

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600130

研究課題名(和文)共添加による価数制御法を用いたEu:SrI2シンチレータの発光量世界記録更新

研究課題名(英文) Breaking of the World record of light yield for Eu:SrI2 scintillator by control of valence using co-dopant

研究代表者

吉川 彰 (Yoshikawa, Akira)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：50292264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：高い発光量とエネルギー分解能を有する次世代のシンチレータ単結晶としてEu:SrI2が着目されている。しかし、当該結晶中には結晶育成中に生成したヨウ素欠陥が存在していることが予想されるため、その欠陥を生成しないようにすることでより高特性化が可能になる。本研究では3価の不純物元素を添加してヨウ素欠陥の生成抑制を試みた。

La, Gd, Luを共添加したEu:SrI2の単結晶を作製し、最も多く添加されたLa共添加結晶に関してシンチレーション特性の評価を行った。共添加の結果、発光量が低下してしまったが、これは500 nm付近の発光の影響で本来必要な435 nmにおける発光量が減少したことが示唆される。

研究成果の概要(英文)：Eu:SrI2 with high light yield and energy resolution have been investigated as a next-generation scintillator. We developed the novel crystal growth method for Eu:SrI2 single crystals and the crystals could be grown. However, the I vacancy in the crystal which is generated during crystal growth deteriorate the scintillation properties. Therefore, in this study, we grew trivalent cations (La, Gd, Lu) co-doped Eu:SrI2 single crystals and their scintillation properties were investigated. La co-doped Eu:SrI2 crystals included maximum concentration of co-dopant. However, light yield of La co-doped Eu:SrI2 crystals decreased and the decrease of light yield was considered to be due to the decrease of light around 435 nm by an increase of emission around 500 nm.

研究分野：結晶科学

キーワード：ハロゲン化物 シンチレータ 単結晶

## 1. 研究開始当初の背景

3.11の東北大地震後、福島第一原子力発電所において生じた原発事故により、 $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{131}\text{I}$ 等の放射性同位元素の大量飛散によって東北のみならず日本全国で放射線計測用サーベイメータの需給ひっ迫が続いている。特に問題となるのは30年という長い半減期を持つ $^{137}\text{Cs}$ であり、同元素は662 keVの高エネルギー $\gamma$ 線を発する。3.11後は、一般市民の放射線・放射能に対する不安の高まりから放射線・放射能計測器の需要が大幅に増加し、国内製造では対応しきれないために多数の外国産サーベイメータが国内に流入した。しかしながら、外国産サーベイメータの中には安価ではあるが十分な感度を具備しておらず、「放射線計測の信頼性に対する不信心」が発生している。福島原発の事故以降、国内では野菜の全件検査が行われているが、現在のTi:CsIやTi:Nalを用いたサーベイメータでは感度、測定速度とも十分ではなく、十分に検査が行えていない。さらに今後は、放射線に汚染された瓦礫処理や被災地域産品の放射線量計測、食品中の放射性物質濃度測定、更には福島第一原発のクリアランス等、高性能なサーベイメータの需要は益々増加していくことが予想されることから、安価で高感度なサーベイメータが求められている。

申請者は独自で開発した改良型マイクロ引き下げ( $\mu$ -PD)法を用いて、吸湿性の高いハロゲン化物(フッ化物、臭化物、ヨウ化物)の単結晶合成技術の確立及び新規結晶材料の探索を行ってきた[1]。その新規ハロゲン化物シンチレータ結晶材料開発において申請者は国内で初めて高発光量・高エネルギー分解能を有するユロピウム添加ヨウ化ストロンチウム( $\text{Eu:SrI}_2$ )単結晶の合成法を確立した。

この $\text{Eu:SrI}_2$ 結晶は既存のサーベイメータ用シンチレータ結晶であるTi:Nalの倍程度の発光量、倍程度のエネルギー分解能、同等の応答速度・有効原子番号・発光波長を示すことが知られており、次世代のサーベイメータ用シンチレータとして有望視されている。当研究室で合成した $\text{Eu:SrI}_2$ も発光量70,000ph/MeV、エネルギー分解能3.1%を達成できており、放射線機器開発の世界最大の国際学会であるIEEE NSS/MICでも口頭発表を行った実績がある。

