

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月1日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22604001

研究課題名（和文） 大強度中性子場でのイメージングを可能にするボロン吸蔵ゼオライト輝尽性蛍光体の開発

研究課題名（英文） Development of photo-stimulable phosphor with boron-stored zeolite for imaging plate in strong neutron field

研究代表者

大西 彰正（OHNISHI AKIMASA）

山形大学・理学部・教授

研究者番号：90261677

研究成果の概要（和文）：

現在、世界的規模で大強度量子ビームを利用した先端科学研究の進行している。そうした中で、本研究は、大強度中性子イメージング用の輝尽性蛍光体の開発を目的に、軽元素で構成される銀ゼオライトとその機能性に着目した。紫外線に対して有感な銀ゼオライト輝尽性蛍光体に中性子反応断面積が大きなボロンやリチウムなどを導入し、それらの光学的特性を評価した。加えて、中性子線に対する応答特性の評価も試みた。

研究成果の概要（英文）：

Now, advanced researches with strong quantum beams make progress in the world. In this study, we focused on the photo-stimulable phosphor of Ag-zeolites which are consist of relatively light elements and have storage and ion-exchange capacities, in order to develop a photo-stimulabe phosphor for a strong neutron field. We made Ag-zeolites stored neutron converters such as boron or lithium, and investigated their optical properties. Furthermore, neutron irradiation measurements were performed to investigate the optical properties for neutrons.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：量子ビーム科学

キーワード：輝尽性蛍光体、中性子、ゼオライト

1. 研究開始当初の背景

日本の大強度陽子加速施設 J-PARK 建設に見られるように、現在、世界的規模で大強度量子ビームを利用した先端科学研究が進行

しようとしている。その中で、物質・生命科学領域の中性子線画像検出技術の開発は重要なプロジェクト研究として位置づけられており、ガンマー線が混在する大強度中性子

場においても中性子線に対してのみ高い感度を示す中性子イメージングプレート(NIP)の開発が求められている。しかし、現在使用されている NIP は、Gd をコンバーターとする BaFBr:Eu²⁺ 輝尽性蛍光体が利用されているため、J-PARK のようにガンマー線が混在する大強度中性子場では、ガンマー線遮蔽対策をとらない限り、中性子線による信号のみを捕らえることは極めて困難である。したがって、世界規模で研究利用が高まる大強度中性子線を最大限に生かしたイメージングを行うためには、ガンマー線に対する感度が非常に小さい中性子輝尽性蛍光体を開発しなければならない。

2. 研究の目的

本研究課題は、低ガンマー線感度の中性子輝尽性蛍光体を開発するための研究基盤の確立を目的としている。その開発のため、分子吸蔵能とイオン交換能を有す銀ゼオライト輝尽性蛍光体に着目する。これらの性質を利用して、中性子反応断面積の大きなボロンやリチウムを蛍光体内に取り込み、中性子線に対して有感な輝尽性蛍光体試料を作製する。中性子検出能の高い試料を明らかにする目的で、試料の基礎光学応答を明らかにする。また、中性子場での実用性を評価するため、²⁵²Cf などの密封線源を用いて中性子線に対する光学応答特性に関する知見を得ることが目的である。

3. 研究の方法

(1) 試料の作製

銀ゼオライトは、濃度を調整した硝酸銀水溶液の中に Y 型ゼオライト (Na₅₆Al₅₆Si₁₃₆O₃₈₄) を入れ、マグネティックスターラーを用いて攪拌することにより、Na⁺ イオンと Ag⁺ イオンをイオン交換させることで作製した。イオン交換されたゼオライトは未交換の Ag⁺ イオンが検出されなくなるまでイオン交換水で十分に洗浄した。作製した銀ゼオライトの銀濃度は 5~100 % であった。

