

整理番号	H27-J-198	報告者氏名	吉野 正人
------	-----------	-------	-------

研究課題名

高速中性子検出用シンチレータ材料への応用を目指した水素含有希土類添加酸化物蛍光体の基礎研究

<代表研究者> 機関名： 名古屋大学 職名： 助教 氏名： 吉野正人

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

高速中性子の検出には、水素の弾性散乱で生成した反跳陽子による蛍光体の励起が用いられる。そこで、希土類イオン添加酸化物蛍光体に水素を添加することができ、また、水素添加後にも発光特性が維持されるならば、新しいシンチレータ材料の候補となると考えた。プロトン伝導体の研究分野では、構成イオンより低価数のイオンを添加することで水素を溶解できる酸化物系が知られている。本研究では、発光中心となる希土類イオンに Pr^{3+} 、ホスト酸化物に SrTiO_3 、 SrZrO_3 および $(\text{Sr,Ba})\text{SnO}_3$ 、低価数イオンに Sc^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} および In^{3+} を選択し、これらイオンおよび水素の添加後にも発光が維持されるか、またその違いのメカニズムを調べることを目的とした。また、Pr 添 SrY_2O_4 について、発光の Pr の濃度および温度に対する依存性、Pr の置換サイトの安定性を調べた。シンチレータ応用において材料内部からの発光が検出できる透明多結晶の作製についても検討した。固相反応法で試料を作製し、高温水蒸気雰囲気中での水素溶解処理と、赤外吸収スペクトル測定による水素添加の確認を行った。これら試料について発光スペクトル、励起スペクトル、拡散反射スペクトル測定を行った。構造の安定性を調べるために第一原理計算を行った。また、透明多結晶の作製には放電プラズマ焼結 (SPS) 法による焼成を行った。Al、Sc の一方または両方を共添加した Pr 添加 SrTiO_3 では、 Pr^{3+} の $4f-4f$ 遷移による発光の強度は減少せず増大し維持されることが分かった。 Ti^{4+} サイトに Al^{3+} または Sc^{3+} が入り Pr^{3+} が占有する反転対称のある Sr サイトの対称性を崩すことで発光強度が増大したと考えた。Pr、Al、Sc 添加 SrTiO_3 の水素溶解処理後でも発光は維持されたが強度が大きく減少した。一方で Pr、Ga 添加 SrZrO_3 の水素溶解処理前後では発光強度がほとんど変化しないことがわかった。これらから水素により形成されるエネルギー準位が励起過程またはその後の緩和過程に影響を与えた場合に発光が減少するというモデルを考え、これを検証するための実験を今後の課題とした。Pr 添加 $(\text{BaSr})\text{SnO}_3$ では低価数イオンの添加効果について、ホストの平均構造および局所構造の変化による対称性の崩れ、電荷補償による Pr の価数への影響について調べた。Pr 添 SrY_2O_4 の $4f-4f$ 遷移による発光において濃度依存性が異なるピークの組み合わせは温度依存性でも同様の組み合わせとなることがわかった。また Pr の置換サイトは安定な Y サイトに比べて Sr サイトも違いは小さく両方のサイトを占めている可能性があることがわかった。透明多結晶の作製では、 SrTiO_3 と Sc 添 SrTiO_3 について、粉碎後に熱処理を加えた粉末を使用することで透光性をもった試料を作製することができた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭

“希土類イオンおよびアクセプタイオンを添加した SrTiO_3 の発光・吸収測定と評価”

外野良樹, 吉野正人, 山田智明, 長崎正雅

平成 27 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会（2015 年 12 月 12 日）

“紫外および真空紫外励起における Pr 添加 SrY_2O_4 の遷移スペクトルの測定と解析”

