

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

Luminescence properties of Sm-doped borophosphate phosphor due to the influence of X-ray irradiation

宮崎大工¹, 宮崎大産地連セ² ○前田幸治¹, 有村啓太¹, 尾前翔太¹, 境健太郎², 横山宏有¹

U. of Miyazaki¹, CRCC U. of Miyazaki²,

○Koji Maeda¹, Keita Arimura¹, Shota Omae, Kentaro¹, Sakai², Hirosumi Yokoyama¹

E-mail: t0b153u@cc.miyazaki-u.ac.jp

1. はじめに X 線照射により材料中に含まれているイオンの価数が増える材料がある。これを利用して、X 線照射量をフォトルミネッセンス (PL) の強度として読み出すことで X 線照射量の記録ができる。この現象をラジオフォトルミネッセンス (RPL) と呼ぶ。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)、母材としてゲストイオンの価数変化が報告されているホウリン酸塩蛍光体を選んだ[1]。今回はこの蛍光体において X 線照射と Sm の価数変化の関連を調べた。

2. 実験 ホウリン酸塩蛍光体 (Ba, Sr)BPO₅ は固相反応法によって作製した。原料は (Ba, Sr)CO₃, H₃BO₃, (NH₄)₂HPO₄ を用い、それぞれ 1:1:1 のモル比とし、それに Sm₂O₃ を 0.1mol% 添加し秤量した。粉碎後、電気炉で大気中 500°C で 5 時間仮焼成を行い、再度混合粉碎後 950°C で焼成した。作製した試料の結晶構造を X 線回折 (XRD) により同定した。PL は波長 405 nm のレーザーを励起源とし、室温でスペクトルおよび強度の測定を行った。PL 強度は Sm²⁺ の発光波長である 680~700 nm 間の強度の面積より求めた。X 線 (CuKα 線, 45 kV, 40 mA) は、試料表面に 0~3600 秒照射した。

3. 結果・考察 XRD より単相の BaBPO₅ (ICCD 01-070-8929) 結晶が同定された。BaBPO₅ の X 線照射前の PL スペクトルからは、Sm³⁺ の ⁴G_{5/2} → ⁶H_j (j = 5/2, 7/2, 9/2) の電子遷移が見られた。同試料に X 線照射後は、上記のピークに加え、680, 710 nm 付近に強いピークを確認し、これらはそれぞれ Sm²⁺ の ⁵D₀ → ⁷F_j の電子遷移と同定した。これより、X 線照射により試料中の Sm³⁺ イオンの一部が Sm²⁺ に価数変化したことが確認できた。SrBPO₅ においても同様に、Sm³⁺ の価数変

化を確認できた。

BaBPO₅:Sm への X 線照射時間と各イオンの PL 強度の関係を Fig.1 に示す。これより、Sm²⁺ 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。この時間変化は単位時間当たり同じ確率で価数変化すると考えた、

$$f(t) = 1 - \exp(-t/\tau)$$

(t は照射時間、 τ は時定数) の形のカーブでよくフィッティングできた (図の点線)。時定数 τ が大きい程、価数変化の感度が高いことを意味している。Ba 系と Sr 系はほとんど同じ τ となったが飽和した PL 強度は、Sr 系の方が強くなった。一方、Sm³⁺ の PL 強度は X 線照射時間に依存しなかった。X 線の侵入長は、Ba 系で 150 μ m 程度であるので、その範囲の 3 価の Sm の一部が 2 価に変化し、飽和したと思われる。

謝辞 本研究の一部は、JSPS 科研費 (JP16K05955) の助成を受け行われた。

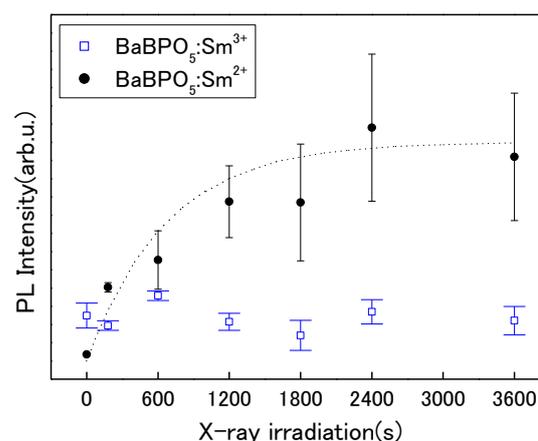


Fig.1 X-ray irradiation time dependence of PL intensities for Sm²⁺ and Sm³⁺ ion in BaBPO₅.

[1] Y. Huang *et al.* Journal of Alloys and Compounds 477 (2009) 936–940.