

X線照射によるホウリン酸塩蛍光体中のサマリウムイオンの価数変化

尾前 翔太^{a)}・前田 幸治^{b)}・横山 宏有^{c)}・境 健太郎^{d)}

Valence Change of Samarium Ion in Borophosphate Phosphor with X-ray Irradiation

Shota OMAE^{a)}, Koji MAEDA^{b)}, Hirosumi YOKOYAMA^{c)}, Kentaro SAKAI^{d)}

Abstract

We investigated RPL characteristics of $\text{Sr}_{1-x}\text{BPO}_5$ added with Samarium (Sm) ion doped borophosphate phosphor: $\text{Sr}_{1-x}\text{BPO}_5$ have been prepared by solid phase reaction method. When the time, The valence number of Sm changed from Sm^{3+} to Sm^{2+} measured by photoluminescence after X-ray irradiation. The introduction of Sr defects into the base material increased the RPL strength. $\text{Sr}_{1-x}\text{BPO}_5$ ($x=0.02$) had the largest change in valence with respect to irradiation, and saturation emission intensity was strong when $x=0.1$. The saturated emission intensity of Sm^{2+} ions have increased with, increasing x value. This is probably due to the Sm ions occupying a part of Sr site.

Keywords: Radio photo-luminescence, Samarium, Borophosphate phosphor, Valence change, X-ray

1. はじめに

X線や放射線を照射することで材料中のイオンの価数が増える現象がある。このような材料からの発光はラジオフォトルミネッセンス(RPL)と呼ばれ、この性質を持つ蛍光体を利用してX線などの照射量の記録が期待されている。発光を検出するのにSi光検出器を用いると、赤色に発光波長を有するRPL蛍光体が感度の点から適している。そこで我々は強い赤色発光を示す希土類のサマリウム(Sm)を発光中心にすることを考えた。

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。図1にSmイオンのエネルギー準位図を示す。 Sm^{2+} イオンは $4f^55d_1$ 準位を持っているため、 Sm^{3+} イオンの発光強度よりも大きいことが知られている。図1に示すように Sm^{2+} イオンでは700nm付近、 Sm^{3+} イオンでは600nm付近と発光波長が異なることためフォトルミネッセンス(PL)で容易に区別することが可能である。ホウリン酸塩は BO_4 と PO_4 が共通の頂点酸素でつながる繰り返し構造をとる。この結晶構造の隙間にX線吸収係数の高いアルカリ土類イオン(Sr, Ba)が挿入された構造をしている。このアルカリ土類イオンの位置に2価の希土類イオンが置換され、希土類イオンを安定化させる²⁾。

ホウリン酸塩蛍光体は他の酸化物より低温で焼成することができる。

一方、母材はゲストイオンの価数変化が報告³⁾されているホウリン酸塩蛍光体を選んでRPLを研究してきた⁴⁾。様々なホウリン酸塩の中でも SrBPO_5 は BaBPO_5 より飽和発光強度が強いことを報告している⁵⁾。本研究の目的はその SrBPO_5 蛍光体においてSr組成を変化させるなどして、RPL特性への影響を調べた。