銀ゼオライトへのボロンの導入は、銀ゼオライトを酸化硼素(B₂O₃)試薬とともに石英アンブル内に真空封入し、気相法により 1~5 分子の B₂O₃ 分子をゼオライトの細孔内に物理吸蔵させる方法で行った。一方、リチウムイオンの導入は、銀ゼオライト作製法と同様の方法で、塩化リチウム水溶液中にゼオライトを入れ、イオン交換させることで行った。

作製した試料は、蛍光特性を制御するため 100~500 °C の温度範囲で熱処理した。加熱は空気中または真空中で行った。測定には粉末もしくはプレス機でペレット整形した試料を用いた。

(2) 光学測定

①通常光源を用いた発光・励起スペクトルの

測定：発光スペクトルの光源にはキセノンランプあるいは重水素ランプを用いた。光源からの光を第一分光器で単色化し、凸レンズで試料に照射した。試料からの発光は入射光と約 45 ° の方向で凸レンズを用いて第二分光器の入り口スリットに導いた。発光強度は光電子増倍管または液体窒素冷却型 CCD 検出器を用いた。励起光および発光の 2 次光を除去するため、第二分光器の前に適宜カットオフフィルターを挿入した。発光スペクトルは励起側の第一分光器の波長を固定し、観測側の第二分光器の波長を走査して得た。励起スペクトルは、観測側の第二分光器の波長を固定し、励起側の第一分光器の波長を走査することで得た。

②紫外線照射時間依存性の測定：重水素ランプからの紫外線を 5, 10, 20, 30 分, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 時間照射するごとに発光スペクトルを測定し、その紫外線照射時間依存性を調べた。

③軌道放射光を用いた発光・励起スペクトルの測定：分子科学研究所極端紫外光施設 UVSOR のビームライン BL-7B において真空紫外光を用いて発光・励起スペクトルの測定を行った。シンクロトロン放射光は 3 m の直入射分光器により単色化された後、試料に照射された。試料からの発光は二枚の石英レンズによって分光器の入口スリット上に集光された。発光スペクトル測定では、単色化された励起光の波長を固定して試料に照射し、発光強度の波長分布を液体窒素冷却型 CCD 検出器により測定した。励起スペクトル測定は、受光側の波長を固定し、励起波長を変化させながら発光強度を測定した。発光は光電子増倍管によって検出した。分光による高次光を取り除くために適宜カットオフフィルターを用いた。

④スペクトルの感度補正：測定で得られた全ての発光スペクトルは分光器、クライオスタットの窓、光電子増倍管(または CCD 検出器)、レンズなどの測定系の分光感度に対して補正を行った。また得られた励起スペクトルは励起光の光源分布に対して補正を行った。

⑤中性子照射実験：実験は名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学量子エネルギー工学分野の渡辺賢一研究室において行った。中性子線源として ²⁵²Cf 密封線源を用いた。中性子線のみのものである応答特性を調べるため、カドミウム板による遮蔽効果を利用した。試料は光電子増倍管に直接取り付けられた。発光の波高分布はマルチチャンネルアナライザーにより分析した。

4. 研究成果

(1) ボロンおよびリチウムイオンの導入による蛍光特性への影響

ボロンおよびリチウムイオンの導入による蛍光特性への影響を調べた。図1に(a)銀ゼオライトのみと(b)細孔1個あたり3分子の B_2O_3 分子を吸蔵させた銀ゼオライトの発光・励起スペクトルを示す。測定温度は室温である。横軸は励起波長(nm)、縦軸は発光波長(nm)であり、発光強度は等高線で示してある。

