

近赤外発光シンチレータの創製

東北大学 未来科学技術共同研究センター 黒澤俊介

Frontier of Novel Red and Infrared Scintillation Materials

Shunsuke Kurosawa

New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

赤色・近赤外発光シンチレータという新しい分野の開拓のため、 A_2MI_6 (A: および M はそれぞれアルカリ金属、および Hf や Zr など) といった結晶材料をブリッジマン法にて育成して、その光学特性を調べた。その結果 Cs_2HfI_6 、 Rb_2HfI_6 および K_2HfI_6 の発光量がそれぞれ、おおよそ 60,000、40,000 おおび 33,000 光子 /MeV であった。結晶構造なども解明し、系統的かつ網羅的な赤色・近赤外発光シンチレータの調査を行うことができた。

Optical properties for halide compounds with chemical formula A_2MI_6 (A: alkali metal, M: tetravalent metal) were investigated as red and infrared emitting scintillators. The scintillation light outputs of Cs_2HfI_6 , Rb_2HfI_6 , and K_2HfI_6 were estimated to be approximately 60,000, 40,000, and 33,000 photons/MeV, respectively.

1. はじめに

シンチレータは放射線(主に、ガンマ線)を検出可能な可視光程度のエネルギーに変換する素子であり、食品や放射能ホットスポットの線量モニタのほかに、医療や資源探査など多くの分野に使われている。シンチレータとは放射線によって励起された電子が脱励起の際に蛍光を生じる物質のことで、光検出器と組み合わせることで放射線検出素子として利用されており、高発光量・優れたガンマ線エネルギー分解能($\Delta E/E$ 、値が小さい方がよい)が多く応用で求められている。

発光量や $\Delta E/E$ (発光量の $-1/2$ 乗に比例) を向上させるためには、発光量がバンドギャップエネルギー (E_{gap}) と反比例の関係にあることから、 E_{gap} を小さくすればよいが、一方で小さくすると Ce^{3+} 、 Eu^{2+} などの発光中心(紫外線～緑色発光、550nm 以下の波長)の励起準位が、伝導帯と被ってしまい、消光してしまう問題があった(図 1)。そのため、従来の Ce^{3+} や Eu^{2+} といったの許容遷移を発光賦活剤として添加する方法での発光量や $\Delta E/E$ の向上には限界があった。

2015 年に表 1 のように、世界最高レベルの $\Delta E/E$ を持つ Cs_2HfCl_6 (CHC) が我々を含むいくつかのグループで発見された^[1,2]。CHC は原子番号の大きい Hf を含むためガンマ線の検出効率が大きく、Hf は放射性同位元素の自然存在量がほぼ皆無で自己放射能が無視でき、福島等での環境モニタ、ガン診断などの核医学等への応用が強く期待されている。CHC の発光機構は $[HfCl_6]^{2-}$ での電荷遷移(CT)発光^[1] か、自己束縛励起子(STE)発光^[3] か論争があるが、いずれにしても母材発光でここまで明るいシンチレータは初めてであった。

ガンマ線の検出効率は計測の信頼性向上や計測時間の短縮化の観点から必要とされる重要な特性である。当該効率は、本書では光電吸収(全吸収)の断面積で表しており、本断面積はシンチレータ材料の有効原子番号の4-5乗に、そして密度の1乗に比例する。より詳しいガンマ線の検出効率については、コンプトン散乱などの効果や結晶のサイズなどに依存するため、個々の素子でモンテカルロシミュレーションなどでの計算や実測で求めるが、ここでは1つの指標として光電吸収による検出効率を算出し表1にまとめている。CHCは他のハロゲン化物シンチレータなどに比べても、2倍程度の検出効率がある。

