

課題番号	Q19K-02
課題名 (和文)	Fe ドープ ZnAl ₂ O ₄ ナノ粒子の水熱合成と Fe3 <i>d</i> 軌道の解明
課題名 (英文)	Fe 3 <i>d</i> orbitals of the hydrothermally synthesized Fe-doped ZnAl ₂ O ₄ nanoparticles
研究代表者	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 理工学部, 理学系, 助教 A 氏名 石井 聡
共同研究者	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 物質・材料研究機構, 機能材料研究拠点, 微粒子工学グループ, 主席研究員 氏名 名嘉 節
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 理工学研究科, 理学専攻, 修士 氏名 楠田 浩樹
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 理工学研究科, 理学専攻, 修士 氏名 鈴木 慧
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 氏名

研究成果の概要 (和文)

ZnAl₂O₄ と ZnGa₂O₄ ナノ粒子に Fe ドープを試みた結果、マイクロ波照射を利用した水熱法により ZnGa₂O₄ に Fe をドープできた。ZnGa₂O₄ のフォトルミネッセンスでは、Fe による蛍光は観測されず自己発光中心による発光も消滅した。Fe3*d*軌道のエネルギー状態は結晶構造の対称性に対して依存性が低いことが示唆された。一方、150 °C以下、3分以下の低温・短時間で ZnGa₂O₄ ナノ粒子の合成に成功し、前駆体水溶液の pH に依存してエネルギーギャップが変化することを確認できた。

研究成果の概要 (英文)

Iron doping into ZnAl₂O₄ and ZnGa₂O₄ nanoparticles were carried out. Fe-doped ZnGa₂O₄ nanoparticles was synthesized by microwave-assisted hydrothermal technique. The fluorescence from Fe was not confirmed and the emission from the self-activated center disappeared on the photoluminescence spectrum of Fe-doped ZnGa₂O₄ nanoparticles. It was implied that the energy state of Fe3*d* orbital did not depend on the symmetry of crystal structure. The synthesis temperature and time of ZnGa₂O₄ nanoparticles were lower than 150 °C and shorter than 3 min, respectively. The energy gap was confirmed to depend on the pH of precursor solutions for ZnGa₂O₄ nanoparticles.

1. 研究開始当初の背景

金属酸化物 ZnAl_2O_4 (以下, ZAO) は, スピネル型の結晶構造を有し機械的強度, 耐熱性, 化学的・熱的安定性に優れ, 疎水性や量子効率も高いことから電気, 光学, 顔料, 誘電体などの幅広い応用が期待されている. 特にエネルギーギャップ (E_g) が 3.8eV と大きいことから, 既に希土類元素 (Eu, Tb, Dy, Er, Yb) に加えて磁性元素 (Cr, Mn, Ni) をドーピングした ZAO で紫外励起による蛍光が観測されている. 一方で, 同じ磁性元素の Fe をドーピングした ZAO では蛍光に関する報告は少ない. その原因として ZAO 内で Fe は3価の Fe^{3+} に変化し, 蛍光の起源である $3d$ 軌道と呼ばれる原子軌道 (エネルギー準位) 間の遷移が禁制になることがあげられる. これに対して, Fe を取り囲む結晶構造の対称性を崩すことで禁制遷移から許容遷移に変化させ蛍光を得ることが期待できた. 医療現場では Fe^{3+} を含む酸化物の Fe_3O_4 粒子に交流磁場を印加すると発熱することを利用して, 周囲のがん細胞を死滅させるがん温熱療法が行われている. そこで, 標的細胞に Fe ドープ ZAO が行き届いたことを蛍光で確認し発熱させることで, より高精度ながん温熱療法の実現が期待できる.

2. 研究の目的

本研究では ZAO に Fe をドーピングしたナノ粒子を水熱合成し, 結晶構造の対称性に対する $\text{Fe}3d$ 軌道の依存性について蛍光特性を利用して調査することを目的とした. 加えて, 同じく E_g が 4.6eV と大きいもののまだ研究が進んでいない ZnGa_2O_4 (以下, ZGO) のナノ粒子においても同様の調査を行うこととした.

