

Tb³⁺ドーピングパリゴルスカイト粘土の発光特性

平見隆成^A、海崎純男^B、中田博保^A

^A大阪教育大学教養学科

^B大阪大学産学連携

Photoluminescence in palygorskite clay doped with Tb³⁺

T.Hirami^A, S.Kaizaki^B and H.Nakata^A

^ADepartment of Arts and Sciences, Osaka Kyoiku University

^BOsaka University Office for University-Industry Collaboration

We observed photoluminescence (PL), excitation intensity dependence of PL intensity and time variation of PL intensity in palygorskite clay (Atg40) and that doped with Tb³⁺ (Atg40 Tb DMF and Atg40 Tb n-phen). New peaks originated from Tb³⁺ appeared in Atg40 Tb DMF. Excitation intensity dependence of PL intensity was linear in both Atg40 and Atg40 Tb DMF. PL intensities of Atg40 and Atg40 Tb DMF decreased under UV irradiation for 60min, while that of Atg40 Tb n-phen increased.

1. はじめに

パリゴルスカイト粘土はマヤブルーと呼ばれる古代マヤ文明で使用されていた青色の色素に使われていた物質である。マヤブルーの構造は無機質のパリゴルスカイト粘土の孔の中に青色の成分である有機物のインディゴが入り込んだものである。また、マヤブルーの特徴として退色しにくいという特徴がある。これはインディゴがパリゴルスカイト粘土に入り込むことによって、色素の成分が熱、酸、水等から守られることになり強く退色しにくくなっているためである。このパリゴルスカイト粘土を応用することによって青色以外の退色しにくい色素の開発が期待されている。パリゴルスカイト粘土は SiO₂ を基本骨格に持ちその鎖の間に Mg、Al 原子がわずかに含まれている。我々は、パリゴルスカイト粘土の発光特性の解明を行うことで、より高機能なパリゴルスカイト粘土を用いた色素の開発に貢献しようと考えている。

本研究では、パリゴルスカイト粘土の発光に注目し、パリゴルスカイト粘土とそれに希土類をドーピングし有機薬品で処理を行ったサンプルの発光、励起強度依存性、発光強度の時間変化の測定を行った。

2. 試料と実験方法

本研究で用いた試料は、パリゴルスカイト粘土 (Atg40)、パリゴルスカイト粘土に Tb³⁺ のドーピングを行い DMF (N, N-dimethyl formamide) で処理を行ったもの (Atg40 Tb DMF)、Atg40 に Tb³⁺ のドーピングを行い n-phen (n-phenanthroline) で処理を行ったもの (Atg40 Tb n-phen) である。DMF で処理を行うことによって希土類 (Tb) の周囲の H₂O 分子が取り除かれ発光の効率、強度が上がる。n-phen は Atg40 に不純物として含まれる鉄原子を取り除く役割を担っている。

試料の励起光源は He-Cd レーザー (325nm、20mW) を用いた。測定波長は 390~680nm である。Atg40、Atg40 Tb DMF の励起強度依存性

の測定は常温で行い、レーザーと試料の間にNDフィルターを置きサンプルに照射するレーザーの強度を調整した。Atg40 Tb DMF、Atg40 Tb n-phenの励起強度の時間変化は常温で行いサンプルにレーザーを照射し続けレーザー照射直後から60分後までの強度の変化を測定した。

3. 実験結果と考察

まず室温(300K)でのAtg40とAtg40 Tb DMFの発光スペクトルを比較する。

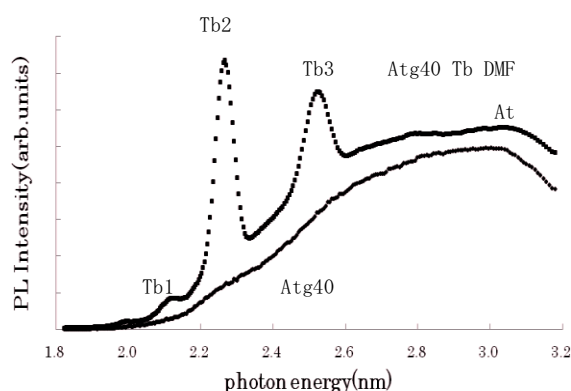


図1 室温でのAtg40とAtg40 Tb DMFのPLスペクトル

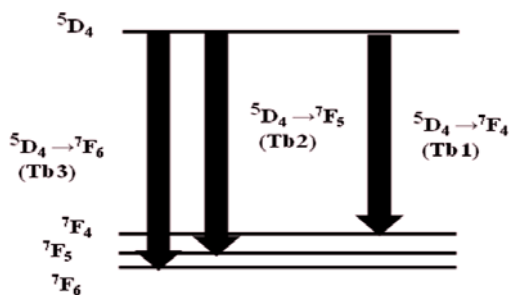


図2 Tb³⁺のエネルギー準位

図1からAtg40は3.05eVを中心に広いピークがみられる。Atg40 Tb DMFにおいてはAtg40と同じように3.05eVを中心としたピークAtに加え2.11eV、2.26eV、2.52eVにも新たにピークTb1、Tb2、Tb3が出現していることがわかる。この新たなピークはTb³⁺のピークとして知られているものである(図2)。つまり、Atg40 Tb DMFのピークはAtg40のピークとTb³⁺のピークの両方が出ているこ

