



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1610086F

BL番号：BL11

(様式第5号)

実施課題名 XAFS解析を用いた酸化物ガラス蛍光体におけるCeの価数および局所構造評価

English Examination of valence state and local state of Cerium in oxide glass phosphors using XAFS analysis

著者・共著者 氏名 正井博和・鳥本彩
English Hirokazu Masai, Aya Torimoto

著者・共著者 所属 京都大学化学研究所
English Institute for Chemical Research

- ※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）

ガラスの蛍光体応用に際して、賦活剤の価数に関する定量的な評価が重要である。本研究では、賦活剤としてCeを添加したCaO-B₂O₃、SrO-B₂O₃ガラスをAr雰囲気中、熔融急冷法で作製し、Ce L_{III}端 XANES測定を行うことにより、Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺)比を求めた。また、還元剤としてカーボンを添加した試料についても同様の測定を行い、カーボンの添加効果についても検証した。還元剤を添加して作製したガラス中のCe³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺)比は、83%と還元剤無添加の試料（80%）と比較して若干の上昇が確認された。また、当該アルカリ土類ホウ酸塩ガラスにおいて、Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺)比に上限があることが示唆された。

(English)

For phosphor application of glass, quantitative investigation of valence state of the activators is very important. In this study, we have calculated the Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺) ratio in CaO-B₂O₃ and SrO-B₂O₃ glasses, which were prepared by melt-quenching method in Ar atmosphere, by Ce L_{III}-edge X-ray absorption near-edge structure analyses. In addition, we examined the effect of reducing agent (carbon) on the Ce³⁺ ratio using the carbon-added glass. It is confirmed that the additional carbon increases the population of Ce³⁺. We have revealed that the Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺) ratio in the glass has the maximum value in these alkaline earth borate glass system.

2. 背景と目的

希土類カチオンを発光中心とする蛍光体は、世界中で長年にわたり活発に研究されている。多くの希土類カチオンは、禁制遷移であるf-f遷移過程を有しているが、4f-5d遷移過程を有する希土類カチオン、例えば、Ce³⁺は許容遷移過程に由来した強い発光を呈する。Ce³⁺は、その5d軌道エネルギー準位が配位環境の影響を強く受けるというだけでなく、発光寿命も短い（単位時間当たりの発光強度が強い）という特徴があり、その蛍光体応用は、実応用の観点からだけでなく、基礎科学的な観点でも非常に重要である。放射線検出材料のように大面積化が求められる蛍光体のホスト材料としては、従来の結晶・セラミックスよりも、容易かつ低コストで作製可能である酸化物ガラスが大きなア

ドバンテージを有している。酸化ガラス中におけるCe³⁺発光中心は、主として、ホストマトリクスの光学的塩基度（組成）との相関に関する調査が主流である。その一方で、我々は、ドーピング濃度の微量な変化[1]、あるいは、異なる出発原料の使用（論文投稿中）によって、その発光特性が有意に変化することを見出した。そのような発光特性に差異を与えるCeの価数、および、局所構造の差異は極めて小さく、一般的な構造解析手法では検出困難である。このような差異を議論するには、XAFS解析のみが適応可能だと言っても過言ではない。

著者らのグループでは、これまでに、Ce³⁺添加量が異なるリチウムホウケイ酸塩ガラス、および、アルカリ土類ホウ酸塩ガラスにおいて、蛍光特性を調査した。その結果、内部量子効率が増大となる濃度（最適値）が、0.1 mol%であることを見出した。この傾向は、出発原料を変更して作製したバリウムホウ酸塩ガラスにおいても観測された。しかし、CeとBaのL端エネルギーが非常に近い値をとるため、Ce³⁺の価数を評価することが困難であった。そこで本実験では、Baを同族であるアルカリ土類金属（CaおよびSr）で置換した組成を有するガラスを研究対象とし、これらの系に対してXANES測定を行うことにより、ガラス中でのCe³⁺の価数とホストガラス組成との相関を明らかにすることを目的とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

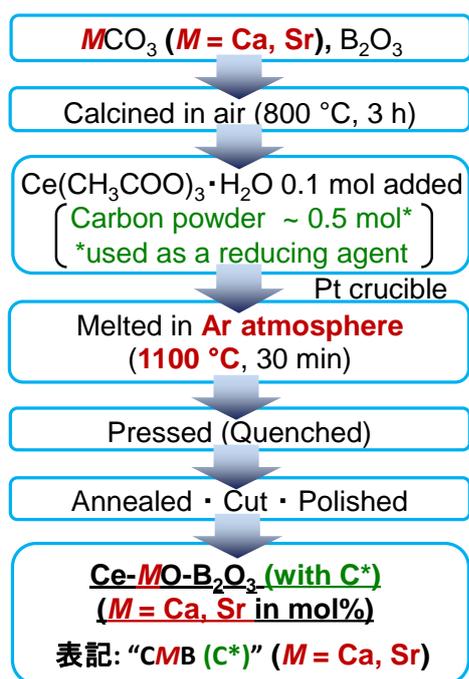


図1 Ce ドープ MO-B₂O₃ (M=Ca, Sr) の作製スキーム

測定試料は、CeドープCaO-B₂O₃、SrO-B₂O₃および、カーボンを添加したCaO-B₂O₃、SrO-B₂O₃とした。

図1のように原料の炭酸塩と酸化ホウ素を混合、仮焼後、雰囲気制御炉で30分間熔融した。得られたガラスをガラス転移温度でアニール後、切断、鏡面研磨を施して試料とした。試料の外観、および、254 nmの紫外線照射時の写真を図2に示す。還元剤（カーボン）の添加により、明瞭な発光が確認できる。これらの試料におけるCe濃度は、0.1mol%と低いため、試料は、約20 mm × 20 mm × 1 mmの平板試料として、19SSDを用いた蛍光法で測定を行った。参照試料としては、Ce(OCOCH₃)₃·H₂O、および、CeO₂のBNペレットを準備し、これらについては透過法でCe L_{III}端XANES測定を行った。

