

# TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 粒子の発光特性

河相武利<sup>A</sup>、下垣明香<sup>B</sup>、木舩弘一<sup>C</sup>

<sup>A</sup> 大阪府立大学大学院理学系研究科

<sup>B</sup> 大阪女子大学理学部環境理学科

<sup>C</sup> 大阪府立大学総合教育研究機構

大阪府 堺市 堺区 大仙町 2 番 1 号

## Luminescence Characteristics of TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> Particles

Taketoshi Kawai<sup>A</sup>, Asuka Shimogaki<sup>B</sup>, Kouichi Kifune<sup>C</sup>

<sup>A</sup> Department of Physical Science, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University

<sup>B</sup> Department of Environmental Sciences, Faculty of Science, Osaka Women's University,

<sup>C</sup> Faculty of Liberal Arts and Sciences, Osaka Prefecture University

Daisen-cho 2-1, Sakai City, Osaka 590-0035

### Abstract

Photoluminescence properties of Eu-doped TiO<sub>2</sub> particles grown by a sol-gel method have been investigated at room temperature. Under the excitation with a He-Cd laser (325 nm), the luminescence lines due to the well-known <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>J</sub> transitions (J = 0, 1, 2, etc.) of the Eu<sup>3+</sup> ions are observed at the visible wavelength region. The luminescence, excitation and XRD patterns indicate that at least Eu<sup>3+</sup> two different sites with the respective high and low symmetry are present in the samples annealed above 400 °C. The excitation above the band-gap of the host TiO<sub>2</sub> reveals the existence of the selective energy transfer from the host to the Eu<sup>3+</sup> ions located at sites with a higher symmetry.

### §1 . はじめに

近年、プラズマディスプレイなどに用いるため、新奇の蛍光材料開発が盛んに行われている。希土類元素を含んだ金属酸化物は、ブラウン管の蛍光材料として古くから使用されてきたが、今なお新奇な蛍光材料の開発の舞台となっている[1]。

これら蛍光材料における強い蛍光は、金属酸化物に微量に添加された希土類元素が担っている。紫外線励起では、その希土類元素は直接励起されず、多くの場合母体である金属酸化物が励起される。この場合、母体金属酸化物から不純物である希土類元素へのエネルギー移動の効率が発光効率を左右することにもなる。そこで、金属酸化物から希土類元素へのエネルギー移動を調

べる目的で、TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 粒子の発光・励起スペクトルの測定を行った。TiO<sub>2</sub> は光触媒として有名な金属酸化物であると共に、蛍光材料として希土類元素を添加する母体としても注目されている[2-4]。

### §2 . 試料作製と実験方法

Eu<sup>3+</sup> イオンを添加した酸化チタン粒子は、ゾル - ゲル法を用いて作製した。酢酸ユウロピウムを溶かしたエタノールにチタンアルコキシドを加え、酸化チタン粒子を作製した。Eu イオンの仕込み濃度は、2% である。蒸留水で洗浄後、乾燥させてプレス機でペレット状に成型した。その後、空气中で1時間色々な温度で熱処理を行った。X 線回折は CuKα 線を用いて測定した。

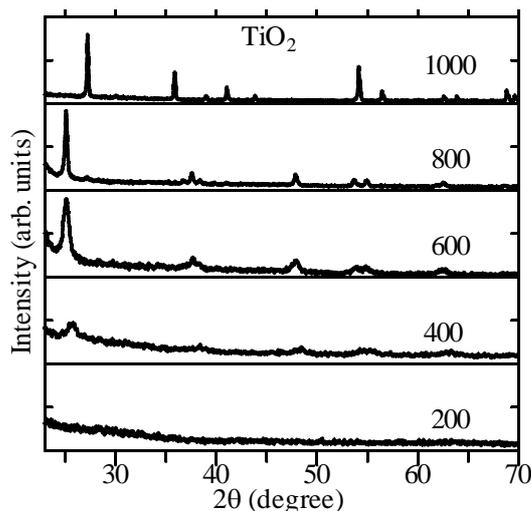


図1. 熱処理温度の異なる TiO<sub>2</sub>試料の X線回折図形

He-Cd レーザの 325nm の発振線を励起光として用い発光スペクトルを測定した。また、2kW のキセノンランプを分光し励起光として用い、発光及び励起スペクトルの測定を行った。測定はすべて室温で行った。