とがわかる。しかしピークAtについては二つの試料においてピーク位置が異なっている。

次に2つの試料のピーク強度の励起強度依存性の結果を比較する。Atg40のピークAtの励起強度依存性は図3のようになった。

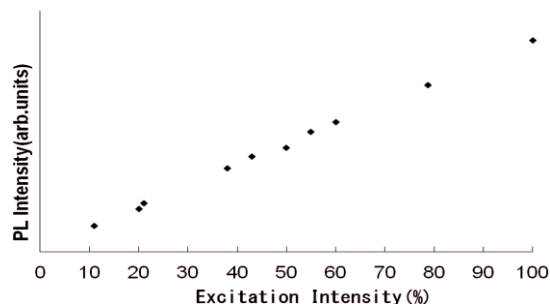


図3 Atg40ピークAtの励起強度依存性

Atg40の励起強度依存性は線形になっていることがわかる。

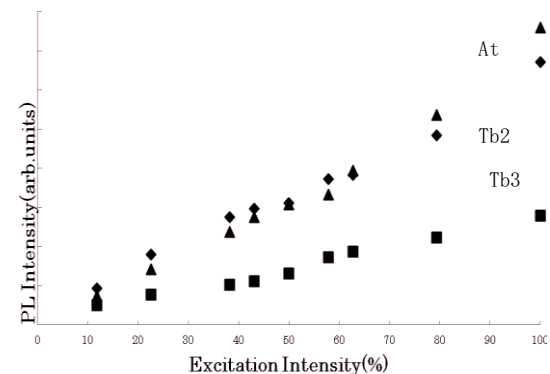


図4 Atg40 Tb DMFの発光ピーク強度の励起強度依存性

図4はAtg40 Tb DMFの励起強度依存性のグラフである。このグラフも全て線形になっていることからAtg40のピークであるAt、Tb³⁺のピークであるTb2、Tb3のどちらもが線形になっていることがわかる。このことから、Atg40にTb³⁺をドーピングしてもAtg40の励起強度依存性は変わっていないことがわかる。2つの試料の発光スペクトルと励起強度依存性からAtg40の発光は希土類のTb³⁺をドーピングすることによってピーク位置の変化

は生じるが、励起強度依存性の変化は見られないことがわかった。

最後にサンプルの発光強度の時間変化について議論する。時間変化のグラフはレーザーを照射し、初期状態と60分後の比較を行う。はじめにAtg40の発光強度の変化を図5で示す。

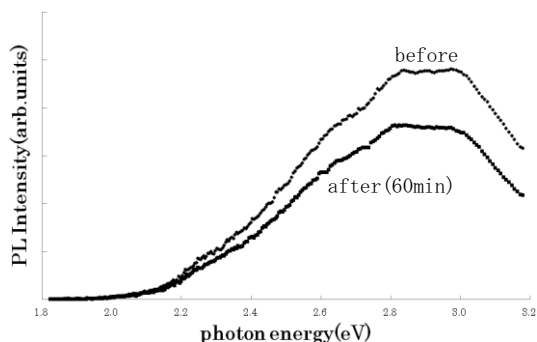


図5 Atg40の発光スペクトルの時間変化

図5からAtg40の発光強度は時間が経過すると2.2eVより高エネルギー側で減少していることがわかる。この結果は様々な原因が考えられるが、レーザーを照射することによってAtg40に格子欠陥が発生し発光の強度が減少したということが有力なのではないかと考えられる。次にAtg40 Tb DMFの発光強度の時間変化を図5に示す。

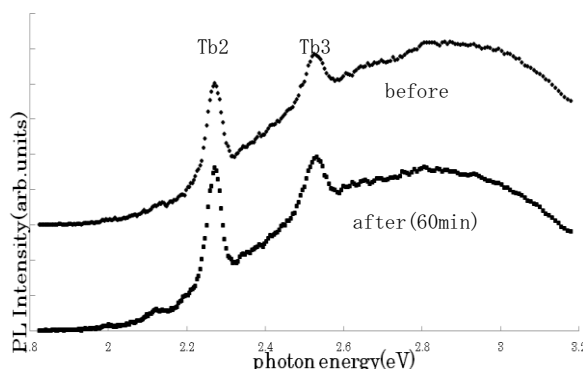


図6 Atg40 Tb DMFの発光スペクトルの時間変化

このサンプルは2.8eVより高エネルギー側においてAtg40と同様な強度の減少が見られた。しかし、低エネルギー側においては

Tb2を除き強度の変化が見られなかった。Tb2では若干の発光強度の増加がみられる結果となった。これは2.8eVより高エネルギー側においてAtg40と同様に欠陥の発生などで強度の減少が生じたと考えられる。Tb3の強度の変化が見られなかったことについては、Atg40の劣化による強度の減少とAtg40の準位からTb³⁺のエネルギー準位への電子遷移によるTb2の発光強度の増強が同時に生じ結果として強度の変化が見られなかったのではないかと考えられる。Tb2の強度の増加に関しては、Atg40の劣化による強度の減少に比べAtg40の準位からTb³⁺のエネルギー準位への電子遷移がより多く生じたため強度が増加したのではないかと考えられる。

