

ハフネートシンチレータの発光中心周りの調査 Study on the Emission Center for Hafnate Scintillator

黒澤 俊介, 藤原 千隼
Shunsuke Kurosawa, Chihaya Fujiwara

東北大学
Tohoku Univ.

放射線検出素子であるシンチレータの中で、有効電子番号が大きくガンマ線の検出効率向上が見込まれるハフニウム酸化物 SrHfO_3 は次世代材料として注目される。一方で、発光量はバンドギャップエネルギー等から予想されるほど高くないことから、発光量の向上を目指し、Ce イオンがどのサイトにあるか、また目的の3価以外にどの程度4価で存在するかを、BL14B2でのXAFSによって評価した。そして、Ce イオンは4価と3価が共存し、SrとHfサイト両方にCeイオンが存在することが分かった。

キーワード： シンチレータ、ハフニウム酸化物、透過法 XAFS、蛍光法 XAFS

背景と研究目的：

シンチレータは放射線を「見える化」する機能性材料であり、素粒子物理学実験などの基礎的な学問から、非破壊検査、核医学などの産業に多く使われている。核医学では、がん診断のために放射線を用いるが、低被ばく化とより解像度の向上が開発の方向となっている。すなわち、現場作業員および患者への負担を極力減らすために、可能な限り放射線量を減らし、早期がんなどを発見、もしくは、短時間で診断し時間単価を上げるために、より感度の高いがん診断装置が求められている。そのためには、高感度のガンマ線シンチレータが必要であり、本研究はそれに対応する材料を開発することが目的となっている。

ガンマ線の検出効率（光電吸収の断面積）はシンチレータ材料の有効原子番号の4~5乗程度に比例する。そこで、われわれは、原子番号の大きいハフニウム(Hf)を含む、酸化物シンチレータに注目して開発を行った。Hfは、既存の核医学用のシンチレータに含まれるLuよりも原子番号が1つ大きく、かつ、Luのようなガンマ線内バックグラウンドを含まない点が大きな特徴である。

これまでにCe添加 SrHfO_3 などを、放電プラズマ焼結法によって合成し、これまでにおよそ4,000光子/MeVの発光量と、 21.6 ± 0.9 nsの蛍光寿命を達成した。蛍光寿命については、 Ce^{3+} による発光をもつ酸化物系では世界最高レベルの速さであった[1, 2]。この高速蛍光寿命は、核医学診断装置などに用いられるシンチレータへの応用が強く期待できるものであった。一方で、発光量については、1万光子/MeV程度以上はバンドギャップエネルギーから期待していたが、そこまでは光らなかった。

当該材料では、 Ce^{3+} (3価)の5d-4f遷移が発光中心となるが、 Ce^{3+} が比較的簡単に固溶置換できるサイト、すなわち3価であり、また、同様のイオン半径を有する母材は当該材料には無い。そのため、 Sr^{2+} のサイトないしは Hf^{4+} のサイトに入ることになる。 Ce^{3+} は Ce^{4+} としても存在しやすく、その場合には Hf^{4+} のサイトに置換されると予想されるが、発光体としてみたときには、 Ce^{4+} は目的の発光を抑制する可能性がある。

この予想よりも小さい発光量を解明するために、今回の課題では、共添加前後でのCe添加の SrHfO_3 ないしはその周辺材料の Ce^{3+} の価数、および、Sr、Hfサイト周りでの変化などについて議論することを目標とする。

これにより新規材料の設計、最適な合成法などの確立がいち早く期待でき、迅速に、医療応用に向けた素子材料としての実用化、国産シンチレータの商品化が期待できる。

実験：

Ce 添加 SrHfO₃ および Ce/Al 添加 SrHfO₃ を放電プラズマ焼結法によって合成した。この時の合成温度は約 1700°C で、圧力は 100 MPa を印加した。育成したサンプルは図 1 のように透明であったが、Al 共添加していない材料については赤色透明であった。

