

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510162

研究課題名(和文) in situ XAFSとXRD同時測定による無機発光材料の活性点構造の解明

研究課題名(英文) Combined in situ XAFS and XRD Analysis of Active Structures in Inorganic Luminescent Devices

研究代表者

阪東 恭子 (BANDO, KYOKO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員

研究者番号：50357828

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ガス流通下加熱処理条件下XAFSとXRDの同時測定を可能にする新規in situ XAFSおよびXRD同時測定法の開発を目的として実施した。さらに開発された手法を新規無機EL材料であるTbドープアルミナ自立膜に適用し、EL活性点構造発現過程の解明を試みた。新規に開発したin situ XAFSおよびXRD同時測定用セルを用いて、不活性ガス流通下で700℃まで加熱しながら、発光中心であるTb LIII-edge XAFSとアルミナのXRDの同時測定に成功した。その結果、Tbはアルミナの結晶内に取り込まれているのではなく、アルミナ粒子表面上に孤立して高分散していることが明らかにできた。

研究成果の概要(英文)：The aim of this project was to develop a new in situ XAFS technique, which enables simultaneous measurement of XRD for the same sample. The prototype in situ XAFS and XRD cell was tested for the measurement of a Tb doped alumina film. The Tb doped alumina film exhibits photo- and electroluminescent properties after calcination treatments. The in situ measurements were conducted to elucidate the mechanism how the active structure was formed and clarify the exact structure of the active site. The experiments were conducted under a flow of inert gas, increasing the temperature from room temperature to 700 degree C. Tb LIII-edge XAFS and XRD of alumina were successfully observed. The results indicated that Tb ions were atomically dispersed in alumina. They were not incorporated in the framework of alumina but were located on the surface of alumina nanoparticles.

研究分野：放射光利用したナノ物質構造解析

 キーワード：in situ 構造解析 XAFS および XRD同時測定 無機発光材料 アルミナ自立膜 Tbドープ electrolu
minescence photoluminescence

1. 研究開始当初の背景

原子状分散した元素やナノ～サブナノサイズのクラスター等のX線吸収元素の電子状態やその元素の周りの局所的な構造に関する情報が得られるX線吸収微細構造(XAFS)解析を、数ナノ以上の周期的構造を持つ物質の結晶構造に関する情報を与えるX線回折(XRD)と組み合わせた構造解析は、注目する物質の元素周りの局所構造と物質全体にわたる結晶構造の両方の情報を得ることが可能な手法となる。XAFSとXRDはX線を入射光として共通に使うことができるため、既に多くの検討がなされてきている。しかし、多くの場合、XRDはエネルギーを固定した入射光の回折を2次的に測定する手法で測定され、XAFS単独の測定と比べ、同時測定には特殊なセットアップが必要とされていた。

一方、研究代表者の属する研究グループでは、形状制御されたアルミナナノ粒子ゾルを開発し、その新規用途開発を行ってきた。その中で、Tbをドープした繊維状アルミナナノ粒子ゾルを製膜し焼成することで、Electroluminescence (EL) 材料となることを見出した。無機材料からなるため、耐熱性や高い化学的安定性等、現行の有機ELに勝る特性を併せ持つことから、次世代デバイスとして期待されるが、実用化のためには更なる発光強度の向上が必要である。そのためには、発光点の構造や発光の機構を解明することが求められて来ている。

これらの事から、研究代表者らは、ガス流通下で雰囲気制御しながら、加熱条件下でXAFSとXRDを簡便に同時測定する技術を確認し、それをTbドープアルミナ自立膜に適用し、EL発光に活性な構造が形成される過程を解析し発光効率向上に資する知見を得ることができるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

前項に述べた背景から、本研究ではまず最初に、ガス流通下で、昇温しながら、簡便にXAFSとXRDを同時に測定できる新規セルを開発し、実際に放射光施設のビームラインで測定を実施し、その測定技術を確認することを目的とした。通常XAFSビームラインには透過測定用の検出器は備えられているがそれに加えて、蛍光測定用の半導体検出器も常備されているビームラインが増えてきた。そこで、この蛍光測定用の検出器をXRD測定に利用し、XAFSは透過法で測定するシステムをデザインすることで、多くのXAFSビームラインで利用可能なシステムとすることを目標にした。

測定の対象とするサンプルは前項で述べたとおりTbドープアルミナ自立膜であるが、ELの発光はTbが発光中心であることが分かっているので、発光性能にはTb周りの配位状態が深くかかわっていると考えられる。母材のアルミナはTbに配位してその電子状

