報 文

汎用型分光蛍光光度計を用いる固体蛍光体の絶対蛍光量子収率測定を可能にする簡易補正方法

堀 込 純^{®1}, 和久井隆行¹, 白崎 俊浩¹

一般的な分光蛍光光度計に積分球を搭載したシステムにて、絶対法による固体試料の蛍光量子収率測定方法の検討を行った。特に、積分球を搭載した際に生じる波長特性を補正するために、分光蛍光光度計に搭載されている励起光源を用いて、光拡散素子と積分球の波長特性を比演算する補正方法を検討した。この結果、波長 200～800 nm までの補正スペクトル取得を可能とした。この補正方法を用いた蛍光量子収率の測定においては、報告値のある MgWO_4 の測定を行ったところ、蛍光量子収率は 0.80 (相対標準偏差 0.6%) と報告値の 0.81 とほぼ一致した結果が得られた。

1 緒 言

近年、ディスプレイや白色発光ダイオード (LED) 光源の省エネルギー化に向けて、それに使用される蛍光体の高効率化への取り組みが盛んに行われている。これらの蛍光体の発光効率評価には、固体状態での蛍光量子収率の測定が有用とされ、実際に利用されつつある。

固体試料の蛍光量子収率を測定する際の留意点としては、蛍光量子収率が既知の標準蛍光物質が知られていないため、一般に測定されている相対法を用いることができず、絶対法により蛍光量子収率を算出しなくてはならない。また、固体試料の場合、蛍光は表面測光のため、それぞれの試料により発する蛍光の方向依存性があり、それらの蛍光を集めるために積分球を必要とする。また、分光蛍光光度計による蛍光スペクトルの測定は、測定システム由来 (光源、分光器、積分球、ホトマルなど) の装置固有の波長特性を有するので装置関数を取得し、スペクトルの補正が必要である。これらのことから積分球を用いたスペクトル補正の確立が有用と考えられるが、積分球を含めた補正の方法は、報告例が少ない。

積分球を含めた補正方法として、大久保ら¹⁾がコーン型放射検出器を用いた方法を報告している。この方法は試料に照射される励起光の波長特性を取得する際にはコーン型放射検出器を用い、量子収率測定の際には分光測定検出器を用いる。それぞれの検知器を交換するには、ファイバー入力の光学系では可能であるが、一般的な分光蛍光光度計においては光軸などの再調整が生じるので適用することは難しい。また、分光出力特性が求められている副標準光源

にて積分球を含めた波長特性を補正する方法²⁾³⁾では、副標準光源の値付けされている波長域のみに測定波長が限定されてしまう。副標準光源として一般的に用いられているハロゲンランプは、特に補正が必要である紫外域での放射強度が少なく、更には積分球の内面材料の吸収が顕著なため、光拡散効率が低下し検知する光量は非常に少なくなる。そのため、この標準光源を用いる補正方法では、紫外域での補正の誤差は大きい。また、実際測定に使用する光源と標準光源は、光を導入する光学系やランプのプロファイルが異なることも誤差要因となる。

そこで、本報告では、測定波長全域 (波長 200～800 nm) にわたり積分球の波長特性の補正を容易に可能とするために、分光蛍光光度計に搭載されている励起光源を使用する補正方法を検討した。検討して得られた補正係数を用い、量子収率の測定値が報告されている蛍光体を測定することで、補正方法と測定系の妥当性を確認した。

2 実 験

2.1 実験装置

分光蛍光光度計は、日立ハイテクノロジーズ製 F-7000 形分光蛍光光度計を用いた。装置構成を Fig. 1 に示す。励起光源は、ウシオ電機製 150 W キセノンランプ、検出器には浜松ホトニクス製 R928F ホトマルを用いた。本装置は、励起光源の変動による検出値のドリフト補正用にモニタ検知器を有している。通常行われる装置本体のスペクトル補正は、励起側・蛍光側ともに波長 200～800 nm である。励起光源及び検知器の補正は、波長 200～500 nm までをローダミン B 法により行い、波長 500～800 nm は副標準光源を用いた方法を適用している^{4)~6)}。積分球は、外径 60 mmφ、内壁を BaSO_4 塗布されているものを用いた。4 箇所

