

## 荷電粒子誘起発光を用いた Eu 試料分析の現状

### CURRENT STATUS OF EU SAMPLE ANALYSIS USING ION BEAM INDUCED LUMINESCENCE

片桐悠汰<sup>#</sup>, 梅垣堅介, 王聿恒, 河原林順, 羽倉尚人

Yuta Katagiri<sup>#</sup>, Kensuke Umegaki, Yuheng Wang, Jun Kawarabayashi, Naoto Hagura

Tokyo City University

#### Abstract

Ion Beam Induced Luminescence (IBIL) is a technique that can provide information on chemical bonding states, valence, and structural defects by analyzing the wavelengths emitted from outer-shell electron transitions. In this study, IBIL measurements were performed on  $\text{CaF}_2(\text{Eu})$  and three different europium samples. For  $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ , characteristic wavelengths originating from Eu were observed. In the three europium samples, some of these wavelengths coincided with those obtained from  $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ , indicating their association with  $\text{Eu}^{3+}$ . However, additional wavelengths were detected that could not be explained by the present theoretical calculations, which were limited to isolated Eu atoms and did not include heteronuclear molecules. Further investigation of these wavelengths is expected to advance the application of IBIL in chemical state analysis.

#### 1. 荷電粒子誘起発光(IBIL)分析の概要

荷電粒子誘起発光(IBIL)分析とは、外殻電子の遷移過程から発生する紫外、可視、赤外範囲の波長を読み取ることで、化学結合状態や価数、構造、欠陥について分析することができる分析方法である。IBIL 分析の原理図について示す(Fig. 1)。加速器によって加速された荷電粒子によって試料中の原子が励起され、複数の励起状態を経て第一励起準位に到達し、そこから基底状態へ遷移する。この際に数 eV の電磁波(イオンビーム励起発光: IL)が放出され、この波長をレンズを用いて集光し、分析を行う。これらの波長は、外殻電子の遷移過程によって発生している為、結合状態等の情報を得ることができる。また、構造欠陥や不純物に起因する波長について確認することが出来る。これにより、空孔等の欠陥や不純物についての確認が可能となっている[1]。

現在、IBIL 分析の使用は一般的ではなく、一部の研

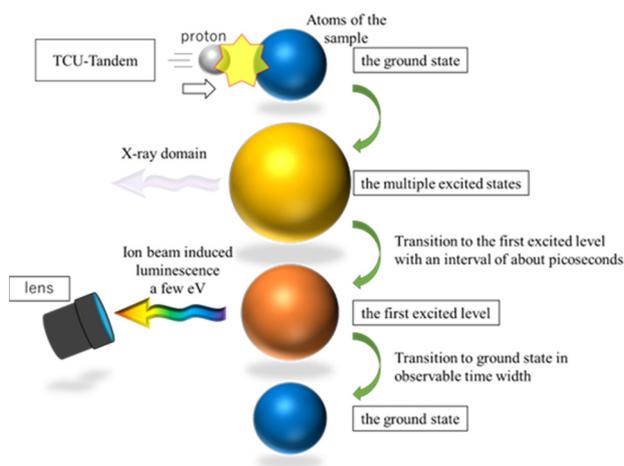


Figure 1: Conceptual diagram of IBIL analysis.

<sup>#</sup>g2581806@tcu.ac.jp

究機関で使用されている。小型加速器を用いた化学状態分析が可能な分析方法であるため、今後の活用拡大が考えられている。

#### 2. 研究の背景

電力インフラを支える原子力発電に使用された核燃料はプルサーマルを行うために核燃料サイクル工程に入る。核燃料サイクルを行うことで、ウランやプルトニウムを回収し再利用が可能となるため、エネルギー自給率の低い日本に必要な技術である。核燃料サイクルにおける再処理工程において発生する高レベル放射性廃液はウランやプルトニウムを回収後に残った核分裂生成物やマイナーアクチノイド(MA)が存在している[2]。この高レベル放射性廃液の安全な管理と長期的な処分が社会的にも技術的にも大きな問題となっている。特に Am などの MA は長半減期・高放射能を持ち、将来的な地層処分のリスク要因とされている。そのため、これらの元素を分離・回収するための技術研究が行われている[3][4]。これらの研究を進めるにあたり、試料の化学状態や溶媒中の挙動を正確に把握することが再処理プロセスの最適化や分離回収技術の開発、廃棄物の安定化・減容化に必要なとなる。

