



光ビームプラットフォーム XAFS ラウンドロビン実験 (2020-2)

上原 康, 神岡 武文, 杉山 陽栄, 野本 豊和
あいちシンクロtron光センター

キーワード: XAFS, 全電子収量法, 蛍光法, 光ビームプラットフォーム, 蛍光体, セリウム

1. 背景と研究目的

光ビームプラットフォーム事業の XAFS ラウンドロビン実験では, 2019 年度から, 現場で実際に評価される材料(実材料)を対象にした測定を進め, 蛍光体の発光中心である希土類元素の M 吸収端 XAFS 結果をこれまでに報告した^{(1), (2)}が, 疑問点も多く発生した。今回, 蛍光体中希土類元素・M 吸収端の XAFS 測定を再度実施し, 測定上の問題点の洗い出しを試みた。

2. 実験内容

試料は, 前回と同じく, Table 1 に示した発光デバイス用蛍光体粉末(いずれも三菱ケミカル(株)製)である。今回は Ce(セリウム)の評価に注力し, 少量の粉末をインジウム箔に塗布したものを測定試料として, M_{4,5} 端吸収スペクトルを BL1N2 において測定した。G1 回折格子(500 lines / mm) で分光した X 線を試料に入射し, 全電子収量法(TEY, 試料電流を検出)と部分蛍光法(PFY, SDD 利用)の同時測定により吸収スペクトルを得た。入射 X 線強度は Au メッシュにてモニタし, また入射 X 線エネルギーは, 吸収スペクトルの測定開始位置で励起した Au 4f 光電子の運動エネルギーにより補正を行った。

Type	Name	Code	Chemical Formula	target contents
Red (nitride)	CASN	BR-101/J	CaAlSiN ₃ : <u>Eu</u>	Eu ₂ O ₃ : (0 ~ 5) %
Green (nitride)	βSiAlON	BG-601/E6	(Si,Al) ₃ (O,N) ₄ : <u>Eu</u>	Eu ₂ O ₃ : (0.1 ~ 5) %
Blue	SBCA	VB-202/A3	(Sr,Ba) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ : <u>Eu</u>	EuPO ₄ : (5 ~ 20) %
Yellow (nitride)	LSN	BY-201/M	La ₃ Si ₆ N ₁₁ : <u>Ce</u>	(not open)
Yellow (oxide)	YAG	BY-102D	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ : <u>Ce</u>	Ce ₂ O ₃ : (0 ~ 10) %
Green (oxide)	GYAG	BG-701/D	Y ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ : <u>Ce</u>	Ce ₂ O ₃ : (0 ~ 10) %

Table 1 Phosphors for XAFS Round-Robin measurements

3. 結果および考察

Fig. 1 に, Ce の参照試料として測定した CeO₂ と CeF₃ の Ce M_{4,5} 端吸収スペクトルを示す。いずれも TEY 法により得られたスペクトルで, 縦軸の規格化は行っていない。Ce 化合物の M 吸収端スペクトルは, Ce 4f 軌道の占有率および混合軌道形成の違いを反映し, α型(CeO₂が代表)と γ型(γ-Ceが代表)に区別される⁽³⁾。α型の特徴は主吸収の約 5 eV 高エネルギー側にも吸収ピークが現れること, γ型の特徴は主吸収ピークの分裂とされており, Fig.1 に示した CaF₃ のスペクトルは γ 型の特徴を呈している。

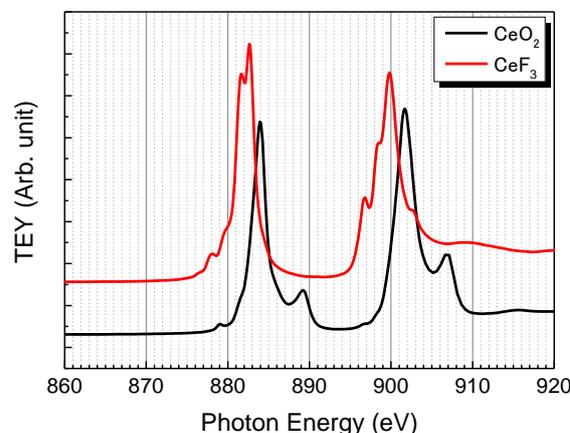


Fig.1 Ce M_{4,5} absorption spectra of CeO₂ and CeF₃.