¹ 株式会社日立ハイテクノロジーズ: 312-0057 茨城県ひたちなか市石川町 11-1

Fig. 1 A schematic diagram of an F-7000 fluorescence spectrophotometer with an integrating sphere

Fig. 2 Parameters used for the present correction method for quantum yield determination

$P_A(\lambda)$: Al_2O_3 baseline, dotted line ; $P_B(\lambda)$: sample, solid line

の開口部 (ϕ 16 mm) を有し, うち 2 箇所は, 入射光用開口部と出射光開口部である. 入射光開口部の対面の開口部は試料設置箇所である. 合成石英製のセル (高さ 40 mm $\times$ 幅 24 mm $\times$ 奥行 3 mm) に粉末蛍光体試料を約 1.5 cm³ 封入して設置した. 測定に用いていない開口部は, 酸化アルミニウム製の副白板で開口部を覆っている. 試料設置箇所は励起光に対して入射角 10° となるように傾斜させた構造である.

2.2 量子収率測定方法の原理

固体試料の蛍光量子収率の演算は, Fig. 2 に示す基準と試料の 2 つの測定結果から算出する.

まず, 基準としてセルに充填した酸化アルミニウム粉末を測定する. 酸化アルミニウム粉末の吸収については, 反

射率が値付けされたスペクトロン標準白板にて補正した. 基準の測定 $P_A(\lambda)$ により, 試料に照射される励起光量が測定される. Fig. 2 中の Area1 は, 試料に照射された励起光量に相当する散乱光である. Area2 は, 積分球内面材料に用いている硫酸バリウムや光学系の特性により生じるバックグラウンドの蛍光である.

同様に, セルに充填した試料粉末を測定する. 試料の測定 $P_B(\lambda)$ により, 励起光の吸収と放出された蛍光が測定される. Area3 は, 試料に吸収されずに残った散乱光, Area4 は, 試料からの蛍光を示す.

これらの測定結果を元に, 試料の吸収量と蛍光量を算出し, 蛍光量子収率を演算する. 蛍光量子収率の演算は, 吸収領域と蛍光領域に分けて算出した結果を用いる.

試料の励起光の吸収量 F_{abs} は, 式 (1) より吸収領域の散乱光強度にて算出する. 吸収量 F_{abs} は, 基準を用いた散乱光量と試料の散乱光量の差となる.

次に試料の蛍光量は, 試料測定の蛍光強度と基準の蛍光強度の差となる. ここで, 基準の蛍光強度は, バックグラウンド F_{bkg} と称し式 (2) より算出する. バックグラウンド F_{bkg} は, 散乱光量に依存するので, 試料測定の際における散乱光量のバックグラウンドに換算するため, Area3 を Area1 で割った係数を Area2 に掛け合わせる. 試料測定の蛍光強度と式 (2) より算出したバックグラウンド強度より, 試料の蛍光量 F_{fl} を求める式 (3).

上記算出結果を基に, 蛍光量子収率 ϕ_1 は式 (4) によって算出される.

$$\text{吸収量 } F_{\text{abs}} = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_A(\lambda) - \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_B(\lambda) \quad (1)$$

$$\text{バックグラウンド } F_{\text{bkg}} = \frac{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_B(\lambda)}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_A(\lambda)} \times \sum_{\lambda_3}^{\lambda_4} P_A(\lambda) \quad (2)$$

Fig. 3 The concept used for correcting a re-excited fluorescence

Fig. 4 The procedure for correcting a wavelength characteristics over the range between 200 and 800 nm

$$\text{蛍光量 } F_{\text{fl}} = \sum_{\lambda=3}^{\lambda=4} P_B(\lambda) - F_{\text{bkg}} \quad (3)$$

$$\text{蛍光量子収率 } \phi_1 = \frac{F_{\text{fl}}}{F_{\text{abs}}} \quad (4)$$

試料によっては, Area3 に相当する試料に吸収されなかった散乱光が積分球の内壁より拡散反射することで, 試料

の再励起が生じる。再励起により, 実際よりも高い蛍光量子収率が算出されることがある。この再励起による影響は, Fig. 3 に示すように, 試料設置位置を励起光が直接入射されない位置に変更し, 再励起に相当する量子収率を測定することで除く。酸化アルミニウム副白板に照射された励起光は拡散反射し, 拡散光によって試料を励起する条件が再現される。この試料設置位置で測定され, 式(1)から式(4)にて算出された蛍光量子収率を ϕ_2 とすると, 再励起相当分は, 式(5)で計算され, 再励起の影響を補正した蛍光量子収率は式(6)となる。