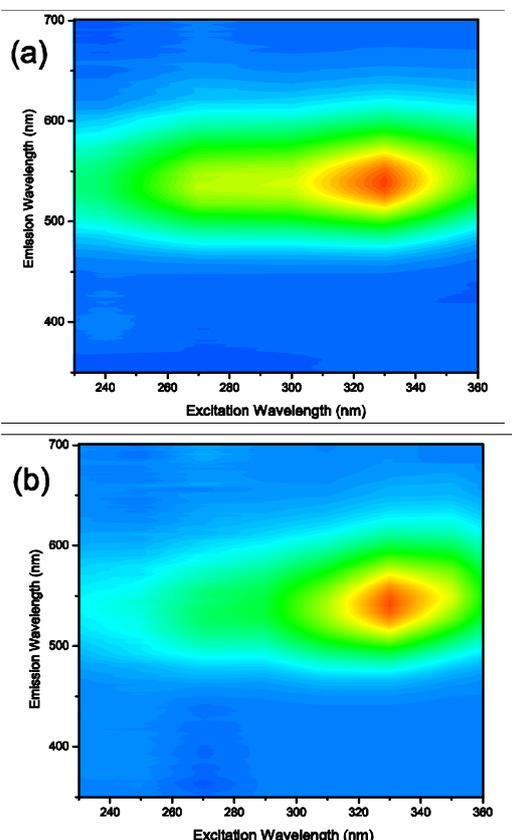


図1 (a)銀ゼオライトおよび(b)スーパーケージ1個あたり3個の B_2O_3 分子を吸蔵した銀ゼオライトの発光・励起スペクトル

図1(a)に示すように、銀ゼオライトでは330 nm光で最も効率よく励起される発光帯が540 nmに観測される。この発光帯はゼオライト中の銀クラスターによる発光であり、輝尽発光機構と関係する発光である。この発光の蛍光強度および励起特性は、図1(b)に示すように、3分子の B_2O_3 分子を吸蔵した試料においてもほとんど変化しない。本研究ではこの状況は細孔1個あたり5分子までの吸蔵で同じであることを確かめたが、それ以上になると B_2O_3 分子とゼオライトとが化学反応を引き起こし、試料が変色するとともに蛍光特性に影響を及ぼすことを見出した。一方、リチウムイオンの導入に対しては目立った変化は観測されなかった。これは、蛍光特性に影響を及ぼすほど高濃度なリチウムイオンが導入できなかったためと考えられた。

(2) 輝尽発光中心の生成

図2に銀ゼオライトにおける540 nm発光帯積分強度の加熱温度依存性を赤丸で示す。図の横軸は加熱温度($^{\circ}C$)を、縦軸は発光強度の積分値を示している。また、青の実線はゼオライトから放出される酸素分子放出量の積分値の加熱温度依存性である。図からわかるように、銀ゼオライトは $130^{\circ}C$ 以下の熱処理ではほとんど発光しないが、それ以上の温度で熱処理した場合には温度の上昇に伴って発光するようになり、積分強度が増加する。この振る舞いは銀ゼオライトから放出される酸素分子の積分値と良く相関することがわかる。この結果は、銀クラスターがゼオライトの骨格酸素との相互作用を通して銀イオンが還元することにより形成されることを示すとともに、電子捕獲中心となる酸素イオン空孔がゼオライト中に生成することを明らかにした。

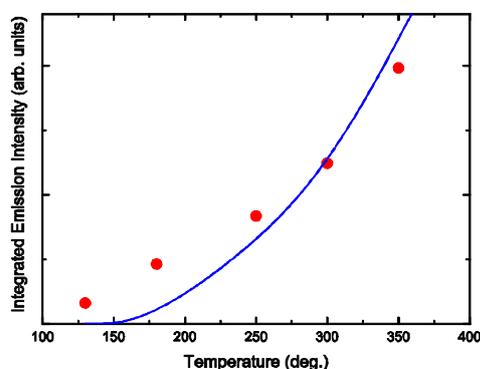


図2 加熱温度に対する銀クラスターによる発光強度の積分値(赤丸)。青の実線ゼオライトから放出される酸素分子量の温度依存性を示す。

図3に真空中(赤色)と空气中(青色)で熱処理した銀ゼオライトにおける540 nm発光帯のピーク強度の紫外線照射時間依存性を示す。横軸は紫外線照射時間(h)であり、縦軸は紫外線照射前の発光強度の最大値を1に規格化して示した発光強度である。図に見られるように、空气中で熱処理した試料では紫外線照射直後に発光強度が僅かに減少する

