

層状ペロブスカイト化合物における蛍光特性

Luminescence Property of Layered Perovskite Compounds

Key-words : Layered perovskite, Luminescence property

戸田 健司・佐藤 峰夫 Kenji TODA and Mineo SATO
(Faculty of Engineering, Niigata University)

1. 緒 言

ペロブスカイト化合物は、誘電体・触媒そして超伝導体といった多くの有用な物性を持った化合物である。これらの物性は組成のわずかなずれにより大きく影響されることがよく知られている。組成が理想的な化学量論比から大きく逸脱する場合に、多くのペロブスカイト化合物はそれらを規則的な面状の欠陥の導入により調整して層状ペロブスカイト構造を形成する。そのようなケースの典型例が、一般式 $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3$) で表される Ruddlesden-Popper 相^{1),2)}である(図1)。 $n=1$ のエンドメンバー A_2BO_4 は、 K_2NiF_4 タイプの化合物として知られている。 K_2NiF_4 タイプの構造をもつ $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ の高温超伝導の発見(1986年)以来³⁾、ペロブスカイト ABO_3 における B カチオンにあたる遷移金属の層状ペロブスカイトの電気的性質や磁氣的性質の二次元性に着目した多くの研究が行われている。一方で、層状ペロブスカイ

トの光学特性に関する研究は、電気及び磁気特性に関するものに比べれば極めて少ない。

層状ペロブスカイト化合物の蛍光特性に関する研究は、大別すれば以下の二つの観点からレビューできる。一つは種々の発光イオンのマトリックスとしての層状ペロブスカイトの利用であり、もう一つは層状ペロブスカイト自身からの蛍光を構造的な特徴である遷移金属イオンの二次元的配列と関連づけて観察するものである。本稿では、層状ペロブスカイトの光学特性に関する研究について、最近のデータを中心にして概説していく。

2. 発光イオンのマトリックスとしての層状ペロブスカイト

発光イオンを層状ペロブスカイトマトリックス中にドーブして効率的な発光材料を得ようとする研究は非常に限られている。これは層状ペロブスカイトの構造的な要因によるものである。希土類イオンに代表される発光イオンを層状ペロブスカイトに付活する場合、その多くはイオン半径の関係から A サイトに優先的に置換される。しかしながら、図1を見てもわかるように A サイトのカチオンは二次元的というよりもむしろ三次元的に配列している。実際に多くの場合に層状ペロブスカイト中の発光イオンの発光効率は低いことが知られている^{4),5)}。

最近になって、新しい観点から蛍光体マトリックスとしての層状ペロブスカイトを見直す動きがある。それは A サイトに二次元の秩序がある層状ペロブスカイトを用いて、効率的な発光材料を得ようとする試みである。発光イオ

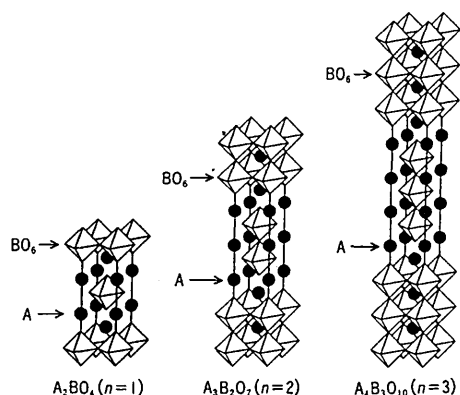


図1 Ruddlesden-Popper 相の結晶構造の模式図

表1 層状ペロブスカイトにおける濃度消光の臨界濃度

化合物名	最隣接サイト数	臨界濃度	
		計算値*	実測値
NaGd _{1-x} Eu _x TiO ₄	8	0.25	0.25
Na ₂ (Gd _{1-x} Eu _x) ₂ Ti ₃ O ₁₀	5	0.4	0.4
Sr(Gd _{1-x} Eu _x) ₂ Al ₂ O ₇	8	0.25	0.25
Ba(La _{1-x} Eu _x) ₂ Ti ₃ O ₁₀	5	0.4	0.4
Gd _{1-x} Eu _x Ta ₃ O ₉	8/3	0.75	0.7
RbLa _{1-x} Eu _x Ta ₂ O ₇	4	0.5	0.5

* 臨界濃度の計算値は、近似式 $z \cdot P_c = d/(d-1)$ ここで z : 隣接サイト数、 P_c : 臨界濃度、 d : 格子の次元数を用いて求めた⁹⁾.

