

2004A トライアルユース課題実施報告書

実験課題番号：2004A0789-RI-np-TU

実施課題名：Ce 賦活 Gd_2SiO_5 系シンチレータ材料における賦活剤および添加剤置換サイトの解析手法確立

実験責任者：八木康洋¹

共同実験者：蔵重和央¹，碓井達也¹，本間徹生²

所属：¹ 日立化成工業株式会社 総合研究所 素材開発センター

² (財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 I

ビームライン：BL19B2

1. 緒言

昨年、米国に追従するように我が国でも陽電子放出断層撮影診断 (Positron Emission Tomography, 以下 PET という) の保険適用が決定し、国内の医療分野において PET 利用におけるによるがんの早期発見を目指した研究がこれまで以上に盛り上がりを見せている。PET 装置において、陽電子が体内の電子と対消滅する時に放出される消滅放射線を検出するためのシンチレータ材料は、診断の良し悪しを決定する上で重要な役割を果たす。

既に当社では石油探査用シンチレータ材料として Ce 賦活 Gd_2SiO_5 (以下 GSO:Ce という) 単結晶を上市しており、近年では PET 用に同製品の研究開発を行っている。その過程で ZrO_2 を添加した GSO:Ce 単結晶にて、消滅放射線を検出した時の信号強度が向上することを見出した⁽¹⁾。国内外を問わず PET の活用は年々上昇すると考えられ、更なるシンチレータ材料の開発が望まれている。GSO:Ce に γ 線等の放射線を照射すると、青色の蛍光が発せられ、それが検出信号となる。前述の信号強度向上、すなわち蛍光出力の向上を原子レベルで解析し、その要因を明らかにすることで、シンチレータ材料の研究開発に大きく貢献することが見込まれる。

一方で、X線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure, 以下 XAFS という) は物質の原子レベルでの構造解析に有効な手段であり、SPring-8 においては、幅広いエネルギー領域の X線を照射光源として利用することが可能である。本報告では、GSO:Ce 単結晶及び ZrO_2 添加 GSO:Ce (以下 GSO:Ce,Zr という) 単結晶の原子レベルでの構造解析を行うことを最終目標とした第 1 段階での実験

結果について記す。

2. 目的

既に我々は GSO:Ce,Zr の蛍光出力向上の要因を解明するために議論を重ね、幾らかの仮説を導いた。その中で最も有力であるのが、 Zr^{4+} が Gd サイトに置換している同じ置換サイトの Ce^{3+} を安定化するために結晶の透明度が向上するからであろう、というものである。Gd₂SiO₅の結晶構造は既に公知であるが⁽²⁾、賦活剤 Ce がどこのサイトに置換しているのか直接的に確かめた実験例は未だに無く、Gd のサイトを置換しているであろうと推測しているに過ぎない。また、Ce の価数についても、結晶の色が無色に近ければ Ce(3+)であって結晶が橙色になっていれば Ce(4+)が多くなっている、という様に見た目の色で推測しているに過ぎず、更には Ce(3+)/Ce(4+)の比率を実験的に確かめた例も無い。そこで、GSO:Ce 及び GSO:Ce,Zr の XAFS 測定による賦活剤、添加剤の置換サイト解析と Ce の価数評価を計画した。

GSO:Ce 系シンチレータの賦活剤 Ce、添加剤 Zr の添加量は仕込みでそれぞれ Ce/Gd = 0.5/99.5 及び数百 ppm である。これは透過法 XAFS 測定において測定できない程の低濃度であるばかりか、結晶育成時の分配係数を考えると実際の試料では更に低添加量となっていると考えられる。そこで、その蛍光法 XAFS 測定により賦活剤 Ce と添加剤 Zr の置換サイトを解析し、GSO:Ce,Zr の蛍光出力向上の要因を解明することを最終的な目標とし、まずはそこへ導くための解析手法の確立を目的として第 1 回目の実験を行うことにした。

本実験では、まず比較的容易であると思われる Ce の価数について調査し、結論を出すことを第 1 の目的にした。同時に本実験でこれら試料の透過法及び蛍光法の XAFS 測定を行い、問題点を摘出して次回以降の測定方法を決定することを第 2 の目的とした。

