

実験課題番号：2007B1929

実施課題名：多孔質ガラスを利用した高輝度蛍光ガラスの局所構造解析

実験責任者：佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター 岡島敏浩

使用ビームライン：BL14B2

実験結果

## 1. はじめに

ホウケイ酸ガラスマトリックス中での結晶化のための熱処理プロセスで、添加された Eu イオン周辺の局所構造や価数等の変化により、蛍光特性が影響されることが期待される。このため、最適の熱処理条件や添加量の探索、そして最適のプロセス下でドーブされた Eu イオン周辺の局所構造や価数等の情報を得ることは不可欠である。最近の研究で我々は、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加ホウケイ酸ガラスへの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の効果について検討し、添加の有無によりその結晶化プロセスに違いが見られることと、この違いが蛍光特性に影響を与えていることを見出した。しかし、これらの実験では、蛍光特性に一番影響を与えている Eu イオンの局所構造や価数等についての情報は得られておらず、蛍光特性と Eu イオンの局所構造等との関係は不明である。本実験では、XAFS 測定により Eu イオンの局所構造や価数等の情報を取得し、蛍光特性へ影響を与える構造情報の取得を行うことを目標とした。

## 2. 実験

測定試料は以下の通りである。また、これら試料のほかに標準試料として Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、YBO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu、YBO<sub>3</sub>:Eu を用いた。

試料	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( wt% )	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> ( 5:0.35 wt% )	熱処理条件
1	1.9	5	-
2			800 ×48 時間
3			850 ×48 時間
4			875 ×48 時間
5			900 ×48 時間
6	1.9	0	-
7			800 ×48 時間
8			850 ×48 時間
9			875 ×48 時間
10			900 ×48 時間
11	0	5	-
12			900 ×48 時間

XAFS 測定は SPring-8、BL14B2 の XAFS ビームラインで行った。測定した吸収端は Eu L<sub>3</sub> 端 (6,982eV) および Y K 端 (17,040eV) である。蛍光体試料の測定において Eu L<sub>3</sub> 端は多素子 SSD を用いて蛍光収量法で行い、一方、Y K 端は透過法で行った。

### 3. 結果と考察

図1~3に試料1~5, 試料6~7, 試料11~12から得られたEu K 端のEXAFS スペクトルから得られた動径構造関数をそれぞれ示す. 試料1~5は蛍光体試料中に $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ が入ったもの, 試料6~10は $\text{Al}_2\text{O}_3$ だけが入ったもの, 試料11~12は $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ だけが入ったものである. 図1から熱処理した試料としていない試料との間にスペクトルの形状の違いがあることがわかる. 1.9 付近に見られるピークは第一近接のOとの結合を示すピークである. また, 熱処理の温度が高くなるにつれて, 第二近接以降の結合に関する $R=2.6\sim 4$  付近に見られるピークが明瞭に現れている. これは熱処理を加えることによりEu イオン周りの結晶化が進んだことを示している. 図2では, 熱処理していない試料(試料6)のスペクトルは明らかに, 図1で示した熱処理していない試料(試料1)のスペクトルと形状が異なっている. また, 試料7から得られたスペクトルは他のスペクトルと比較して大きく異なっており, 何らかの測定上の不具合により精度の良いデータが得られなかったと考えられる. 2 付近に見られる第一近接の酸素に関するピークや, 第二近接以降の $2.5\sim 4$  付近のピークは熱処理温度による形状の違いはあまり見られておらず,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  結晶を入れない場合には結晶化ガラス中のEu イオンの局所環境には変化が見られないと思われる. 図3においても熱処理した試料としていない試料との間にスペクトルの形状の違いがあることがわかる. 熱処理していない試料(試料11)のスペクトルは, 図1で示した熱処理していない試料(試料1)のスペクトルに似ている. また, 900 , 48 時間で熱処理した試料(試料12)については, 図1で示した同熱処理条件の試料(試料5)から得られたスペクトルの形状によく似ている. 図4に試料1~5から得られたY K 端のEXAFS スペクトルから得られた動径構造関数を示す. 図1で示したEu  $L_3$  端の場合と同じように, 熱処理の温度が高くなるにつれて,  $R=2.6\sim 4$  付近に見られるピークが明瞭に現れている. これは熱処理を加えることにより $\text{Y}^{3+}$ イオン周りの結晶化が進んだことを示している. 1.7~1.8 付近に見られるピークは第一近接のOに関するピークである. この値は, 図1で示したEu-Oの距離1.9 より若干小さめな値になっている. また, ピークの半値幅も若干細めになっている. このことは, Eu イオン周りのほうが $\text{Y}^{3+}$ イオン周りよりも原子位置の乱れが大きいことを示している. これらのことは, Eu イオンが $\text{Y}^{3+}$ イオンの位置を置換していないこと(第一近接原子との結行距離が異なっていることから),  $\text{Y}^{3+}$ イオンの位置をEu イオンが置換していたとしても, 原子位置の乱れが大きく, 第一近接原子のOとの距離が相対的に長くなっていること, などを示唆している.