3. 研究の方法

はじめに ZAO ナノ粒子の合成では, それぞれ硝酸亜鉛, 硝酸アルミニウム及び硝酸鉄の水和物と水酸化ナトリウムとの混合水溶液を用意した. 続いて, これら3種類の混合水溶液を混合したも

のに硝酸を添加し, pH 調整することで前駆体水溶液を作製した. 最後にステンレス製の压力容器に前駆体水溶液を封入し, オートクレーブを利用して $200\text{ }^\circ\text{C}$ で 10 時間加熱した. 最後に生成物の純水洗浄と遠心分離を3回繰り返した後, $80\text{ }^\circ\text{C}$ で真空乾燥させてナノ粒子を抽出した.

一方 ZGO ナノ粒子は, 硫酸亜鉛, 硫酸ガリウム, 及び硫酸鉄の水和物を原料に使用し, ZAO と同様の方法で水酸化ナトリウムとの混合水溶液を経て前駆体水溶液を作製した. ただし ZGO の場合, PFA の压力容器に充填した前駆体水溶液に対して市販の電子レンジでマイクロ波を照射し容器内部の水溶液を直接加熱することでナノ粒子を水熱合成した. また, 合成後のナノ粒子は ZAO と同様の手順で抽出した.

合成後のナノ粒子の構造特性は X 線回折で評価した. 光学吸収特性は紫外可視分光法 (UV-Vis) により, また, 蛍光による発光特性はフォトルミネッセンス (PL) により評価した.

4. 研究成果

はじめに Fe ドープ ZAO ナノ粒子の合成を試みたが, Fe のドーピングを確認することができなかった. 原因として前駆体水溶液中の Fe, Al, 及び Zn の水酸化物について, 溶解度を同時にうまく調整できなかったことがあげられる. そこで, 残りの研究期間と今後の研究の発展性を踏まえ, ZAO と比較してエネルギーギャップが大きく紫外励起による強い蛍光が期待できるとして近年注目を集めている ZGO に母材量を変更して計画を進めた.

Fe をドーピングする前にノンドーピング ZGO ナノ粒子の合成に着手した. 本実験では压力容器ごと加熱する通常の水熱法とは異なり, 前駆体水溶液をマイクロ波照射で直接加熱することで低温・短時間での水熱合成を行った. 非平衡状態で粒成長を止めることで Fe 原子が結晶構造内に取り込まれやすくなり, かつ結晶構造が非対称になることを期待した. 図1には前駆体水溶液の pH ごとに試料の

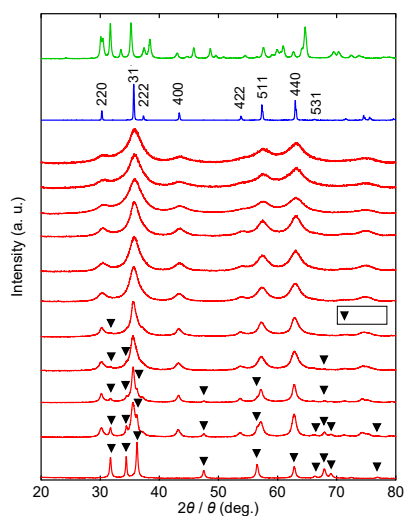


図1 ZGOのXRD. 参照用として焼結合成試料とGa₂O₃の結果も合わせて示した.