Fig.2 に、Ce 含有蛍光体 3 試料の TEY による Ce $M_{4,5}$ 端吸収スペクトルを示す。収率(縦軸)の規格化は行っていないが、YAG 試料と他 2 試料で収率の絶対値が大きく異なったことから、軸破断により表示している。3 試料共に、Fig.1 の CeF_3 のスペクトルとほぼ一致するが、高エネルギー側に肩ピークを有し、そのエネルギー位置から CeO_2 成分が混ざっていることが推察される。これら 3 つのスペクトルは、スペクトルの絶対強度に違いはあるが、プロファイル形状は前回実験の結果⁽¹⁾を再現した。希土類元素の M 吸収は $3d^{10}4f^n \rightarrow 3d^94f^{n+1}$ の遷移に対応し、 γ -Ce の $M_{4,5}$ 吸収ピークの分裂は $3d^94f^2$ 状態を基にした計算で再現できるとされている⁽³⁾。蛍光体試料中の Ce 原子は、主としてこの電子状態にあることが推定される。

Fig.3 には、Ce 含有蛍光体 3 試料の PFY による Ce $M_{4,5}$ 端吸収スペクトルを示した。この図も縦軸の規格化は行っていない。3 スペクトル共に M_5 , M_4 吸収のピークエネルギーはそれぞれ 882 eV, 899.5 eV で、それぞれ CeF_3 のスペクトルに見られるピークの重心位置と一致するが、ピークの分裂が見られない。これらのプロファイルは、シンチレータ用として試作された Ce ドープ Lu_2SiO_5 で得られた PFY 法による Ce $M_{4,5}$ 端スペクトルのそれと良く一致する⁽⁴⁾が、当該論文においてピーク分裂の有無についての説明は曖昧である。図示しないが、 CeF_3 の Ce $M_{4,5}$ PFY スペクトルは、主成分であるにも関わらず信号強度が極めて弱く、吸収ピークはブロードで分裂が明確に判らないほどノイズの多いものしか得られなかった。 CeO_2 の Ce $M_{4,5}$ PFY スペクトルは CeF_3 のそれよりは良好な S/N でプロファイルが得られたが、主ピークのエネルギー位置が数 eV 低エネルギー側にシフトし、また高エネルギー側に見られる副ピークが相対的に強く見られるなど、説明が難しい結果となった。Ce M 蛍光 X 線は「蛍光収率」(オージェ遷移との比率)が低く、絶対含有量が少ない試料でも TEY との同時測定のために少量を In 箔に塗布するといった測定試料法とは両立しない。M 吸収端 XAFS の信号プローブとしては更なる検討が必要である。

TEY 測定は再現性が高いことが確認できたが、希土類を含む材料は一般的に吸湿が激しく、保管に伴う試料の変質について注意が必要である。入手後の試料は 20%RH 以下のデシケータ内で保管しているが、前回のデータと今回のデータは絶対強度の点で再現性が低く、試料吸湿の影響があったことが予想される。ラウンドロビン実験用試料として継続使用する上で、不活性ガス中保管等の措置も検討していく。

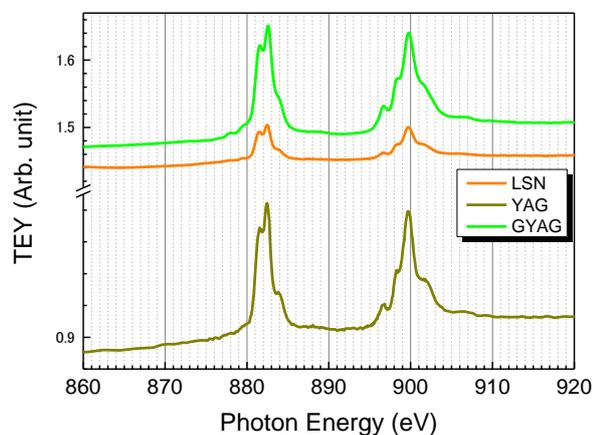


Fig.2 Ce $M_{4,5}$ absorption spectra of Ce-phosphors by TEY method.

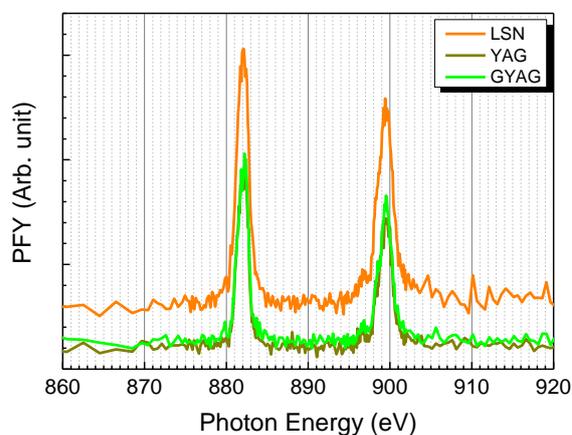


Fig.3 Ce $M_{4,5}$ absorption spectra of Ce-phosphors by PFY method.

4. 参考文献

- (1) 須田, 他, AichiSR 2019 年度公共等利用成果報告書 (実験番号:201906036).
- (2) 上原, 他, 第 56 回 X 線分析討論会予稿集 O2-31A (2020/10/28~29, オンライン開催).
- (3) C. Kaindl et al., *J. Appl. Phys.*, **55**, 1910 (1984).
- (3) B.T. Thole, et al., *Phy. Rev. B* **32**(8), 5107 (1985).
- (4) C. L. Melcher, et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **52**(5), 1809 (2005).