



硫酸バリウムにユーロピウムを添加した蛍光体の X
線照射による発光特性の変化

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): Phosphate, Photoluminescence, Europium, X-ray 作成者: 有村, 啓太, 直野, 令磨, 前田, 幸治, 境, 健太郎, 有村, 啓太, Naono, Ryoma メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/5565

硫酸バリウムにユーロピウムを添加した蛍光体の X 線照射による発光特性の変化

有村 啓太^{a)}・直野 令磨^{b)}・前田 幸治^{c)}・境 健太郎^{d)}

Luminescence Properties of X-ray irradiated Eu-doped BaSO₄

Keita ARIMURA, Ryoma NAONO, Kouji MAEDA, Kentaro SAKAI

Abstract

Eu doped BaSO₄ phosphors were prepared by solid-state reaction method in air and reduction atmosphere. The PL results indicated that Eu²⁺ and Eu³⁺ were existed in the sample before X-ray irradiation. The luminescence properties in the shape of the spectrum and emission intensity were not changed after X-ray irradiation. The ionic valence of Eu ions can not possibly change induced by X-ray irradiation. In addition X-ray excited purple luminescence was observed. The intensity was weaker than that of Sm doped BaSO₄. It was found that Eu doped BaSO₄ was not suitable for the X-ray detection material.

Keywords: Phosphate, Photoluminescence, Europium, X-ray

1. はじめに

近年、非破壊検査や医療機器などの分野で X 線は非常によく利用されている。X 線検出の方法には X 線を直接電気信号として検出する方法と、蛍光体を利用して光に変換した後に検出する方法がある。この光に変換するとき蛍光体が利用され、発光イオンとして希土類イオンを添加した材料が研究されてきた。

希土類は固体中に添加された場合、通常 3 価のイオンとして安定に存在する。3 価の希土類イオンは他の光学活性イオンと異なる特徴を持つ。狭い波長領域で光の吸収、発光を行う d 族遷移元素と比較すると、発光、吸収遷移の波長がホスト材料に対してあまり敏感でなく、準安定励起状態の寿命が長いなどの特徴を持っている。希土類イオンは 3 価の他に 4fⁿ⁻¹5d の電子配置の 2 価の状態も存在できる。これは格子と強い相互作用を示し、エネルギー準位も 4fⁿ に接近している。4fⁿ と 4fⁿ⁻¹ 5d レベル間の遷移は強度も大きく、多くの光学的応用において希土類イオンが非常に優れた性質を示す理由となっている¹⁾。

次に本研究で注目した Eu イオンにおける遷移について述べる。Eu³⁺、Eu²⁺イオンのエネルギー準位を図 1 に示す。Eu³⁺ の発光において、励起された電子は ⁵D₀ 準位まで緩和し、⁷F_j (j=1, 2, 3, 4) 準位へ遷移するときそれぞれ

557nm、595nm、618nm、652nm の赤色の発光を示す。また、Eu²⁺の発光は 4f⁶5d から ⁸S_{7/2} へ遷移するとき主に青色の発光を示す。許容遷移のため発光効率が高い 4f⁶5d 軌道は周囲の配位子の影響を受けやすく、母材により異なる発光波長を示す。

これまでの我々の研究では、希土類である Sm を添加した BaSO₄ で X 線励起による赤色発光が確認でき、X 線照射によって 3 価が 2 価に変化することを見出した。本研究では、強い発光効率で良く知られている Eu をドーブした BaSO₄ を作製し、X 線を照射することによる Eu の価数変化と X 線励起発光について調べた。

