



# 残光性ジルコニウム化合物における Zr, Ti の配位構造解析

飯田悠太, 中西貴之

東京理科大学 基礎工学研究科 材料工学専攻

キーワード：長残光, ジルコニウム, Ti, トラップ中心

## 1. 背景と研究目的

ZrO<sub>2</sub>をはじめとするジルコニウム化合物は残光特性を示すことで注目を集めている。鉱物結晶である BaZrSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (BZS) は Zr<sup>4+</sup>サイトへの Ti 添加によって青緑色の蛍光および残光を示すことが報告されている[1]。我々は、K<sub>2</sub>ZrSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (KZS) においても Ti 添加による残光の発現を初めて観測した。残光の準安定トラップ中心はホスト結晶に依存して形成されると考えられているが、熱ルミネッセンス測定により BZS と KZS において類似したトラップ中心が形成されていることがわかった。リートベルト解析による結晶構造の精密解析を行なった結果、両者における Zr-O 間の結合距離および結合角が類似していることが明らかとなった。そこで、本研究では、BZS と KZS における Zr<sup>4+</sup>のより詳細な配位構造解析を XAFS 解析によって実施し、Zr<sup>4+</sup>の局所構造がトラップ中心形成に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験内容

BaZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> および K<sub>2</sub>Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> ( $x = 0-0.01$ ) の組成となるように原料を秤量し、大気雰囲気下で 1200–1350°C、12 h の焼成条件で固相反応法により合成を行なった。これらの試料を最適濃度になるよう窒化ホウ素 (BN) と混合し、Zr の K 吸収端の XAFS 解析を透過法により行なった。

## 3. 結果および考察

はじめに、Ti の添加が Zr<sup>4+</sup>の配位構造に与える影響について評価を行なうために代表試料として BaZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> における XAFS スペクトルの Ti 添加量依存性を測定した。その結果、Ti 添加量に伴って XAFS スペクトルの形状に顕著な変化は観測されなかった。このことから、今回添加した Ti の濃度域では Zr<sup>4+</sup>の配位構造に影響を与えないことがわかった。

次に BZS と KZS における Zr<sup>4+</sup>近傍の配位構造解析を行なうために、両者の XAFS スペクトル測定を行ない、これをフーリエ変換して得られた動径分布関数を Fig. 1 に示す。Zr-O 結合に関する情報を与える 1.7 Å における第一ピークの形状は両者の結晶において類似する結果となった。これは KZS と BZS における Zr-O の結合状態が類似していることを意味する。また 3 Å 以上の原子間距離においてはピーク形状が不一致となっている部分が目立つが、これは Zr<sup>4+</sup>の第一配位球よりも遠方の領域の情報を反映するものである。以上の結果から、KZS と BZS において Zr<sup>4+</sup>の第一配位球である Zr-O 間における局所的な配位構造を有しており、残光のトラップ中心は Zr<sup>4+</sup>の配位構造に強く依存して形成されることが示唆された。

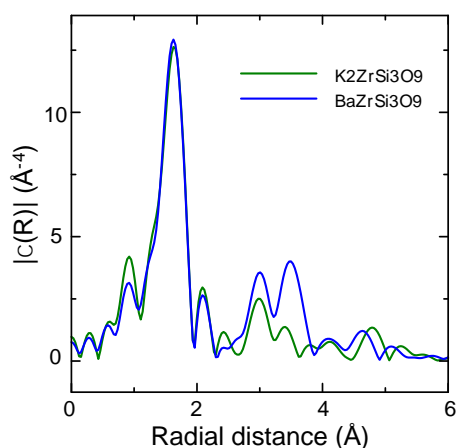


Fig. 1 BZS と KZS における Zr K 端の動径分布関数

## 4. 参考文献

1. K. Iwasaki, *et al.*, *Opt. Express*, **17**[20], 18054-18062 (2009).