態に影響を与えるとともに、アルミナそのものもPhotoluminescence (PL)特性を持つことから、Tbドープアルミナ自立膜のEL、PL現象において、交流高電圧や紫外光等の励起エネルギーを吸収し、Tbの発光をアシストする機能を果たしている可能性も考えられており、加熱処理によるアルミナの結晶構造変化はTbの配位構造の変化と合わせ検討することが不可欠である。そこで、本研究では、新規に構築した測定システムを利用して、ガス流通雰囲気加熱条件下で、Tb L_{III} -edge XAFSとXRDの同時測定を実施し、特に、Tbとアルミナ母材との構造的な相関関係を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

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)。この液体状のナノ粒子ゾルにTb(NO₃)₃水溶液をTb : Al = 5 : 95 (原子比)になるように添加し攪拌した後、テフロン板上で乾燥させ成膜し、更に60 °Cで乾燥し自立膜とした。

In situ XAFSおよびXRD測定用セルは、チャンパー型のセルの中心にサンプルを保持し、透過X線を測定するための枝管と、透過X線から32°と68°をなす角度に散乱するX線を測定するための枝管を本体チャンパーから引き延ばした構造とした(図1)。

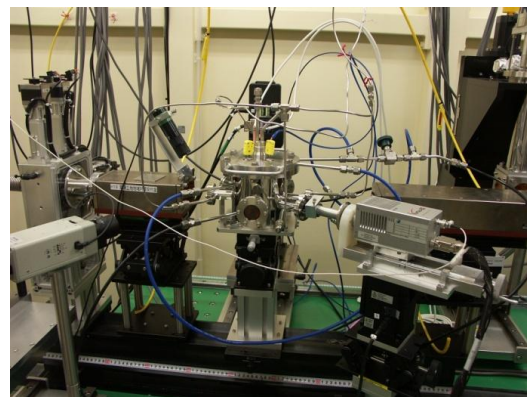
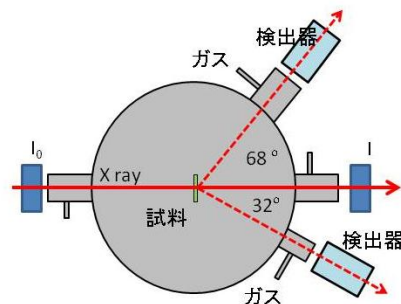


図1. In situ XAFS および XRD 測定セル

実験は九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) BL11で行い、Tb L_{III} -edgeの測定には、イオンチャンパー (I_0 は

50%He+50%N₂, I は 15%Ar+85%N₂) 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、4.6 keV - 7.4 keV (ROI = 2% - 110%)、9 keV - 15 keV (ROI = 8.1% - 110%) の領域をスキャンして、そのとき 32° と 68° で検出される散乱 X 線をシリコンドリフト検出器 (SDD) により検出した。測定はすべて QXAFS モードで、XAFS は 1 スペクトル 3 分、XRD は 1 スペクトル 10 分とした。XAFS, XRD のデータの解析には Rigaku Rex2000 を用いた。XRD データは蛍光 XAFS のデータ形式で得られるので、生データで比較した。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 ずつステップワイズに温度を昇温させ、それぞれの温度で、Tb L_{III}-edge XAFS と XRD (低エネルギー側と高エネルギー側) を連続的に測定した。

4. 研究成果

XAFS 測定で参照するため、Tb ドープアルミナ自立膜の発光特性を評価した。EL の発光スペクトルは、ca. 250 nm で励起した PL とほぼ同一であることから、EL と PL とで、励起および発光における電子遷移の機構は同等であると考え、EL 性能の予備的評価は PL 発光強度を見ることで実施した (図 2)。その結果、焼成温度 650°C から 700°C の焼成条件で最も PL 発光強度が強くなることが確認できた。

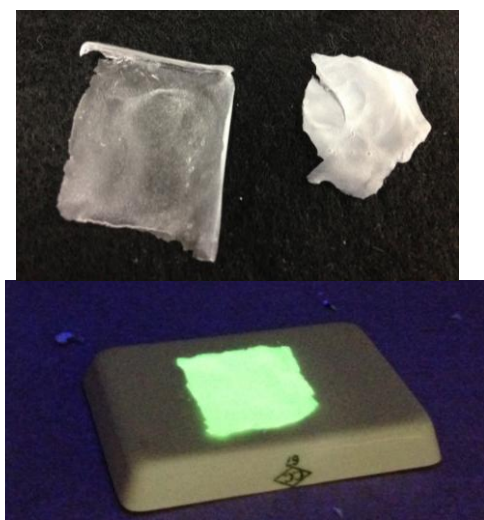


図 2 Tb ドープアルミナ自立膜。上左：成膜後 60°C 乾燥後、上右：600°C 焼成後。下：600°C で焼成した膜の PL (励起波長 254 nm)

