

ノート

$\text{Bi}_2\text{CaTa}_2\text{O}_9$ から剥離した酸化物ナノシートの発光特性

萩原 英久、野澤 一徳、早川 克明

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190

Photoluminescence Property of Oxide Nanosheet Exfoliated from $\text{Bi}_2\text{CaTa}_2\text{O}_9$

Hidehisa Hagiwara, Ittoku Nozawa, Katsuaki Hayakawa

Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Promotion of Research,
University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama, 930-8555, Japan

(Received March 30, 2019; accepted October 31, 2019)

Abstract

$\text{CaTa}_2\text{O}_7:\text{Bi}$ nanosheet (BCT-NS) was prepared from aurivillius-structured $\text{Bi}_2\text{CaTa}_2\text{O}_9$ (BCT) by protonation and exfoliation treatment. By treating BCT with hydrochloric acid, Bi_2O_3 layer in BCT was dissolved, and the amount of Bi was further decreased during the exfoliation treatment. From an EDX analysis, the doping concentration of Bi in BCT-NS was determined about 0.3 mol%. With excitation 310 nm, broad photoluminescence band peaking at 500 nm was observed in the range of 450-650 nm. Fluorescence lifetime measurement monitored at 430, 470, and 530 nm revealed that a single type of Bi luminescence center exists in BCT-NS.

1. 緒言

蛍光体とは外部からのエネルギーを受けて発光する物質であり、LED や蛍光灯等の固体照明、液晶ディスプレイやシンチレーションカウンタなど、様々な用途に利用される我々の生活に欠かせない材料である。一般的な蛍光体は、母体となる結晶に賦

活剤と呼ばれるイオンを添加することで作られる。近年、省エネルギーやコストメリットの観点から蛍光灯に代えて導入されている白色 LED では、 Ce^{3+} や Eu^{2+} 等の希土類元素が賦活剤として用いられる[1]。希土類元素は、不完全に充填された 4f 電子が外側の軌道を閉める電子によって遮蔽されることで、特有の発光特性を示す。一方、希土類元素以外の賦活剤としては、基底状態では ns^2 の電子配置をとり、励起状態では s^2 電子 1 個が p 軌道に移った ns^1np^1 をとる ns^2 型イオンがあり[2]、これまでに Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Tl^+ 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} などが ns^2 型発光中心として報告されている[2,3]。本研究では、 $\text{Bi}_2\text{CaTa}_2\text{O}_9$ を剥離処理することで調製した $[\text{CaTa}_2\text{O}_7]^{2-}$ に添加された Bi^{3+} が発光中心として作用することを見出したため、本稿で報告する。

2. 実験

2.1. 試料調製

$\text{Bi}_2\text{CaTa}_2\text{O}_9$ (BCT) の合成には、固相反応法を用いた。出発原料には、 Bi_2O_3 (99.9%、和光純薬工業)、 CaCO_3 (99.9%、和光純薬工業)、 Ta_2O_5 (99.9%、高純度化学研究所) を用いた。各種出発原料を量論比 ($\text{Bi}:\text{Ca}:\text{Ta} = 2:1:2$) となるように秤量し、アルミナ乳鉢で 10 min ほど混合した。混合した原料粉末をアルミナのつぼに入れ、 900°C で 4 時間、空気焼成した。 $\text{Bi}_2\text{CaTa}_2\text{O}_9$ のプロトン交換体 (H-BCT) は、BCT を 3M の HCl に加え、振とう器を用いて室温で 5 日間処理することで調製した。プロトン交換体の剥離には 0.1M のエチルアミン水溶液を用い、プロトン交換時と同様に室温で 5 日間振とうした後、10 分間超音波で処理した。剥離処理後の試料 (BCT-NS) を含む溶液は 3000 rpm で 3 分間遠心分離し、未剥離の H-BCT を除去した。

