

3d 遷移金属をドープしたアルミナの光学特性解明のための
XAFS によるドープ原子の局所構造評価
Study on local structure of doped 3d transition metal atoms in alumina
to interpret its optical property

小平哲也¹, 阪東恭子²

¹産業技術総合研究所, 化学プロセス研究部門

²産業技術総合研究所, ナノ材料研究部門

^{1,2}〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第 5

Tetsuya KODAIRA^{1,*} and Kyoko K. BANDO²

¹Research Institute of Chemical Process Technology,

²Nanomaterials Research Institute,

^{1,2}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8565, Japan

1 はじめに

アルミナ(Al_2O_3)の最安定な α 相は Al 原子サイトに種々の遷移金属原子が置換型でドープされることにより着色する。特に, Cr がドープされた場合がルビーであり, その強い赤色蛍光から古くはレーザー媒質として, また蛍光波長が印加圧力に依存する特徴を利用し, 高圧環境下での圧力モニターとして応用する例がある。

α - Al_2O_3 はアルミニウム塩の高温処理により直接合成が可能であるが, ベーマイト($\text{AlO}(\text{OH})$)を加熱し, γ -, δ -, θ - Al_2O_3 を経由して作成することも可能である。我々はナノファイバー状のベーマイトが水中に分散したゾルを原料とした新規な機能性材料の探索を行っている。このゾルを乾燥するとファイバー間にナノ細孔を有する多孔質自立膜を調製でき, 光反射特性・断熱特性など, 多数の機能が発現する[1-4]。

今回, Cr(III)イオンをナノファイバー間に分散させた $\text{AlO}(\text{OH})$ 多孔質体を調製し, 加熱により θ - Al_2O_3 に相転移させた。この試料の可視光近傍蛍光特性は α - Al_2O_3 中にドープした Cr とは様相が異なることが分かってきた。 θ - Al_2O_3 では図1に示すように, Al1, Al2 と表記する 2 種類の Al サイトが存在する。

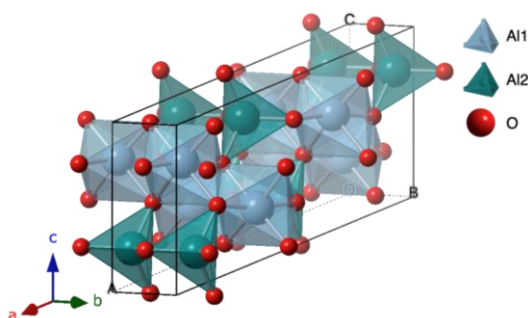


図1 θ -アルミナの結晶構造

よって, この蛍光特性の詳細理解のため, θ 相では Cr がどのような状態でアルミナ内に存在するのかを確定する必要があるが, 希薄 Cr ドープ量($\text{Cr}/\text{Al} < 0.01$ (原子比))では X 線回折(XRD)パターンの解析によりその原子位置を確定するのは困難である。よって, X線吸収分光法による Cr 周辺の局所構造を評価し, 置換サイトの確定につながることを最終目標とする。

2 実験

試料調製方法の詳細は割愛するが, $\text{AlO}(\text{OH})$ ナノファイバー水性ゾルに Cr 源を混合し, 乾燥させて固形物にする。これを焼成することにより, $\text{AlO}(\text{OH})$ を θ - Al_2O_3 に相転移させる。本実験に先立ち, 全ての試料が θ - Al_2O_3 単相であることを粉末 XRD 法により確認した。

XAFS 測定は Cr K 吸収端(約 6 keV)を対象にし, PF BL-9Aにて実施した。Si(111)二結晶モノクロメータを透過した X 線を入射角 7 mRad に設定した Ni コート高次光除去ミラーにより約 8 keV 以上の X 線を除去して単色化した。粉末試料はディスク状に成形した上で室温にて測定した。Cr ドープ濃度が試料により大きく異なるため, 透過法と蛍光法を併用し, 透過法ではクイックスキャンモードにてイオンチャンバー[I_0 : $\text{N}_2(70)\text{He}(30)$, I : $\text{N}_2(100)$]により測定した。蛍光法ではステップスキャンモードにて 19 素子 Ge-SSD + V フィルター($\mu = 3$) + ラジアル Sollar スリットを組み合わせて低ノイズ化を図った上で蛍光強度を測定し, I_0 イオンチャンバーの信号で規格化した。解析は REX2000 により行った。

3 結果および考察

3.1 EXAFS

図2は複数の Cr ドープ濃度試料の透過法にて測定した k^3 -EXAFS 振動の Fourier 変換($3 \leq k \leq 12 \text{ \AA}^{-1}$)によ

