

長波長領域への展開を企図したシンチレータ発光中心の開拓

奈良先端科学技術大学院大学 中内大介

Development of Scintillators Emitting Photons in the Long Wavelength Region

Daisuke Nakauchi

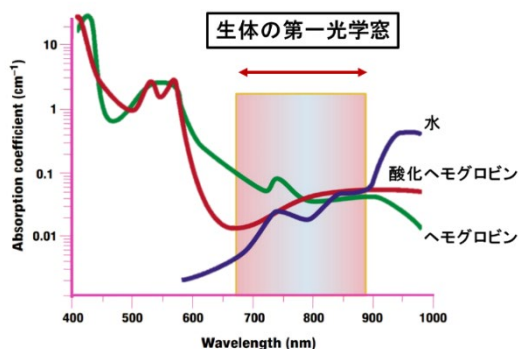
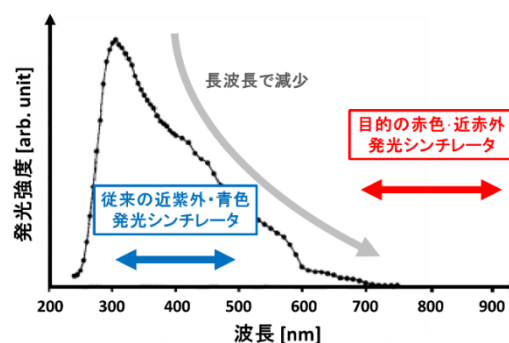
Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology

シンチレーション検出器は医療・セキュリティ・資源探査・環境計測・高エネルギー物理などに広く利用されており、放射線を多数の低エネルギー光子に変換するシンチレータと光子を電子に変換する光検出器とから成っている。本研究ではシンチレーション発光量と光検出器の量子効率の双方を高水準化することでエネルギー分解能が向上するという予測の下、Si-APDの感度に適した700-850nm付近の近赤外領域にて発光する材料開発を行う。単結晶サンプル合成から検出器評価までを垂直統合的に行い、662keVガンマ線を照射した際に高いエネルギー分解能を達成することを目標とする。

A scintillator is a material that exhibits luminescence when excited by ionizing radiations and has been playing an important role in radiation measurements such as medicine, resources exploration, security, astrophysics, and monitoring. In recent years, scintillators with near-infrared (NIR) luminescence have been attracting attention. In this study, Sm-doped alkali-halide crystals were prepared, and the scintillation properties such as emission spectra, decay profiles, and pulse height were investigated. Under X-ray irradiation, a broad band can be observed at 680 nm, that indicates that the major origin is due to 5d-4f transitions of Sm^{2+} . The decay curve is approximated by one exponential function with the decay time of 10 μs , and the decay time constant is typical for the Sm^{2+} . From the pulse height of ^{137}Cs γ -rays, the 0.1% Sm: SrCl_2 shows the light yields of 33,000 photons/MeV, which is comparable or higher in comparison with conventional scintillators such as Ce: Lu_2SiO_5 .

1. はじめに

シンチレータは放射線照射時に数 eV 程度の光子を放出する蛍光材料であり、医療診断装置やセキュリティ装置をはじめ、資源探査、環境調査、宇宙物理などの幅広い用途に利用されている。一般的にシンチレータに求められる特性としては、高いシンチレーション発光量、短い蛍光寿命、高いエネルギー分解能、高い実効原子番号などが挙げられるが、すべての特性を高水準で満たす材料は存在しないため、目的用途における優先度の高い特性を選択する必要がある。シンチレーション検出器は放射線を光子に変換するシンチレータと、光子を電気信号に変換する光電子増倍管やフォトダイオードなどの光検出器から構成される。光子から電気信号への変換効率は光検出器の量子効率に依存しており、従来シンチレーション検出器に導入されてきた光電子増倍管は光電変換素子にバイアルカリを用

図1. 血液の吸収スペクトル¹⁾。図2. チェレンコフ光の波長²⁾。

いているため、300-450nm 付近の近紫外・青色領域において高い量子効率を示す。その波長感度に適合するように代表的なシンチレータもまた紫外・可視領域で発光する材料を中心に開発されており、シンチレーション検出器に搭載されている。

