

複合アニオン透明セラミックスシンチレータの開発

奈良先端科学技術大学院大学 河口範明

Development of Mixed-Anion Transparent Ceramic Scintillator

Noriaki Kawaguchi

Nara Institute of Science and Technology

タリウム系ハロゲン化物透明セラミックスを調査対象として、複合アニオン化合物のシンチレーション特性について検討した。様々な組成、作製条件でサンプルを試作した結果、 $\text{Tl}:\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x=0-1$) セラミックスにおいて、シンチレーション特性が評価可能な水準の複合アニオン化合物サンプルを作製することに成功した。特性を評価した結果、アニオン比の違いにより、特定組成で極大値があるといった極端な特性のサンプルが得られることなく、中間的な特性のシンチレータ材料が得られることがわかった。

We have studied mixed-anion compounds as scintillation materials by investigating thallium-based halide transparent ceramics. As a result of the sample preparation under various compositions and conditions, we succeeded to develop $\text{Tl}:\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x = 0-1$) ceramics as mixed-anion compound samples which show sufficient scintillation properties for this purpose. As a result of evaluating the properties of mixed-anion compound ceramics, there were no samples showing a maximum performance in a specific composition due to the difference in anion ratio. It was possible to obtain a scintillator material showing the intermediate performance between each compound by mixing anions.

1. はじめに

シンチレータは不可視な放射線を紫外可視光子に変換する蛍光体の一種である。光電子増倍管やシリコン受光素子といった光検出器と組み合わせることで放射線検出器として用いることができ、医用画像診断装置、セキュリティ検査、資源探査、環境計測、基礎物理などの幅広い分野で利用されている¹⁾。どの放射線種を計測するかによって放射線とシンチレータとの相互作用の種類が異なることもあり、これまで多様なシンチレータが開発されてきた。例えば、レントゲン、X線CT、陽電子放出断層撮影などの医用画像診断においてはX線、ガンマ線が計測対象となり、シンチレータには可能な限り大きい実効原子番号 (Z_{eff}) と密度が求められる。近年では希土類元素を含む物質がシンチレータとして主に利用されているが、次世代の医用画像診断装置におけるX線、ガンマ線用シンチレータにおいては、さらに Z_{eff} と密度が大きく、発光効率の高い新材料が求められる²⁾。その理由は、シンチレータの Z_{eff} と密度が大きくなると放射線の検出効率が向上するため患者の被ばく量を低減させることができ、発光効率を向上させると診断画像の解像度の向上させることができるためである。

本研究では新材料の候補として、これまでに系統的な研究が行われてこなかったタリウ

ム (Tl) 系ハロゲン化物の複合アニオン透明セラミックスシンチレータに着目した。Tlは原子番号 81 の重元素で、高い X 線、ガンマ線検出効率が期待できる。また、ハロゲン化物の中でも塩化物、臭化物、ヨウ化物はバンドギャップエネルギーが比較的小さいことから、発光効率に相当する放射線の単位エネルギー吸収量当たりの発光量 (Light yield) が高い傾向があることが知られている。そのため Tl (Cl, Br, I) 系材料も高いシンチレーション強度が得られるものと期待される。また、伝統的な無機材料研究においてはカチオン置換による材料探索はよく行われてきたが、従来はアニオンにはあまり着目しない場合が多かった。そのような中、近年、新たな材料設計指針として複数のアニオンを含有する複合アニオン化合物が注目を集めている³⁾。複合アニオン化合物のシンチレータ応用についてはまだほとんど調査されておらず、その点で本研究は大変興味深い。複合アニオン化合物について検討する場合、融液成長による単結晶育成では各構成元素の偏析現象によって目的組成のサンプルが得にくい懸念があったため、放電プラズマ焼結 (SPS) 法⁴⁾による透明セラミックスサンプルを検討した。セラミックスの場合、偏析現象は生じにくく、目的組成の化合物が得やすいものと期待される。

本研究はこのような Tl 系ハロゲン化物の複合アニオン透明セラミックスシンチレータの調査を通じ、複合アニオン化合物のシンチレータ応用の可能性について調査すると共に、良好な新規シンチレータ材料を開発することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 サンプル作製

