



固相反応法によって作製したX
線照射前後のサマリウムを添加したホウリン酸塩蛍
光体の発光特性

メタデータ	言語: jpn 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): 作成者: 有村, 啓太, 前田, 幸治, 境, 健太郎, Arimura, Keita メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/5873

固相反応法によって作製した X 線照射前後の サマリウムを添加したホウリン酸塩蛍光体の発光特性

有村 啓太^{a)}・前田 幸治^{b)}・境 健太郎^{c)}

Luminescence Properties of X-ray Irradiated Sm doped Borophosphate Phosphor Prepared by Solid-state Reaction

Keita ARIMURA^{a)}, Kouji MAEDA^{b)}, Kentaro SAKAI^{c)}

Abstract

Sm doped borophosphate phosphors, SrBPO₅, BaBPO₅, Ba₃BP₃O₁₂, and Sr₆BP₅O₂₀, were prepared by solid-state reaction method. These samples were in good agreement with the reported powder patterns and a signal phase by the powder X-ray diffraction analysis. After the X-ray irradiation to the samples, it was found that part of Sm³⁺ ions changed to Sm²⁺ ions observed by photoluminescence (PL) spectra. The PL intensity of the valence changed Sm²⁺ ions increased with increasing X-ray irradiation time in short time range, and saturated for a long time irradiation. The saturated PL intensities were increased in the longer X-ray penetration depth in each sample. The results of the time dependence on PL intensities were agreed with our simulations which were assumed that the valence changes from Sm³⁺ ions to Sm²⁺ ions were the same probability in each Sm³⁺ ion. We found that Sm³⁺ ions doped in Ba₃BP₃O₁₂ and Sr₆BP₅O₂₀ had a better sensitivity on a valence change to Sm²⁺ ions by X-ray irradiation.

Keywords: Borophosphates, phosphor, X-ray irradiation, Sm, Photoluminescence, valence change

1. はじめに

イメージングとは試料内の情報を光や電子等との相互作用から検出し、フィルムや画像データなどで記録、可視化する手法の総称である。この中でも不可視の X 線を用いたものを X 線イメージングと呼ぶ。現在用いられている X 線を用いた間接撮影では対象を透過した X 線は記録材料に潜像として記録される。次にレーザースキャンなどによって潜像が輝尽発光することにより、可視波長域に感度をもつフィルムや電子プレートに記録される。X 線イメージングは非破壊検査や医療用などの分野で利用されており、いわゆるレントゲン撮影では試料を透過した X 線を X 線検出器で可視化することで内部の構造を知ることができる。尚、上記において X 線検出器として蛍光板を用いる場合、X 線記録の分解能を上げるためには薄い膜状であることが必要とされる。そのため、高分解能を得るためには高感度化が不可欠である。

より強い潜像を記録する方法として、X 線照射により希土類イオンの価数の変化による発光強度を利用し、X 線照射後にフォトルミネッセンス(PL)法により読み出すことで X 線照射を記録することを考えた。発光イオンとして Si 光検出器の感度が高い赤色発光を示すサマリウム(Sm)を選択した。Sm イオンは Sm²⁺イオンと Sm³⁺イオンの 2 つの状態が存在する²⁻⁵⁾。Sm²⁺イオンは光励起による発光が

強いことが報告されているが、通常、空气中で焼成した場合 Sm³⁺イオンが支配的であり、Sm²⁺イオンは還元雰囲気中でないと作製が困難である。蛍光体の母材として X 線の吸収が大きい重元素であるバリウム (Ba) やストロンチウム (Sr) を含むホウリン酸塩蛍光体を選択した。ホウリン酸塩はホウ素、リン、酸素の化合物群で構成されており、ホウ素-酸素四面体とリン-酸素四面体が共通の頂点である酸素原子でつながる繰り返し構造をとる。この結晶構造の隙間にアルカリ土類イオンが挿入されることで、アルカリ土類ホウリン酸塩である MBPO₅の形をとる⁶⁾。この結晶中でアルカリ土類イオンは酸素原子にケージのように取り囲まれる。これは酸化されやすい 2 価の希土類イオンを防護する効果があると報告されている^{7,8)}。