これらの従来の研究に加えて近年では赤色・近赤外領域で発光を示すシンチレータの研究が着目されつつある。このようなシンチレータの応用先として期待されている用途の一つはバイオイメージングである。図1に示すように700-900nmの波長は生体の第一光学窓と呼ばれ、水や血液等の人体軟組織に対して高い透過性を有するため、放射線治療時における *in vivo* (生体内埋植) 型のリアルタイム線量計測など医療分野での応用が期待されている。二つ目の用途としては高線量計測である。原子炉や放射線治療時のような高線量場のモニタリングを行う場合、検出器部材として用いる光ファイバーやシンチレータ自体が放射線損傷を起こすことで正確な線量計測が困難になることや、検出器に到達する光子数のロスが生じるなどの問題がある。一般的にこのような放射線損傷では紫外可視領域の透過率が著しく低下するため、対策として放射線損傷の影響が少ない赤色・近赤外領域で発光を示すシンチレータは非常に有効であると考えられる。それに加えて、原子炉では核反応で生じた超光速の粒子放射線によりチェレンコフ光が放出されることが多い。図2に示すように、発生するチェレンコフ光は近紫外領域から長波長に行くにつれて強度は小さくなる。前述したように従来型シンチレータは近紫外・青色で発光するものが大半であるため発光波長と重なるチェレンコフ光がノイズになり易いが、赤色・近赤外光子は比較的チェレンコフ光との弁別が容易になることが予想される。

製品化されているシンチレータの中で最高の発光量を示す $\text{Eu}:\text{SrI}_2$ をはじめ、近年開発されたシンチレータのほとんどが希土類イオンを発光中心として導入している。 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{2+} などの希土類イオンは紫外・可視領域においてパリティ許容の 5d-4f 遷移由来の発光を示し、高い発光強度とナノ秒オーダーの短い蛍光寿命を示すシンチレータが多く発見されている。これらの発光波長は結晶場の影響を受けるためホスト材料によって多少異なるが、典型的には 300-500nm 付近にブロードな発光ピークを示す。この発光波長は先述した一般的な光電子増倍管の感度波長と一致しており、従来のシンチレータにとっては非常に有用な発光中心の一つであるため、非常に盛んに研究が行われている。しかしながら、他の希土類イオンは真空紫外や近赤外付近において 5d-4f 遷移由来の発光を示すため、光検出器の波長感度の観点からほとんど検討はなされていない。 Sm^{2+} もまた短い蛍光寿命を示すパリティ許容の 5d-4f 遷移由来の発光を示すが、その発光波長は 700-

800nm 程度の比較的長波長で観測されることが報告されている^{3),4)}。660nm 以上の長波長におけるバイアルカリ光電面の光電子増倍管の量子効率³⁾は1%以下であるため、シンチレータ材料開発だけでなく蛍光体分野においてもレーザー用途のNd³⁺やYb³⁺を添加したガーネット酸化物以外はあまり報告がなされていない。そのため、放射線計測分野内外を問わず高い新規性を有すると考えられる。また、光検出器には従来のバイアルカリ光電面の光電子増倍管の代わりにSi-APD(増幅機能を有するフォトダイオード)を用いることで同様にデータ解析を行うことが可能である。Si-APDは500-850nm付近で80%以上の高い量子効率を有しており、光電子増倍管の量子効率(~40%)よりも遥かに高い。光電変換素子によって発生するキャリア数はシンチレーション発光量と光検出器の量子効率の乗算となり、それに応じてエネルギー分解能が向上するため、良好な特性を有するSm²⁺添加シンチレータの開発に成功した場合、エネルギー分解能の面でも優れたシンチレータが得られることも特徴である。

