

## 2004B トライアルユース課題実施報告書

実験課題番号：2004B0370-NI-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

実験責任者：八木康洋<sup>1</sup>

共同実験者：清水成宜<sup>1</sup>，石橋浩之<sup>1</sup>，本間徹生<sup>2</sup>

所属：<sup>1</sup> 日立化成工業株式会社 総合研究所 素材開発センター

<sup>2</sup> (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：BL01B1

### 1. 緒言

一昨年、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<sup>(1)</sup>。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 $\gamma$ 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。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目的にトライアルユースの制度を利用し、それ

らの XAFS 測定を実施した結果について以下に報告する。

## 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、との推論である。Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> の結晶構造は既に公知であるが<sup>(2)</sup>、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いければ 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。

まず 2004 A 期において我々は Ce 価数の評価を実施した。Ce-3d 軌道の結合エネルギー (860–940 eV) に着目してラボ系 X 線光電子スペクトル測定を行ったところ、GSO:Ce, GSO:Ce,Zr いずれも評価に十分なスペクトル強度を得ることができなかった。一方で、SPring-8 にて Ce-L<sub>III</sub> 吸収端 (5.71 keV) での XAFS 測定を行い、その吸収端近傍でのスペクトル構造を評価したところ、評価し得るだけの十分なスペクトル強度が得られ、GSO:Ce, GSO:Ce,Zr いずれの賦活剤 Ce も 3 価であることがわかった。また、添加剤の置換サイト解析に向けて種々の予備検討を行い、2004 B 期の実験に備えた。

本実験においては、その予備検討の結果を基に GSO:Ce 及び GSO:Ce,Zr の XAFS 測定による賦活剤及び添加剤の置換サイトの解析を実施した。GSO:Ce 単結晶はへき開性が強く、粉末状に加工すると特定の方向に配向してしまう。XAFS 測定では粉末状に加工して試料調整するのが効率的である。本実験では配向性の影響が出るのか出ないのかをまず調べることにし、第 1 の目的とした。その結果をもとに GSO:Ce 及び GSO:Ce,Zr の XAFS 測定を行い、賦活剤 Ce と添加剤 Zr の置換サイトを明らかにすることを第 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。透過法で測定する試料はまず粉末状に加工し、BN 又はエポキシ樹脂と混合して直径 10 mm のペレット状に加工した。試料 1 と 2 を比較することにより配向性の影響を調べたが、XAFS の測定に先立って X 線回折法により配向の度合いを確認した。

XAFS 測定はビームライン BL01B1 にて行い、表 2 に示す通り Si (311)面又は Si (111)面により単色化した X 線を試料に照射した。蛍光法の測定においては 19 素子 Ge 半導体検出器を用いた。

表 1 用意した試料

番号	試料	作成方法	測定吸収端	測定
1	Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	ゾルーゲル	Gd-K	透過法
2	Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	単結晶	Gd-K	透過法
3	(Gd <sub>0.95</sub> Ce <sub>0.05</sub> ) <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	ゾルーゲル	Ce-K	透過法
4	GSO:Ce (Ce/Gd = 0.5/99.5)	単結晶	Ce-K	蛍光法
5	GSO:Ce,Zr (Zr 1000 ppm)	単結晶	Ce-K, Zr-K	蛍光法

表 2 X 線単色化方法

吸収端	エネルギー	モノクロメータ	ミラー角度
Gd-K	50.2 keV	Si (311)	1.0 mrad
Ce-K	40.4 keV	Si (311)	1.0 mrad
Zr-K	18.0 keV	Si (111)	2.4 mrad

### 4. 結果及び考察

まずは、ゾルーゲル法で作成した Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 粉末に BN を混ぜてペレット状に加工した試料, ゾルーゲル法で作成した Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 粉末にエポキシ樹脂を混ぜてペレット状に加工した試料, 単結晶の Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 粉末に BN を混ぜてペレット状に加工した試料, 単結晶の Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 粉末にエポキシ樹脂を混ぜてペレット状に加工した試料の 4 つを比較することによって配向性の影響について調べた。単結晶 Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 粉末は[100]方向に配向することが既にわかっている。従って、BN と混合してペレット状に加工すると[100]方向に配向しやすいと考えられる。単結晶