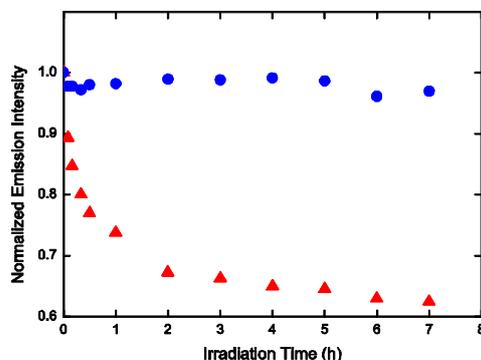


図3 真空中(赤)および空气中(青)で熱処理された銀ゼオライトにおける540nm発光強度の紫外線照射依存性

ものの、その後照射時間が増加してもほとんど発光強度は変化しない。一方、真空中で熱処理した試料においては紫外線照射直後に大きく発光強度が減少し、その後も照射時間と共に強度が減少する。真空中で熱処理した試料での発光強度の減少は、銀クラスター形成時にゼオライト中に導入された酸素イオン空孔が励起電子の良い捕獲中心として機能することを明らかにした。空气中熱処理による結果は、酸素イオン空孔がゼオライト中に導入されていないことを示しており、輝尽発光の特性を左右する電子捕獲中心の制御には真空中での熱処理過程の制御が重要であることが明らかになった。

図 4 に様々な銀濃度試料における 540 nm

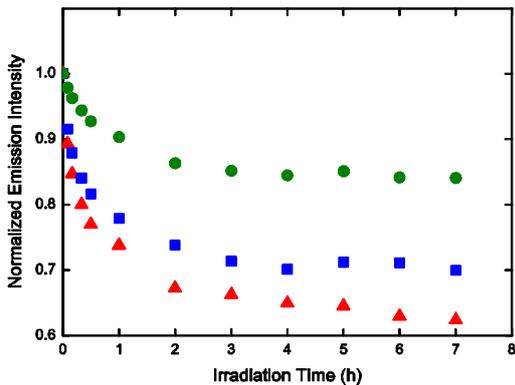


図 4 様々な銀濃度を持つゼオライトにおける 540 nm 発光強度の紫外線照射依存性。プロット点の示す銀濃度は以下の通りである。緑：95 %、青：60 %、赤：15 %

発光帯のピーク強度の紫外線照射時間依存性を示す。横軸は紫外線照射時間(h)を、縦軸は発光強度を示す。ただし、紫外線照射前の発光強度の最大値を 1 に規格化している。図の赤のプロットから、紫外線を照射すると 15 %試料の発光強度は初期に著しく減少し、その後も照射時間と共に強度が減少していることがわかる。この傾向は銀濃度が高くなるほど著しい。この結果は、銀濃度が高くなるにつれゼオライト骨格中の酸素イオン空孔の濃度が高くなっていることを示す。輝尽発光中心の制御には銀イオン濃度の制御が重要であることが明らかになった。

(3) エネルギー伝達

ボロンおよびリチウムが中性子と相互作用した際に放出される α 線によるゼオライト骨格の励起を想定して、ゼオライトの電子状態を励起した場合の蛍光特性を調べた。図 5 に銀ゼオライトにおける室温と 15 K での発光スペクトルを示す。横軸は発光波長(nm)であり、縦軸は最大値を 1 で規格化した発光強度である。図からわかるように、15 K では、銀クラスターによる 540 nm 発光帯に加えて、何らかの格子欠陥による 400 nm 発光帯が観