### §3. 実験結果と考察

図 1 に色々な温度で熱処理した試料の X 線回折図形を示す。200 で熱処理した試料では、ピークが観測されず、この試料がアモルファスであることを示している。400 の熱処理試料では、散乱角 27 ° 付近に僅かにピークが観測される。600 、 800 と熱処理温度が高くなるに従って、そのピークは顕著になると共に、30 ° から 70 ° に渡る広い範囲で、いくつかのピークが観測されるようになる。このピーク位置は TiO<sub>2</sub> におけるアナターゼ型を反映したものであり、熱処理温度が高くなるに従ってアナターゼ型への結晶化進んでいることを示唆している。一方、1000 で熱処理した試料では、反射ピークの位置が大きく変化している。これらのピーク位置は、TiO<sub>2</sub> におけるルチル型のピーク位置と一致しており、1000 での熱処理によって、

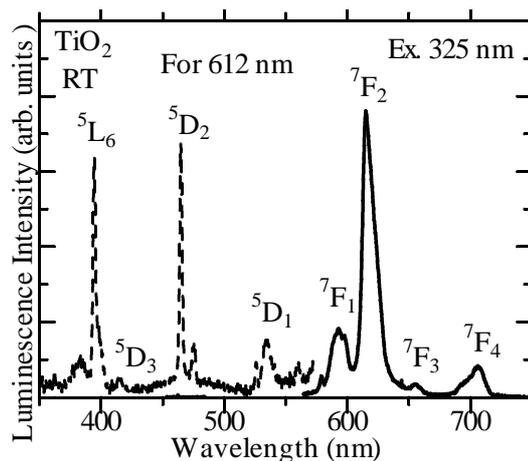


図2. 200 で熱処理した TiO<sub>2</sub>粒子の発光(実線)・励起(波線)スペクトル

アナターゼ型からルチル型へ結晶構造が変わったことが分かる。

図 2 に 200 で熱処理した試料における He-Cd レーザ(325nm)励起の発光スペクトルと 612nm 受光の励起スペクトルを示す。Eu<sup>3+</sup> イオン内遷移のうち、<sup>5</sup>D<sub>0</sub> <sup>7</sup>F<sub>1</sub>, <sup>7</sup>F<sub>2</sub>, <sup>7</sup>F<sub>3</sub>, <sup>7</sup>F<sub>4</sub> の遷移による発光線が 590nm, 615nm, 655nm, 705nm 付近に観測される。その中でも 615nm 付近の <sup>5</sup>D<sub>0</sub> <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 遷移の発光が最も強く観測される。これらの発光線は本来双極子禁制であるが、結晶場によって許容成分が混じり発光として現れることが知られている。

612nm の受光に対する励起スペクトルでは、390nm, 420nm, 465nm, 540nm 付近に複数のピークが観測される。それらは、基底状態の <sup>7</sup>F<sub>0</sub> から励起状態の <sup>5</sup>L<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>3</sub>, <sup>5</sup>D<sub>2</sub>, <sup>5</sup>D<sub>1</sub> への遷移に対応するものと考えられる。380nm 以下の波長では、顕著なピークは観測されなかった。

380nm 以下の波長領域は、TiO<sub>2</sub> のバンドギャップ以上のエネルギー領域に対応しており、母体の TiO<sub>2</sub> が直接光励起されていると考えられる。従って、He-Cd レーザ光励起では、一旦母体の TiO<sub>2</sub> に励起電子が生成した後、TiO<sub>2</sub> から Eu<sup>3+</sup> へエネルギー移動が起こり、Eu<sup>3+</sup> 内遷移で発光して