2.2. 物性評価

調製した試料の結晶構造は粉末 X 線回折 (XRD: X'pert, Philips) を用いて評価した (線源: Cu K α 、管電圧: 45 V、電流: 40 mA)。形状観察や組成分析は、エネルギー分散型 X 線分光器付きの走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX: JSM-6701F, JEOL) で行った。発光スペクトルは分光蛍光光度計 (F-7000、日立製作所) で測定した。粉体試料は付属の石英セルを用いて測定し、剥離後の試料は溶液を石英板に滴下し、乾燥させてから測定した。発光寿命は、パルス LED (λ : 295 nm) を光源に用いた蛍光寿命測定装置 (TemPro、堀場製作所) で測定し、必要に応じてバンドパスフィルター (半値幅: 40 nm、朝日分光) を用いた。

3. 結果

調製した層状酸化物 (BCT) の XRD パターンを Figure 1(a)に示した。BCT の回折パターンは Bi₂SrTa₂O₉ の回折パターン[4,5]と類似しており、一般式 Bi₂A_{n-1}B_nO_{3n+3} で表されるアウリビリウス構造をとっていることが示唆された。アウリビリウス相は、Figure 2 に示すように酸化ビスマス層と擬ペロブスカイト層で構成されており、A サイトカチオンには 12 配位イオン (Ca、Sr、Ba 等)、B サイトカチオンには 6 配位イオン (V、Ti、Nb、Ta、W 等の遷移金属) をとることが知られている[6-9]。Figure 1(b)には、BCT を酸処理して調製した H-BCT の回折パターンを示した。H-BCT の回折ピークは、擬ペロブスカイト層 ([CaTa₂O₇]²⁻) のプロトン交換体に帰属された[5]ことから、BCT の HCl 処理によって酸化ビスマス層が溶出し、電荷補償でプロトンが層間に導入されたと考えられる。一方、28° 付近には母相である BCT 由来のピークが確認されており、本研究の酸処理条件では一部の BCT がプロトン交換されずに残っていることが分かった。

Figure 3 には H-BCT を剥離処理することで得られた試料 (BCT-NS) の SEM 像を示した。BCT-NS は直径 2 μm 程度のシート状であったことから、H-BCT の層間にエチルアミンが挿入され、その後の超音波処理によってシ

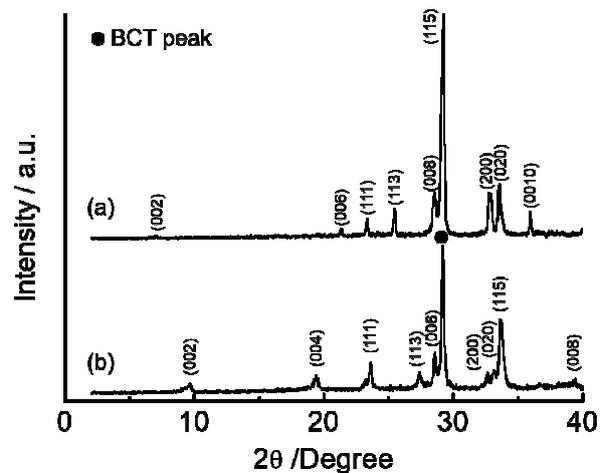


Figure 1 XRD patterns of (a) Bi₂CaTa₂O₉, (b) protonated Bi₂CaTa₂O₉.

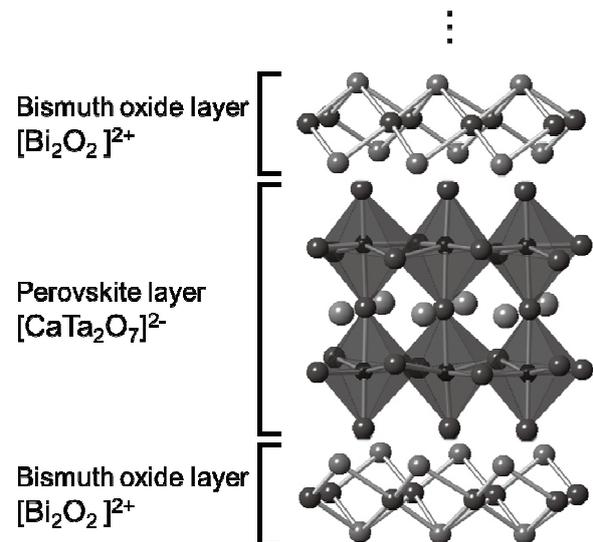


Figure 2 Crystal structure of Bi₂CaTa₂O₇.