分離・回収技術の研究にあたり、溶媒の価数や構造について分析が行われる。これらの分析を行う際に X 線吸収分光法(XAS, XAFS, XANES, EXAFS)を現在使用しているが、分析には大型放射光施設を利用する必要がある。大型放射光施設の利用には、マシンタイムの調整や審査等が必要となり、容易に分析することが難しくなっている。従って、事前にスクリーニングすることで分析に必要な試料を限定することが可能であれば大型施設の適切な利用につながる。荷電粒子誘起発光分析(IBIL)分析は価数や構造について調査できる可能性が先行研究より示されているため、IBIL 分析を用いたスクリーニングを可能とするために発光メカニズムの把握と詳細なスペクトル解析が必要となっている。また、IBIL 分析は構造の対称性に関して感度がある可能性が示されて

おり、溶媒の分析において X 線吸収分光法に対する利点を持っているため、今後の利用拡大に向けた基礎研究が期待される[4]。

### 3. IBIL 分析の課題

IBIL 分析の活用は拡大傾向にあると考える。しかしながら、比較的新しい分析方法であり、詳細なスペクトル解析が行われていない。使用している研究施設が少なく、発光応答のデータベース等が存在していないなどの課題がある。また、類似した分析手法として光を照射することで得られる波長を読み取るフォトルミネッセンス(PL)法や電子ビームを照射することで得られる波長を読み取るカソードルミネッセンス(CL)法が存在している。これらの分析手法はイオンビームを使用しないため、比較的容易な励起手法となっており、他の分析と IBIL 分析の差別化や応答の変化に関する調査が必要となる。

### 4. 研究の目的

IBIL 分析によって得られる発光スペクトルについてデータベース等が存在していない。そのため、価数や構造等が既知の試料を用いて、IBIL 分析で得られるスペクトルの知見を得る。本研究の目的は、Eu 試料を用いることで、IBIL 分析によって得られる発光スペクトルの特徴を掴むことである。また、配位子や構造の差による反応の変化についての考察を行う。

### 5. 実験機器

#### 5.1 都市大タンデム

本研究において使用した加速器は、東京都市大学原子力研究所(川崎)に設置される都市大タンデムである。本加速器は 1.7 MV ペレットタンデム加速器であり、イオン源には冷陰極 PIG 負イオン源が使用されている。加速粒子は水素であり、ターゲットへはプロトンビームを照射することが出来る(Fig. 2)。ビーム電流は約 10.0 nA [5]。

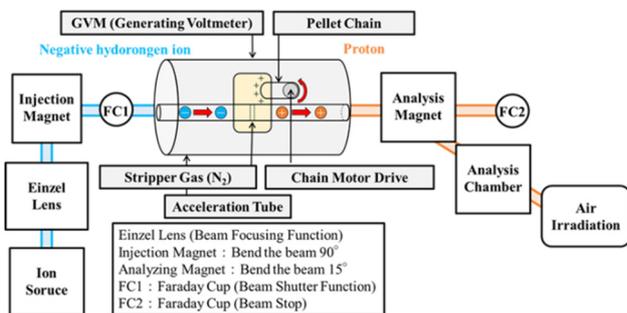


Figure 2: System diagram of the Tandem accelerator at TCU.

#### 5.2 分光器

IBIL 分析に使用した分光器は、Carl Zeiss 社製 Solid Lambda CCD UV-NIR である。検出器には浜松ホトニクス社製裏面入射タイプ二次元 CCD を使用している。分光装置の設定やデータの取得は波形ビューワソフト WaveVIEWER を用いている。

### 6. Eu 試料の IBIL 分析

#### 6.1 実験条件

本実験では、エネルギー 2 MeV の水素イオンを照射した。ビーム電流は 10.5 nA であった。照射時間は 6500 ms を 1 セットとして 5 セットの照射を行った。従って、照射されたプロトンの個数は  $2.13 \times 10^{12}$  個である。分析チャンバの体系図を Fig. 3 に示す。使用した分析チャンバは、IBIL 分析、PIXE 分析、PIGE 分析を同時に測定することが可能であるが、本実験では IBIL 分析のみ使用している。分析チャンバ真空度  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  Pa。

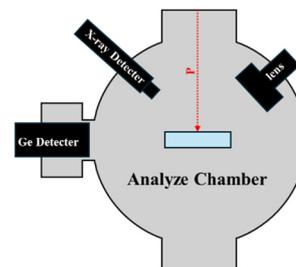


Figure 3: System diagram of the analysis chamber.