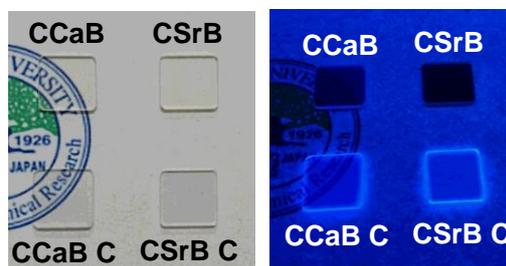


図2 Ce ドープ MO-B₂O₃ (M=Ca, Sr)の試料写真(左：蛍光灯、右：254 nm ランプ照射時)

4. 実験結果と考察

作製したガラスにおける1例として、図3に還元剤を添加して作製したCeドープCaO-B₂O₃ (C CaB C)ガラスのCe L_{III}端 XANES スペクトルを示す。参照物質であるCe(OCOCH₃)₃·H₂O、および、CeO₂のスペクトルを用いてフィッティングすることにより、Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺)比を求めた。このC CaB CガラスにおけるCe³⁺比は83%であり、還元剤無添加試料のCe比(80%)と比較すると若干の上昇が確認された。一方で、還元剤を添加したSrO-B₂O₃系においても、フィッティングの結果、Ce³⁺比が83%であることが判った。つまり、これらのアルカリ土類ホウ酸塩ガラス系では、Ce比に上限があることが示唆された。一方で、CaO-B₂O₃系における内部量

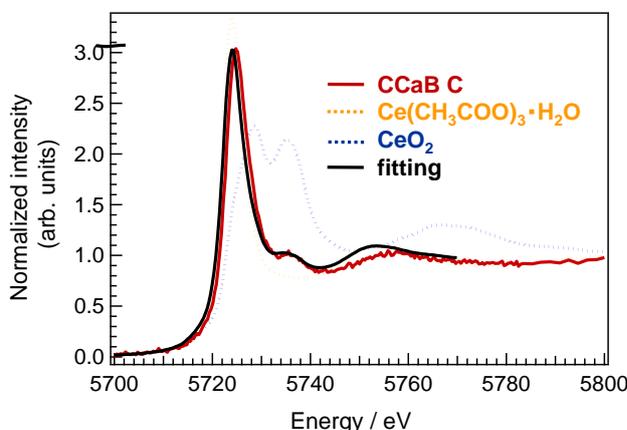


図3 還元剤を添加したCeドープCaO-B₂O₃ (C CaB C)のCe L_{III}端 XANES スペクトル

子収率は、 $\text{SrO-B}_2\text{O}_3$ に比べて高いことが実験結果から判明している。同じ Ce 比にも関わらず、内部量子収率が異なるということは、ガラス中の局所状態に違いがあるため、その差異によって同じ Ce^{3+} であっても発光効率に差異が生じることを示唆するものである。ガラスにおける局所構造の制御は、発光材料としての応用に不可欠なものであり、今回の結果は今後の材料応用の可能性を拓く重要な位置づけであると考えている。

5. 今後の課題

他のガラス系において、同様に Ce 価数とガラス組成との関連を明らかにし、高い発光効率を呈するガラスの作製に向けて、発光中心の局所構造を含めた更なる研究をおこなう必要がある。

6. 参考文献

[1] H. Masai, *et al.*, *Optical Materials Express* **5**[8] 1851-1858 (2015).

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)

- ① H. Masai, *et al.*, *Optical Materials Express* **6**, 1827-1836 (2016).
- ② H. Masai, *et al.*, *Scientific Reports*, **5**, 13646 (2015).
- ③ H. Masai, *et al.*, *Scientific Reports*, **5**, 13332 (2015).
- ④ H. Masai, *et al.*, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **88**, 1047-1053 (2015).
- ⑤ H. Masai, *et al.*, *Optical Materials Express* **5**, 1851-1858 (2015).
- ⑥ H. Masai, *et al.*, *Scientific Reports*, **5**, 11224 (2015).
- ⑦ H. Masai, *et al.*, *Optical Materials Express*, **5**, 617-622 (2015).
- ⑧ H. Masai, *et al.*, *Journal of Materials Chemistry C*, **2**, 2137-2143 (2014).
- ⑨ H. Masai, *et al.*, *Scientific Reports*, **3**, 3541 (2013).
- ⑩ H. Masai, *et al.*, *Applied Physics Letters*, **101**, 191906 (2012).
- ⑪ H. Masai, *et al.*, *Applied Physics Express*, **3**, 082102 (2010).

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)

ホウ酸塩ガラス、Ce、XANES

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。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2018年 12月)