

ペロブスカイト型酸化物におけるフルオロクロミズムの 発現とセンシング機構の構築

慶應義塾大学 理工学部応用化学科 藤原 忍

Generation of Fluorochromism in Perovskite-type Oxides for Chemical Sensing
Applications

Shinobu Fujihara

Faculty of Science and Technology, Keio University

希土類イオンをドーピングした2種類のペロブスカイト型酸化物 BaSnO_3 および CaTiO_3 を合成した。得られた試料の構造と光学特性を調べ、フルオロクロミズムの発現が可能かどうか、可能な場合はその発現機構はどのようなものであるかを検討した。 BaSnO_3 では Sm^{3+} イオンをドーピングしたときに強い可視発光が観測された。 BaSnO_3 への電子ドーピングを目的として La^{3+} と Sm^{3+} を共ドーピングした場合の発光特性を調べたところ、 La^{3+} は Sm^{3+} の発光を阻害する要因になるものの、共ドーピングでも相当の蛍光強度が維持されることがわかった。 CaTiO_3 には Pr^{3+} をドーピングして赤色発光を確認した。ゾル-ゲル法で低温合成した $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 試料においては、励起波長 375 nm での発光に対して、還元処理で強度が低下し酸化処理で復活するというフルオロクロミズムが観察された。

Two kinds of perovskite-type oxides, namely, BaSnO_3 and CaTiO_3 , were doped with rare-earth ions and their structure and optical properties were examined in detail, aiming at the generation of fluorochromism in them. The Sm^{3+} -doped BaSnO_3 showed an intense photoluminescence and then an effect of the La^{3+} -codoping was investigated for creating electron-doped luminescent materials. It was found that the $\text{La}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ -codoped BaSnO_3 could also show photoluminescence although its intensity was somewhat lower than that of the singly Sm^{3+} -doped BaSnO_3 . The Pr^{3+} -doped CaTiO_3 , which was prepared by a sol-gel method, also showed a strong photoluminescence and its intensity could be modulated through redox treatments, thereby exhibiting the fluorochromism as expected.

1. はじめに

フルオロクロミズムとは、外部環境の変化にตอบสนองして物質の蛍光特性が可逆的に変化する現象である。このような特性をもつ既知の材料の多くは有機分子材料であり、固体化が困難であったり熱的・化学的な耐久性が低かったりと、その応用先はバイオイメージングなど限られたものとなっている。よって、種々の耐久性に優れた無機発光材料においてフルオロクロミズムを実現することができれば、より過酷な環境下で長期にわたりさまざまな変化を可視化することが可能となる¹⁻³⁾。

著者らは希土類賦活型の無機蛍光体に長く携わっており、近年は材料科学に基づく独自の視点から、蛍光体の微細構造を制御して表面活性・欠陥活性なフルオロクロミック材料

をつくり、これまでになかった蛍光センシング機構の構築に向けた研究を精力的に行っている⁴⁻⁸⁾。本研究では、蛍光体の母体としてとくにペロブスカイト型酸化物に注目した。その理由は、第1に、種々の元素を組み込める組成の多様性と結晶歪みに対する寛容性(言い換えれば結晶系およびサイト対称性の可変度)が大きいこと、第2に高品質なペロブスカイト型酸化物微粒子の合成法が多数報告されていること、第3にペロブスカイト型酸化物に光触媒能⁹⁾のような表面活性を示すものが複数見いだされていることである。

本報告では、2種類のペロブスカイト型酸化物、すなわち BaSnO_3 と CaTiO_3 における希土類イオンのドーピングと光学特性の制御について述べる。 BaSnO_3 はワイドバンドギャップで、 Ba^{2+} の一部を La^{3+} で置換することにより高い電気伝導度をもたせられるため、透明導電性酸化物としても注目されている材料である¹⁰⁾。そのため、本研究では発光イオンを共ドーピングして物性の制御を図る。また、 CaTiO_3 は Pr^{3+} をドーピングした際に強い赤色発光が見られる蛍光体として知られている。ここでは、母体中の Ti^{4+} の価数変化にともなう光学特性の可逆的制御を目指す。

