

バリウムフルオロハライド蛍光体の輝尽メカニズム解析の現状

岩淵 康夫*, 森 信文*, 高橋 健治*

Recent Analysis of Photostimulated Luminescence Mechanism in Barium Fluorohalides Phosphors

Yasuo IWABUCHI*, Nobufumi MORI* and Kenji TAKAHASHI*

Abstract

Recent papers concerning the analysis of PSL in BaFBr:Eu²⁺ are reviewed. In BaFBr, the absorption band due to V_k-centers and the luminescence band due to V_k-centers and O⁻ centers with electrons, which are essential to considering the PSL mechanism, are identified by Kondo et al. and Ohnishi et al.. Moreover they investigated the temperature stability of these centers and Eu²⁺ ions as hole traps between LHeT and RT, and indicated that Eu²⁺ ions function as the most efficient hole traps at RT. These results support the PSL model in principle proposed by Takahashi et al..

1. はじめに

Eu²⁺ をドーブしたバリウムフルオロハライド蛍光体 BaFX:Eu²⁺ (X=Br, I) を使ったイメージングプレート (Imaging Plate:IP) は、放射線二次元検出器として医療、生物、物理などのさまざまな分野で使用されている。それはIPが放射線に対し高い感度と広いダイナミックレンジを示すからであり、この特徴にはBaFBr:Eu²⁺ 蛍光体自身もつ優れた輝尽特性が反映されている。BaFBr:Eu²⁺ の輝尽発光 (Photostimulated Luminescence : PSL) メカニズムに関する論文が、1984年にTakahashiら^{1),2)} から発表されて以来、BaFBr:Eu²⁺ の電子トラップと正孔トラップの形態、そしてPSLプロセスに関し盛んに議論されている。複数のグループから異なるモデルが提案されているのは、実験結果の解釈が異なるのとシミュレーション結果など間接的な結果に基づいてモデルが提案されているためであり、決定的な実験結果が出されていない状況である。最近、東北大学のKondoらのグループや京都大学のKan'no, Ohnishiらのグループから正孔トラップを中心とした解析的な論文が発表されているので、紹介するとともにメカニズムについて議論する。

2. PSLモデル^{1), 2)}

2.1 Takahashiらのモデル

最初にPSLモデルの議論の中心となっているTakahashiらによるPSLモデルを使い、IPの情報の蓄積、読み出しについて説明する。X線情報の蓄積とは、BaFBrがX線を吸収することで結晶中に発生した電子と正孔が結晶中の準安定状態にトラップされた状態である。具体的には電子がハロゲンの格子欠陥であるF⁺ 中心にトラップされてF中心を形成し、正孔はEu²⁺ にトラップされた状態になる。情報の読み出しは、He-Neなどの赤色のレーザー光照射によりトラップされていたF中心の電子が励起状態に励起され、さらに熱励起により伝導帯に上がり、Eu²⁺ にトラップされている正孔と再結合してEu²⁺ の励起状態を作り基底状態になるときにEu²⁺ 発光を得るというプロセスである。このモデルは以下の実験事実に基づいてつくられた。BaFX (X=Cl, Br) のFに対するClあるいはBr量を変えたサンプルのESRの測定信号とF中心のシミュレーションが非常に良く一致し、さらにESRはX線照射前と照射後には観測されない。さらにBaFBr:Eu²⁺ 単結晶のF中心の吸収、PSL光伝導、PSL励起、ESR信号の消去スペクトルが一致することにより、F中心の電子が伝導帯を経由して輝尽発光を示すと考えている。正孔トラップがEu²⁺ であるモデルは、若干の酸化性雰囲気中で焼成したEu²⁺ とEu³⁺ が共存するサンプルにおいて、UV光 (N₂レーザー) 照射前後と光消去後でEu²⁺ とEu³⁺ の間に発光強度のコンバージョンが観測されたことに基づいている。また、Iwabuchiら^{3), 4)} によりPSL光伝導の温度依存性やEu²⁺ のイオン化においてもPSL中心が生成できるなど、このモデルをサポートする

本誌投稿論文 (受理1998年10月14日)

* 富士写真フイルム(株)宮台技術開発センター
〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798

* Miyanodai Technology Development Center
Fuji Photo Film Co.,Ltd.
Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa 258-8538,
Japan

