

課題番号：1307076R	B L 番号：BL12
---------------	-------------

(様式第 5 号)

Si L-edge, N K-edge, O K-edge XANES による酸窒化物ガラスの構造解析
Structural Analysis of oxynitride glass by Si L-edge, N K-edge, O K-edge XANES

赤井智子
Tomoko Akai

産業技術総合研究所
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

窒素を導入したメソポーラスシリカに Eu と Al をドーピングした蛍光材料(MSiON:Eu,Al)での窒素の結合状態を解析するために、N-K edge, Si-L edge, O-L edge の XANES スペクトルの測定を行った。MSiO₂:Eu,Al の N K-edge XANES スペクトルは、Si₃N₄ とは大きく異なり、低エネルギー側に吸収端がシフトしていることから、窒素は酸窒化物に近い結合状態であることが推定された。

(English)

We have studied N-K edge, Si-L edge and O-L edge of XANES spectra of Eu/Al doped porous silica incorporating nitrogen (MSiON:Eu,Al). N-K edge XANES of MSiON:Eu,Al was quite different from that of Si₃N₄ and shows a shift to lower energy. These results strongly suggest that chemical environment of nitrogen in MSiON:Eu,Al is similar to that of silicon oxynitrides.

2. 背景と目的

近年、省エネを目的として LED 照明の普及が進んでいる。ここで用いられる白色 LED においては青色 LED の光を黄色の蛍光体を用いて白に変換しているが、この蛍光体は樹脂中に埋め込まれて用いられることが多い。蛍光体と樹脂の複合体の透過率を高め、高効率化を行うためには、蛍光体の屈折率を樹脂と同等程度とすることが望ましい。我々は、樹脂と同等程度の屈折率を有するシリカ蛍光体を合成するためにポーラスシリカを出発原料とするシリカ蛍光体の開発を行っている[1]。このシリカ蛍光体は励起帯が近紫外領域にあるため、窒素を孔表面に導入することで発光イオンと周囲の共有結合性を高めることで励起帯をレッドシフトさせ、青色光で励起することを試みている。有効なレッドシフトを得るためには、窒素の化学結合状態を知ることが重要になっている。そのため、本課題においては、N K-edge、O K-edge, Si L-edge の XANES を測定し、N の結合状態を解明することを目的として実験を行った。

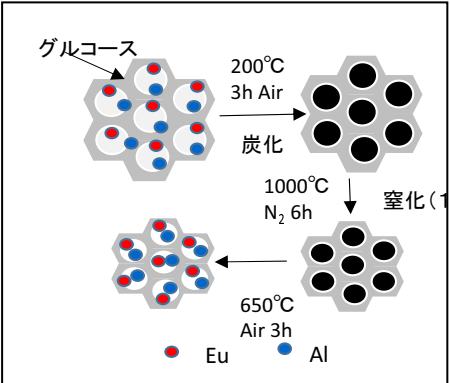
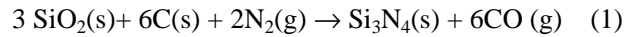


Fig. 1 Scheme for preparation of M SiON and MSiON:Eu,Al.

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

Fig. 1 に試料Eu/Al MSiO₂の作製方法を示す。メソポーラスシリカ(NCM-41)を 0.2M Eu(NO₃)₃+1.2M Al(NO₃)₃ 水溶液

に含浸させた後に炉取し、110°Cで乾燥後、450°Cで加熱し、NO₃を分解させた。次にこの試料をグルコース溶液に浸漬して孔中に導入し、200°Cで3時間大気中で加熱することで炭化させた。さらに、1000°C窒素中で6時間焼成することで以下の反応を起こさせることで窒化を行った。



得られた試料中の炭素は、650°Cで3時間焼成することで除いた。比較のため、Eu, Alをドーブしない窒化試料 (MSiON) も同様の方法で作製した。この2つの試料とSi₃N₄, SiO₂ について、Si L-edge, N K-edge, O K-edge XANESの測定をBL12にて行った。