最後にAtg40 Tb n-phenの強度の時間変化を図7に示す。

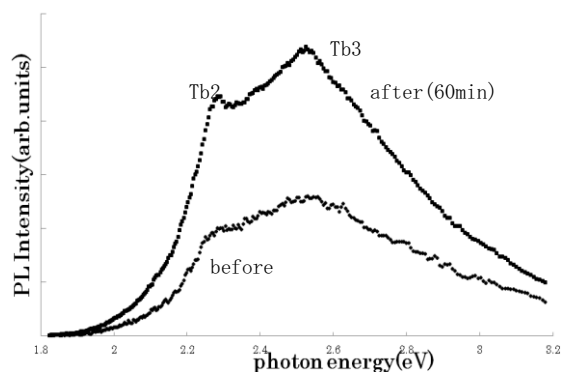


図7 Atg40 Tb n-phenの発光スペクトルの時間変化

この結果は全てのエネルギーにおいて強度が増加しているという点で、先ほどの二つの結果と大きく異なった結果になっている。また、スペクトルもTb2、Tb3のピークがAtg40 Tb DMFのそれに比べブロードになっており、Atのピークの消失が見られた。これらの強度の増強とスペクトルの変化はn-phenが大きくかかわっていると考えられる。今回は強度の増加について議論を進める。このサンプルに関してはレーザーの照

射によってサンプルの色が白色から淡黄色へと変化した。このサンプルの色の変化も先ほどまでの二つのサンプルでは見られなかった。サンプルの色が変化したことからレーザーの照射によってAtg40の構造が大きく変化したものと考えられる。この強度増加を詳しく見るため、図7のTb³⁺のピークにおける強度変化を3分ごとにプロットしたグラフ図8を載せる。

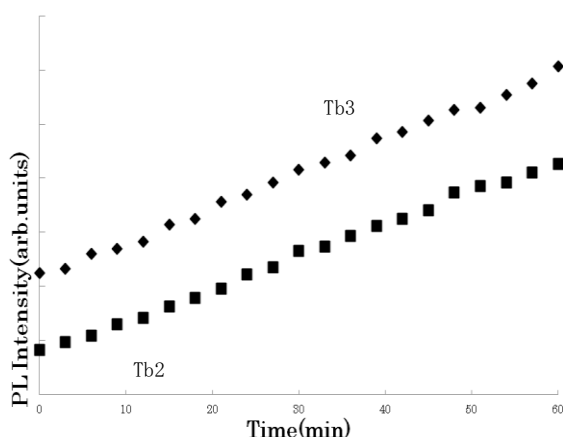


図8 Atg40 Tb n-phenのピーク強度の時間変化

グラフから発光強度の増加は一次関数的になっておりそれらの傾きはTb2で0.0594、Tb3で0.0636になっておりTb2の強度の増加のほうがやや大きくなっていることがわかった。我々はこの強度の増加の原因としてサンプルの色の変化によって励起光源の吸収率が大きくなったのではないかと考えている。吸収率が大きくなることによって励起が効率的に行われ結果的に強度の増加が見られたと考えている。

4. まとめ

現段階においてパリゴルスカイト粘土の発光特性は粘土自身の発光、Tb³⁺をドーブした発光のピークエネルギーや励起強度依存性が線形であることなど、まだ初歩的なことしか測定できていない。しかしn-phenで処理を行ったサンプルに関しては発光強度

の増加、スペクトルの変化がみられるという非常に興味深い結果を得ることができた。

今後は各サンプルの発光強度の変化についてサンプルの構造の変化、電子遷移の変化、励起光源の吸収率の変化、スペクトルの変化との関連性等の様々な視点から議論を進めていき、仮説の段階である発光強度の増加の原因を明らかにしていく。

謝辞

本研究においてサンプルの作成にはターナー色彩株式会社 開発研究室所長 瀧川隆弘氏に協力を頂いた。この場をかりて感謝の意を表す。本研究の基礎データの測定には豊原奈里子さんの協力があつた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- [1]Y. Liu, J. Kuang, B. Lei and C. Shi: Mat. Chem. 10. 1039/b507774e (2005).
- [2]G. H. Dieke and H. M. Crosswhite: Appl. Opt. Vol. 2. 675
- [3]Y. Kojima, S. Doi and T. Yasue: Cer. Soc. of Jpn 110[8]755-760 (2002).