

200913001A

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21年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 吉川 彰

平成22(2010)年 5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

高速セレ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21年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 吉川 彰

平成22（2010）年 5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. 次世代X線CT用ハロゲン化物シンチレータ単結晶の設計および作製、結晶評価 -----	11
横田 有為	
2. ハロゲン化物シンチレータの光物性および単素子放射線応答特性の評価 -----	23
柳田 健之	
3. 二次元イメージング -----	35
窪 秀利、関谷 洋之	

III. 研究成果の刊行に関する一覧表 -----	40
---------------------------	----

厚生労働科学研究費補助金（医療機器開発推進研究事業）
総括研究報告書

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。開発したシンチレータ結晶とピクセルガスカウンタを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・結晶作製・結晶評価、(2)光物性・放射線応答、(3)2次元イメージングを垂直統合する形で展開した。

平成21年度は条件を満たす新規シンチレータの開発研究に加え、今年度は、ハロゲン化物シンチレータ開発を継続しつつ、新たに関谷助教、ガス電子増幅器の開発、画像化システムの開発に窪助教を加え、ハロゲン化物シンチレータとガスカウンターを用いた次世代X線CTセンサー部開発を開始した。ハロゲン化物合成システムを確立し、パルスX線励起型のストリークカメラシステムを新たに開発して正確な蛍光寿命の決定および発光メカニズムの特定も可能としたことでVUV波長域で昨年度よりも高い発光量を示す新規シンチレータを複数、見出すに至った。ガス検出器（ μ PICとGEM）およびCsI光電面を蒸着した MgF_2 からなる真空紫外イメージング検出試作器と開発したNd:LaF₃結晶を組み合わせた。²⁴¹Amからの5.5 MeVの α 線を照射することで、1光電子レベルのシグナル検出に成功し、更に、結晶のイメージも取得することにも成功し、放射線2次元イメージング検出器としての動作を確立した。

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はそのまま低

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

(1) 物質設計・結晶作製・結晶評価

次世代X線CT用真空紫外発光シンチレータを開発することを目標に、ハロゲン化物シンチレータの設計を行い、その材料設計に基づいた結晶作製およびその結晶評価を行った。フッ化物シンチレータ結晶の作製には、 10^{-4} Pa以下の高真空が達成でき、高速の結晶作製が可能なチャンバー型マイクロ引下げ (μ -PD) 法を用いた。一方、フッ化物以外のハロゲン化物である塩化物、臭化物、ヨウ化物シンチレータの結晶作製には、前年度に開発した原料調整から育成した結晶の取り出しまで内部が一切外気にさらされることのないチャンバー着脱型 μ -PD法を用いて育成を行った。

高速応答を示すハロゲン化物シンチレータ材

料の設計には、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た。これは、研究室におけるガンマ線用酸化物シンチレータ材料探索手法として非常に有効であった手法であり、本研究課題においても効果的な探索手法であると考えている。発光中心には真空紫外領域で発光することが期待されるNd³⁺、Tm³⁺、Er³⁺を選択するとともに、発光中心を添加したシンチレータの場合、その発光中心として添加する元素の結晶内濃度によって発光量や蛍光寿命が大きく変化することが知られているため、発光中心の添加量を変えた試料を複数作製し、その添加量の最適値を調べることとした。

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。



図 1. フッ化物結晶育成に用いたチャンバー型 μ -PD装置の概観。

フッ化物単結晶の育成では、秤量やセッティングは大気中で行うため、その際に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を300°C程度で2~5時間程度加熱すること