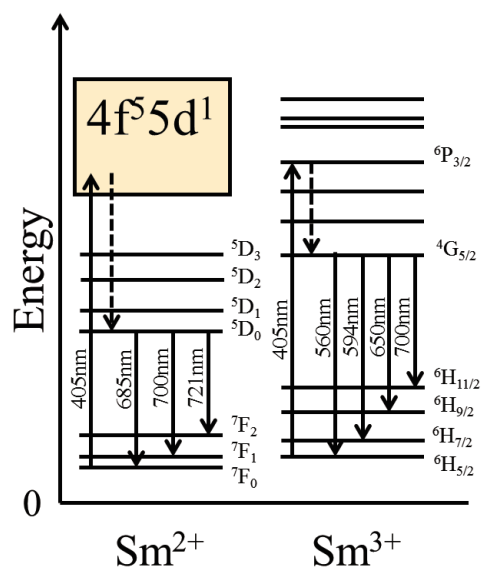


図1 Smイオンのエネルギー準位図⁶⁾

a)工学専攻エネルギー系コース大学院生

b)電子物理工学科教授

c)電子物理工学科助教

d)宮崎大学 産学・地域連携センター 機器分析部門 部門長

2. 実験

2.1 試料作製

ホウリン酸塩蛍光体である $Sr_{1-x}BPO_5$ は固相反応法によって作製した。原料は $SrCO_3$, H_3BO_3 , $(NH_4)_2HPO_4$ を用い、それぞれの試料を、1-x:1:1 のモル比で秤量を行った。Sr の組成は、 x を -0.02 ~ +0.1 で変化させた。それに Sm_2O_3 (0.5mol%) を外モルで加えた。乳鉢で十分に混合粉碎を行った後、石英ガラス管に入れ、電気炉で大気中 500°C で 5 時間仮焼成を行った。仮焼成後、再度粉碎混合し電気炉に入れ、大気中 950°C で 6 時間で本焼成を行った。 $x=0$ の時にはホウ酸依存性を調査するために追加でホウ酸 (H_3BO_3) を 0~100% 加えた。

2.2 実験方法

実験は X 線回折測定 (XRD)、PL 測定、X 線照射を行った。XRD は PANalytical X'Pert XRD を用いて粉末回折法で測定を行った。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、測定範囲は 20 ~ 70°、測定間隔 (ステップ) は 0.025°、測定速度 (スキャンスピード) は 0.04 deg / s で測定した。PL 測定は室温で行い、励起光源として 405nm の半導体レーザーを使用した。また、励起光をカットするために 440 nm ロングパスフィルタを検出器の前に入れた。 Sm^{2+} イオンの発光が強い場合にはレーザー光に減光 1%、10%ND フィルタを入れた。PL 強度は $Sm^{2+} (^3D_0 \rightarrow ^7F_1)$ 準位の発光波長である 680~700 nm 間の面積とした。X 線照射は XRD 測定と同じ装置を用いて 0~3600s 照射をした。

3. 実験結果

3.1 試料の同定

図 2 に $Sr_{1-x}BPO_5$ の XRD パターンを示す。すべての試料で単相の $SrBPO_5$ (ICDD 01-089-7585) 結晶が同定された。粒径は追加ホウ酸 50% までは増加傾向を示したが、Sr の量との関係性は見られなかった。

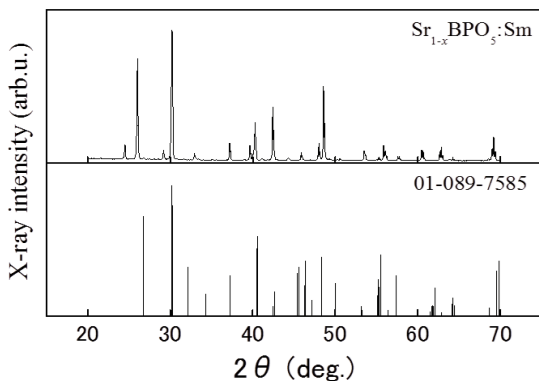


図 2 $Sr_{1-x}BPO_5$ の XRD パターン

3.2 X線照射前後のPLスペクトル

図3にX線照射前後のPLスペクトルを示す。今回作製したすべての $Sr_{1-x}BPO_5$ 試料は、X線照射前のPLスペクトルから、560, 600, 650, 710nm付近に強いピークが確認でき、それぞれ Sm^{3+} イオンの $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) 電子遷移と同定した。X線照射後は、 Sm^{2+} イオンの $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1, 2, 3$) 電子遷移である 680~730nm付近に強いピークを確認でき、RPL現象を確認できた。また拡大図に示すように、X線照射後も 550nm~650nm 付近に Sm^{3+} イオンの発光が確認できた。この図から Sm^{2+} イオンと Sm^{3+} イオンの発光強度の違いが確認できる。またX線を照射してもすべての Sm^{3+} イオンが価数変化するのではなく、一部が Sm^{2+} に価数変化したことがわかった。