そこで、このCHCを出発点に、従来のシンチレータの発光よりも長い赤色や近赤外発

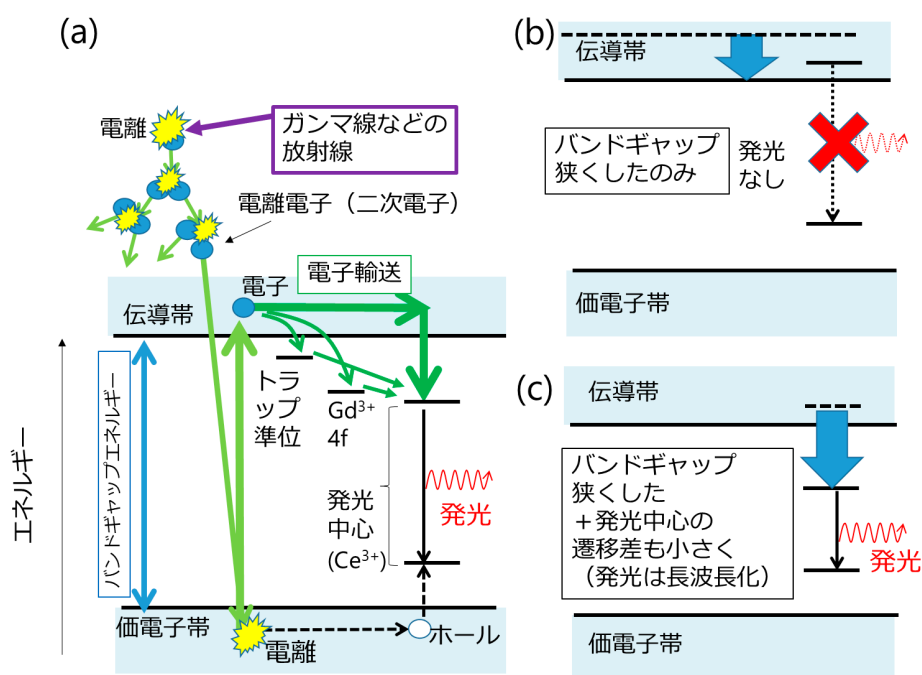


図1 シンチレータの発光機構(a)、バンドギャップを狭くしたときの消光の様子(b)、および発光中心も調整して消光を回避する概念図(c)

表1 各種シンチレータの性能

材料名	発光量 [光子/MeV]	発光波 長[nm]	$\Delta E/E$ [%] (注3)	検出効 率(注1)	蛍光寿命 [ns]	E_{gap} [eV]	備考
Tl:NaI	40,000 ×	420 ×	7	1 ×	230	5.5	
Ce:Lu ₂ SiO ₅	25,000 ×	420 ×	10	5.5◎	40	6.3	
Eu:SrI ₂	80,000- 100,000 ○	420 ×	3	1.2 ×	30	5.2	
Ce:LaBr ₃	60,000 ○	380 ×	3	1.1 ×	30	5.9	自己放射能有×
CdTe 半導体	-	-	2		-	1.44	
Cs ₂ HfCl ₆ (CHC)	54,000 ×	400 ×	3	1.8◎	4370	6.2	
Cs₂HfI₆ (CHI)	60,000 ○	700◎	4 (注4)	2.0◎	1900	3.9	赤色発光 本研究対象

(注1) $Z_{eff}^4 \rho$ で Tl:NaI の値を 1 とした、単位体積あたりの検出効率(ただし、 Z_{eff} 、 ρ はそれぞれ有効原子番号、密度)。(注2) 本研究の応用先のひとつである図3にある応用に対して◎：非常に最適、○：適合、△：強いて言えば適合、×：不適で評価、(注3) $\Delta E/E$ ：エネルギー分解能(662keV, 半値全幅)、 E_{gap} ：バンドギャップエネルギー、(注4) 結晶育成技術を現在改良中で、より優れた値を得られる可能性あり。

光を実現できれば、 E_{gap} をさらに小さくでき、発光量などの向上が大いに期待できることに着想した。発光量が向上すれば、その結果として $\Delta E/E$ の向上も期待できる。本研究の最終目的は、発光量の向上を行うことで、シンチレータの唯一の欠点である $\Delta E/E$ を改善し、CdTe 半導体に匹敵する $\Delta E/E$ をもつシンチレータを開発することであり、当該研究期間の中では、CHC と同様の結晶構造を有する結晶に注目して、①どこまで発光波長を長く(発光遷移エネルギーを小さく)できるか探索を行うこと、②波長の長波長化と結晶構造の関係性を明らかにすること、および、③ E_{gap} を小さくするような(元素)組成の探索である。

2. 実験方法

図2のようなブリッジマン法により、次の1式で表される結晶を育成した。具体的には、候補材料と原料粉末が潮解性を有する場合が多いことから、原料粉末を湿度の低い環境(ドライ環境)において秤量、混合を行い、ガラスアンプルに封じ切って、ブリッジマン法炉にセットして育成を行った。育成後は、切断と研磨をドライ環境で行い、必要に応じてパッケージ化を行った。



育成後については粉末X線回折のほか、X線結晶構造解析を実施した。紙面の都合から詳細については^[4]などを参考されたい。

パッケージ後に透過率、発光・励起スペクトルの測定を実施して、基礎的な光学特性を取得した。透過率の測定には紫外-可視分光光度計(V-530, JASCO)を用いた。また発光および励起スペクトル測定には分光器等を組み合わせ実施した(C9920-02G, Hamamatsu Photonics K.K.)^[5]。また、X線励起による発光波長についても、X線源(Mini-X, AMPTEK)とCCD分光器(DU420-OE, ANDOR)を用いて実施した。

シンチレーション光子の発光量について、Si-アバランシェフォトダイオード(Si-APD)を用いたシングルフォトンカウンティング法による評価を行った。ここでサンプルを