でベーキングを行った。原料に吸着した水分が十分に取り除かれた後、高純度の Ar ガス (>99.9999%) および CF₄ ガスの混合ガス (Ar:CF₄ = 9:1) を大気圧まで導入し、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 0.0125-0.2 mm/min 程度で結晶成長を行った (図 1)。作製した結晶は、リガク製 RINT2000 の粉末 X 線回折 (XRD) 測定を用いて相を同定し、リガク製 ATX-G を用いた X 線ロックングカーブ (XRC) 測定による結晶性評価を行った。また、SEM/EDS や電子線微小部マイクロ分析 (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を用いた結晶育成に関しては、装置のさらなる改良と共に、実際に吸湿性が高く高発光量を示すことで知られている CeCl₃, Ce 添加 LaBr₃, CsI の作製を試みた。

(2) 光物性・放射線応答

本年度の光物性研究における最大の成果は蛍光寿命評価用パルス X 線励起型ストリークカメラシステムの開発である。蛍光減衰時定数は、高速応答を示すサンプルの評価において 1 ナノ秒程度の誤差を内包する。しかしながら研究の過程で幾つかサブナノ秒オーダーの高速応答シンチレータが発見されてきた。従来手法では用いる光電子増倍管の感度波長域全てに渡り信号をとらえるために、どの発光ラインの蛍光寿命は早く、どのラインの蛍光寿命は遅いなどの切り分けを行うことは出来ない。ユーザー側に立った際の評価は勿論これで構わないわけ

(実際の応用時も波長情報は畳み込まれた形で出力される) であるが、シンチレータ開発者側は、効率の良い材料設計を行うために、どの構造を持つどの結晶のどのラインが高速性を持っているかまで同定したい。そのため、今年度は波長 vs 時間 vs 発光強度を一括で取得することが可能となる、パルス X 線励起型ストリークカメラシステムを開発した。図 2 に開発したストリークカメラシステムの概要を示す。

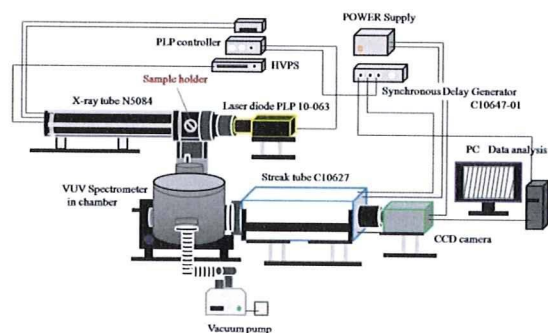


図 2. パルス X 線励起型ストリークカメラシステムの全体図。

光源として用いたのは、浜松ホトニクス社製 N5084 型 X 線管である。本 X 線源はレーザーダイオードによって生じた光子が X 線管の光電面にて光電吸収され、そこから飛び出した光電子がタングステンターゲットに照射されることによって X 線を発生する。そのためスタートのトリガー情報をレーザーダイオードのタイミングで規定することが可能となる。

X 線発生源の近傍にはサンプルがセットされており、サンプルから生じたシンチレーション光は分光器によって波長分解され、ストリーク管に入射し、最後に CCD によって検出される。従来の光物性的な観点からの計測装置では真空紫外域まで測定する場合、真空状態にサン

ブルを置くためのチャンバー等が装備されているが、ここは高エネルギー物理学の形式に従い、分光器の入射窓とサンプルは光学グリースを用いて接着した。試験段階では、従来のチャンバーと光学系を用いる検出法よりも数倍検出効率が向上することを確認している。

このような実験はこれまで、分光システムを Spring8 等の強力な X 線源を装備する施設に持ち込むことによって単発的に行われてきた。その場合、マシンタイムを 3-4 日確保したとしても、セッティングで 1 日、撤収で 1 日を要するために十分な実験時間を確保することが困難であり、材料探索における系統的な実験は事実上、不可能であった。本システムを用いることにより、さらに効率的な材料探索が可能となった。

(3) 2次元イメージング

シンチレータとガス検出器を組み合わせから放射線二次元イメージング検出器としての動作の確立は、①光源としての Nd:LaF₃ 結晶の評価、② アナログ性能評価システム、③ 二次元イメージングシステムの順を追って進めた。まず、本検出器を評価するに当たり、使用する Nd:LaF₃ シンチレータの光源としての評価を行った。15×15×15 mm³ の結晶に、3 kBq の ²⁴¹Am を直に取り付け、5.5 MeV の α 線を照射し、発光を真空紫外に感度が高い浜松ホトニクス社の R8778 型光電子増倍管にて測定した。