2. 実験方法

BaSnO_3 系材料は錯体重合法、 CaTiO_3 系材料はゾル-ゲル法にていずれも微粉体のかたちで試料を得た。また、いずれの場合も固相反応法によって比較用の粉体試料を合成した。後にも述べるが、固相法では高温で熱処理を行うことにより母体の金属イオン (Sn^{4+} および Ti^{4+}) が還元状態となって試料が色づき、その影響でとくに光学特性が微粉体試料よりも劣るものとなったことには注意を要する。

BaSnO_3 系では、まず発光イオンのみをドーピングした試料を合成した。 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Pr}, \text{Sm}$) および $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をはかりとり、エチレングリコールに加え、完全に溶解するまで攪拌した。なお、 $\text{Ba}:\text{Ln}$ 比は $0.98:0.02$ とした。その後、クエン酸を加え、 80°C の湯浴中で2時間攪拌した。得られた溶液を 150°C で15時間静置したのち空気中で 500°C で2時間保持して仮焼粉を得た。これを乳鉢で粉砕した後、空気中で 900°C で2時間保持して粉体試料を得た。この際、所定の温度までの昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、冷却方法は炉内で徐冷とした。次に、発光イオンを Sm^{3+} に固定し、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を上記の溶液に加えて共ドーピングした試料を合成した。 $\text{Ba}:\text{La}:\text{Sm}$ 比は $(1-x-y):x:y$ とした。その他の実験操作は同じである。

CaTiO_3 系では、まず3種類の溶液を以下のように調製した。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とクエン酸をエタノールに溶解させた(溶液A)。塩酸をイオン交換水で希釈した水溶液に、 Pr_6O_{11} を溶解させた(溶液B)。 $\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ をエタノールに溶解させた(溶液C)。続いて、溶液Aに溶液Bを加え10分間攪拌し、その後攪拌を続けながら溶液Cを1滴ずつ滴下し、さらに3時間攪拌しゾル溶液を得た。これを 100°C の乾燥器内で10時間以上乾燥して乾燥ゲルとし、さらに管状炉にて 300°C で2時間、空気中で熱処理し仮焼粉を得た。これを 650°C で2時間、空気中で焼成し粉体試料を得た。

試料の評価は、X線回折(XRD)分析、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、拡散反射スペクトル測定、フォトルミネッセンス(PL)測定などによって行った。

3. 結果と考察

3.1 BaSnO₃系材料

XRD 分析によると発光イオン (Eu、Tb、Pr、Sm) のみをドーピングした試料では、ほぼ単相の BaSnO₃ 相が得られ、SEM 観察ではいずれの試料も粒径 100nm 程度の粒子の凝集体であることがわかった。

Fig.1 に各粉体試料の蛍光灯照射下および波長 254nm の紫外線ランプ照射下における光学写真を、Fig.2 に各粉体試料の励起・蛍光スペクトルを示す。Tb³⁺ および Pr³⁺ ドープ試料においては励起・蛍光スペクトルともにピークは見られず、光学写真からも全く発光していないことがわかる。また、Tb³⁺ ドープ試料は黄色く着色している。これは先行研究の報告にもあるように¹¹⁾、Tb³⁺ の一部が Tb⁴⁺ となり Sn⁴⁺ サイトに固溶したためである。Eu³⁺ ドープ試料では、励起スペクトルの 320 ~ 390nm の間にオーバーラップした母体吸収と O²⁻ - Eu³⁺ 電荷移動遷移によるブロードなピークが、蛍光スペクトルにおいては 596 nm の位置に ⁵D₀ → ⁷F₁ 磁気双極子遷移に帰属される鋭いピークがわずかに見られるのみで、光学写真でもほとんど発光していない。一方、Sm³⁺ ドープ試料は、励起スペクトルの 300nm 以下の波長域にブロードなピークが見られ、蛍光スペクトルの 550 ~ 700nm の範囲には鋭いピークが複数見られる。光学写真でも強く発光している様子がわかる。ここで、570nm および 595 nm のピークは ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} 磁気双極子遷移に、605nm および 611nm のピークは ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} 混合磁気・電気双極子遷移に帰属される。励起スペクトルのブロードなピークは O²⁻ - Sm³⁺ 間の電荷移動遷移である。以上より、BaSnO₃ を母体とした場合には Sm³⁺ のみが特異的に強く光る結果となった。