錦昌太郎, 吉野正人, 渡邊真太, 山田智明, 長崎正雅

平成 28 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会（2016 年 12 月 10 日）

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究の目的

放射線の検出に用いられるシンチレータ材料は、放射線の入射により発光を示す材料であるが、電氣的に中性で材料中の電子を励起できない中性子のうち高速中性子の検出には、水素の弾性散乱で生成した反跳陽子による励起が用いられる。そこで、希土類イオン添加酸化物蛍光体に水素を添加することができ、また、水素添加後も発光特性が維持されるならば、新しいシンチレータ材料の候補となると考えた。プロトン伝導体の研究分野では、 SrTiO_3 などの酸化物に構成イオン（この場合 Ti^{4+} ）より低価数の Sc^{3+} などのイオンを添加することで水素を溶解できるようになり、水素は酸化物中でプロトンとして存在することが知られている。また、発光材料の研究分野では、Prを添加した SrTiO_3 にAlを共添加することで Pr^{3+} の $4f-4f$ 遷移による発光強度が増大することが知られている^[1]。以上のような異なる研究分野で得られている知見を合わせて、高速中性子検出のための新しいシンチレータ材料開発の基礎的な研究課題として、低価数イオンおよび水素の添加後も発光強度が維持されるか、またその変化のメカニズムを調べることを提案した。そこで、本研究では、発光中心となる希土類イオンに Pr^{3+} 、ホスト酸化物として SrTiO_3 、 SrZrO_3 および $(\text{Sr},\text{Ba})\text{SnO}_3$ 、低価数イオンに Sc^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} および In^{3+} をそれぞれ選択し、これら低価数イオンおよび水素の添加による発光・吸収特性の変化を調べることを目的とした。また、発光スペクトルに対する発光中心の濃度および温度に対する依存性、ホスト中でのPr置換サイトの安定性についても調べるため、Prを添加した SrY_2O_4 についても遷移スペクトル測定および第一原理計算を用いた置換エネルギーの計算を行った。加えて、シンチレータ応用の場合に材料の内部における発光を検出するために透明な単結晶が用いられるが、透明多結晶が作製できれば同様に発光を検出できるため、 SrTiO_3 をホスト酸化物とした場合について透明多結晶の作製についても検討した。

経過

以下のとおり試料の合成および試料の評価を行った。出発物質（ SrCO_3 、 TiO_2 等の酸化物）に対して適宜、大気中での乾燥処理または窒素水素混合ガス中での還元処理を行った。目的の組成になるように秤量および混合を行った後にペレット状に成型し、 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ で固相反応法により合成した。合成した試料はX線回折法で相同定を行った。水素溶解処理は高温水蒸気雰囲気中で行い、赤外吸収スペクトル測定によって酸化物中酸素と添加した水素によるO-H結合の形成またはその増加があることを確認し、水素添加の評価を行った。これら試料について分光蛍光光度計および分光光度計を用いて発光スペクトル、励起スペクトル、拡散反射スペクトル測定を行った。発光スペクトルのPr添加濃度依存性および温度依存性については、分子科学研究所 極端紫外光研究施設（UVSOR）において室温および約10Kでの測定を行った。構造の安定性を調べるための第一原理計算にはVASPコードを用いた。また、透明多結晶の作製のため、放電プラズマ焼結（SPS）法による焼成を行った。

結果および考察

図1にPr添加 SrTiO_3 とこれにAl、Scの一方または両方を共添加した場合の発光スペクトルを示す。620 nm付近にみられる発光は Pr^{3+} の $4f-4f$ 遷移によるもので、この発光強度は、Al添加により大きく増大するだけでなく、Scを添加しても減少せず僅かに増大し維持されることが分かった。 Pr^{3+} は SrTiO_3 中の反転対称のあるSrサイトを占有しているためにその $4f-4f$ 遷移による発光強度が小さく、 Pr^{3+} 周辺にある Ti^{4+} サイトにイオン半径の小さな Al^{3+} が入りこの周りの局所的なひずみから Pr^{3+} サイトの対称性を崩すことで発光強度を増大させると考えられているが、 Ti^{4+} よりイオン半径の大きい Sc^{3+} の場合でも同様に対称性を変化させることで発光が増大したと考えられる。図2にPr、Al、Sc添加 SrTiO_3 の水素溶解処理前後の発光スペクトルを示す。これより水素溶解処理により Pr^{3+} の発光強度が大きく減少したことがわかる。この水素溶解処理した試料に対し乾燥雰囲気（窒素雰囲気）中 500°C で熱処理を行ったところ発光が溶解処理前に近い強度に戻ったことから、熱処理により溶解していた水素が脱離したことで水素の影響が失われたと考えられる。これらより、溶解した水素の影響で発光強度は

大きく変化することがわかる。一方で、この実験における水素溶解量では完全に消光せず発光は維持されたともいえる。Pr 添加 SrZrO₃についても、低価数イオンである Ga³⁺の添加前後での発光スペクトルの変化を調べたところ、上記の Pr 添加 SrTiO₃の場合と異なり、発光強度が大きく増大することはなく、強度はおおよそ維持されることがわかった。これは、Pr³⁺が置換する SrZrO₃の Sr サイトには反転対称がなく、Ga 添加を行っていない試料においても発光を示し、Ga 置換によるひずみの効果が小さかったと考えた。図 3 に Pr, Ga 添加 SrZrO₃の水素溶解処理前後の発光スペクトルを示す。これより水素溶解処理前後で発光強度がほとんど変化していないことがわかる。水素溶解処理を行った試料について赤外吸収スペクトル測定を行い、水素を溶解させた Ga 添加 SrZrO₃で見られる O-H 結合に対応する波数域に吸収ピークが現れることを確認した。このように、Pr 添加 SrZrO₃では低価数イオン (Ga³⁺) および水素の添加後にも発光強度が維持されることがわかった。