論文が出されている。このモデルに対する第一の論点は、X線照射前に結晶中に格子欠陥が存在するのかどうかであり、第二は Eu^{2+} が正孔トラップであるかどうかであり、第三には電子と正孔の再結合の際にF中心の電子が伝導帯を経由するかどうかということである。

2.2 H.vonSeggernらのモデル^{5), 6)}

X線強度に対するPSL強度のシミュレーションの結果から二分子モデルであるTakahashiらのモデルは間違いであると主張している。電子トラップと正孔トラップはアルカリハライドで見られるようなoff-center型自己束縛励起子からのF-H中心の生成機構によりF中心が生成され、H中心または $\text{V}_k(\text{Br}^-) + \text{Eu}^{2+}$ が正孔トラップであると考えている。さらにPSLプロセスについても Eu^{2+} の応答時間の温度依存性が少ないことからトンネリングにより電子と正孔が再結合すると考え、Takahashiらのモデルと大きく異なるモデルを提案している。

2.3 Eachusらのモデル^{7), 8), 9), 10)}

X線を照射した $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ のEPR (Electron Paramagnetic Resonance) を測定すると、低温で V_k 中心と Eu^{2+} の信号を観測できる。次に室温まで温度を上昇させると V_k 中心の信号強度は減衰するが Eu^{2+} 信号には変化が見られない。この結果から Eu^{2+} は正孔トラップでないと考えている。さらにODMR (Optically Detected Magnetic Resonance) の結果によりF (Br^-) 中心と Eu^{2+} と、F中心と O^- 中心 (正孔トラップ) が空間的に相関しあったPSL複合体を形成しているモデルを提案した。PSLはF中心の電子がトンネリングにより O^- の正孔と再結合発光し、そのエネルギーが Eu^{2+} イオンを励起して $\text{Eu}^{2+} + \text{発光}$ を生じる。

3. 電子トラップ

3.1 F中心の生成機構

$\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ の電子トラップが、F、Brの格子欠陥に電子がトラップされたF (F^-)、F (Br^-) 中心であることに異論を唱えるグループはないが、その生成メカニズムに関しては先に記したように議論が分かれている。

Fig. 1に示したのはKondoら¹¹⁾が測定した BaFBr におけるX線照射量に対するF (Br^-) 中心の成長曲線である。これを見ると、X線照射初期では急速にOD (Optical Density) が増加するが、60分後はほぼ飽和状態であることがわかる。図中、約300分から減衰しているのは、X線照射を止めてその後の様子を見ているためである。アルカリハライドで見られるようなF-H中心の生成機構によりF中心が生成されるのであるならば、照射線量に対しリニアな依存性が観測されるはずなので、前述した BaFBr で見られる挙動は、 BaFBr のF (Br^-) 中心は、もともと結晶中に存在しているBr格子欠陥に電子が満たされていくプロセスにより生成されることを明確に示している。

3.2 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ のF中心と O^{2-}

Fig. 2にKondoら¹¹⁾の測定したLHeTにおける BaFBr 単

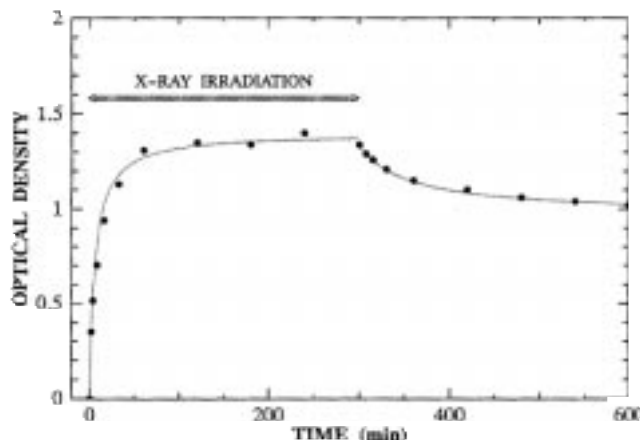


Fig. 1 Growth and decay of X-ray induced 2.09eV band in BaFBr as a function of X-irradiation time at LHeT. X-rays were turned on at $t=0$ turned off at $t=300\text{min}$. The dotted curve is drawn for visual aid.