サンプルの作製は SPS 法により行った。Fig. 1 に SPS 法の模式図を示す。SPS 法は機械的な加圧とパルス通電加熱による短時間焼結法である。通電によって図中のサンプル周囲のカーボンダイスの温度が上昇し、さらに垂直方向より圧力が加わる。温度は放射温度計により、カーボンダイスの表面温度を計測することで把握する。おおよそ 10 mm Φ \times 1 mm 厚程度の、物性評価に十分な大きさのサンプルを得ることが可能であり、一化学組成あたりの合成所要時間は約 3 時間である。TlCl, TlBr, TlI, Tl:CsCl_xBr_{1-x}, Tl:CsBr_xI_{1-x}, Tl:CsCl_xI_{1-x} (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) 等の組成について検討し、それぞれ化学量論組成比で原料粉末を秤量し、乳鉢、乳棒で十分に粉碎、混合した後、SPS 法にて焼結を行った。

SPS 法によって得られるサンプル表面には大抵、薄くカーボンが付着しているため、少し研削した状態で走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて粒界の様子を観察した。蛍光体の場合、粒界サイズは物性と大きく相関するが、一方で昇温速度や保持温度・時間によって制御可能であるため、サンプル毎にデータを得て、合成条件や物性と照合させる必要がある。また、サンプルの一部を粉碎し、粉末 X 線回折 (XRD) パターンを測定し、目的とする化合物が得られているかどうか確認した。このような微細構造や組成の評価を繰り返し、温度、圧力、時間条件について試行錯誤することで目的とする複合アニオン透明セラミック

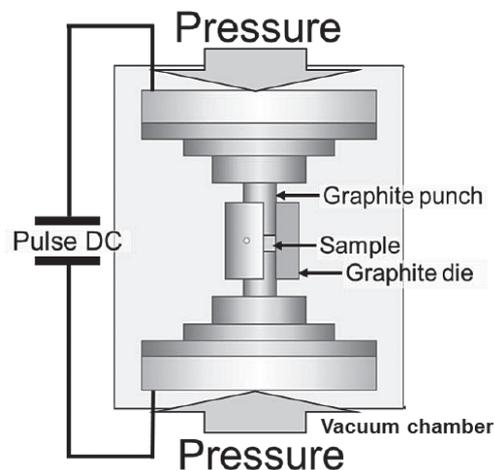


Fig.1 A schematic of the SPS method.

スシンチレータサンプルの試作を行った。

2.2 特性評価

基礎物性として必要に応じて、フォトルミネッセンス (PL)、PL 量子収率、PL 蛍光寿命、透過・反射スペクトル、ラマン分光を行い、材料設計にフィードバックした。PL は主にバンドギャップ内における電子励起・緩和現象の観測を目的とし、これをシンチレーション特性と合わせる事で、母材から発光中心へのエネルギー輸送効率について考察できる。透過・反射スペクトルからはバンドギャップや屈折率を求め、ラマンスペクトルを用いてフォノン緩和によるエネルギーロスについて考察できる。微細構造や組成評価に加え、これらの基礎物性評価をサンプル作製条件にフィードバックすることで、セラミックスサンプルの作製条件を最適化した。

シンチレータとして必要な主な性能である、放射線照射時の発光波長、蛍光寿命、発光量、については、次の方法で行った。

発光波長は X 線誘起シンチレーションスペクトルにより評価した。X 線源として市販の X 線発生器を用い、サンプルに X 線を照射し、サンプル近傍に設置した光ファイバーにより発光を CCD 分光器に伝送することで波長スペクトルを取得した。

蛍光寿命は、浜松ホトニクス製の装置を用いて測定した X 線誘起シンチレーション減衰曲線を二成分の指数関数にフィッティングすることで算出した。

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + C \quad (1)$$

ここで、 $I(t)$ は時間 t における発光強度で、 C は定数、 τ_1 、 τ_2 は 1、2 成分目の蛍光寿命、 A_1 、 A_2 は各成分の比を表す定数である。本測定装置はパルス X 線励起システムを備え、時間相関単一光計数 (TCSPC) 法により、減衰曲線を測定している⁵⁾。

発光量の評価において、励起源として 0.662 MeV のガンマ線を放出する ^{137}Cs 密封線源を用いた。サンプルは光電子増倍管の入射窓に光学グリースにより接着し、ガンマ線照射時の光電子増倍管からのパルス信号は、前置増幅器、波形整形増幅器を通して増幅、整形し、マルチチャンネル波高分析器により解析し、波高分布スペクトルを作成した。得られた波高分布スペクトルの光電吸収によるピークのチャンネル値から、相対発光量を求めた。

