

2013B1820

BL14B2

X線励起可視発光検出によるEu付活蛍光体のXAFS測定 XAFS Measurement of Eu-activated Phosphor Using X-ray Excited Optical Luminescence (XEOL) Detection

國本 崇^a, 藤田 佳子^a, 本間 徹生^b
Takashi Kunimoto^a, Yoshiko Fujita^a, Tetsuo Honma^b

^a徳島文理大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokushima Bunri University, ^bJASRI.

Eu 付活蛍光体について、X 線励起可視発光 (XEOL) 検出による XAFS 測定を試みた。可視蛍光の測定系を立ち上げて、Eu-L_{III} 端近傍での X 線励起により XEOL スペクトルが測定できることを確認した。XEOL スペクトルと X 線吸収との関係について試料形態 (厚み) 依存性を調べ、10 μm オーダーの薄い試料であれば X 線吸収を反映するスペクトルが得られることを確認した。

キーワード： 蛍光体、Eu²⁺、XAFS、XEOL

背景と研究目的：

Eu²⁺イオンを付活した蛍光体は、ディスプレイや照明などに広く利用されている実用材料である。Eu²⁺イオンは準安定状態であり、所望の価数ではない Eu³⁺イオンが蛍光体中にしばしば共存する。また熱などの負荷により、2 価でサイト置換していたイオンが 3 価に戻って蛍光体の輝度が低下する。この混合価数状態は、それぞれのイオンの局所構造を調べることを妨げており、蛍光体の開発上重要な「結晶中のどこにそれぞれのイオンが存在しているのか？」という発光特性を左右している構造の情報が得られてこなかった。我々がこれまで蛍光法などで測定してきた Eu²⁺付活蛍光体 (例えば CaMgSi₂O₆:Eu) の Eu-L_{III} 端 XAFS スペクトルにも、2 本のホワイトライン (Eu²⁺: 6972 eV, Eu³⁺: 6980 eV) が共存しており^[1]、EXAFS 振動抽出には至っていない。

このような問題を解決する一つの可能性として、発光イオンごとの X 線励起可視発光 (XEOL) スペクトルをモニタし、励起 X 線波長を変えて測定した XEOL スペクトルを X 線吸収の代わりとする XEOL-XAFS がある。Eu イオンは価数状態によりスペクトル形状 (Eu²⁺: バンドスペクトル・線幅 50 nm 程度、Eu³⁺: 線スペクトル・線幅 3 nm 程度) と発光波長域 (Eu²⁺: ピーク波長 380~660 nm 程度、Eu³⁺: 580~700 nm に数本) が異なることから、価数の異なるイオンが混在する場合にも、それぞれの発光を切り出して XEOL-XAFS を測定することで、各イオンの局所情報が得られることが期待される。また Eu²⁺イオンでは周辺構造で発光色が異なるため、複数サイトが存在する場合、それぞれの発光を切り出すことで配位状態に合わせて局所情報を切り分けて得ることも期待できる。Eu²⁺イオンを付活した蛍光体で Eu イオンを対象にした XEOL-XAFS の実験例はこれまで報告されていないが、最近発光イオン選択 XAFS として TiO₂:Sm³⁺薄膜試料において光学活性な Sm³⁺イオンのみの Sm-L_{III} 端 XANES スペクトルを測定し、光学活性な SmO₆ 八面体の局所ひずみを議論した報告がなされている^[2]。

一方、XEOL-XAFS では、X 線吸収を反映しない構造の XEOL スペクトルがしばしば観測され^[3-5]、XAFS スペクトルを取得するには試料形態に制約があることが指摘されている^[3]。本研究では試料形態を変えた複数の Eu 付活粉末蛍光体を用意し、異なる発光波長域の XEOL スペクトルを用いた発光イオン選択 XAFS 測定系を立ち上げることを目標に実験を行った。

実験：

蛍光体には市販のランプおよびプラズマディスプレイ用蛍光体 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu (BAM)、CaMgSi₂O₆:Eu (CMS)、Y₂O₃:Eu (YO)、YBO₃:Eu (YBO)を用いた。それぞれ 2 g 程度の粉末をポリエチレンバッグにパッケージしたもの、また粉末をエチルセルロースと混練してペースト化し、ガ

