

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：12401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20550

研究課題名（和文）自己発光ハロゲン化物シンチレータの発光メカニズム仮説の実験的検証

研究課題名（英文）Experimental study on the luminescent mechanism of Cesium Hafnium Chloride

研究代表者

小玉 翔平（Shohei, Kodama）

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：30910096

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：シンチレータは放射線を吸収し発光する機能性材料である。Cs<sub>2</sub>HfCl<sub>6</sub>は放射線入射時の発光量が高い材料として実用化が有望視されているものの、発光メカニズムが未解明である。本研究では、Cs<sub>2</sub>HfCl<sub>6</sub>の発光メカニズムを調査するため類似化合物の合成と光学特性評価を行った。Cs<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>-CsClコンポジットの結果から、Cs<sub>2</sub>HfCl<sub>6</sub>の発光はHf-Cl間の電荷移動遷移発光である可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シンチレータは放射線検出器のセンサー部分として広く利用されており、シンチレータの性能が向上するほど高精度な放射線検出が可能であるため、新材料開発・元素置換による性能向上の取り組みが盛んに行われている。性能向上のためには発光メカニズムを踏まえた方策が効果的である。Cs<sub>2</sub>HfCl<sub>6</sub>の発光メカニズムは未解明のままであったが、本研究では電荷移動遷移発光の可能性を提案する結果が得られた。本研究結果は、未解明な物理現象を解き明かす学術的意義、高性能な放射線検出器の開発に繋がる社会的意義ともに重要な成果である。

研究成果の概要（英文）：In this study, Cs<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> was synthesized as the composite with CsCl. Cs<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> has the same crystal structure with Cs<sub>2</sub>HfCl<sub>6</sub>, which has recently been developed as a high-performance scintillator. The luminescence mechanism of Cs<sub>2</sub>HfCl<sub>6</sub> was still unclear. We focused on a possibility that the charge transition transfer (CT) luminescence occurs between Hf cation and Cl anion. Ir cation interrupts the CT luminescence, and Cs<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> showed no luminescence. Thus, we temporarily assumed that the luminescence mechanism of Cs<sub>2</sub>HfCl<sub>6</sub> should be CT luminescence.

研究分野：材料科学

キーワード：シンチレータ 自己発光 塩化物

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

シンチレータとは放射線のエネルギーを吸収して発光する機能性材料であり、光センサーと組み合わせて放射線検出器として広く利用されている。高精度な放射線検出のため、放射線に対する高い発光量や高速応答性が求められている。さらに、シンチレータは検出対象の放射線や光センサーとの組み合わせにより、適切な材料を選択することが重要である。

$\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  は高い発光量を有し、重原子である Hf を含むためガンマ線への感度が高いことから、次世代高性能シンチレータとして開発が進んでいる材料である。しかしながら、 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  がどのように光っているのか、結晶構造の中のどこが発光を司っているのか、すなわち発光メカニズムが未解明のままである。ここには、本来分かっているべき物理現象がブラックボックス化しているという基礎科学的な問題に加え、メカニズムが分からないため物質のなに・どこをどのように改善することで特性向上が見込めるかという応用的な問題があり、 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  の実用化を妨げている。さらなる高性能な放射線検出器の開発のため、 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  の発光メカニズム解明が望まれている。

### 2. 研究の目的

本課題では、 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  の類似化合物を合成し、光学特性を調査・比較することで、 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  の発光メカニズムの手がかりをつかむことを目標として研究を行った。 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  の発光メカニズムには、自己束縛励起子発光と、電荷移動遷移発光の2種類がモデルとして提案されているが、これらは発光波長や蛍光寿命が似通うことが往々にしてあり、 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  自体の発光を調査しても発光メカニズムの解明は困難である。そこで本研究では、類似化合物の  $\text{Cs}_2\text{IrCl}_6$  を合成して光学特性を調査し、 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  の発光メカニズムを類推する手法を採用した。

自己束縛励起子発光は欠陥発光の一種であり、あらゆるハロゲン化物で起こり得る。一方、電荷移動遷移発光は発生に条件があり、結晶構造中に金属イオン - 陰イオンの配位多面体があり、かつ金属イオンの最外殻電子軌道が空殻であることが必要である。 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  は結晶構造中に  $[\text{HfCl}_6]^{2-}$  八面体があり、 $\text{Hf}^{4+}$  は最外殻 5d 軌道が空殻であるため、電荷移動遷移発光を起こし得る。ただし、このことは自己束縛励起子発光の否定にはならず、 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  からの発光だけではどちらかに決定することができない。そこでわれわれは、最外殻電子軌道が空殻ではない 4 価金属イオンを含むような、電荷移動遷移発光が起きない化合物を合成し、発光の有無を調査することで、 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  の発光メカニズムを絞り込めるのではないかと着想した。

### 3. 研究の方法

$\text{Hf}^{4+}$  の対となる金属イオンとして、本研究では最外殻 5d 軌道が空殻でない  $\text{Ir}^{4+}$  を選択し、 $\text{Cs}_2\text{IrCl}_6$  の合成に取り組んだ。原料粉末として  $\text{IrCl}_4$  と  $\text{CsCl}$  を使用し、 $\text{Cs}_2\text{IrCl}_6$  の化学量論組成になるよう石英ルツボに入れ、溶融凝固により合成した。得られた凝固体を粉碎し、粉末 X 線回折により結晶相を同定した。光学特性として、分子科学研究所・UVSOR-III の BL3B にてフォトルミネッセンス励起 - 発光スペクトル測定を行い、 $\text{Cs}_2\text{IrCl}_6$  の発光の有無を調査した。