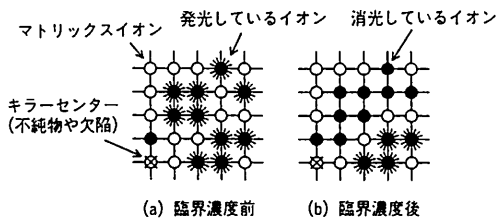


図2 パーコレーションモデル

が一次元や二次元のように低次元に配置している化合物では、励起エネルギーの回遊が抑制されることにより発光強度の低下が起りにくくなるために、発光イオンを高濃度に付活できることが知られている⁶⁾⁻⁸⁾。表1は、Aサイトに二次元の秩序をもつ種々の層状ペロブスカイト化合物に希土類のEu³⁺イオンを付活して、濃度に伴う発光強度の変化を実測した結果である^{9),10)}。一般的な蛍光体におけるEu³⁺イオンの最適濃度は10⁻²のオーダーであるので¹¹⁾、これらの化合物中のEu³⁺イオンの消光が起こる臨界濃度は極めて高いものである。これらの臨界濃度は、結晶構造からパーコレーションモデルを用いて直接的に推測できる⁹⁾。図2に、簡単なパーコレーションモデルを示す。つながっている発光イオンの塊(クラスター)の中を回遊している励起エネルギーがキラセンターにより失われるというパーコレーションモデルから計算される臨界濃度は実測値と極めてよく一致している(表1)。また、臨界濃度におけるクラスターの形状はフラクタルであることが知られている¹²⁾。それゆえ、蛍光減衰のような動的な蛍光特性は、臨界濃度の近傍においてフラ

クタル理論に適合することが予想される。現在まで、このフラクタル構造と蛍光特性との関連性に関する研究は存在しないが、非常に興味を持たれるところである。更に輝度についても、フォノンによる非輻射緩和を抑制できるタンタル骨格を持つ化合物では従来の高輝度蛍光体に匹敵するだけの高い輝度が得られている¹⁰⁾。

また、工藤らは希土類イオンをドープした層状ペロブスカイトK₂La₂Ti₃O₁₀の蛍光を調査している¹³⁾。希土類としてSm³⁺、Dy³⁺、Er³⁺あるいはTm³⁺イオンをドープしたK₂La₂Ti₃O₁₀に対してホストの励起により77Kでホストと希土類の両方の発光を観察している。一方で、Eu³⁺、Tb³⁺及びPr³⁺イオンをドープしたK₂La₂Ti₃O₁₀に対しては、ホストの蛍光がほとんど消光して希土類イオンの蛍光のみが観測されている。後者の蛍光は、300Kという比較的に高い温度まで示されている。このことは、ホストであるK₂La₂Ti₃O₁₀から希土類イオンへ効率的にエネルギーが伝達されていることを示している。更に、Tb³⁺及びPr³⁺イオンをドープしたK₂La₂Ti₃O₁₀は77Kでアフターグローと熱蛍光を示すことを確認している。そしてTb及びPrイオンの価数変化に伴うホールトラッププロセスが、アフターグローと熱蛍光において重要な役割を果たしていると結論付けている。このようなホールトラッププロセスをうまく制御することができれば、これらの化合物はX線蛍光体として有望であるかもしれない。

一方で、層状ペロブスカイトにおける不純物相の同定や欠陥構造のモニターにおけるプローブとして発光イオンの蛍光を観察することも行われている。Tissueらは、Eu³⁺プローブイオンのレーザースペクトル法を用いてLa_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄の多結晶試料における二つの不純物相を同定している¹⁴⁾。また焼成する物質の固相反応速度をモニターし、最終的な試料における不純物相の分布における不均一性を観察するためにもそれらの手法を用いている。Floresらは、高温超伝導体EuBa₂Cu₃O_{7-x}の励起及び蛍光スペクトルの研究を行い、超伝導体においてだけでなくEu₂BaCuO₅においても不純物相として

EuCuO₂が存在することを確認している¹⁵⁾。CockroftらはEu³⁺をドーブしたSrTiO₃, Sr₂TiO₄, Sr₃Ti₂O₇そしてSr₄Ti₃O₁₀をサイトセレクトイブレーザー分光法により研究している。主なサイトのスペクトルを同定し、その結果から非化学量論がRuddlesden-Popper相の形成により調整されるということを示している¹⁶⁾。レーザー光を利用すると選択的な励起が可能になるので、局所的な構造のプロブとして希土類イオンなどの原子を用いることでサイトについての詳細な情報が得られる。したがって、これらの手法は極めて有用である。

