



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：1810099F

B L 番号：11

(様式第 5 号)

in situ XAFS および XRD による Tb ドープ繊維状アルミナの発光点構造形成過程の解析

Combined in situ XAFS and XRD analyses of Tb doped fibrous alumina - elucidation of structural change around Tb-

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、酸素気流中での 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、Tb を Al に対して 2mol % ドープしたサンプルでは、活性点生成のための加熱処理の過程において、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、さらに以前に He のみで処理した場合と比べ異なる XANES の変化をすることが分かった。

(English)

Combined in situ XAFS and XRD observation of the Tb doped alumina film under a flow of O₂/He was conducted. It is found that the structure around Tb ions in the 2mol% Tb doped alumina was gradually changed with the phase transformation of alumina, and the change in XANES was different from that observed under a flow of pure He.

2. 背景と目的

繊維状ナノ粒子からなるアルミナゾルは、透明自立膜として製膜可能なことから[1]、我々は様々な用途展開を検討してきている。その中で、蛍光発光点として機能する Tb イオンをアルミナゾルに混合して製膜することで、簡単にフォトルミネッセンス (PL) や、エレクトロルミネッセンス (EL) の発光性能を持つ透明無機自立膜が調整可能なことが見いだされてきており、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。先行する課題 (1411125F, 1511110F) および関連する研究の結果、高い発光を示す Tb はアルミナ繊維状の特異なサイトに孤立分散して固定化された三価の Tb イオンであることが分かった[2]。さらに、Tb がアルミナの特異サイトにドープすることができる量は Tb:Al = 2.5 : 97.5 までであり、それ以上ドープ量を増やすと、アルミナ上のサイトが飽和し、余った Tb は酸化 Tb 粒子としてアルミナから分離してしまい、発光効率の低い Tb 種となる。したがって、より発光性能の高い素材の開発のためには、孤立分散した Tb のサイトが、どのような過程を経て形成されるのか、解明することが必要である。

本申請に先行する課題 (1411125F, 1511110F) では、蛍光測定用の SDD 検出器を利用した in situ XAFS 及び XRD 同時測定システムの開発に取り組み、Tb ドープ透明アルミナ自立膜の He 中での加熱調製条件

下における構造変化の解析を行い、Tb L_{III} -edge XAFS の第 2 ピークの高さの変化、とアルミナの回折線のピークの強度の変化を比較検討した。その結果、Tb のドーピング量により、それぞれのピークの変化の相関関係が異なることが見いだされ、Tb のアルミナ中における Tb 周囲の環境の違いに起因するものと推定された。しかしながら、これらの結果は、He 中での加熱実験の結果であり、加熱処理後サンプルの色に変色認められ、原料のアルミナゾルに含まれていた有機酸等が加熱処理により、カーボンとなって両面に残存している可能性が示唆された。実際のサンプル調製では、空气中で焼成を行っており、最終生成物に炭素の残存はない。高い発光性能をもつ発光点が生成する機構を正確に解明するためには、実際の調製条件と同等の条件で測定を行うことが、不可欠である。そこで、本研究では、ヘリウムで希釈した酸素流通下で、in situ XAFS および XRD 同時測定を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本研究では、試料として Tb を Al に対して 2mol% ドープした、Tb ドープ Al_2O_3 自立膜を用いた。この自立膜は粉砕してペレットにしたものを、SAGA LS と共同開発した $2\theta = 40^\circ$ に枝管をつけたチューブセルにセットし (図 1)、セル内にはヘリウム 10ml/min で希釈した酸素 10ml/min を流通させ、サンプルの温度を室温から 600°C まで 50°C 刻みで加熱しながら、Tb L_{III} -edge XAFS と $2\theta = 40^\circ$ の回折線による XRD の同時測定を行った。Tb L_{III} -edge XAFS は通常の透過法でイオンチャンバー (I_0 50%He+50% N_2 , I 15%Ar+85% N_2) を用いて測定した。XRD は回折線を測定するための窓 ($2\theta = 40^\circ$) に SDD を合わせてセットし、励起エネルギーを変化させた時の散乱される X 線の強度変化を蛍光法の測定と同様に測定し XRD を得た。励起 X 線のエネルギーは quick mode でスキャンし、Tb L_{III} -edge XAFS を測定 (7.1keV - 8.0keV) し、更に高エネルギー側で 8.8keV - 14.5keV で XRD の測定を行った。

