

200813002A

厚生労働科学研究費補助金

医療機器開発推進研究事業

高速セルイメージングを可能にする
次世代X線CT用ハロゲン化物シンチレータの開発

平成20年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 吉川 彰

平成21(2009)年 3月

厚生労働科学研究費補助金

医療機器開発推進研究事業

高速セルイメージングを可能にする
次世代X線CT用ハロゲン化物シンチレータの開発

平成20年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 吉川 彰

平成21（2009）年 3月

目 次

I. 総括研究報告

- 高速セルイメージングを可能にする次世代X線CT用ハロゲン化物シンチレータの開発 ----- 1
吉川 彰

II. 分担研究報告

1. 真空紫外域発光ハロゲン化物シンチレータの設計および光学評価 ----- 6
吉川 彰、Kyoung Jin Kim
2. 次世代X線CT用ハロゲン化物シンチレータ単結晶の作製および結晶評価 ----- 11
横田 有為
3. ハロゲン化物シンチレータの光物性および放射線応答特性の評価 ----- 18
柳田 健之

- III. 研究成果の刊行に関する一覧表 ----- 25

- IV. 研究成果の刊行物・別刷 ----- 26

高速セルイメージングを可能にする次世代X線CT用ハロゲン化物シンチレータの開発

研究代表者 吉川 彰
東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究要旨

研究の目的は放射線を真空紫外（VUV）光に変換するシンチレータを開発することである。新規シンチレータ開発により、ピクセルガスカウンタと融合させて放射線検出器とすることで、高解像度・高速応答可能な検出器の実現に寄与することを目指す。

研究は、（1）物質設計、（2）結晶作製・結晶評価、（3）光物性・放射線応答、を垂直統合する形で展開する。

平成20年度は条件を満たす新規シンチレータの開発研究に注力し、材料設計に基づき、高速の結晶作製が可能なマイクロ引下げ（ μ -PD）法を用いてハロゲン化物シンチレータ単結晶材料探索を行った結果、160～200nm（VUV）の波長域で発光する新規シンチレータを複数、見出すに至った。光物性・放射線応答評価システムを構築し、評価体制の定常化も行った。ガス受光素子を用いた放射線検出器プロトタイプにおいて、ガンマ線の検出に成功したことに加え、ダイヤモンド半導体受光素子を用いた同プロトタイプにおいても α 線からのシグナル検出にも成功した。

A. 研究目的

本研究では、従来のX線CTより高解像度・高速応答・高感度（すなわち低被曝量）を可能にするVUV発光シンチレータとガス受光素子を用いた放射線検出器の開発を目標として研究を行っている。

物質設計に基づき合成し、結晶性評価後の物質に対して詳細な光物性評価を行った後、強い発光が観測されたものに対しては放射線検出器としてアセンブリし、放射線シグナルの検出を目指す。

単に材料開発に留まらず、必要に応じて、受光素子としてのガス比例計数管、ダイヤモンド受光素子の開発も研究対象に含めている。

これまでガス比例計数管と言えばそのまま低エネルギー放射線検出に用いる検出器であり、数世代前の検出器として大体的な開発は行われてこなかった。本研究では、放射線をVUV光に変換するシンチレータを開発し、それを電離ポテンシャルの低いガスを充填したガス比例計数管と融合させて放射線検出器とすること

で、ガスの低感度を補い、かつ高解像度・高速応答可能な検出器の実現を目指している。シンチレータより発せられた光子は、素子内に充填されたガスを電離し、芯線を中心にかけてられた高電場で加速・増幅され、電気信号として取り出される。このようなコンセプトの検出器はこれまで例がなく、実現されれば上述の特性的な利点のみならず、受光素子が従来の真空管よりガスに代替されることで、大面積が安価に可能になるといったメリットも享受することが可能であり、空港・港湾のコンテナ検査などにも流用可能である。

B. 研究方法

B-1. 物質設計

物質設計担当者からの報告の通り、発光メカニズムの中で、A. 添加物のないワイドバンドギャップ材料における Intrinsic (self-activated) な発光に区分される“Core-Valence 発光”（CVL）と、B. 添加物を用いたワイドバンドギャップ材料における

Extrinsic (activated)な発光に区分される“3価の希土類イオンの5d-4f遷移に伴う発光”を候補とした。これはパリティ許容遷移で、且つ、スピン許容遷移であるため、発光量が多く、蛍光寿命が短いという、応用面からとても好ましい特徴を有する。

母結晶は発光中心が入りやすいものを選んだ。本研究では、X線用のシンチレータの開発を狙っているので、有効原子番号の高いものを格子構成元素として選択するように留意した。

B-2. 結晶作製・結晶評価

物質設計により提案された化合物を、マイクロ引き下げ法を用いて作製した。出発原料はそれぞれ純度が99.9%以上のLiF、KF、MgF₂、CaF₂、BaF₂、AlF₃、YF₃、LaF₃、CeF₃、PrF₃、EuF₃粉末を用いて、各目的物質の比で秤量した原料粉末をメノウ製の乳鉢で十分混合してカーボン製の坩堝に入れた。加熱は高周波誘導コイルによって行い、坩堝およびカーボン製ヒーターによって原料の熔融を行った。まず、秤量やセッティング等において原料粉末表面に付着した水分を取り除くため、チャンバー内を10⁻⁴ Pa程度の高真空状態に保ちながら原料粉末のベーキングを行った。原料に吸着した水分が十分に除去された後、高純度のArガスおよびCF₄ガスの混合ガスを導入し、結晶作製を行った。各物質で結晶引き下げ速度は異なるが、約0.05-0.2 mm/min程度で結晶成長を行った。

得られた作製した結晶は、リガク製ATX-Gを用いたロックンガープによる結晶性評価やRINT2000の粉末XRD測定による相の同定、SEM/EDSやEPMAを用いた組成分析を適宜行い、結晶の評価を行った。

SEM/EDSに関しては、2008年度に導入および立ち上げを行った。

B-3. 光物性・放射線応答

図1に当該研究で用いた真空紫外域まで感度を有する光物性評価システムの概要を示す。透過率の評価、Photoluminescenceの評価に関しては励起源として重水素ランプの白色光を用いており、回折格子を用いて波長の単色化を行っている。透過率に関しては真空紫外から可視光までの全波長域に感度を有する浜松ホトニクス社のR6199型光電子増倍管を用いており、Photoluminescence用としては真空紫外域に対してはR6360型、可視光域に対してはR374型光電子増倍管を用いている。

図2には発光量および蛍光減衰時定数を評価するための放射線計測システムの概略を示す。サンプル結晶をVUV域まで透過性を有する光学接着剤クライトックス16350を用いて光電子増倍管R8778に光学接着する。ORTEC710から-1300Vの高電圧を印加し、アノードからの出力を、ORTEC572整形増幅器を通すことでガウス関数型の信号に波形整形し、最後にAD変換を行うことでPC等にデータを取り込み、そのパルス波高値を評価することで発光量を求める。また、光電子増倍管からの出力をオシロスコープに取り込むことで蛍光寿命の評価を行う。当該実験系では系統的に1ナノ秒弱程度の

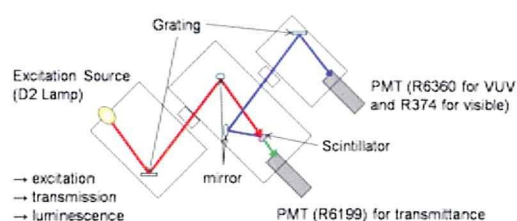


図1 光物性評価システムの概要。

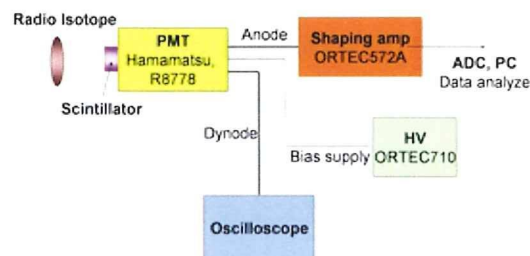


図2 放射線応答計測システムの概略。

誤差が見込まれるが、これはシンチレータの蛍光寿命に比べて十分遅いため、無視できる。

C. 研究結果

Nd を添加した LaF_3 、 LuLiF_3 、 BaY_2F_8 (Nd:LaF、Nd:LuLiF、Nd:BaYF) および Pr、Eu、Ce を添加した YLiF_4 (Pr:YLF、Eu:YLF、Ce:YLF) さらに KMgF_3 (KMgF)、Pr、Eu、Ce を添加した LiCaAlF_6 (Pr:LiCAF、Eu:LiCAF、Ce:LiCAF) 単結晶を μ -PD 法により添加物濃度を複数用意し、最適濃度を追跡するなど、100 以上の組成を作製した。