3. 実験

表 1 に示す試料を用意し、XAFS 測定を行った。表中括弧で示した Ce や Zr の量は仕込みにおける添加量を表している。粉末試料は窒化ホウ素等の粉末と乳鉢混合してから 1 軸成型し、直径 10 mm のペレット状に加工した。単結晶は

20 × 50 × 3 mm³の板状に加工した。XAFS の測定に先立ち、Ce の価数を評価するため番号 2-5 の試料について X 線光電子スペクトル (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 以下 XPS という) を測定した。

XAFS の測定はビームライン BL19B2 にて行い、表 2 に示す通り Si (111)面または Si (311)面により単色化した X 線を試料に照射した。ペレット状に加工した試料は透過法により測定を行い、板状に加工した試料はシリコン半導体検出器を用いて蛍光法により測定を行った。

表 1 用意した試料

番号	試料	作成方法	状態	測定吸収端
1	Gd ₂ SiO ₅	ゾルーゲル	粉末	Gd-L _{III} , Gd-K
2	CeBr ₃	市販品	粉末	Ce-L _{III}
3	CeO ₂	市販品	粉末	Ce-L _{III}
4	Gd ₂ SiO ₅ :Ce (Ce/Gd = 5/95)	熔融	粉末	Ce-L _{III} , Ce-K
5	Gd ₂ SiO ₅ :Ce (Ce/Gd = 0.5/99.5)	単結晶	板状	Ce-L _{III}
6	Gd ₂ SiO ₅ :Ce,Zr (Zr 200 ppm)	単結晶	板状	Ce-L _{III} , Zr-K

表 2 X 線単色化方法

吸収端	エネルギー	モノクロメータ	角度
Gd-L _{III}	7.2 keV	Si (111)	5 mrad
Gd-K	50.2 keV	Si (311)	1 mrad
Ce-L _{III}	5.7 keV	Si (111)	6 mrad
Ce-K	40.4 keV	Si (311)	1.2 mrad
Zr-K	18.0 keV	Si (111)	2.5 mrad

4. 結果および考察

XPS 測定の結果を図 1 に示す。Ce-3d に着目して結合エネルギー 860-940 eV のスペクトル測定を行った。CeO₂ すなわち Ce(4+) と CeBr₃ すなわち Ce(3+) の試料では異なるスペクトルパターンを示している。GSO:Ce 及び GSO:Ce,Zr の光電子スペクトルパターンが上記試料のどちらに似ているのかを確認することでこれらに含まれている Ce の価数が評価できる。結果は、GSO:Ce (Ce/Gd = 5/95) の

試料においてのみ辛うじてスペクトルパターンを読み取ることができ、この試料に含まれる Ce の価数は 3 であると思われる。しかし、スペクトルパターンとしては非常に弱く、これだけで価数を判断するのは難しい。GSO:Ce (Ce/Gd = 0.5/99.5) と GSO:Ce,Zr の試料は Ce 濃度があまりに低いためにその光電子スペクトルを確認することができなかった。