3. 結果と考察

3.1 TlCl, TlBr, TlI セラミックス

まず、TlCl, TlBr, TlI セラミックスの作製と評価を行った。これらの化合物は Tl (原子番号 81) を高濃度に含有するため、X 線、ガンマ線との高い相互作用確率が期待でき、もし高い発光量のサンプルが得られれば、理想的な複合アニオンシンチレータが得られる可能性がある。

Fig. 2 に作製条件を最適化して得られた TlCl, TlBr, TlI セラミックスサンプルの外観を示す。図より、サンプルが台紙のマス目が透けて見える程度の透光性を有していることが目視で確認できる。色味の違いは一般にバンドギ

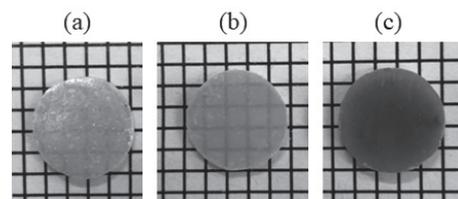


Fig. 2 Appearances of (a) TlCl, (b) TlBr, and (c) TlI ceramics.

アップエネルギーが、塩化物>臭化物>ヨウ化物の順番になることが関係している可能性がある。

Fig. 3 に得られた TlCl, TlBr, TlI セラミックスサンプルの X 線誘起シンチレーションスペクトルを示す。TlCl については発光が確認できたものの、TlBr, TlI では発光が確認できず、期待した程の高強度な発光は得られなかった。これは濃度消光が関係している可能性がある。TlCl の発光スペクトル形状から、短波長側において Tl 含有化合物に典型的にみられる Tl^+ の $sp \rightarrow s^2$ 遷移に由来する発光が得られていると考えられるが、この発光は通常ストークスシフトが見られるものの、Tl 濃度が高い場合、自己吸収の波長帯幅が極端に広がる可能性がある。TlBr, TlI では全く発光が見られなかったことから、複合アニオン化の検討は行わず、Tl 濃度を低下させられる材料系において引き続き検討した。

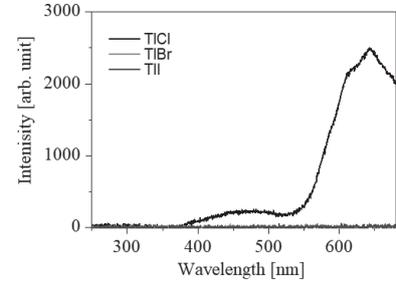


Fig.3 X-ray induced scintillation spectra of TlCl, TlBr, and TlI ceramics..

3.2 Tl:CsCl_xBr_{1-x}, Tl:CsBr_xI_{1-x}, Tl:CsCl_xI_{1-x} (x=0-1) 系サンプル

Tl 濃度を低下させられる材料系としてセシウム (Cs) 系ハロゲン化合物に着目した。Cs は原子番号 55 で Tl には及ばないものの重元素であり、X 線、ガンマ線計測に利用可能である。また、 Tl^+ イオンを含有させられることが知られており、高い発光量が得られるのが期待できる。最初に Tl を添加しない組成で複合アニオン化を試みた。

様々な作製条件で CsCl_xBr_{1-x}, CsBr_xI_{1-x}, CsCl_xI_{1-x} (x=0-1) 系セラミックスサンプルを試作したが、Fig. 4 に代表的な XRD パターンの例を示す。得られた XRD パターンから CsCl_xBr_{1-x} 系セラミックスサンプルでは単相の化合物が得られていることがわかる。一方で、CsBr_xI_{1-x}, CsCl_xI_{1-x} 系セラミックスサンプルの XRD パターンから、それぞれ、CsI と CsBr の混合物、CsCl と CsI の混合物が得られていることがわかり、これらの組み合わせの組成では複合アニオン化合物が得られないことを確認した。

Fig. 5 に CsCl_xBr_{1-x} (x=0-1) 系セラミックスサンプルの XRD パターンから見積もった格子定数の組成依存性の例を示す。図より、複合アニオン化による Cl と Br の混合比の変化