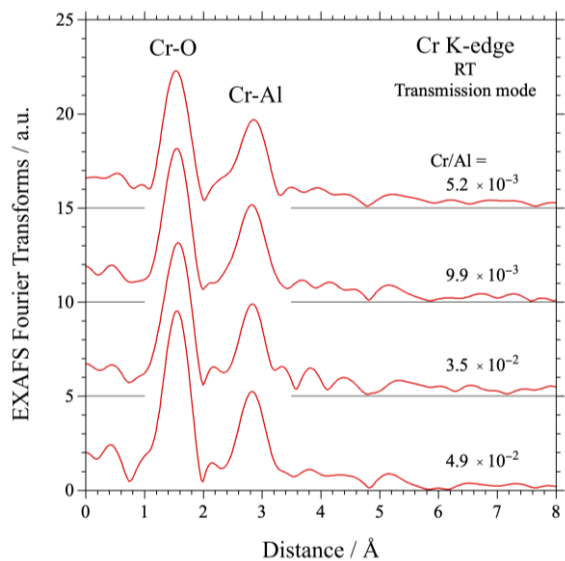


図2 透過法にて測定した種々の濃度で Cr をドーピングした θ - Al_2O_3 の Cr K 吸収端 EXAFS 振動のフーリエ変換動径構造関数。

動径構造関数を示したものである。蛍光法にて測定した更に Cr ドープ濃度が低い試料を含めると、 $3 \times 10^{-4} < \text{Cr}/\text{Al} < 5 \times 10^{-2}$ の範囲では動径構造関数における局所構造には大きな変化は見られなかった。即ち、距離 $R = 1.5 \text{ \AA}$ に明瞭な最近接散乱体が存在した。一例として、 $\text{Cr}/\text{Al} = 5.2 \times 10^{-3}$ の試料に対しての解析結果を以下に示す。

最隣接の $1.1 \leq R \leq 2.1 \text{ \AA}$ に現れる散乱体に対する逆フーリエ変換データを対象とした局所構造解析を行ったところ、 $r_{\text{Cr-O}} = 1.985 \text{ \AA}$ に O 原子が存在するモデルが最も実験データと一致が良く、信頼度因子 $R = 2.0\%$ となった。ちなみに、 3 \AA 弱に見られる第二隣接の散乱体は Al 原子によるものであるが、ここではその解析の詳細を含めた議論は省略する。

さて、図 1 の θ - Al_2O_3 結晶における Al 原子近傍の局所構造について説明する。Al1 と表記する Al 原子は O 原子が 6 配位し、他方 Al2 は O 原子が 4 配位である。この 6 配位及び 4 配位構造はそれぞれ O_h , T_d の高対称状態では無く若干歪んでおり、Al-O 結合長 d は、

- ・ 6 配位 Al : $1.896 \leq d_{\text{Al1-O}} \leq 2.024 \text{ \AA}$ (平均 : 1.948 \AA)
 - ・ 4 配位 Al : $1.709 \leq d_{\text{Al2-O}} \leq 1.811 \text{ \AA}$ (平均 : 1.744 \AA)
- と 6 配位 Al における Al-O 結合長の方が相対的に長い。他方、 Cr_2O_3 結晶では 6 配位 Cr のみ存在し、Cr-O 結合長 $d_{\text{Cr-O}}$ は $1.969, 2.009 \text{ \AA}$ (平均 : 1.989 \AA) の 2 種類である。よって、本解析で得られた Cr-O 距離($r_{\text{Cr-O}}$)、 θ - Al_2O_3 での 6 配位 Al-O 結合距離($d_{\text{Al1-O}}$)、 Cr_2O_3 結晶での Cr-O 結合距離($d_{\text{Cr-O}}$) の 3 者を比較した場合、その差はたかだか 0.04 \AA でしかない。故に 6 配位 Al (図 1 の Al1 サイト) への Cr の置換導入は θ - Al_2O_3 の