粉末にエポキシ樹脂を混合した試料では、樹脂の緩和効果により配向が幾分抑制されているものと考えられる。ゾルゲル法で作成した  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  粉末は殆ど配向が無いと考えられるが、BN を混ぜた試料に比べるとエポキシ樹脂の方がより配向を抑制していると考えられる。配向の序列を記すと、単結晶 (BN) > 単結晶 (エポキシ樹脂) > ゾルゲル (BN) > ゾルゲル (エポキシ樹脂) の順になっている。これらの Gd-K 吸収端 XAFS 測定を行った結果を図 1 に示す。いずれの試料も同じエネルギーの所 (50.2 keV) に吸収端を有し、その吸収端より高エネルギー領域 (以下 EXAFS 領域という) の振動構造が明瞭で、また、EXAFS 領域の振動に試料による差が無いように思える。

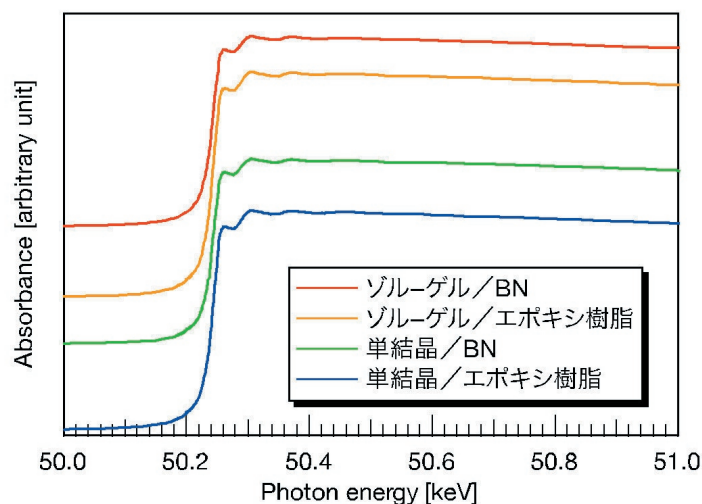


図 1  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  の XAFS 測定の結果

図 1 より EXAFS 振動を抽出し、光子の波数  $k$  の 3 乗を掛けて得られる EXAFS 関数  $\chi(k)k^3$  を光子の波数に対してプロットしたものを図 2 に示す。いずれの試料も振動の周期が一致しており、試料間に差は出てこなかった。さらに図 2 をフーリエ変換することによって得られる動径構造関数 (radial structure function, 以下 RSF という) を図 3 に示す。フーリエ変換の範囲は  $3.9\text{--}17.7 \text{ \AA}^{-1}$  である。いずれの試料も強度の大きなピークとして  $1.8 \text{ \AA}$  のところに第 1 近接のピークと  $3.4 \text{ \AA}$  のところに第 2 近接のピークを有している。第 1 近接のピークは Gd から  $2.3\text{--}2.8 \text{ \AA}$  の範囲にある 9 配位及び  $2.3\text{--}2.6 \text{ \AA}$  の範囲にある 7 配位 O によるものであると考えられる。第 2 近接ピークは帰属が困難であるが、その Gd からの距離が  $3\text{--}4 \text{ \AA}$  付近に分布する Gd (12 個), Si (8 個), O (18 個) の関与が考えら

れる。この RSF の比較において試料による大きな差を見出すことはできず、従って、配向の度合いが異なる同じ組成の  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  を用意して XAFS 測定を行った結果、どの試料で測定しても同じ結果を与えることがわかった。 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  の系において測定結果に影響を与える因子として配向性を考える必要が無く、注目している元素の局所構造だけを考えれば良いことがわかった。