La³⁺ と Sm³⁺ を共ドーピングした試料では、基本的にはいずれの試料においてもほぼ単相の BaSnO₃ 相が得られたが、ドーピング量が大きくなるとパイロクロア相が副相として現れる傾向が見られた。SEM 観察では、ドーピングイオンの種類と量にかかわらず、顕著な微細構造の変化は見られなかった。Fig.3 に代表として La³⁺ のドーピング量を $x = 0.01$ と固定して Sm³⁺ のドーピング量 y を変化させた粉体試料の励起・蛍光スペクトルを、Fig.4 に La³⁺ のド

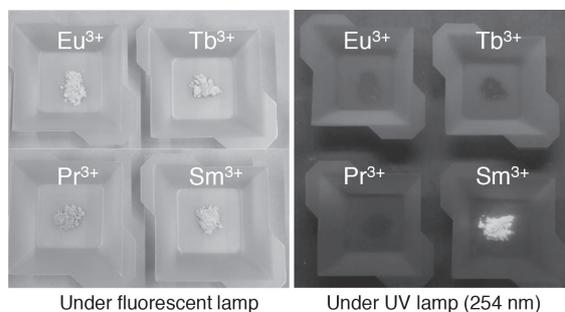


Fig.1 Optical images of the Eu³⁺-, Tb³⁺-, Pr³⁺-, or Sm³⁺-doped BaSnO₃ powder samples under the fluorescent lamp or the UV (254 nm) lamp.

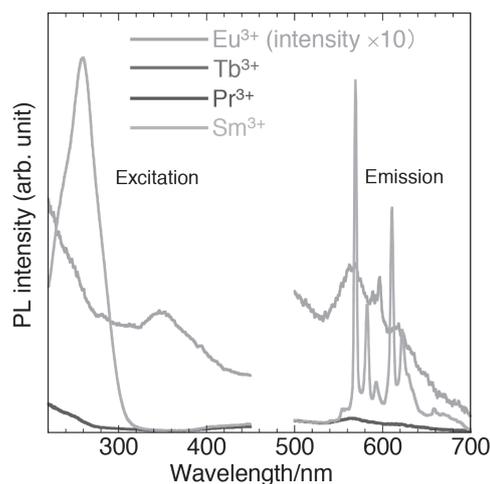


Fig.2 PL excitation and emission spectra of the Eu³⁺-, Tb³⁺-, Pr³⁺-, or Sm³⁺-doped BaSnO₃ powder samples: the excitation wavelength (λ_{ex}) for the emission spectra was 254 nm for all the samples and the emission wavelength (λ_{em}) for the excitation spectra was 596 nm for the Eu³⁺-doped sample or 570 nm for the Tb³⁺-, Pr³⁺-, or Sm³⁺-doped samples.

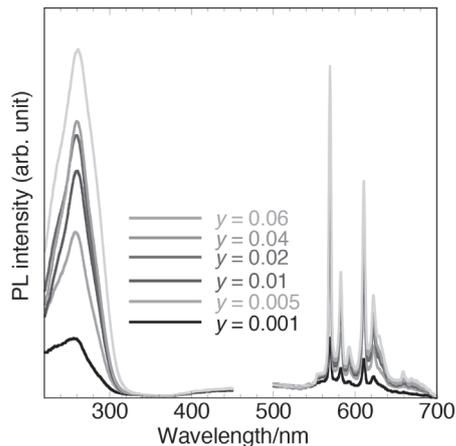


Fig. 3 PL excitation and emission spectra of the $\text{Ba}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Sm}_y\text{SnO}_3$ ($x = 0.01$, $y = 0.001 - 0.06$) powder samples ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$).