次に本実験で使用した試料についてまとめる。試料は 3 つの Eu 試料であり、EuF<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>Eu、EuCl<sub>3</sub> である。EuF<sub>3</sub> と (CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>Eu は富士フィルム和光純薬社製の Europium(III) Fluoride, 99.9% と Europium(III) Acetate n-Hydrate, 99.9% である。EuCl<sub>3</sub> は高純度化学研究所製の Europium(III) Chloride, Hydrate, 99.9% である。試料形態は粉末であり、試料ホルダーにカーボンテープを貼り付け、その上に設置している(Fig. 4)。また、Eu の発光応答を把握するため、標準試料の CaF<sub>2</sub>(Eu) の測定も行った。

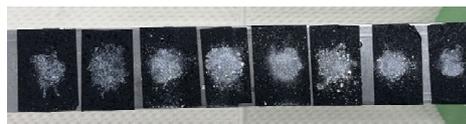


Figure 4: Appearance of the measurement samples. EuF<sub>3</sub>(The two on the left side of the figure), (CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>Eu, EuCl<sub>3</sub>(The two on the right side of the figure).

#### 6.2 結果と考察

はじめに CaF<sub>2</sub>(Eu) の IBIL 分析を行うといくつかのピークを得ることが出来た(Fig. 5)。これらのピークのなかで

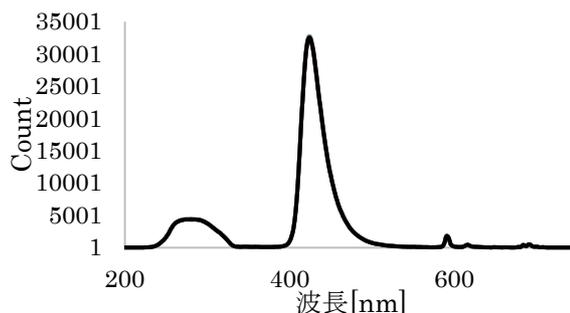


Figure 5: IBIL spectra of CaF<sub>2</sub>(Eu).

Eu に起因するピークは 426 nm、593 nm、614 nm、694 nm であると考えられる。292 nm の波長については、CL のデータベースを用いた調査の結果、F に起因していると考えられる[6]。また、426 nm のカウント数が他の波長と比較して高いことが分かる。

次に三つの Eu 試料に対して IBIL 分析を行うと、593 nm、614 nm、694 nm のピークを得ることが出来た (Fig. 6)。これらは標準試料である CaF<sub>2</sub>(Eu) で得られた波長と一致しており、Eu に起因した波長であると考えられる。また、587 nm、619 nm、698 nm の波長が得られた。

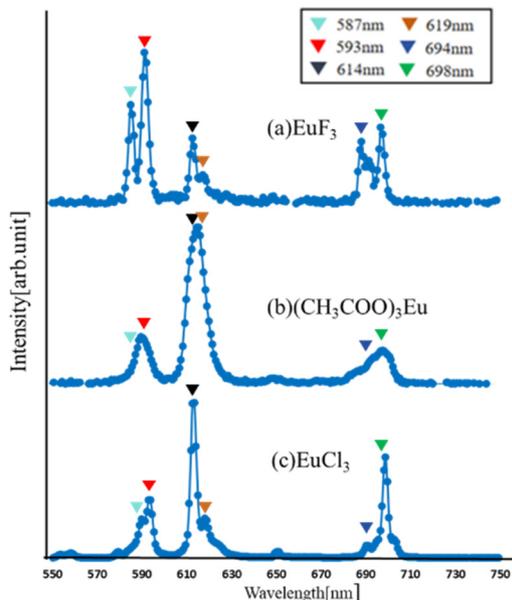


Figure 6: IBIL spectra of europium samples.