図5および図6に標準試料のEu  $L_3$  端およびY K 端のEXAFS スペクトルから得られた動径構造関数をそれぞれ示す. 図5より, Eu イオンにおいては1.9 付近にみられる第一近接原子Oとの距離は試料によりほとんど変化のないことがわかる. すなわち,  $\text{Eu}^{3+}$ イオンからみた第一近接原子Oまでの距離は,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ においても,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 中の $\text{Eu}^{3+}$ イオンにおいても, さらに $\text{YBO}_3$ 中の $\text{Eu}^{3+}$ イオンにおいてもあまり違いはないと考えられる. 一方, 図6より,  $\text{Y}^{3+}$ イオンから見た第一近接原子のO原子までの距離は,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ および $\text{Y}_2\text{O}_3$ にEuをドープした試料については1.7 付近にあるが,  $\text{YBO}_3$ および $\text{YBO}_3$ にEuを添加したものならびにEuとGdを添加したものでは1.9 となっている. このことは,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ と $\text{YBO}_3$ とで $\text{Y}^{3+}$ イオンに対する第一近接原子のOの距離が違っていることを示している. 今後これらのデータをもとにEu イオンの局所状態や置換位置を調べていく.

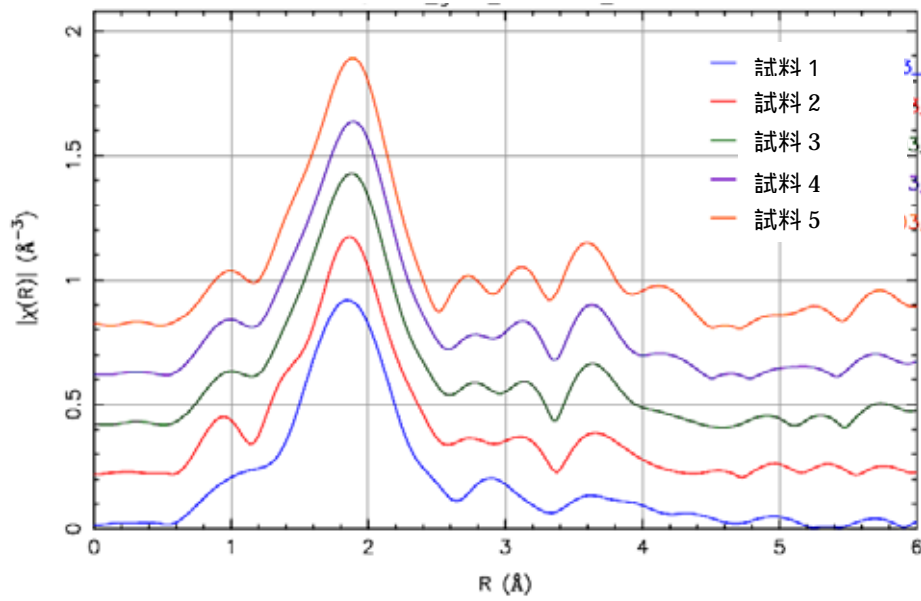


図1 ホウケイ酸ガラス( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :Eu 添加)の Eu  $L_3$  端 EXAFS スペクトルから得られた動径構造関数