結晶の吸収スペクトルを示す。実線はLHeTで1時間X線を照射した後の吸収スペクトルで、2.09eVのピークと1.92eVにショルダーが見られる。図の点線は一度290Kで5分アニールしたサンプルを再びLNTに戻して測定した吸収スペクトルであり、ピークは報告されている2.15eVに変わる。これらのことより、2.15eVは孤立F (Br^-) 中心によるピークであり、2.09eV、1.92eVは不純物が欠陥の近傍に形成されたF (Br^-) 中心と考えられる。Eachusら^{8), 9)}のEPRなどの解析結果では O^{2-} イオンがFイオンの位置に置換していることが示されているので、低温では O^{2-} がF (Br^-) 中心の近傍に存在していると考えるのが電荷補償上からも自然である。これらのことから室温でのF中心は、電子をトラップする前の Br^- の格子欠陥の状態では O^{2-} の近傍に存在し、 Br^- の格子欠陥がX線照射により発生した電子をトラップしF (Br^-) 中心になると、拡散して孤立したF (Br^-) 中心になると考えられる。

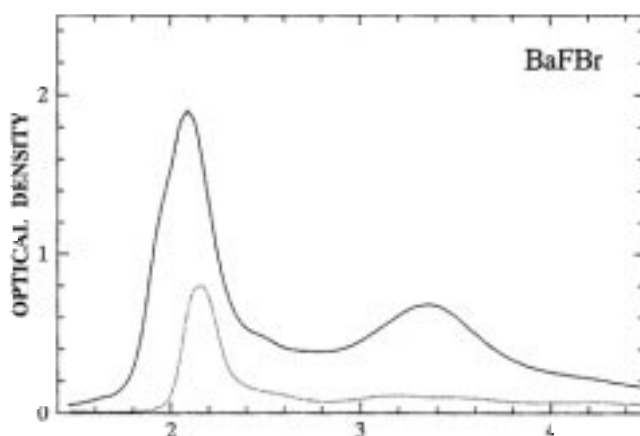


Fig. 2 X-ray induced absorption spectra in a BaFBr single crystal. Solid curve: X-rayed (40kV, 10mA) for 1h at LHeT and measured at LHeT. Dotted curve: absorption spectra of the crystal which was annealed at 290K for 5 min following the X-irradiation at LHeT. The measurement was done at LNT.

4. 正孔トラップ

複数のモデルが提案されている正孔トラップを明確にするためには、BaFBr:Eu²⁺ にX線を照射することでつくられた正孔が、Eu²⁺ やO²⁻ によりトラップされた状態やV_k中心の生成を直接観測することが一番望まれるが、報告されているのは先に述べたTakahashiらのUV励起によるEu²⁺ とEu³⁺ 発光のコンバージョンのみであった。Kondoら、OhnishiらはEu²⁺ をドーブしていないBaFBrにおける正孔トラップを同定し、さらにEu²⁺ をドーブした系においてBaFBrの正孔トラップとEu²⁺ の関係を探ることにより、室温で安定な正孔トラップが何であるかを明確にした。

4.1 BaFBrの正孔トラップ (V_k(Br₂⁻) 中心)

Fig. 2のBaFBrの吸収スペクトルを見ると、3.35eVのUV領域に吸収バンドが見られる。アルカリハライドの例から考えると、この吸収バンドはV_k(Br₂⁻) 中心と推測できる。これを同定するためにKondoらはこの吸収バンドの異方性を調べている¹¹⁾。Fig. 3に示したのは、UVバンドに相当する360nmの 110 直線偏光光を照射した後の、110 と 110 偏光の吸収スペクトルである。(a) は 110 のブリーチング光に対し平行方向の偏光スペクトルで、(b) は垂直方向のスペクトルであり、(c) は(b) から(a) を引いた二色性の吸収スペクトルである。これらを見ると 110 あるいは 110 を対称軸とした吸収帯が観測されるので、予想どおり3.35eVのバンドはV_k(Br₂⁻) 中心の吸収であることが推測できる。Fig. 4に示したのはV_k(Br₂⁻) 中心の偏光度の温度依存性¹¹⁾である。V_k(Br₂⁻) 中心の偏光度は110K以上で消滅するのがわかる。このことは110K以上の温度でV_k(Br₂⁻) 中心が不安