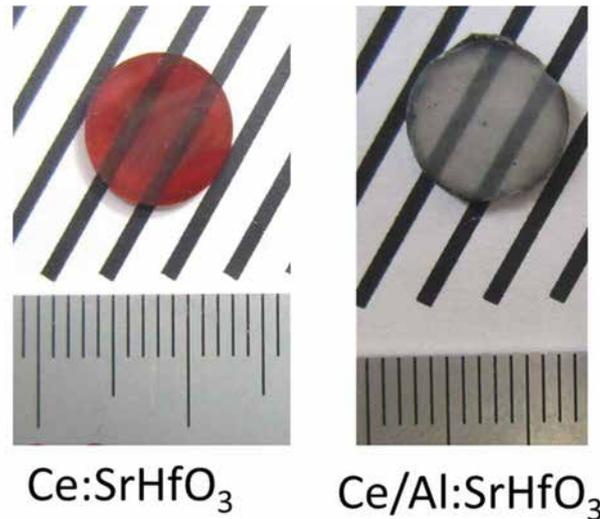


図 1 Ce 添加 SrHfO₃ および Ce/Al 添加 SrHfO₃ 透光性セラミックスの写真

これらのサンプルについて、Sr と Hf まわりの局所構造と Ce まわりのそれと価数を評価し、発光をつかさどる Ce³⁺ がどのサイトに多いのかを評価した。

ビームラインは BL14B2 で、Sr および Hf、それぞれ K 端および L₃ 端を XAFS 透過法で評価した。また、Ce については、K 端について蛍光法を用いて評価を行った。すべての評価は室温で、湿度なども室温条件のままとした。これにかかる装置は BL14B2 に備えてあるイオンチャンバー、半導体検出器などを用いた。

結果および考察：

SrHfO₃ のカチオンサイトは Sr²⁺ と Hf⁴⁺ であり、発光中心となりうる Ce³⁺ はその価数、さらにはイオン半径からも、Sr²⁺ と Hf⁴⁺ のどちらか一方的に入りやすいということは考えにくかった。そして、一部の Ce は Ce⁴⁺ になって、Hf⁴⁺ に入ることが予想されていたが、実際に Ce⁴⁺ になって存在していることが分かった (図 2)。

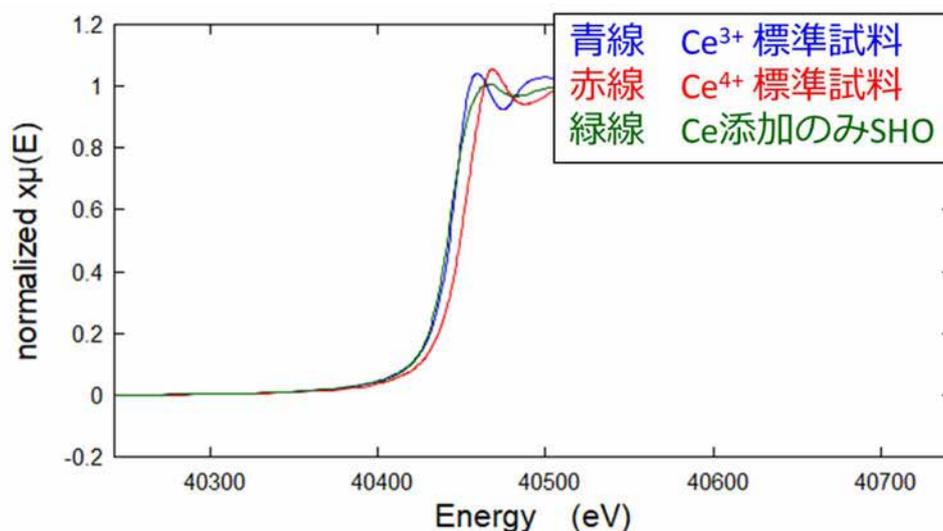


図 2 Ce 添加 SrHfO₃ の Ce K 吸収端付近での蛍光法での結果

また、Hf と Sr まわりの局所構造について調べたところ、広域 X 線吸収微細構造において、第 3 近接部分までの観測ができたが、Ce 周りのそれが、Hf と Sr のどちらか一方と完全に一致するという事は無かった。つまり、このことから、Ce は Sr と Hf サイトのどちらにも存在することが分かった。

また、Al 添加の有無によって、上記の結果に大きな差は無かった。当初、Al³⁺の効果により、電荷補償が働き、Al を添加することで、Ce³⁺が増え、一方で Ce⁴⁺が減るために、赤色の着色が抑えられると考えていたが、今回の結果は、そのような描像をサポートするものではなかった。なお、発光量としては Al³⁺共添加のほうが顕著に高い発光量を示していた。このことから Al³⁺の効果はあるものの、それは Ce⁴⁺が抑えられたからではないということが考えられる。

今後の課題：

赤色着色が抑えられ、発光量が向上する理由については、欠陥などの生成等の可能性も含めて、今後も研究を進めてゆく。また、この SrHfO₃ シリーズにおいて、発光量を高くするには、Sr²⁺ と Hf⁴⁺ どちらのサイトに Ce³⁺が入れば良いかについても考察を加えてゆく。Ce 濃度などの濃度はある程度振った中で、一番発光量の条件の良いものを選択したが、濃度と Ce³⁺が入りやすいサイトの依存性などについても調べてゆく。

参考文献：

- [1] S. Kurosawa *et al.*, *Rad. Meas.* **56** (2013), pp. 155-158.
- [2] H. Chiba, S. Kurosawa *et al.*, *Rad. Meas.* **90** (2016), pp. 287-291.