

酸化物ガラスシンチレータにおける発光中心の局所構造解析 Analysis of Local Coordination State of Emission Center in Oxide Glass Scintillators

正井 博和^a, 岡田 豪^b, 柳田 健之^b
Hirokazu Masai^a, Go Okada^b, Takayuki Yanagida^b

^a京都大学化学研究所, ^b奈良先端大学院大学
^aKyoto University, ^bNara Institute of Science and Technology

溶融急冷法により作製した Ce 含有ホウケイ酸塩ガラス中における Ce の価数を、19SSD を用いた XAFS 測定によって評価した。Ar 中で溶融したホウケイ酸塩ガラスは、主として 3 価の状態が存在しているが、化学組成がケイ酸リッチになるに伴い、Ce⁴⁺の割合が増加していることが明らかになった。XAFS 測定により得られた結果は、蛍光特性から推察される価数の蛍光と一致した。これらの結果は、高い発光効率を得るためのガラス組成の探索に有用であるといえる。

キーワード： 酸化物ガラス、セリウム、XAFS

背景と研究目的：

放射線を蛍光に変換するシンチレータ、輝尽性蛍光体や熱線量計といった放射線誘起蛍光材料は、医療、セキュリティ、環境計測、個人線量計、資源探査、基礎科学など、幅広い分野で応用されている。しかし、従来の放射線誘起蛍光材料の多くは、レアアースをホストマトリックスに含有したバルク結晶を用いているため、省資源・希少元素代替の観点から、新規部材が必要とされている。発光中心のみを直接励起する通常の蛍光材料と異なり、放射線発光部材はホストマトリックスからのエネルギー輸送という過程が存在する点が決定的に異なっている。特に、入射エネルギーの減衰過程における物理的解釈は非常に困難であり、学問的には未知の部分が多く存在するといえる。しかし、現実には、レアアースを主成分とするホストマトリックスが経験則によって実用されている、つまり、科学的裏付けがない状況で材料開発が行われている状況ともいえる。昨今の社会事情を鑑みると、放射線誘起蛍光材料はますますその必要性が高まっており、科学的裏付けに基づいた材料設計が望まれる。

一方、ガラスを用いた放射線検出部材は、結晶とは異なり、安価で大面積化が可能、また、賦形性に優れるためファイバ化などへの応用も容易という特徴を持つことが予想されるが、ガラスを用いた検出部材としては、Ce を発光中心として含有するサンゴバン社の Li-ガラスシンチレータが挙げられるのみである[1]。しかも、その発光特性、組成、および構造の相関については、詳細な検討はほぼ行われていない状況である。このような状況を鑑みると、現況の Li ガラスは、ガラス部材のメリットを生かし切れず、発光中心の局所構造とホストマトリックスの制御を制御することができれば、従来とは異なるガラススペースの新規検出部材としての展開が可能であると期待される。また、将来的な熱中性子検出応用を念頭においた場合、反応断面積が大きなリチウム、あるいは、ホウ素を材料の構成要素として持つことが必須である。近年、我々は、市販の Li ガラスと同様の化学組成を有する Ce 含有 34Li₂O-5MgO-10Al₂O₃-51SiO₂ ガラスを大気中で溶融することにより、着色がみられることを見出した[2]。この着色の原因は、目的の Ce³⁺に加えて、溶融中に Ce⁴⁺が一部生じたためであると考えられる。そのため、材料としてのシンチレーション特性は、市販品と比べて非常に低いものであった。一般に、Ce⁴⁺が生成し、可視域に吸収が生じれば、蛍光体として特性が低下することが判っているが、一見すると同じ透明性を有するガラスにおいても、X 線励起時の発光スペクトル(シンチレーション特性)の強度が異なっており、実際の構造を含めた詳細な議論が必要になってきている。このような背景を受け、本研究は、発光中心として、比較的短い蛍光寿命と高効率な発光を与える Ce³⁺に注目し、リチウムホウケイ酸塩ガラス中における Ce の価数を評価した。

実験：

測定用の Ce-ドーパ リチウムホウケイ酸塩(Li₂O-B₂O₃-SiO₂ : LBS)ガラス試料は、出発原料として Li₂CO₃, B₂O₃, SiO₂, および、Ce(OCOCH₃)₃·H₂O を用いて、雰囲気制御炉 Ar 中、1100°C で 30 分溶融を行ったガラス融液をステンレス板上にプレス急冷して得た。また、急冷ガラス作製後、示差熱分析により求めたガラス転移温度で除歪を行い、10 mm × 10 mm × 1 mm に切断後、両表面に光学研磨を施した。これらの試料は、SPring-8 での XAFS 測定前に、光吸収測定および蛍光測定をあらかじめ実施した。