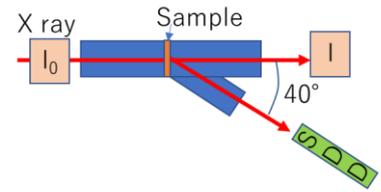


図 1 枝付き反応管による XAFS と XRD 同時測定レイアウト

4. 実験結果と考察

図 2 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、 40° で測定した XRD では (図 3)、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 の変化に伴って XANES の変化が起こっていることが確認された。XANES の第 2 ピークの温度による変化を、XRD の 9912 eV に現れる回折線の変化と比較したところ、図 4 に示すとおり、アルミナが相変化をしている 350°C - 600 °C の間、XANES も緩やかに変化を続けており、これは、先行する課題で Tb を 2 mol% ドープしたサンプルで得られた結果と同様で、Tb はアルミナの欠陥サイトに原子状分散し強固に固定されていることを示唆している。しかしながら、He で処理した先行の実験では、XANES の変化が図 4 のような単調減少的な変化ではなく、途中でピークがあることが分かっており、このことから、He 処理した場合は残留炭素成分により Tb 周りの構造が影響を受けていたことが推定され、今回の測定では、このような残留炭素成分の影響を取り除き測定できたものと考えられる。

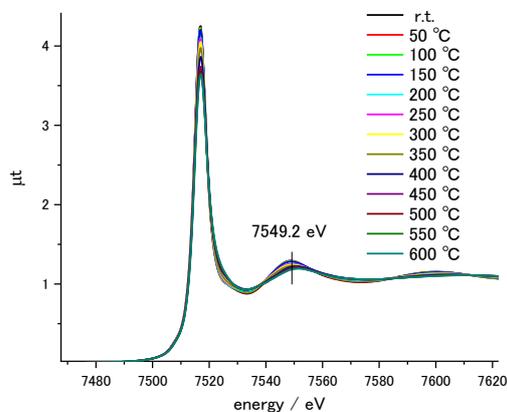


図 2 Tb L_{III} -edge の変化

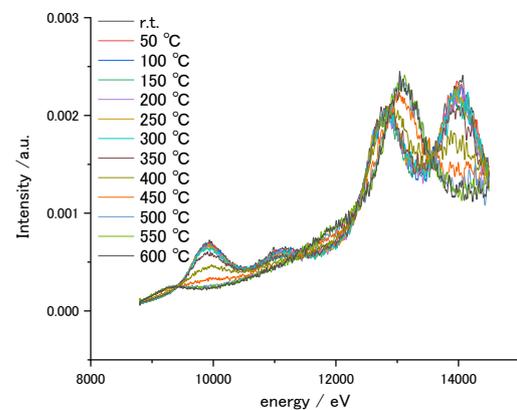


図 3 $2\theta = 40^\circ$ の回折強度の変化

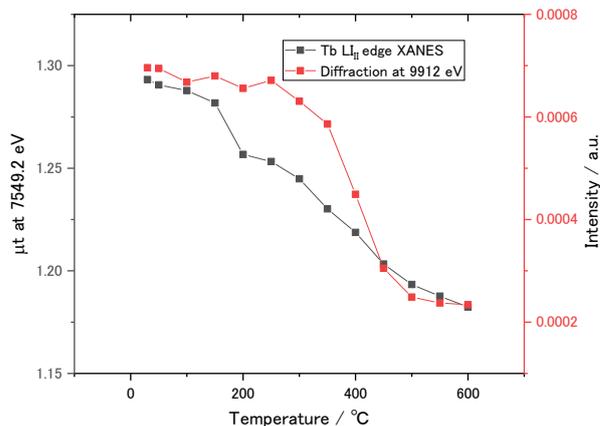


図4 XANES 第2ピークと9912 eVの回折強度の比較

5. 今後の課題

今回の実験で、原料ゾルに含まれる炭素成分が Tb 近傍の構造に影響を与えていたことが判明したので、同様に今まで He 中で加熱実験をしていた試料に関して、酸素中での実験を実施し、更に、高温対応のセルを用いることで、試料温度を 1000°C まで昇温する測定を検討している。

6. 参考文献

- [1] N. Nagai, F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14884 (2011)
 [2] K. K. Bando, T. Kodaira, H. Takashima, E. Kobayashi, N. Nagai, F. Mizukami, *Bull. Chem. Soc Jpn.*, **91**, 1731 (2018)

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(2018年度実施課題は2020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: 2020年 10月)