

ランタンとチタンおよびタンタルの複合酸化物結晶の調製

[研究代表者] 平野正典 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

無機金属塩の混合水溶液から生成した沈殿析出物の熱処理により、ランタンとチタンおよびタンタルの複合酸化物: LaTiTaO_6 結晶微粒子を調製した。弱塩基性の前駆体溶液を $200\sim 240^\circ\text{C}$ の比較的低温で水熱処理した生成物は非晶質であり、これを大気中で加熱処理し、得られた複合酸化物の結晶相、粒子形態、光学的性質、蛍光特性などを調べた。生成した LaTiTaO_6 を母結晶として、これに Er^{3+} と Yb^{3+} を共ドーブした組成物について検討した。いずれの場合も熱処理によりエシナイト型の結晶相から成る試料が得られた。紫外線励起により、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に基づく緑色の発光を示した。 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、緑色に対応する $520\sim 570\text{ nm}$ の波長領域、および赤色に対応する $640\sim 680\text{ nm}$ の波長領域に、 Er^{3+} 由来のアップコンバージョン発光を確認した。

研究分野: 無機材料化学

キーワード: チタン、タンタル、ランタン、エルビウム、固溶、エシナイト、アップコンバージョン発光

1. 研究開始当初の背景

希土類を含む化合物、金属酸化物等は、蛍光体、固体電解質、触媒、磁性体など様々な機能性の材料に用いられている。希土類はこれら材料の特徴的な機能発現に重要な役割を担っている。金属酸化物の合成法の中でも水を溶媒に用いる水溶液プロセスは、無機材料の微粒子調製手法として有用であり、工業的にも応用されている。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。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等のブレイクダウンが必要でないため、粉碎時におけるコンタミネーションによる不純物の混入が無い。本研究の手法は、無機金属塩を原料としているので、取り扱いが容易であり、グリーンなプロセスである。これまで、種々の複合金属酸化物結晶微粒子¹⁾の合成について検討を行ってきた。

2. 研究の目的

希土類とチタン、タンタルからなる複合酸化物結晶 RETiTaO_6 (RE:希土類) は、斜方晶系に属し、希土類のイオン半径に依存してエシナイト型あるいはユークセナイト型構造をとることが知られている。 LaTiTaO_6 組成のチタ

ン・タンタル酸塩結晶は合成例も少なく、その性質に関する情報もほとんど無い。本実験では、無機金属塩を原料に用いて LaTiTaO_6 の La の一部を Er^{3+} と Yb^{3+} で置換し、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

無機金属塩の水溶液を目的の $\text{La}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{TiTaO}_6$ 組成になるように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 24 時間水熱処理した。生成物は分離、洗浄、乾燥、解砕した粉末を大気中 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、格子定数を測定した。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、 980 nm のレーザー光を用いた。

4. 研究成果

NH_3 水を用いた弱塩基性の条件下、 $\text{La}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{TiTaO}_6$ ($x=0\sim 1, y=0\sim 0.3$) 組成になるように調整し

た前駆体溶液を水熱処理した。生成物のXRDパターンによると、沈殿析出物は非晶質であった。これに対し他の希土類、例えばガドリニウムの場合、同様な複合酸化物GdTiTaO₆は、240°Cでエシナイト型結晶へ水熱結晶化した。これらの結果を比較すると、LaTiTaO₆を基とする組成の場合、水熱結晶化のためには240°C以上の高温が必要であると考えられた。図1は弱塩基性の条件下、水熱処理を経て1300°C、1h大気中で熱処理し調製したLa_{1-x}Er_xTiTaO₆組成の試料(x=0~1.0)のXRDパターンを示す。すべての試料において、エシナイト型の回折パターンが確認された。