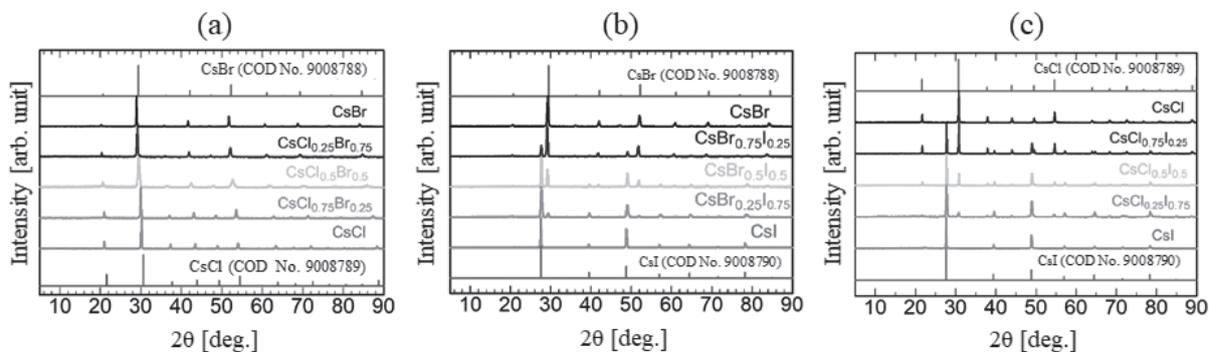


Fig.4 Examples of XRD patterns of (a) CsCl_xBr_{1-x}, (b) CsBr_xI_{1-x}, and (c) CsCl_xI_{1-x} based ceramics (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1).

に伴い、徐々に格子定数が変化していることが確認できる。また、Fig. 6に $\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x=0-1$) 系セラミックスサンプルの外観の例を示すが、図より、サンプルが台紙のマスキングが透けて見える程度の透明性、あるいは透光性を有していることが目視で確認できる。複合アニオン化合物のシンチレーション特性についての調査を行うのに十分な水準の透明、あるいは透光性セラミックスが得られたものと判断し、次に Tl 添加したサンプルの作製を試みた。

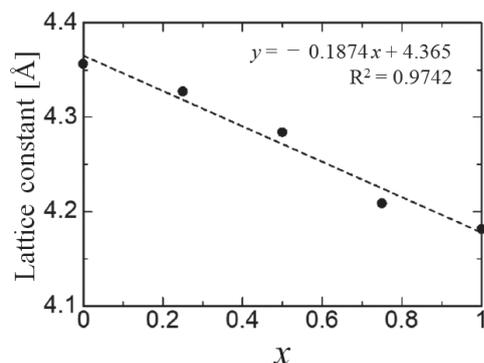


Fig.5 Examples of lattice constants of $\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ based ceramics samples ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

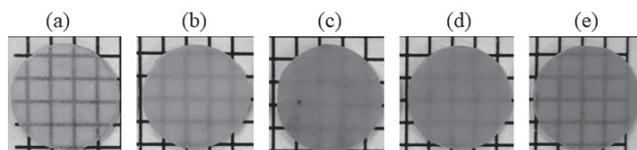


Fig.6 Examples of appearances of $\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ based ceramics samples. (a) $x=1$, (b) $x=0.75$, (c) $x=0.5$, (d) $x=0.25$, and (e) $x=0$.

Tl 濃度を 0.2 mol% とした $\text{Tl}:\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x=0-1$) セラミックスを作製し、得られたサンプルの特性を評価した。Fig. 7に $\text{Tl}:\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x=0-1$) セラミックスサンプルの X 線誘起シンチレーションスペクトルを示す。ピーク波長約 360 nm、500 nm にブロードな発光ピークを確認できる。短波長側のピークは Tl^+ の $sp \rightarrow s^2$ 遷移に由来する発光によるものだと考えられる。長波長側の発光は、自己束縛励起子による発光だと考えられる。また、Fig. 8に $\text{Tl}:\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x=0-1$) セラミックスサンプルの X 線誘起減衰曲線の測定結果を示す。いずれのサンプルからも X 線照射時にマイクロ秒程度の蛍光寿命を有する蛍光減衰曲線が確認できた。これらの結果からいずれのサンプルからも発光を確認でき、複合アニオン化合物シンチレータサンプルの作製に成功したものと考えられる。

Table 1に $\text{Tl}:\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x=0-1$) セラミックスサンプルの X 線誘起減衰曲線から求めた