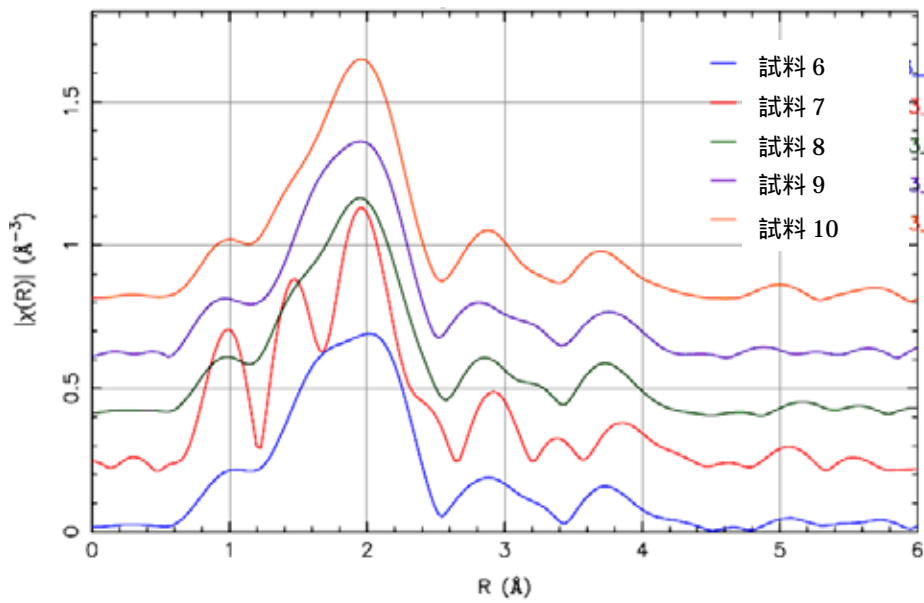


図2 ホウケイ酸ガラス ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加) の Eu  $L_3$  端 EXAFS スペクトルから得られた動径構造関数

