



APLF ガラスの XAFS 等による化学状態及び構造解析

川嶋 利幸
浜松ホトニクス株式会社

1. 測定実施日

2015 年 10 月 30 日 10 時 00 分 – 14 時 00 分 (1 シフト) , BL5S1
2015 年 10 月 30 日 14 時 30 分 – 18 時 30 分 (1 シフト) , BL8S3
2015 年 11 月 12 日 10 時 00 分 – 14 時 00 分 (1 シフト) , BL6N1
2015 年 11 月 12 日 14 時 30 分 – 18 時 30 分 (1 シフト) , BL1N2

2. 概要

当社が大阪大学等と共同で開発した Pr-APLF ガラス[1]の構造を明らかにするために、硬 X 線、軟 X 線を用いた各種 XAFS 測定を始めとする構造解析を行った。その結果 P 周りの原子構造を示唆するデータ等、これまで明らかになっていなかった本ガラスの原子構造への理解を深める知見を得た。

3. 背景と研究目的

中性子は、イメージングや材料解析、医療分野 (BNCT) での応用が期待されており、上記 Pr-APLF ガラスはその中性子検出のための高速応答シンチレータとして有望である。構造解析により光学応答のメカニズムが明らかになれば、さらなる高速応答化や発光量の増大など高機能シンチレータの設計が可能になる。実際、近年のスーパーコンピュータの発展によりガラスのような周期性の無い多数の原子からなる系のバンド計算も可能であり、ガラスの構造が明らかになればそれを設計に生かす事ができるようになっている。本研究では Pr-APLF ガラスの任意の設計へ向け、その構造を明らかにするために放射光を用いた構造解析を行った。

4. 実験内容

Pr-APLF と Pr を含まない APLF について BL5S1 を用いて Pr の L 吸収端 (5.97keV) 付近の XAFS 測定を行い Pr の化学状態および局所構造評価を行った。続いて BL6N1 を用いて P の K 吸収端 (2.14keV) 付近の XAFS 測定による P の化学状態および局所構造評価を行い、BL1N2 を用いて Al の K 吸収端 (1.56keV) 付近の XAFS 測定を行い Al の化学状態および局所構造を評価した。

また、BL8S3 を用いて X 線小角散乱測定を行い、Pr-APLF と Pr を含まない APLF の非結晶構造、高次構造の評価を行った。

5. 結果および考察

Fig.1はPr-APLFのPrのL 吸収端(5.97keV) 付近のXAFS測定結果を示したものである。吸収端は5967eVである。また、前年度の測定で結晶化PrAPLFのXRDにより、析出している結晶はPrF₃だとわかっている。一方でPrドープ無しのAPLFガラスが結晶化するとLiFもしくはAlF₃が析出することが先行研究[2]で明らかになっている。そのため、LiもしくはAlがPrと置換しているのが最近接にP_{O3}-もしくはF-、があると予測される。

Fig.2は、Pr-APLFとPrを含まないAPLFおよび比較材として測定したAl (P_{O3})₃のAl のK 吸収端(1.56keV) 付近の XAFS 測定である。Pr-APLF と Pr を含まない APLF のスペクトルと比較材のAl (P_{O3})₃のスペクトルを比較すると立ち上がりのエネルギー (1.56keV) はほぼ一致していたが、スペクトル形状が大きく異なっていた。このことより、Pr-APLF と Pr を含まない APLF および Al (P_{O3})₃ の Al の化学状態はすべてほぼ同じと判断されるが、Al 周辺の局所構造が異なっていることが推測される。

Fig.3 は、Pr-APLF と Pr を含まない APLF の P の K 吸収端(2.14keV) 付近の XAFS 測定結果である。どちらも K 吸収端の立ち上がりが、2.15keV であり、先行研究[3]により報告されている Al (P_{O3})₃ の吸収端と一致していた。このことより、P の化学状態は、Al (P_{O3})₃ と一致していると思われる。また、EXAFS 領域のスペクトルより局所構造解析を行った結果、Fig.4 のフーリエ変換スペクトルに示すように、1Å のピークの大きさが Pr - APLF のピークが Pr を含まない APLF よりも小さいことがわかった。つまり Pr の存在により P 原子から 1Å 離れた位置に配