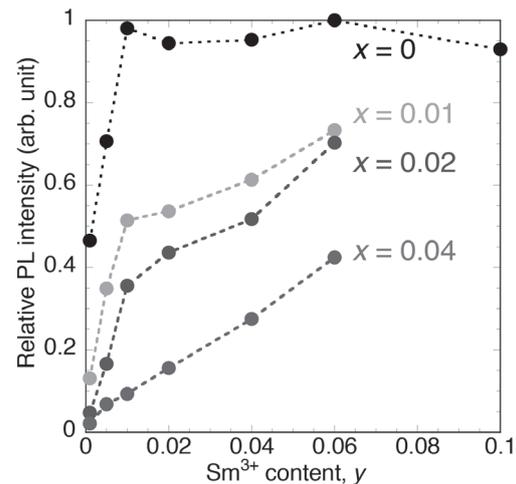


Fig. 4 Relative integrated PL intensity ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) of the $\text{Ba}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Sm}_y\text{SnO}_3$ powder samples plotted against the Sm^{3+} content y for each La^{3+} content x .

ドーピング量 $x = 0, 0.01, 0.02, 0.04$ に対して Sm^{3+} のドーピング量 y を変化させたときの相対蛍光積分強度プロットを示す。ここで、積分強度は蛍光スペクトルの $550 \sim 700 \text{ nm}$ の範囲で算出し、強度が最も高かった $(x, y) = (0, 0.06)$ の試料の値を 1 として規格化した。まず、 $x = 0$ の系列について、 $y = 0.01$ までは蛍光強度が増加しており、それ以上のドーピング量では蛍光強度との間に相関は見られず、明確な濃度消光もない。次に共ドーピング試料について、 y が等しいとき、 x が大きくなるほど蛍光強度が低下している。一方、 x (0 を除く) が等しいときは y の増大に伴い蛍光強度が増加し続けている。

拡散反射スペクトルの測定では、共ドーピング試料において La^{3+} ドーピング量 x の増大とともに可視光領域での吸収が強くなり、目視でも La^{3+} をドーピングすることで粉体がやや青みがかかった灰色になり、 x の増大に伴って色が濃くなっていた。これは、 Ba^{2+} を La^{3+} で置換することで電荷補償として Sn^{4+} の一部が Sn^{2+} となり、 BaSnO_3 母体が混合原子価状態をとっていることに起因すると考えられる^{12,13}。 Sm^{3+} の発光に及ぼす La^{3+} 共ドーピングの影響は、このような格子欠陥の生成により説明される。なお、共ドーピング試料でもそれぞれの x に対して $y = 0.06$ で蛍光強度が最も高くなっている。 La^{3+} はキャリアドーピングの可能性もあるため、今回合成した一連の組成の蛍光体は電子ドーピング型になっているものと考えられ、絶縁型の希土類賦活蛍光体とは異なる特性をもっている可能性が期待される。

3.2 CaTiO_3 系材料

ゾル-ゲル法により合成した $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 粉体は XRD 分析から単相であり、SEM 観察から $100 \sim 200 \text{ nm}$ 程度の大きさの立方体に近い形状の粒子が凝集したものであることがわかった。また、窒素吸着法で測定した BET 比表面積は $7.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であり、比較のために固相法で合成した試料の $0.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ よりも大きかった。

Fig. 5 に、固相法およびゾル-ゲル法で合成した $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 粉体の励起・蛍光スペクトルを示す。いずれの粉体においても励起スペクトルは 3 つのブロードなピークから構成されている。波長 265 nm 付近のピークは Pr^{3+} の $4f^2-4f5d$ 遷移、 335 nm 付近のピークは $\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}$ 電荷移動遷移、 375 nm 付近のピークは“ $\text{Pr}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ ”状態と“ $\text{Pr}^{4+}-\text{Ti}^{3+}$ ”状態の間の電荷移動遷移による吸収を介した発光である^{14,15}。蛍光スペクトルにおいては、波長 614

nm に Pr^{3+} の 4f-4f 遷移である $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 遷移に伴う発光ピークが見られる。また、固相法で合成した粉体の発光強度はゾル-ゲル法で合成したものと比べて小さくなっている。この理由として、固相法で合成した粉体は高温(1250°C)で熱処理を行ったため、消光の原因となる多くの格子欠陥を有していることが挙げられる。拡散反射スペクトルの測定でも、固相法の粉体は可視光領域全般にわたり欠陥による強い光吸収を示していた。