次に得られたスペクトルから Eu 試料の IBIL 分析の特徴を掴むために波長から電子遷移について確認を行った。得られた波長をエネルギーへ変換し、Eu<sup>3+</sup>のエネルギー準位図 (Fig. 7) を用いて電子遷移を特定する。得られたスペクトルをエネルギーに換算したものと Eu<sup>3+</sup>エネルギー準位図を用いて電子遷移についてまとめたものを示す。(Table 1)

Table 1, Fig. 7 より 593 nm、614 nm、694 nm は Eu<sup>3+</sup>のエネルギー準位図から説明が可能な許容遷移であることが分かった。しかし、587 nm、619 nm、698 nm の波長については Fig. 7 から説明が出来ない波長であることが分かった。これらの波長について説明することが出来な

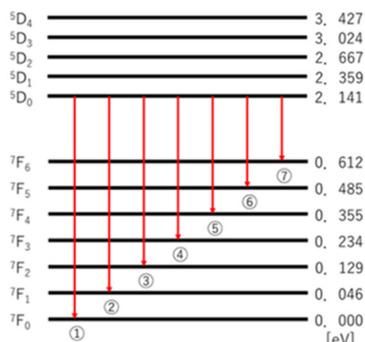


Figure 7: Energy level diagram of Eu<sup>3+</sup> [7].

$$E [J] = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Table 1: Wavelengths and Electronic Transitions

Wavelength[nm]	Energy[eV]	Transition
587	2.112	
593	2.091	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub>
614	2.020	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub>
619	2.003	
694	1.787	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub>
698	1.777	

った原因として、Fig. 7 が Eu<sup>3+</sup>単体のエネルギー準位図であることが考えられる。今回測定した試料は Eu 単体ではなく異核分子であるため、構成されるエネルギー準位が Fig. 7 と異なっている可能性が考えられる。この配位した元素によってエネルギー準位が変化する特徴を活かすことで IBIL 分析を用いた化学状態分析の達成に近づくことが出来ると考えられる。

## 7. まとめと今後の展望

三つの Eu 試料について IBIL 分析スペクトルを取得することが出来た。各試料のスペクトルから電子遷移について確認することができ、配位子の差によってエネルギー準位が変化し、この変化に着目することで IBIL 分析の発光スペクトルを予測できる可能性を示した。

また、将来的に未知試料のスペクトルから配位子や構造を考察できることを目指したいと考えており、データベースの作成を目指したい。しかし、個人でデータベースの作成には多大な時間と労力が必要となるため、量子計算ソフトを用いた理論計算より構造、エネルギー準位とスペクトルの関係について考察するための活動を現在行っている。

## 参考文献

- [1] Y. Chikamatsu, “Basic study for analysis of chemical forms by Ion beam induced luminescence analysis”, Japan, 2023.
- [2] 文部科学省 国家課題対応型研究推進事業 原子力システム研究開発事業“MA 分離変換技術の有効性向上のための柔軟な廃棄物管理法の実用化開発”, Japan, 2019.
- [3] S. Watanabe *et al.*, “Structural characterization of Eu-HONTA complexes by IBIL and EXAFS analyses”, Japan, Aug 2020, pp. 60-65.
- [4] S. Watanabe *et al.*, “Structural analysis on Eu-HONTA complex formed in adsorbent”, Japan, Dec 2019.
- [5] N. Hagura, “Status of the TCU-Tandem”, Proceedings of the 20th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan (PASJ2023), Aug 29 – Sep 1, 2023, Funabashi.
- [6] AUSTRALIA’S NATIONAL SCIENCE AGENCY (CSIRO), “Luminescence Database, All results for CaF<sub>2</sub>”, [https://luminescence.csiro.au/results?material=&formula=CaF2&search\\_for=Spectra&page=1](https://luminescence.csiro.au/results?material=&formula=CaF2&search_for=Spectra&page=1)
- [7] K. Binnemans, “Coordination Chemistry Reviews 295”, (2015), PP. 1-45.