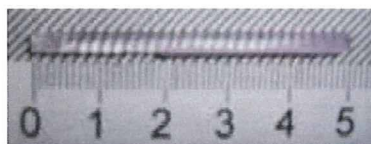


図 3. μ -PD 法作製の Nd:LuLiF 単結晶

また、フッ化物以外のハロゲン化物の結晶成長技術も概ね確立した。

Nd:LaF₃ および Nd:LuLiF₄ は、²⁴¹Am 照射して波高値スペクトルが得られた。Nd:LaF₃ の絶対発光量は 32 phe/5.5MeV α となり、用いた受光素子の量子効率を考慮して、おおよそ 100 光子の発光量を示すことが明らかになった。蛍光寿命は 7~10 ナノ秒である。

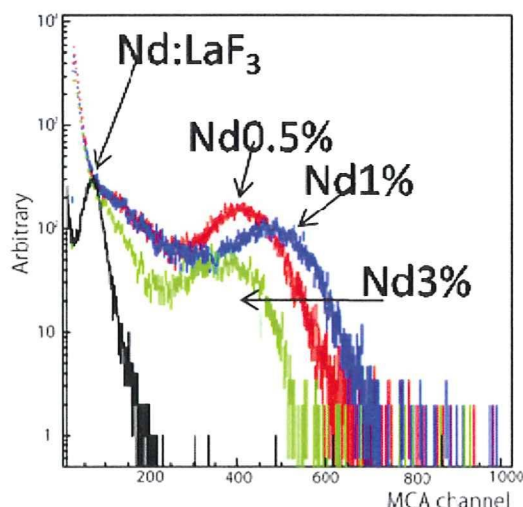


図 4. ²⁴¹Am 照射時の Nd:LaF₃ および Nd0.5%、1%、3% 添加 LuLiF₄ 結晶の波高値スペクトル。

Nd:LuLiF₄ 結晶は、Nd:LaF₃ の 5~7 倍程度の発光量を示している (図 4)。結果として、本年度得られた結晶の中で、最大の発光量を示したものは Nd:LuLiF₄ 結晶であった。蛍光寿命を評価したところ、12 ナノ秒であった。Nd:LaF₃ に比べて数ナノ秒劣るものの、現在発見されているシンチレータにおいては最速の部類に入る値である。

また、ガス型受光素子と並行し、ダイヤモンド半導体受光素子の検討も行った。核医学やセキュリティ分野などで用いられている可視光用シンチレータも、1940 年代から 2000 年前後までは光電子増倍管との融合が主流であったが、近年は内部増幅機能を有する Si-APD などの半導体受光素子との融合研究が盛んに行われている。当該応用においても究極的にはダイヤモンド受光素子の応用に行き着くものと予想し、本研究を行った。現時点では、 α 線励起でのシグナルの取得に成功している (図 5)。

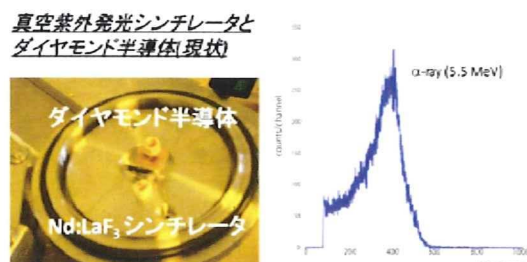


図 5. ダイヤモンド半導体と Nd:LaF₃ シンチレータによる次世代放射線計測システムプロトタイプ(左)、および ²⁴¹Am 照射時のエネルギースペクトル。

D. 結論

物質設計に基づき、結晶成長を行い、光物性、放射線応答評価と要素技術を垂直統合する形で進め他結果、設計した半数以上の材料が合成でき、その中の 25% 程度が真空紫外域での発光を示した。とりわけ、Nd:LaF₃ および Nd:LuLiF₄ は、²⁴¹Am 照射して波高値スペクトルが得られるなど、放射線に対するシグナルの確認ができるところまで至った。

分析に関しては、SEM-EDS を導入し、立ち上げも済み、有効利用している。分光高度計も導入・立ち上げは済み、光学特性の重要な評価装置として利用されている。

フッ化物以外のハロゲン化物の結晶成長技術も概ね確立できたことも特筆すべき結果である。

なお、本研究で開発した新規シンチレータに関しては全て特許出願済、ないしは、出願準備中である。

次年度以降は、これら初年度の成果を基盤にシンチレータの特性向上に努め、撮像の成功を目指す。

E. 健康危険情報

特に無し。

F. 研究発表

1. 論文発表

(1) 英文論文

- 1) A. Yoshikawa, K. Aoki, K. Kamada, F. Saito, M. Itoh, T. Katagiri, D. Iri and M. Fujita, " Excitation Energy Transfer in CeF_3 Single Crystals Doped With Sr^{2+} " , IEEE. Nucl. Trans. Sci. 55(3) (2008) 1138-1141.
- 2) A. Yoshikawa, K. J. Kim, K. Aoki, K. Kamada, F. Saito, J. Pejchal, N. Solovieva and M. Nikl, " Single Crystal Growth and Luminescence Properties of CeF_3 - CaF_2 Solid Solution Grown by the Micro-Pulling-Down Method" , IEEE. Nucl. Trans. Sci. 55(3) (2008) 1484-1487.
- 3) M. Nikl, E. Mihokova, J. Pejchal, A. Vedda, M. Fasoli, I. Fontana, V. V. Laguta, V. Babin, K. Nejezchleb, A. Yoshikawa, H. Ogino and G. Ren, " Scintillator Materials-Achievements, Opportunities, and Puzzles" , IEEE. Nucl. Trans. Sci. 55(3) (2008) 1035-1041.
- 4) M. Cadatal, Y. Furukawa, Y.-S. Seo, S. Ono, E. Estacio, H. Murakami, Y. Fujimoto, N. Sarukura, M. Nakatsuka, K. Fukuda, R. Simura, T. Suyama, A. Yoshikawa and F. Saito, " Vacuum ultraviolet optical properties of a micro-pulling-down-method grown $\text{Nd}^{3+}:(\text{La}_{0.9}, \text{Ba}_{0.1})\text{F}_{2.9}$ " , J. Opt. Soc. Am. B 25(7) (2008) B27.
- 5) T. Yanagida, K. J. Kim, K. Kamada, K. Aoki, N. Kawaguchi, K. Fukuda and A. Yoshikawa, " Measurement of Light Yield of Ce^{3+} Perturbed Emission of CaF_2 Scintillator coupled with Avalanche Photodiode" , The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc. (IEEE NSS/MIC) 2008, N2-357 Conference Record, (2009) 1162-1165.

(2) 和文論文

- 1) 柳田健之, 河口範明, 横田有為, 石津澄人, 福田健太郎, 藤本裕, 阿部直人, 吉川彰, " Ce^{3+} および Pr^{3+} 添加 YLiF_4 , BaLiF_3 , LiCaAlF_6 結晶の放射線励起時における発光特性評価" , 第19回光物性研究会論文集 (2008) 286-289.
- 2) 吉川彰, 柳田健之, 横田有為, 荻野拓, " 新規シンチレータ結晶の開発と放射線検出器としての結実; 発光メカニズムの選択から受光素子の選択、アレイ化、アセンブリおよび2次元マップの撮像まで" , 日本結晶成長学会誌 35(2) (2008) 17-23.

