

## 戦略活用プログラム課題利用報告書

1. 課題番号 : 2005B0839
2. 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の解析
3. 実験責任者所属期間および氏名 : 五鈴精工硝子株式会社 栄西俊彦
4. 使用ビームライン : BL01B1
5. 実験結果:

来るべきユビキタス情報社会、すなわちコンピュータやネットワークが空気のように、いつでも、どこでも存在する社会の構築に向けて、少ない消費電力で駆動する色鮮やかなマイクロ型次世代表示素子の開発は極めて重要な課題である。このようなマイクロ型次世代表示素子を開発するためには、長寿命でかつ蛍光強度の極めて高い蛍光体の開発が不可欠であり、また開発には、資源のリサイクルについても考慮する必要がある。着色ガラス廃材の処理には化学的な処理を行って再資源化する方法が代表的であるが、もとの原料に戻すだけでは設備投資を含めた処理費用の採算が合わない。そこで、我々を含む研究グループでは、ガラスの相分離という性質を利用して着色廃ガラスから金属イオンやアルカリイオンを脱離し、多孔質のシリカガラスに再資源化し、このシリカガラスマトリックス中に希土類金属や遷移金属をドーピングし高付加価値化した蛍光ガラスの開発を行ってきた。そして、濃度、焼成条件をコントロールすることで、熱による蛍光強度の失活がほとんどない強い蛍光を発するガラスを得ることができるようになった。しかし、このように高い発光強度が得られ、熱失活も小さいのかということは明らかになっていない。このような蛍光特性を向上させるための検討課題として、1) ガラス熔融条件の検討、2) ガラス中の結晶粒径の制御、3) ガラス中の添加金属の状態の解明、が上げられる。特に、最適の熱処理条件や添加金属の添加量の探索、そして最適のプロセス下でドーピングされた添加金属の局所構造や価数等、蛍光特性に影響を与える種々のパラメー

タを明らかにすることが不可欠である。そこで、本研究では、結晶化過程におけるガラス中の添加金属周辺の局所構造や価数等の構造に関する構造情報を取得し、蛍光特性に影響を及ぼすガラス構造との関係を調べることを目的とする。

測定試料はホウ珪酸ガラスの中にドーパントとして酸化イットリウムを 5 wt.%、酸化ユーロピウムを 0.35 wt.% 添加し、幾つかの温度で結晶化したものを用いた。XAFS 測定は、BL01B1 で多素子 SSD を用いた蛍光法により  $\text{Eu-L}_{III}$  吸収端で行った。

図 1 は標準試料として透過法で測定した  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  粉末から得られた動径構造関数である。R が 1.9 Å 付近および 3~4 Å 付近に特徴的なピークが観察されている。それぞれ  $\text{Eu-O}$ 、 $\text{Eu-Eu}$  の結合に関係するものである。図 2 は、図 1 における  $\text{Eu-O}$  の結合領域 ( $k=1.4\sim 2.2\text{Å}^{-1}$ ) を切り出し、 $2\sim 11\text{Å}^{-1}$  の範囲でカーブフィッティングを行った結果を示している。この時、Eu に対する O の配位数は構造から決まる 6 で固定した。求まった  $\text{Eu-O}$  の結合距離の値 2.34 Å は、文献の値 2.40 Å よりも若干小さい値となった。