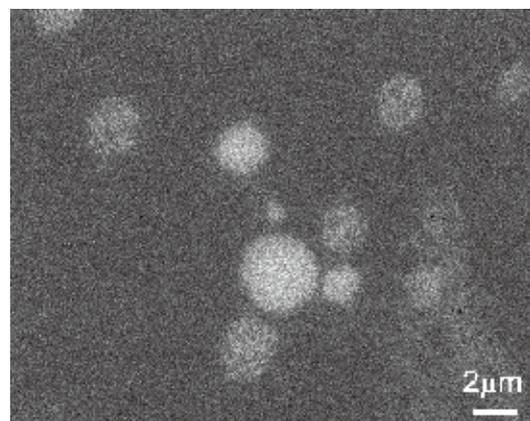


Figure 3 SEM image of BCT-NS on Si wafer.

一ト状に剥離したと考えられる。さらに、EDX 分析により各試料の組成を調べたところ、BCT では $\text{Bi} : \text{Ca} : \text{Ta} = 1.69 : 1.03 : 2$ であったのに対し、H-BCT では $\text{Bi} : \text{Ca} : \text{Ta} = 0.64 : 0.92 : 2$ 、BCT-NS では $\text{Bi} : \text{Ca} : \text{Ta} = 0.03 : 0.59 : 2$ となった。プロトン交換処理の前後で Ta に対する Bi 量が低下しており、前述の酸化ビスマス層の溶出が示唆された。また、剥離処理によっても Ta に対する Bi 及び Ca 量は低下した。主成分が $[\text{CaTa}_2\text{O}_7]^{2-}$ とみられる BCT-NS からも Bi が検出された。これは、試料調製の際に A サイトに置換した Bi^{3+} に由来する[10]と推測され、BCT-NS の発光特性に影響を与えると考えられる。

Figure 4 に BCT、H-BCT、BCT-NS の発光スペクトル (λ_{ex} : 310 nm) と BCT-NS の励起スペクトル (λ_{em} : 500 nm) を示した。BCT-NS からは 500 nm にピークを有する緑色発光が観測されており、その強度はプロトン交換および剥離処理後に増加した。これは、酸処理によって層間の酸化ビスマス層が除去され、さらに剥離処理によって Ca サイトに置換した Bi^{3+} イオン間の距離が広がったことで、濃度消光の影響が低下したためと考えられる。また、BCT-NS の発光スペクトルには 365 nm 付近から立ち上がるブロードな発光も含まれている。この発光は BCT および H-BCT のスペクトルでも観測されており、 $[\text{CaTa}_2\text{O}_7]^{2-}$ と類似した結晶構造・電子構造を有する $\text{H}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7$ も同様の位置にブロードな発光を示す[11,12]ことから、いずれの試料にも共通する $[\text{CaTa}_2\text{O}_7]^{2-}$ ユニッ