2. 学会発表

(1) 国際学会

- 1) J. Pejchal, M. Nikl, A. Novoselov and A. Yoshikawa, " Luminescence and decay kinetics of Pb^{2+} center in LiCaAlF_6 single crystal growth" , The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), May 21-24, 2008, Tohoku University, Sendai, Japan..
- 2) K. K. Kim, T. Yanagida, K. Kamada, K. Aoki, M. Nikl, A. Yoshikawa and F. Saito, " Gamma-ray responded of Ce^{3+} -doped CaF_2 single crystals grown by the micro-pulling down method" , The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), May 21-24, 2008, Tohoku University, Sendai, Japan.
- 3) M. M. Cadatal, Y. Furukawa, Y. S. Seo, S. Ono, E. Estacio, H. Murakami, Y. Fujimoto, N. Sarukura, M. Nakatsuka, L. Fukuda, R. Simura, T. Suyama and A. Yoshikawa, " Micro-pulling down method growth and characterization of $\text{Nd}^{3+}:(\text{La}_{0.9}, \text{Ba}_{0.1})\text{F}_{2.9}$ as potential vacuum ultraviolet laser material and scintillator" , The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), May 21-24, 2008, Tohoku University, Japan.
- 4) A. Yoshikawa, A. Jouini, K. Kamada, G. Boulon, M. Nikl, F. Saito, " Phase transition control, melt growth of $(\text{Gd}, \text{RE})\text{F}_3$ single crystal and their luminescent properties" , The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL' 8),
- 5) T. Yanagida, K. J. Kim, K. Kamada, K. Aoki, N. Kawaguchi, K. Fukuda and A. Yoshikawa, " Measurement of Light Yield of Ce^{3+} Perturbed Emission of CaF_2 Scintillator Coupled with APD" , The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc. (IEEE NSS/MIC) 2008, Oct. 19-25. 2008, Dresden, Germany.
- 6) A. Yoshikawa, M. Kimura, C. Kamada, T. Yanagida, Y. Yokota and F. Saito, " Single Crystal Growth and Optical Properties of Pr-doped $\text{K}(\text{Y}, \text{Lu})_3\text{F}_{10}$ " , Japanese-French Joint Workshop, First Workshop Tohoku University- EMAC- INSA, Ecole des Mines,

Albi & INSA, Toulouse, Dec. 1-2. 2008, Albi, France

- 7) T. Yanagida, K. J. Kim, K. Kamada, K. Aoki, N. Kawaguchi, K. Fukuda, A. Yoshikawa and F. Saito, " Absolute Light Yield of Ce^{3+} Perturbed Emission in Calcium Fluoride Scintillator" , Japanese-French Joint Workshop, First Workshop Tohoku University-EMAC- INSA, Ecole des Mines, Albi & INSA, Toulouse, Dec. 1-2. 2008, Albi, France.
- 8) N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, N. Kawaguti, F. Nara, A. Yoshikawa and F. Saito, " Crystal Growth and Scintillation Properties of Tm: BaF₂ Single Crystals" , Japanese-French Joint Workshop, First Workshop Tohoku University- EMAC- INSA, Ecole des Mines, Albi & INSA, Toulouse, Dec. 1-2. 2008, Albi, France.
- 9) K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, A. Yoshikawa, M. Nikl and F. Saito, " Crystal growth and scintillation property of Nd:LaF₃ single crystal" , Japanese-French Joint Workshop, First Workshop Tohoku University-EMAC- INSA, Ecole des Mines, Albi & INSA, Toulouse, Dec. 1-2. 2008, Albi, France.

(2) 国内学会

- 1) 吉川彰, " ポスト Ce:LiCAF を目指した Ce 系新紫外レーザー結晶の開発・シンチレータ結晶への展開" , レーザー研シンポジウム 2008, 2008 年 4 月 17 日~18 日, 吹田, 大阪大学.
- 2) 吉川彰, " シンチレータの原理および新規シンチレータ結晶開発" , 第 20 回放射線夏の学校, 2008 年 7 月 30 日~8 月 1 日, 浜松, 遠鉄ホテルエンパイア.
- 3) 吉川彰, " インTRODククトリートク: 非破壊検査用結晶材料と応用機器" , 第 69 回応用物理学関係連合講演会 (秋季大会), 2008 年 9 月 2 日~5 日, 春日井, 中部大学.
- 4) 柳田健之, 横田有為, 鎌田圭, 河口範明, 福田健太郎, 吉川彰, " シンチレータおよびその発光波長に適合した受光素子の開発" , 第 69 回応用物理学関係連合講演会 (秋季大会), 2008 年 9 月 2 日~5 日, 春日井, 中部大学.
- 5) 中里智治, 古川裕介, Marilou Cadatal, 清水俊彦, 猿倉信彦, 柳田健之, 福田健太郎, 須山敏尚, 吉川彰, 斎藤文良, " 2 光子吸収過程を利用した Nd³⁺: LaF₃ からの真空紫外光発生と蛍光寿命評価" , 第 69 回応用物理学関係連合講演会 (秋季大会), 2008 年 9 月 2 日~5 日, 春日井, 中部大学.
- 6) 阿部直人, 横田有為, 柳田健之, 金敬鎮, 河口範明, 奈良郁子, 吉川彰, " Tm 添加 BaF₂ 単結晶の作製及びシンチレーション特性評価" , 第 69 回応用物理学関係連合講演会 (秋季大会), 2008 年 9 月 2 日~5 日, 春日井, 中部大学.
- 7) 柳田健之, 河口範明, 横田有為, 石津澄人, 福田健太郎, 藤本裕, 阿部直人, 吉川彰, " Ce³⁺および Pr³⁺ 添加 YLiF₄, BaLiF₃, LiCaAlF₆ 結晶の放射線励起

時における発光特性評価" , 第 19 回 光物性研究会, 2008 年 12 月 5、6 日, 大阪市立大学.

G. 知的財産権の出願・登録状況

- 1) 発明の名称: 「真空紫外発光素子」
発明者: 吉川彰, 柳田健之, 横田有為, 福田健太郎, 河口範明, 須山敏尚
出願人: トクヤマ, 東北大学
出願番号: 特願 2008-240552
出願日: 2008 年 9 月 19 日
- 2) 発明の名称: 「放射線検出装置及び放射線の検出方法」
発明者: 吉川彰, 柳田健之, 横田有為, 河口範明, 福田健太郎, 横田嘉宏, 橋武史
出願人: 東北大学, トクヤマ, 神戸製鋼所
出願番号: 特願 2009-298231
出願日: 2009 年 1 月 28 日

厚生労働科学研究費補助金（医療機器開発推進研究事業）
分担研究報告書

真空紫外域発光ハロゲン化物シンチレータの設計および光学評価

分担研究者 吉川 彰、
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
Kyoung Jin Kim
東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究要旨

研究の目的は放射線を真空紫外（VUV）光に変換するシンチレータを開発し、それを電離ポテンシャルの低いガスを充填したガス比例計数管と融合させて放射線検出器とすることで、ガスの低感度を補い、かつ高解像度・高速応答可能な検出器の実現である。

平成20年度は条件を満たす新規シンチレータの開発研究に注力した結果、160～200nm（VUV）の波長域で発光する新規シンチレータを複数、見出すに至った。

A. 研究目的

本研究では、従来の X 線 CT より高解像度・高速応答・高感度（すなわち低被曝量）を可能にする VUV 発光シンチレータとガス受光素子を用いた放射線検出器の開発を目標として研究を行っている。これまでガス比例計数管と言えばそのまま低エネルギー放射線検出に用いる検出器であり、数世代前の検出器として大体的な開発は行われてこなかった。本研究では、放射線を VUV 光に変換するシンチレータを開発し、それを電離ポテンシャルの低いガスを充填したガス比例計数管と融合させて放射線検出器とすることで、ガスの低感度を補い、かつ高解像度・高速応答可能な検出器の実現を目指している。シンチレータより発せられた光子は、素子内に充填されたガスを電離し、芯線を中心にかけて高電場で加速・増幅され、電気信号として取り出される。このようなコンセプトの検出器はこれまで例がなく、実現できれば上述の特性的な利点のみならず、受光素子が従来の真空管よりガスに代替されることで、大面積が安価に可能になるといったメリットも享受するこ