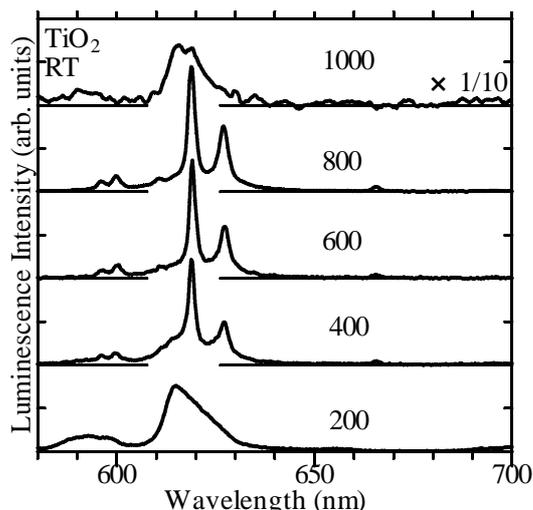


図3 . 熱処理温度の異なる  $\text{TiO}_2$  試料に対する発光スペクトル。励起波長は、325nm。

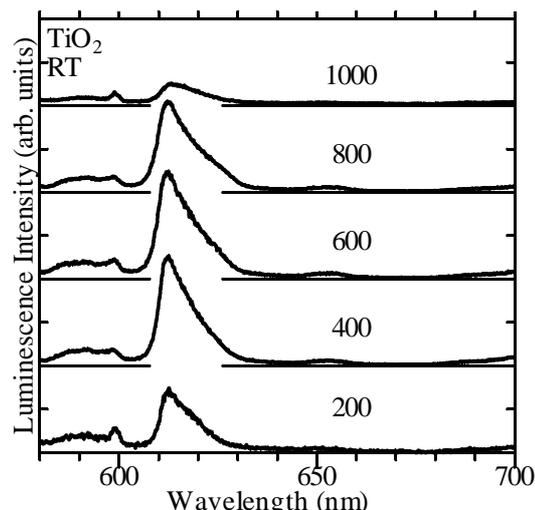


図4 . 熱処理温度の異なる  $\text{TiO}_2$  試料に対する発光スペクトル。励起波長は、464.5nm。

いると言える。

図3に異なる熱処理温度の  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  試料の He-Cd レーザ励起における発光スペクトルを示す。1000 で熱処理した試料の発光スペクトルは、強度を10倍している。発光スペクトルの様子は、200, 1000 の熱処理試料とそれ以外では、大きく異なっている。今 615nm 付近の  $^5\text{D}_0$   $^7\text{F}_2$  の発光線に注目すると、熱処理温度が200 の試料の発光は、612nm をピークにもち、長波長側に裾を引く構造をしている。一方熱処理温度が400以上の試料では、617nm と 621nm にピークを持つ鋭い発光線となっている。他の遷移に起因した発光においても、熱処理温度が400以上の試料では、発光波長は長波長側に移動し線幅は鋭くなっている。X線回折の結果と合わせて考えると、612nm の発光が観測される200の熱処理試料では、 $\text{TiO}_2$  はアモルファス構造をしており、 $\text{Eu}^{3+}$  イオンが占めるサイトの対称性は大変低いと考えられる。従って、612nm の発光は、低い対称性の格子位置に存在する  $\text{Eu}^{3+}$  イオンにおける発光と考えられる。一方、400, 600, 800 の熱処理試料では、アナターゼ型に結晶化が進んでいる。この

事実は、617nm と 621nm の鋭い発光線が、結晶化によって出来た高い対称性の格子位置に存在する  $\text{Eu}^{3+}$  イオンからの発光であることを強く示唆している。 $^7\text{F}_2$  状態は、5重に縮退しており、結晶場によって分裂することが知られている。発光線が二つに分裂して観測されることは、 $\text{Eu}^{3+}$  イオンが立方対称性に相当する結晶場に位置しているのではないかとと思われる。

1000 で熱処理した試料では、再び612nm をピークに長波長側に裾を引く発光となっている。発光強度が急激に減少していることと考え合わせると、ルチル型になった  $\text{TiO}_2$  においては、高い対称性を持ったサイトに存在する  $\text{Eu}^{3+}$  イオンからの発光がほとんど無くなり、低い対称性のサイトに存在する  $\text{Eu}^{3+}$  イオンからの発光が主となったことを意味している。

図4に464.5nm励起における発光スペクトルを示す。He-Cd励起の場合と違って、熱処理温度によって、発光スペクトルはほとんど変化していない。熱処理温度に依存せず、すべての試料で612nmにピークを持ち長波長側に裾を引く発光が観測されている。この発光帯の形状は、アモルファス結晶における低い対称性のサイトに存在す