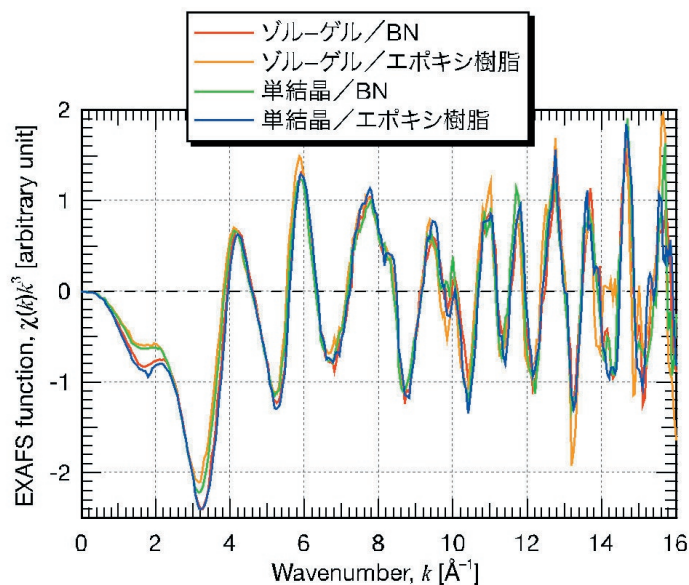


図 2  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  の EXAFS 関数

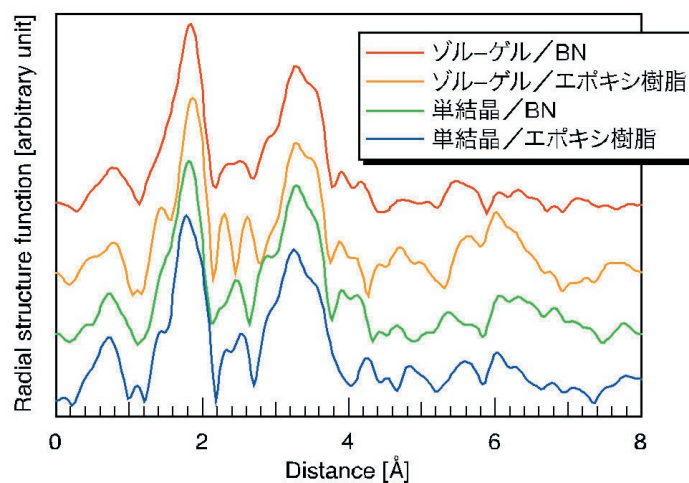


図 3  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  の RSF

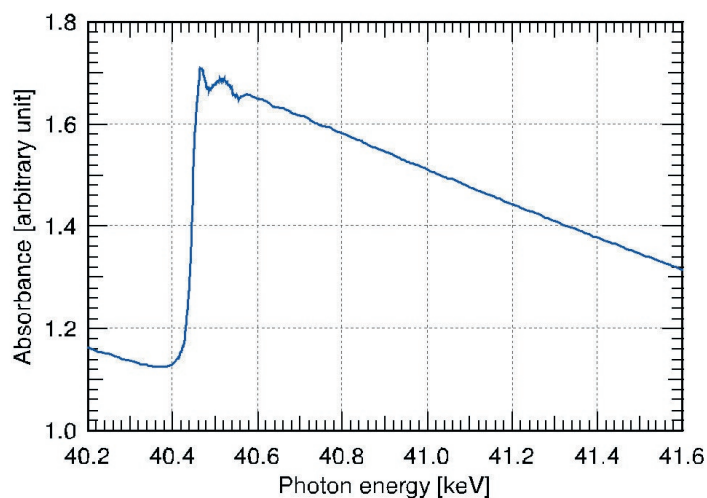


図4 (Gd<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> の XAFS 測定結果

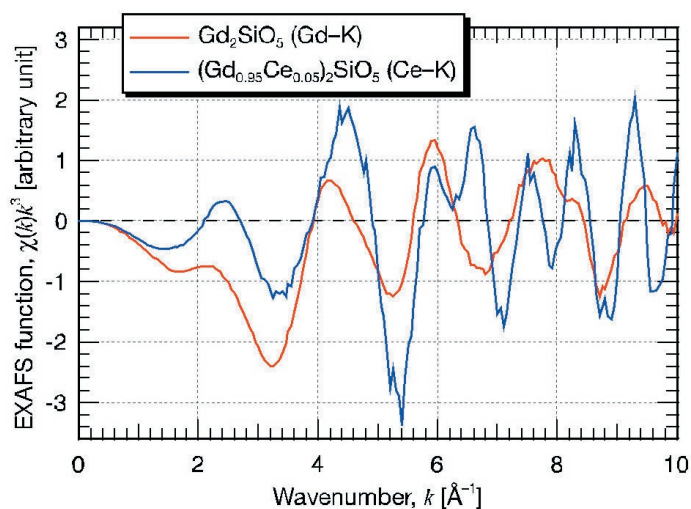


図5 Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> と (Gd<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> の EXAFS 関数