とが可能であり、空港・港湾のコンテナ検査などにも流用可能である。

B. 研究方法

B-1. 発光中心の選択

シンチレータに求められる重要なパラメータとして、発光量、密度、蛍光寿命、エネルギー分解能等があるが、例えば、陽電子断層撮影（PET）においては、放射線（PET の場合はガンマ線）の数え落としを減らし、患者の絶対被曝量を低減させたいといったことから、近年のシンチレータ特性への要求として、特に“高速応答”がある。そのためには、シンチレータの蛍光寿命が短くなる必要があるが、同じ発光中心を用いる場合、蛍光寿命を短くすればするほど発光波長は短波長化する。

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \propto \frac{n}{\lambda_{em}^3} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \sum_f | \langle f | \mu | i \rangle |^2 \dots (1)$$

ここで、 Γ は遷移確率、 τ は蛍光寿命、 n は屈折率、 λ_{em} は発光波長、 f は終状態、 i は始状態、 μ は双極子演算子である。

シンチレータに用いられる発光は、A. 添加物のないワイドバンドギャップ材料における Intrinsic (self-activated)な発光と、B. 添加物を用いたワイドバンドギャップ材料における Extrinsic (activated)な発光、と A と B の混合型のような位置づけに当たる C. 直接遷移型のワイドバンドギャップ半導体のエキシトン発光とに大別される。

A の Intrinsic (self-activated)な発光は、添加物のないワイドバンドギャップ材料のホスト自体からの発光であり、 $PbWO_4$ 、 $CaWO_4$ 、 $CdWO_4$ などの“ Self-trapped exciton 発光” (STE 発光) と、 BaF_2 の短寿命成分に代表される Core-Valence 発光” (CVL) とが挙げられる。 BaF_2 は蛍光寿命の短い成分として STE 発光も有することが知られている。

B の添加物を用いたワイドバンドギャップ材料における Extrinsic (activated)な発光は、更に 5 つに分類される。①代表格は $Ce:LSO$ 、 $Ce:GSO$ など、最先端の PET 用シンチレータで用いられている“ 3 価の希土類イオンの 5d-4f 遷移に伴う発光” である。これはパリティ許容遷移で、且つ、スピン許容遷移であるため、発光量が多く、蛍光寿命が短いという、応用面からとても好ましい特徴を有する。② Eu^{2+} を賦活剤として用いるシンチレータは“ 2 価の希土類イオンの 5d-4f 遷移に伴う発光” に分類される。この発光はパリティ許容遷移だが、スピン禁制遷移であるため、Ce 系に比して蛍光寿命はやや長めである。③ Tl や Pb^{2+} 、 Bi^{3+} などを賦活剤として用いるシンチレータは“ 6s 6p-6s² 遷移に伴う発光” に分類される。この発光はパリティ許容遷移、スピン禁制遷移だが、スピン軌道相互作用で補償されるため、蛍光寿命は①よりは長いものの、②よりも短い。④パリティ許容遷移で、且つ、スピン許容遷移の発光とし

て、“ 電荷移動状態からの遷移に伴う発光” も挙げられる。近年、Yb の電荷移動状態からの遷移に伴う発光が話題となった。⑤蛍光体として用いられている Tb^{3+} や Eu^{3+} 、 Pr^{3+} などのシンチレータは“ 3 価の希土類イオンの 4f-4f 遷移に伴う発光” に分類される。これはパリティ禁制遷移で、且つ、スピン禁制遷移であるため、蛍光寿命は長寿命である。

C の直接遷移型のワイドバンドギャップ半導体のエキシトン発光は以下の 3 つに分類される。①無添加の ZnO や PbI_2 などで観察される“ ワニエ励起子による発光”、② $Ga:ZnO$ 、 $In:ZnO$ など、添加物を介して再結合が行われる“ 添加したイオンを介した電子と正孔の再結合に伴う発光”、③量子効果が顕著になるサイズのナノ結晶からのエキシトン発光。

従来、シンチレータは放射線の侵入長を考えた時、ある程度以上の大きさが期待されるため、量子効果が顕著になるような小さなサイズの物質を対象とした研究はあまり盛んではなかったが、最近のナノ領域への集中的な研究費の投入により、近年は③の研究に関する報告も大幅に増加している。

この中で、ガスカウンタを動作させるに足るだけのエネルギーを持った真空紫外発光をさせる発光メカニズムは、A. 添加物のないワイドバンドギャップ材料における Intrinsic (self-activated)な発光に区分される“ Core-Valence 発光” (CVL) と、B. 添加物を用いたワイドバンドギャップ材料における Extrinsic (activated)な発光に区分される“ 3 価の希土類イオンの 5d-4f 遷移に伴う発光” である。これはパリティ許容遷移で、且つ、スピン許容遷移であるため、発光量が多く、蛍光寿命が短いという、応用面からとても好ましい特徴を有する。

B-2. 母結晶の選択

母結晶は発光中心が入りやすいものを選ぶことが原則となる。ガンマ線や X 線用であれば、有効原子

番号の高いものが格子を構成する元素であるのが好ましい。一方、中性子用であれば、 ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^{10}\text{B}$ といった中性子に対する散乱断面積の大きな元素で格子を構成するのが望ましい。

本研究では、X線用のシンチレータの開発を狙っているので、有効原子番号の高いものを格子構成元素として選択して行くこととなる。なお、母結晶は発光波長において透明であることは必須である。

探索に我々が用いる方法論は以下の流れとなる。

① まずは情報収集と設計

- (a) 母結晶候補となる酸化物・フッ化物のリストアップを行なう。
- (b) 上記リスト中の物質が含まれる相図をデータベース (Phase Equilibria Diagrams (CD-ROM): The American Ceramic Society) から検索し、化合物候補を絞りこむ。
- (c) 物性が有望な材料で、融点が高過ぎる、もしくは調和熔融組成から少しずれているものなど、融液成長が難しいものに関しては、Bond-Valence-Sum などからの推測に基づき、同種異種原子価置換を試み、熔融組成、融点の調整を行なう。

② μ -PD 法による単結晶試作

- (a) 推論により候補とした母結晶組成において比較的早めの速度での結晶成長を試み、その際の必要な熱量の変動から最適組成を検討する。変動が大きい場合は調和熔融組成からずれていると判断し、粉末 X 線回折法を用いた分析や走査型電子顕微鏡 (SEM) の反跳電子像 (BEI) の観察と合わせて最適組成を決定する。
- (b) 同種の結晶を種結晶とするのが好ましいが、入手困難な場合は結晶構造が近く、構成元素も近い結晶を種結晶とする。不可能な場合は Ir, Pt, W 等を種結晶として、まずは結晶を作製し、そこから種結晶を切り出す。
- (c) 種結晶は優先成長方位、熱膨張係数などを

考慮し、方位を選定する。

- (d) 結晶化率 100%になるまで作製し、添加物の偏析等をチェックする。
- (e) 特性評価用に、添加物の比率を変えた試料を準備する。

③ 光学特性の評価

光学評価は、試験片を寸法、 $2 \times 2 \times 10$ mm の板状に加工・光学研磨し、まずは透過率測定を行う。次に、Photoluminescence による発光波長、蛍光寿命の測定を行う。シンチレータ用結晶の場合は更に X 線励起の Radioluminescence 発光波長の測定を行い、 γ 線励起の Radioluminescence による発光量特定、蛍光寿命の測定を行う。

②、③は常にフィードバックを掛け合いながら、迅速スクリーニングを執り進める。

C. 研究結果

C-1. 発光中心の選択

Dieke ダイアグラム (図 1) により、3 価の希土類イオンの基底状態を確認し、それぞれの励起状態を考慮にいれると、 Nd^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Er^{3+} が真空紫外発光を発現する賦活剤の候補となる。