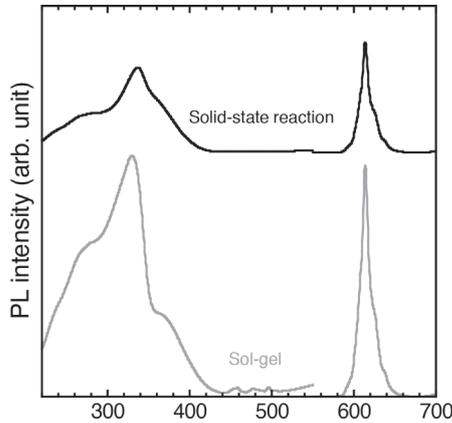


Fig. 5 PL excitation and emission spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ powder samples synthesized by the solid-state reaction or the sol-gel method ($\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$).

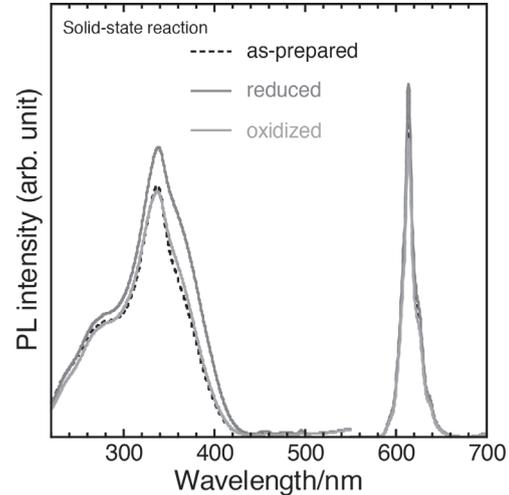


Fig. 6 PL excitation and emission spectra of the as-prepared, the reduced, and the oxidized $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ powder samples synthesized by the solid-state reaction method ($\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$).

次に、それぞれの $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 粉体に対し、L(+)-アスコルビン酸(ビタミン C)による還元処理と過酸化水素水による酸化処理を行い、蛍光強度の変化を調べた。Fig. 6 に還元・酸化処理後の $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 粉体(固相法)の励起・蛍光スペクトルを示す。励起スペクトルでは、いずれの励起帯においても、還元処理後に蛍光強度がわずかに増加し、酸化処理後には減少している。335 nm の励起による蛍光スペクトルでも同様の変化が見られる。Fig. 7 (a) に $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 粉体(ゾル-ゲル法)についての結果を示す。励起スペクトルではいずれの励起帯の蛍光強度も還元処理後に減少しているが、特に 375 nm の $\text{Pr}^{3+}-\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}-\text{Ti}^{3+}$ 電荷移動遷移による励起において著しく蛍光強度が減少している。同じ図の蛍光スペクトル(335 nm 励起)でも強度の低下は認められるが、隣の Fig. 7 (b) の蛍光スペクトル(375 nm 励起)では顕著な低下となっている。また、酸化処理後にはいずれの励起におい

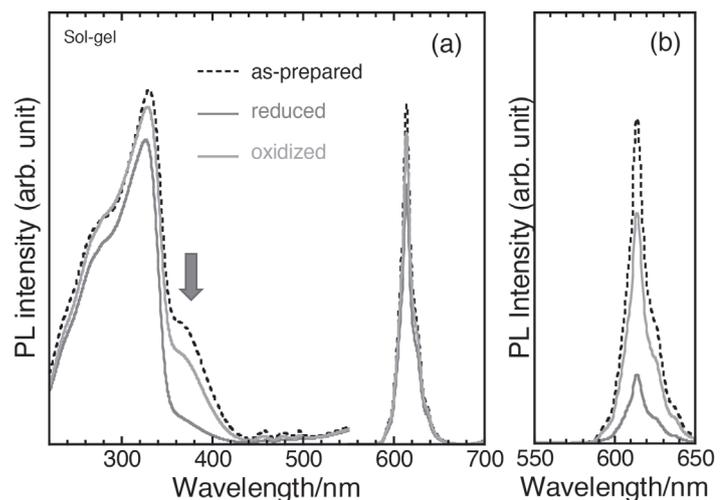


Fig. 7 (a) PL excitation and emission spectra of the as-prepared, the reduced, and the oxidized $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ powder samples synthesized by the sol-gel method ($\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$) and (b) PL emission spectra of the same samples ($\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$).

