

令和元年6月12日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05955

研究課題名(和文)希土類の価数変化を利用した新しいタイプの高分解能X線検出材料の開発

研究課題名(英文) Development of new high resolution X-ray detection material using valence change of rare earth ions

研究代表者

前田 幸治 (Koji, Maeda)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：50219268

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：X線や放射線照射によるイオンの価数変化に注目し、フォトルミネッセンス(PL)測定により高感度なX線検出を目的とした材料の開発を行った。サマリウム(Sm)を添加したさまざまなホウリン酸塩化合物を作製した。X線照射によって、Sm<sup>3+</sup>イオンの一部がSm<sup>2+</sup>に価数変化した。Sm<sup>2+</sup>のPL強度とX線照射時間の関係は長時間照射において飽和した。これらの関係を表す経験式を考案した。強度の最も強かったSrBP05のSr量を減らしたSr1-xBP05において、x=0.05の時に飽和強度はさらに強くなった。Sr量を減らすことで、SmがSrサイトを占める割合が増加したため、飽和発光強度が増加したと思われる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

X線や放射線を用いた検査は透過力が大きいことから医療や安全チェックなどの分野で最近急速に普及している。安価で高感度、高分解能の検出器が求められている。本研究は、イオンの価数変化を利用してX線などを検出(RPL現象)するという新しい手法を試み、まだあまり開発されていない価数変化材料を比較した。また、単に材料の比較だけでなく、材料のRPL現象を簡単に比較できる経験式を見出した点が学術的、社会的な意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：Focusing on the valence change phenomena of ions due to X-ray and radiation irradiation, we developed the material for high sensitivity X-ray detection by photoluminescence (PL) measurement using the difference luminescence wave length of both before and after irradiated ions. A borophosphate compounds added samarium (Sm) were prepared. By the X-ray irradiation, part of the Sm<sup>3+</sup> ions valence changed to Sm<sup>2+</sup>. The relationship between the PL intensity of Sm<sup>2+</sup> and the X-ray irradiation time was saturated in long-time irradiation. We found an empirical rule to express these relationships. In the case of Sr1-xBP05 which was the strongest PL intensity in our samples, the saturation strength of PL intensity became stronger at x = 0.05. By reducing the amount of Sr, it is thought that the saturated PL intensity increased because the ratio of Sm ions occupying the Sr site increased.

研究分野：材料物性工学

キーワード：ラジオフォトルミネッセンス X線検出 希土類 ホウリン酸塩 価数変化 蛍光体 サマリウム フォトルミネッセンス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

#### (1) X線イメージングの現状

透過力の高いX線を用いて画像を得ることをX線イメージングと呼ぶ。現在用いられているX線間接撮影では、対象を透過したX線が記録材料に潜像として記録される。次にレーザースキャンなどによって潜像が輝尽発光することにより、可視波長域に感度をもつフィルムや電子プレートに記録される。X線イメージングは非破壊検査や医療用などの分野で利用されており、現在発展している分野の一つである。ここで、蛍光材料(輝尽発光を含む)を用いる場合、X線記録の分解能を上げるためには、材料が薄い膜状であることが必要とされる。そのため、高分解能を得るためには高感度化が不可欠である。

#### (2) 新しい記録方法

潜像を記録する新しい方法として、X線照射により希土類イオンの価数を変化させる方法を利用する。X線照射後に光励起し、発光強度を読みだすことでX線照射を記録することを考えた。このような放射線照射後のPLを、最近ではラジオフィトルミネッセンス(RPL)と呼ばれるようになり、この数年で非常に多くの材料が見出されている。線量計のようなドシメータのような用途が考えている。