これまでの研究で BaSO₄:Sm に対して X 線を照射した際に価数変化を確認した⁹⁾が、BaSO₄は母材の耐久性にやや問題があり、また、記録材料としてより強い発光強度が求められる。最近、BaBPO₅や SrBPO₅を母材とし X 線照射により Sm³⁺イオンが Sm²⁺イオンに価数変化する研究が報告された^{10,11)}。しかし、母材の組成を変えることによって価数変化の反応性がどのように変化するかは明らかではない。そこで、本研究ではこれらのホウリン酸塩蛍光体において X 線照射と Sm の価数変化の関連を、イメージング材料としての応用に基づいて調べた。

a) 電気電子工学専攻大学院生

b) 電子物理工学科教授

c) 産学・地域連携センター機器分析部門准教授

2. 実験

2.1 試料作製

ホウリン酸塩の組成は SrBPO_5 , BaBPO_5 , $\text{Ba}_3\text{BP}_3\text{O}_{12}$, $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$ の4種を選択した。これらのホウリン酸塩は固相反応法によって作製し、原料は炭酸ストロンチウム (SrCO_3), 炭酸バリウム (BaCO_3), リン酸水素二アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), ホウ酸 (H_3BO_3) を、ドーパントには酸化サマリウム (Sm_2O_3) 粉末を用いた。試料は母材と Sm_2O_3 の合計が 4 g になるように計算を行い、秤量後、乳鉢で十分に粉砕して混合し、洗浄したアンプルにそれらを入れた後に電気炉で昇温を行い焼成させた。仮焼きは温度 500 °C で5時間保った後、徐冷を行った。仮焼きした試料は再度乳鉢で混合粉砕した。本焼きは 950 °C まで上げ、6時間保持し、その後徐冷を行った。作製した試料は、試料の厚さが約 2 mm 程度になるように紙やすりで粗い研磨を行った。

X線はXRD装置を用いて照射した。試料にX線($\text{CuK}\alpha$ 線, 1.54 Å)が垂直に入射するように角度を調整し、照射時間はストップウォッチを用いて測定した。このとき、X線管電流は 40 mA、放出された電子を加速する加速電圧は 45 KV とした。X線照射時間は 0 から 3600 秒とし、これは記録材料として用いた場合のX線強度に相当する。

2.2 実験方法

作製した試料はX線回折(XRD)をX'Pert XRD (PANalytical)を用いて測定した。PL測定は半導体レーザー(波長 405 nm)を励起源とし、室温で発光スペクトルおよび強度の測定を行った。PL強度は Sm^{2+} の発光波長である 680 ~ 700 nm 間でスペクトルを積算することにより求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 X線照射前のPLスペクトル

XRD測定結果より、作製された試料はそれぞれ単相のホウリン酸塩であると同定した。図1に $\text{SrBPO}_5 : \text{Sm}$ と $\text{BaBPO}_5 : \text{Sm}$ のX線照射前のPLスペクトルを示す。図1より、どちらのスペクトル上にも 560, 600, 650, 710 nm 付近に強いピークが確認でき、それぞれ Sm^{3+} イオンの $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_j (j=5/2, 7/2, 9/2, 11/2)$ の電子遷移と同定した。このとき、Sr系、Ba系ホウリン酸塩でそれぞれスペクトル形状に差異がみられた。これはそれぞれ挿入されるサイトの大きさによるものであると考えられる。 Sm^{3+} , Sr, Ba のイオン半径はそれぞれ 1.13, 1.31, 1.47 Å であり¹²⁾、Baの方が大きい。このため、 Sm^{3+} はSrサイトに「きつく」挿入され、Baサイトに「緩く」挿入される。きつく挿入されたSmイオンはとりうる位置の自由度が低いことから、各希土類イオンが周りから受ける影響が類似するためピーク

