

(様式第5号)

## Tb ドープアルミナナノファイバーの PL 発光活性構造形成過程の in situ XAFS および XRD 同時測定による構造解析

Observation of the preparation process of the PL active structure of a Tb doped alumina nanofiber by a combined in situ XAFS and XRD technique

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）

高いフォト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、in situ XAFS および XRD 同時測定による、構造解析を行った。Tb を Al に対して原子比で 1% および 3% ドープした自立膜について検討した。その結果、アルミナ母材の相変化には大きな違いはなかったものの、Tb の局所構造に関しては、異なる変化が見られた。すなわち、より発光効率の高い 1% ドープサンプルでは、アルミナの相変化に対応した状態変化が観測されたのに対し、3% ドープサンプルでは、Tb 原子周りの局所構造の変化とアルミナの相変化に、強い相関は見られなかった。これらの変化の違いは、ドープされた Tb の局所構造の構築されかたの違いを示している。

#### (English)

Combined in situ XAFS and XRD measurements of the Tb doped alumina film were conducted for samples with different Tb contents, 1 mol% and 3 mol% to Al. No significant difference in the phase transition of alumina was found between the two samples. However, the local structure around Tb showed different changes. The change in the XANES of the 1 mol% Tb doped sample corresponded to the phase transition of alumina. On the other hand, the change in the XANES of 3 mol% Tb doped sample was observed independent of the phase transition of alumina. These results indicate different luminescent center formation processes for the two samples.

### 2. 背景と目的

Tb イオンをドープしたアルミナからなる透明自立膜[1]は、紫外光の照射により緑色に発光するフォトルミネッセンス(PL)性能を持つ。更なる発光効率の向上を目指して検討する中で、Tb 原子あたりの発光効率が、Tb のドープ量によって、大きく変化することが見出された[2]。そこで、我々は Tb のドープ量と発光効率、発光点の局所構造の関連をしらべるため、XAFS をもちいた構造解析研究を進めてきた。発光点の局所構造に関する詳細な情報を得るためには、発光点の構造が形成される活性化処理段階で、発光中心の Tb がアルミナ骨格に取り込まれるかどうかなど、母材の構造変化もあわ

せて検討し、それぞれの相関を捉えることが重要になってくる。このような観点から、我々は既に Tb ドープアルミナのガス流通雰囲気加熱調製条件下で、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 の同時測定法を開発し、SAGA LS や PF において測定を実施してきた[3, 4]。先行する実験では、Tb のドープ量を 0.4%, 5%としたものについて検討し、発光点構造の違いを見出してきた。本研究では、Tb ドープ量を 1%, 3%としたものに関して検討した。

### 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 = 1 : 99, 3 : 97 (原子比) になるように添加し攪拌した後、テフロン板上で 60 °C で乾燥し製膜した。測定試料は、乾燥した膜を粉碎しペレットに成型して用いた。In situ XAFS および XRD 測定には、先行する課題で開発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%N<sub>2</sub>, I は 15%Ar+85%N<sub>2</sub>) 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 を用い、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

Figure 1 に 32° で測定した回折線のうち、低温のアルミナの結晶相であるベーマイトの 220 回折に帰属される 12400eV 付近に観測されるピークの強度変化を示す。Tb を 1% ドープしたサンプルでも、3% ドープしたサンプルでも、この回折線の処理温度による変化の仕方に大きな差異はみられなかった。これに対して、Tb  $L_{III}$ -edge XANES の 7550 eV 付近の第 2 ピークの強度変化を見ると、Fig.2 に示すように、1% ドープサンプルでは、アルミナの相変化が起こる温度領域 (300°C- 400°C ) で、強度が波打つような大きな変化を示すのに対し、3% ドープサンプルではそのような変化は見られず、比較的単調な強度の減少が観測された。これらのことから、Tb が低濃度のサンプルの方が、アルミナと直接結合を作っている Tb の割合が高いことが推定された。先行する課題では、Tb のドープ量が 0.4%のもの[4]、5%のもの[3]に関して検討してきたが、今回の結果はちょうどこれらの中間状態を示すものとなっている。このようなアルミナ母材中での Tb の状態の違いが、PL 性能に影響をあたえているものと考えられる。

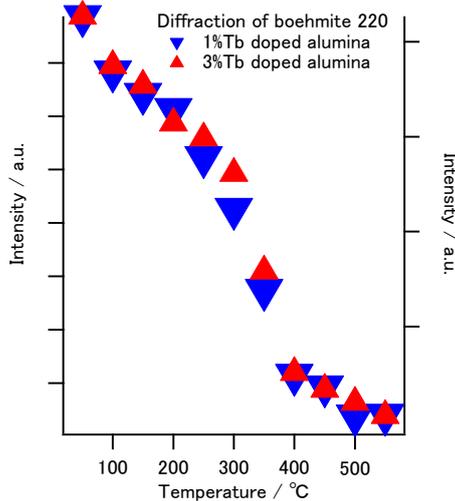


Figure 1 ベーマイト 220 回折強度変化

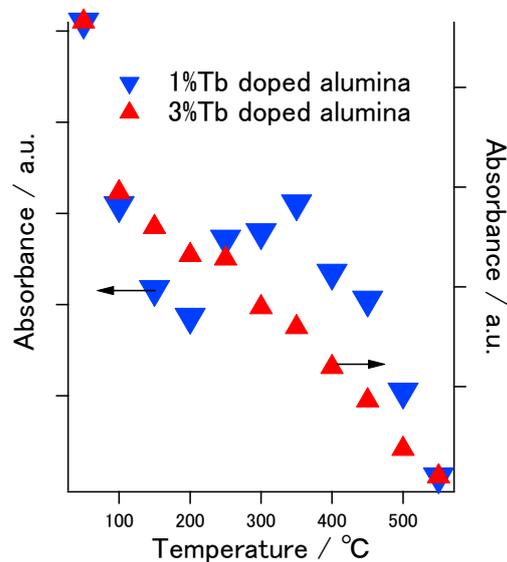


Figure 2 Tb  $L_{III}$ -edge XANES 第 2 ピーク強度変化

### 5. 今後の課題

今回の実験では、前回の実験から試料ホルダーの構造を改良し、より高温処理を実現することを目指した試みも行ったが、十分な改善がみられなかった。今後、試料ホルダーの構造を、根本からデザインしなおす計画である。900°C以上での観察が実現できればアルミナがさらに  $\alpha$  相に相変化するときの Tb サイトの構造変化も可能になり、有用な情報が得られるものと期待される。

## 6. 参考文献

[1] Nagai, et al., J. Mater. Chem., 21, 14884 (2011)

[2] K. K. Bando, T. Kodaira, E. Kobayahi, T. Okajima, N. Nagai, F. Mizukami, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY DIVISION OF ENERGY AND FUELS. PREPRINTS, 61, 77 (2016).

[3] 阪東恭子, 小林英一, 岡島敏浩, 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

[http://www.saga-ls.jp/images/file/Publication/Experiment%20Report/H26/F/1411125F\\_bando.pdf](http://www.saga-ls.jp/images/file/Publication/Experiment%20Report/H26/F/1411125F_bando.pdf)

[4] 阪東恭子, 小林英一, 岡島敏浩, 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

[http://www.saga-ls.jp/images/file/Publication/Experiment%20Report/H27/F/1511110F\\_Bando.pdf](http://www.saga-ls.jp/images/file/Publication/Experiment%20Report/H27/F/1511110F_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)

## 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。

論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2018年 3月)