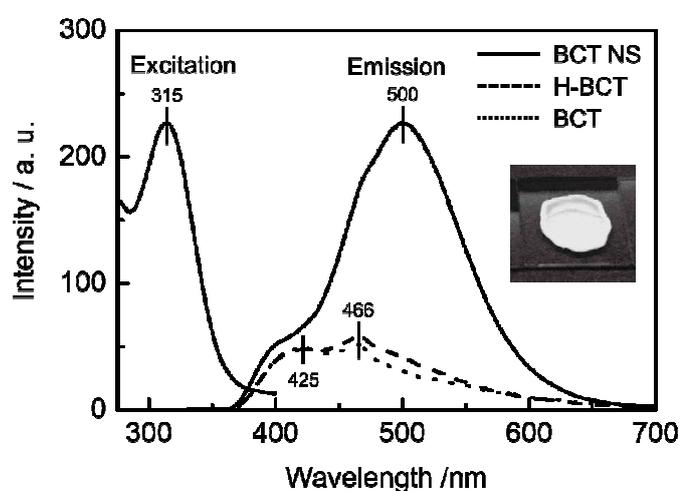


Figure 4 Excitation and emission spectra of BCT powder, H-BCT powder, and BCT-NS attached on quartz substrate. Inset: BCT-NS on quartz substrate under UV light irradiation (λ : 365 nm).

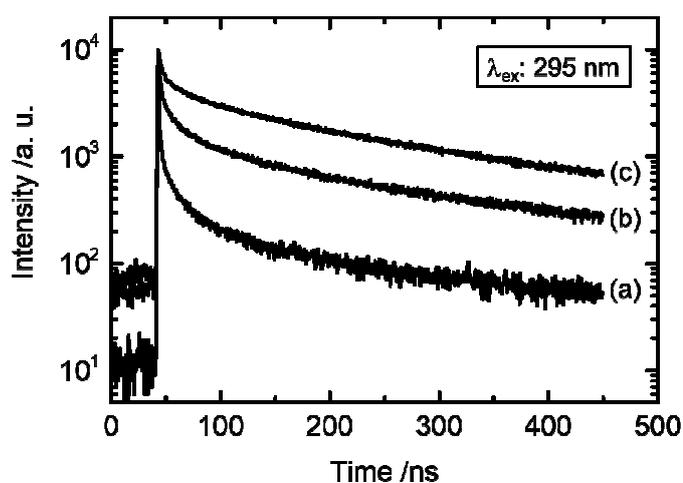


Figure 5 Fluorescence decay curves of BCT-NS monitored at (a) 430 nm, (b) 470 nm, and (c) 530 nm (λ_{ex} : 295 nm).

Table 1 Fluorescence decay parameters for BCT-NS monitored at 430, 470, and 530 nm

Fluorescence wavelength	Life time τ_1 /ns	Relative amplitude α_1 /%	Life time τ_2 /ns	Relative amplitude α_2 /%	Life time τ_3 /ns	Relative amplitude α_3 /%
430 nm	0.6	19.8	7.0	61.5	90.1	18.7
470 nm	1.7	7.1	11.1	15.9	77.0	77.0
530 nm	2.5	2.1	16.9	6.3	75.2	91.6

ト由来の発光であると考えられる。BCT-NS の励起スペクトルからは、315 nm を中心としたピークが観測された。このような鋭いピークは前述の H₂SrTa₂O₇ の励起スペクトルでは観測されていないことから、Bi³⁺に由来する吸収であると推測される。Figure 4 の挿入図は、石英基板上に塗布した BCT-NS に対し、ブラックライト (中心波長: 360 nm) を照射した際の発光の様子を示している。Figure 5 には、(a) 430 nm、(b) 470 nm、(c) 530 nm における BCT-NS の蛍光減衰曲線を示す (λ_{ex} : 295 nm)。また、Table 1 には各蛍光減衰曲線の解析結果を示した。蛍光を三成分として解析することで良好なフィッティング結果が得られ、いずれの測定波長でも 1 ns 前後の速い減衰成分、約 10 ns の減衰成分、80 ns 程度の比較的遅い減衰成分に分離された。各減衰成分の割合と Figure 4 の蛍光スペクトルから、約 1 ns と約 10 ns の減衰成分は [CaTa₂O₇]²⁻ ユニット由来の発光、約 80 ns の減衰成分は Bi 由来の発光と帰属した。従来の研究において、構造内に [CaTa₂O₇]²⁻ ユニートを有する H₂CaTa₂O₇ は半導体であることが報告されている [13]。半導体の発光過程にはバンド間発光やバンド-不純物準位間発光等があるが、約 1 ns と約 10 ns の減衰成分が、それぞれどの発光過程に帰属されるかは現在のところ不明である。また、Bi 由来の発光中心については、Figure 5 の減衰曲線が直線的に減少していることから、単一成分であることが分かる。Bi 由来の発光中心としては、これまでに Bi¹⁺、Bi²⁺、Bi³⁺、Bi クラスター等が報告されている [14-17]。本研究では、他の原子価状態と比較して最も安定かつ一般的な Bi³⁺ として発光に寄与していると推測しているが、この点についても今後の詳細な検討が必要である。