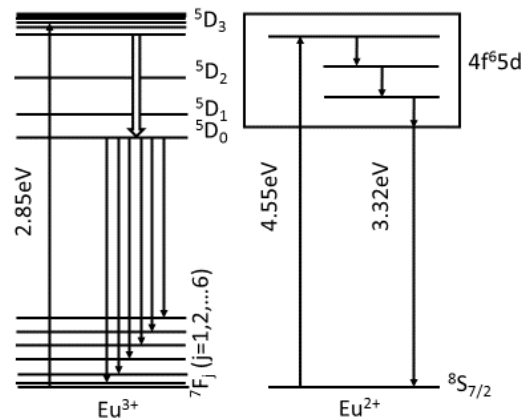


図 1. Eu³⁺, Eu²⁺のエネルギー準位図²⁾

- a) 電気電子工学専攻大学院生
- b) 電気電子工学科学部生
- c) 電子物理工学科教授
- d) 産学・地域連携センター機器分析部門准教授

2. 実験

2.1 実験方法

BaSO₄粉末と Eu₂O₃を秤量し、合計で4gとした。このとき、母材に添加した Eu 濃度は 0.3~5 at.%とした。次に内径7mmの石英ガラス管をセミコクリーン及び蒸留水を用いて超音波洗浄を行なった。秤量した原料は乳鉢で十分に混合粉碎した後に、洗浄した石英ガラス管に入れ、焼結させるために十分に詰めた。電気炉の温度を1250℃まで上げ、温度を3時間保持して焼成を行った。その際、Eu²⁺とEu³⁺を含む各試料を作製する目的で電気炉内を空気、及び、還元雰囲気ガス(H₂/Ar)を300 ml/min、徐冷中は100 ml/minで流した。円柱状のバルクサンプルは切り出し光学測定用に紙やすりで研磨を行い、直径6mm、厚さ2mmとした。

2.2 評価方法

評価はX線回折(XRD)測定、フォトルミネッセンス(PL)測定、フォトルミネッセンス励起(PLE)測定、X線ルミネッセンス(XL)測定を行った。XRDではPANalytical X'Pert XRDを用いて粉末回折法で測定を行った。PLはHe-Cdレーザー(波長325nm, 4mw)を励起光源とし、室温で発光スペクトルの測定を行った。PLEは株式会社島津製作所のRF-5300PCを用いて計測した。XL測定ではXRD測定で用いた装置を使用し、そこから発生するX線(45kV, 40mA)を試料に照射した。このとき試料からの発光をカメラ(Canon EOS 50D)で撮影し発光強度を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 X線回折による同定

空气中、およびH₂/Arガス中で1250℃で本焼きした試料のXRDパターンを図2に示す。この結果から作製した試料は目標の物質であるBaSO₄と同定できた。また還元雰囲気中で10時間焼成した試料のみ加えてBaS(ICCD: 01-075-0896)のピークが表れた。これは母材であるBaSO₄の酸素が還元されてBaSとなったと思われる。

3.2 空气中で焼成した試料のPLスペクトル

図3の上図に空气中で作製したEu濃度3at.%の試料のX線未照射時のPLスペクトルの結果を示す。これより、380nm付近と590、610、660、710nm付近でピークが確

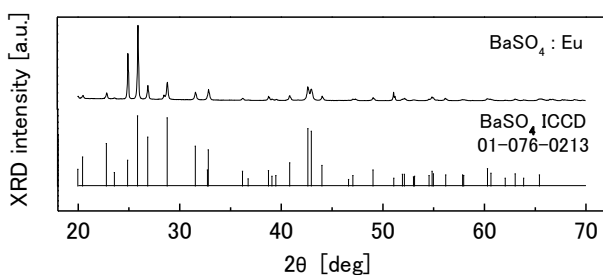


図2. 作製した試料のXRDパターン

認できた。590、610、660、710nm付近のピークはEu³⁺イオンの⁵D₀から⁷F₁、⁷F₂、⁷F₃、⁷F₄の発光と同定できた。

380nmのピークはEu²⁺からの発光と思われるが、それを確認するためPLE測定を行い、図4に結果を示す。PLEは波長373nmをモニタし、PLは励起波長325nmを測定したものである。PLスペクトルは図3(上)と同様に375nmでブロードなピークが確認できた。PLEスペクトルでは、300nm(4.13eV)付近から350nm(3.54eV)付近にかけてブロードなピークとなった。これより、このバンドはEu²⁺の4f-5dバンドから⁸S_{7/2}の電子遷移と同定した。