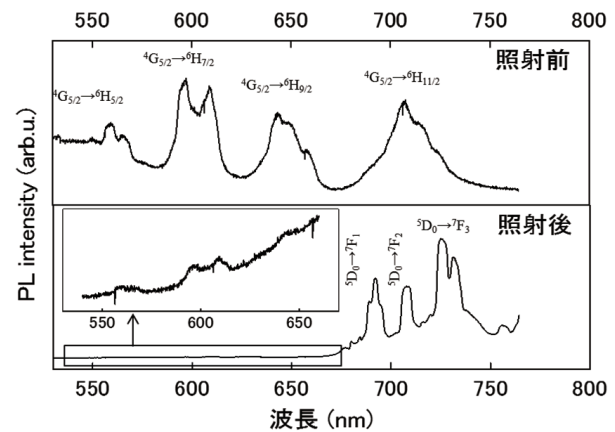


図3 X線照射前後のPLスペクトル

3.3 PL強度のX線照射時間依存性

$Sr_{1-x}BPO_5$ の $x=0$ の時にそれぞれ追加したホウ酸量の照射時間に対するPL強度の変化を図4に示す。 Sm^{2+} のPL強度は始めX線照射時間に比例的に増加し、その後飽和した。X線照射時間による強度変化は単位時間当たり同じ確率でSmイオンが価数変化すると仮定すると、次の式でよくフィッティングできることが知られている⁵⁾。

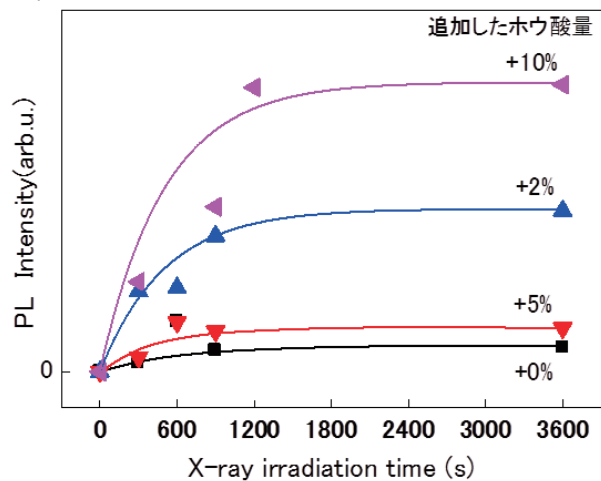


図4 $SrBPO_5:Sm^{2+}$ のX線照射時間依存

$$f(t)=A\{1-\exp(-t/\tau)\} \quad (1)$$

ただし t は照射時間、 τ は時定数、 A は飽和発光強度で、定数 τ が小さいほど飽和する時間が早い。各曲線はそれぞれの試料を上記の式でフィッティングしたときの傾向を示す。どの試料も1200s付近で飽和した。飽和発光強度はホウ酸10%で最大となった。

3.4 PL強度のホウ酸添加量依存性

飽和発光強度とホウ酸添加量の関係を図5に示す。飽和発光強度はホウ酸10%までは増加した。20%以降は試料表面にざらつきがあったため、励起光が散乱し正確なPL測定ができなかった。また表1にそれぞれのホウ酸添加量の時定数 τ と飽和強度の値を示す。時定数 τ はどの試料も500s前後とあまり大きな差は見られなかった。しかし、ホウ酸を10%以下添加することで強度が増加することが確認できた。

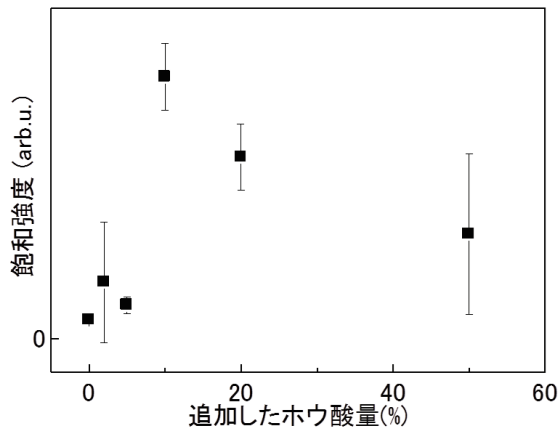


図5 X線照射3600秒後のPL強度のホウ酸依存

表1 SrBPO₅:Sm+H₃BO₃の時定数 τ と飽和強度

追加したホウ酸量 (%)	τ (時定数)	飽和強度
0%	600	5.8
2%	500	17.2
5%	425	10.0
10%	500	79.3

3.5 PL強度のSr量依存性

Sr量とホウ酸添加量の関係を図6に示す。飽和発光強度はSr量減少に伴って増加した。 $x=0$ の時よりも強度が高くなった。増加の要因はSr量を減らすことでSrのサイト占有率が減少し、SmがSrサイトを占める割合が増加したことが考えられる。また上記と同様にそれぞれのSr量の時定数 τ と飽和強度の値を表2に示す。 $x=0.05$ の試料は飽和発光強度も高く時定数 τ も最小となったため、今回作製した試料の中では最もバランスの良いものであった。Sm濃度が大きくなるにつれ、 τ も大きく