XRDを示した. ナノ粒子特有のブロードなピークが現れ, 回折パターンからスピネル型構造をしたZGOナノ粒子の形成を確認できた. 一般的な焼結法などの場合, 1000 °C近い高温で数時間以上保持して合成させるのに対して, 本研究では150 °C以下の低温で3分以下の短時間で酸化物のナノ粒子を合成出来た. また, pHを高くするとピークの線幅は狭くなり不純物としてZnO相が析出することも分かった.

pHによるZGOの構造変化を詳しく評価するため, XRDの(440)ピークを用いて格子定数と結

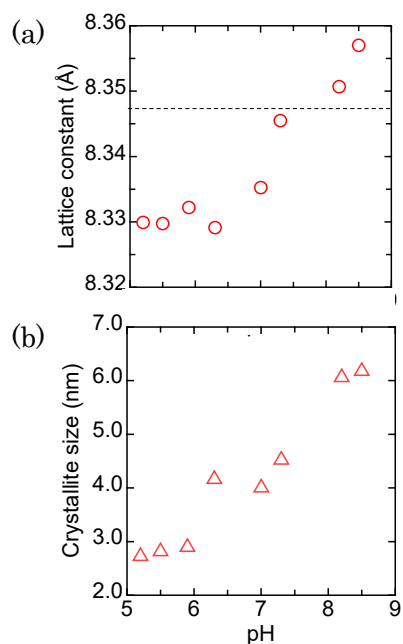


図2 ZGOにおける(a) 格子定数及び(b) 結晶子サイズのpH依存性.

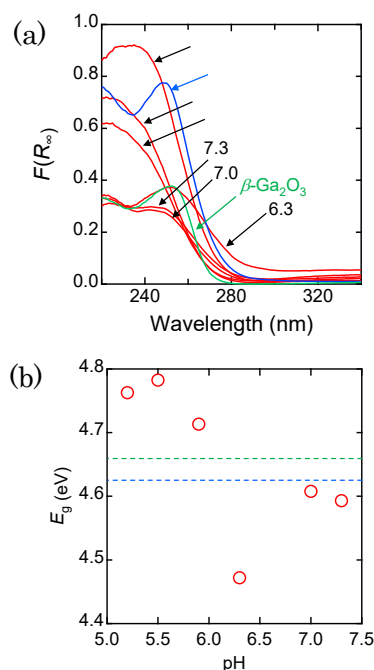


図3 ZGOにおける(a) 光学吸収の波長依存性と(b) エネルギーギャップのpH依存性.

晶子サイズを解析した結果を図2に示した. pHの増加とともに格子定数と結晶子サイズが大きくなることが分かった.

図3(a)にはZGOナノ粒子のUV-Visを拡散反射法で測定し, クベルカーミュンク変換した吸収係数をpHごとに参照試料と合わせて示した. ZGOナノ粒子の光学吸収端は, 焼結合成ZGOやGa₂O₃とは異なるうえpHに依存して変化した. そこで, 図3(b)に示したように光学吸収端から求めたE_gをpHに対してプロットした. pHを低減させるとE_gは焼結合成ZGOよりも0.15 eV以上増加し, 4.8 eV程度になることが明らかとなった.

紫外励起による蛍光体の母材量としての基礎特性を評価するため, 250 nmの励起光に対する発光特性を評価した. 図4(a)にPL強度の波長依存性を示したように, 水熱合成したZGOナノ粒子は焼結合成試料より発光強度が低かった. また, 焼結合成したZGOのメインピークが8面体サイトのGa³⁺とO²⁻間の電荷移動に由来するのに対して, 水熱合成したZGOナノ粒子のメインピークは酸素欠損に由来するものであった. また, 図4(b)に示したPLスペクトルからは,

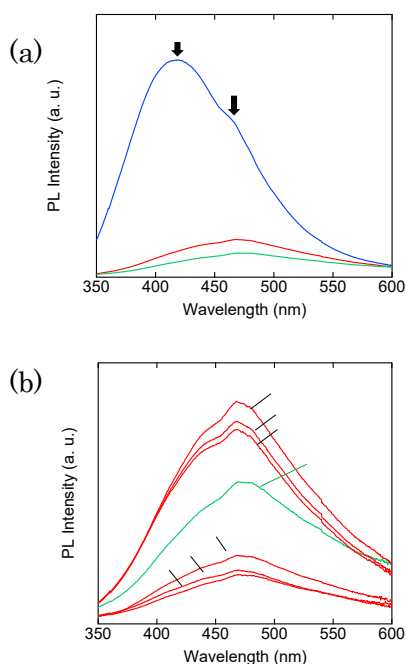


図4 (a) 水熱合成及び焼結合成した ZGO ナノ粒子と Ga_2O_3 の PL スペクトル. (b) PL スペクトルの pH 依存性.