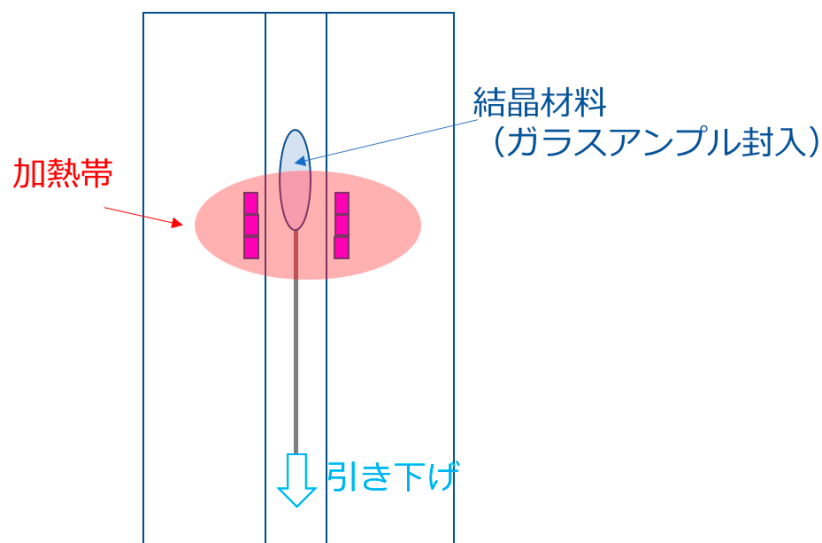


図2 ブリッジマン法の概念図

Si-APD (S8664-1010, Hamamatsu Photonics K.K.)の光電面に光学グリスを介して接続した。ここで、反射材としてテフロンテープを用いた。ガンマ線照射によって発光したシンチレーション光は、Si-APDで検出され、信号はプリアンプ(MODEL 581K, CLEAR-PULSE)によって増幅し、時定数 $20\mu\text{s}$ の波形整形器(572A, ORTEC)で整形、多重波高分析器(Pocket MCA 8000D, Amptek)を用いてデジタル情報に変換されパソコンに記録した。ここで発光量評価のため、 ^{57}Co 線源からの 14.4keV を Si-APD にシンチレータサンプル無しで照射させた。発生した信号に相当する光電子の数は予め分かっているため、この信号からシンチレータサンプルを Si-APD に付したときの発光量を評価することができる。

3. 結果と考察

育成した結晶については目的の結晶相を得ることができ、これらの結晶構造を解析したところ、1式で表される組成については0次元ペロブスカイト型をもつことが分かった。これらは M で表される元素(Hf ないしは Zr)を中心に6つのヨウ素が配位する八面体構造が存在し、近接同士の八面体構造($[\text{HfI}_6]^{2-}$ の構造)でヨウ素を一切共有しない構造であった^[4]。

このような0次元ペロブスカイト型では、励起子の量子閉じ込め効果により、発光効率が上がることを期待されている。当該材料でそのような効果が得られているかは未確定ではあるが、実際に表2の通り、高い発光量を得ることができ、合わせてエネルギー分解能も優れたものであった。特に、 Cs_2HfI_6 、については表1にも記載した通り、発光量において既存の青色発光シンチレータと比べても世界最高レベルであることが分かってきた。

これらの材料は発光波長も 700nm 程度であり。赤色・近赤外線発光シンチレータという新しい分野を切り開く材料であることが分かった。1式で M サイトに Zr を用いると放射線や紫外線などの励起によって発光は見えるものの、その発光量は小さく、当該方法による評価では評価が難しい結果になった。Hf と Zr では、蛍光寿命も大きく異なり、Zr のほうが1桁程度以上長かった。そのため、Zr に置換することで発光効率が下がると示唆されるが、そのメカニズムについては現在調査中である。

表2 発光特性の結果

	発光波長 [nm]	発光量 [光子/MeV]	エネルギー分解能 (FWHM at 662 keV) [%]
Cs_2HfI_6 ,	~700	~60,000	~4.9
Rb_2HfI_6 ,	~725	~40,000	~7.4
K_2HfI_6 ,	~725	~33,000	~8.8
Cs_2ZrI_6 ,	~700	明確なピークが見えず評価不可	-
Rb_2ZrI_6	~720	明確なピークが見えず評価不可	-
K_2ZrI_6	~720	明確なピークが見えず評価不可	-

そもそも、発光起源については、電荷遷移もしくは自己束縛励起子発光が寄与していることがわかりつつあるが、その断定までには至っていない。なお、これらの材料については、まだ透過率が50%程度のものも多く、結晶育成の向上によって発光量やエネルギー分解能といった性能も収束し、より正確な発光機構などの議論ができると考えている。なお、本研究の多くは^[4]にまとめられているので、参照されたい。