上記の2つの物質において水素溶解によって発光強度が減少する場合とほとんど変化しない場合の違いについて簡易なモデルの構築を検討した。電子状態計算を用いた解析により、ホスト酸化物である SrTiO₃および SrZrO₃中に水素が導入されると伝導帯近傍に水素に関係する電子のエネルギー準位が形成されることが知られている^[2,3]。Pr 添加 SrTiO₃において、ホストと Pr 添加試料の吸収スペクトルと励起スペクトルの比較より、図 2 の発光スペクトルはホストのバンド端励起もしくはそれにエネルギー域に近い Pr³⁺の 4f-5d 励起によるものと考えられ、また、同様に Pr 添加 SrZrO₃では図 3 の発光スペクトルはバンド端励起よりもエネルギーの低い Pr³⁺の 4f-5d 励起によるものとわかった。これらのことより、Pr 添加 SrTiO₃では水素によるエネルギー準位が励起過程またはその後の緩和過程に影響を与えたため発光が減少し、Pr 添加 SrZrO₃では水素によるエネルギー準位の影響を受けないエネルギー域での励起であったために発光が減少しなかったというモデルが考えられる。このモデルを検証するため、Pr 添加 SrZrO₃におけるバンド端励起や Pr 添加 SrTiO₃における 4f-4f 励起による発光スペクトルの測定、また、異なるホストで水素によるエネルギー準位が形成されるエネルギー位置の解析と励起エネルギーによる水素溶解前後の発光スペクトル変化の違いについて詳しく調べることを考えている。

低価数イオンの添加効果についてさらに調べるために、Pr 添加 BaSnO₃、Pr 添加(Ba_{0.2}Sr_{0.8})SnO₃および Pr 添加 SrSnO₃それぞれの Sn⁴⁺サイトに In³⁺および Ga³⁺を添加した場合について発光スペクトルの変化を調べた。ここで、In³⁺および Ga³⁺の添加量はそれぞれ 5 mol%とした。Pr 添加 BaSnO₃において Pr³⁺が置換する Ba サイトは Pr 添加 SrTiO₃と同様に反転対称をもっており Pr³⁺の 4f-4f 遷移による発光を示さないことがわかっており、In の添加によって局所的に対称性を崩すことで発光を示すことを予測していたが、発光を検出することはできなかった。さらに In 添加量を 50 mol%とした試料についても発光を示さないことがわかった。なお、これら試料は In 添加前後において立方晶であり平均構造としての Ba サイトの対称性はかわらず反転対称をもっている。一方で、Pr 添加(Ba_{0.2}Sr_{0.8})SnO₃および Pr 添加 SrSnO₃の場合については Pr³⁺が置換する Ba/Sr サイトは反転対称をもち Pr³⁺の 4f-4f 遷移による発光を示すが、低価数イオンの添加によって発光強度が大きく減少した。この変化を調べるために Pr 添加(Ba_{0.2}Sr_{0.8})SnO₃試料について拡散反射法による吸収スペクトルを測定したところ、可視域に幅の広い吸収が増えていることから In³⁺添加に伴って Pr⁴⁺の生成が促進されることが示唆される結果が得られた。ここで、この試料を合成条件よりも酸素ポテンシャルの低い窒素雰囲気において熱処理を行うことで吸収が再び減少したことから、Pr⁴⁺の一部が Pr³⁺へ還元されたと考え、この幅の広い吸収が Pr⁴⁺によるものと考えた。Pr⁴⁺の生成は言い換えると Pr³⁺が相対的に減少したことになり、これが発光強度の減少の原因のひとつと考えられる。これは Sn⁴⁺サイトの In³⁺による置換に対する電荷補償として説明できると考えられるが、同じく電荷補償で酸素空孔も生成する。ここまでの議論では、この酸素空孔の生成に伴ってバンドギャップ中に形成される欠陥準位などの電子状態が発光にかかわる電子遷移の過程に与える影響について考慮に入れていないため、酸素空孔の量の評価とあわせて検討する必要がある。またこれらの電荷補償による Pr³⁺の減少や酸素空孔の生成の影響は、Pr 添加 SrTiO₃および Pr 添加 SrZrO₃についても同様に考慮が必要であるため、低価数イオンの添加効果についてホストの構成元素と低価数イオンの組み合わせとの関係についても詳しく考察する予定である。