次に、フォトンカウンティングを行うためのセットアップを図 3 に示す。μPIC (10×10 cm²) と 2 枚の GEM を組み合わせて、フォトンフィード

バックやイオンフィードバックを抑えるような構造にすることで、高ゲインでの電子増幅を可能とする。GEM は、サイエナジー社で製作された 10×10 cm² サイズ、厚さ 100 μm の液晶ポリマーで、70 μm 径の穴が 140 μm のピッチで空けたものを使用した (図 4)。

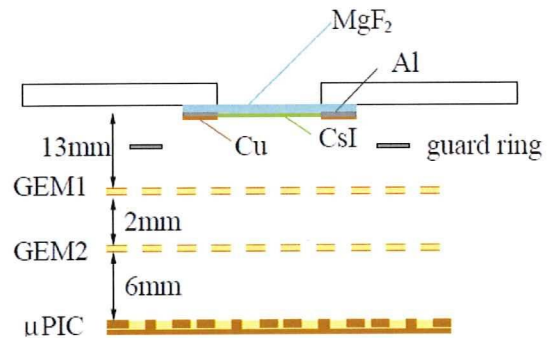


図 3. ガス検出器部分のフォトンカウンティング性能をみるためのセットアップ概略。

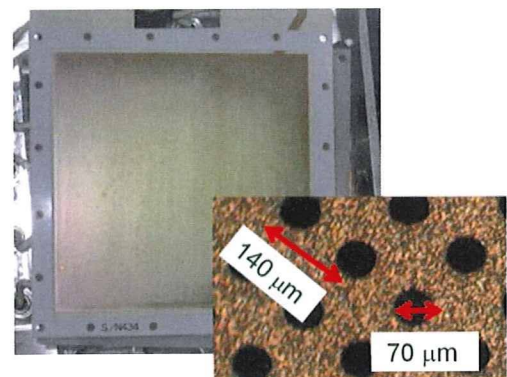


図 4. 10×10 cm² のガス電子増幅器 GEM (左) および拡大写真 (右)。

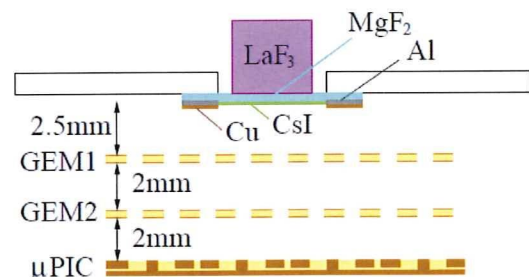


図 5 ガス検出器部分のイメージング性能をみるためのセットアップ概略。

アノード 256ch、カソード 256ch から読み出される電荷は、専用 IC である ASD チップ

(SONY CXA3653Q)により 0.7V/pC に電圧変換されたのち、増幅される。ASD チップ内のコンパレータによって閾値を超えた波高シグナルのデジタル化を行う。シグナルは、100MHz のクロックで動作する FPGA ベースの位置演算装置へ送られ、(x, y)の実際の二次元位置情報へ変換される (図 6)。