4. まとめ

アウリビリウス構造を有する Bi₂CaTa₂O₉ に対してプロトン交換および剥離処理することで、CaTa₂O₇:Bi ナノシートを調製した。CaTa₂O₇:Bi ナノシートを 310 nm の紫外光で励起することで、Bi³⁺由来とみられる 500 nm にピークを有するブロードな発光バンド (450 ~650 nm) が観察された。さらに CaTa₂O₇:Bi ナノシートの蛍光寿命

を 430, 470, 530 nm で測定したところ、約 80 ns の減衰成分が Bi 由来の発光であることが分かった。以上の結果から、 $\text{Bi}_2\text{CaTa}_2\text{O}_9$ 層状酸化物を剥離してナノシートにすることで、 $\text{CaTa}_2\text{O}_7:\text{Bi}$ ナノシートの合成が可能であり、さらに紫外光照射下で Bi 由来の緑色の蛍光を発することが明らかとなった。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費 JP16H06293 および JP18K05292 の助成を受けたものである。

References

- [1] 大久保 聡, 日経エレクトロニクス, 898, 79 (2005).
- [2] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor handbook 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [3] G. Blasse, A. Bril, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 5139.
- [4] A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, *Acta Crystallogr.*, B48 (1992) 418.
- [5] Y. Tsunoda, M. Shirata, W. Sugimoto, Z. Liu, O. Terasaki, K. Kuroda, Y. Sugahara, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 5768.
- [6] B. Aurivillius, *Ark. Kemi* 1 (1949) 463.
- [7] B. Frit, J. P. Mercurio, *J. Alloys Compd.* 188 (1992) 27.
- [8] F. Kubel, H. Schmid, *Ferroelectrics* 129 (1992) 101.
- [9] M. Mahesh-kumar, A. Srinivas, G. S. Kumar, S. V. Suryanarayana, *Solid State Commun.* 104 (1997) 741.
- [10] S. Ida, C. Ogata, U. Unal, K. Izawa, T. Inoue, O. Altuntasoglu, Y. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 8956.
- [11] W. Chen, Y. Wang, W. Shangguan, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 4123.
- [12] K. Shimizu, Y. Tsuji, T. Hatamachi, K. Toda, T. Kodama, M. Sato, Y. Kitayama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004) 1064.
- [13] Y. Wang, C. Wang, L. Wang, Q. Hao, X. Zhu, X. Chen, K. Tang, *RSC Adv.*, 4 (2014) 4047.
- [14] A. Veber, A. Romanov, O. Usovich, Z. Fattakhova, E. Haula, V. Korchak, L. Trusov, P. Kazin, V. Sulimov, V. Tsvetkov, *J. Lumin.* 151 (2014) 247.
- [15] R. Cao, Y. Cao, T. Fu, S. Jiang, W. Li, Z. Luo, J. Fu, *J. Alloy Compd.* 661 (2016) 77.
- [16] R. Cao, T. Fu, H. Xu, W. Luo, D. Peng, Z. Chen, J. Fu, *J. Alloy Compd.* 674 (2016) 51.
- [17] H. Sun, Y. Sakka, N. Shirahata, H. Gao, T. Yonezawa, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 12837.