発光スペクトルに対する発光中心の濃度および温度の依存性について調べるため、 Pr^{3+} を添加した SrY_2O_4 についても発光特性を調べた。 Pr 添加 SrY_2O_4 は Pr^{3+} の $4f-5d$ 励起により500 nm付近に $4f-4f$ 遷移によるシャープな発光を示した。この発光スペクトルは大きく分けて4つのピークにわかれて観測された。この波長域の発光を受光波長とした励起スペクトルでは $4f-5d$ 遷移による吸収ピークは273 nmおよび315 nm付近に現れた。これら273 nmと315 nmを励起波長とした場合の発光スペクトルの Pr 濃度依存性および温度依存性を調べた。室温において273 nm励起の場合には、3つのピークは Pr 1%添加の場合にもっとも強度が大きくなり、1つのピークのみが0.2%添加においてもっとも大きくなった。一方で、315 nm励起の場合には1%添加で大きくなる3つのピークのみが観測され、それらは273 nm励起の場合と同様な濃度依存性を示した。この濃度依存性の異なるピークの組み合わせは温度依存性においても同様の組み合わせとなった。これらの違いは交差緩和など遷移過程が異なることが原因と考えられるが、水素およびその他欠陥による影響ともあわせて議論したいと考えている。また、 Pr^{3+} が SrY_2O_4 中の Sr および Y サイトを置換する場合の安定性の比較を行った。ここで Sr^{2+} と置き換わる場合には電荷補償のために Sr^{2+} 欠陥を仮定して評価した。この結果から、雰囲気等の環境によって差があるが安定な Y サイトに比べて Sr サイトも違いは小さく両方のサイトを占めている可能性があることがわかった。

SPS法による透明多結晶の作製では、電気炉で固相反応法による試料合成を行った後に、ボールミルを用いたエタノール中での粉砕を行って粒度を小さくし、焼結用粉末とした。これに900°Cでの熱処理を加えた粉末を使用することで透光性をもった焼結試料を作製することができた。これは、ミリング後の乾燥時に粉末の凝集がおこったが、熱処理によりこの凝集が減少させることができ、焼結後の密度を上げることができたと考えている。 SrTiO_3 とSc3%添加 SrTiO_3 について透光性のある試料を作製することができたが、Sc添加の場合の方がより透光性が高かったため、他の添加イオンについても検討し、添加イオンの効果についても検討することを考えている。

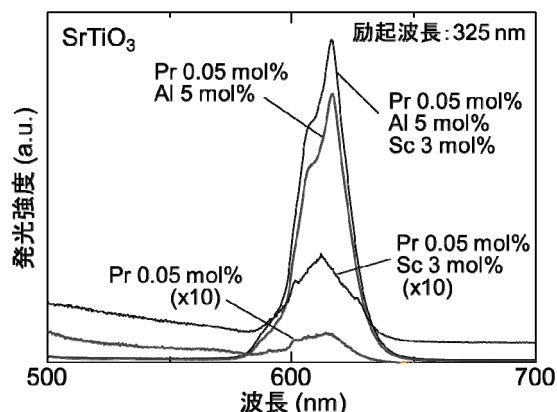


図1 Al および Sc 添加による Pr 添加 SrTiO_3 の発光スペクトルの変化

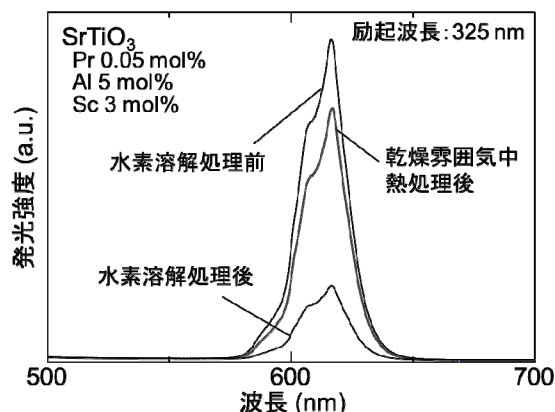


図2 水素溶解による Pr, Al, Sc 添加 SrTiO_3 の発光スペクトルの変化

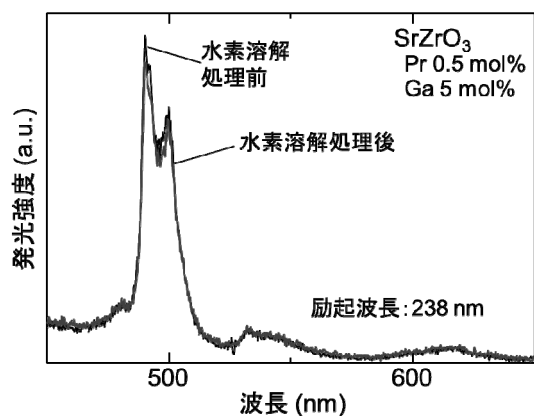


図3 水素溶解による Pr, Ga 添加 SrZrO_3 の発光スペクトルの変化

- [1] S. Okamoto *et al.*, *J. Lumin.* **102-103** (2003) 586-589.
 [2] H. Yukawa *et al.*, *Solid State Ionics* **116** (1999) 89-98.
 [3] M. Yoshino *et al.*, *Mater. Trans.* **43** (2002) 1444-1450.