セルのデザインで重要なポイントであるサンプルの加熱は、坂口電熱製の 25mmX25mm のセラミックヒーターを使用した。ヒーターのみを温度調節器に接続し、ヒーター表面の温度をモニターしながら加熱テストを行ったところ、900°C まで順調に加熱することができることを確認した。このヒーターをセル内のサンプルホルダーに固定し、窒素気流中で加熱テストをすると、サ

ンプル部の温度で 700°C まで加熱することができた。XAFS を透過測定で行う場合サンプルを直接ヒーター上に固定することができないので、サンプルホルダー上にヒーターとサンプルを上下に隣接させて固定する配置としたため、ヒーターの温度は 1000°C 近くに達していたと推定されるが、サンプル部の昇温は 700°C が限界であった。サンプル加熱の問題解決するため、サンプルホルダーを改造しヒーターにサンプルがほぼ接するようにセットできるものも制作した。このとき、XAFS スペクトルは透過では測定できないので蛍光法で測定することになるが、XRD の測定用に使用する検出器 (SDD 等) を利用することで、測定が可能になるようにした。

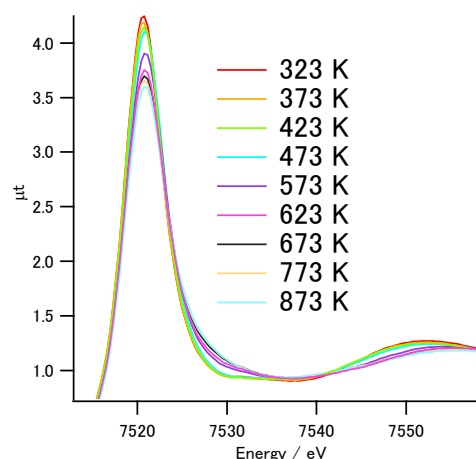


図 3 Tb ドープアルミナ自立膜の加熱処理条件下での Tb L_{III}-edge XANES 測定結果

図 3 に Tb L_{III}-edge XANES を測定した結果を示す。エッジエネルギーは変化しないことから、Tb の価数に大きな変化はなく 3 価のイオンで存在していることが確認できた。加熱処理温度が、473 K 付近で XANES のパターンが変化し始めることが分かった。そして、この変化は 623 K 付近では収束し、それ以降安定している。Tb は硝酸塩としてドープしているので、低温では硝酸イオンの配位が残っており、加熱処理が進むにつれて、硝酸イオンが分解し、酸素のみが配位した構造へ変化しているものと考えられる。

これに対して、同時測定した XRD の結果を図 4 に示す。回折角 32° で測定した XRD スペクトルにおいて、室温では 12490 eV にピークが観測される。これは通常の Cu K α 線を用いた XRD の回折角で表すと $2\theta = 55.4^\circ$ に相当し、出発物質のアルミナの構造 (ペーサイト) による回折 (文献値では 55.2°) に相当するものと考えられる。このピークの加熱処理による変化を観察すると、573 K 付近から相変化の開始によると考えられる回折強度の減少が見られ、更に加熱処理を進めると、623 K から急激に強度が減少し、673 K でピークの減少はほぼ完了する。この時、低エネルギー側 11684 eV に新しいピーク