位される原子数が少なくなったことを示している。先行研究[4]により Pr をドーピングしていない APLF 中で P は PO_4^{3-} の形で存在していると知られているが、上述の配位数の違いにより、Pr が O と結合を形成していることが予測される。Pr の酸化物として十一酸化六プラセオジウム (Pr_6O_{11}) が存在するが、この化合物中では Pr は 3 価と 4 価のイオンで存在するので Pr-APLF 中でも同様に 3 価と 4 価のイオンで存在すると予想される。

Fig.5 は Pr-APLF と Pr を含まない APLF の X 線小角散乱測定結果である。Pr-APLF では $Q=6 \text{ nm}^{-1}$ 付近に構造を有しており、Pr を含まない APLF では $Q=13 \text{ nm}^{-1}$ 付近に構造を有していることがわかった。以上の結果より、Pr を添加することにより Al, P の化学状態は大きくは変化していなかったが、Pr 周辺に存在する O, F の電子構造がドーピングしていない APLF ガラスのそれと変わることが推察される。

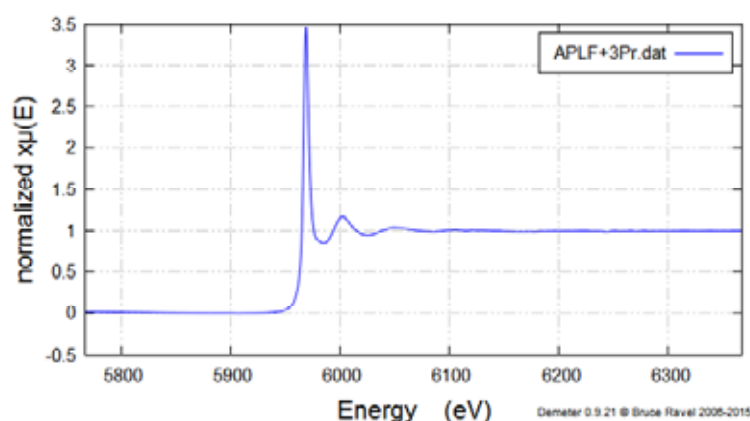


Fig.1 BL5S1 を用いた Pr の LIII 吸収端付近の XAFS 測定

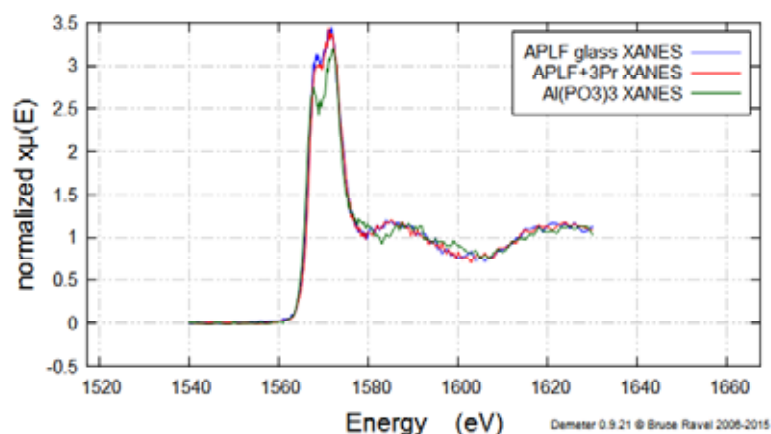


Fig.2 BL1N2 を用いた Al の K 吸収端付近の XAFS 測定

