



酸化物に添加した Nd^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} の発光・吸収スペクトル におよぼす宿主組成および構造の影響の解析

吉野正人、堀田元樹
名古屋大学大学院工学研究科

1. 背景と研究目的

無機結晶に Nd^{3+} , Pr^{3+} などの希土類イオンを添加した発光材料の研究は盛んに行われており、 Ce^{3+} などを発光中心としたシンチレータ材料の研究もそのひとつである。発光中心の遷移スペクトルは母体材料の構成元素、組成、構造などによって大きく異なる。希土類イオンが占有するサイトによってもスペクトルは変化し、希土類イオンがとる価数の安定性の違いもその原因のひとつと考えられる。本実験では、可視から真空紫外にわたる広い波長で透過率が高い $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ に Ce を添加した試料を対象として、合成および焼結したままの試料とこの試料を $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合ガス中で還元処理をした試料の発光スペクトルの違いと Ce の価数の関係について調べることを目的としている。

Fig.1 に焼結したままの試料と還元処理後の試料の発光スペクトルを示す。還元処理後の試料でみられる 430 nm 付近にピークをもつブロードなスペクトルは Ce^{3+} の $5d\text{-}4f$ 発光によるものと考えられ、また、焼結したままの試料ではほとんどこれがみられないのは、 Ce^{3+} が少なく Ce^{4+} が支配的であり、この Ce^{4+} が還元処理によって Ce^{3+} になっているものと考えられる。これら試料に対して Ce L_3 -edge XANES スペクトルを取得することで還元処理前後での Ce の価数変化を調べる。

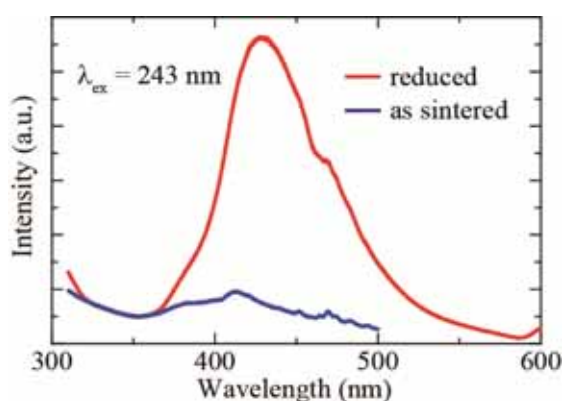


Fig.1 Ce 添加 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ の発光スペクトル

2. 実験内容

BaCO_3 , Y_2O_3 , H_3BO_3 , CeO_2 を出発物質として、固相法にて $\text{Ba}_3(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ を合成した。合成後の焼結体試料を $\text{N}_2\text{-H}_2$ 気流中にて加熱することにより還元処理を行った。これら試料について、 Ce L_3 -edge XANES スペクトルの解析を行うのを目的として以下のような測定を、あいちシンクロトロン光センターXAFS 専用ビームライン BL5S1 にて行った。試料中の Ce 濃度が低いために蛍光法を用いるが、 Ce $L\alpha_1$, $L\alpha_2$ 線のエネルギー (4840.2 eV, 4823.5 eV) が構成元素の Ba の $L\beta_1$ 線 (4827.5 eV) と近く、また、 Ce L_3 -edge XANES スペクトルは Ba L_2 -edge とエネルギー領域が近くスペクトルが重なるため、 Ce を添加していない $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ を含めて同エネルギー領域のスペクトルを測定し、 Ba L_2 -edge XANES スペクトルを差し引く操作を行った。加えて、 Ce^{3+} と Ce^{4+} の参照試料として、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ および CeO_2 の Ce L_3 -edge XANES スペクトルを透過法にて測定した。

3. 結果および考察

Fig.2 に焼結したままの試料および還元処理後の試料の Ce L₃-edge XANES スペクトル領域の差スペクトルを示す。これは、それぞれの試料の Ba L₂-edge および Ce L₃-edge XANES スペクトルの重なる範囲を測定して規格化したのちに、Ce を添加していない Ba₃Y₂B₆O₁₅ の規格化した Ba L₂-edge XANES スペクトルを差し引くことで Ce L₃-edge XANES スペクトルを抽出できると考え、規格化したものである。また、これを参照試料の Ce L₃-edge XANES スペクトルにてフィッティングを行った。これらより、焼結ままの試料では、Ce⁴⁺が支配的でありわずかに Ce³⁺が存在する可能性があり、一方で、還元処理をした試料では、Ce³⁺が支配的になっていると考えられる。このことは、発光スペクトルの還元処理前後での変化を説明できる結果といえる。還元処理後の試料のフィッティングの結果で Ce⁴⁺の寄与がマイナスになっているのは、本測定で得られた差スペクトルの S/N が良くないことによるものとも考えられるが、Ce 添加していない Ba₃Y₂B₆O₁₅ の試料においてごく僅かな Ce の混入が低温・真空紫外励起での発光スペクトル測定の結果から疑われており還元処理をしていないことからほとんど Ce⁴⁺であると仮定すると、差スペクトルにこの寄与が入っている可能性もある。

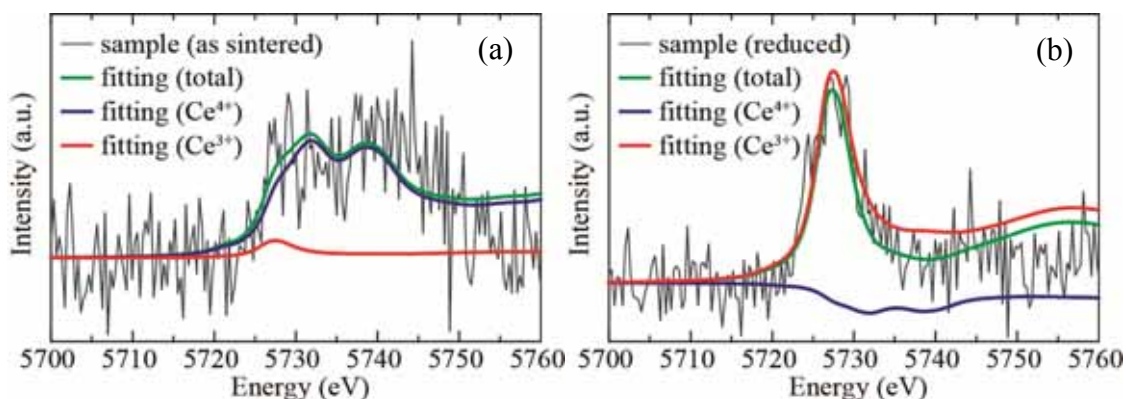


Fig.2 (a)焼結したままの試料および(b)還元処理後の試料の XANES 差スペクトル

4. 今後の課題

本実験によって、Ba₃Y₂B₆O₁₅ 中の Ce の価数を XANES スペクトルの差スペクトルによって評価できる可能性を見出すことができた。差スペクトルでは S/N が非常に悪くなったが、差を取る前の元になる XANES スペクトルをより詳細に測定することで改善されることが考えられる。また、今回の測定では微量の添加物の混入の疑いのある無添加試料であったため、試料による結果の改善も見込まれる。