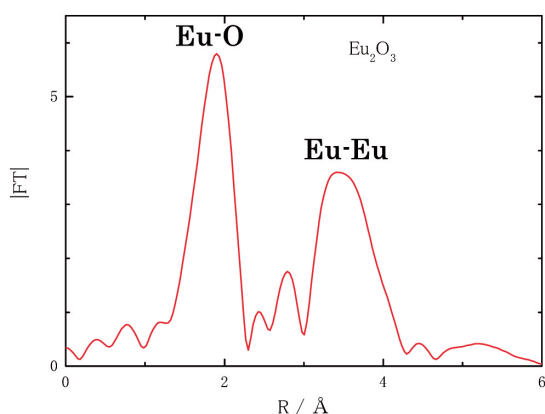


図 1 標準試料  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  から得られた動径構造関数

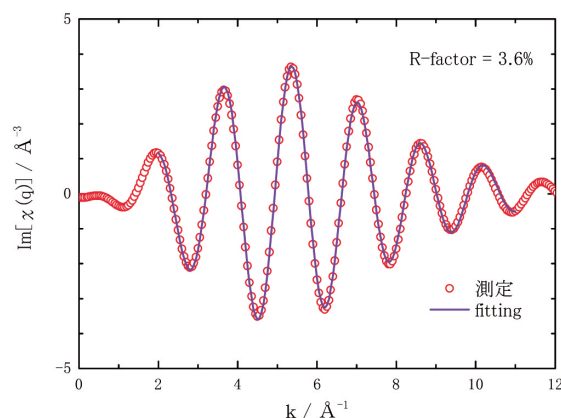


図 2 標準試料  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  のフィッティング結果

図3はホウケイ酸ガラス中に  $Y_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$  をドーパントとして添加し、結晶化温度を  $620^\circ C$  とし、結晶化時間を 50~150 時間の間で変化させた時の試料から得られた動径構造関数を示す。図 1 に示した標準試料の動径構造関数に比べ、ピークがブロード化されていることがわかる。また、ホウケイ酸ガラスから得られた動径構造関数では、標準試料  $Eu_2O_3$  で見られ

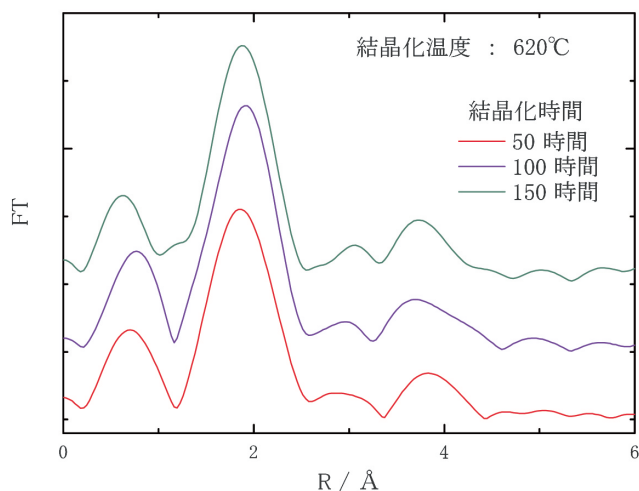


図 3 ガラス試料から得られた動径構造関数

た  $R=3\sim 4\text{ \AA}$  付近の特徴的なピークが観察されなくなっている。これらのことは、 $Eu_2O_3$  の形で添加した  $Eu$  イオンが、ガラス中では単独のイオンとして存在していることを示唆している。以下の表は、様々な条件で作成した試料から得られた  $Eu-O$  の結合距離をまとめたものである。いずれの試料の結合距離も  $Eu_2O_3$  結晶のものよりも長くなっている。このことも、 $Eu$  イオンはガラス中で結晶の状態ではなく、単独のイオンとして存在していることを示唆している。また、結晶化温度が  $700^\circ C$  の試料では  $Eu-O$  の結合距離が他の試料に比べて短くなっており、ガラスの中で  $Eu$  イオンの結晶化が若干進んでいることが考えられる。

結晶化温度 ( $^\circ C$ )	結晶化時間 (hour)	$Eu-O$ 結合距離 ( $\text{\AA}$ )	R-factor (%)
as depo	—	2.40	10.2
620	50	2.38	11.4
	100	2.39	6.6
	150	2.39	8.8
650	50	2.40	5.2
700	50	2.37	11.8

今後は、今回得られたデータのより詳細な解析を進め、ガラス中の **Eu** イオンまわりの局所構造（配位数、価数）と発光特性との関係を検討し、発光特性の優れたデバイス開発に結び付けて行く予定である。