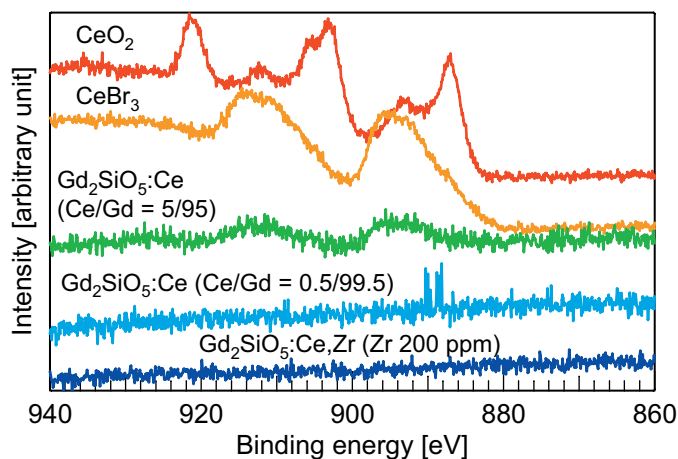


図1 XPS 測定の結果

上記試料の Ce-L_{III} 吸収端近傍での X 線吸収構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure, 以下 XANES という) 測定結果を図 2, 3 に示す。図 2 より XANES においても、CeO₂ と CeBr₃ の試料では異なるスペクトルパターンを示していることが確認できる。GSO:Ce 及び GSO:Ce,Zr の XANES スペクトルパターンが上記試料のどちらかに似ているか調べてみたところ、GSO:Ce (Ce/Gd = 5/95), GSO:Ce (Ce/Gd = 0.5/99.5) 及び GSO:Ce,Zr のいずれの試料においても CeBr₃ のそれに似ており、また吸収端のシフト値も 5.714 keV で一致していることがわかった。すなわち、これらに含まれる Ce の価数は 3 である。XPS 測定においては、GSO:Ce (Ce/Gd = 0.5/99.5) と GSO:Ce,Zr の Ce の価数を評価することができなかったが、今回、XANES スペクトルを測定することにより、初めて GSO:Ce 中の Ce の価数を評価することができた。

当初我々は、GSO:Ce 中の Ce は一部が 4 価になって透明度を低下させ、そこに 4 価が安定な Zr が同じサイトに入ってくると Ce の 3 価を安定化させて透明度が増すと考えていた。XANES の結果を見る限りでは GSO:Ce 及び GSO:Ce,Zr の Ce は 3 価であり、仮説を裏付ける結果とはならなかった。GSO:Ce 中の Ce

は実際には一部が4価になっていて、ただそれが XANES ではその4価の Ce を検出することができなかつただけだ、と考えれば、本研究の目的である GSO:Ce,Zr の蛍光出力向上の要因を解明するためには、賦活剤、添加剤の置換サイトを調べる必要がある。すなわち、当初の仮説通り Ce も Zr も母材である Gd_2SiO_5 の Gd サイトを置換しているかどうか確かめて議論する必要がある。そこで、広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, 以下 EXAFS という) 測定を行い、動径分布関数を求めて GSO:Ce 及び GSO:Ce,Zr の局所構造を議論することにした。