また、“Core-Valence 発光” (CVL) を発現する結晶も候補となる。

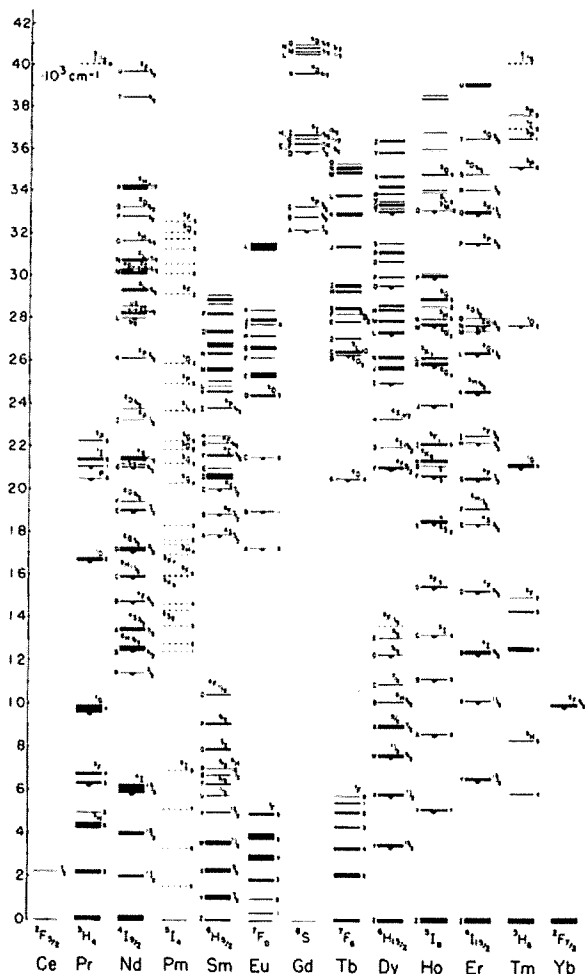


図1. Dieke ダイアグラム

C-2. 母結晶の選択

本研究では、X線用のシンチレータの開発を狙っているので、有効原子番号の高いものを格子構成元素として選択して行くこととなる。また、発光中心の選択の項目で選んだ Nd^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Er^{3+} が発光する波長域で透明である必要がある。

上述(1)および(2)を融合して、Nd、Er、Tm : LaF_3 、Nd、Er、Tm : YLiF_4 、Nd、Er、Tm : LuLiF_4 、Nd、Er、Tm : BaF_2 、Nd、Er、Tm : BaY_2F_7 、 KMgF_3 、 K_3LuF_6 等を設計し、物質探索・結晶合成担当者に提案した。

D. 結論

結晶成長、光物性、放射線応答評価の担当者から報告されている通り、設計した半数以上の材料が合成でき、その中の25%程度が真空紫外域での発光

を示した。とりわけ、Nd : LaF_3 および Nd : LuLiF_4 は、 ^{241}Am 照射して波高値スペクトルが得られるなど、放射線に対するシグナルの確認ができるところまで至った。

E. 健康危険情報

特に無し。

F. 研究発表

1. 論文発表

(1) 英文論文

- 1) A. Yoshikawa, K. J. Kim, K. Aoki, K. Kamada, F. Saito, J. Pejchal, N. Solovieva and M. Nikl, "Single Crystal Growth and Luminescence Properties of CeF_3 - CaF_2 Solid Solution Grown by the Micro-Pulling-Down Method", IEEE Nucl. Trans. Sci. 55(3) (2008) 1484-1487.
- 2) T. Yanagida, K. J. Kim, K. Kamada, K. Aoki, N. Kawaguchi, K. Fukuda and A. Yoshikawa, "Measurement of Light Yield of Ce^{3+} Perturbed Emission of CaF_2 Scintillator coupled with Avalanche Photodiode", The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc. (IEEE NSS/MIC) 2008, N2-357 Conference Record, (2009) 1162-1165.

(2) 和文論文

該当なし

2. 学会発表

(1) 国際学会

- 1) K. K. Kim, T. Yanagida, K. Kamada, K. Aoki, M. Nikl, A. Yoshikawa and F. Saito, "Gamma-ray responded of Ce^{3+} -doped CaF_2 single crystals grown by the micro-pulling down method", The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), May 21-24, 2008, Tohoku University, Sendai, Japan.
- 2) T. Yanagida, K. J. Kim, K. Kamada, K. Aoki, N. Kawaguchi, K. Fukuda and A. Yoshikawa, "Measurement of Light Yield of Ce^{3+} Perturbed Emission of CaF_2 Scintillator Coupled with APD", The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc. (IEEE NSS/MIC) 2008, Oct. 19-25. 2008, Dresden, Germany.
- 3) T. Yanagida, K. J. Kim, K. Kamada, K. Aoki, N. Kawaguchi, K. Fukuda, A. Yoshikawa and F. Saito, "Absolute Light Yield of Ce^{3+} Perturbed Emission in Calcium Fluoride Scintillator", Japanese-French Joint Workshop, First Workshop Tohoku University-EMAC- INSA, Ecole des Mines, Albi & INSA, Toulouse, Dec. 1-2. 2008, Albi, France.

(2) 国内学会

- 1) 阿部直人, 横田有為, 柳田健之, 金敬鎮, 河口範明, 奈良郁子, 吉川彰, “Tm 添加 BaF₂ 単結晶の作製及びシンチレーション特性評価”, 第 69 回応用物理学関係連合講演会 (秋季大会), 2008 年 9 月 2 日 ~ 5 日, 春日井, 中部大学.

G. 知的財産権の出願・登録状況

- 1) 発明の名称: 「真空紫外発光素子」
発明者: 吉川彰, 柳田健之, 横田有為, 福田健太郎, 河口範明, 須山敏尚
出願人: トクヤマ, 東北大学
出願番号: 特願 2008-240552
出願日: 2008 年 9 月 19 日
- 2) 発明の名称: 「放射線検出装置及び放射線の検出方法」
発明者: 吉川彰, 柳田健之, 横田有為, 河口範明, 福田健太郎, 横田嘉宏, 橘武史
出願人: 東北大学, トクヤマ, 神戸製鋼所
出願番号: 特願 2009-298231
出願日: 2009 年 1 月 28 日

次世代X線CT用ハロゲン化物シンチレータ単結晶の作製および結晶評価

分担研究者 横田 有為
東北大学・多元物質科学研究所・助教(特任)

研究要旨

高速の結晶作製が可能なマイクロ引下げ (μ -PD) 法を用いてハロゲン化物シンチレータ単結晶材料探索を行った。高真空の達成が可能なチャンバー型 μ -PD装置においてアニール処理を行った原料粉末による結晶育成を行うことで、オキシフロライドやクラック、不純物を含まない高品質なフッ化物シンチレータ単結晶Nd:LaF、Nd:LuLiF、Nd:BaYF、Pr:YLF、Eu:YLF、Ce:YLF、KMgF、Pr:LiCAF、Eu:LiCAF、Ce:LiCAFの作製に成功した。これらの結晶のロックングカーブ測定やEPMA測定により、材料によって結晶性が異なり、添加剤の偏析現象が生じていることが明らかとなった。一方、フッ化物以外のハロゲン化物（塩化物、臭化物、ヨウ化物）結晶作製のため、全ての工程で外部からの水分の混入がないチャンバー脱着型 μ -PD装置を開発し、NaClの結晶作製に成功した。

A. 研究目的

本研究課題における目標は、従来のX線CTの解像度を1桁向上させ、診断時間および被爆量を2桁少なくすることであり、そのためにはまず第一に高速応答が可能なハロゲン化物シンチレータ結晶を開発する必要がある。放射線検出器の性能は初段のシンチレータでほぼ決定されるため、我々は独自で開発したレーザ結晶、非線形結晶、磁気光学結晶開発等実績を挙げている高速の結晶作製が可能なマイクロ引下げ (μ -PD) 法を材料探索手法として選択した。Bond Valence Sum (BVS) 法とDieke diagramを融合させた当研究室独自の物質設計法を用いて、候補物質を μ -PD 法によりスクリーニングを行うことで、高速応答ハロゲン化物を開発することが本分担研究の目的であるが、ハロゲン化物の系統的研究は世界でも一部臭化物の開発が行われているのみであり、本研究は十分な独自性を有している。

