

(様式第5号)

無機発光自立膜 Tb ドープアルミナの発光活性構造形成過程の in situ XAFS および XRD による構造解析

Combined in situ XAFS and XRD analyses of a Tb doped alumina film - elucidation of structure of the highly luminescent species -

阪東恭子・小林英一・岡島敏浩

Kyoko K. Bando, Eiichi Kobayashi, Toshihiro Okajima

産総研・九州シンクロトロン光研究センター

AIST・Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）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 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2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（トライアルユースを除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

高いフォトルミネセンス特性を示す 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、in situ XAFS および XRD 同時測定による、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の過程において、Tb を Al に対して 0.4 mol % ドープした自立膜では、Tb 原子周りの局所構造の変化と、アルミナ母材の相変化が同時に進行することが見出され、ドープされた Tb はアルミナ母材のディフェクトに原子状に分散していることが分かった

(English)

Combined in situ XAFS and XRD observation of the Tb doped alumina film was conducted. It is found that Tb ions in the 0.4mol% Tb doped alumina were atomically dispersed and firmly buried in defect sites of alumina.

2. 背景と目的

100%無機アルミナからなる透明自立膜[1]はTbイオンをドープすることで、フォトルミネセンス(PL)や、エレクトロルミネセンス(EL)の発光性能を持つことが見出されている。更なる発光効率の向上を目指し、発光点およびその周囲の構造の解析、発光点構造形成に関わるメカニズムの解明を進めてきている。原料のアルミナゾルは透明な均一溶液であり、Tbの前駆体を添加したアルミナゾルも同様に均一溶液となる。この溶液を原料として調製した自立膜の中では、発光中心のTbがアルミナ骨格に取り込まれる可能性があり、Tbの挿入位置を含めた構造を正確にとらえることが必要であった。発光点であるTbと母材のアルミナの調製段階における構造変化をそれぞれの相関を捉えながら観察するためには調製条件下で、TbのXAFSと母材のアルミナのXRDを同時に観察できる、in situ XAFSとXRDの同時測定法が有効である。申請者らはすでにSAGA-LSにおいて、ガス流通雰囲気中でin-situ XAFS測定とXRDと同時測定を簡便に実施するシステムを立ち上げ、BL11でヘリウム気流中650°Cまでのin situ 測定を成功させてきた。TbをAlに対して5mol%ドープした自立膜では、解析の結果、Tbはアルミナの結晶構造内に取り込まれているのではなく、アルミナナノ粒子の表面のサイトに分散していることが明らかとなった。更にその後の検討で、Tbのドープ量を0.4 mol%に変えることにより、Tbあたりの発光強度で比較すると、4倍近く発光性能の高い自立膜が調製できることが分かったため、本研究

では、その新規調製サンプルについてin situ XAFS およびXRD同時測定を行い検討した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

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 $Tb : Al = 0.4 : 99.6$ (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 で乾燥した。乾燥した試料は粉碎しペレットに成型して測定に用いた。In situ XAFS および XRD 測定には、昨年度作成した、チャンバー型のセル[2]を用いた。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、9 keV - 15 keV (ROI = 7.9 % - 110 %) の領域をスキャンして、そのとき 32° 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、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 ずつ階段状に温度を昇温させ、それぞれの温度で、Tb L_{III} -edge XAFS と XRD を連続的に測定した。

4. 実験結果と考察

Fig.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、XANES のパターンが変化し始めることが分かった。これに対して、32° で測定した XRD では(Fig.2)、350°C 付近から相変化によると思われる、回折強度の変化が見られるようになることが分かり、XRD の変化に伴い XANES の変化も依然継続して起こっていることが確認された。昨年度 Tb を 5mol% ドープしたサンプルでは、Tb L_{III} -edge XANES と XRD の変化は連続していたが同時ではなかったことから、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が、本研究で測定した 0.4mol% Tb ドープサンプルでは、XANES の変化を伴いながら XRD の変化が起こることが確認されたことから、Tb は原子状分散で、アルミナの欠陥サイトに強固に固定されているものと推定された。

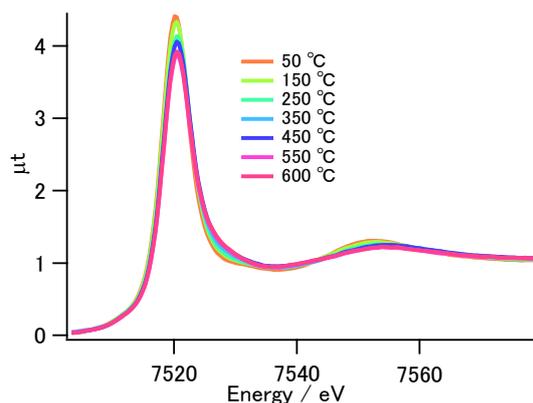


Fig. 1 Tb L_{III} -edge XANES

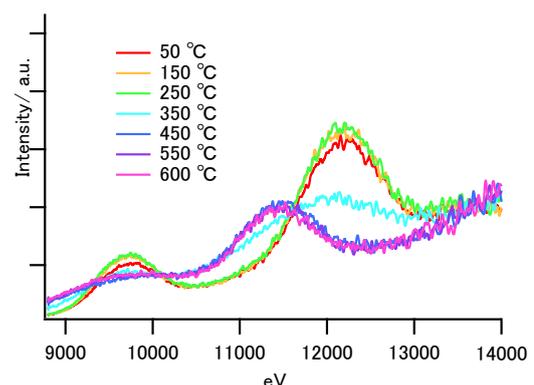


Fig.2 Diffraction obtained at $2\theta = 32^\circ$

5. 今後の課題

今回の実験では、試料の温度は時間及びホルダーの構造上 1000°C まであげることができなかったが、ホルダージャケットやホルダーの材質をチタン製に変えることで、さらに高い温度で酸素共存した系で測定ができるように改良を検討している。

6. 参考文献

- [1] Nagai, et al., J. Mater. Chem., 21, 14884 (2011)
[2] 阪東恭子, 九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書, http://www.saga-ls.jp/images/file/Publication/Experiment%20Report/H26/F/1411125F_bando.pdf

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)

K. K. Bando, T. Kodaira, E. Kobayashi, T. Okajima, N. Nagai, F. Mizukami, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY DIVISION OF ENERGY AND FUELS. PREPRINTS, 61 (2016).

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, XRD, Tb doped Alumina

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(2016年度実施課題は2018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。