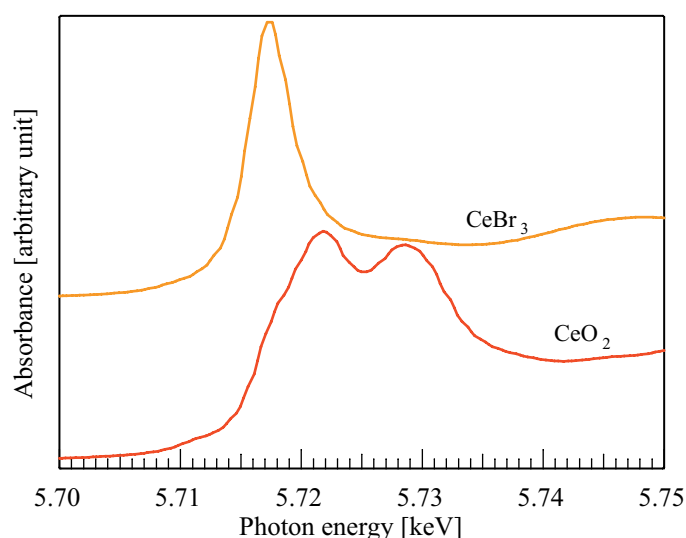


図2 CeO_2 と CeBr_3 の Ce-L_{III} XANES スペクトル

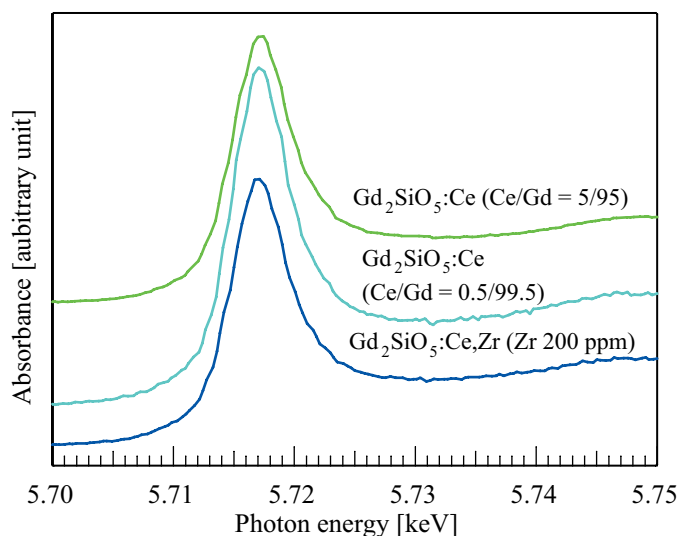


図3 GSO:Ce と GSO:Ce,Zr の Ce-L_{III} XANES スペクトル

EXAFS の測定として、まずは Gd_2SiO_5 の Gd-K 及び Gd-L_{III} 並びに $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (Ce/Gd = 5/95) の Ce-K 及び Ce-L_{III} 吸収端測定を行い、動径構造関数を求めた。結果を図 4, 5 に示す。 Gd_2SiO_5 の動径関数に比べて $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ のそれはピークが明瞭でない。これは、試料中の Ce 濃度が低かったために EXAFS 振動が明瞭でなかったからである。この結果から Ce の置換サイトを議論することは困難である。

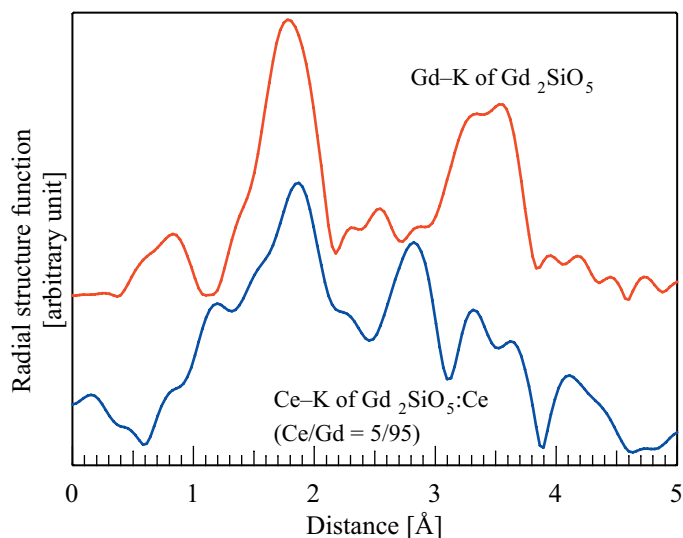


図 4 K 吸収端測定解析による動径構造関数比較

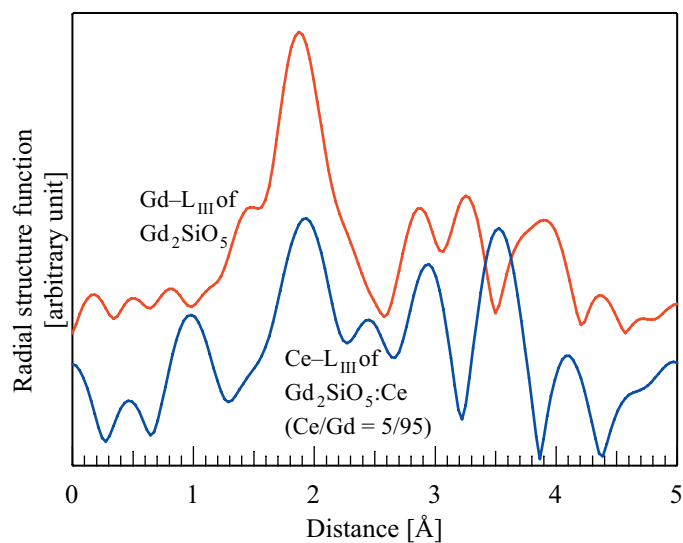


図 5 L_{III} 吸収端測定解析による動径構造関数比較

GSO:Ce (Ce/Gd = 0.5/99.5)の Ce-L_{III} 吸収端測定の結果を図6に示す。予想された結果ではあるが、Ceの添加量が微量であるため、明瞭な EXAFS 振動を観察できなかった。GSO:Ce,Zr の Zr-K 吸収端測定では更に注目元素の濃度が低く、信号検出が困難であり、XAFS 測定の結果を得ることができなかった。図6のプロットを見ると、回折に由来するであろうと考えられるピークがノイズとして混入している。これは本測定により単結晶特有の XAFS 測定における課題点としてわかったことである。

