

青紫色発光を示す銅添加ヒドロニウムアルナイトの ラマン散乱測定

Raman scattering of copper doped hydronium alunite exhibiting blue-violet luminescence

ME15 木村 一貴

指導教員 黒木 雄一郎 准教授

1. はじめに

蛍光体は照明や画像表示など、幅広い用途に利用されている。私の所属する研究室では、原料として硫酸アルミニウム十五水和物と硫酸銅五水和物を用いて水熱合成した銅添加ヒドロニウムアルナイト($(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)が、室温にて波長約 420nm の青紫色発光を示すことを見出した[1, 2]。この発光は、母体結晶中に含まれる結晶水($(\text{H}_3\text{O})^+$ あるいは OH^-)と酸素八面体サイト中心の Al^{3+} を置換した Cu^+ イオンの $3d^{10} \leftrightarrow 3d^9 4s^1$ 遷移が関係するものと考えられる。本研究では、ラマン散乱測定により酸素八面体の振動解析を行い、詳細な結晶構造解明のための新知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

原料として硫酸アルミニウム十五水和物と硫酸銅五水和物を用い、仕込み組成が $\text{Al}:\text{Cu}=3:x$ ($0 \leq x \leq 3$)となるように秤量した。それぞれを精製水に溶解後、石英製容器に注入した。これをオートクレイブ内に設置し、昇温速度 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 240°C まで加熱し、1時間保持した後、炉冷することにより試料を得た。

2.2 ラマン散乱による振動解析

ラマン散乱測定により、得られた試料の振動解析を行った。光源として波長 532nm の半導体励起固体レーザーを用いた。光学顕微鏡内のレンズ系を用いて励起光を試料に照射した。試料からのラマン散乱光を焦点距離 25cm の分光器により分光し、スペクトルを得た。

3. 結果

図1に室温にて測定した銅添加ヒドロニウムアルナイトのラマン散乱スペクトルを示す。銅の添加量が 0.00、1.00、2.00、3.00 のどの場合においてもピーク形状の差は見られなかった。また得られたピークについて、Maubec らより報告されているヒドロニウムアルナイトの振動モードを参考に帰属した[3]。その結果、アルナイト構造に特有な SO_4^{2-} 、Al-O、Al-OH、OH 等に起因する振動モードを確認した。

今回、酸素八面体に関する Al-OH に起因する振動モードであるラマンシフト 387cm^{-1} 付近のピークに着目した。図2に銅の添加量とラマンシフトの関係を示す。銅の添加量を増やすと、ラマンシフトが小さくなった。

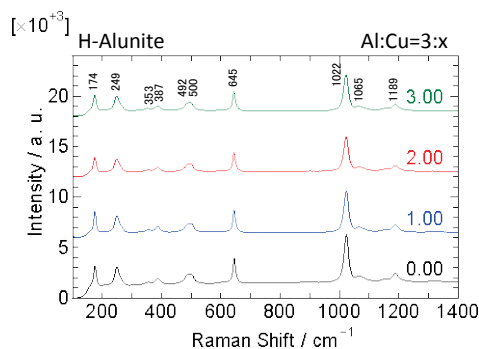


図1. ラマン散乱スペクトル

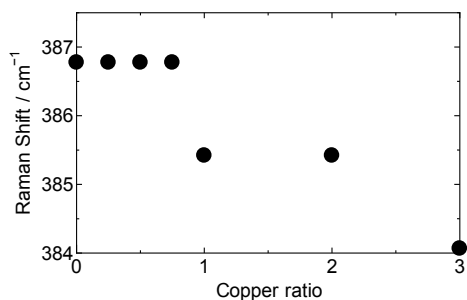


図2. 銅の添加量とラマンシフトの関係

4. 考察

銅の添加量が増えると Al^{3+} を Cu^+ に置換した酸素八面体の個数が増える。原子量が $\text{Al}=26.981538$ 、 $\text{Cu}=63.546$ であるため[4]、 Cu^+ と Al^{3+} の質量は Cu^+ の方が大きい。質量が大きくなると振動数は低くなるので、 Al^{3+} より質量が大きい Cu^+ に置換されると酸素八面体の振動数は低くなる。以上の考察より、銅を添加することで、酸素八面体の中心に銅が置換されていることが示唆された。

5. まとめ

ラマン散乱測定により銅添加ヒドロニウムアルナイトのラマン散乱スペクトルを得た。銅の添加量とラマンシフトの関係から、酸素八面体の中心のアルミニウムが銅に置換されている間接的な証拠を得ることに成功した。

文献

- [1] Y. Kuroki, N. Iwata, T. Hatsuse, T. Okamoto, M. Takata, IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng. , **21**(2011)012004.
- [2] Y. Kuroki, N. Iwata, T. Okamoto, M. Takata, Ceramics International, **38S**(2012)S567.
- [3] N. Maubec, A. Lahfid, C. Lerouge, G. Wille, K. Michel. , Spectrochimica Acta Part A, **96**(2012)925.
- [4] National Astronomical Observatory, Chronological Scientific Table 2001, pp. 438-439, Nov. 2001