次に透過法で(Gd<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>の Ce-K 吸収端 XAFS 測定を行い、Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>の結果と比較してみた。その XAFS スペクトルを図4に示す。吸収端は 40.4 keV であり、本試料においても明瞭な EXAFS 振動が観察された。上記と同様に EXAFS 関数を求めたところ、図5の青線のような結果となった。本試料と Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>の EXAFS 関数を比較すると、振動周期が一致していないことがわかる。また、RSF (図6, フーリエ変換の範囲は 3.9–17.7 Å<sup>-1</sup>) で比較してみても、そのパターンが両方で類似していない。Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>の Gd と (Gd<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>の Ce とでは異なる配位環境にあることがわかった。その理由として、異相が存在しそ



ここに Ce が入っている可能性と、 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  の結晶構造において Gd のサイトは 2 種類あり<sup>(2)</sup>、 $(\text{Gd}_{0.95}\text{Ce}_{0.05})_2\text{SiO}_5$  の Ce がどちらか一方の Gd サイトを優先的に置換している可能性が考えられる。異なる配位環境の要因を決定することはできなかった。

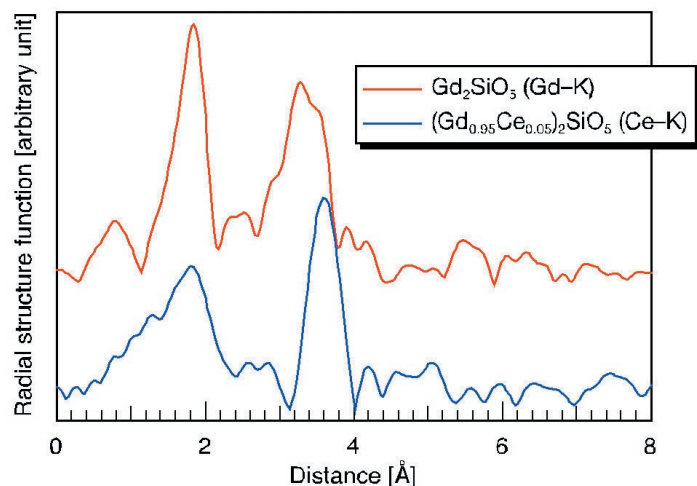


図 6  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  と  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Ce}_{0.05})_2\text{SiO}_5$  の RSF

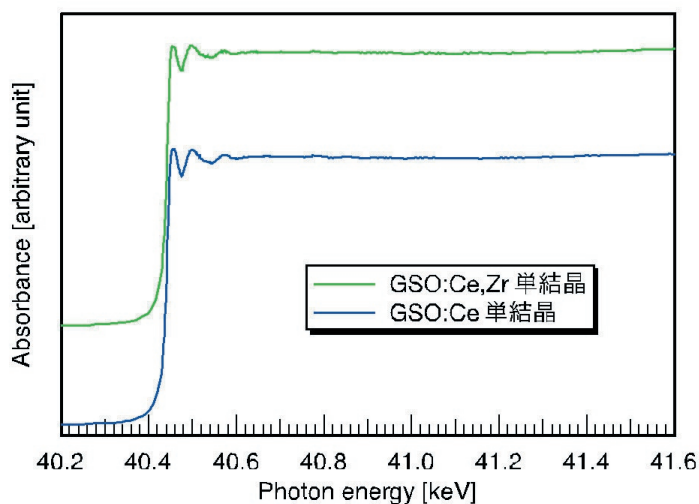


図 7 GSO:Ce,Zr 及び GSO:Ce 単結晶の XAFS 測定結果

蛍光法にて GSO:Ce,Zr 及び GSO:Ce 単結晶の Ce-K 吸収端測定を行った結果を図 7 に示す。いずれの試料も吸収端は 40.4 keV である。上記の試料程 EXAFS 振動は明瞭でなかったため、まず測定データにスムージングを施し、以下同様