研究室で複数台所有している μ -PD 法は、その急峻な温度勾配を利用することで特徴である高速の結

晶成長速度を達成しており、短期間で大量の材料探索が可能となる。一般的に用いられているチョクラルスキー (Cz) 法やブリッジマンーストックバーガー法、浮遊帯域熔融 (Fz) 法等による単結晶作製では、1 組成の結晶作製に数日から数週間程度が必要となるが、本研究課題で用いる μ -PD 法では1日（もしくは半日）で1 組成の単結晶材料が育成可能である。したがって、新規材料探索手法としてこの μ -PD 法による単結晶育成は最適であると言える。

酸化物単結晶材料の作製とは大きくことなり、フッ化物単結晶は、結晶育成雰囲気中に水分等に由来する酸素源が僅かでも存在した場合、結晶中のフッ素イオンが酸素イオンに置き換わることでオキシフロライドを生成し、単結晶の白濁化と欠陥トラップとしてのシンチレーション特性の大幅な低下を招く。そこで、当研究室では 10^{-4} Pa 以下の高真空の達成を可能にしたフッ化物単結晶育成用のチャンバー型 μ -PD 装置を開発し（図1）、オキシフロライドの影響がなく、高い光学特性を有するフッ化物シンチレー

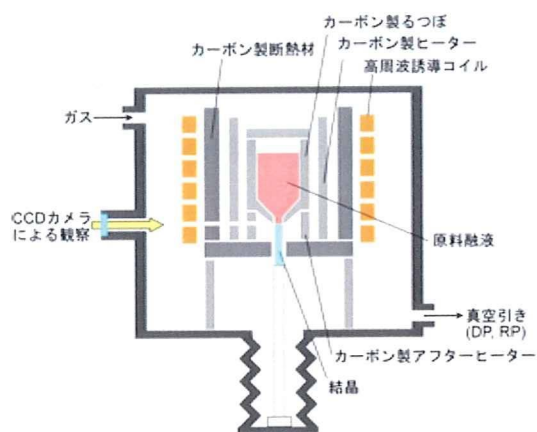


図1. チャンバー型 μ -PD装置の概観。

タ結晶の作製に成功した。そこで、本研究ではこのチャンバー型 μ -PD装置を用いて、物質設計から候補として得られた様々なフッ化物材料に関して単結晶作製を試みた。

一方、フッ化物よりもさらに高い吸湿性を有するために、空気中に全く晒すことのできないフッ化物以外のハロゲン化物（塩化物、臭化物、ヨウ化物）単結晶は、原料の仕込みやるつぼ等のセッティングを大気中で行う μ -PD法では、これまで結晶作製は不可能とされてきた。そのため、シンチレータ材料としてハロゲン化物単結晶は非常に有望な材料であるにも関わらず、 μ -PD法を用いた本格的な材料探索が行われてこなかった。そこで、本研究課題では、フッ化物以外のハロゲン化物単結晶を育成可能とする新しい μ -PD装置を開発することを目的とした。

B. 研究方法

Ndを添加した LaF_3 、 LuLiF_3 、 BaY_2F_8 (Nd:LaF、Nd:LuLiF、Nd:BaYF) および Pr、Eu、Ceを添加した YLiF_4 (Pr:YLF、Eu:YLF、Ce:YLF) さらに KMgF_3 (KMgF)、Pr、Eu、Ceを添加した LiCaAlF_6 (Pr:LiCAF、Eu:LiCAF、Ce:LiCAF) 単結晶を μ -PD法により育成を試みた。出発原料はそれぞれ純度が99.9%以上のLiF、KF、 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 AlF_3 、 YF_3 、 LaF_3 、 CeF_3 、 PrF_3 、 EuF_3 粉末を用いて、各目的物質の比で秤量した原料粉末

をメノウ製の乳鉢で十分混合してカーボン製の坩堝に入れた。加熱は高周波誘導コイルによって行い、坩堝およびカーボン製ヒーターによって原料の溶融を行った。まず、秤量やセッティング等において原料粉末表面に付着した水分を取り除くため、チャンバー内を 10^{-4} Pa程度の高真空状態に保ちながら原料粉末のベーキングを行った。原料に吸着した水分が十分に除去された後、高純度のArガスおよび CF_4 ガスの混合ガスを導入し、結晶作製を行った。各物質で結晶引き下げ速度は異なるが、約0.05-0.2 mm/min程度で結晶成長を行った。作製した結晶は、リガク製ATX-Gを用いたロックンガーによる結晶性評価やRINT2000の粉末XRD測定による相の同定、SEM/EDSやEPMAを用いた組成分析を適宜行い、結晶の評価を行った。

フッ化物以外のハロゲン化物単結晶作製装置の開発に関しては、「原料の仕込から結晶の取出しまでの全ての過程において水分の混入を完全に遮断した結晶育成」をコンセプトに新規ハロゲン化物用 μ -PD装置の開発を行った。

C. 研究結果

C-1. フッ化物シンチレータ単結晶の作製

Nd:LaF、Nd:LuLiF、Nd:BaYF、KMgFに関しては、高真空状態で酸素源を十分に取り除いたチャンバー型 μ -PD法によって単結晶作製を行うことで、結晶の引き下げに成功し、クラックのない透明な単結晶棒が得られた。例として図2に作製したKMgF結晶を示したが、研磨等の加工をしない状態で十分に高い透明度を有していることが確認できる。

これらの単結晶試料の透明な部分を切断し、十分に細かく乳鉢で砕いた後、粉末XRD測定を行ったところ、それぞれ目的とする相の単相であり、不純物の存在は確認されなかった。

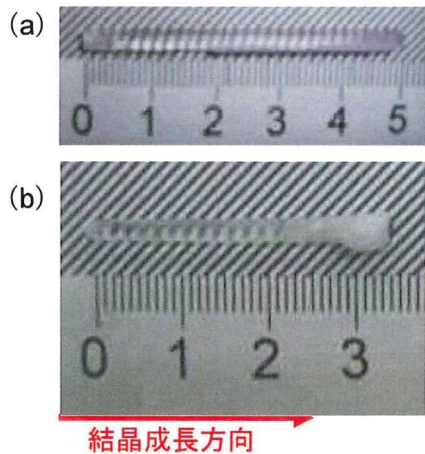


図 2. μ -PD 法により作製した KMgF 単結晶

一方、Pr:YLF、Eu:YLF、Ce:YLF に関しては、同様の結晶作製を行ったにも関わらず、白濁した結晶が得られた (図 3 (a))。この原因を調べるため、得られた結晶の粉末 XRD 測定を行ったところ、全ての結晶において原料粉末である YF_3 が酸素と反応し、オキシフロライド化したイットリウムオキシフロライド (YOF) が生成していることが明らかとなった (図 4)。これは、他の原料に比べて YF_3 粉末が特に酸素と反応しやすく、わずかに空気中に原料粉末をさらすだけでもオキシフロライドを生成してしまうためであると思われる。そこで、我々は一旦オキシフロライド化した YF_3 原料を、結晶作製直前にフッ素

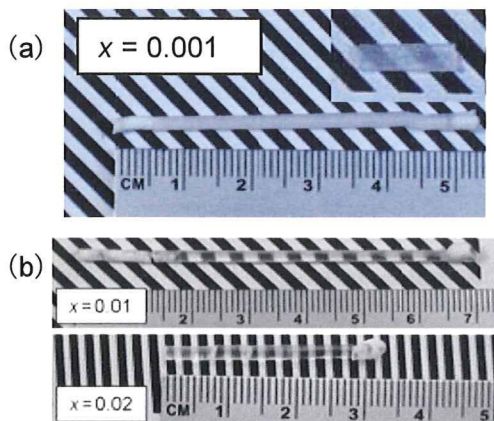


図 3. μ -PD 法で作製した Ce:LYF [$Li(Y_{1-x}Ce_x)F_4$] 単結晶。
(a) YF_3 原料粉末のアニール処理なし、
(b) フッ素系ガスアニール処理あり。