XAFS 測定は、BL14B2 ビームラインで実施した。LBS ガラス試料中の Ce 濃度は、0.1 mol% ~ 2.0 mol%であったため、Si(111)面を結晶面として用い、19SSC を用いて蛍光法により Ce L_{III} 端を評価した。1 測定あたり 10 分かけて、高濃度試料(0.5 mol%以上)では 4 回、低濃度試料(0.1 mol%Ce)においては、17 回測定したデータをマージして用いた。

結果および考察：

図 1(a)に、濃度の異なる Ce を含有した LBS ガラス(組成 No.1)の Ce L_{III} XANES スペクトルを示す。比較として、3 価の出発原料である Ce(OCOCH₃)₃·H₂O および 4 価物質である CeO₂ のスペクトルも併せて示す。Ce 濃度に依存せず、3 価の出発原料と同様のスペクトル形状を示していることが判る。これらの試料における光吸収スペクトルからは 4 価に由来する吸収端のレッドシフト [2][3]が確認されなかったことから、ほぼ 3 価であるという予想を実証できたといえる。一方、図 1(b)には、0.5 mol% の Ce 濃度を含有する異なる LBS ガラス(組成 No.1 および No.2)と Ce(OCOCH₃)₃·H₂O の XANES スペクトルを示す。同様の Ar 中で溶融したガラスではあるが、SiO₂ 量の多い No.2 の LBS ガラスでは、No.1 組成の LBS ガラスを大気中に溶融した際に確認される、CeO₂ に由来する吸収が確認できる。この吸収の由来は、現在調査中であるが、ガラス溶融中のレドックス反応が Ce の価数に影響を与えていることが推察される。また、今回の結果より B₂O₃ を出発原料として含むガラス中に、より容易に Ce³⁺が存在しやすいことが実験的に明らかになった。

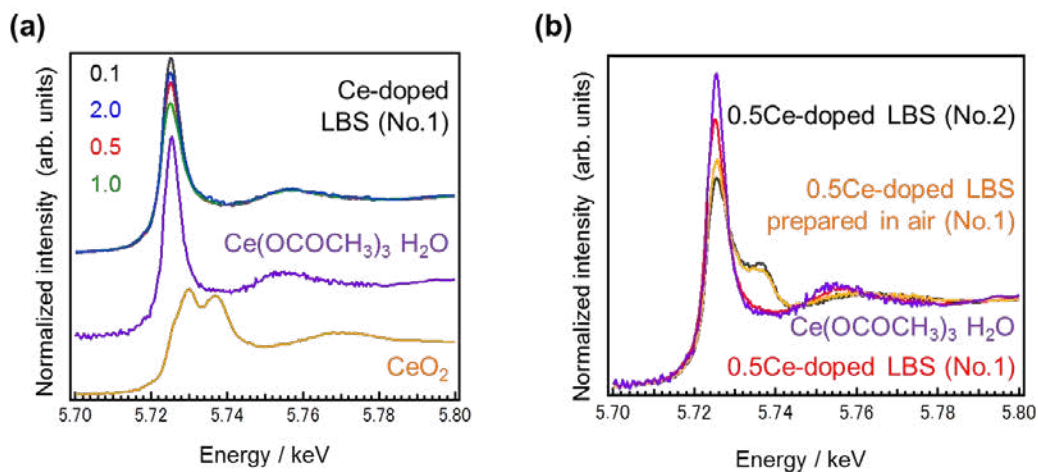


図 1. Ce ドーパリチウムホウケイ酸塩ガラスにおける L_{III} 端 XANES スペクトル (a). 濃度の異なる LBS ガラス、および、参照物質(Ce(OCOCH₃)₃·H₂O および CeO₂)の XANES スペクトル。濃度に依存せず、ほぼ 3 価状態であることがわかる。(b). 0.5 mol% Ce をドーパした異なる組成の LBS ガラスの XANES スペクトル、および、参照物質(Ce(OCOCH₃)₃·H₂O および大気中で溶融して作製した LBS ガラス)。溶融雰囲気のみならず、出発原料組成に依存して Ce の価数が変化することが判る。

参考文献：

- [1] K. Mizukami et al., *Nucl. Instrum. Meth. A*, **529**, 310 (2004).
- [2] T. Yanagida et al., *J. Non-Crystal. Solids*, **431**, 140 (2016).
- [3] H. Masai, T. Yanagida, *Opt. Mater. Express*, **5**, 1851 (2015).