測される (青線)。温度が上昇し室温になると 400 nm 帯は相対的に小さくなる。

図 6 に様々な銀濃度の銀ゼオライトにおける 540 nm 発光帯の励起スペクトルを示す。測定温度は室温である。図の横軸は励起波長(nm)であり、縦軸は最大値を 1 で規格化した励起効率である。何れの試料も銀クラスターによる吸収帯と一致する約 330 nm で高い励起効率をもつことがわかる。興味深いことに、励起効率は励起波長が短くなるとともに減少し、130 nm 以下の短波長側ではかなり小さくなっている。この結果は、ゼオライト骨格が吸収したエネルギーは銀クラスターに伝達されにくいことを示唆している。以下に述べるように、中性子照射実験において十分な発光強度が得られなかったが、その理由の一つとして、このエネルギー伝達の低さが考えられる。

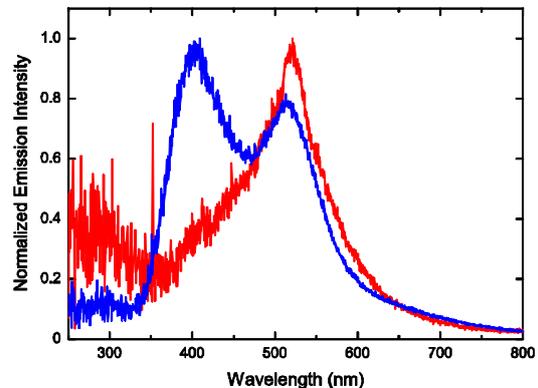


図 5 真空紫外光励起化で観測された銀ゼオライトの発光スペクトル。赤線：室温、青線：15 K。

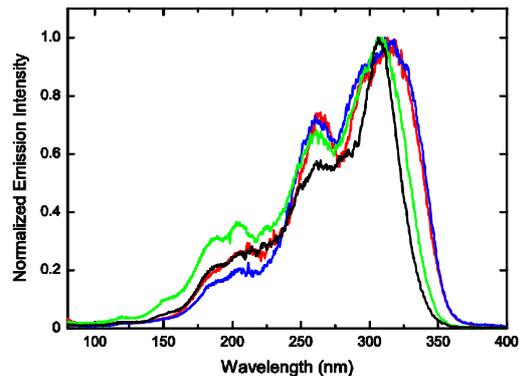


図 6 様々な銀濃度を持つゼオライトにおける 510nm 発光の励起スペクトル。各実線の示す銀濃度は以下の通りである。赤：100 %、青：50 %、緑：10 %、黒：5 %。

(4) 中性子照射実験

図 7 に密封線源からの熱中性子をボロン吸蔵ゼオライトに照射した際に得られた、発光強度の全積分強度の波高分布を示す (青線)。赤線はカドミウム板を挿入して熱中性子をカットした場合の結果である。同様の結果はリチウムイオンを導入した際にも得られた。