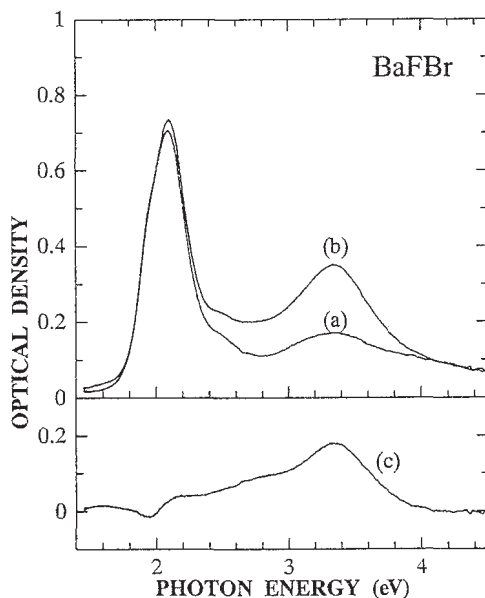


Fig. 3 Dichroic absorption spectra of UV bands at LHeT, measured along polarization directions, (a)parallel, and (b)perpendicular to that of the bleaching light, <110>. Curve (c) shows the dichroic absorption band obtained by subtracting curve (a) from curve (b).

定になることを示している。この事実はV_k(Br₂⁻) 中心が室温で安定な正孔トラップとするモデルを否定する。

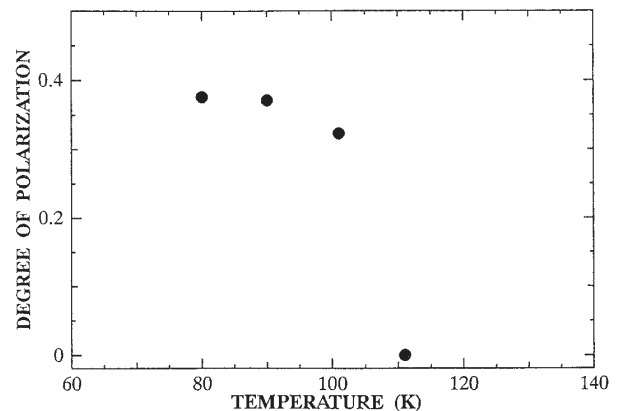


Fig. 4 Temperature dependence of the degree of polarization of the UV band at 3.35 eV.

4.2 BaFBr:Eu²⁺ の正孔トラップ

前節ではBaFBrの正孔トラップを中心に議論したが、この節ではEu²⁺ をドーブしたBaFBr:Eu²⁺ の正孔トラップについて議論する。

Kondoらは吸収スペクトルの測定においてX線照射時のEu²⁺ の減少を確認している¹²⁾。Fig. 5にKondoらによるBaFBr:Eu²⁺ 単結晶の室温でのX線照射による吸収バンドの変化を示す。X線照射により3.4eVを中心とした幅の広い吸収バンドが現れるのがわかる。先に示したFig. 2のBaFBrにおいてもX線照射によりこの領域全体の吸収が増えているのがわかる。しかし、BaFBr:Eu²⁺ においてはEu²⁺ に対応する4.5eV付近の吸収量の増加が少ないのは明らかであり、このことはEu²⁺ が正孔をトラップし、Eu²⁺ と異なる形態になった分、Eu²⁺ の吸収量が減少したと考えられる。

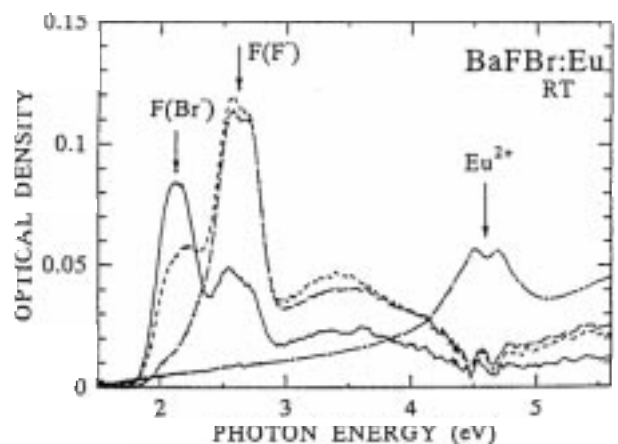


Fig. 5 X-ray induced absorption spectra in a Eu²⁺ doped BaFBr single crystal. Solid curve:X-rayed for 10 min and dotted curve:X-rayed for 45 min. dash: absorption spectrum after 24h in the dark following X-rayed for 45 min. long-dash: absorption spectrum in BaFBr:Eu²⁺ single crystal before X-ray irradiation.(reduced by 1/10)

