

## 放射線検出用蛍光体における励起状態基礎過程の解析

### [1] 組織

代表者：越水 正典

(東北大学大学院工学研究科)

対応者：青木 徹

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：

三村 秀典 (静岡大学電子工学研究所)

中西 洋一郎 (静岡大学電子工学研究所)

青木 徹 (静岡大学電子工学研究所)

黒堀 利夫 (金沢大学)

林 好一 (東北大学金属材料研究所)

渡辺 賢一 (名古屋大学工学研究科)

青木 徹 (静岡大学電子工学研究所)

今北 健二 (神戸大学工学研究科)

田中 一生 (京都大学工学研究科)

佐藤 徹 (京都大学工学研究科)

柳田 健之 (九州工業大学 若手研究者  
フロンティア研究アカデミー)

正井 博和 (京都大学 化学研究所)

荻野 拓 (東京大学 工学系研究科)

松本 修治 (旭硝子)

福田 健太郎 (トクヤマ)

小島 孝広 (オキサイド)

遠藤 篤子 (神島化学工業)

宮本 由香 (千代田テクノル)

犬塚 信夫 (AGC テクノグラス)

小池 昭史 (ANSeeN)

### [2] 研究経過

放射線検出用の蛍光体は、即発蛍光を利用したシンチレータによるリアルタイム検出から、遅発蛍光を利用した熱蛍光体あるいは輝尽蛍光体を利用した積分型の線量測定に至るまで、幅広い用途で利用されている。これらの蛍光体開発においては、それぞれの用途において、適切な段階で適切に発光する蛍光体を開発する必要があり、そのためには、励起状態(励起子、伝導電子、あるいは正孔)のダイナミクスの詳細な理解とその制御とが必要となる。

本研究では、このような励起状態ダイナミクスを、多様な材料系を対象とし、多様な分光法により解明することを目的とする。材料系としては、有機物、無機結晶、無機ガラス、あるいは有機無機ハイブリッド材料など、多様な系を対象として取り扱う。解

析する上で重要となるのは、3つの軸：時間軸、エネルギー軸、および空間軸でのダイナミクスである。そのため、解析対象とするのは、以下の3点である。

① 発光に至るまでの励起状態ダイナミクスの解析(時間軸、エネルギー軸)

蛍光の減衰時定数や残光時間などの解析を通じ、発光直前の励起状態へと至るまでの緩和ダイナミクスを解析する。時間軸情報に加え、スペクトルも解析する。

② 蓄光状態における準安定中心の解析(エネルギー軸)

輝尽蛍光における刺激スペクトルの測定、あるいは熱蛍光のグローカーブの測定により、電子や正孔を準安定的に捕獲した中心のエネルギー準位に関する情報を得る。

③ 励起状態の空間的挙動に関する解析

上記2点での解析を、発光中心濃度などが異なる系において解析し、間接的な情報ではあるものの、励起状態の拡散長に関する情報を得る。

上記の解析結果に基づき、新たな蛍光材料開発へとつなげることを、本研究の目的とした。

本研究では、新規の放射線誘起蛍光体開発を行い、多様な用途に特化してその性能を向上することを目的とした。長年にわたり、可視光向け蛍光体を精力的に研究してきた、電子工学研究所の研究蓄積を元に全国の若手の放射線計測向け蛍光体へ展開する。特に、基礎過程の観点から蛍光特性を解析し、材料開発へとフィードバックを行った。また、放射線計測システム構築の研究者との連携により、それぞれの用途に対して蛍光特性や放射線検出特性を最適化する。さらに、企業の開発者との連携により、その迅速な実用化に向けた体制を整えた。即ち、新規蛍光体材料開発を軸とし、その材料設計指針となりうる励起状態基礎過程の解明を目的とし、さらには次世代の放射線イメージングシステム開発とその実用化を見据え、連携して研究を展開した。

### [3] 成果(以下10.5ポイント)

#### (3-1) 研究成果

本年度は、以下に示す研究成果を得た。

まず第1に、オージェフリー発光という、内殻正孔に由来する発光機構を用いた、新規のシンチレータ材料である、 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$ に関するものである。この

発光機構では、発光の減衰時定数が数ナノ秒以下と非常に短いため、高速応答性の要求される用途でのシンチレータ材料に利用可能である。本材料で特筆すべきは、オージェフリー発光に起因する高速成分が、全体の95%以上を占める点である。従来の、オージェフリー発光を用いたシンチレータ材料の大半で、自己束縛励起子などによる長寿命成分が観測されていることとは対照的であり、本材料の高計数率測定用途への応用が期待される。

第2に、量子井戸構造を有する有機無機ペロブスカイト型化合物について、その構造と発光特性との相関を明らかにした。当該物質系においては、量子井戸層に閉じ込められたワニエ励起子による短寿命な発光が知られており、高速シンチレータ材料として有望視されていた。本研究では、量子井戸層である無機層の構造と、励起子の放射寿命との相関を見出し、これを励起子内部構造の違いとして説明することに成功した。これまでの当該化合物系における材料開発では、このような観点からの発光特性制御は考慮されていなかったため、本研究により得られた知見は、更なる高性能化に向けた新たな材料設計指針となりうる。