## 2. 研究の目的

しかし、当該 $\text{Eu:SrI}_2$ 結晶はこれまでに最大120,000 ph/MeVまでその発光量の報告があり、各機関から報告されている発光量には大きなバラつきが存在し、再現性も取れていない。我々はその発光量のバラつきは、発光中心として添加しているEuの価数に起因すると考えている。Euイオンは $\text{Eu}^{2+}$ イオンと $\text{Eu}^{3+}$ イオンのどちらかの価数状態を有するが、発光に寄与する $\text{Eu}^{2+}$ イオンとは異なり、 $\text{Eu}^{3+}$ イオンはほとんど発光しない。つまり、結晶内に $\text{Eu}^{2+}$ イオンを $\text{Eu}^{3+}$ イオンに遷移させる原因となる低価数陽イオン(例えば $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 等)もしくは酸素イオン( $\text{O}^{2-}$ )などの不純物元素が存在した場合、Euイオンにおける $\text{Eu}^{3+}$ イオンの割合が増加し、容易に発光量が低下することになる。申請者はこれまでに酸化物やフッ化物シンチ

レータ結晶材料で、 $\text{Eu:SrI}_2$ のような遷移金属を発光中心として添加しているシンチレータ結晶において、電気的中性条件を利用した高価数元素の共添加による発光中心元素の価数制御を行い、発光量の改善を成功させてきた実績がある[3]。そこで、当該 $\text{Eu:SrI}_2$ シンチレータ結晶においても同様に高価数元素の共添加によりさらなる高発光量の達成が期待される。そこで、本研究では $\text{SrI}_2$ シンチレータ結晶への高価数元素の共添加効果を行うことで、発光量100,000 ph/MeV以上、エネルギー分解能3%を達成する。

## 3. 研究の方法

本研究課題では $\text{SrI}_2$ シンチレータ結晶への高価数元素の共添加効果を行うことで、発光量の改善を達成することを目的としている。上記目標を達成するために、A.改良型 $\mu$ -PD法による高価数元素共添加 $\text{Eu:SrI}_2$ 単結晶作製、B.共添加 $\text{Eu:SrI}_2$ 単結晶の切断・研磨技術の確立、C.共添加 $\text{Eu:SrI}_2$ 単結晶の結晶性評価・組成分析、D.共添加 $\text{Eu:SrI}_2$ 単結晶のシンチレーション特性評価の4項目を実行する。

高価数元素共添加に関しては、結晶内不純物による $\text{Eu}^{3+}$ イオンの生成を抑制するために、高価数元素イオンを共添加することにより、電荷補償効果を利用して結晶内のほぼ全てのEuイオンを $\text{Eu}^{2+}$ になるように調整する。グローブボックス内で取り出した単結晶試料は全て、そのグローブボックス内で切断・研磨を行う技術を開発する。切断・研磨した $\text{Eu:SrI}_2$ 単結晶は、結晶性(X線ロックアップカーブ)、組成分布(SEM・EDS:走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型X線分析装置、EPMA:電子線微小部分分析、ICP:誘導結合プラズマ発光分析、XRF:蛍光X線分析)の評価を通じ、光学評価に十分な品質であることを確認し、光物性(透過率、反射率、屈折率、励起・発光、蛍光寿命)、およびX線やガンマ線、アルファ線励起での放射線応答(発光量、蛍光減衰時定数)の評価を順次行う。得られた結果は、物質設計にフィードバックをかけるというサイクルにより、迅速なスクリーニングを進める。

## 4. 研究成果

### (1) 改良型 $\mu$ -PD法による高価数元素共添加

#### $\text{Eu:SrI}_2$ 単結晶作製

### (2) 共添加 $\text{Eu:SrI}_2$ 単結晶の切断・研磨技術の確立

図1に改良型 $\mu$ -PD法によって結晶作製した共添加なし、La,GdおよびLu1を%共添加した $\text{Eu7.5\%:SrI}_2$ 単結晶と、その研磨試料を示した。作製した結晶は、すべて無色透明を示した。