Ohnishiら¹³⁾もPSLのパルスアニーリング法を使いBaFBr, BaFBr:Eu²⁺の発光スペクトルの違いを調べ(Fig. 6), Eu²⁺が正孔トラップになっている様子をうまく見出している。それはBaFBrではO²⁻不純物発光の2.4eVと自己束縛励起子による5.0eVと3.7eVのPSLが観測され(発光バンドの同定については後述する), 20KではO⁻中心とV_k(Br₂⁻)中心が同じくらい形成されているが, BaFBr:Eu²⁺ではO²⁻による発光が見られない。つまりBaFBr:Eu²⁺ではO²⁻以外のものが正孔トラップになっていることを示している。120K以上のパルスアニーリングにより自己束縛励起子は消滅し, BaFBrにおいてはO²⁻バンドが, BaFBr:Eu²⁺においてはEu²⁺バンドが相補的に増加しているのがわかる。さらに, 200K以上ではO⁻によるPSLは消滅するが, BaFBr:Eu²⁺のEu²⁺にトラップされた正孔によるPSLは280Kまで観測できる。これらの結果もO⁻やV_k中心が室温で安定な正孔トラップであることを否定すると同時にEu²⁺が正孔トラップであるモデルをサポートしている。

5. PSLプロセス

PSLプロセスについてはTakahashiらのF中心の電子が伝導帯を経由するモデルに対し, H.von Seggernら, Eachusらのトンネリングによる電子と正孔の再結合するモデルに分けられる。後者の場合は正孔トラップであるV_k中心, O⁻(O²⁻+正孔)中心と電子の発光エネルギーがEu²⁺を励起することになるので, それぞれの発光波長とEu²⁺の励起バンドが重なっている必要がある。そこでBaFBrのV_k中心, O⁻中心と電子の再結合発光バンドを同定する必要がある。

KondoらはこのV_k(Br₂⁻)中心に電子を供給することにより誘発される固有発光を調べている¹¹⁾。Fig. 7に示したのはBaFBrのX線照射による発光(実線), He-NeレーザーによりF(Br⁻)中心を励起したときのスペクトル(点線),

100KでX線を照射しF(Br⁻)中心を励起したときのスペクトル(一点鎖線)である。スペクトルには5.2, 3.9, 2.8eVの発光バンドが見られるが一度温度を100Kにしたスペクトルは5.2eVのバンドが見られない。先に示したように110K以上の温度ではV_k(Br₂⁻)中心が不安定になることを考えると, 5.2eVの発光はV_k(Br₂⁻)中心と電子の再結合による固有発光と推測できる。Ohnishiら¹⁴⁾のグループもBaFBrの発光に関する解析を行っており, 3つの発光バンドの同定を行い, Kondoらと同様の結果を得ている。Fig. 6に示したのはBaFBrの6.5Kにおける(a) 8.85eV, (b) 6.76eV, (c) 5.06eV励起の発光スペクトルと斜線部の発光バンドの励起スペクトルである。(a)に示された5.0eVの発光の励起スペクトルは, 励起子特有の構造を有しているため, 固有発光と結論できる。

O⁻+e発光についても以下のように同定された。O²⁻の吸収バンドである5.06eVで励起したときの2.4eVの発光バンドがFig. 6(c)に示されている。さらにこのバンドはFig. 6, Fig. 7に示されているように, F中心の電子を供給することによっても観測されるので, 2.4eVのバンドがO⁻+eの発光と考えられる。さて二つの発光バンドが同定されたのでEu²⁺吸収バンドとの関係を見てみる。Eu²⁺の吸収バンドは4.6eVを中心としており, V_k中心による固有発光とO²⁻発光バンドとの重なりは少ない。このことよりEu²⁺へのエネルギー共鳴伝導は少ないと予想できる。つまりトンネリングプロセスは考えにくい。

そもそもH.von SeggernらはPSLの応答時間の温度依存性を測定し, 依存性が少ないことから電子はトンネリングにより正孔と再結合することを主張した。しかしこのデータは, PSLの応答時間の律速がEu²⁺の応答時間であることを考えればTakahashiらのモデルに矛盾しない。その後の論文¹⁵⁾ではトンネリングと伝導帯を経由する両方のプロセスが存在していることを報告している。彼らの結果を見ると, 確かに非常に低温で観測される