ラス基板上に塗布した膜を測定用の試料とした。厚さは粉末パッケージ試料が 5 mm 程度、膜試料が 10 μm 程度である。

XEOL-XAFS 測定は、産業利用 II ビームライン BL14B2 にて行った。付活イオンである Eu の L_{III} 端を用い、XANES 領域 (6700-7400 eV) で測定を行った。XEOL スペクトルは単色 X 線を試料に 45°入射して測定した。励起 X 線のスポットサイズはおよそ $5 \times 1 \text{ mm}^2$ である。この領域から発した可視蛍光を、大口径ファイバーを試料に近接させて取り込み、マルチチャンネル分光器 (大塚電子社製 MCPD-7000) を用いて可視発光スペクトルを測定した (図 1(a))。XEOL スペクトル (XEOL 検出 XAFS スペクトル) は、図 1(b)のセッティングで測定した。試料からの可視蛍光を石英レンズで集光し光ファイバーに入射し、回折格子分光器 (日本分光社製 CT-25) に導入した。目的のスペクトル領域で切り出した蛍光を光電子増倍管 (浜松ホトニクス社製 R580) で検出し電圧信号として取り出した。蛍光は微弱であるためチョッパーコントローラーで変調してロックインアンプで検出し、その出力を既設の XAFS 測定系の I_1 として PC に取り込んだ。ロックインアンプの時定数の都合から、2 結晶分光器はステップスキャンで角度を変えて X 線エネルギーをスイープした。なお I_0 は通常測定と同様に電離箱で測定している。図 1(c)と 1(d)に測定系の写真を示す。XEOL スペクトルに対するリファレンス XANES スペクトルは 19 素子 SSD による蛍光法で測定した。