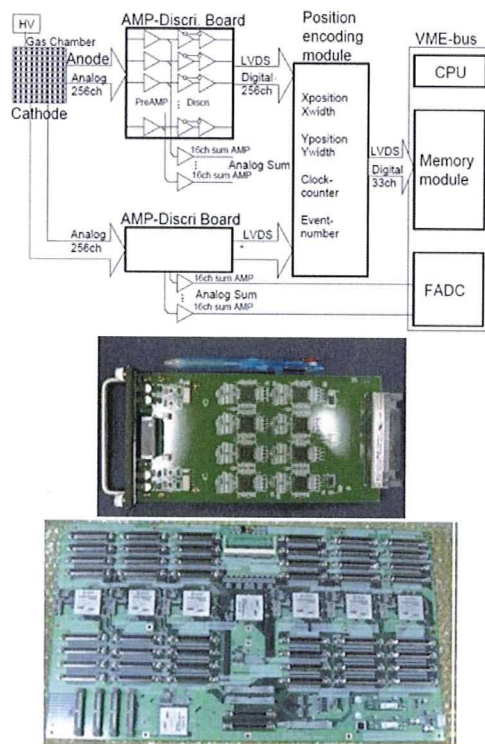


図 6. 2次元イメージング処理回路。(上) ブロック図。(中) μ PIC からの信号を増幅する専用 IC を搭載した基板。(下) リアルタイム位置演算用 FPGA 搭載基板。

C. 研究結果

(1) 物質設計・結晶作製・結晶評価

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 法によって様々な Nd 添加量を有する Nd 添加 CaF_2 ($\text{Nd}:\text{CaF}_2$) 単結晶および NdF_3 単結晶を作製した。図 7 に作製した $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%) および NdF_3 単結晶棒を示した。全ての単結晶棒で目視できるクラックおよび不

純物は確認されず、 $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ では結晶の色は Nd 添加量が多いほど紫が濃い色を示した。光学測定を行うためこれらの結晶棒から $2 \times 10 \times 1^t \text{ mm}^3$ の板状試料を切り出し、広い面に対して光学研磨を両面に行った(図 2(b))。

(a)

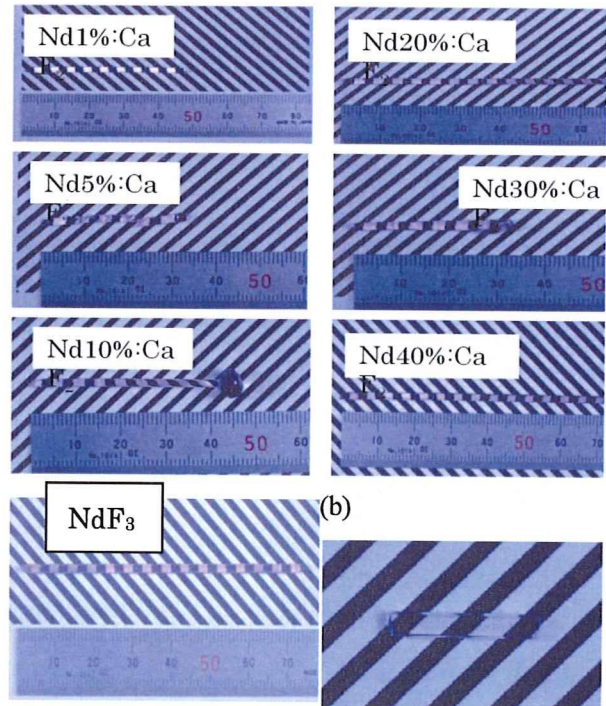


図 7. (a) μ -PD 法により作製した $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%) および NdF_3 単結晶棒。(b) 結晶棒から切断し両面研磨した試料。

また、蛍石型構造 CaF_2 の Ca サイト (Na, Lu) を $[\text{Na}:\text{Lu}=42.5:57.5]$ で置換した $\text{Na}_{42.5}\text{Lu}_{57.5}\text{F}_2$ を作製した。この物質は CaF_2 と同様蛍石型構造を有しているため Nd の添加による高い発光特性が期待できる。