でも蛍光強度が回復している。

なお、以上の蛍光強度の変化に加えて、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 粉体の色も、もともと白色であったものが還元により淡黄色に変わり、酸化により白色に戻るといった現象が観察された。このようなデュアルクロミズムの発現により、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ はより多角的な光学センシング材料への応用が期待される。

4. 結論

強い蛍光を示す2種類のペロブスカイト型酸化物 $\text{BaSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$ および $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ について、それぞれの光学特性に及ぼす共添加の効果や酸化還元処理の影響を調べた^{16,17)}。 La^{3+} を共添加した $\text{BaSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$ は電子ドープ型の蛍光体となったことが示唆され、今後は電子的相互作用を介したフルオロクロミズムの発現へとつなげていく。 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ については蛍光だけでなく物質色の酸化還元応答性も確認されたことから、デュアルクロミック材料としての応用展開を図る。

5. 謝辞

本研究は、2019年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。また、共同研究者の山内太郎氏ならびに高橋秀明氏にも感謝の意を表します。

6. 参考文献

- 1) X.Liu, B.Du, Y.Sun, M.Yu, Y.Yin, W.Tang, C.Chen, L.Sun, B.Yang, W.Cao, and M.N.R.Ashfold, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 16379 (2016).
- 2) R.Jain, A.Thakur, P.Kaur, K.H.Kim, and P.Devi, *Trends Anal. Chem.*, 123, 115758 (2020).
- 3) R.Singhaal, L.Tashi, Z.Nisa, N.A.Ashashi, C.Sen, S.Devi, and H.N.Sheikh, *RSC Adv.*, 11, 19333 (2021).
- 4) 藤原忍, セラミックス, 55, 876 (2020).
- 5) Y.Tsuchiya, M.Hagiwara, and S.Fujihara, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 7, R50 (2018).
- 6) K.Motomiya, K.Sugita, M.Hagiwara, and S.Fujihara, *ACS Omega*, 4, 20353 (2019).
- 7) Y.He, R.Hara, M.Hagiwara, and S.Fujihara, *ACS Omega*, 5, 6697 (2020).
- 8) K.Sakamawari, M.Hagiwara, and S.Fujihara, *Opt. Mater.*, 116, 111111 (2021).
- 9) K.Sawada and T.Nakajima, *APL Mater.*, 6, 101103 (2018).
- 10) S.Yu, D.Yoon, and J.Son, *Appl. Phys. Lett.*, 108, 262101 (2016).
- 11) K.Ueda, Y.Shimizu, K.Nagamizu, M.Matsuo, and T.Honma, *Inorg. Chem.*, 56, 12625 (2017).
- 12) J.Isidorsson, C.G.Granqvist, L.Häggstöm, and E.Nordstöm, *J. Appl. Phys.*, 80, 2367 (1996).
- 13) H.Mizoguchi, P.Chen, P.Boalchand, V.Ksenofontov, C.Felser, P.W.Barnes, and P.M.Woodward, *Chem. Mater.*, 25, 3858 (2013).
- 14) X.Zhang, C.Cao, C.Zhang, S.Xie, G.Xu, J.Zhang, and X.J.Wang, *Mater. Res. Bull.*, 45, 1832 (2010).
- 15) P.Boutinaud, E.Pinel, M.Dubois, A.P.Vink, and R.Mahiou, *J. Lumin.*, 111, 69 (2005).
- 16) T.Yamauchi, M.Hagiwara, and S.Fujihara, *J. Alloys Compd.*, 861, 158566 (2021).
- 17) H.Takahashi, M.Hagiwara, and S.Fujihara, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, in press.