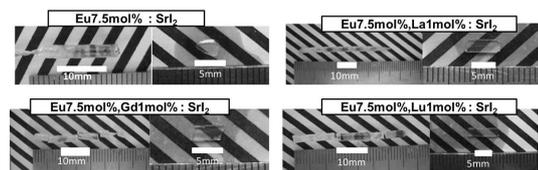


図1. 共添加なし、La,GdおよびLu1を%共添加した $\text{Eu7.5\%:SrI}_2$ 単結晶と、その研磨試料。

作製した結晶は、新たに確立した切断・研磨技術によって加工を行った。特に当該材料は吸湿性が高く大気中での切断・研磨が困難であるため、水分濃度・酸素濃度を 1ppm 以下に制御したグローブボックス内で切断・研磨を行った。さらに、研磨で使用する溶媒には 100%の合成油を使用することで研磨中に潮解が生じないようにした。

### (3) 共添加 Eu:Sr<sub>2</sub> 単結晶の結晶性評価・組成分析

次に、作製した La,Gd,Lu 共添加 Eu7.5%:Sr<sub>2</sub> 結晶の相同定を粉末 XRD 測定によって行った。全ての結晶において、Sr<sub>2</sub> 構造を有する単相であることが分かった(図 2)。また、これらの XRD パターンから格子定数を計算したが、共添加なしの Eu7.5%:Sr<sub>2</sub> 結晶と比べて、大きな格子定数の変化は見られなかった。

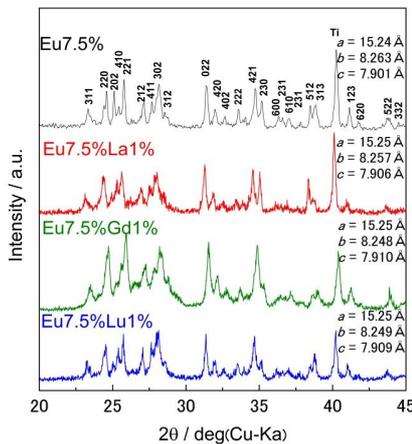


図 2. 共添加なし、La,Gd および Lu1 を % 共添加した Eu7.5%:Sr<sub>2</sub> 単結晶の XRD パターンと格子定数。

単結晶材料における不純物添加においては、実際に育成した結晶中の不純物濃度と液相中(仕込組成)の不純物濃度は一致しないことがある。これは、結晶における偏析現象による影響であるが、特に偏析現象は置換する先のサイトと置換する元素(イオン)のイオン半径が大きく異なる際に、顕著に現れる傾向がある。そこで、育成した単結晶中の実際の化学組成を調べるため ICP-OES の測定を行った。その結果を表 1 に示す。

ICP-OES による組成分析結果から、Eu はほぼ仕込組成通りの添加量が結晶中に含まれていることが分かった。一方、共添加した La, Gd または Lu は仕込組成(1mol%)に対して、非常に少ない量しか結晶中には添加されておらず、それぞれ 0.04%、0.01%、0.01%の置換量となった。共添加元素の中で La が最も多く結晶中に添加できたのはイオン半径の違いによると考えられる。置換する先のサイトは Sr<sup>2+</sup>となるが、そのイオン半径は 6 配位の場合 1.18 Å である。一方、同様に 6 配位の場合の La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>、Lu<sup>3+</sup>イオンのイオン半径は、それぞれ 1.06 Å、0.94 Å、0.86 Å となり、La<sup>3+</sup>イオンが Sr<sup>2+</sup>イオンのイオン半径に最も近い。その結果、La を共添加した際に最も結晶中の不純物濃度が高くなったと思われる。

この結果を踏まえて、La 共添加の Eu:Sr<sub>2</sub> 結晶について詳細に共添加効果を調べた。

表 1. ICP-OES で測定した育成結晶のカチオン比

Nominal composition	Sr	Eu	La	Gd	Lu
Eu7.5mol% : Sr <sub>2</sub>	92.60	7.40	-----	-----	-----
Eu7.5mol%, La1mol% : Sr <sub>2</sub>	92.57	7.40	0.03	-----	-----
Eu7.5mol%, Gd1mol% : Sr <sub>2</sub>	92.22	7.77	-----	0.01	-----
Eu7.5mol%, Lu1mol% : Sr <sub>2</sub>	92.09	7.90	-----	-----	0.01
Ionic radius	Sr <sup>2+</sup> 1.18 Å	Eu <sup>2+</sup> 1.17 Å	La <sup>3+</sup> 1.16 Å	Gd <sup>3+</sup> 0.94 Å	Lu <sup>3+</sup> 0.86 Å