#### (3) 材料選択

発光イオンとしてSi光検出器の感度が高い赤色発光を示すサマリウム(Sm)を選択した。Smイオンは $\text{Sm}^{2+}$ イオンと $\text{Sm}^{3+}$ イオンの2つの状態が存在する。 $\text{Sm}^{2+}$ イオンは光励起による発光が強いことが報告されているが、通常、空气中で焼成した場合 $\text{Sm}^{3+}$ イオンが支配的である。蛍光体の母材としてX線の吸収が大きい重元素であるバリウム(Ba)やストロンチウム(Sr)を含む硫酸バリウムや、ホウリン酸塩蛍光体を選択した。ホウリン酸塩はホウ素、リン、酸素の化合物群で構成されており、ホウ素-酸素四面体とリン-酸素四面体が共通の頂点である酸素原子でつながる繰り返し構造をとる。この結晶構造の隙間にアルカリ土類イオンが挿入されることで、アルカリ土類ホウリン酸塩である $\text{MBPO}_5$ などの形をとる。この結晶中でアルカリ土類イオンは酸素原子にケージのように取り囲まれる。これは酸化されやすい2価の希土類イオンを防護する効果があると報告されている。

#### (4) これまでの成果

これまでの研究で $\text{BaSO}_4:\text{Sm}$ に対してX線を照射した際に価数変化を確認したが、 $\text{BaSO}_4$ は母材の環境耐久性にやや問題があったが、構造が単純で、作成が容易であるという特徴があった。最近、 $\text{BaBPO}_5$ や $\text{SrBPO}_5$ を母材としX線照射により $\text{Sm}^{3+}$ イオンが $\text{Sm}^{2+}$ イオンに価数変化する研究が報告された。しかし、母材の組成を変えることによって価数変化の反応性がどのように変化するかは明らかではない。研究期間では、硫酸バリウムのRPL効果も継続して行ったが、この報告では最新のホウ酸塩系を中心に記述した。

### 2. 研究の目的

(1) Smを添加した様々なホウリン酸塩を中心とした蛍光体を作成し、ラジオフィトルミネッセンス現象が起きるか確認する。

(2) X線照射によるSmの価数変化とPL強度の関係を調べ、RPL強度を増大させる効果を見出し、そのメカニズムを考察する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料作製

蛍光体の母材として硫酸バリウムと6種のホウリン酸塩を作成した。ここでは、特性のすぐれた4種の $\text{SrBPO}_5$ 、 $\text{BaBPO}_5$ 、 $\text{Ba}_3\text{BP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$ について報告する。これらのホウリン酸塩は固相反応法によって作製し、原料は炭酸ストロンチウム( $\text{SrCO}_3$ )、炭酸バリウム( $\text{BaCO}_3$ )、リン酸水素二アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )、希土類は酸化サマリウム( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )粉末を用いた。また、一部の試料では、フラックスとしてホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )を加えた。試料は母材と $\text{Sm}_2\text{O}_3$ の合計が4gになるように計算を行い、秤量後、乳鉢で十分に粉碎して混合し、洗浄した石英アンプルにそれらを入れた後に電気炉で焼成させた。仮焼きは温度500で5時間保った後、徐冷を行った。仮焼きした試料は再度乳鉢で混合粉碎した。本焼きは950まで上げ、6時間保持し、その後徐冷を行った。作製した試料は、試料の厚さが約2mm程度になるように紙やすりで粗い研磨を行った。

#### (2) X線照射

X線源としてX線回折実験用の管球を用いて照射した。試料にX線( $\text{CuK}\alpha$ 線, 1.54)が垂直に

入射するように角度を調整し、照射時間はストップウォッチを用いて測定した。このとき、X線管電流は40 mA、加速電圧は45 kVとした。X線照射時間は0から3600秒とし、これは記録材料として用いた場合のX線強度を変化させたことに相当する。

### (3) 実験方法

作製した試料はX線回折(XRD)をX'Pert XRD (PANalytical)を用いて構造を確認した。PL測定は半導体レーザー(波長405 nm)を励起源とし、室温で発光スペクトルおよび強度の測定を行った。PL強度はSm<sup>2+</sup>の発光波長である680~700 nm間(非縮退である<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub>遷移)でベースラインを引いて、スペクトルを積算することにより求めた。Sm<sup>3+</sup>の強度は、580~620 nm(<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub>遷移)の強度を用いた。