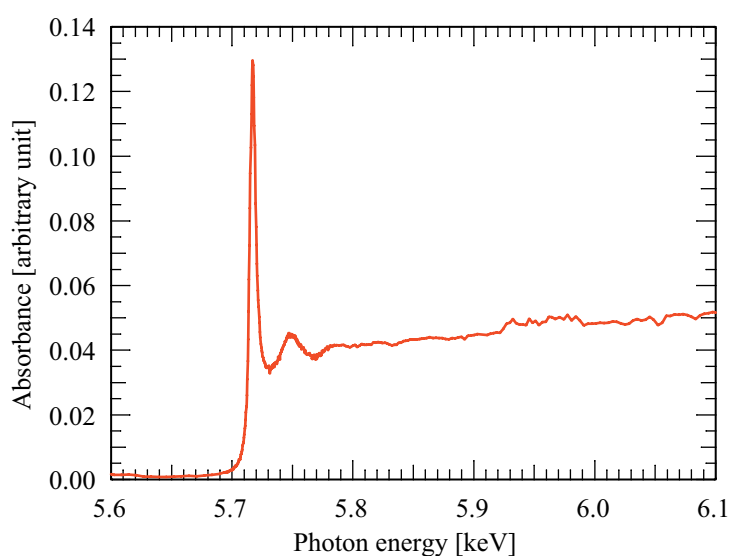


図6 GSO:Ce 単結晶の Ce-L_{III} XAFS 測定結果

5. まとめ

ZrO₂ 添加 Ce 賦活 Gd₂SiO₅ 単結晶の蛍光出力向上の要因を解明することを最終的な目標とし、まずはそこへ導くための解析手法の確立を目的として X 線吸収微細構造測定を行った。試料中の Ce の価数を調べるためその吸収端近傍の X 線吸収構造測定を行ったところ、Ce 賦活 Gd₂SiO₅ 系材料では Ce 濃度に関わらず、更には Zr の添加如何に関わらずその Ce の価数は 3 であった。これはラボ系 XPS では解明できなかったことであり、SPring-8 で X 線吸収構造測定を行うことにより初めて明らかとなった。

Ce 賦活 Gd_2SiO_5 の置換サイトの局所構造を議論するために広域 X 線吸収微細構造測定を行ったが、Ce の濃度が低く、局所構造の議論にまでは至らなかった。単結晶試料の蛍光法による吸収端測定を行ったが、これも賦活剤、添加剤の含有量が微量であったために明瞭な EXAFS 振動を有するデータを得ることができなかった。しかし、本測定により単結晶試料の測定では回折由来と考えられるピークがノイズとしてデータに混入してしまうとの課題点を摘出した。

本実験の結果を踏まえ、現在、改めて試料を用意し、次回の測定に備えている。次回の測定ではシリコン半導体検出器ではなく、多素子のゲルマニウム半導体検出器を用いて微量元素の吸収端測定を予定している。また一方で、賦活剤や添加剤を含まない Gd_2SiO_5 の動径構造関数を解析しており、次回の測定時には賦活剤と添加剤の置換サイトの解析まで到達できる様、準備を進めている。

引用文献

- (1) Shimizu, S.; Sumiya, K.; Ishibashi, H.; Senguttvan, N.; Redkin, B. S.; Ishii, M.; Kobayashi, M.; Susa, K.; Murayama, H. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2003**, *50*, 778.
- (2) Smolin, Y. I.; Tkachev, S. P. *Kristallografiya* **1969**, *14*, 22.