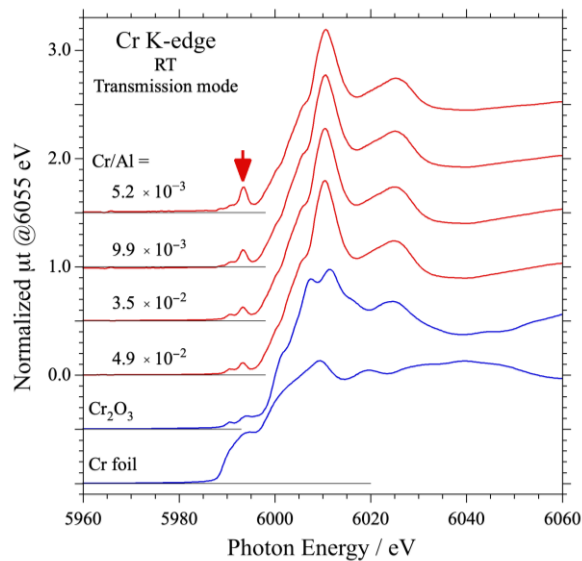


図3 種々の濃度で Cr をドーピングした θ - Al_2O_3 、及び Cr_2O_3 、Cr 箔の XANES スペクトル。これらのデータは全て透過法により得た。「↓」は pre-edge 構造を示している。

結晶格子を殆ど変化させることがなく、安定な置換が実現されると結論できる。他方、4 配位 Al を Cr が置換すれば、局所的には 4 配位構造を広げねばならないため、力学的にも不安定になる。そのため、Cr ドープ濃度を $\text{Cr}/\text{Al} \sim 0.05$ まで高めても 6 配位 Al 位置に Cr は選択的に置換して導入されると推察される。ただし、更に Cr 濃度を高めた場合は、 θ 相が維持されなくなり別の結晶相が発現したり、 Cr_2O_3 結晶が析出したりする可能性がある。なお、EXAFS 振動の振幅には最隣接 O 原子の配位数の情報も含まれ、O 原子の配位数を直接議論することも原理的には可能であるが、6 配位であると結論できるところまで精度の高い解析はできていない。

3.2 XANES

X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルからは、Cr の価数等の情報が得られる。図 3 に Cr 濃度を変化させた場合の結果を示す。吸光度は 6055 eV にて規格化した。蛍光法で測定した Cr 濃度 $3 \times 10^{-4} < \text{Cr}/\text{Al} < 6 \times 10^{-3}$ では pre-edge 構造の強度はほぼ一定であった。このことは Cr の状態は変わらず、単にその数密度のみが変化していると判断できる。上述した EXAFS データの解析結果を踏まえれば、Cr は 6 配位 Al サイトを置換していることになる。Cr 濃度が増し、 $\text{Cr}/\text{Al} \sim 9 \times 10^{-3}$ 以上の Cr 濃度では、「↓」で示す pre-edge 構造はわずかではあるが弱くなり、図中 Cr_2O_3 のそれに強度、形状ともに近づくことが分かる。6010 eV に見られる white line の強度やエネルギー位置に特段の変化がないことから、Cr は 3 価で変わらないものの、 θ - Al_2O_3 の隣接する 6 配位 Al サイトに Cr が置換され、Cr-O-Cr などの結合も一部形成

されていると推察される。実際、Cr濃度が高くなるに伴い、蛍光強度の減少（濃度消光）のみならず、新たな蛍光ピークが現れることと矛盾しない。

4 まとめ

AlO(OH)にCrを $3 \times 10^{-4} < \text{Cr/Al} < 5 \times 10^{-2}$ の範囲で混合し、焼成することにより、Crがドーピングされた θ -Al₂O₃が得られる。 θ -Al₂O₃は6配位Alと4配位Alが存在するが、低濃度ドーピングではCr原子は互いに孤立して6配位Alサイトに置換して存在する。Cr濃度が増しても6配位Alサイトを占めるものの、Cr-O-Crの結合を考慮すべき特徴がXANES pre-edge構造や可視光近傍の発光に見られた。

謝辞

本研究を実施するにあたり、川研ファインケミカル株式会社にはペーマイトナノファイバーズを提供頂きました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] “Properties of boehmite and Al₂O₃ thin films prepared from boehmite nanofibers”, N. Nagai et al., *J. Mater. Chem.* **22**, 14884-14889 (2011).
- [2] “Self-standing microporous films of arrayed alumina nano-fibers including Schiff base molecules: effect of the environment around the molecules on their photoluminescence”, Z.-G. Zhao et al., *J. Mater. Chem.* **22**, 9738-9744 (2012).
- [3] “A highly photoreflective and heat-insulating alumina film composed of stacked mesoporous layers in hierarchical structure”, T. Kodaira et al., *Adv. Mater.* **27**, 5901–5905 (2015).
- [4] “Photoluminescent Properties and Local Structure of Tb Doped Fibrous Alumina”, K.K. Bando et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 1731-1738 (2018).

* kodaira-t@aist.go.jp