## 4. 研究成果

### (1) 試料同定

XRD測定の結果、SrBPO<sub>5</sub>, BaBPO<sub>5</sub>, Ba<sub>3</sub>BP<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Sr<sub>6</sub>BP<sub>5</sub>O<sub>20</sub>の4種は、すべてICCDデータベースと一致し、ほぼ単相の試料が作成できた。

### (2) X線照射前のPLスペクトル

すべての試料のスペクトル上に560, 600, 650, 710 nm付近に強いピークが確認でき、それぞれSm<sup>3+</sup>イオンの<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>j</sub> (j = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2)の電子遷移と同定した。このとき、Sr系、Ba系ホウリン酸塩でそれぞれスペクトル形状に差異がみられた。これはそれぞれ挿入されるサイトの大きさによるものであると考えられる。Sm<sup>3+</sup>, Sr, Baのイオン半径はそれぞれ1.13, 1.31, 1.47 Åであり、Baの方が大きい。このため、Sm<sup>3+</sup>はSrサイトに「きつく」挿入され、Baサイトに「緩く」挿入される。ゆるく挿入されたSmイオンはとりうる位置の自由度が高いことから、各希土類イオンが結晶場より受ける影響の幅が大きくなったためピークがブロードになったと思われる。また、全てのホウリン酸塩でSm<sup>3+</sup>イオンのみが発光した。

### (3) X線照射後のPLスペクトル

試料にX線を1800秒照射した際のPLスペクトルを図2示す。PLスペクトルはSm<sup>3+</sup>の4つのピーク(挿入図に示す)に加え、680, 690, 710, 720 nm付近にSm<sup>3+</sup>イオンからのものより非常に強いピークを確認できた。これらはSm<sup>2+</sup>イオンの<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>j</sub> (j = 0, 1, 2, 3)の電子遷移と同定した。作製した全てのホウリン酸塩蛍光体でSm<sup>2+</sup>イオンの発光が確認できた。これよりX線照射によりSm<sup>3+</sup>イオンの一部がSm<sup>2+</sup>イオンに価数変化した(RPL現象)が確認できた。なお、X線照射による還元効果は本測定装置では照射時間2秒においてもノイズと十分区別して確認できた。

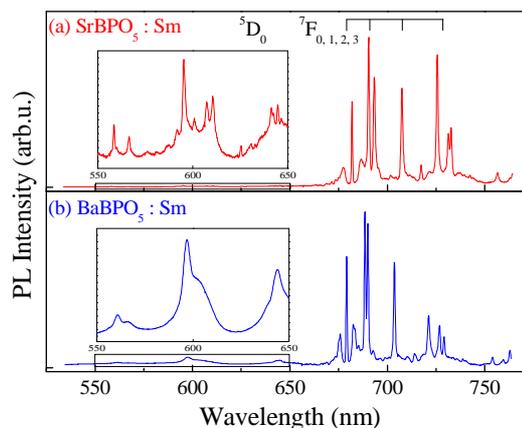


図1. X線照射後のRPLスペクトル。

### (4) PL強度のX線照射時間依存性

RPLのX線照射時間とSm<sup>2+</sup>イオンのPL強度の関係を調べた。図2にBaBPO<sub>5</sub>にX線を0から3600秒間照射した際のPL強度の変化を示す。Sm<sup>2+</sup>イオンは照射時間0から1200秒付近まで線形に増加しており、それ以降はエラーバーの範囲で一定の値を示した。一方、Sm<sup>3+</sup>イオンはX線照射時間に関係なく一定であった。強度は、図2に示したように、Sm<sup>2+</sup>イオンが非常に強かった。他の蛍光体においても同様の照射時間依存性を示した。