以上の理由から本研究ではSmを用いることで600-800nmの発光波長領域において既存材料と同等の発光量を示すシンチレータの開発を目的とした。Smは2価よりも3価がエネルギー的に安定であるため、多くの場合3価の価数状態で宿主材料に導入される。しかし、Sm²⁺(1.27Å)とイオン半径の近い2価の固溶サイトであるSr²⁺(1.26Å)を含む宿主材料と共に還元条件下で処理することでSm²⁺として導入することが可能となる。今回はSmを添加したハライド単結晶を還元条件下で合成し、Sm²⁺の5d-4f遷移由来の発光を発現させることで赤色発光シンチレータを開発した。

2. 実験方法

本研究ではSm²⁺を発光中心に用いて、希土類イオンが2価の価数状態で安定して固溶されやすいハロゲン化アルカリ土類金属を宿主材料として材料探索を行った。試験検討を行った組成のうちSrCl₂およびSrBr₂の検討結果について記載する。検討は以下に示すように合成・光学特性評価・シンチレーション特性評価を行い、各工程の結果をフィードバックしながら検討を行った。

本研究ではシンチレータ用単結晶の合成法として一般的に用いられる垂直式ブリッジマン法を用いてサンプルを開発した。本手法は図3に示すように一端の細くなった坩堝容器中に原料粉末を入れて全て熔融させた後、温度勾配を有する電気炉内にて徐々に引き下げることで細い先端部から徐冷させて結晶育成する手法である。今回実施するハロゲン化物は潮解性を有するため、容器は石英管を用いて原料粉末を真空封入した。合成に係る一連の作業は3日程度で行うことができ、熔融温度や育成速度などを変化させて結晶育成条件の最適化を行った。

合成した単結晶サンプルの一部を用いて粉末X線回折の測定を行い、目的化合物が不純物を含まない単相で得られていることを確認した。蛍光X線による解析を行って発光中心元素として加えた添加剤の仕込み濃度と実濃度の差を観測することで、添加剤の固溶

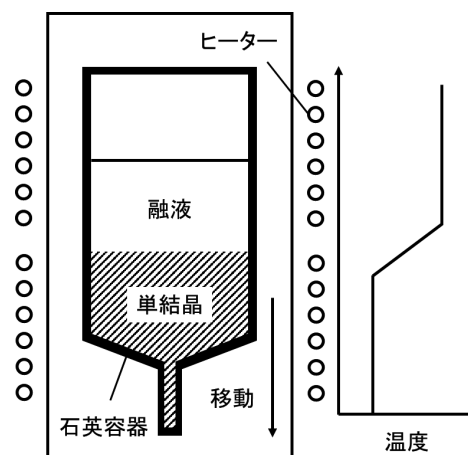


図3. ブリッジマン炉の概略図。

を確認した。

透過・吸収スペクトル、フォトルミネセンス励起・蛍光スペクトル、フォトルミネセンス発光量子収率、フォトルミネセンス蛍光寿命などの基本的な光学特性を評価することで、結晶中の添加剤の価数変化の影響を観測する。Smは複数の価数状態(3価、2価)をとる可能性があるため、これらの評価によってその存在比を簡易的に確認した。

シンチレーション特性として、放射線照射時の発光スペクトルを測定することで発光波長が目的とする赤色から近赤外の長波長領域であるかを確認した。次にX線照射時の減衰曲線から蛍光寿命を導出して、応用先に適用可能かどうかを評価するとともに、フォトルミネセンスにおける蛍光寿命と比較して宿主材料から発光中心へのエネルギー輸送効率や発光効率の違いを比較した。入射放射線1MeVあたりの放出光子数であるシンチレーション発光量を決定するために、 ^{137}Cs などの放射性同位体から放出される γ 線照射時のパルス波高分布スペクトルを測定した。各シンチレーション特性の測定では研究室にて構築した測定系を用いて評価を行った^{5),6)}。

