

パイロクロア型複合酸化物結晶の水熱合成

[研究代表者] 平野正典 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

水熱法を用いて、パイロクロア型複合酸化物： $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{RE}=\text{Gd}, \text{Er}/\text{Yb}$) 結晶微粒子の合成を試みた。弱塩基性の前駆体溶液を 240°C の比較的低温で水熱処理した。生成した複合酸化物の結晶相、粒子形態、光学的性質、蛍光特性などを明らかにした。生成物は、水熱結晶化により得られたパイロクロア型の複合酸化物結晶であった。また大気中で加熱処理し、結晶相の変化が無いことを確認した。 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ を母結晶とし、 Er^{3+} と Yb^{3+} を共ドーブした組成の複合酸化物結晶を合成し、特性に及ぼす Er^{3+} と Yb^{3+} のドーブ量の影響について検討した。なお、いずれの組成においてもパイロクロア型から成る結晶が得られた。試料は、紫外線励起により、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に基づく緑色発光を示した。 Er^{3+} と Yb^{3+} を共ドーブした熱処理後の結晶においては、 980 nm の近赤外線励起により、主として $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に基づく Er^{3+} 由来のアップコンバージョン発光を確認した。また最適な共ドーブ量について調べた。

研究分野：無機材料化学

キーワード：酸化スズ、希土類酸化物、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 、パイロクロア、水熱合成、アップコンバージョン

1. 研究開始当初の背景

蛍光体、固体電解質、触媒、磁性体など、希土類を含む化合物は様々な機能性の材料に用いられている。これら材料の特徴的な機能発現に希土類は重要な役割を担っている。金属酸化物結晶の合成法において、水を溶媒に用いる水熱合成法は、無機材料の結晶微粒子の調製手法として有用である。大気中の高温加熱を必要とする固相反応法と比較すると、比較的低い温度で金属酸化物結晶を微粒子として調製できる利点がある。また、固相反応法を用いた場合には不可欠な微細粒子化のための粉碎処理(ブレイクダウンプロセス)が必要でないため、粉碎時におけるコンタミネーション、不純物の混入という観点からも水熱合成法は優れている。特に本研究では、原料に無機金属塩を使用しているので、取り扱いが容易であり、グリーンなプロセスでもある。これまで各種の金属酸化物や複合金属酸化物結晶微粒子¹⁾³⁾の調製について検討を行ってきた。

2. 研究の目的

希土類とスズの複合酸化物結晶 $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (RE :希土類) は、パイロクロア型構造をとることが知られている。 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 組成の複合酸化物結晶は水熱合成例や、その性質に関する情報も少ない。本研究では、無機金属塩を原料

に用いて $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の Gd の一部を Er^{3+} と Yb^{3+} で置換し、 Er^{3+} と Yb^{3+} を共ドーブした組成の複合酸化物(固溶体)結晶粒子の合成を行い、その性質を明らかにする。

3. 研究の方法

目的の $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y)_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 組成になるように、無機金属塩の水溶液をテフロン容器に加え混合し、 NH_3 水を加えて攪拌し、弱塩基性の前駆体試料水溶液を調製した。前駆体試料水溶液の入ったテフロン容器をステンレス製の耐圧容器に入れ密栓後、 240°C で 5 時間水熱処理した。生成物は、分離、洗浄、乾燥後、解砕して粉末試料とし、大気中 1300°C で熱処理した。粉末試料は、X 線回折(XRD)により結晶相の同定を行い、結晶子径を測定した。また紫外可視分光光度計、分光蛍光光度計を用いて光学的性質、蛍光特性などを測定した。アップコンバージョン発光の測定は、 980nm のレーザー光を用いた。

4. 研究成果

$(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y)_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 組成になるように調整した前駆体溶液を用い、弱塩基性の条件下 240°C で水熱処理した。生成物の XRD パターンを図 1 に示す。弱塩基性の条件下、非晶質物から水熱結晶化により析出した結晶微粒子はパ

イロクロア型構造から成る単一相であった。図1より回折線はシャープであり、生成したパイロクロア型結晶は十分な結晶性を有することが確認された。図2は、水熱結晶化により生成した粉末試料を、1400°C、1h 大気中で熱処理した $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y)_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 組成物の XRD パターンを示す。すべての試料において、結晶性の向上したパイロクロア型結晶のシャープな回折パターンのみが確認され、加熱処理による結晶相の変化は検出されなかった。