第3に、GAGG シンチレータにおける、放射線照射後のシンチレーション特性について、真空紫外分光に基づいて論じる手がかりを得た。kGy 程度のガンマ線照射後、発光量が顕著に増大する現象を解明するために、50~200 nm での励起スペクトルを測定したところ、60 nm 付近にて、ガンマ線照射後に新たなバンドが生じていた。この波長に対応する光子エネルギーは、GAGG のバンドギャップの2~3倍に対応するものであり、ちょうど、放射線に電子正孔対を生成するのに消費される平均エネルギーである。そのため、電子正孔対生成からエネルギー移動に至る過程において、照射効果が何らかの役割を果たしていることが示された。

第4に、オージェフリー発光が生じると予見されているCdF<sub>2</sub>結晶について、発光およびシンチレーション特性を明らかにした。真空紫外領域の励起スペクトル測定に基づき、観測された蛍光およびシンチレーションは、オージェフリー発光ではなく、自己束縛励起子あるいは不純物や欠陥により生じる発光と帰属された。

第5に、オージェフリー発光を示すCs<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>結晶にCeをドーブした材料のシンチレーション特性を明らかにした。オージェフリー発光とCe<sup>3+</sup>からの5d-4f遷移に基づく発光の双方が観測された。Ceドーブにより、トータルでの発光量は増大したものの、オージェフリー発光の成分の発光量は低減した。これは、類似の系における既報の結果とも一致し、オ

ージェフリー発光と不純物発光の発光量には補完関係があることが明確となった。

### (3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトの特色は、分担者が全て、自ら実験を遂行する研究者で構成されている点である。このことは、研究会において、現場の情報をふんだんに持つ研究者同士の交流がなされることを意味する。従来の、スーパーバイザー同士の交流と比較すると、実際の現場を熟知する研究者同士の交流による波及効果は計り知れない。

本プロジェクトの参加者は、材料設計やプロセスを専門とする研究者、分光分析手法に長けた研究者、およびイメージングなどへの応用の得意な研究者と、基礎から応用までを完全に網羅できる研究者で構成されている。数多くの共同研究の成果を整理することにより、考慮すべき材料パラメータや、解明すべき基礎過程ステップについて絞込みを行うことができれば、新学術領域などの大型プロジェクトの申請へとつながることが期待される。

### [4] 成果資料 (以下10.5ポイント)

(本プロジェクトで研究された研究成果が掲載されている主要論文リスト掲載してください。)

(1) N. Yahaba, M. Koshimizu, Y. Sun, T. Yanagida, Y. Fujimoto, R. Haruki, F. Nishikido, S. Kishimoto, and K. Asai, "X-ray Detection Capability of a Cs<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> Single-crystal Scintillator", *Appl. Phys. Express*, 7 (2014) 062602.

(2) Naoki Kawano, Masanori Koshimizu, Yan Sun, Natsuna Yahaba, Yutaka Fujimoto, Takayuki Yanagida, and Keisuke Asai, "Effects of Organic Moieties on Luminescence Properties of Organic-Inorganic Layered Perovskite-Type Compounds", *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 9101.

(3) Takayuki Yanagida, Yutaka Fujimoto, Masanori Koshimizu, Kenichi Watanabe, Hiroki Sato, Hideki Yagi, and Takagimi Yanagitani, "Positive hysteresis of Ce-doped GAGG scintillator", *Opt. Mater.*, 36 (2014) 2016.

(4) Takayuki Yanagida, Yutaka Fujimoto, Masanori Koshimizu, and Kentaro Fukuda, "Scintillation properties of CdF<sub>2</sub> crystal", *J. Lumin.*, 157 (2015) 293-296.

(5) K. Sugawara, M. Koshimizu, T. Yanagida, Y. Fujimoto, R. Haruki, F. Nishikido, S. Kishimoto, K. Asai, "Luminescence and scintillation properties of Ce-doped Cs<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> crystals", *Opt. Mater.*, 41 (2015) 53-57.

出張報告（特別教育研究経費を使用した場合について、全員分記載して下さい。）

氏 名：越水正典  
所 属：東北大学  
期 間：10/30－10/31  
用務先：静岡大学  
用務内容：共同研究プロジェクト研究会  
主たる対応者：青木 徹

氏 名：柳田健之  
所 属：九州工業大学  
期 間：10/30－10/31  
用務先：静岡大学  
用務内容：共同研究プロジェクト研究会  
主たる対応者：青木 徹

氏 名：今北健二  
所 属：神戸大学  
期 間：10/30－10/31  
用務先：静岡大学  
用務内容：共同研究プロジェクト研究会  
主たる対応者：青木 徹

氏 名：萩野拓  
所 属：東京大学  
期 間：10/30－10/31  
用務先：静岡大学  
用務内容：共同研究プロジェクト研究会  
主たる対応者：青木 徹

氏 名：田中一正  
所 属：京都大学  
期 間：10/30－10/31  
用務先：静岡大学  
用務内容：共同研究プロジェクト研究会  
主たる対応者：青木 徹