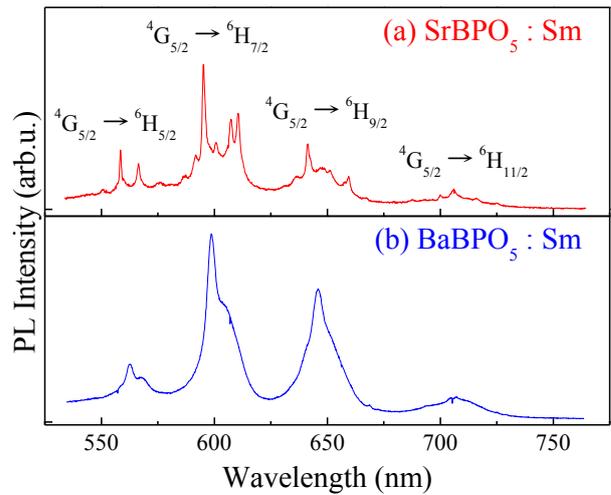


図1. X線照射前のPLスペクトル。

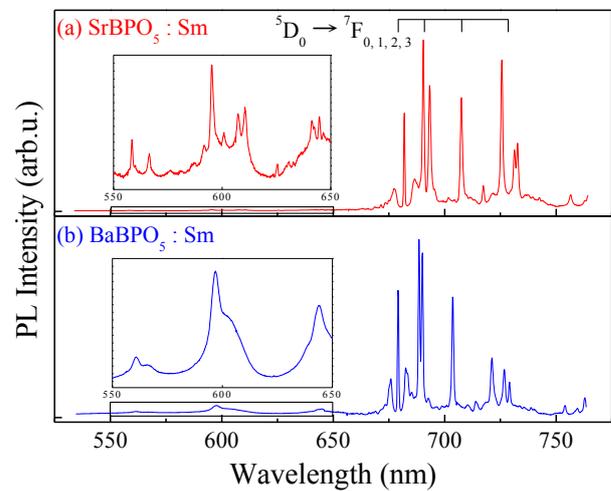


図2. X線照射後のPLスペクトル。

が鋭くなる。Baでは位置の自由度が高いためガラス中の発光のようにブロードなピークが表れたと思われる。また、全てのホウリン酸塩で Sm^{3+} イオンのみが発光した。

3.2 X線照射後のPLスペクトル

先ほどと同じ試料にX線を1800秒照射した際のPLスペクトルを図2示す。PLスペクトルは Sm^{3+} の4つのピーク(挿入図に示す)に加え、680, 690, 710, 720 nm 付近に強いピークを確認できた。これらは Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=0, 1, 2, 3)$ の電子遷移と同定した。作製した全てのホウリン酸塩蛍光体で Sm^{2+} イオンの発光が確認できた。この原因は、X線照射により Sm^{3+} イオンの一部が Sm^{2+} イオンに価数変化したことが考えられる。なお、X線照射による還元効果は本測定装置では照射時間 2 秒においてもノイズと十分区別して確認できた。

3.3 PL強度のX線照射時間依存性

X 線照射により Sm^{3+} イオンの一部が Sm^{2+} イオンに価数変化することから、X 線照射時間と Sm^{2+} イオンの PL 強度の関係を調べた。図 3 に BaBPO_5 に X 線を 0 から 3600 秒間照射した際の PL 強度の変化を示す。試料の PL 強度は、PL スペクトルの面積からベースライン以下の面積を引いたものを強度とした。そのため、母材による発光から生じるベースラインの増加を考慮せず比較することができる。このとき、 Sm^{3+} イオンは最も強度の大きい ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 遷移を、 Sm^{2+} イオンは非縮退である ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 遷移のピークを主な強度として算出した。

Sm^{2+} イオンは照射時間 0 から 1200 秒付近まで線形に増加しており、それ以降はエラーバーの範囲で一定の値を示す。一方、 Sm^{3+} イオンは X 線照射時間に関係なく一定であった。他の試料においても同様の照射時間依存性を示した。この変化は、X 線の侵入長と PL の励起光の侵入長が関係していると考えられる。 BaBPO_5 への X 線の侵入長は質量吸収係数より $149 \mu\text{m}$ 程度と算出され、PL の励起光は母材の吸収端 225 nm より長波長であるため、X 線が侵入できずに価数変化していない領域の Sm^{3+} イオンも発光していると考えられる。そのため、 Sm^{3+} イオンの PL 強度はほぼ一定の値をとったのだと思われる。一方、長時間の照射で X 線侵入長内の Sm^{3+} イオンが大部分 Sm^{2+} イオンに変化したことから、 Sm^{2+} イオンの PL 強度は飽和したと思われる。

3.4 Sm イオンの価数変化シミュレーション

図 4 に各ホウリン酸塩蛍光体の X 線照射時間に対する Sm^{2+} イオンの PL 強度変化を示す。このとき、各試料において X 線の照射によって価数変化した Sm^{2+} イオンの PL 強度が飽和したように見えることから、Sm イオンの価数変化量には上限があると考えた。そこで、X 線侵入長内では Sm^{3+} イオンは単位時間当たり同じ価数変化確率と仮定し、以下のように X 線照射時間に対する Sm^{2+} イオンの PL