これらの一連の評価は研究室にて一貫して行い、合成・光学特性評価・シンチレーション特性評価を繰り返すことで目標性能の達成を試みた。

3. 結果および考察

様々な濃度で微量添加した Sm^{2+} を発光中心に用いて、イオン半径が近くSmイオンが2価の価数状態で安定して固溶されやすい Sr^{2+} サイトを有する SrCl_2 および SrBr_2 について単結晶サンプルの合成検討を行った。合成したサンプルは評価のため切断および片面研磨により図4のような小片へ加工した。サンプルは無色透明の外観をしており、354nmの紫外線を照射することにより目視で赤色発光を観測することができた。これらのサンプルは粉末X線回折測定により単相で得られており、不純物相が無いことを確認した。

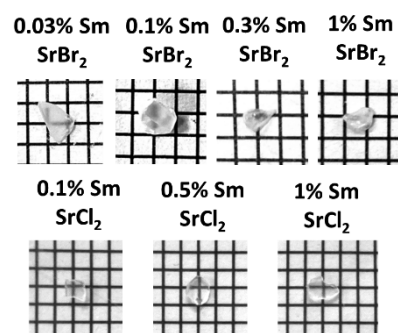


図4. 合成したサンプル。

目標とする波長領域の発光が得られているか確認を行うためにサンプルに対してX線を照射した。合成したサンプルの発光スペクトルを図5に示す。すべてのサンプルにおい

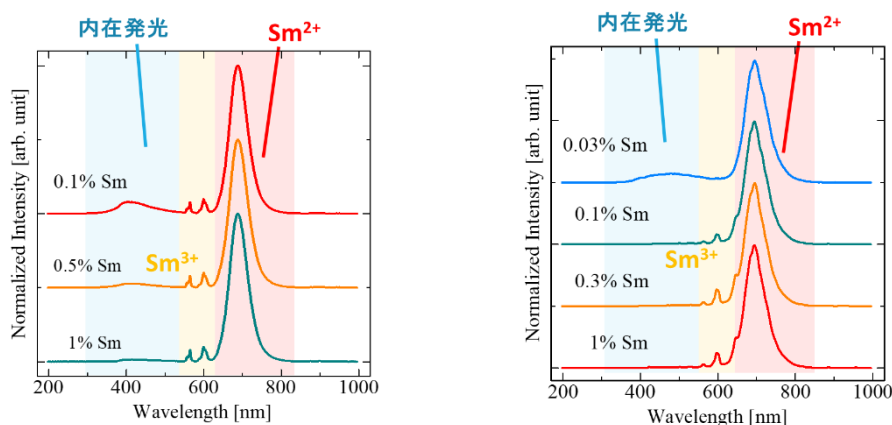


図5. X線照射時のシンチレーション発光スペクトル。(左) $\text{Sm}:\text{SrCl}_2$ (右) $\text{Sm}:\text{SrBr}_2$ 。

て700nm付近の Sm^{2+} と思われる発光が主要であるものの、短波長域に自己束縛励起子と考えられるブロードな発光ならびに600nm付近に Sm^{3+} 由来と思われるシャープな発光が観測された。主要な発光起源を特定するためにパルスX線を用いたシンチレーション蛍光寿命測定を行ったところ、得られたすべての減衰曲線が一成分の指数関数によって近似することができ、減衰時定数は Sm^{2+} の5d-4f遷移由来の発光として妥当な10 μs 程度であった。また、減衰時定数においてSmの濃度依存性は観測されなかった。

定量評価ならびに γ 線計測応用への適正試験として ^{137}Cs からの γ 線源を用いた波高分布解析を行った。得られた波高分布スペクトルを図6に示す。いずれのサンプルも662keVに対応する光電吸収由来のピークが観測され、20,000photons/MeV⁷のシンチレーション発光量を示す $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ との相対値より発光量を算出した。サンプル中では0.1% Sm: SrCl_2 サンプルが最も高い33000photons/MeVの発光量を示しており、 SrCl_2 および SrBr_2 ともに発光量子収率と同様に濃度と共に減少する傾向が見られており、Sm添加濃度0.1%前後において最適であることが示唆された。