この強度依存性は、X線の侵入長とPLの励起光の侵入長が関係していると考えられる。

BaBPO<sub>5</sub>へのX線の侵入長は質量吸収係数より149 μm程度と算出され、PLの励起光は母材の吸収

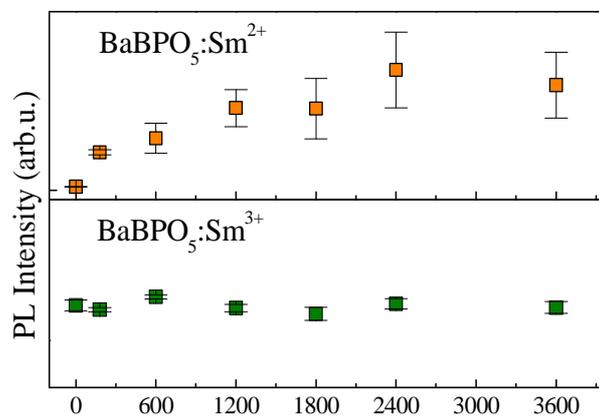


図2. X線照射時間に対するPL強度変化。

端 225 nm より長波長である。そのため、X 線が侵入できずに価数変化していない領域の  $\text{Sm}^{3+}$  イオンも発光し、 $\text{Sm}^{3+}$  イオンの PL 強度はほぼ一定の値をとったのだと思われる。一方、長時間の照射で X 線侵入長内の  $\text{Sm}^{3+}$  イオンが大部分  $\text{Sm}^{2+}$  イオンに変化し、 $\text{Sm}^{2+}$  イオンの PL 強度は飽和したと思われる。

#### (5) PL強度のX線照射時間依存性

一例として、 $\text{Sr}_{1-x}\text{BPO}_5$  の  $x=0$  の時にそれぞれ追加したホウ酸量の照射時間に対する PL 強度の変化を図3に示す。 $\text{Sm}^{2+}$  の PL 強度は始め X 線照射時間 に比例的に増加し、その後飽和した。X 線照射時間による強度変化は単位時間当たり同じ確率で  $\text{Sm}$  イオンが価数変化すると仮定することにより、次の式でよくフィッティングできることを見出した。

$$f(t) = A \{1 - \exp(-t/\tau)\} \quad (1)$$

ただし  $t$  は照射時間、 $\tau$  は時定数、 $A$  は飽和発光強度で、 $\tau$  が小さいほど飽和する時間が早い。どの試料も 1200s 付近で飽和した。飽和発光強度はホウ酸 10% で最大となった。この関係式により、X 線照射時間依存性から、感度に相当する  $\tau$  を定量的に決めることができるようになり、材料の評価が簡便にできるようになった。

#### (6) PL強度のSr量依存性

Sr 量を変化させた時の RPL 飽和強度の関係を図4に示す。飽和発光強度は Sr 量減少に伴って増加した。増加の要因は Sr 量を減らすことで Sr のサイト占有率が減少し、Sm が Sr サイトを占める割合が増加したことが考えられる。Sr 量の時定数  $\tau$  と飽和強度の値を表1に示す。 $x=0.05$  の試料 ( $\text{Sr}_{0.95}$ ) は飽和発光強度が高く、時定数  $\tau$  も最小となった。Sm が 0.5 mol% は  $x=0$  の時に最適化されていたが、Sr 量を変化させると  $\tau$  に影響があることがわかった。X 線記録材料として用いる場合は、飽和強度と  $\tau$  の両方の特性が重要である。以上のことから Sr の量を調整することで RPL 特性を制御できることがわかった。

#### (7) 応力発光材料への展開

これまで X 線イメージング材料についてまとめたが、この研究を行っていく中で、X 線強度と同様に可視化できていない物理量として、応力のイメージングも重要であることに気が付いた。そこで、これまでに知られている応力発光材料である  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  の応力発光に関する研究も始めた。これは、蛍光体を光励起し、キャリアを一部トラップし、それを応力刺激により再結合させて発光させる材料である。まず、この基本メカニズムの特性を理解するために、熱ルミネッセンス測定を行い、トラップ準位と応力発光の関連を調べた。このメカニズムに、光励起によるイオンの価数変化を組み合わせて発光させることができると、これまでにない強い応力発光材料を開発できないか検討している。

### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- 希土類添加アルミン酸ストロンチウムの残光及び応力発光特性のフッ素添加効果  
宮崎大工、宮崎大産地連セ、小牧 修也、平川 大樹、横山 宏有、境 健太郎、前田 幸治

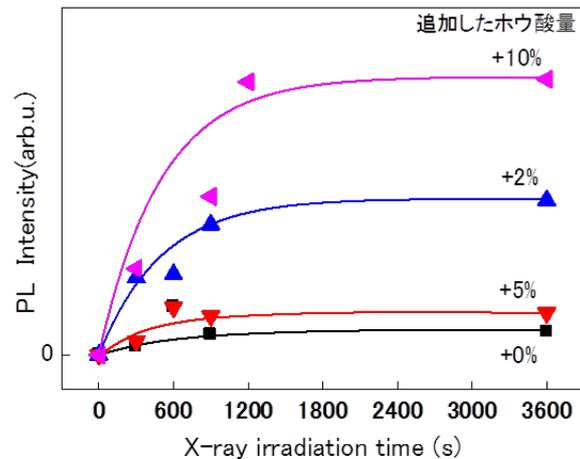


図3.  $\text{SrBPO}_5:\text{Sm}^{2+}$  の X 線照射時間依存.

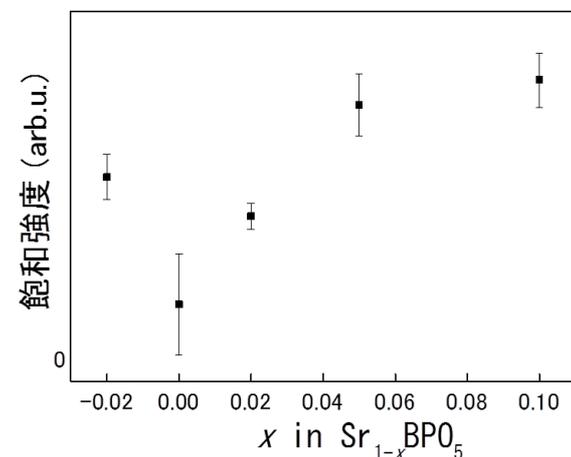


図4.  $\text{Sr}_{1-x}\text{BPO}_5:\text{Sm}^{2+}$  の RPL 飽和強度と Sr 量の関係

表1  $\text{Sr}_{1-x}\text{BPO}_5$  の時定数  $\tau$  と飽和強度

$x$ (Sr欠陥量)	$\tau$ (時定数)	飽和強度( $\times 10^2$ )
-0.02	425	7.27
0.02	700	5.68
0.05	370	10.2
0.1	550	11.2

宮崎大学工学部紀要 47, 84-90, 2018.6 (査読無し)

2. 硫黄を添加したアルミン酸ストロンチウム蛍光体の応力発光特性

宮崎大工、宮崎大産地連セ、蛭原 正裕、小牧 修也、横山 宏有、境 健太郎、前田 幸治  
宮崎大学工学部紀要 46, 101-104, 2017.7 (査読無し)

3. 固相反応法によって作製したユーロピウムを添加した LiBaPO<sub>4</sub> 蛍光体の発光特性の評価

宮崎大工、木津 駿斗、前田 幸治、横山 宏有  
宮崎大学工学部紀要 45, 79-82, 2016.7 (査読無し)

4. 固相反応法によって作製した X 線照射前後のサマリウムを添加したホウリン酸塩蛍光体の発光特性

1.宮崎大工、2.宮崎大産地連セ ○有村 啓太 1, 前田 幸治 1, 境 健太郎 2  
宮崎大学工学部紀要 45, 69-74, 2016.7 (査読無し)

[学会発表](計 10 件)

1. X 線照射したサマリウム添加ストロンチウムホウリン酸蛍光体の発光特性

宮崎大工、宮崎大産地連セ 尾前 翔太、前田 幸治、横山 宏有、境 健太郎  
2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会春 12a-PB4-15