3. 層状ペロブスカイトからの蛍光

Boumaらは、層状ペロブスカイトを含む多くのチタン酸塩からの蛍光の観察により、結晶構造と蛍光特性との関連性を考察している¹⁷⁾。そして、チタン酸塩の多面体が骨格中でより連結されるに従い、発光のStokesシフトと消光温度は減少することを見だし、これがエネルギーバンドのブロードニングに起因するものであると結論づけている。このような母体からの発光と構造の関連性は、発光イオンのマトリックスとしての層状ペロブスカイトの応用におけるホストからゲスト分子へのエネルギー移動の考察に当たっての非常に重要な情報源となる。

最近、WiegelらはTi及びNbの八面体を有する約10種類の層状ペロブスカイト化合物の蛍光特性を調査し、Ca₃Ti₂O₇, Sr₂Nb₂O₇及びCa₂Nb₂O₇において非線形光学特性の一つである第二高調波発生(SHG)を観測している。表2にこれらの化合物の非線形光学定数の実効値 d_{eff} とバンドギャップの値を示す。比較的大きいSHG応答を示す化合物の特徴としては、①励起状態の非局在化が大きいこと、②比較的小さい光学吸収端を持つこと、③非中心対称性の結晶であること、を彼らは主張している¹⁸⁾。強

表2 SHGを示す層状ペロブスカイト

化合物名	$ d_{eff} $ (pmV ⁻¹)	バンドギャップ (eV)
Ca ₃ Ti ₂ O ₇	0.3	3.9
Sr ₂ Nb ₂ O ₇	14	4.1
Ca ₂ Nb ₂ O ₇	5	4.3

誘電体であるSr₂Nb₂O₇が不整合構造を持つことはよく知られている¹⁹⁾。この不整合構造とSHGとの関連性を指摘した研究はないが、興味を持たれるところである。

4. おわりに

これらの新しい観点からの層状ペロブスカイトの光学特性に関する研究は端緒についたばかりであり、研究の進展に伴い今後多くの知見が得られるものと思われる。今後の課題としては、多くの層状ペロブスカイトにおいて正確な空間群が未定であるものが多いということである。非線形光学特性や高濃度の付活のような、結晶構造と強い相関を持つ物性の制御には結晶学的な知識と情報が必須となる。今後は、ミクロな結晶構造や占有サイトに関するより詳細な情報を収集し、それらを要求されるマクロな蛍光特性を得るための分子設計にまでフィードバックしていくことが必要になっていくと考えられる。

文 献

- 1) S.N. Ruddlesden and P. Popper, *Acta Crystallogr.*, 10, 538-39 (1957).
- 2) S.N. Ruddlesden and P. Popper, *Acta Crystallogr.*, 11, 54-55 (1958).
- 3) J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys.*, 64, 189-93 (1986).
- 4) H. Ronde, D.M. Krol and G. Blasse, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1276-80 (1977).
- 5) W. Ryba-Romanowski, S. Golab, I. Sokolska, W.A. Pisarski, G. Dominiak-Dzik, A. Pajaczkowska and M. Berkowski, *J. Alloys and Comp.*, 217, 263-67 (1995).
- 6) M. Buijs and G. Blasse, *J. Lumin.*, 34, 263-78 (1986).
- 7) P.A.M. Berdowski and G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, 63, 86-88 (1986).
- 8) S. Kubota, T. Endo, H. Takizawa and M. Shimada, *J. Alloys and Comp.*, 217, 44-47 (1995).
- 9) K. Toda, Y. Kameo, M. Ohta and M. Sato, *J. Alloys and Comp.*, 218, 228-32 (1995).
- 10) K. Toda, T. Honma and M. Sato, *J. Lumin.*, 投稿中.
- 11) L. Ozawa and P.M. Jaffe, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1678-79 (1971).
- 12) J. Feder, "フラクタル", 松下貢, 早川美徳, 佐藤信一訳, 啓学出版 (1991) pp.150-57.
- 13) A. Kudo and T. Sakata, *J. Phys. Chem.*, 99, 15963-67 (1995).
- 14) B.M. Tissue and J.C. Wright, *J. Lumin.*, 42, 173-80 (1988).