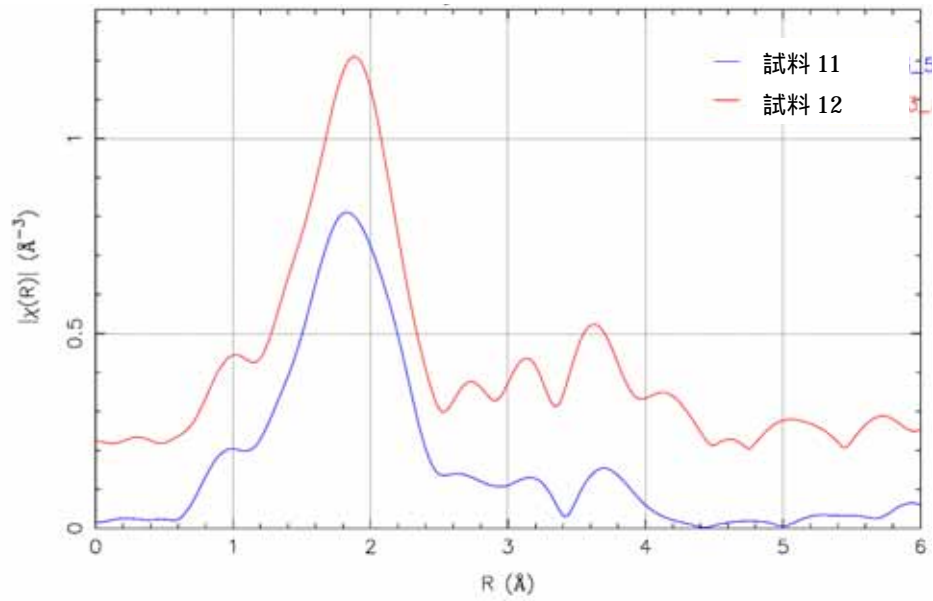


図3 ホウケイ酸ガラス ( $Y_2O_3:Eu$  添加) の Eu  $L_3$  端 EXAFS スペクトルから得られた動径構造関数

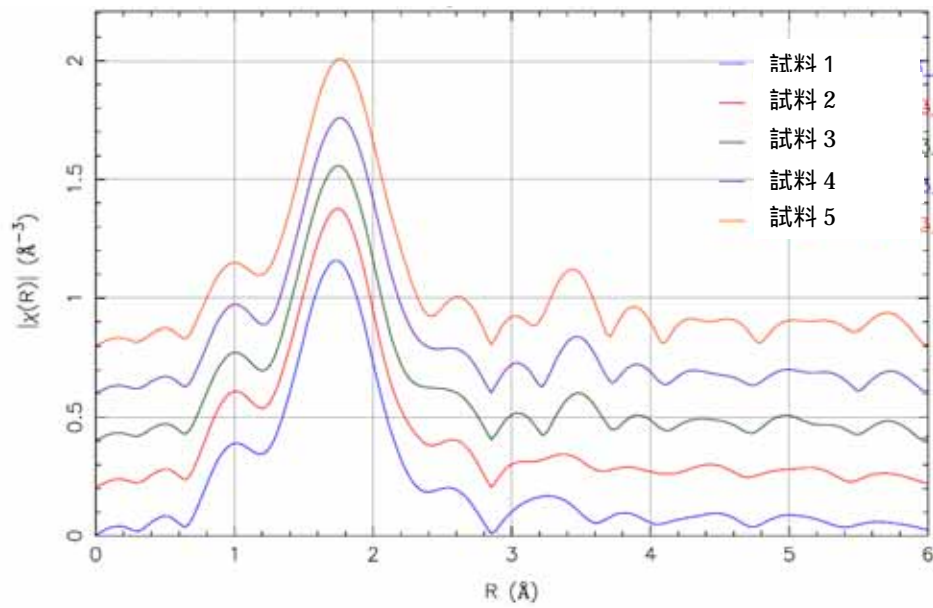


図4 ホウケイ酸ガラス ( $Al_2O_3, Y_2O_3:Eu$  添加) の Y K 端 EXAFS スペクトルから得られた動径構造関数

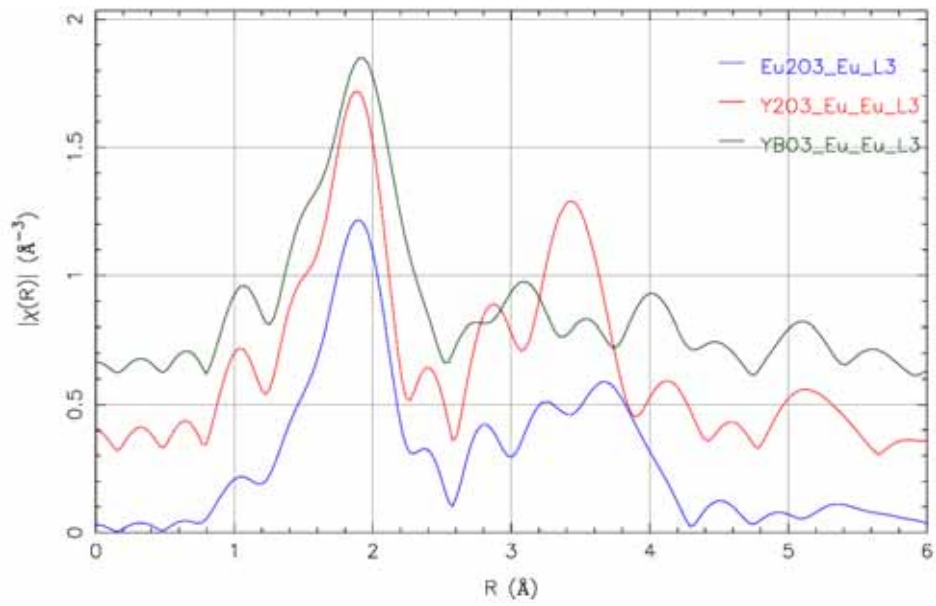


図5 標準試料のEu L<sub>3</sub>端 EXAFS スペクトルから得られた動径構造関数

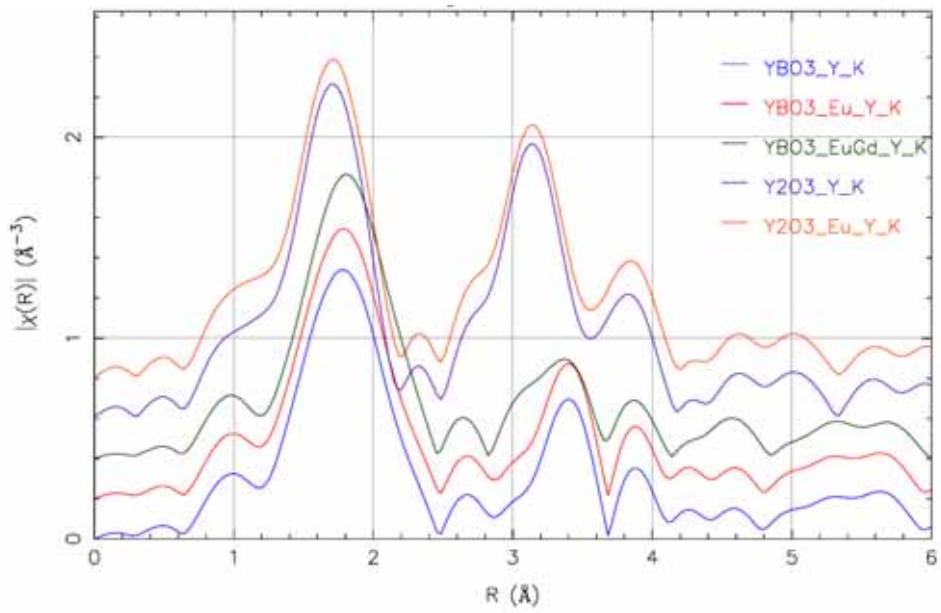


図6 標準試料のY K端 EXAFS スペクトルから得られた動径構造関数