2. 不純物を添加したアルミン酸ストロンチウム蛍光体の応力発光強度とトラップ準位の関係

1.宮崎大工、2.宮崎大産地連セ ○松本 知真 1、小牧 修也 1、平川 大樹 1、前田 幸治 1、横山 宏有 1、境 健太郎 2  
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会,2018.9.18-21, 名古屋国際会議場 19p-235-8

3. フッ素添加アルミン酸ストロンチウムの応力及び残光発光特性

宮崎大工 1, 宮崎大産地連セ 2 前田 幸治 1, 小牧 修也 1, 境 健太郎 2, 横山 宏有 1  
第 65 回応用物理学会春学術講演会, 早稲田大学, 2018.3.17-20, 19p-P9-11

4. X 線照射したストロンチウムホウリン酸塩中のサマリウムイオンの価数変化

宮崎大工 1, 宮崎大産地連セ 2 尾前 翔太 1、前田 幸治 1、有村 啓太 1、境 健太郎 2、横山 宏有 1  
2017 年度 応用物理学会九州支部学術講演会 宮崎市/宮崎観光ホテル 2017.12.2-3, 2Aa-6

5. 希土類を共添加したアルミン酸ストロンチウムの応力及び残光発光特性のフッ素添加効果

宮崎大工 1, 宮崎大産地連セ 2 小牧 修也 1, 境 健太郎 2, 横山 宏有 1, 前田 幸治 1  
2017 年度 応用物理学会九州支部学術講演会 宮崎市/宮崎観光ホテル 2017.12.2-3, 2Aa-7

6. 硫黄を添加した SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 蛍光体の応力発光特性

宮崎大工 1, 宮崎大産地連セ 2, 奈良先端大物質創成科学 3 前田 幸治、蛭原 正裕、小牧 修也、境 健太郎、横山 宏有、岡田 豪、柳田 健之  
第 64 回応用物理学会春学術講演会, パシフィコ横浜, 2017.3.14-17, 15p-411-7

7. 希土類添加硫酸バリウムにおける X 線照射による希土類の価数変化

宮崎大工 1, 宮崎大産地連セ 2 前田 幸治、久米田 朋晃、境 健太郎、横山 宏有  
第 64 回応用物理学会春学術講演会, パシフィコ横浜, 2017.3.14-17, 16p-P7-4

8. 希土類を共添加したアルミン酸ストロンチウムの応力及び光励起発光特性のフッ素添加効果

宮崎大工, 宮崎大産地連セ、小牧 修也、蛭原 正裕、境 健太郎、横山 宏有、前田 幸治  
第 57 回ガラスおよびフォトリソ材料材料討論会, 京都大学, 2016.11.13-15, P11-13

9. Sr 欠陥を導入したユーロピウム添加アルミン酸ストロンチウムの光励起および応力による発光特性の評価

宮崎大工, 宮崎大産地連セ 木津 駿斗、横山 宏有、前田 幸治、境 健太郎  
第 57 回ガラスおよびフォトリソ材料材料討論会, 京都大学, 2016.11.13-15, P11-14

10. Effects of sulfur and fluorine in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> doped Eu and Dy phosphor on Mechanoluminescence properties

Koji Maeda, Masahiro Ebihara, Koujiro Fujiwara, Hirosumi Yokoyama, and Kentarō Sakai  
Po-We-09, 2016.6.12-17, Polytechnique Montreal, Canada  
Seventh International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：境 健太郎

ローマ字氏名：SAKAI kentaro

所属研究機関名：宮崎大学

部局名：産学・地域連携センター

職名：准教授

研究者番号(8桁): 20336291

研究分担者氏名：鈴木 秀俊

ローマ字氏名：SUZUKI hidetoshi

所属研究機関名：宮崎大学

部局名：工学部

職名：准教授

研究者番号(8桁): 00387854

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：なし

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。