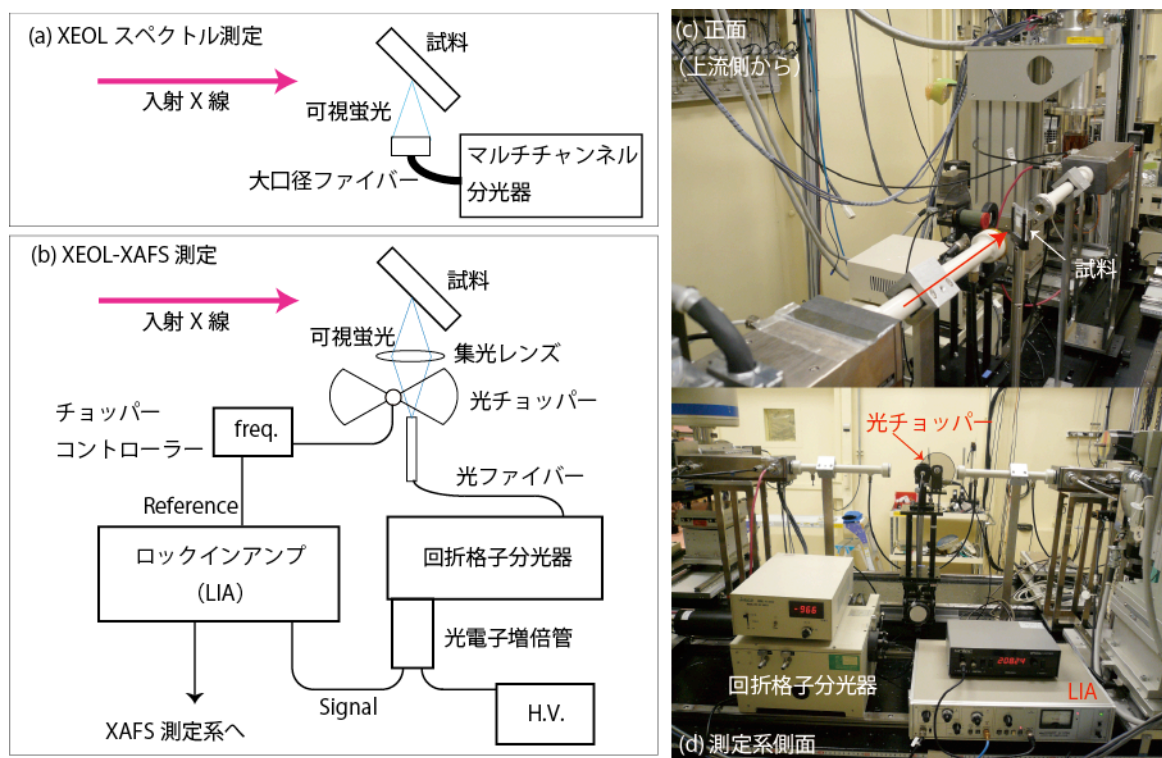


図 1. XEOL および XEOL-XAFS 測定系のブロック図 ((a)および(b)) とブロック図(b)による実験ハッチ内セッティング (XEOL-XAFS) の写真 ((c), (d))

結果および考察 :

図 2 に X 線エネルギーをホワイトライン (Eu^{2+} : 6972 eV, Eu^{3+} : 6980 eV) に合わせて励起した各蛍光体の可視発光スペクトルを示す。紫外線励起時と同様な発光スペクトルが得られており、XEOL 検出での XAFS 測定の可能性は示された。図 2 のインセットに示すとおり実験ハッチ内に設置したカメラによる可視発光の目視は可能であるが強度は十分ではなく、現状の集光系では実用蛍光体程度の発光強度が要求されることが明らかになった。今後は集光系を含め、検出系の改善が必要である。

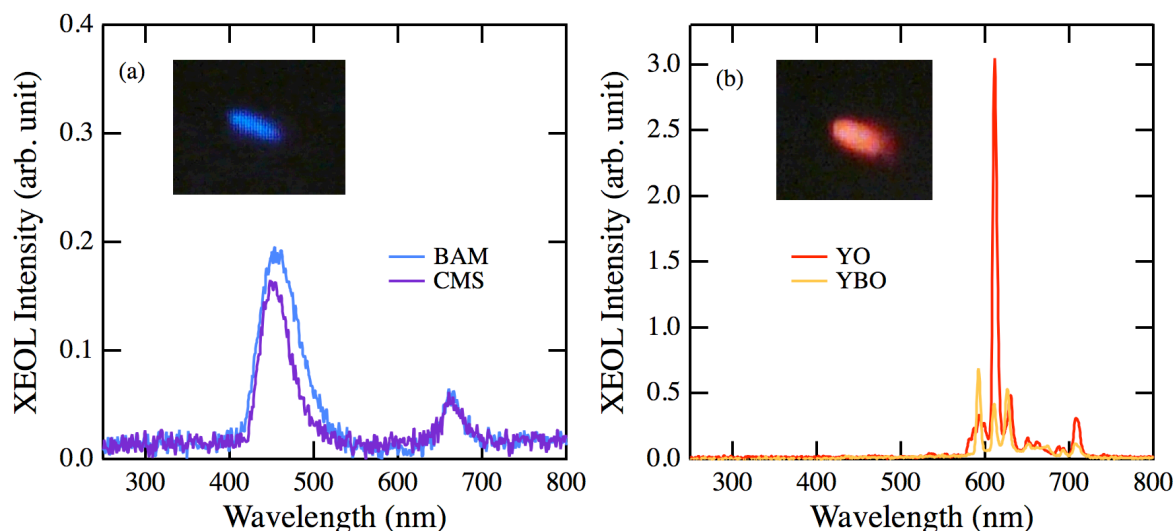


図2. 各蛍光体の可視発光スペクトル. (a)青色蛍光体 BAM, CMS. (b)赤色蛍光体 YO, YBO. 各図のインセットは実験ハッチ内に設置したカメラによる BAM および YO の可視発光像.