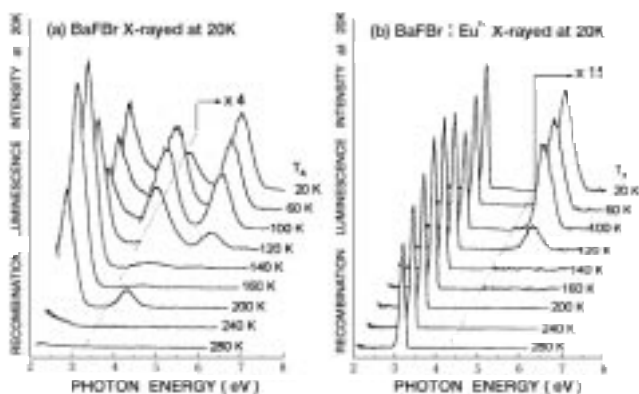


Fig. 6 Spectra changes of PSL obtained for BaFBr and BaFBr:Eu²⁺ crystals X-rayed at 20K by repeated pulse annealing up to 280K. PSL intensities are expanded to 4 times in BaFBr and to 15 times in BaFBr:Eu²⁺ in the high energy side from the broken lines.

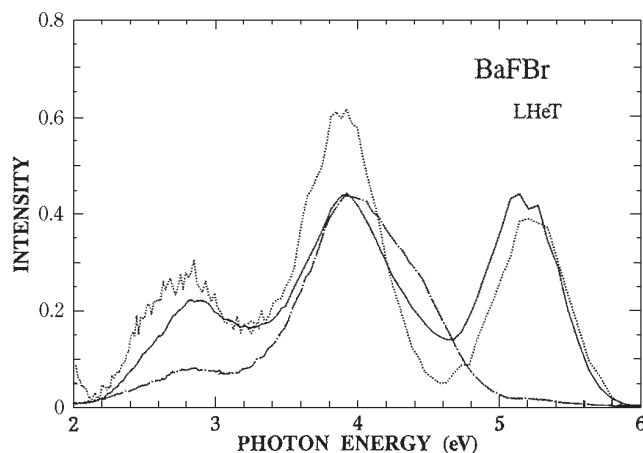


Fig.7 Spectra of luminescence induced by X-ray irradiation (solid curve) and induced by He-Ne illumination after the X-irradiation (dotted and chain curves). The spectra show by solid and dotted curves were measured at LHeT, while the chain curve was obtained at LNT after X-irradiation at 100K.

PSLは彼らの主張のようにトンネリングプロセスによると考えられるが、100K~200KのF(Br⁻)中心が動けない温度¹¹⁾であるにもかかわらずPSLが増えている場合は電子が励起状態から伝導帯に熱励起される割合が増えているためと考えられるので、室温での電子の挙動は伝導帯経由のプロセスが支配的と説明できる。

