

トリアルユース課題実施報告書

課題番号 : 2004B0895-RI-np-TU
使用ビームライン : BL19B2

ナノ結晶蛍光体をガラス中に三次元積層化した 高輝度蛍光ガラスの局所構造の調査

日本山村硝子株式会社、ニューガラス研究所
小西 明男

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。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る。

透光性の高い多孔質ホウケイ酸ガラスマトリックス中に希土類化合物 Eu_2O_3 をドーブした粒径サイズ 20 nm 程度以下のナノ結晶蛍光体をガラス中より直接、結晶析出させナノコンポジット化する手法により三次元的に蛍光強度を高めることが可能となることを見出した。

これまでの研究により、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による、添加されている Eu 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事が判明してきた。このために、最適の熱処理条件や希土類化合物 Eu_2O_3 の添加量の探索、そして最適のプロセス下でのドーブされた希土類元素 Eu の状態分析が不可欠である。しかしながら、結晶化ガラス中での Eu 周辺の局所構造や価数等と構造情報は解明されていないのが現状である。そこで、本研究では SPring-8 の高輝度放射光を用いて、Eu の XAFS 測定を行い、結晶化ガラス中での Eu 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 0.25 wt.% または 0.5 wt.% 添加し、500°C から 750°C の温度で結晶化したものを用いた。XAFS 測定は、BL19B2 でライトル検出器を用いた蛍光法により Eu-L_{III} 吸収端で行った。

図1 (a)、(b)は as depo および結晶化温度を 500°C、700°Cとしたときの試料から得られた EXAFS スペクトルおよびスペクトルから抽出した EXAFS 振動を示している。図から、 $k = 6 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍で EXAFS 振動が大きく変化しており、これは、試料からの回折線が進行に混入していると考えられる。さらに、 $k = 6 \text{ \AA}^{-1}$ 以上においては Eu の濃度が低いいためノイズが大きく、EXAFS 振動が明確でなくなっている。このようなことから、今回測定した EXAFS スペクトルからは Eu の局所構造の変化を考察することができなかった。

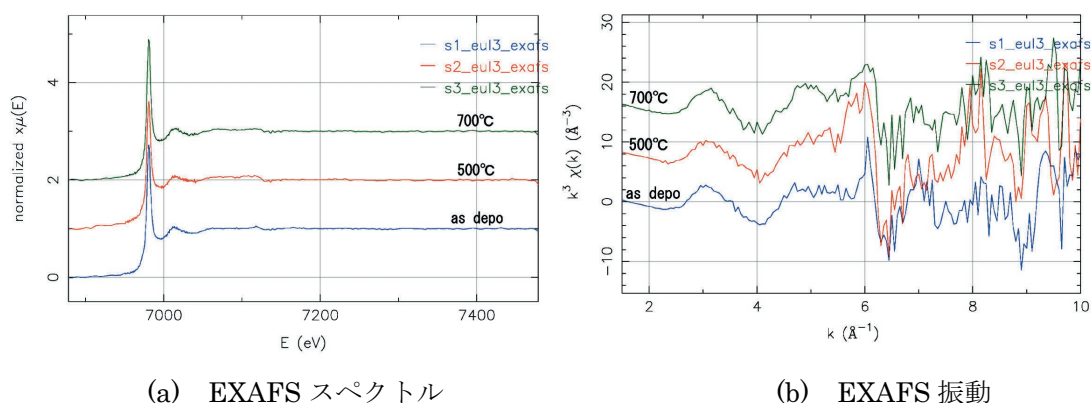


図1 酸化イットリウム、および酸化ユウロピウムをドープしたホウ珪酸ガラスから得られた Eu-L_{III} 吸収端の EXAFS スペクトル

図2は、図1で示した EXAFS スペクトルの XANES 領域 (XANES スペクトル) を示したものである。6980eV 付近の目立つピークの約 8eV 低エネルギー側に as depo の試料においてショルダー (図中棒線で明示) が観察されている。一方、結晶化温度が 500°C、700°C のものではほとんど観察されないことがわかる。Simizugawa らの報告 (J. Synchrotron Rad. (1999). 6,

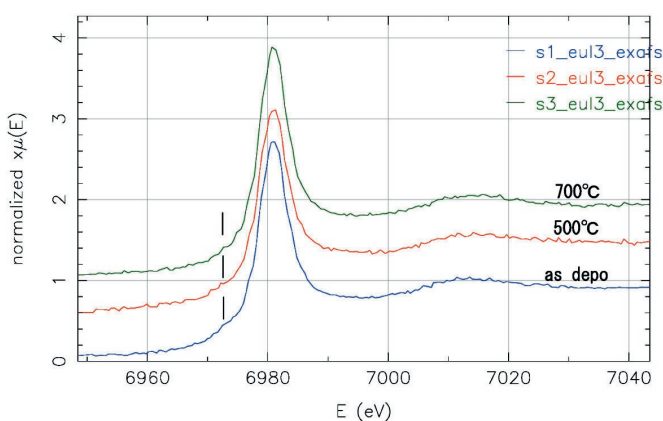


図2 酸化イットリウム、および酸化ユウロピウムをドープしたホウ珪酸ガラスから得られた Eu-L_{III} 吸収端近傍の XANES スペクトル

624-626) によると、6980eV 付近のピークは 3 価の Eu (Eu^{3+}) の $2p \rightarrow 5d$ 遷移に起因するピークとして、また、6972eV 付近のピークは 2 価の Eu (Eu^{2+}) の $2p \rightarrow 5d$ 遷移に起因するピークとして帰属されている。この報告から、結晶化のために温度を加えていない試料では、結晶化が完全でないことから 3 価との Eu とわずかな 2 価の Eu が存在し、結晶化のために温度を加えた試料では、結晶化が進むことにより 2 価のユーロピウムが減少していくものと考えられる。

今回の実験では、測定対象とする Eu の濃度が低く、S/N の良いスペクトルを取得することができず、目的の一つである Eu の局所構造の解析を行うことができなかったが、XANES スペクトルの測定から、結晶化温度の違いによる Eu の価数変化の情報を得ることができた。今後は、試料からの回折線が入らないような実験配置を取ることや、また、多素子 SSD の利用により低濃度でも統計精度の高いデータの取得を行い、Eu の局所構造と価数との関係を検討していきたい。