XEOL 検出では励起 X 線に対して厚すぎる試料では吸収端でネガティブジャンプを呈することが多く報告されていることから^[3-5]、強い XEOL スペクトルを示した YO と、一桁程度 XEOL 強度が弱い BAM で mm 以上の厚さの粉末パッケージ試料を用いて確認を行った。図3に YO と BAM の XEOL スペクトルを示す。YO ではネガティブジャンプが、BAM ではわずかなポジティブジャンプが通常ホワイトラインが観測されるエネルギー近傍で観測された。透過法および蛍光法で測定されたスペクトル構造が観測されないことから、厚い試料では XAFS 測定が困難であることが今回の試料においても確認された。

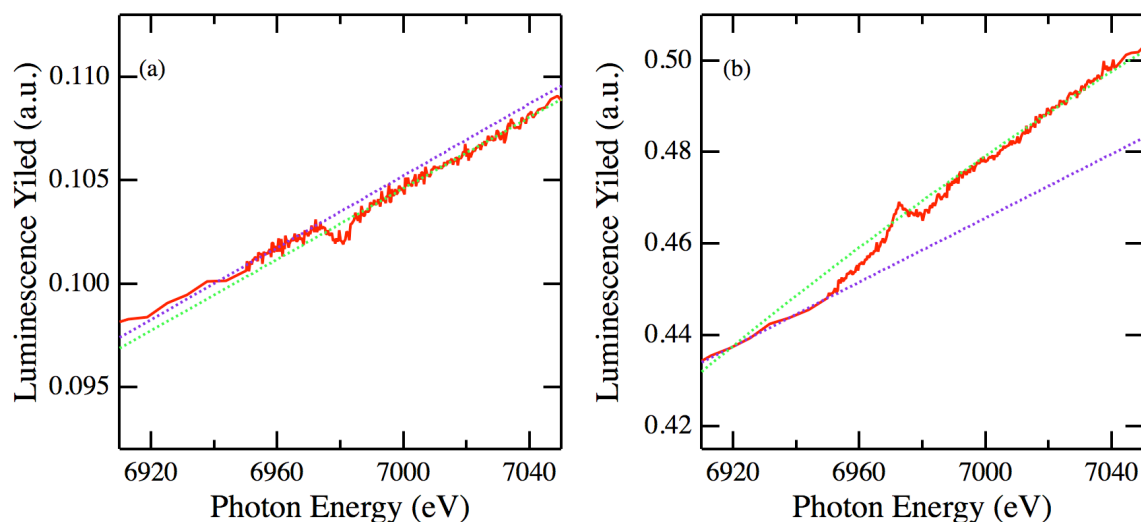


図3. 粉末パッケージ試料の XEOL スペクトル. (a)YO, (b)BAM. 点線は解析ソフト Athena で引いたプリエッジおよびポストエッジのバックグラウンドライン.

以上を踏まえて、XEOL 強度は更に低下してしまうが、膜試料を用いて XAFS 測定を試みた。図4に粉末パッケージ試料と厚み 10 μm 程度の膜試料で Eu^{2+} による青色領域の XEOL スペクトルをモニタして XAFS 測定を行い、蛍光法で測定したスペクトルと比較した結果を示す。X 線吸収と比例した XEOL スペクトルが測定できるかどうか検討したところ、粉末パッケージ試料では、規格化スペクトルが蛍光法の XANES スペクトルと比較して著しく異なる構造を示している (図4(a))。

一方、膜試料では、ホワイトラインの強度に若干の差が見られるが、ほぼ蛍光法と同様のスペクトルを示しており、膜にすることで X 線吸収を反映した XEOL スペクトルが得られることがわかった。なお、繰り返し測定を行っていないため S/N 比が低く、概形の比較のみに留まっており、特に 6980 eV の Eu^{3+} による X 線吸収の有無、イオン化後の振動構造に関する議論は困難になっている。