再励起による蛍光量子収率相当分

$$\phi_{\text{re}} = \frac{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_B(\lambda)}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_A(\lambda)} \times \phi_2 \quad (5)$$

再励起の影響を補正した蛍光量子収率

$$\phi_0 = \phi_1 - \phi_{\text{re}} \quad (6)$$

3 結果及び考察

3.1 積分球の波長特性の補正

3.1.1 積分球の補正係数の取得 副標準光源による積分球の補正方法に代わり分光蛍光光度計の励起光源であるキセノンランプを使用する方法を検討した。

本方式の手順を Fig. 4 に示す。10 mm 角セル型の光拡散素子を Fig. 5 の試料位置に設置して, 積分球が無い状態で分光特性 $I_d(\lambda)$ を分光蛍光光度計により取得する。光拡散素子は, 合成石英でできており, 励起光源から照射される光を一様に拡散させ, 蛍光側の検出器に光を導く役割をもつ。測定は, 励起側分光器と蛍光側分光器を同時に走査し同一の波長を測定する同期スペクトルモードにて実施した。ここで, 得られた分光特性 $I_d(\lambda)$ を 1.0 となるように規格化して基準とする (Fig. 4 手順 1)。次に, Fig. 5 に示

Fig. 5 A schematic diagram of an F-7000 fluorescence spectrophotometer with an integrating sphere for correcting the spectrum of the scattered light

Fig. 6 Uncorrected and corrected Spectra of 220, 240, 260, 280, 300, 340, 360, or 400 nm scattered light by the present method without correction, dotted line ; with correction, solid line

すように、試料設置位置を積分球に変更する。積分球が無い状態の分光特性 $I_d(\lambda)$ と同じ条件で、 $I_d(\lambda)$ を基準とした積分球の波長特性 $I_i(\lambda)$ を取得する (Fig. 4 手順 2)。積分球が無い状態の分光特性 $I_d(\lambda)$ と積分球の波長特性 $I_i(\lambda)$ の結果より式 (7) にてスペクトル間演算を行い、補正係数 $F_d(\lambda)$ を算出する (Fig. 4 手順 3)。

$$F_d(\lambda) = \frac{I_d(\lambda)}{I_i(\lambda)} \quad (7)$$

キセノンランプは、波長 200～800 nm の幅広い波長範囲で発光するので補正範囲の制限を受けない特長がある。

3.1.2 スペクトル補正精度の検証 積分球は、内面

に塗布されている BaSO_4 の影響で、紫外域で反射率が低下し波長特性の要因となる。そこで、まず紫外域での補正精度の検証を行った。

補正の確認には、酸化アルミニウム粉末の散乱光強度を波長ごとに取得し、積分球の補正係数を測定結果に乗じて得られた補正スペクトルにて確認した。励起波長は、波長 220～380 nm まで 20 nm ごとに变化させた。

補正結果を Fig. 6 に示す。補正前の散乱光のスペクトルは、積分球内面の BaSO_4 の影響で短波長になるにつれて強度が低下している。補正を実施することで、ほぼ一定の散乱光強度となった。波長 220 nm、波長 240 nm における補正後の散乱光のピーク強度は、他の波長と比較して若干低い値であった。蛍光量子収率測定の際は、散乱光領域の信

号強度の総和より励起光量と吸収量を算出するので、積分球の補正後における散乱光の信号強度の総和を比較した。それぞれの励起波長ごとに散乱光強度の総和から相対標準偏差を算出したところ 1.4% であり、本補正法を用いることで、紫外域でも十分補正が実施されていることが明らかとなった。