- 15) C. Flores J., J. Garcia M., J. Hernandez A., Bokhimi, H. Murrieta S., R. Escudero D., *J. Lumin.*, 59, 257-62 (1994).
- 16) N.J. Cockroft, S.H. Lee and C. Wright, *Phys. Rev. B*, 44, 4117-26 (1992).
- 17) B. Bouma and G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, 56, 261-65 (1995).
- 18) M. Wiegel, M. Hamoumi and G. Blasse, *Mater. Chem. Phys.*, 36, 289-93 (1994).
- 19) 寺内正己, 田中通義, 日本結晶学会誌, 34, 11-18 (1992).

【筆者紹介】



戸田 健司(とだ けんじ)
1995年3月新潟大学大学院自然科学研究科物質科学専攻博士課程修了。現在、同科研究生。専門：無機材料化学



佐藤 峰夫(さとう みねお)
1981年大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程修了。高知工業高等専門学校助手。1991年新潟大学工学部助教授。1994年同教授。現在に至る。専門：無機材料化学。

【連絡先】 〒950-21 新潟市五十嵐2の町 8050 新潟大学工学部化学システム工学科

□業界短信□

東京電波が開発中の各種通信機器の部品となる振動子やフィルターの新材料としてランガサイト(ケイ酸・ランタン・ガリウム)が注目を集めている。温度特性は水晶に劣るもののタンタル酸リチウムを上回り、周波数帯域の広さ、入出力インピーダンスの低さで水晶に勝るのが特徴である。水晶デバイスメーカーの同社はこのほど同素材を用いたモノリシックフィルターの製品化に成功した。すでに受注を開始しており、1996年度中にも月産50万素子の生産体制を構築することとしている。ランガサイトは1980年代から旧ソ連でレーザー装置用として研究開発が進んだ新素材で、旧ソ連の崩壊により、同素材の民生利用が可能になった。

特徴 電気機械結合係数が水晶の3~4倍あるほか、加工が容易で、600~900MHz帯の高周波振動子用ブランク(素子片)の製造や100MHz帯のフィルター用ブランク製造に対応する。広帯域フィルターの水晶単体による製造は難しい。水晶振動子、トランス、コンデンサーなどを組み合わせて設計する必要があり、製品の大型化が避けられなかった。これに対してランガサイトは直径4mm程度の基板上に電極をすべて形成するモノ

リック化が容易である。このため、同等の機能を持つ水晶フィルターと体積を比較した場合、71MHz対応製品で約1/5に小型化できる。

開発動向 東京電波では単結晶の引き上げ技術を東北大学金属材料研究所と共同で開発し、加工技術をロシアのフォコ社(モスクワ)から供与された。すでに周波数が10.7, 21.4, 45, 71MHzのランガサイトフィルターの開発に成功した。これらは、それぞれがFMラジオ、コードレス電話、携帯電話、欧州のデジタル電話統一規格であるGSM基地局などに対応する。

ランガサイト製品の普及には低価格化が不可欠である。東京電波では単結晶の大口径化と品質向上に取り組み、歩留まりを高めることで低価格化を目指す考えで、「水晶製品と同等かそれ以下の価格を目指す」(町田雄一常務)としている。また、ユーザーは価格のほか、納期短縮、供給源の分散によるリスクヘッジのため複数社からの購入を要望することから、同社では特許を公開し、市場の立ち上げをスムーズにする方針を打ち出している。(NS 3/1)

東北大学金属材料研究所の福田承生教授らは、圧電特性に優れた新材料となるニオブ酸ランタン・ガリウム(LGN)を

開発、結晶引き上げ法により3inサイズの高品質単結晶の作製に世界で初めて成功した。LGNは高性能圧電材料として注目されているランガサイト(ケイ酸ランタン・ガリウム)結晶のデバイス特性を上回る新材料で、結晶作製が容易であり、潮解性を持たず、加工性や耐久性にも優れているという。3inサイズの成功により「大型化、量産化技術開発への指針が得られた」(福田教授)としている。

今回開発したLGNは、水晶とタンタル酸リチウムの中間の圧電特性を持つ材料である。融点は約1460°C、電気機械結合係数は水晶の3倍以上であり、特性はランガサイトを上回るが、温度特性は「ランガサイトとほぼ同程度」(福田教授)という。携帯電話など高周波数領域で使用する振動子やフィルターなどに適した新材料として、高効率デジタル通信技術に新たな道を開いた形になる。

また、LGNの結晶製造は、シリコンなどと同様の結晶引き上げ法を採用し、3inサイズの作製に成功したが、現在、4inサイズの開発にも着手している。今後は、実用化に向けて国内圧電メーカーとの研究を進めていくほか、LGNの詳細な特性を探っていくこととしている。

(NK 3/29)