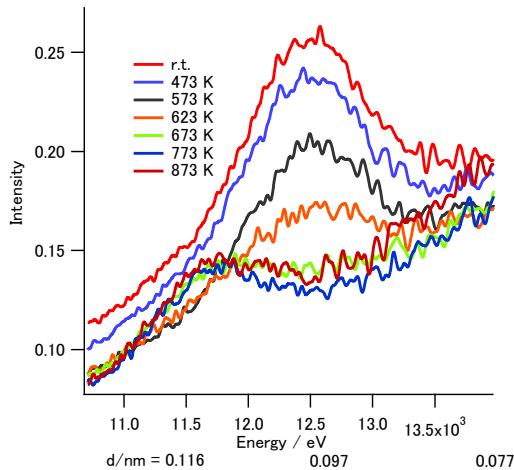


図4 Tb ドープアルミナ自立膜の加熱処理条件下で測定した回折角 32° 方向の X 線強度の変化

が表れるが、この強度は、673 K 以降、加熱処理とともに、漸増する。

以上のことから、Tb ドープアルミナ自立膜が発光特性を発現するようになる加熱処理過程において、まず、473 K 付近で Tb の配位構造の変化が起き、それがほぼ完了すると同時に、アルミナが相変化を起こして変化していき、その変化も完了する 600°C – 700°C の加熱処理をした状態で最も高い発光性能を示す自立膜が形成されていたことが分かった。言い換えると、Tb の周りの構造変化と、アルミナの結晶構造の構造変化は、連続はするものの、個別に進行していることから、Tb はアルミナ骨格に取り込まれているのではない可能性が高いことが示唆された。広域 X 線吸収端微細構造 (EXAFS) の解析から、EL, PL 性能を示す Tb ドープアルミナ自立膜中の Tb は原子上分散していることが予想され、Tb はアルミナナノ粒子の外表面上の欠陥等に強く結びついて分散しているものと推定された。膜成形し、加熱処理を済ませた試料を *ex situ* 測定している限りでは、Tb の価数、Tb に配位している元素、配位数の情報を得ることはできるが、アルミナ母材との関係 (アルミナ骨格構造に取り込まれているのか、アルミナ粒子表面にとどまっているのか) 等の情報を得ることは、困難であった。しかしながら、本研究で開発した *in situ* XAFS および XRD 同時測定法を適用し動的な解析をすることによって、発光特性を持つ Tb がアルミナ外表面に分散されていることを見出すことができた。

このように、本研究では、静的な観察ではとらえきれない情報を、新規に開発した動的で多次元的手法を用いることによりとらえることができる事を検証した。今後、この手法をさらに発展させ、触媒や無機デバイスなどの様々な系への展開を試みて行きたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 阪東恭子, 鈴木洋平, 井原和昭, 永井直文, 高島 浩, 小平哲也, 伯田幸也, 水上富士夫, “Electro Luminescence 特性を持つ Tb ドープ繊維状アルミナナノ粒子ゾルの XAFS 解析”, Photon Factory Activity Report 2011, 29-B, pp.226, 2013.
- ② 阪東恭子, 小林英一, 岡島敏浩, 小平哲也, 伯田 幸也, 高島 浩, 永井 直文, 水上 富士夫, “Tb ドープ繊維状アルミナフィルム中の Tb, Al の XAFS 観察”, Photon Factory Activity Report 2013, 31-B, pp.66, 2014.

[学会発表] (計 5 件)

- ① K. K. Bando, S. Shiki, M. Okubo, M. Ukibe, Y. Suzuki, K. Ihara, T. Kodaira, Y. Hakuta, H. Takashima, F. Mizukami, N. Nagai, E. Kobayashi, T. Okajima, “Oxygen K-edge XAS Analysis of Novel Alumina Sol Materials”, the 15th ICC, Munich, 2012/7/5
- ② 阪東恭子, 小平哲也, 伯田幸也, 水上富士夫, 高島 浩, 小林英一, 岡島敏浩, 鈴木洋平, 井原和昭, 永井直文, “EL 特性を持つ Tb ドープ繊維状アルミナの XAFS 解析”, 第 30 回 PF シンポジウム, つくば, 2013/03/14
- ③ K. K. Bando, E. Kobayashi, T. Okajima, T. Kodaira, Y. Hakuta, H. Takashima, N. Nagai, F. Mizukami, “XAFS Analysis of Tb Doped Fibrous Alumina Sol”, LPBMS2013, Tsukuba, 2013/08/29
- ④ 阪東恭子, 小平哲也, 伯田幸也, 水上富士夫, 高島 浩, 小林英一, 岡島敏浩, “EL 特性を発現する無機 Tb ドープアルミナ自立膜の XAFS による解析”, 第 16 回 XAFS 討論会, 東京, 2013/09/06
- ⑤ K. K. Bando, E. Kobayashi, T. Okajima, T. Kodaira, Y. Hakuta, H. Takashima, N. Nagai, F. Mizukami, “XAFS Characterization of Electroluminescent Tb Doped Alumina Film”, ACSIN-12&ICSPM21, Tsukuba, 2013/11/07
- ⑥ K. K. Bando, E. Kobayashi, T. Okajima, T. Kodaira, Y. Hakuta, H. Takashima, N. Nagai, F. Mizukami, “XAFS Analysis of Electroluminescent Tb Doped Alumina”, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13, Hawaii, 2013/12/05.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阪東 恭子 (BANDO, Kyoko)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員

研究者番号：50357828

(2) 研究分担者

小林 英一 (KOBAYSHI, Eiichi)

公益財団法人佐賀県地域産業支援センター
九州シンクロトン光研究センター・ビームライングループ・研究員

研究者番号：80319376