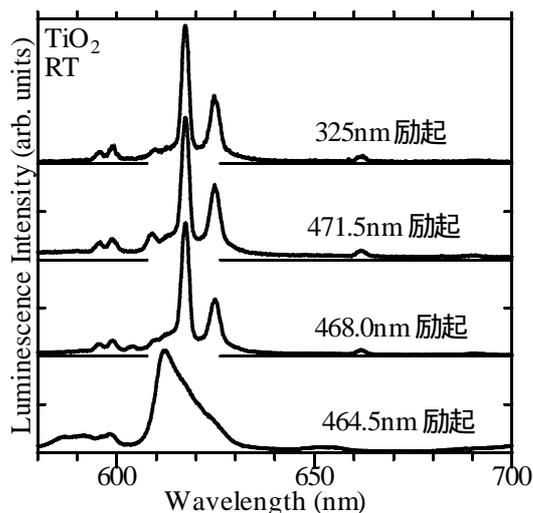


図5. 600 で熱処理温度した TiO<sub>2</sub> 試料に対する発光スペクトルの励起波長依存性。

る Eu<sup>3+</sup> イオンにおける発光の形状と同じである。この結果は、800 で熱処理しても、低い対称性のサイトに位置する Eu<sup>3+</sup> イオンが存在していることを意味する。646.5nm 励起では、その様な格子位置に存在する Eu<sup>3+</sup> イオンを直接励起しているため、発光帯の形状にほとんど変化はないと考えられる。

そこで、異なった対称性を持つ二種類のサイトの存在を確認するために、600 で熱処理した試料について、励起波長を変えて発光スペクトルを測定した。その結果を図5に示す。励起波長は、464.5nm, 468.0nm, 471.5nm と He-Cd レーザ励起 (325nm) である。471.5nm と 468.0nm 励起では、He-Cd 励起とほぼ同じ発光スペクトルが得られている。一方、464.5nm では、先ほど述べたように全く違っている。この事実は、<sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>2</sub> 遷移に対応している 470nm 付近の励起バンドが、471.5nm, 468.0nm と 464.5nm の二つに分類されることを意味する。つまり、471.5nm と 468.0nm の励起バンドは、高い対称性をもつ格子サイトに位置する Eu<sup>3+</sup> イオンによるものであり、464.5nm の励起バンドは、低い対称性をもつ格子サイトに位置する

Eu<sup>3+</sup> イオンによるものである。そして、高い対称性をもつ格子サイトに位置する Eu<sup>3+</sup> イオンにおける励起バンドや発光線が長波長側に観測されているので、そのような Eu<sup>3+</sup> イオンは全体的にエネルギー準位が下がっていることを意味する。また、He-Cd 励起における発光スペクトルは、高い対称性をもつサイトを占める Eu<sup>3+</sup> イオンにおける発光とほとんど同じであった。このことは、母体の TiO<sub>2</sub> に生成された励起電子が、2種類の異なるサイトを占める Eu<sup>3+</sup> イオンが存在するにもかかわらず、高い対称性のサイトに位置する Eu<sup>3+</sup> イオンへ選択的にエネルギー移動していることを示している。

#### §4. まとめ

ゾル-ゲル法で作製した TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 粒子の室温における発光特性を調べた。X線回折の結果からは、熱処理温度が高くなると、アモルファスからアナターゼ型に、さらにルチル型に結晶化することが分かった。結晶化した試料においても、アモルファス TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> と同じような低い対称性を持ったサイトを占める Eu<sup>3+</sup> イオンが存在していることが分かった。このような試料では、対称性の異なるサイトを占める 2種類の Eu<sup>3+</sup> イオンが存在している。そして、母体 TiO<sub>2</sub> から対称性の良いサイトに存在する Eu<sup>3+</sup> イオンへの選択的なエネルギー移動が起こっていることが分かった。

#### 参考文献

- [1] S.Shionoya and W.M.Yen: Phosphor Handbook, CRC Press, New York, 1999
- [2] R.Kudrawiec, et.al.: Materials Science and Engineering B 105, 53 (2003).
- [3] A.Conde-Gallardo, et.al.: Applied Surface Science 212-213, 583 (2003).
- [4] A.Peng, et. al.: Material Letters 59, 3866 (2005).