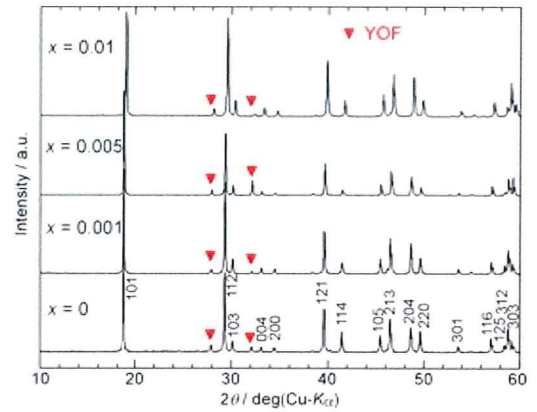


図 4. 白濁した Ce:LYF [$Li(Y_{1-x}Ce_x)F_4$] 単結晶の粉末 XRD パターン

系ガスでアニールすることで再び YF_3 に戻すことを試みた。アニール後の YF_3 粉末を出発原料として用い、再び結晶作製を行ったところ透明でクラックのない Pr:YLF、Eu:YLF、Ce:YLF 単結晶作製に成功した (図 3 (b))。

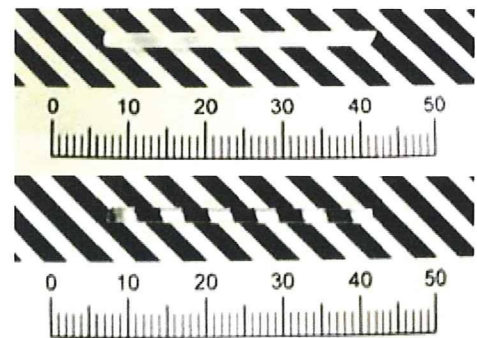


図 5. μ -PD 法により作製した Ce:LiCAF 単結晶。
(上) 結晶育成直後、(下) 表面研磨後。

また、Pr:LiCAF、Eu:LiCAF、Ce:LiCAF は育成直後の結晶棒が白濁したものが得られたが、表面を研磨することで透明な単結晶棒が得られた (図 5)。これは、結晶育成中に揮発した成分が結晶棒表面に付着したためであると思われる。

作製した単結晶試料に関して、結晶性を評価するため Pr:LYF 単結晶および Pr:LiCAF 単結晶のロックンブグカーブ測定を行った (図 6)。測定に用いた回折ピークは Pr:LiCAF の (202)、Pr:LYF の (220) である。Pr:LiCAF の (202) は、ロックンブグカーブ測定において左右対称の鋭いピークを示しており、半値幅も 20.52

arcsec と良い結晶性を示していることが分かる (図 6 (b))。一方、Pr:LYF の(220)は、ピークが左右対称とはならず、さらに半値幅も 450 arcsec と大きな値を示した。これは、結晶中に陽イオンや陰イオンの欠陥、もしくは局所的な格子の歪みが存在していることを示唆している。この欠陥や格子歪みの生成は、LYF 結晶が Scheelite 構造といった複雑な結晶構造を有していることが原因とも考えられるため、今後結晶性を改善する目的として、結晶成長速度を遅くすることや、シードに一度作製した無添加 LYF 結晶を用いること、温度勾配をさらに急峻にすることなどを検討している。

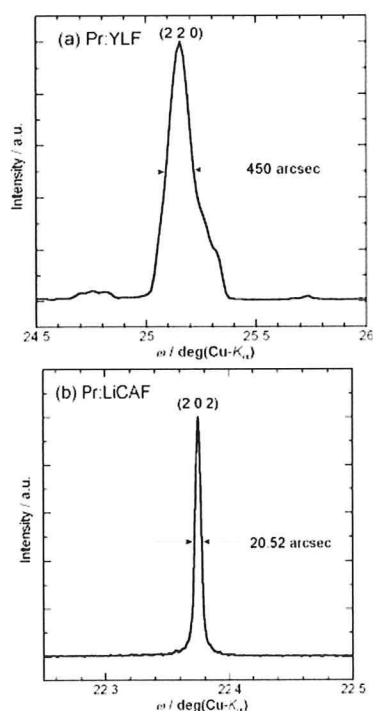


図 6. (a) Pr:LYF および (b) Pr:LiCAF 単結晶のロッキングカーブ。

次に、賦活材として添加した元素の結晶中での偏析現象を調べるために、作製した Nd:LYF 単結晶の育成方向に垂直な断面の EPMA 測定を行った。その結果、Rim 部分 (結晶の外周部) に Nd³⁺イオンが偏析しており、本来仕込組成が Nd 3%であったにも関わらず、結晶内部には約 1%程度しか Nd³⁺イオンが含まれていないことが分かった (図 7)。この現象は、偏析現象が詳細に調べられている YAG 結晶においても同様に

確認されており、Nd³⁺イオンが Y³⁺イオンに比べてイオン半径が大きいため、結晶育成時に Nd³⁺イオンが外周方向へと輸送されるためだと考えられる。そのため、今後は仕込組成において Nd の添加濃度を増やすことや、Y³⁺イオンを Nd³⁺イオンよりもイオン半径の小さな希土類イオン (Lu³⁺イオン等) で置換することなどによる偏析現象の改善を検討している。

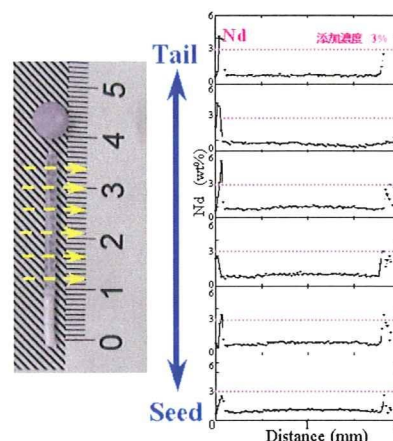


図 7. Nd:LYF 単結晶の育成方向に垂直な断面における Nd 濃度分布。

C-2. ハロゲン化物単結晶作製装置の開発

水分の影響のない高品質ハロゲン化物単結晶作製の達成には、単結晶育成中だけでなく、原料の仕込から結晶の取出しまでの全ての過程において水分の混入の完全な遮断が重要となる。そこで、フッ化物単結晶作製の経験を活かし、結晶育成チャンバー部を外気から完全に遮断し、内部の雰囲気を保ったままで脱着可能な μ -PD 装置の開発を行った。これに

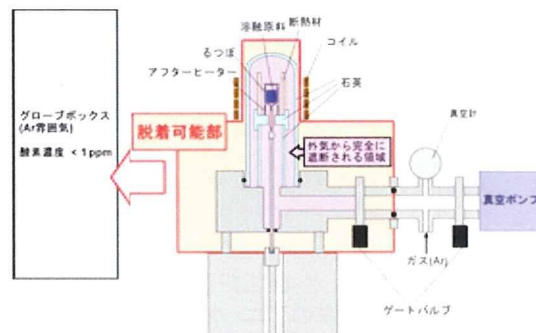


図 8. ハロゲン化物単結晶育成用チャンバー脱着型 μ -PD 装置の概念図。

より、グローブボックス内での坩堝、ホットゾーン等のセッティングが可能となる。その概念図は図 8 のようになる。

これまでの μ -PD 装置は、フッ化物単結晶作製用のチャンバー型も含めて、全て大気中でのセッティングが前提であり、結晶育成部を独立させ、完全に取り外し可能なチャンバー型にした試みは画期的であると思われる。これにより、原料粉の秤量から結晶育成、さらには作製した結晶の取出しまで全て大気に触れさせることなく、一連の作業が行えるようになる。結晶育成に関しては、他の μ -PD 装置と同様であり、加熱は高周波誘導コイルを用い、 10^{-4} Pa 程度の高真空状態も可能にする。結晶作製は、高真空状態におけるベーキングの後、高純度 Ar ガス導入後に行う。実際に我々が開発したハロゲン化物単結晶作製用チャンバー脱着型 μ -PD 装置の概観を図 9 に示す。