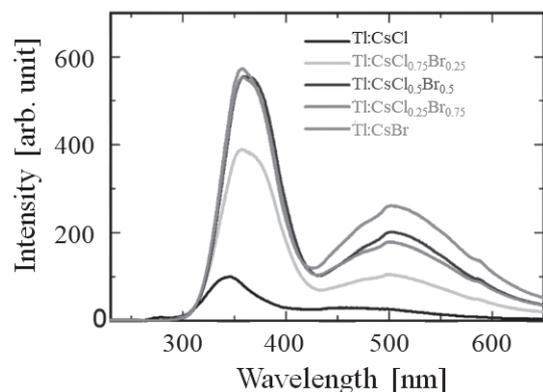


Fig.7 X-ray induced scintillation spectra of $\text{Tl}:\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ceramics ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

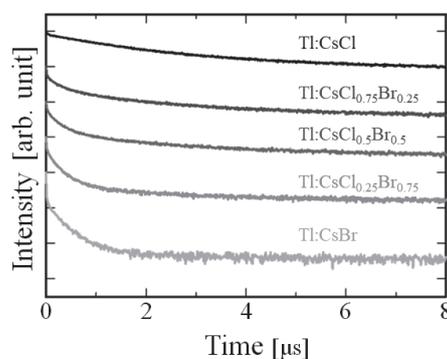


Fig.8 X-ray induced scintillation decay curves of $\text{Tl}:\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ceramics ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

蛍光寿命 τ_1 , τ_2 と ^{137}Cs 密封線源からのガンマ線照射時の相対発光量の測定結果をまとめた表を示す。また、Fig. 9 に蛍光寿命 τ_1 と相対発光量をアニオン比 x に対してプロットした図を示す。これらの結果から、アニオン組成の変化に伴い、 $\text{Tl}:\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x=0-1$) セラミックサンプルの発光量及び蛍光寿命が徐々に変化する傾向が確認できた。特定組成で極大値があるなどの極端な特性のサンプルが得られることはなく、中間的な性質のシンチレータ材料が得られることが明らかとなった。用途によってシンチレータに求められる特性はやや異なるが、複合アニオン化合物シンチレータは、特性の微調整に対応可能な材料系として利用できる可能性がある。

Table 1 Summary of scintillation properties of $\text{Tl}:\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ceramics ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Sample	Decay time		Relative light yield [arb. unit]
	τ_1 [μs]	τ_2 [μs]	
$\text{Tl}:\text{CsCl}$	1.2	5.3	0.2
$\text{Tl}:\text{CsCl}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$	0.43	3.4	0.08
$\text{Tl}:\text{CsCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$	0.29	3.3	0.8
$\text{Tl}:\text{CsCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$	0.24	3.5	0.8
$\text{Tl}:\text{CsBr}$	0.27	3.7	1

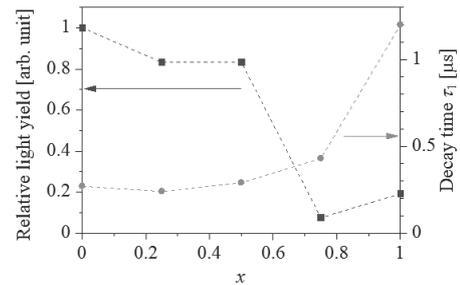


Fig. 9 Relative light yields and decay time τ_1 of $\text{Tl}:\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ceramics ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

4. 結論

サンプル作製において試行錯誤した結果、シンチレーション特性の評価が十分に可能な複合アニオン化合物 $\text{Tl}:\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ の透明・透光性セラミックの作製に成功した。特性を評価した結果、アニオン組成の変化に伴い、発光量及び蛍光寿命が徐々に変化する傾向が確認できた。このことから複合アニオン化合物シンチレータは、アニオン比によって特性の微調整が可能な材料系であることを示唆する結果となった。

5. 謝辞

本研究の一部は日本板硝子材料工学助成会の2019年度研究助成を受けて実施した。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) C. Eijk, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **392**, 285–290 (1997).
- 2) C. Eijk, *Phys. Med. Biol.*, **47**, R85–106 (2002).
- 3) K. Maeda, F. Takeiri, G. Kobayashi, S. Matsuishi, H. Ogino, S. Ida, T. Mori, Y. Uchimoto, S. Tanabe, T. Hasegawa, N. Imanaka, and H. Kageyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95**, 26–37 (2022).
- 4) M. Tokita, *Ceramics* **2021**, 4, 160–198.
- 5) T. Yanagida, Y. Fujimoto, T. Ito, K. Uchiyama, and K. Mori, *Appl. Phys. Exp.*, **7**, 062401 (2014).