スペクトルがブロードな形になった理由は、図1のEu²⁺イオンの準位図から、4f⁶5dが幅のあるバンド状の準位となっているため、このようなスペクトルになったと考えられる。また、この電子遷移は許容遷移なので10~1000倍程度Eu³⁺より発光効率が低い。従って、空气中で焼成した試料中の微量なEu²⁺から強いPLが得られたと思われる。

次に600秒間X線を照射した後のPLスペクトルを図3(下)に示す。X線照射によるスペクトルの大きな変化は見られなかった。このことから、X線照射によるEu³⁺イオンの2価のイオンへの価数変化はないと思われる。

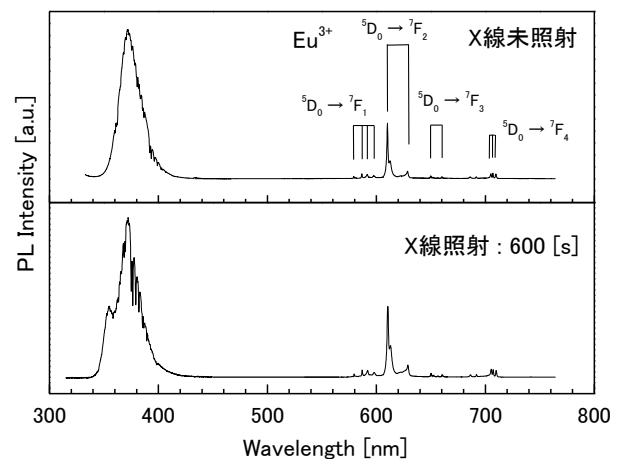


図3. 空气中で焼成したX線照射前後でのPLスペクトル

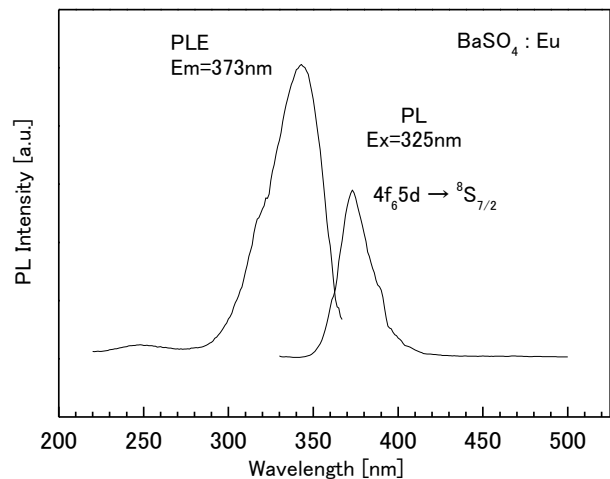


図4. BaSO₄:EuのPL(右)及びPLE(左)

3.3 還元雰囲気中で焼成した試料の PL スペクトル

図 5 に還元時間 3 および 10 時間で焼成した試料の PL スペクトルを示す。焼成時間 3 時間では空气中で作製した試料と PL スペクトルに変化はなく、これより十分に還元されていないものと考えた。そこで焼成時間 10 時間で還元を行った。その結果、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} ともに発光強度は激減し、610 nm 付近でわずかながら Eu^{3+} のみの発光が確認できた。原因として図 2 の XRD の結果より還元時間 10 時間では母材が還元されて BaS となっていたため Eu イオンの発光がほとんど見られなくなったと思われる。これらの結果より BaSO_4 母材では Eu の価数を還元雰囲気焼成では制御できないことが分かった。