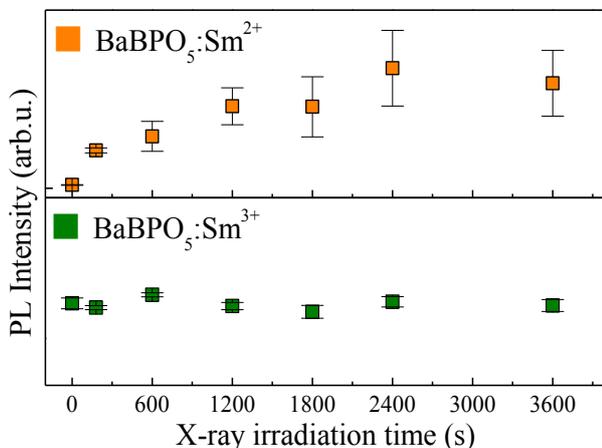


図 3. X 線照射時間に対する PL 強度変化。

強度の変化を計算した。試料中に Sm^{2+} イオンに価数変化が可能な Sm^{3+} イオンが N 個存在しているとする。それぞれの Sm^{3+} イオンに $0 \sim 1$ までの範囲の乱数を割り当て、その乱数で価数変化の確率を変動させた。例として 1 番の Sm^{3+} イオンの値が 0.123 、2 番の Sm^{3+} イオンの値が 0.754 であり、価数変化の条件のしきい値を 0.2 とした場合、1 番は Sm^{2+} イオンに変化、2 番は Sm^{3+} イオンを維持する。尚、しきい値が 0.2 である場合、変化確率は単位時間当たり 20% に相当する。ただし、1 度 Sm^{2+} イオンに変化した場合、その後変化しないものとした。この N 個の Sm^{3+} イオンに対して操作を 3600 回試行した。このとき、試行回数は X 線照射時間に相当する。このモンテカルロ的シミュレーションを行うことにより、各ホウリン酸塩蛍光体の試料間の価数変化確率の比較を行うことが可能となる。

図 5 に変化確率を $0.01 \sim 1\%$ まで変化させた Sm イオンの価数変化シミュレーション例を示す。図 5 より、変化確率が高くなるほど飽和値に到達する回数が少なくなり、変化確率が低いほど飽和値に到達するための回数は多くなるのが分かる。これらのシミュレーション結果より、初期傾きから価数変化の反応性を見ることができ、これは X 線記録材料としての感度を表す。

各ホウリン酸塩蛍光体の Sm^{2+} イオンの X 線照射時間依存性に対して上記のシミュレーションによるフィッティングを行った。また、これを図 4 の図中に示した。各ホウリン酸塩蛍光体の近似曲線を重ねたものを図 6 に示す。このとき、変化確率はそれぞれ、 0.13% (SrBPO_5), 0.14% (BaBPO_5), 0.21% ($\text{Ba}_3\text{BP}_3\text{O}_{12}$), 0.21% ($\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$) となった。図 6 より、短時間領域では線形的な増加が起り、長時間領域では飽和していることが確認できる。 $\text{Ba}_3\text{BP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$ の 2 つの試料が最も飽和値に到達するための試