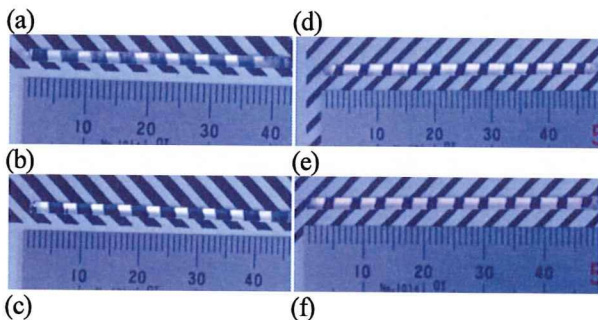




図8. μ -PD法で育成したNd添加 $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ 単結晶。(a) Nd 0%, (b) Nd 0.1%, (c) 1%, (d) 5%, (e) 10%, (f) 20%。

Nd添加 K_2NaLuF_6 単結晶はTm濃度が5, 10, 20, 30, 40%のものを μ -PD法で作製した(図9)。

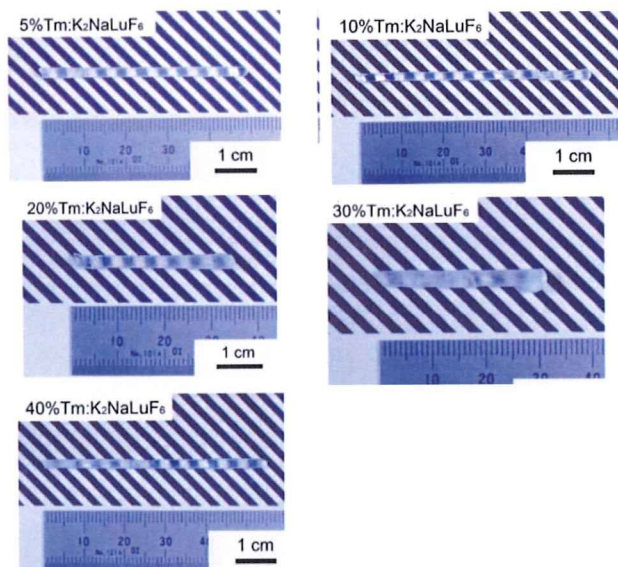
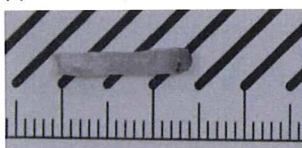
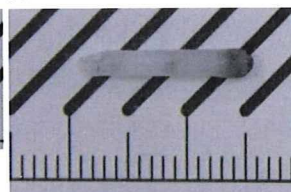


図9. μ -PD法作製のNd添加 K_2NaLuF_6 単結晶(Tm 5, 10, 20, 30, 40%)。

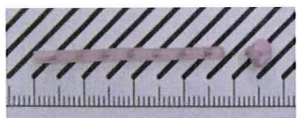
(a) Nd 4%, Er 4%



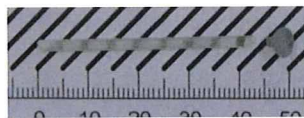
(d) Nd 4%, Tm 4%



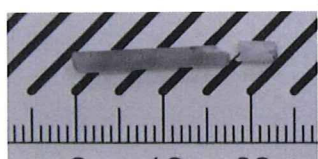
(b) Nd 1%, Er 30%



(e) Nd 1%, Tm 30%



(c) Nd 10%, Er 4%



(f) Nd 10%, Tm 4%

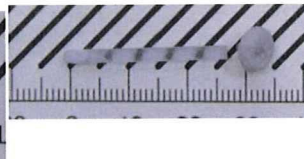


図10. μ -PD法で作製した(Nd^{3+} , Er^{3+})および(Nd^{3+} , Tm^{3+})共添加 LuLiF_4 単結晶。(a) Nd 4%, Er 4%, (b) Nd 1%, Er 30%, (c) Nd 10%, Er 4%, (d) Nd 4%, Tm 4%, (e) Nd 1%, Tm 30%, (f) Nd 10%, Tm 4%。