図 3 に結晶作製した La1%共添加 Eu7.5%:Sr<sub>2</sub> 結晶と、その研磨試料の外観写真を示す。組成分析の結果から、当該結晶中では偏析現象が起きていることが明らかになったため、図 3 に示すような手順で結晶の切断・研磨を行った。育成初期から終端部に向かって 5 つの試料が得られ、それぞれを ①、②、③、④、⑤ とした。また、前に作製した共添加なしの Eu7.5%:Sr<sub>2</sub> 結晶を ⑥ とした。

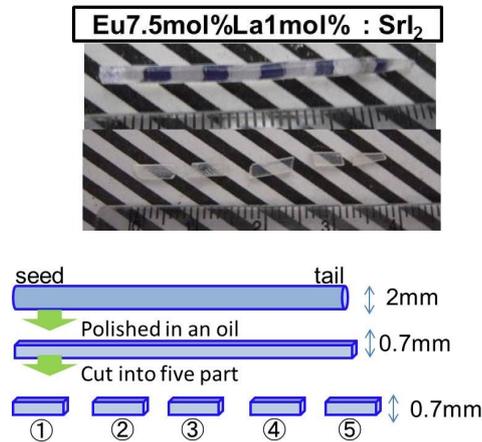


図 3 作製した La1%共添加 Eu7.5%:Sr<sub>2</sub> 結晶とその切断・研磨工程。

上記で作製した結晶の ICP-OES による組成分析結果を示す。この結果から、試料 ①、②、③、④、⑤ のそれぞれの実際の La 濃度は 0.007、0.012、0.011、0.016、0.039 mol%であることが分かった。これにより、結晶の初期部から終端部に向かうにつれ結晶中 La 濃度が大きくなったことが明らかとなった。

### (4) 共添加 Eu:Sr<sub>2</sub> 単結晶のシンチレーション特性評価

作製した共添加なしと La1% 共添加 Eu7.5%:Sr<sub>2</sub> 結晶のフォトルミネッセンス測定(励起波長 290 nm)の結果を図 4 に示す。全ての試料において Eu<sup>2+</sup>の 5d-4f 遷移に起因する発光ピークが 435 nm 付近で見られた。La を共添加した試料に見られた 500 nm 付近に見られるピークの広がり、シングルガウシアン関数でのフィッティングが出来なかったことから、一つの成分の欠陥ではなく何らかの欠陥成分が混在している可能性があることが分かった。

×線励起によるラジオルミネッセンススペクトルも同様に測定しており、フォトルミネッセンス測定と同じ Eu<sup>2+</sup>の 5d-4f 遷移に起因する発光が

435 nm 近傍で確認できた。また、フォトルミネッセンス測定においても見られた 500 nm 付近に見られるピークの広がり La 共添加によって生じており、共添加に起因する欠陥等によって発生したことが考えられる。

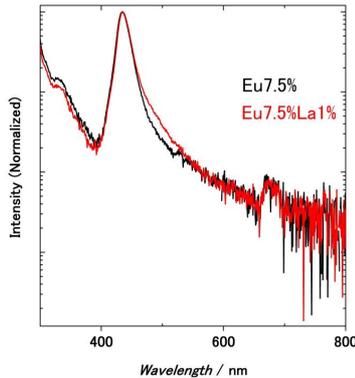


図4 共添加なしおよびLa1%共添加Eu7.5%:SrI<sub>2</sub>結晶のフォトルミネッセンススペクトル。

図5(a)に試料、  
、  
、  
、  
の<sup>137</sup>Cs放射線源からのγ線励起下における波高分布スペクトルを示す。リファレンスとして、Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(発光量 8,000 ph/MeV)を使用した。全ての試料で明瞭な光電吸収ピークが確認でき、そのガウシアンフィッティングの結果、試料、  
、  
、  
、  
の光電吸収ピークはそれぞれ、1875、1962、1682、1914、1590チャンネルであることが分かった。その結果から、発光量とエネルギー分解能を計算した結果を図5(b)に示した。