の解析を行った。各々の EXAFS 振動を抽出し、 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  のそれと比較した結果を図 8 に示す。低波数領域 ( $3\text{--}10 \text{ \AA}^{-1}$  付近) での EXAFS 振動周期は 3 試料ともほとんど差が無い。すなわち、第 1 配位圏 ( $3 \text{ \AA}$  以下) での局所構造は  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  の Gd と  $\text{GSO:Ce,Zr}$  及び  $\text{GSO:Ce}$  単結晶の Ce で一致しているものと考えられる。高波数領域 ( $10 \text{ \AA}^{-1}$  以上) での EXAFS 振動周期には試料間での若干のずれが確認でき、第 2 配位圏 ( $3 \text{ \AA}$  超) で局所構造に差があるであろうと思われる。

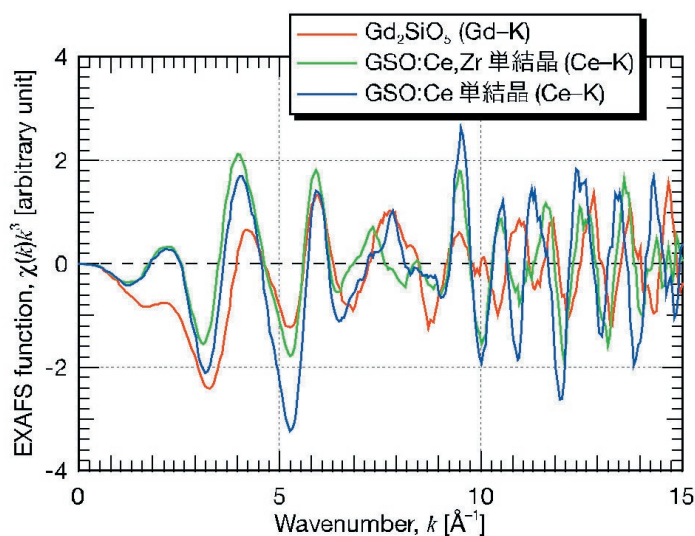


図 8  $\text{GSO:Ce,Zr}$  及び  $\text{GSO:Ce}$  単結晶の EXAFS 関数

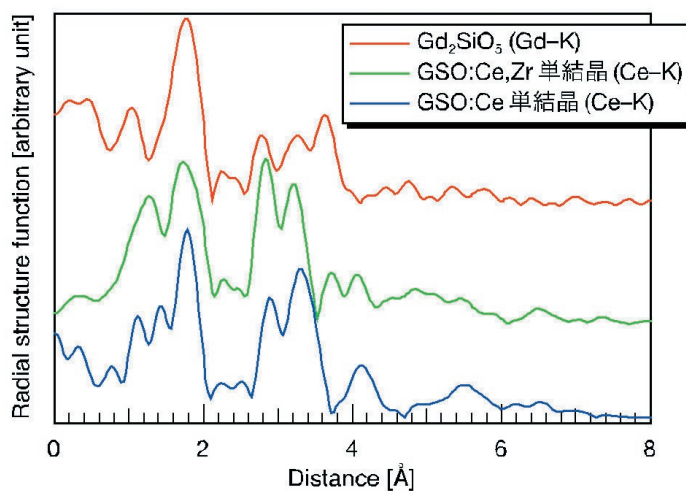


図 9  $\text{GSO:Ce,Zr}$  及び  $\text{GSO:Ce}$  単結晶の RSF

図 8 から RSF を求めた結果を図 9 に示す。ここにフーリエ変換の範囲は



2.5–14.3 Å<sup>-1</sup>に設定した。図8の結果から予想された通り、第1近接ピークの位置(約1.8 Å)は3試料でほとんど一致している。すなわち Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> の Gd と GSO:Ce,Zr 及び GSO:Ce 単結晶の Ce は第1配位圏内で同様の局所構造を有すると考えられる。第2近接ピーク(2.6–4.2 Å)は、3試料間で若干の差異がある。しかし、特異的なピークの出現は確認されず、第2配位圏内でも同様の局所構造を有すると考えられる。第2近接ピーク形状の差は Gd と Ce の差によるものと思われる。ゾルーゲル法で作成した(Gd<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> の Ce と Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> の Gd とは異なる配位環境であり、GSO:Ce,Zr 及び GSO:Ce 単結晶の Ce と Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> の Gd とは同じ配位環境であると考察した。