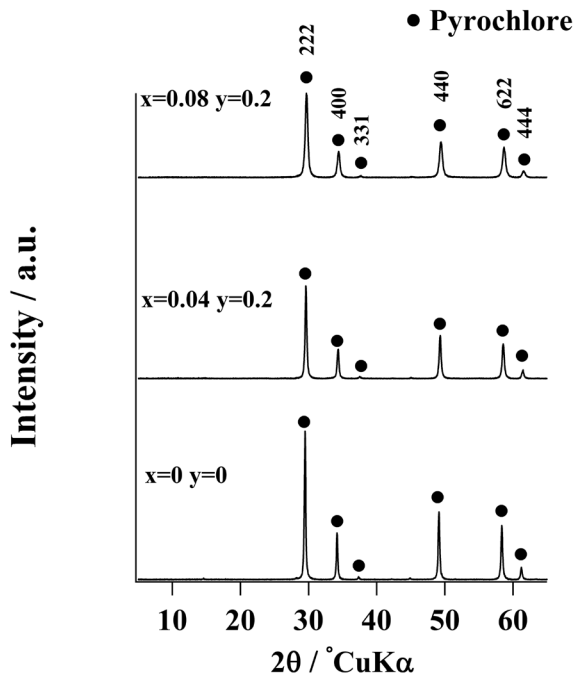


図1. $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y)_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (水熱合成)の XRD パターン

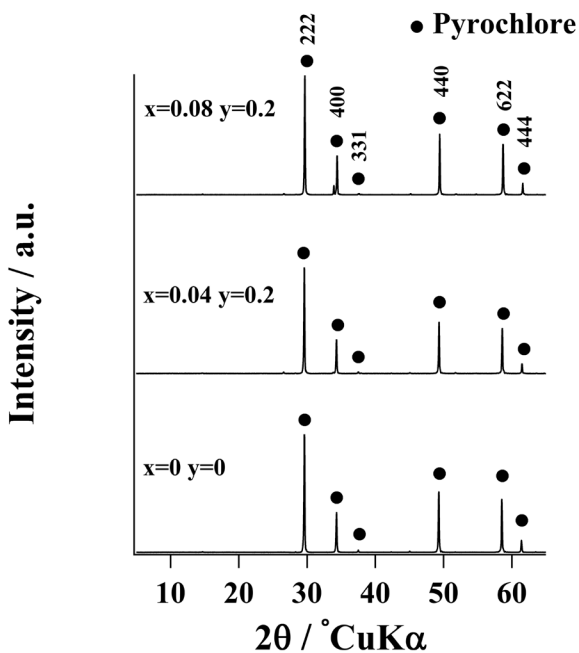


図2. $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y)_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (1400 熱処理)の XRD パターン

合成試料の蛍光特性を評価した。 $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y)_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 組成の試料について、波長 286nm あるいは 320nm で励起し測定した蛍光スペクトルは、波長 400~500nm 付近に Er^{3+} 由来の発光ピークが確認された。

増感剤成分として Yb^{3+} を用いた。 Er^{3+} と Yb^{3+} を共ドープした $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y)_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (1400°C、1h 熱処理した試料)について、980nm のレーザー光を用いて励起し、測定したアップコンバージョン発光の蛍光スペクトルを図3に示す。 $x=0$ 以外の Er^{3+} と Yb^{3+} を共ドープした熱処理後の結晶では、980 nm の近赤外線励起により、緑色に対応する 520~570nm の波長領域に僅かな発光ピークと、赤色に対応する 640~680nm の波長領域に ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に基づく Er^{3+} 由来のアップコンバージョン発光ピークが確認された。

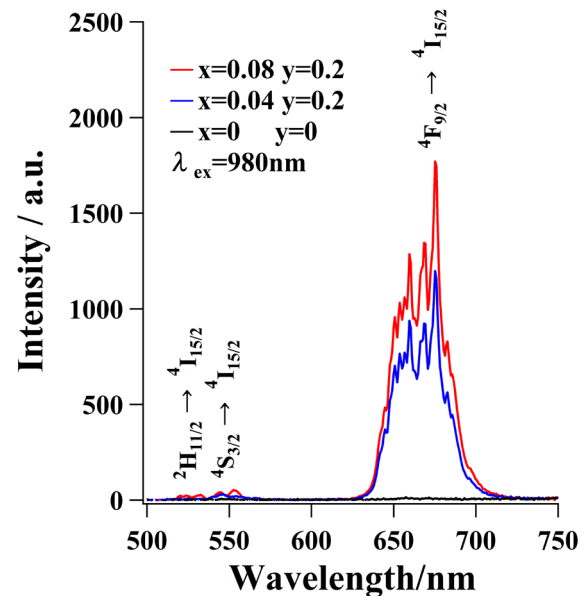


図3. $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y)_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ のアップコンバージョン発光

5. 参考文献

- 1) M. Hirano and H. Makino, "Synthesis, photoluminescence, and up-conversion luminescence properties of $\text{YTiTaO}_6:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$," *J. Solid State Chem.*, Vol. 313 123316-123316, 2022.
- 2) M. Hirano, M. Sakurai, and H. Makino, "Preparation and characteristics of YTiTaO_6 and $\text{YTiTaO}_6:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: Synthesis, aeschynite phase, and photoluminescence of YTiTaO_6 ," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol.129, No.7, pp.432-437, 2021
- 3) M. Hirano, T. Iwata, K. Komaki, H. Iwata, and K. Tanaka, "Hydrothermal synthesis of luminescent niobate thin rods," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol.128, No.11, pp.875-882, 2020.