次に、測定波長全域の補正の検討を行った。検討には、補正取得時と同じ条件で酸化アルミニウム粉末を用いて補正同期スペクトルを取得した (Fig. 7)。得られた補正同期スペクトルは、波長 200~400 nm、波長 400~600 nm、波長 600~800 nm の 3 区画に分け、それぞれ 5 nm ごとの測定値から相対標準偏差を算出することで、測定波長全域の補正を検討した。算出された相対標準偏差は、波長 200~400 nm、波長 400~600 nm、波長 600~800 nm の 3 区画

Fig. 7 A corrected synchronized spectrum of scattered light over the range between 200 and 800 nm by the present method

Fig. 8 Fluorescent spectrum of MgWO_4 upon excitation at 254 nm for the quantum yield measurement

Al_2O_3 baseline, dotted line ; MgWO_4 , solid line

において、それぞれ、3.1, 0.6, 2.1% であった。波長 200~800 nm の測定波長全域に渡る相対標準偏差は、2.5% であった。補正係数が大きい波長 200~400 nm の紫外域で、相対標準偏差が若干大きくなった。また、積分球の内面材料である BaSO_4 の反射率が高く、補正係数が小さい波長 400~800 nm の相対標準偏差は比較的小さな値となった。

本補正方法の補正誤差は数% 程度であり、従来用いられていた副標準光源による方法では難しかった紫外域の積分球の補正が可能となった。結果として、波長 200~800 nm の幅広い測定範囲で積分球の補正が可能であり、一般の分光蛍光光度計に容易に適用することが可能であることが明らかになった。

3・2 標準蛍光体の蛍光量子収率測定

蛍光体の量子収率の標準としては、NBS (現 NIST: 米国標準技術研究所) 製の標準蛍光体が知られている^{1)7)~9)}。しかしながら、NBS 標準蛍光体は現在入手不可能であるので、NBS-1027 と同一組成の MgWO_4 (高純度化学研究所) を測定した。

励起波長 254 nm における蛍光量子収率を測定し、大久保らの報告値と比較した。測定の際、測定再現性及び試料充填のばらつきを評価するため、試料の詰め替えを含めて 5 回の測定を行った。なお、すべての測定においてスペクトル補正及び再励起の補正を実施している。励起波長の高次光が蛍光スペクトルと重複するので、カットフィルタ (UV29) を用いて 290 nm 以下をカットして測定した。

MgWO_4 の散乱光領域と蛍光領域におけるスペクトルを Fig. 8 に示す。本法で得られた蛍光量子収率は 0.80 とな

Fig. 9 Fluorescent spectrum of sodium salicylate upon excitation at 350 nm for the quantum yield measurement

Al_2O_3 baseline, dotted line ; salicylate, solid line

Table 1 Quantum yields of sodium salicylate measured by the present method

EX wavelength/nm	Quantum yield	RSD, %
250	$0.49 \pm 0.00_4$	0.8
270	$0.51 \pm 0.00_3$	0.6
290	$0.52 \pm 0.00_3$	0.6
310	$0.50 \pm 0.00_2$	0.4
330	$0.50 \pm 0.00_2$	0.5
350	$0.44 \pm 0.00_2$	0.4

り、5回測定 of 相対標準偏差は0.6%であった。試料の詰め替えを行っても再現性の高い結果が得られている。蛍光量子収率の測定値については、同一試料での測定値の比較ではないが、同一組成の比較としては装置構成が異なることを考慮しても、大久保らの報告値と良い一致が得られていると考えられる。このことから、3・1項に示した励起光源を用いたスペクトル補正は、実際の量子収率測定においても有効であることが分かった。

3・3 サリチル酸ナトリウムの量子収率測定

紫外～真空紫外領域の可視光変換材料として真空紫外用検出器（シンチレータ）に用いられているサリチル酸ナトリウムの蛍光量子収率を測定した。

サリチル酸ナトリウムにおける散乱光領域と蛍光領域におけるスペクトルをFig. 9に示す。励起波長350 nmにおけるサリチル酸ナトリウムの蛍光量子収率は0.44となり、5回測定（試料の詰め替えを含む）の相対標準偏差は0.4%であった。