(Gd<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 試料と GSO:Ce 単結晶で異なるのは Ce の含有量である。本実験の結果から、Ce の添加量が小さい試料では Ce が Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> の Gd サイトを均等に置換していると考えて差し支えないが、Ce 含有量が大きい試料では同様の置換が起こっていないことがわかる。

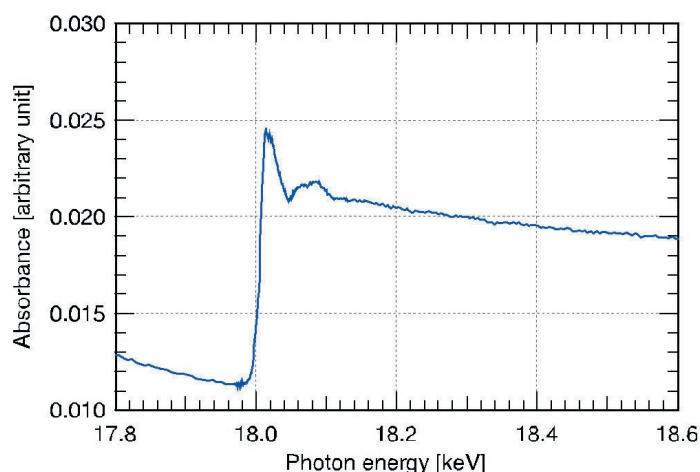


図10 GSO:Ce,Zr の Zr-K 吸収端 XAFS 測定結果

最後に GSO:Ce,Zr 単結晶の Zr-K 吸収端 XAFS 測定を行い、Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> と比較した結果について記す。GSO:Ce,Zr 単結晶の Zr-K 吸収端 XAFS スペクトルを図10に示す。吸収端は18.0 keVであった。EXAFS 振動が明瞭さに欠く結果となったので、本測定では積算し、更に測定データのスムージングを行った。EXAFS 関数を求め、Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> のそれと比較した結果を図11に示す。両者の振動周期は一致していない。図11から RSF を求めた結果を図12に示す。ここにフーリエ変換の範囲は3.0–14.2 Å<sup>-1</sup>に設定した。GSO:Ce,Zr (Zr-K) と Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (Gd-K)

の RSF を比較するとピークの出方に大きな差が見られない。すなわち、ともに 1.4–2.2 Å 付近に第 1 近接ピークを、2.6–4 Å に第 2 近接ピークを有する。GSO:Ce, Zr (Zr-K) の RSF では第 2 近接ピーク位置が  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  (Gd-K) のそれと良い一致を示している。第 1 近接ピークは  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  (Gd-K) と比べて GSO:Ce,Zr (Zr-K) の方が 0.2 Å 程小さい所に出ている。イオン半径の値を比べてみると、7 配位、9 配位の場合ともに  $\text{Zr}^{4+}$  の方が  $\text{Gd}^{3+}$  よりも約 0.2 Å 小さい<sup>(3)</sup>。  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  の Gd と GSO:Ce,Zr の Zr とは同じ配位環境にあり、イオン半径の差に起因してピークがシフトした、と考察している。