図 9. ハロゲン化物単結晶育成用チャンバー脱着型 μ -PD 装置 (左) およびチャンバー部 (右) の概観。

本装置を使用する際に、重要となるのが坩堝材の選定である。たとえ加熱により原料が熔融したとしても、熔融原料と坩堝材の濡れ性が適切でなければ、メルトが出てこないなどの現象により結晶引き下げは非常に困難となる。そこで、我々は坩堝の材質として、石英、アルミナ、カーボンを選択して実験を行った。原料には塩化物である NaCl 粉末を用いた。

石英坩堝による育成では、熔融原料と石英が反応を起こしてしまいメルトが出てこない結果となった。一方、アルミナ坩堝では濡れ性の問題から育成が困難であったが、カーボン製坩堝を使用することで、

ほぼフッ化物材料と同様の単結晶作製が可能であることが分かった。実際に、本装置において結晶作製した NaCl 単結晶の概観を図 10 に示す。

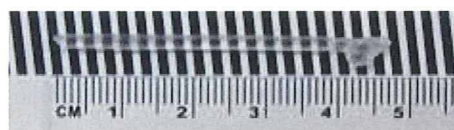


図 10. ハロゲン化物単結晶育成用チャンバー脱着型 μ -PD 装置で作製した NaCl 単結晶。

本装置の開発に関して問題となるのが、チャンバー部の脱着や原料のセッティング、結晶作製などの際におけるチャンバー内部の外気からの完全な遮断の確立である。この問題に関しては、装置設計において可能な限りリーク源となり得る箇所を減らしており、さらにチャンバー部の移動時や結晶作製時に、チャンバー内部を加圧状態に保ち、外気の混入を防ぐことで対処する。また、組成分析や透過スペクトル測定等において、もし酸素の混入が確認された際には、順次リーク源を特定してその箇所の改良を行う。

D. 結論

C-1. のフッ化物シンチレータ単結晶の作製に関しては、今年度の開発計画として以下の事項を達成した。

- ① 高品質なフッ化物シンチレータ単結晶の作製技術の確立
- ② μ -PD 法を用いた様々なフッ化物シンチレータ単結晶材料の探索
- ③ 作製したフッ化物シンチレータ単結晶の結晶評価

①に関しては、原料粉末をあらかじめフッ素系ガスでアニールして用いることにより、オキシフロライドの影響のないフッ化物シンチレータ単結晶の作製技術を確立した。これにより、透明度が大幅に向

上しており、光学特性評価においても特性改善が期待される。

②に関しては、Nd:LaF、Nd:LuLiF、Nd:BaYF、Pr:YLF、Eu:YLF、Ce:YLF、KMgF、Pr:LiCAF、Eu:LiCAF、Ce:LiCAF等を代表とする様々なフッ化物シンチレータ単結晶材料を作製した。①において確立した高品質フッ化物シンチレータ単結晶の作製技術により、今後さらに材料探索が進むものと考えている。

③に関しては、粉末 XRD 測定、ロッキングカーブ測定、EPMA 測定を行うことにより、各結晶試料の結晶評価を行った。粉末 XRD 測定により作製した単結晶試料が、不純物を含まない目的とする相の単相であることが確認できた。一方、ロッキングカーブ測定では LiCAF 結晶では結晶性の良い単結晶試料が得られていることが確認できたが、YLF 結晶は欠陥や格子歪みの影響により結晶性が悪くなっていることが明らかとなった。さらに、Nd:YLF 結晶では希土類イオンのイオン半径の違いから外周方向へと Nd イオンが偏析してしまう現象が確認された。次年度は、結晶成長条件や仕込組成の変更、不純物元素の置換等によってこれらの現象の改善を行う。

C-2. のハロゲン化物単結晶作製装置の開発に関しては、以下の項目を達成した。

① フッ化物以外のハロゲン化物シンチレータ単結晶作製用 μ -PD 装置の開発

② ハロゲン化物シンチレータ単結晶作製用 μ -PD 装置による結晶作製

①に関しては、チャンバー部分を脱着式にし、雰囲気制御したグローブボックス内で原料のセッティングや結晶の取り出し等を行えるようにすることで、全ての工程で全く外気にふれることなく結晶作製が行える装置を開発した。

また、実際にこの装置を用いて坩堝の選定を行うことで NaCl 単結晶の作製にも成功し、②に関しても十分達成できたと考えている。

今後の課題としては、実際に作製した結晶において水分の影響があるかどうか（オキシハライドが生成しているか）の確認を行い、もし影響が確認された場合は、水分や外気の進入経路等の特定を行い、順次装置の改良を行う。また、実際に様々なハロゲン化物シンチレータ単結晶を作製し、その特性評価を行う。

E. 健康危険情報

特に無し。

F. 研究発表

1. 論文発表

(1) 英文論文

該当なし

(2) 和文論文

- 1) 吉川彰, 柳田健之, 横田有為, 荻野拓, “新規シンチレータ結晶の開発と放射線検出器としての結実; 発光メカニズムの選択から受光素子の選択、アレイ化、アセンブリおよび2次元マップの撮像まで”, 日本結晶成長学会誌 35(2) (2008) 17-23.
- 2) 柳田健之, 河口範明, 横田有為, 石津澄人, 福田健太郎, 藤本裕, 阿部直人, 吉川彰, “Ce³⁺およびPr³⁺添加 YLiF₄、BaLiF₃、LiCaAlF₆ 結晶の放射線励起時における発光特性評価”, 第19回光物性研究会論文集 (2008) 286-289

2. 学会発表

(1) 国際学会

- 1) A. Yoshikawa, M. Kimura, C. Kamada, T. Yanagida, Y. Yokota and F. Saito, “Single Crystal Growth and Optical Properties of Pr-doped K(Y,Lu)₃F₁₀”, Japanese-French Joint Workshop, First Workshop Tohoku University- EMAC- INSA, Ecole des Mines, Albi & INSA, Toulouse, Dec. 1-2. 2008, Albi, France.
- 2) N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, N. Kawaguti, F. Nara, A. Yoshikawa and F. Saito, “Crystal Growth and Scintillation Properties of Tm: BaF₂ Single Crystals”, Japanese-French Joint Workshop, First Workshop Tohoku University- EMAC- INSA, Ecole des Mines, Albi & INSA, Toulouse, Dec. 1-2. 2008, Albi, France.

(2) 国内学会

- 1) 柳田健之, 横田有為, 鎌田圭, 河口範明, 福田健太

郎, 吉川彰, “シンチレータおよびその発光波長に適合した受光素子の開発”, 第 69 回応用物理学関係連合講演会 (秋季大会), 2008 年 9 月 2 日～5 日, 春日井, 中部大学.

- 2) 阿部直人, 横田有為, 柳田健之, 金敬鎮, 河口範明, 奈良郁子, 吉川彰, “Tm 添加 BaF₂ 単結晶の作製及びシンチレーション特性評価”, 第 69 回応用物理学関係連合講演会 (秋季大会), 2008 年 9 月 2 日～5 日, 春日井, 中部大学.
- 3) 柳田健之, 河口範明, 横田有為, 石津澄人, 福田健太郎, 藤本裕, 阿部直人, 吉川彰, “Ce³⁺および Pr³⁺ 添加 YLiF₄、BaLiF₃、LiCaAlF₆ 結晶の放射線励起時における発光特性評価”, 第 19 回 光物性研究会, 2008 年 12 月 5、6 日, 大阪市立大学.

G. 知的財産権の出願・登録状況

- 1) 発明の名称: 「真空紫外発光素子」
発明者: 吉川彰, 柳田健之, 横田有為, 福田健太郎, 河口範明, 須山敏尚
出願人: トクヤマ, 東北大学
出願番号: 特願 2008-240552
出願日: 2008 年 9 月 19 日
- 2) 発明の名称: 「放射線検出装置及び放射線の検出方法」
発明者: 吉川彰, 柳田健之, 横田有為, 河口範明, 福田健太郎, 横田嘉宏, 橋武史
出願人: 東北大学, トクヤマ, 神戸製鋼所
出願番号: 特願 2009-298231
出願日: 2009 年 1 月 28 日