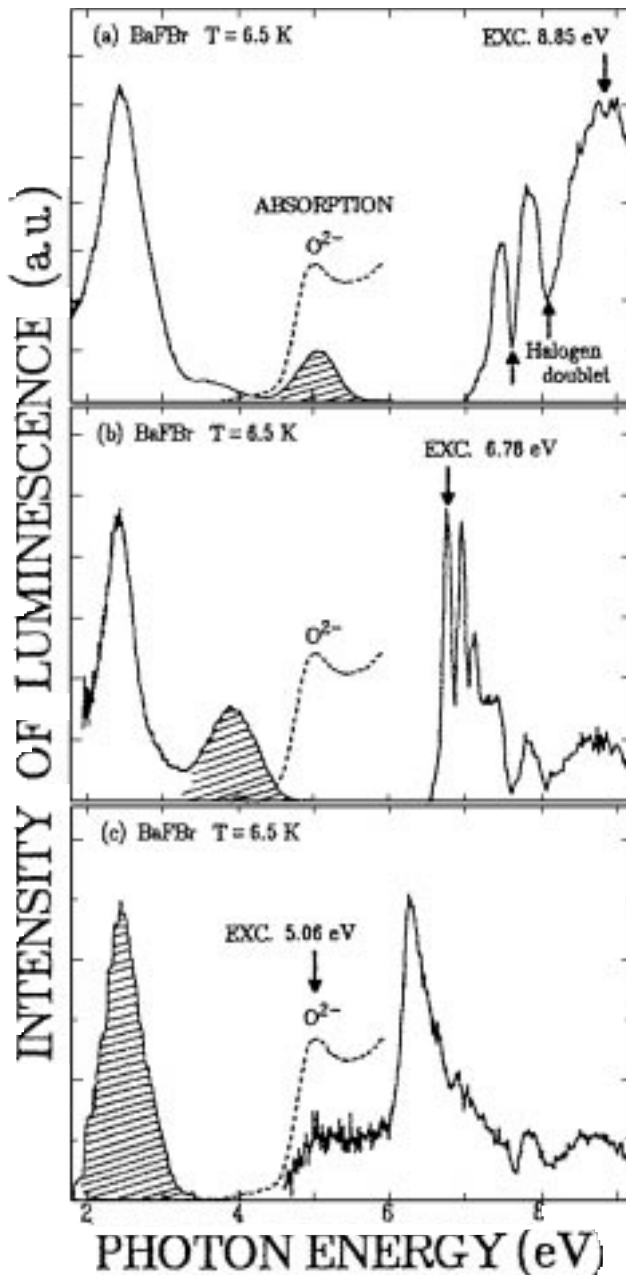


Fig. 8 Emission spectra at 6.5K for three different excitation energies: (a) 8.85eV(band-to-band excitation), (b) 6.78eV, and (c) 5.06eV. Excitation spectra for hatched bands are shown on the right side. Broken curves are absorption spectra due to O²⁻ impurities.

6. 今後

以上、電子トラップ、正孔トラップ、PSLプロセスに関する最近の解析状況を紹介した。これらの結果をまとめると、室温におけるPSLモデルは、

電子トラップ：結晶中に存在する格子欠陥に電子がトラップされる

正孔トラップ：Eu²⁺が正孔をトラップする

PSLプロセス：電子が伝導帯を經由してEu²⁺にトラップされた正孔と再結合する

とTakahashiらのモデルを基本的にサポートする結果が得られている。

これらの解析は単結晶において行われたものであり、今後、実用している粉体に関する解析を行い、単結晶との差を明確にすること、またフェーディングや残光特性に関する解析を行うことが特性改良の点でも重要である。

7. 謝辞

共同研究のパートナーでありBaFBr:Eu²⁺のメカニズム解明にご尽力くださいました近藤泰洋助教授(東北大学大学院工学研究科)、神野賢一教授(現:和歌山大学システム工学部)、大西彰正博士(現:山形大学理学部物理学科)に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) K. Takahashi, J. Miyahara and Y. Shibahara, J. Electrochem. Soc., 132, 1492 (1985)
- 2) K. Takahashi, K. Kohda, J. Miyahara, Y. Kanemitsu, K. Amitani and S. Shionoya, J. Lumin., 34 & 32, 266 (1984)
- 3) Y. Iwabuchi, C. Umamoto, K. Takahashi and S. Shionoya, J. Lumin., 48 & 49, 481 (1990)
- 4) Y. Iwabuchi, N. Mori, K. Takahashi, T. Matsuda and S. Shionoya, J. Appl. Phys., 33, 178 (1994)
- 5) H. von Seggern et al., J. Appl. Phys., 64, 1405 (1988)
- 6) H. H. Ruter et al., Phys. Rev. Lett., 65, 2438 (1990)
- 7) F. K. Koschnick et al., Phys. Rev. Lett., 67, 3571 (1991)
- 8) R.S. Eachus et al., J. Phys.:Condens. Matter, 3, 9327 (1991)
- 9) R.S. Eachus et al., J. Phys.:Condens. Matter, 3, 9339 (1991)
- 10) T. Hangleiter et al., J. Phys.:Condens. Matter, 2, 6837 (1990)
- 11) Y. Kondo, Y. Kan'no, N. Tamura, N. Mori and Y. Iwabuchi, Nucl. Instrum. Met. Phys. Res., B91, 219 (1994)
- 12) 近藤泰洋, 放射線, 23, 31 (1997)
- 13) A. Ohnishi, I. Akimoto, K. Kan'no, Y. Iwabuchi and N. Mori, J. Lumin., 72-74, 775 (1997)
- 14) A. Ohnishi, K. Kan'no, Y. Iwabuchi and N. Mori, Nucl. Instrum. Met. Phys. Res., B91, 210 (1994)
- 15) M. Thoms et al., Phys. Rev., B44, 9240 (1991)