なると予想されており、Smが0.5 mol%は $x=0$ の時に最適化されていたが、Sr量を変化させると τ に影響があることがわかった。

記録材料として用いる場合は、飽和強度と τ の両方の特性が重要である。以上のことからSrの量を調整することでRPL特性を制御できることがわかった。

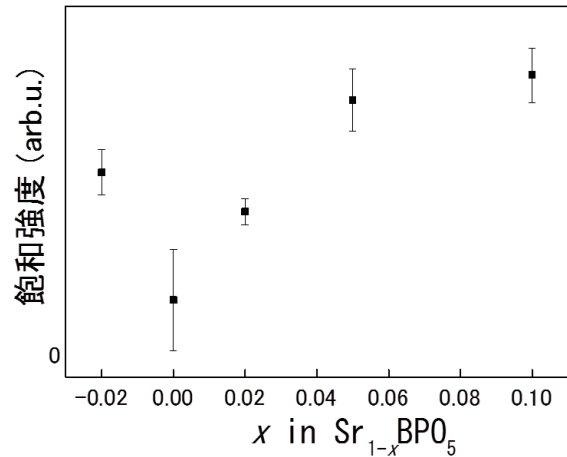


図6 X線照射3600秒後のPL強度のSr量依存

表2 Sr_{1-x}BPO₅の時定数 τ と飽和強度

x(Sr欠陥量)	τ (時定数)	飽和強度($\times 10^2$)
-0.02	425	7.27
0.02	700	5.68
0.05	370	10.2
0.1	550	11.2

4. 結論

ホウリン酸塩蛍光体であるSr_{1-x}BPO₅を固相反応法によって作製した。X線照射前ではSm³⁺イオンの発光のみ見られたがX線照射後では、Sm³⁺イオンの発光だけでなく、Sm²⁺イオンの強い発光も見え、RPLを確認できた。始めPL強度は照射時間に比例的に増加し、その後飽和した。ホウ酸をフラックスとして添加すると飽和発光強度は増加した。 $x=0.05$ の時に飽和強度も高く時定数 τ も最も小さくなった。Sr量を減らすことで、SmがSrサイトを占める割合が増加したため、飽和発光強度が増加したと思われる。Srの量を調整することはRPL強度を制御する上で重要である。

謝辞

本研究の一部はJSPS 科研費JP16K05955 の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) Masayuki Nogami, Tsukasa Yamazaki, Yoshihiro Abe:
“Fluorescence properties of Eu^{3+} and Eu^{2+} in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass” *J. Lumine* 78 (1998) 63-68.
- 2) M. Mohapatra, M. Kumar, V. Natarajan, S. V. Godbole:
“Gamma irradiation effects on the luminescence properties of $\text{SrBPO}_5: \text{Sm}^{2+}$ ” *Radiation Physics and Chemistry* 103 (2014) 31-36.
- 3) Yanlin Huang, Wanxue Zhao, Liang Shi, Hyo Jin Seo:
“Structural defects and luminescence properties of Sm^{2+} ions doped in BaBPO_5 phosphor by X-ray irradiation”, *Alloys Comp.* 477 (2009) 936–940.
- 4) 前田 幸治, 有村 啓太, 尾前 翔太, 境 健太郎, 横山宏有: 「ホウリン酸塩蛍光体への X 線照射によるサマリウムイオンの価数変化, 78 回応物理学会秋季講演会 (2017) 7p-A414-16.
- 5) 有村 啓太: 「サマリウムを添加したホウリン酸塩蛍光体の X 線照射による発光特性の評価」宮崎大学大学院工学研究科電気電子工学専攻 平成 27 年度修士論文
- 6) R. Stefani, A.D. Maia, E.E.S. Teotonio, M.A.F. Monteiro, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito: “Photoluminescent behavior of $\text{SrB}_4\text{O}_7: RE^{2+}$ ($RE=\text{Sm}$ and Eu) prepared by Pechini, combustion and ceramic methods”, *J. of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1086–1092.