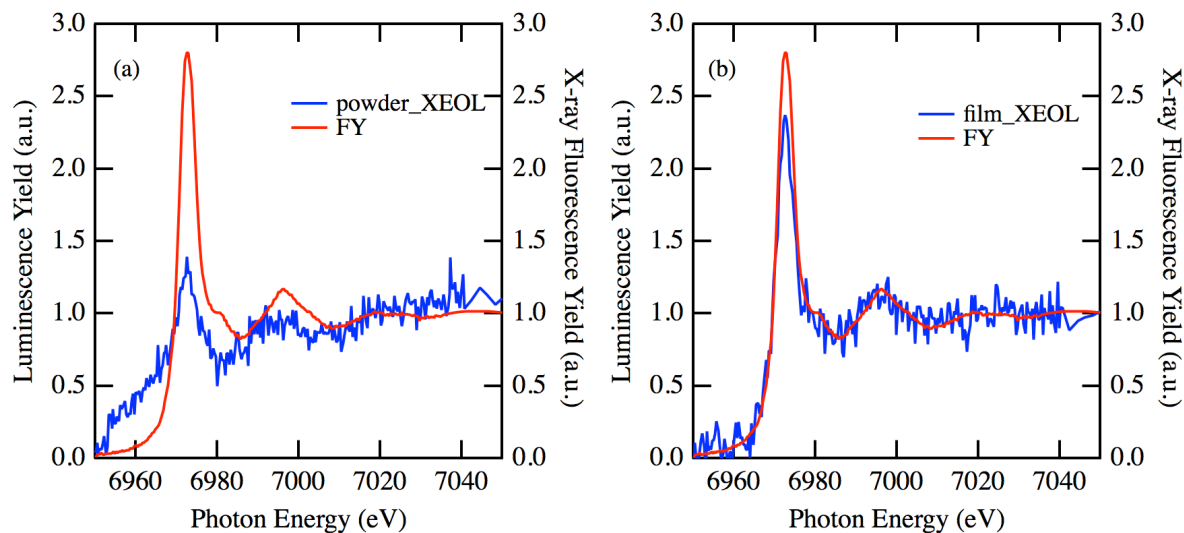


図 4. XANES 領域の BAM の規格化 XEOL スペクトル. (a)粉末パッケージ試料, (b)膜試料. 蛍光法で測定した XANES スペクトル (FY: 赤線) をリファレンスとして示す.

まとめと今後の課題:

X 線励起可視発光 (XEOL) 検出による XAFS 測定を試みた。実験ハッチ内に可視蛍光の測定系を組み、 Eu-L_{III} 端近傍での X 線励起により可視発光スペクトルが測定できることを確認した。10 μm オーダーの薄い試料であれば X 線吸収を反映した XEOL スペクトルが得られることを確認し、XANES 領域のスペクトルが測定できた。しかしながら、得られたスペクトルの S/N 比は低く、EXAFS 測定には一試料当たり 24 時間以上を必要とするため現実的ではない。斜入射照射により発光面積を増やすことで発光量を増加させることができる。その場合発光面積が広がるためレンズ集光系ではファイバー開口とのカップリングが悪くなり、十分な XEOL スペクトルが取り込めなくなることも考えられるが、集光系に楕円面鏡を用いて改良すること、光電子増倍管にプリアンプを導入し信号電圧を上げることが可能である。以上のように S/N 比を一桁以上向上させて対象とできる試料を広げ、EXAFS 測定にチャレンジしたい。

参考文献:

- [1] T. Kunimoto, T. Honma, K. Ohmi, S. Okubo and H. Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2012) 042402.
- [2] M. Ishii, I. F. Crowe, M. P. Halsall, B. Hamilton, Y. Hu, T-K. Sham, S. Harako, X-W. Zhao and S. Komuro, *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 133505.
- [3] S. Emura, T. Moriga, J. Takizawa, M. Nomura, K. R. Bauchspiess, T. Murata, K. Harada and H. Maeba, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 6918.
- [4] G. Martinez-Criado, B. Alen, A. Homs, A. Somogyi, C. Miskys, J. Susini, J. Pereira-Lachataignerais, J. Martinez-Pastor, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 221913.
- [5] M. Murphy, X-T. Zhou, F. Heigl, T. Regier and T-K. Sham, *AIP Conf. Proc.*, **882** (2007) 764.

©JASRI

(Received: February 14, 2014; Early edition: July 30, 2014; Accepted: January 16, 2015;
Published: February 10, 2015)