4. 実験結果と考察

Si₃N₄, MSiON, MSiON:Eu,Al の N K-edge の XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。MSiON 及び MSiON:Eu/Al は、Si₃N₄と比較するとスペクトルは大きく異なり、低エネルギー側にシフトしている。Si₃N₄、Si₂N₂O の N K-edge XANES スペクトルにおいて、α-Si₃N₄は窒素が酸素に置換されることで、吸収端が低エネルギー側にシフトすることが知られている[2]。そのため、MSiONs, MSiON:Eu,Al の窒素の環境は、Si₃N₄のような窒化物よりも、酸窒化物に近い結合状態であると推定される。

Si-L edge XANES については、MSiON, MSiON:Eu,Al の両者とも SiO₂ とほぼ同等であったが、O-K edge XANES スペクトルについては、MSiON:Eu,Al のみが pre-edge の強度が高く SiO₂ と大きく異なっていた。

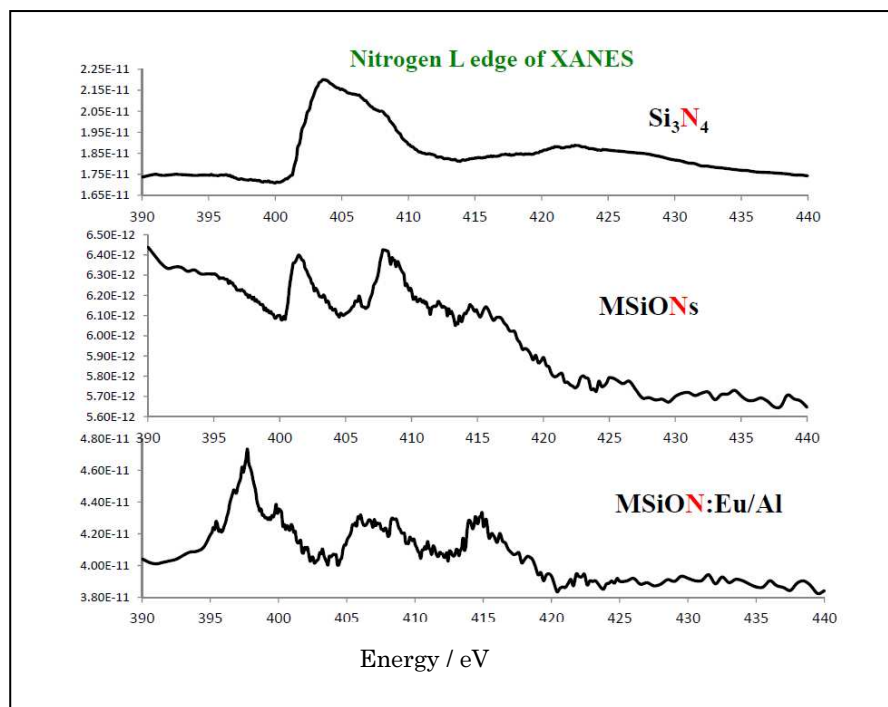


Fig. 1 N K-edge XANES Spectra of Si₃N₄, MSiON, and MSiON:Eu/Al

5. 今後の課題

メソポーラスシリカ中に導入された窒素の結合状態を知るために N K-edge スペクトルを測定することが有効であることが明らかになった。今後、各種の酸窒化物の N-K edge スペクトルを比較することで、窒素の結合状態について化学結合状態についてより明らかにするとともに、Si, O, Eu の EXAFS 測定・解析を行うことで、より詳細な構造解析をすることが必要である。

6. 参考文献

- [1] L. Yang *et al.*, Optics express, 17, 8, 6668 (2009)
- [2] W. Y. Ching, J. Am. Ceram. Soc., 85, 1, 11 (2002)

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

XANES, 酸窒化物、蛍光体

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2016年3月予定）