なお、既存の赤色発光体としては、ルビー(Cr 添加 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) などがあるが、これらは発光賦活剤の電子遷移が発光起源となっている。そして、これらの蛍光寿命は通常 100 μs 程度以上と長いため、シングルフォトンカウンティング法による発光量評価が難しい上に、その発光効率も低いことがある。一方で、本研究は母材そのものからの発光であり、新しい発光機構であり、蛍光寿命は 2 μs 程度であることもあり、そしてその発光効率も高いことが分かった。

末尾ながら、開発した赤色・近赤外発光シンチレータは、廃炉が進む東京電力ホールディングスの福島第一原子力発電所の炉内の線量率調査に使える可能性を見出している。そして現場適用の実績も得られ(図3)^[6]、より進んだ調査方法の開発や福島以外での適用などを黒澤らは進めることが期間中にできた。このように新たに創成した赤色・近赤外線シンチレータの分野は、その産声を上げた直後から産業応用・社会実装といった下流への効果をもたらしている。

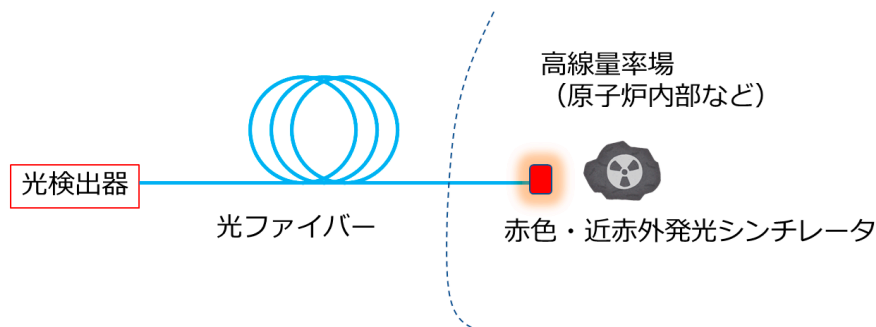


図3 赤色・近赤外発光シンチレータの応用の一例
(高線量率場でのリアルタイム線量計測)

4. 結論

本研究では、赤色・近赤外シンチレータの開発に焦点をあてて、系統的かつ網羅的な調査を進めた。その結果 Cs_2HfF_6 、 Rb_2HfF_6 および K_2HfF_6 の発光量がそれぞれ、おおよそ 60,000、40,000 おおび 33,000 光子 / MeV であった。結晶構造なども解明し、さらなる発光量の向上を目指した指針を得るための資料を集めることができた。また、これらの知見をもとに、社会実装なども進めることができた。赤色・近赤外シンチレータの開発は黎明期であるため、より多くの材料開発、結晶育成法の最適化、発光機構の解明など多くのフロンティアが存在し、今後もこれらの最前線に立ち続ける所存である。

謝辞

本研究にあたっては、(公財)日本板硝子材料工学助成会の多大なる援助を賜りましたので、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1]. **Shunsuke Kurosawa**, Shohei Kodama, Takahiko Horiai, Yasuhiro Shoji, Akihiro Yamaji, Yuji Ohashi, Yuui Yokota, Kei Kamada, Akira Yoshikawa, Cesium Hafnium Chloride Scintillator Coupled with an Avalanche Photodiode Photodetector, Journal of Instrumentation 12 (2017) C02042.
- [2]. Arnold Burger, Emmanuel Rowe, Michael Groza, Kristle Morales Figueroa, Nerine J. Cherepy, Patrick R. Beck, Steven Hunter, Stephen A. Payne; Cesium hafnium chloride: A high light yield, non-hygroscopic cubic crystal scintillator for gamma spectroscopy. Appl. Phys. Lett. 107 (14) (2015) 143505
- [3]. B. Kang and K. Biswas, Carrier Self-trapping and Luminescence in Intrinsically Activated Scintillator: Cesium Hafnium Chloride (Cs_2HfCl_6) J. Phys. Chem. C 120 (2016) 12187
- [4]. S Kodama, **S Kurosawa (責任著者)**, K Fujii, M Yashima, A Yamaji, A Yoshikawa, Structure analysis and luminescence properties of red-emitting iodide scintillators with potassium-hexachloroplatinate (IV) type structure, Journal of Alloys and Compounds 970 (2024) 172506
- [5]. **Shunsuke Kurosawa**, Yuui Yokota, Yoshio Yanagida, Jan Pejchal, Akihiro Yamaji, Yasuhiro Shoji, Kei Kamada and Akira Yoshikawa, Optical properties of a Nd-doped SrBr_2 crystal grown by Bridgman technique, Journal of Crystal Growth 393 (2024) 163 – 166
- [6]. 東京電力福島第一原子力発電所における事故の分析に係る検討会 第 21 回会合資料
<https://www.nra.go.jp/data/000358697.pdf>