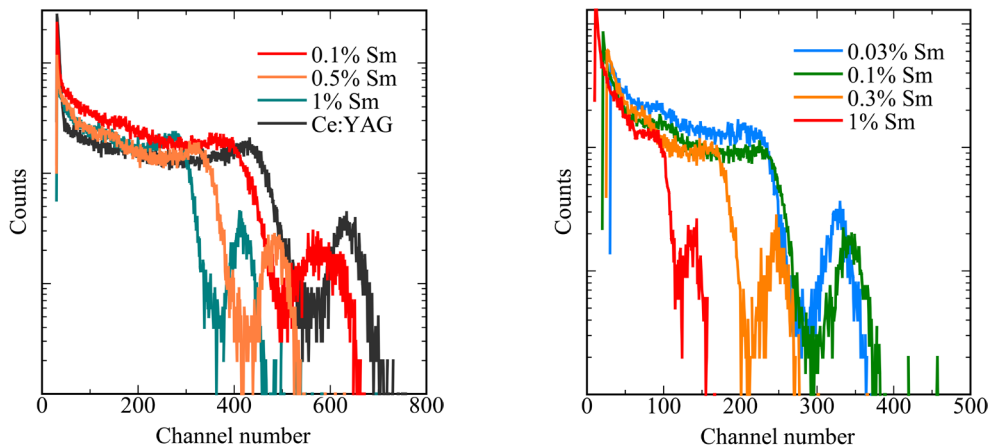


図6. ^{137}Cs からの γ 線(662keV)照射時の波高分布スペクトル。(左) $\text{Sm}:\text{SrCl}_2$ (右) $\text{Sm}:\text{SrBr}_2$ 。

4. まとめ

本研究では原子炉モニタリングなどの高線量場における計測を目指して初めて発光中心として Sm^{2+} に着目し、これまで報告されていなかった新規材料開拓に挑戦した。 Sm^{2+} の5d-4f遷移由来の赤色発光はシンチレーション検出器として γ 線計測に十分な応答速度を示しており、従来品として γ 線計測応用に最も用いられてきた $\text{Tl}:\text{NaI}$ の発光量40000photons/MeVに匹敵する優れたシンチレーション発光量を赤色発光領域にて実現することができた。本研究はシンチレーション検出器の中で特に蛍光材料部分に特化した研究であり、光検出器や増幅回路の最適化は行っておらず、検出器として更なる改善の余地がある。以上の成果は国際論文誌にて発表を行った^{8),9)}。

5. 謝辞

本研究テーマは公益財団法人日本板硝子材料工学助成会の助成を受けて研究を行いました。財団ならびに関係各所の皆様に厚く御礼申し上げます。

6. 参考文献：

- 1) R. Weissleder, *Nat. Biotechnol.* **19** [4], 316 (2001).
- 2) J. Varmuza, M. Krbal and K. Katovsky, in *Proceedings of the 2014 15th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE)* (IEEE, 2014) pp. 733.
- 3) A. Edgar, C. R. Varoy, C. Koughia, G. Okada, G. Belev and S. Kasap, *J. Non. Cryst. Solids* **377**, 124 (2013).
- 4) G. Okada, J. Ueda, S. Tanabe, G. Belev, T. Wysokinski, D. Chapman, D. Tonchev and S. Kasap, *J. Am. Ceram. Soc.* **97** [7], 2147 (2014).
- 5) T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto, H. Yagi and T. Yanagitani, *Opt. Mater. (Amst)*. **35** [12], 2480 (2013).
- 6) T. Yanagida, Y. Fujimoto, T. Ito, K. Uchiyama and K. Mori, *Appl. Phys. Express* **7** [6], 062401 (2014).
- 7) T. Yanagida, H. Takahashi, T. Ito, D. Kasama, T. Enoto, M. Sato, S. Hirakuri, M. Kokubun, K. Makishima, T. Yanagitani, H. Yagi, T. Shigeta and T. Ito, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **52** [5 III], 1836 (2005).
- 8) D. Nakauchi, Y. Fujimoto, T. Kato, N. Kawaguchi and T. Yanagida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60** [9], 092002 (2021).
- 9) D. Nakauchi, Y. Fujimoto, T. Kato, N. Kawaguchi and T. Yanagida, *Crystals* **12** [4], 517 (2022).