, Q. Liao, Z. Cao, H. Fu and J. Yao: Reversible luminescent switching in a $[\text{Eu}(\text{SiW}_{10}\text{MoO}_{39})_2]^{13-}$ -agarose composite film by photosensitive intramolecular energy transfer, *Adv. Mater.* 21, 1737, (2009).