pH の低減による発光強度の増大を確認した.

pH の低減による発光強度の増大について、原因を構造特性と光学特性の両方から総合的に考察するために、図5に示したように PL から求めた内部量子効率と光学吸収端から求めた E_g を結晶子サイズに対して一緒にプロットした。すると、結晶子サイズが減少すると内部量子効率とエネルギーギャップが共に大きくなっていった。バルクの ZGO では励起子のボーア半径が 2.72 nm であり、図5の変化はこれより小さな結晶子サイズの領域で起きていた。したがって、pH の低減で結晶子サイズがボーア半径程度に小さくなることで、量子サイズ効果により PL 強度が増大した可

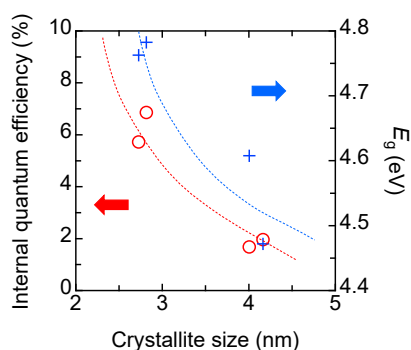


図5 内部量子効率とエネルギーギャップの結晶子サイズ依存性.

能性がある. pH と結晶子サイズの相関に関して

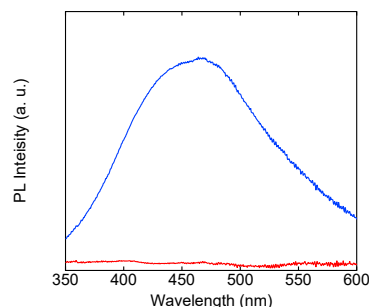


図6 ノンドープ及び Fe ドープ ZGO ナノ粒子の PL スペクトル.

はメカニズムを調査中であるが、Zn もしくは Ga 水酸化物の溶解度が低下して粒成長速度を遅くしていることが原因の一つとして考えられる.

最後に ZGO ナノ粒子に対して Fe ドープを試みた結果、図6に示すように Fe による発光はなく全ての PL スペクトルが消失した. ZGO ナノ粒子は構造対称性が低いため (図1), Fe の蛍光が観測されるはずである. これらの結果は, Fe 3d 軌道間の遷移が構造対称性に対して依存性が低くだけでなく, Fe が他の発光中心を失活させることを示唆しており、今後はそのメカニズムの解明が必要である.

本研究では蛍光を示す磁性ナノ粒子の開発において、Fe がドーパントとして不向きであることを示唆する結果を得た. 一方、マイクロ波を利用して水熱合成した ZGO ナノ粒子において、前駆体水溶液の pH 調整を用いた E_g の制御に向けて有用な知見が得られた.

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2 件)

- ① 石井聡, 鈴木慧, 守屋佑希久, 中根茂行, 安食博志, 名嘉節, “ZnGa₂O₄ のマイクロ波水熱合成とその特徴” 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 9 月 9 日 2020 年, オンライン.
- ② 守屋佑希久, 鈴木慧, 中根茂行, 名嘉節, 石井聡, “Ti ドープ ZnGa₂O₄ のマイクロ波水熱合成と評価” 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3 月 18 日 2021 年, オンライン.

[新聞発表] (計 1 件)

- ① “ZGO 合成低温・短時間で”, 化学工業日報, 10 月 4 日 2019 年