### 4. 研究成果

$\text{Cs}_2\text{IrCl}_6$  の溶融凝固に関する報告が無かったため、まずは合成条件の探索を行った。石英ルツボに  $\text{IrCl}_4$  と  $\text{CsCl}$  を入れて封かんし、600~1000 で加熱した。図 1 に示すように、1000 まで加熱して様子を確認したところ、900~1000 で溶融したことが分かった。

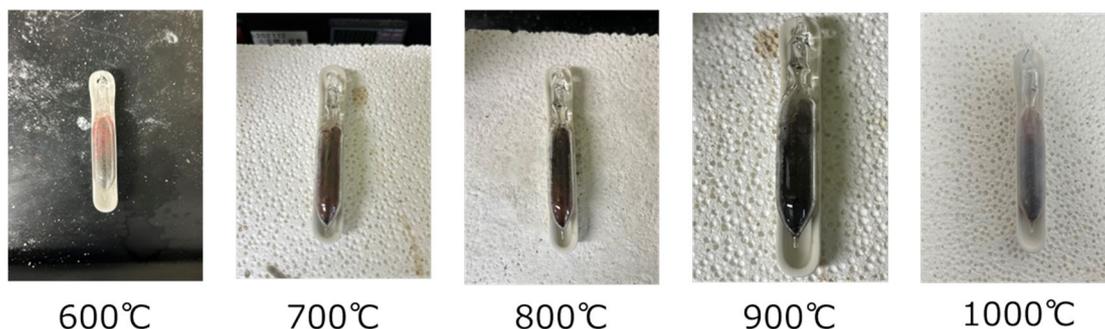


図 1.  $\text{IrCl}_4$ - $\text{CsCl}$  混合体の溶融凝固試験

粉末 X 線回折を測定したところ、 $\text{Cs}_2\text{IrCl}_6$  単相は得られておらず、 $\text{CsCl}$  とのコンポジットにな

っていることが分かった。ここで得られた試験片を  $\text{Cs}_2\text{IrCl}_6\text{-CsCl}$  コンポジットと呼ぶ。 $\text{Cs}_2\text{IrCl}_6\text{-CsCl}$  コンポジットの発光を UVSOR-III にて調査したところ、 $\text{Cs}_2\text{IrCl}_6$  固有の発光は見られなかった。 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ では電荷移動遷移発光も起こらないことは予想しており、実験結果から  $\text{Cs}_2\text{IrCl}_6$  は自己束縛励起子発光をはじめとする欠陥発光も示さないと言える。 $\text{Cs}_2\text{IrCl}_6$  で自己束縛励起子発光が見られなかったことから、同構造の  $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  でも自己束縛励起子発光が起こっていない可能性が考えられる。したがって本研究では、 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  の発光メカニズムは、2 つ提案されていたモデルのうち自己束縛励起子発光ではなく、 $[\text{HfCl}_6]^{2-}$ における電荷移動遷移発光である可能性を指摘する成果が得られたと結論付けた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Shohei Kodama, Shunsuke Kurosawa, Akihiro Yamaji, Akira Yoshikawa
2. 発表標題 Crystal Growth and Luminescence Properties of Halogen-Mixed Cs <sub>2</sub> Hf(Cl,Br,I) <sub>6</sub> scintillators
3. 学会等名 International Conference on Mixed Anion Compounds (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 C. Fujiwara, S. Kodama, S. Kurosawa, A. Yamaji, Y. Ohashi, K. Kamata, H. Sato, Y. Yokota, S. Toyoda, M. Yoshino, T. Hanada, A. Yoshikawa
2. 発表標題 Scintillation properties for Cs <sub>2</sub> HfBr <sub>6</sub> -based crystals
3. 学会等名 virtual 2021 IEEE Nuclear Science Symposium And Medical Imaging Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小玉翔平, 黒澤俊介, 吉川 彰, 柳瀬郁夫, 武田博明
2. 発表標題 自己発光ヨウ化物シンチレータの単結晶育成
3. 学会等名 第38回セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小玉翔平, 柳瀬郁夫, 武田博明
2. 発表標題 ヨウ化物シンチレータを利用した遠隔ガンマ線検出器の試作
3. 学会等名 第25回ヨウ素学会シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shohei Kodama, Ikuo Yanase, Hiroaki Takeda
2. 発表標題 Charge trapping luminescence of halogen-mixed Cs <sub>2</sub> HfCl <sub>6</sub> -related halide scintillators
3. 学会等名 International Workshop on Exploration of Atomistic Disorder in Long-Range Ordered Systems and of Order in Disordered Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小玉翔平, 黒澤俊介, 吉川彰, 柳瀬郁夫, 武田博明
2. 発表標題 赤色自己発光するヨウ化物のフォトルミネッセンス特性
3. 学会等名 第83回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小玉翔平, 大宮昇悟, 黒澤俊介, 吉川彰, 柳瀬郁夫, 武田博明
2. 発表標題 Cs <sub>2</sub> HfCl <sub>6</sub> の結晶育成と安定性評価
3. 学会等名 第51回結晶成長国内会議
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小玉翔平
2. 発表標題 近赤外シンチレータ開発に向けたガーネット型酸化物蛍光体の材料探索
3. 学会等名 Scintillator for Medical, Astroparticle and environmental Radiation Technologies 2022
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

埼玉大学 武田・柳瀬研究室ホームページ  
<https://www.apc.saitama-u.ac.jp/inorgchem/lab/index.html>  
小玉翔平 個人ホームページ  
<https://www.apc.saitama-u.ac.jp/inorgchem/personal/kodama/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------