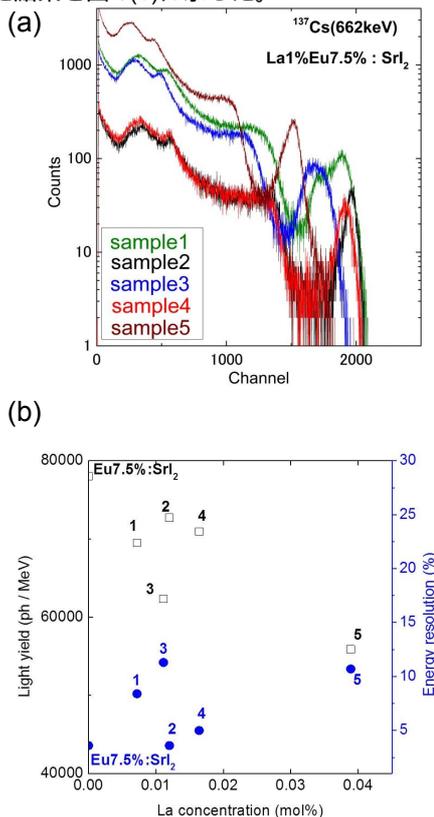


図5 La1%共添加Eu7.5%:SrI<sub>2</sub>結晶の(a)波高値スペクトルと(b)発光量・エネルギー分解能とLa濃度の関係。

この結果から、Laを共添加した結晶は、共添加なしの結晶に比べて、発光量・エネルギー分解能の値が悪くなっていることが分かった。これはフォトルミネッセンス測定とX線励起ラジオリミネッセンス測定にて観測された約500 nm付近の発光の影響で本来必要な435 nmにおける発光量が減少したことが示唆される。

次に、各試料の蛍光寿命を測定したところ、全ての結晶で約1.1 μsecの値を示した(図6)。共添加なしの試料の結果と比べると、La共添加による蛍光寿命への効果は見られなかった。

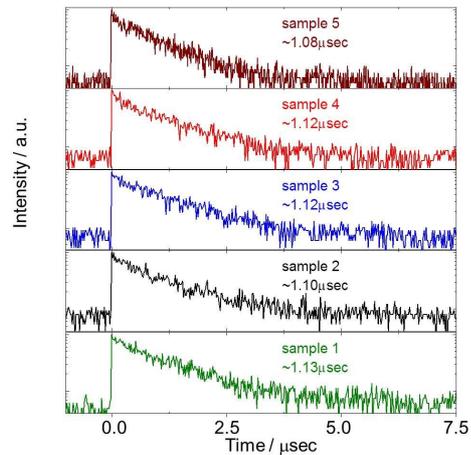


図6 La1%共添加Eu7.5%:SrI<sub>2</sub>結晶の蛍光寿命曲線。

次に、メスbauer法による、Eu<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>の吸収スペクトル測定を行った(図7)。標準試料に用いたEuSはEu<sup>2+</sup>の吸収ピークを、EuF<sub>3</sub>はEu<sup>3+</sup>の吸収ピークを示している。この結果、作製した試料では、Eu<sup>2+</sup>の吸収ピークが観測され、Eu<sup>3+</sup>の明確な吸収ピークは観測されなかった。

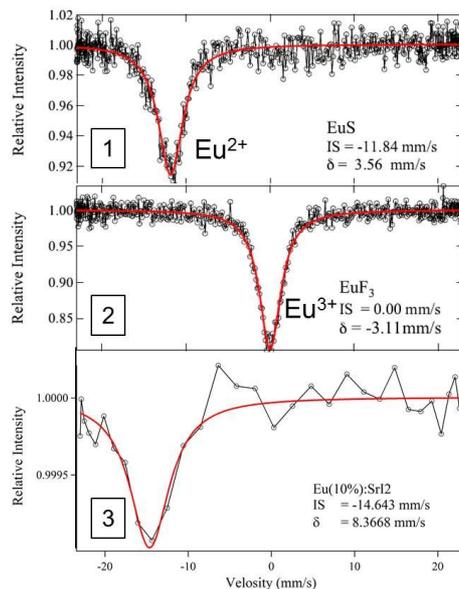


図7. EuS, EuF<sub>3</sub>, Eu:SrI<sub>2</sub>結晶のメスbauer法による吸収スペクトル測定。

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 3 件)