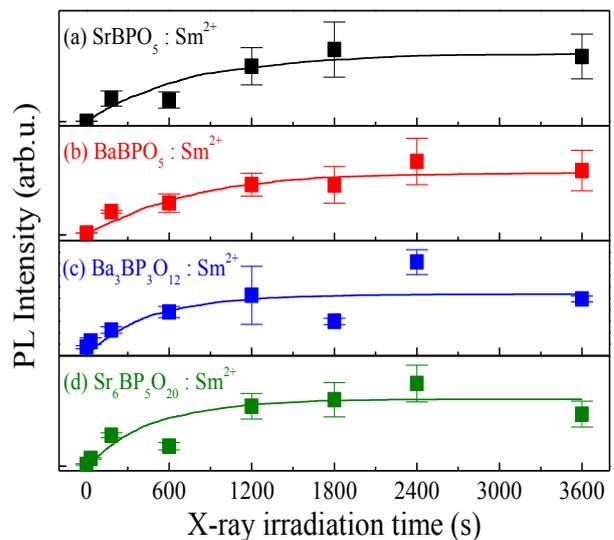


図 4. X 線照射時間に対する Sm^{2+} イオンの PL 強度変化。

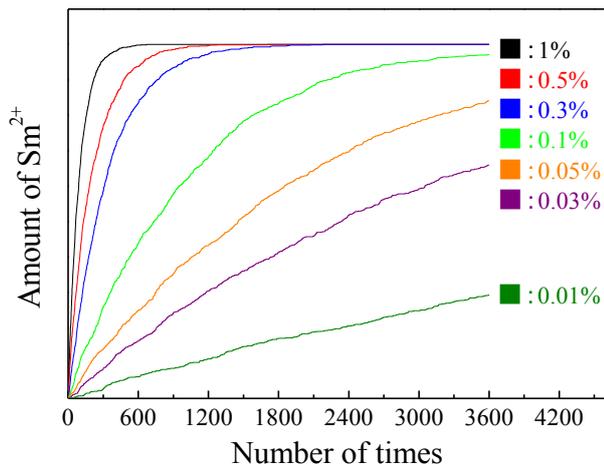


図 5. 価数変化シミュレーション例.

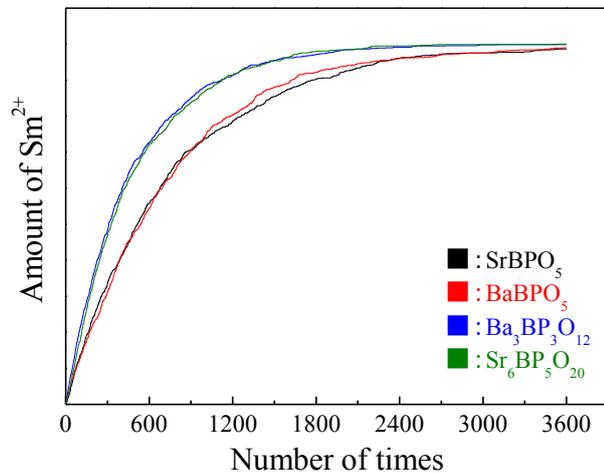


図 6. 各組成の近似曲線.

行回数が少なく、SrBPO₅、BaBPO₅の2つの試料では今回の試行回数では飽和値に到達しなかった。

また、図6の短時間照射領域で比較すると、Ba₃BP₃O₁₂、Sr₆BP₅O₂₀の両試料は他の2つの試料に比べ明らかに傾きが大きく、変化確率の値も大きい。これより、Ba₃BP₃O₁₂、Sr₆BP₅O₂₀の両試料は今回作製した試料の中では感度の点で優位性が高かった。

3.5 PL強度のX線侵入長依存性

X線侵入長の異なるそれぞれの試料を比較することで、各ホウリン酸塩のX線侵入長と価数変化によって生成したSm²⁺イオンのPL強度がどのように変化するかを調べた。図7にX線侵入長に対するSm²⁺イオンのPL強度(⁶D₀→⁷F₀遷移)の依存性を示す。各ホウリン酸塩に1800秒X線を照射した際のSm²⁺イオンのPL強度を比較した。このとき、Sm²⁺イオンはほぼ飽和値に到達していると考えられる。図より、BaよりSr系のホウリン酸塩のほうがSm²⁺イオンのPL強度が強いことが分かる。このため、PL強度

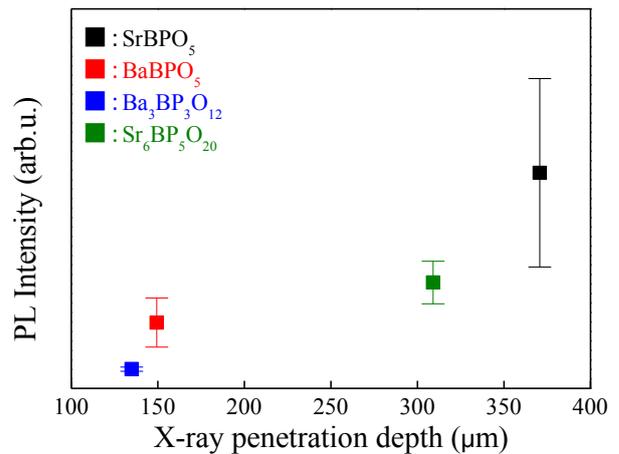
図 7. X線侵入長に対するSm²⁺イオンのPL強度変化.

表 1. 各ホウリン酸塩の露光寛容度.