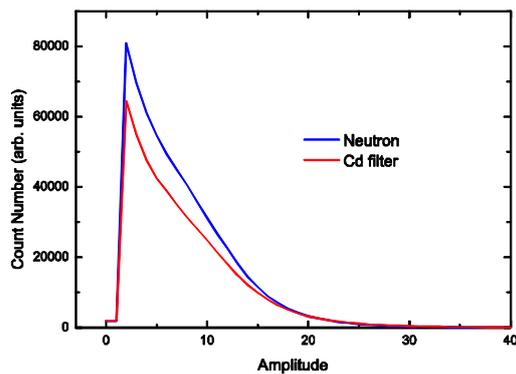


図 7 酸化硼素分子を吸蔵した銀ゼオライトにおける中性子照射による波高分布。赤線はカドミウム板を中性子源の前に挿入した場合の結果である。

両結果の比較から、試料が中性子線に対して応答することが確認された。この結果は、ゼオライト輝尽性蛍光体を用いた中性子イメージングプレートの実現の可能性を示唆したと言えるが、その程度は未だ十分ではなく、今後、中性子コンバーターの導入量など試料の作製法に改善が必要と考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ①M. Kitaura, A. Ohnishi, M. Sasaki, C. Hidaka, T. Takizawa, Excitation processes of trivalent cerium ions in calcium thiogallate crystals by hot photocarriers, *Materials Science and Engineering*, 査読有、Vol.15、2010、012090(1-8).
- ②T. Iguchi, H. Kominami, Y. Nakanishi, K. Hara, A. Ohnishi, M. Kitaura, Structural and cathodoluminescent properties of $ZnAl_2O_4$ phosphor for UV emission, *Proceedings of the 17th International Display Workshops*, 査読無、Vol.2、2010、1023-1026.
- ③A. Ohnishi, M. Saito, M. Kitaura, M. Itoh, M. Sasaki, Auger-free luminescence due to interatomic $p-d$ transition and self-trapped exciton luminescence in Rb_2ZnCl_4 crystals, *Journal of Luminescence*, 査読有、Vol.132、2012、2639-2642.
- ④A. Ohnishi, M. Saito, M. Kitaura, M. Itoh, M. Sasaki, Electronic Structure and Auger-Free Luminescence in Cs_2ZnCl_4 Crystals, *Journal of Physical Society of Japan*, 査読有、Vol.81、2012、114704-1-5.
- ⑤M. Kitaura, A. Harima, R.-J. Xie, T. Takeda, N. Hirotsaki, A. Ohnishi, M. Sasaki, Electron Spin Resonance Study on Local Structure of Manganese Ion Doped Gamma-Aluminum Oxynitride Phosphors, *J. Light & Vis. Env.*, 査読有、Vol.36、2012、6-9.
- ⑥M. Kitaura, A. Ohnishi, S. Watanabe, K.

Ogasawara, M. Sasaki, Comparative Study of Auger-Free Luminescence of Rb_2ZnCl_4 Crystals between Experiment and Calculation、*phys. Status. Solid c*、査読有、2013、in press.

[学会発表] (計 8 件)

- ①M. Kitaura, A. Ohnishi, M. Sasaki, C. Hidaka, T. Takizawa, Excitation processes of trivalent cerium ions in calcium thiogallate crystals by hot photocarriers, *The 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials*, 12-16 July 2010, Hungary.
 - ②T. Iguchi, H. Kominami, Y. Nakanishi, K. Hara, A. Ohnishi, M. Kitaura, Structural and cathodoluminescent properties of $ZnAl_2O_4$ phosphor for UV emission, *The 17th International Display Workshops*, 1-3 December 2010, Fukuoka.
 - ③若松丈裕, 大西彰正, 北浦守, 佐々木実, 真空紫外光励起による銀ゼオライト輝尽性蛍光体の発光特性, *UVSOR ワークショップ*, 2011年11月18日, 岡崎カンファレンスセンター.
 - ④若松丈裕, 大西彰正, 北浦守, 佐々木実, 栗山恭直, 真空紫外光励起による銀ゼオライトの発光特性, *日本物理学会*, 2012年3月24日, 関西学院大学.
 - ⑤M. Kitaura, A. Ohnishi, S. Watanabe, K. Ogasawara, M. Sasaki, Comparative Study of Auger-Free Luminescence of Rb_2ZnCl_4 Crystals between Experiment and Calculation, *18th International Conference on Ternary and Multinary Compounds 2012*, 2012年8月27日, Austria.
 - ⑥M. Kitaura, M. Fujita, A. Ohnishi, M. Sasaki, Origin of Luminescent Bands in $NaBi(WO_4)_2$ Crystals, *8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation*, 2012年9月10日, Germany.
 - ⑦大西彰正, Rb_2ZnCl_4 および Cs_2ZnCl_4 における新規オージェ・フリー発光, *日本物理学会四国支部*, 2012年12月19日, 香川大学.
 - ⑧北浦守, 渡邊真太, 小笠原一禎, 大西彰正, 佐々木実, Rb_2ZnCl_4 結晶におけるオージェ・フリー発光スペクトルの第一原理計算, *第25回 DV-XA 研究会*, 2012年8月6日, 福岡.
6. 研究組織
 (1)研究代表者
 大西 彰正 (OHNISHI AKIMASA)
 山形大学・理学部・教授
 研究者番号: 90261677