サリチル酸ナトリウムを用いて、励起波長250～350 nmにおいて、励起波長20 nmごとの蛍光量子収率を測定した（Table 1）。W. Slavinらは、紫外領域におけるサリチル酸ナトリウムの励起波長ごとの相対的な蛍光量子収率は、ほぼ一定であると報告している¹⁰⁾。併せて、サリチル酸ナトリウムの波長250～350 nmにおける励起スペクトルを取得し、励起波長20 nmごとの相対強度を蛍光量子収率の測定結果と共にプロットした（Fig. 10）。W. Slavinらの報告と同様に、波長250～330 nmまでは、ほぼ一定の蛍光量子収率が得られ、波長350 nmで蛍光量子収率の低下が見られた。各励起波長における5回測定（試料の詰め替えを含む）の相対標準偏差は0.8%以内であった。また、励起波長ごとの蛍光量子収率の測定結果は、励起スペクトルとも一致しており、サリチル酸ナトリウムの測定結果からも、スペクトル補正方法及び本測定系の妥当性が確認された。

4 結 論

蛍光量子収率を測定するために、分光蛍光光度計に搭載されている励起光源を用いた積分球の波長特性の補正方法を検討した。検討した積分球の補正方法は、波長200～800 nmまでの幅広い波長域に対応したスペクトル補正を可能とする。この補正方法を用いて、量子収率の測定を行ったところ、量子収率の報告値のある MgWO_4 及びサリチル酸ナトリウムの測定において報告値とほぼ一致した結果が得られスペクトル補正方法及び蛍光量子収率における測定系の妥当性が示された。

Fig. 10 Measurement of quantum yields (triangle) and relative fluorescent intensity (circle) by changing excitation wavelength

文 献

- 1) 大久保和明, 重田照明: *J. Illum. Engng. Inst. Jpn*, **83-2**, 87 (1999).
- 2) N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. A. R. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, R. H. Friend: *Chem. Phys. Lett.*, **241**, 89 (1995).
- 3) L.-O. Pålsson, A. P. Monkman: *Adv. Mater.*, **14**, 757 (2002).
- 4) 田村善藏, 太幡利一, 保田和雄: “けい光分析”, p. 81 (1974), (講談社サイエンティフィック).
- 5) 木下和彦, 御橋廣真: “蛍光測定”, p. 63 (1983), (学会出版センター).
- 6) 西川泰治, 平本敬三: “蛍光・りん光分析法”, p. 70 (1984), (共立出版).
- 7) 成田和夫: *J. Illum. Engng. Inst. Jpn*, **69-2**, 65 (1985).
- 8) A. Bril, W. Hoekestra: *Philips Res. Rep.*, **16**, 356 (1961).
- 9) C. F. Shelton: *NBS Technical Note*, **417**, 1 (1968).
- 10) W. Slavin, R. W. Mooney, D. T. Palumbo: *J. Opt. Soc. Am*, **51**, 93 (1961).

A Simple Correction Method for Determination of Absolute Fluorescence Quantum Yields of Solid Samples with a Conventional Fluorescence Spectrophotometer

Jun Horigome¹, Takayuki Wakui¹ and Toshihiro Shirasaki¹

¹ Hitachi High-Technologies Corporation, 11-1, Ishikawa-cho, Hitachinaka-shi, Ibaraki 312-0057

(Received 7 November 2008, Accepted 19 March 2009)

The absolute fluorescence quantum yield of a solid sample was measured by using a fluorescence spectrophotometer equipped with an integrating sphere. However, there were difficulties in making a spectrum correction of the integrating sphere. To solve this problem, we developed a simple method for determining its wavelength characteristics, by using the ratio of the diffuser to the integrating sphere. They were measured by combining both scan data with corrected excitation light. As a result, we were able to measure the corrected spectrum over a wide wavelength range of 200 nm to 800 nm. The experimental value of the fluorescence quantum yield of MgWO_4 was 0.80 (RSD 0.6%) with the present method, which is a good agreement with a reported value (0.81).

Keywords : fluorescence spectrophotometer ; quantum yield ; integrating sphere ; solid phosphor.