

(様式第5号)

高性能無機 EL 開発のための in-situ XAFS 及び XRD 測定を用いた構造解析
Structural Analysis of Novel Inorganic Electroluminescence Device by in situ
XAFS combined with XRD

阪東恭子・小林英一・岡島敏浩

Kyoko K. Bando, Eiichi Kobayashi, Toshihiro Okajima

産総研・佐賀 LS

AIST・SAGA LS

- ※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）

エレクトロルミネッセンス特性を示す Tb ドープアルミナナノ粒子ゾルの発光活性点の構造およびその生成の機構を解明するため、新規 in situ XAFS および XRD 測定用セルを開発し、構造解析を行った。その結果、活性点生成のための加熱処理を行うと、Tb 原子周りの局所構造の変化が起こったのちに、アルミナ母材の相変化が起こることを見出した。

(English)

An in situ cell designed for a combined of XAFS and XRD analysis has been developed. It was applied to observation of a Tb doped alumina sol film, which becomes electroluminescent after calcination treatment. It is found that the structural change around Tb proceeded prior to the phase transition of alumina.

2. 背景と目的

近年、Tb をドープしたアルミナを原料とした自立膜から、100%無機材料からなるエレクトロルミネッセンス (EL) デバイスを構築することができるが見いだされたが、その発光中心である、Tb の状態、構造、母材のアルミナとの相互作用等の詳細に検討することに取り組んで来た。この EL 膜は、調製段階における焼成条件により EL 性能が変化することから、調製時に進行している構造変化を、Tb とアルミナの両方を同時に観察することを目的に、ガス流通下加熱条件下で XAFS と XRD の同時測定を可能とするセルを試作し、SAGA LS BL11 で実際に測定を試みた。

3. 実験内容

原料となる繊維状アルミナナノ粒子ゾルはアルミニウムイソプロポキシドの加水分解により、繊維長約 1400 nm のものを調整した（川研ファインケミカル F-1000）[1]。この液体状のナノ粒子ゾルに $Tb(NO_3)_3$ 水溶液を Tb : Al = 5 : 95（原子比）になるように添加し攪拌した後、テフロン板上で乾燥させ成膜し、更に 60 °C で乾燥し自立膜とした。

In situ XAFS および XRD 測定用セルは、チャンバー型のセルの中心にサンプルを保持し、透過 X 線を測定するための枝管と、透過 X 線から 32° と 68° をなす角度に散乱する X 線を測定するための枝管を本体チャンバーから引き延ばした構造とした。Tb L_{III} -edge の測定には、イオンチャンバー (I_0 は 50%He+50%N₂, I は 15%Ar+85%N₂) を用いた透過測定、XRD 測定には、照射 X 線を Tb L_{III} -edge を避

けるように、4.6 keV - 7.4 keV (ROI = 2 % - 110 %)、9 keV - 15 keV (ROI = 8.1 % - 110 %)の領域をスキャンして、そのとき 32° と 68° で検出される散乱 X 線を SDD 検出器により検出した。測定はすべて QXAFS モードで、XAFS は 1 スペクトル 3 分、XRD は 1 スペクトル 10 分とした。データの解析には Rigaku Rex2000 を使い、XRD データは蛍光 XAFS のデータ処理と同等の取り扱いで処理した。In situ 測定は、サンプルをセットした後、セル全体を He でパージしたのち、He 流通下で、50 K ずつステップワイズに温度を昇温させ、それぞれの温度で、Tb L_{III}-edge XAFS と XRD (低エネルギー側と高エネルギー側)を連続的に測定した。

4. 実験結果と考察

Figure 1 に Tb L_{III}-edge XANES を示す。エッジエネルギーは変化しないが、処理温度の上昇と共に、473 K 付近で XANES のパターンが変化し始めることが分かった。そして、この変化は 673 K 付近では収束しそれ以降安定している。これに対して、32° で測定した XRD では(Fig.2)、673 K 付近から相変化によるとおもわれる、回折強度の変化が見られた。以上のことから、アルミナが相変化を起こして変化しているとき、Tb 側にはほとんど変化がないことが分かり、Tb はアルミナ骨格に取り込まれているのではない可能性が高いことが示唆された。

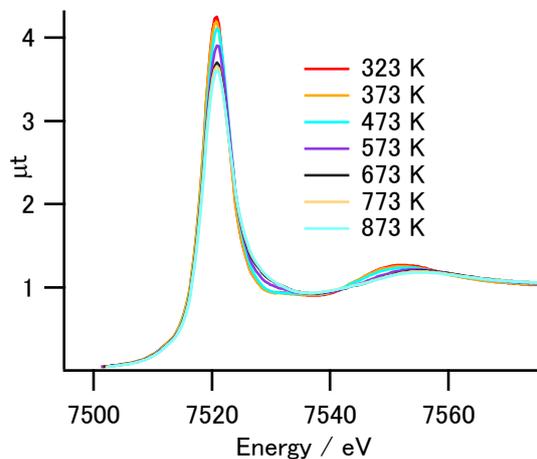


Fig.1 Tb L_{III}-edge XAFS

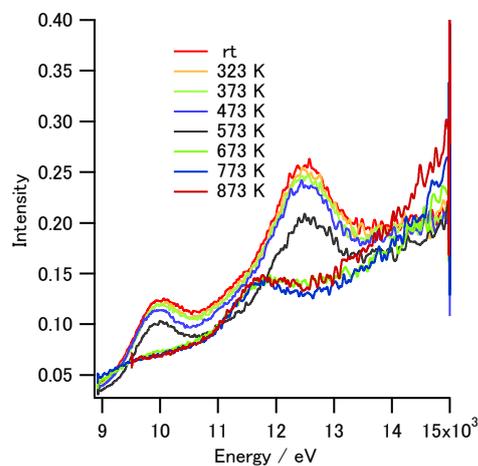


Fig.2 Diffraction at 32 degrees

5. 今後の課題

今回の実験では、散乱 X 線を測定する時、ROI を決めてその範囲エネルギーの X 線強度を測定することしかできなかったため、ROI を変える必要があるときは、測定を止めて条件設定の変更をしなくてはならなかった。SDD に入ってくるすべてのチャンネルの X 線強度をそれぞれ保存することができれば、完全な連続測定が可能になり、より再現性のよい実験が可能になると思われる。

6. 参考文献

[1] N. Nagai, F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14884-14889 (2011)

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)

In situ XAFS and XRD, Tb doped alumina, Electroluminescence

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（印刷物の提出） （報告時期： 2017年 3月）