1. Effects of La, Gd, or Lu Co-doping on Crystal Growth and Scintillation Properties of Eu:SrI<sub>2</sub> Single Crystals  
Kei Nishimoto, Yuui Yokota, Shunsuke Kurosawa, Jan Pejchal, Kei Kamada, Valery Chani, Akira Yoshikawa  
*J. Cryst. Growth* **401** (2014) 484-488. 査読有
2. Eu Concentration Dependence on Scintillation Properties of Eu doped SrI<sub>2</sub> Single Crystals Grown by Modified Micro-Pulling-Down Method  
Kei Nishimoto, Yuui Yokota, Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Yutaka Fujimoto, Takahiro Kojima, Fumio Nitanda, Yasunori Furukawa, Akira Yoshikawa  
*Opt. Mater.* **36** (2014) 1946-1949 査読有
3. Growth of Eu:SrI<sub>2</sub> Bulk Crystals and their Scintillation Properties  
Yuui Yokota, Shunsuke Kurosawa, Kei Nishimoto, Kei Kamada, Akira Yoshikawa  
*J. Cryst. Growth* **401** (2014) 343-346 査読有

[学会発表](計 8 件)

1. Recent study on scintillation materials - oxide and halide crystal  
Akira Yoshikawa, Shunsuke Kurosawa, Yuui Yokota, Kei Kamada, Jan Pejchal, Yasuhiro Shoji, Hisakazu Nagato, Shoki Hayasaka, Akihiro Yamaji, Akira Suzuki, Shotoro Suzuki, Mafuyu Seki, Nishimoto Kei, Tetsuo Kudo, Kosuke Hishinuma  
IWIRM9, Oarai, Japan (2013/12/1)
2. Scintillation Properties of rare-earth co-doped Eu:SrI<sub>2</sub> Single Crystals Grown by the Moisture Controlled Micro-Pulling-Down Method  
Kei Nishimoto, Yuui Yokota, Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Akira Yoshikawa  
*2013 IEEE NSS/MIC/RTSD*, Seoul, Korea (2013/10/29)
3. Bulk Single Crystals of Eu Doped SrI<sub>2</sub> Scintillator Grown by Modified Micro-Pulling-down Method  
Yuui Yokota, Shunsuke Kurosawa, Kei Nishimoto, Kei Kamada, Akira Yoshikawa  
*2013 IEEE NSS/MIC/RTSD*, Seoul, Korea (2013/10/29)
4. Crystal Growth of Eu doped SrI<sub>2</sub> Scintillator and their Scintillation Properties  
Yuui Yokota, Kei Nishimoto, Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Akira Yoshikawa  
*ISLNOM-6*, Shanghai, China (2013/10/22)  
[招待講演]

5. Eu Concentration Dependence on Scintillation Properties of Eu doped SrI<sub>2</sub> Single Crystals Grown by Modified Micro-Pulling-Down Method  
Kei Nishimoto, Yuui Yokota, Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Akira Yoshikawa  
*ISLNOM-6*, Shanghai, China (2013/10/21)
6. Growth of Eu:SrI<sub>2</sub> Bulk Crystals by Modified  $\mu$ -PD Method and the Scintillation Properties  
Yuui Yokota, Shunsuke Kurosawa, Kei Nishimoto, Kei Kamada, Akira Yoshikawa  
*ICCGE-17*, Warsaw, Poland (2013/8/14)
7. Effects of codoping on Scintillation Properties of Eu:SrI<sub>2</sub> Single Crystals  
Kei Nishimoto, Yuui Yokota, Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Akira Yoshikawa  
*ICCGE-17*, Warsaw, Poland (2013/8/12)
8. Growth of Eu:SrI<sub>2</sub> Bulk Crystal by Modified  $\mu$ -PD Method and Scintillation Properties Content  
Yuui Yokota, Shunsuke Kurosawa, Kei Nishimoto, Yoshio Yanagida, Hidetoshi Kubo, Akira Yoshikawa  
*SCINT2013*, Galaxy Hotel, Shanghai, China (2013/4/18)[招待講演]

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉川 彰 ( Akira Yoshikawa )

東北大学金属材料研究所・教授

研究者番号：50292264