組成	露光寛容度
SrBPO ₅	3.4×10 ²
BaBPO ₅	2.7×10 ²
Ba ₃ BP ₃ O ₁₂	3.0×10
Sr ₆ BP ₅ O ₂₀	1.6×10 ²

とX線侵入長には強い相関があることが分かった。

また、このときX線記録材料としての露光寛容度を比較した。露光寛容度は画像として再現できる露光の範囲であり、この範囲が広いほどX線記録のダイナミックレンジが広いことに相当する。露光寛容度は飽和時のPL強度と、Sm²⁺イオンの発光が確認できる最短照射時間時のPL強度との比で見積もった。この値を表1に示す。作製した試料のうちSrBPO₅において最大の値をとった。また、3.4節で感度が大きい値をとったBa₃BP₃O₁₂、Sr₆BP₅O₂₀の2つの試料のうち、後者でより大きい露光寛容度を示した。これらのことより、露光寛容度はX線侵入長が長いほど大きいことが考えられる。

4. 結論

Smを添加したホウリン酸塩化合物4種SrBPO₅、BaBPO₅、Ba₃BP₃O₁₂およびSr₆BP₅O₂₀のバルク試料を固相反応法により作製した。作製した試料は全て単相のホウリン酸塩結晶であった。X線を試料に照射することによって、Sm³⁺イオンの一部がSm²⁺イオンに価数変化することをPLスペクトルから確認できた。価数変化したSm²⁺イオンのPL強度とX線の照射時間の関係性は、短時間照射において線形性を示し、長時間照射において飽和した。このとき、価

数変化は照射時間 2 秒から測定できた。X 線侵入長内では Sm^{2+} イオンへの価数変化は単位時間当たり同じ確率であると仮定し、X 線照射時間に対する PL 強度の変化をシミュレーションすることにより、実験で得られた PL 強度の変化をうまく表すことができた。これより、各母材の感度の比を定量化でき、今回作製したホウリン酸塩の中では $\text{Ba}_3\text{BP}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$ の組成において最も感度が高かった。X 線記録の露光寛容度は SrBPO_5 が 3.4×10^2 と最も大きく、次いで BaBPO_5 、 $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$ 、 $\text{Ba}_3\text{BP}_3\text{O}_{12}$ の順となった。また、露光寛容度は X 線侵入長が長いほど大きくなることが分かった。

以上のように X 線記録材料としての感度や露光寛容度が、母材の X 線侵入長や Sm イオンの価数変化の速度などの物性値と関係があることが明らかになった。最も感度が大きいホウリン酸塩蛍光体で応用に期待ができるが、今後、高感度化を中心にさらに検討が必要である。

参考文献

- 1) L. Lanca and A. Silvia: Radiography, Vol.15, pp.58-62, 2009.
- 2) A. Sidike, R. A. Z. M. Saliqur, J. He, G. Lan-Xin, K. Atobe and N. Yamashita: J. Lumin., Vol.131, pp.1840-1847, 2011.
- 3) C. Qin, Y. Huang, W. Zhao, L. Shi and H. J. Seo: M. Chem. Phys., Vol.121, pp.286-290, 2010.
- 4) Q. Zeng, N. Kilah and M. Riley: J. Lumin., Vol.101, pp.167, 2003.
- 5) R. Stefani A. D. Maia, E. E. S. Teotonio, M. A. F. Monteiro, M. C. F. C. Felinto and H. F. Brito: J. Solid State Chem., Vol.179, pp.1086-1092, 2006.
- 6) A. Baykal, G. Gozel, M. Kizilyalli, M. Toprak, R. Kniep: Turk J. Chem., Vol.24, pp.381-388, 2000.
- 7) Y. Huang, K. Jang, W. Zhao, E. Cho, Ho Sueb Lee, X. Wang, D. Qin, Y. Zhang, C. Jing, H. J. Seo: J. Solid State Chem., Vol.180, pp.3325-3332, 2007.
- 8) Q. Zeng, Z. Pei, S. Wang, Q. Su, S. Lu: Mater. Res. Bull., Vol.34, pp.1837, 1999.
- 9) T. Kumeda, K. Maeda, Y. Shirano, K. Fujiwara, K. Sakai, T. Ikari: J. Phys., Vol.619, pp.012038, 2015.
- 10) Y. Huang, W. Zhao, L. Shi, H. J. Seo: J. Alloys Compd., Vol.477, pp.936-940, 2009.
- 11) M. Mohapatra, M. Kumar, V. Natarajan, S. V. Godbole: Rad. Phys. Chem., Vol.103, pp.31-36, 2014.
- 12) B. D. Shannon: Acta Crysta. Vol. A, 32, pp.751-767, 1976.