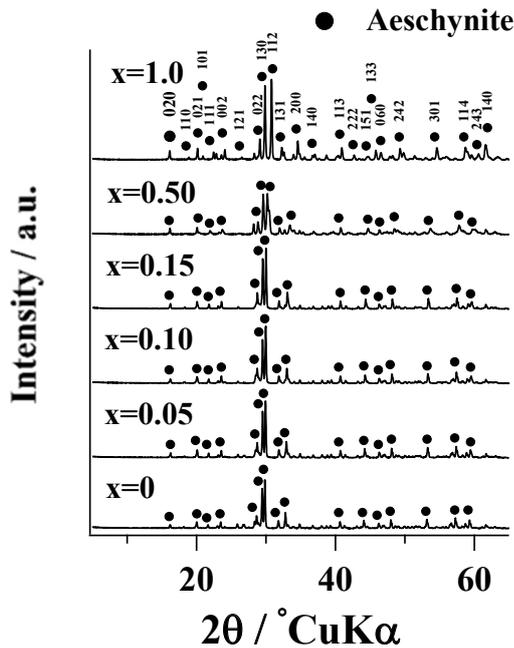


図1. La_{1-x}Er_xTiTaO₆ (x=0~1.0)のXRDパターン

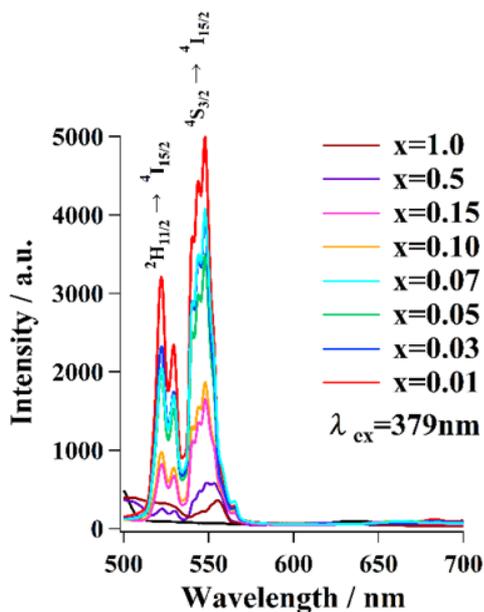


図2. La_{1-x}Er_xTiTaO₆ (x=0~1.0)の発光スペクトル

La_{1-x}Er_xTiTaO₆ 組成の試料(x=0~1.0)について、波長379nmで励起し測定した蛍光スペクトルを図2に示す。x=0以外のEr³⁺を含む試料すべてにおいて、波長520~570nm付近に²H_{11/2}→⁴I_{15/2}のおよび⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}のEr³⁺由来の発光ピークが確認された。x=0.01の試料が最も発光強度が高かった。次に、増感剤成分としてYb³⁺を20mol%含有するEr³⁺とYb³⁺を共ドープしたLa_{0.8-x}Er_xYb_{0.2}TiTaO₆組成について同様に調製し、実験を行った。その結果、試料のXRDパターンよりエシナイト型の結晶相であることを確認した。

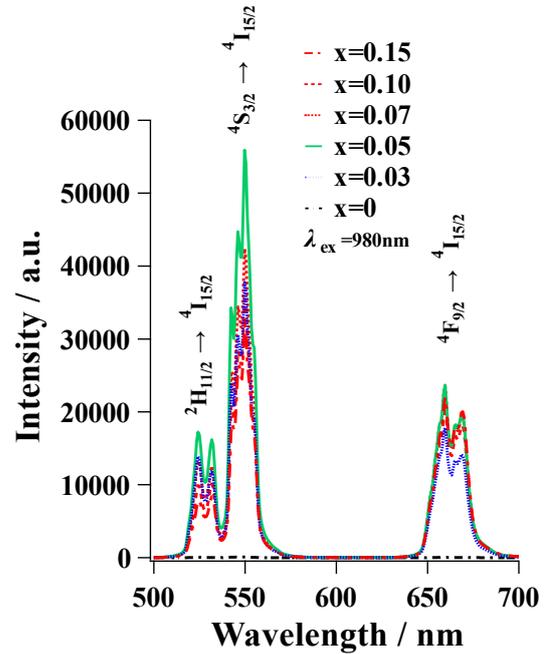


図3. La_{0.8-x}Er_xYb_{0.2}TiTaO₆のアップコンバージョン発光

Er³⁺とYb³⁺を共ドープしたLa_{0.8-x}Er_xYb_{0.2}TiTaO₆ (1300°C、1h熱処理した試料)に関し、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Er³⁺とYb³⁺を共ドープした熱処理後の結晶において、980nmの近赤外線励起により、緑色に対応する520~570nmの波長領域、および赤色に対応する640~680nmの波長領域にEr³⁺由来のアップコンバージョン発光のピークが確認された。

5. 参考文献

- 1) 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.