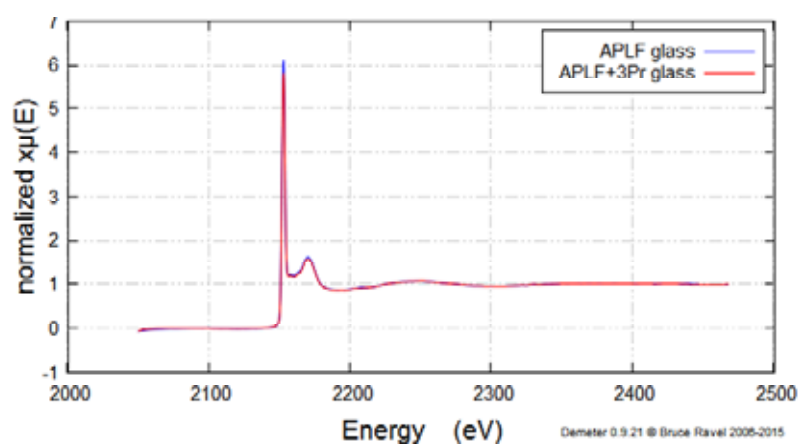


Fig.3 BL6N1 を用いた P の K 吸収端付近の XAFS 測定

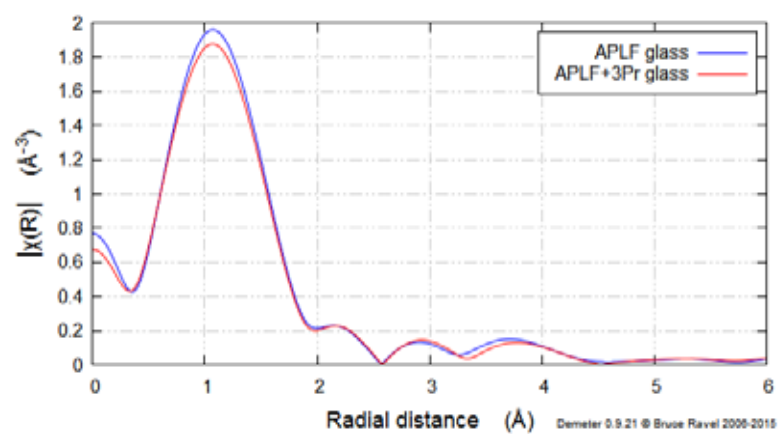


Fig.4 BL6N1 を用いた P の K 吸収端付近の XAFS 測定(フーリエ変換)

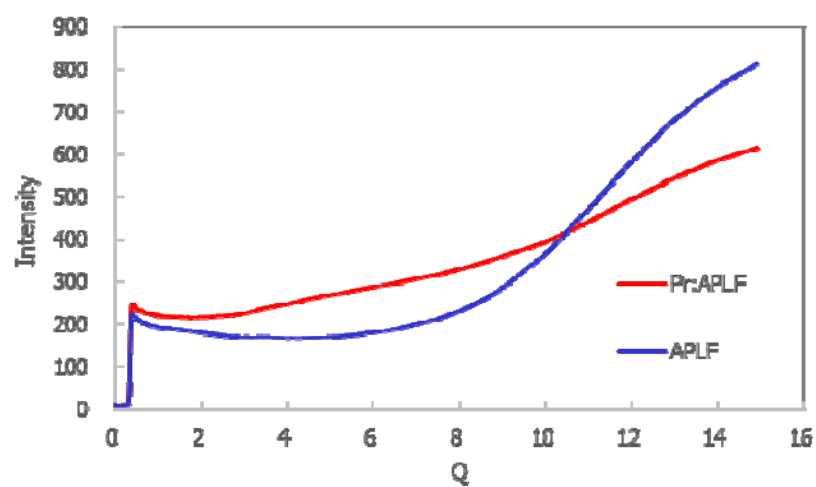


Fig.5 BL8N3 を用いた SAXS 測定の結果

6. 今後の課題

今後は軽元素側のデータを取得してゆく必要がある。特に陰イオンの F、O の測定をすれば今回測定した Al、Pr との位置関係がより明確になると考えられる。これらの測定は BL7U で可能である。

7. 参考文献

- [1] 村田貴広 et. al.: The Review of Laser Engineering, **39**, No.5, 312 (2011)
- [2] GAN Fuxi et al. Journal of Non-Crystalline Solids **52**, 263 (1982)
- [3] J. Kurse et. al.: J. Plant Nutr. Soil Sci., **171**, 613 (2008)
- [4] D. Möncke et al., Phys. Chem. Glass, **46**, 67 (1981)