

(様式第5号)

遷移金属ドーピングセラミックス材料の価数評価 Valence estimation of transition-metal-doped ceramics

著者・共著者 三上 充¹、山崎 芳樹¹、篠田 弘造²
Makoto Mikami, Yoshiki Yamazaki, Kozo Shinoda

著者・共著者 1. JX 金属株式会社、2. 東北大学多元物質科学研究所
1. JX Nippon Mining & Metals Corporation, 2. IMRAM, Tohoku University

- ※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（トライアル利用を除く）。
- ※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）

蛍光収量法を用いた XAFS 測定により、微量(1at.%以下)の Cr をドーピングした Y_2O_3 系酸化物の Cr 価数の評価を行った。Cr 価数を調整し作製したサンプル間で、Cr K-edge 近傍(5.99keV)の吸収端のシフトが確認できた。

(English)

Valence of low concentration Cr in Y_2O_3 -derivative matrixes were estimated by XAFS measurement with fluorescence yield method. Samples were prepared to fixed several valence number of Cr. The result shows that shift of K absorption edge of Cr is observed corresponding to valence state.

2. 背景と目的

遷移金属をドーピングした酸化物材料は光吸収材料やレーザー媒質として用いられている。レーザーアプリケーションという観点から、特に高い対光強度を持つ Y_2O_3 系酸化物材料に Cr ドーピングすることで高性能光学材料を作製することが期待できる。しかし、Cr : Y_2O_3 系酸化物は作製方法を固定しても、サンプルごとの光吸収量(吸収係数)と光吸収スペクトルのバラつきが大きくなる結果が得られている。このバラつきは Cr の価数の違いによるものであると考えられる。そのため、安定した吸収特性を持つ材料を作製するためにも Cr の価数状態を定量的に把握することは解決すべき課題となる。そこで、Cr の XAFS K 吸収端に着目し、吸収端のスペクトル情報から価数の定量評価することを考えた。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

測定サンプルとして、直径が2.5cm、厚み1mm程度の円盤状に成形加工したCrをドーピングした Y_2O_3 酸化物を用いた。また、Crの価数調整のため、通常処理のサンプルとCrの酸化数を上げるように処理した2サンプルを用意し、XAFS測定によりCr価数が有意に評価できるかの検証を試みた。目的元素であるCrは1at%以下の濃度でドーピングされ、マトリックスは吸収係数の大きい Y_2O_3 から成るため、蛍光収量法により、Crの価数評価を試みた。事前実験として、ラボXAFS装置にてCr K殻吸収端の蛍光収率測定を実施していたが、 Y_2O_3 量に対してCrの量が少なく価数評価に必要な信号強度を得ることは難しい状況であった。そのため、九州シンクロトロン光研究センターBL11で、XAFS蛍光収量法での評価

を実施した。実験配置は図1に示すように、シンクロトロン放射光に対し、ホルダーに固定したサンプルを斜め45度の配置で設置し、発生する蛍光X線は19素子Ge-SSDにて受光する配置を用いた(図1)。また、1サンプルの測定には長時間かけるため、実験データを評価するに際し、測定の前後でCr酸化物の参照試料を用いてエネルギードリフトを量を求め、評価を行った。

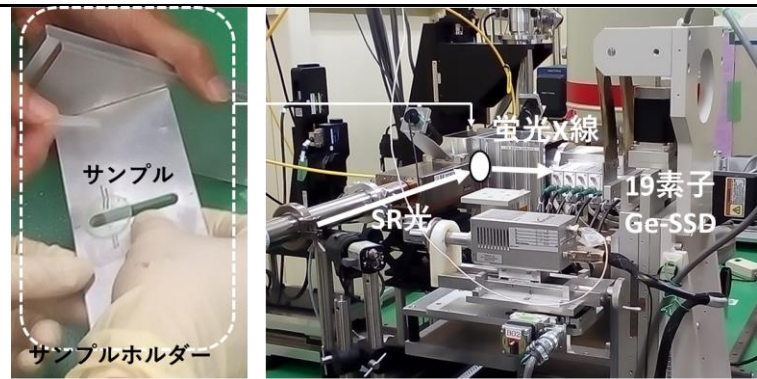


図1.実験配置

4. 実験結果と考察

蛍光収量法から求められたX線吸収の測定結果を図2に示す。青点が通常処理したCrの酸化数を変化させていないサンプル、赤点が酸化数を変化させたサンプルのCr K核吸収端近傍の測定結果である。XAFS領域を見ると、Crの酸化数が増えるとより吸収端が高エネルギー側にシフトすることが確認出来る。一方で、吸収のダイナミックレンジを大きく取れなかったため、EXAFS領域では、S/Nが悪く微細構造の評価は難しい状況であった。Y₂O₃マトリックスに対して、Crの量が少なすぎることで、ダイナミックレンジが小さくなる原因であると考えられる。

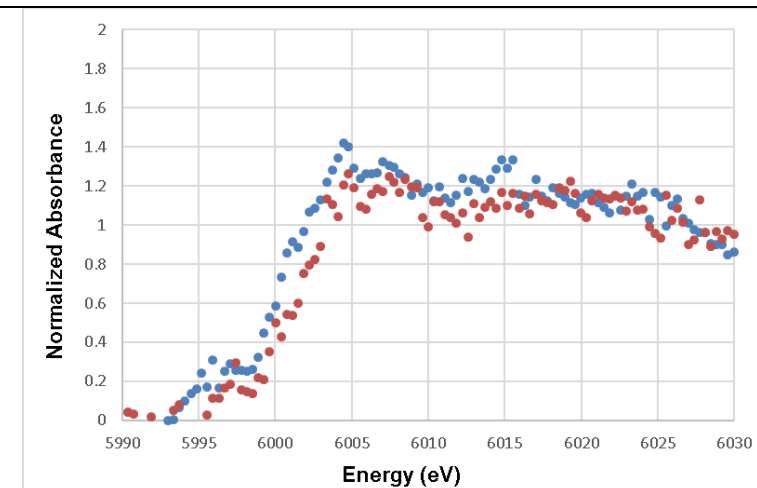


図2. Cr:Y₂O₃系酸化物のCr-K吸収端近傍の吸収測定結果

5. 今後の課題

今回の課題の主題として、X線吸収の大きなマトリックスに対する微小なCr量に対して価数の違いによる吸収端のシフトを確認出来るかという、確認実験的な意味合いが大きかった。結果として、Crの酸化数を変えたサンプル間で吸収端の変化が定性的に見られたものの、定量的に評価するためには測定のス/Nが不足した。そのため、酸化数の定量評価のためには、測定時間をより長くした実験が望まれる。

6. 参考文献

1. A. Taguchi, J. Harada, K. Tohji, K. Shinoda: Adv.X-ray Anal. **45** 397-401 (2002).
2. 篠田 弘造、田口 武慶、鈴木 茂、東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報 **63**号 77-85 (2007).
3. K. Shinoda, H. Htakeda, N. Maruoka, H. Shibata, S. Kitamura, S. Suzuki: ISIJ International **48** 1404-1408 (2008).

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)

現在のところ無し

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)

微量Cr ドープ Y₂O₃ 酸化物, 蛍光収率法

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(2017年度実施課題は2019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： 年 月)
- ② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期： 年 月)