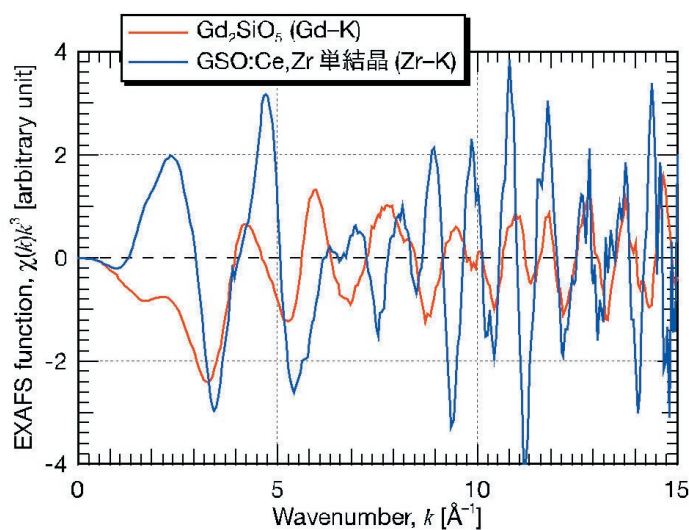


図 1 1 GSO:Ce,Zr 及び  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  の EXAFS 関数

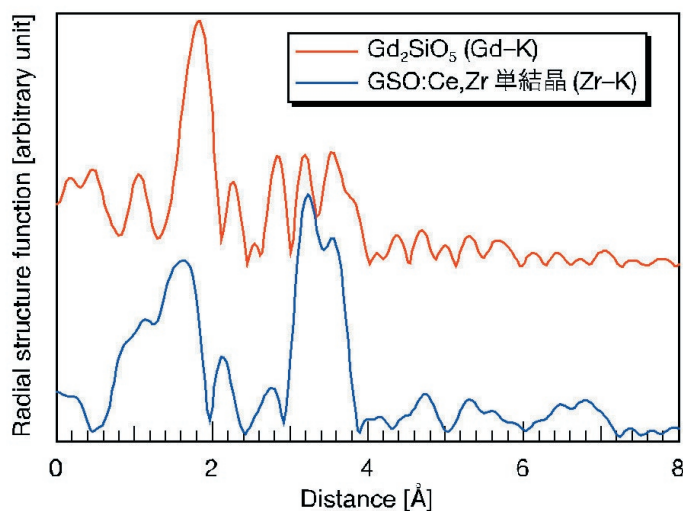


図 1 2 GSO:Ce,Zr 及び  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  の RSF

## 5. 結論

Ce 賦活  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  及び  $\text{ZrO}_2$  添加 Ce 賦活  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  単結晶の賦活剤及び添加剤の置換サイトを解明するために SPring-8 にて XAFS 測定を行った。まず、へき開性を有する  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  単結晶の配向の影響を調べるため、配向の度合いが異なる試料を用意し測定を行ったところ、配向性を反映した結果にはならなかった。本実験の系においては、配向性よりも注目している元素の局所構造に依存した XAFS スペクトルの結果が得られることがわかった。そして、Ce 賦活  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  及び  $\text{ZrO}_2$  添加 Ce 賦活  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  の測定を行い、比較検討してみたところ、Ce の含有量が大きい試料においてその賦活剤の配位環境が母体である  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  の Gd のそれとは異なることがわかった。単結晶試料においては賦活剤 Ce、添加剤 Zr のいずれも  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  の Gd と同じ配位環境にあることがわかり、それらは  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  結晶構造における Gd のサイトを置換しているとの結論に至った。

本実験の結果から、賦活剤 Ce と添加剤 Zr がともに  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  の Gd のサイトを置換しているとした材料開発時の推測は、肯定的に捉えることができる。しかし、Ce の価数については Ce 賦活  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$  添加 Ce 賦活  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  とともに 3 価であるとの結果（2004 A 期の実験成果）であり、4 価の Zr が 3 価の Ce を安定化するとの推測に対して結論を出すには至らなかった。微量の 4 価 Ce が含まれており、それを X 線吸収微細構造測定法で評価しきれなかったと考えている。含有量 1000 ppm の微量成分 Zr の局所構造を評価できたことは大きな成果であり、Ce(3+)/Ce(4+)における微量成分の価数評価法を見出すのが今後の課題である。

## 引用文献

- (1) Shimizu, S.; Sumiya, K.; Ishibashi, H.; Senguttuvan, 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.
- (3) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751.