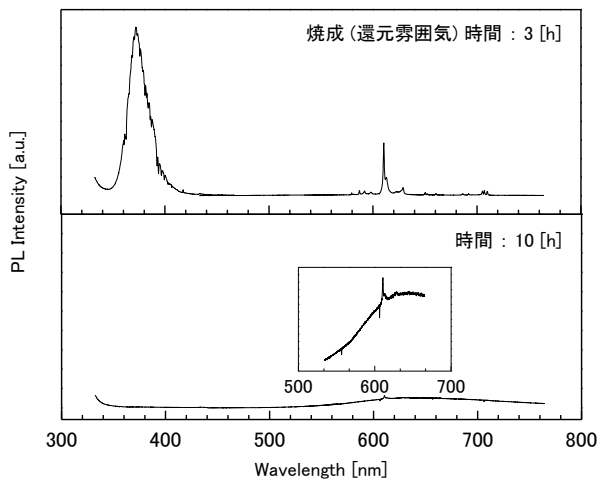


図 5. 還元雰囲気で作製した試料の PL スペクトル

3.4 X 線励起発光での比較

写真 1 の左右に空气中で作製した、 BaSO_4 に Eu を添加した試料と、Sm を添加した試料に X 線を照射した際の発光の様子を示す。左の Eu をドーブした試料の写真では赤紫色、右の Sm をドーブした試料は赤色に発光した。X 線励起発光のスペクトルが測れなかったので発光イオンの同定はできなかったが、Eu の場合、発光色から考えて Eu^{2+} 、 Eu^{3+} の両方が発光していると考えられる。また、写真より Sm イオンの発光の方が強かった。これより、X 線励起発光においても BaSO_4 を母材とした場合、発光イオンとして Eu は Sm より適していないと思われる。

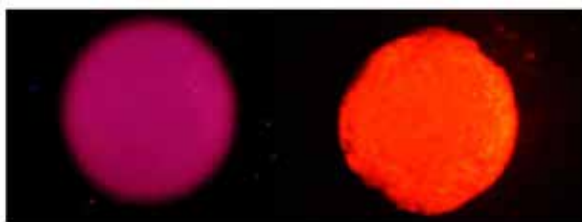


写真 1. X 線照射時の発光の様子(左 : Eu、右 : Sm)

4. 結論

Eu を添加した BaSO_4 の試料を作製し、X 線照射前後で PL 測定を行った。その結果、空气中焼成では X 線照射前に Eu^{2+} 、 Eu^{3+} のどちらも PL 発光が認められた。しかし、X 線を照射してもスペクトルの形に変化はなく、その強度も変化は見られなかった。一方、X 線励起では紫色の発光が確認できたが、Sm をドーブした試料ほど発光しなかった。これらのことから、Eu を添加した BaSO_4 は X 線検出用の材料には適していないことが明らかとなった。

謝辞

本研究を行うにあたり PLE 測定において、宮崎大学工学部基礎教育センターの松本仁准教授の協力をいただいたことに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 鈴木康雄 ポピュラーサイエンス 希土類の話 (裳華房) pp.94-97, 1998.
- 2) R. Hari Krishna, B.M. Nagabhushana, H. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar, N. Suriya Murthy, R. Sivaramakrishna, C. Shivakumara, J.L. Rao, Tiju Thomas: Journal of Alloys and Compounds, Vol.589, pp.596-603, 2014.
- 3) Y. Gao, S. Zhan, Y. Liu: Optics. Commu. Vol.285, pp.3150-3153, 2012.
- 4) J. Manam, P. Kumari, S.Das: Appl. Phys. A Vol.104, pp.197-203, 2011.
- 5) 青木昌治: 電子物性工学 (コロナ社) pp.81-85, 1964.
- 6) 田島道夫: フォトルミネッセンス (サイエンスフォーラム) 1994.
- 7) 田島道夫, 清水良祐: 応用物理, Vol.56, p.1183, 1987
- 8) M. Zhang, X. Li, Z. Wang, H. Guo, J. Li, W. Liu: Powder Technology Vol.195, pp.69-72, 2009.
- 9) B.C. Bhatt, A. Soni, G.S. Polymeris, D.K. Koul, D.K. Patel, S.K. Gupta, D.R. Mishra, M.S Kulkarni: Radiation measurements Vol.64, pp.35-43, 2014.