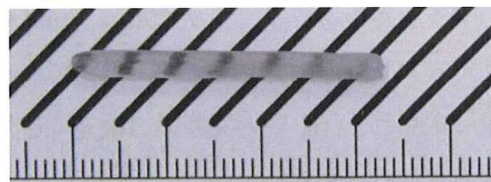


図11. μ -PD法で作製した $\text{Li}_2\text{K}_5\text{NdF}_{10}$ 単結晶。

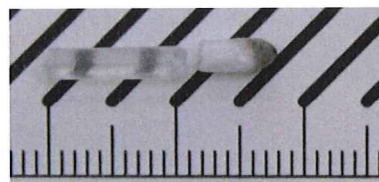


図12. μ -PD法作製Nd1%添加 BaYLuF_8 単結晶。

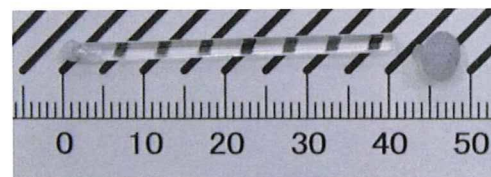


図13. μ -PD法作製(Nd , K)共添加 LuLiF_4 単結晶。

昨年度に開発を行った高品質ハロゲン化物(塩化物、臭化物、ヨウ化物)単結晶作製用のマイクロ引き下げ装置を用いることで、今年度は実際に吸湿性の高い塩化物、臭化物、ヨウ化物の結晶育成を行い、本装置の結晶育成性能を実証した。

本装置に関しては、昨年度までの装置構成から大きくは変化しておらず、唯一、引き下げ軸周辺をOリングでシールするのではなく、SUSのベローズを用いた構成に変更した(図14)。これは、可動部である引き下げ軸をOリングでシールした際の外気の混入や坩堝からわずかに落下してくる原料がOリングと軸との隙間に落ちることによって引き起こされる引き下げ軸の損傷を防ぐためである。

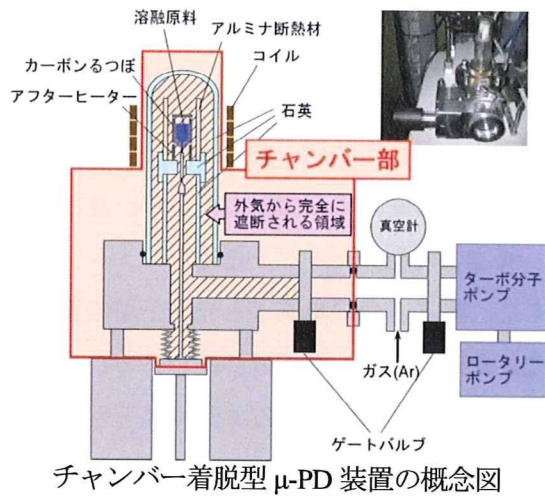


図 1 4. ハロゲン化物単結晶用
 チャンバー着脱型 μ-PD 装置。

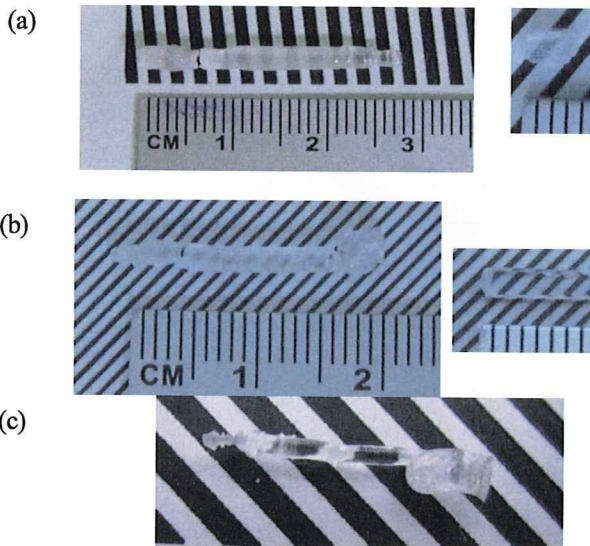


図 1 5. チャンバー着脱型 μ-PD 法で育成した結晶。
 (a) CeCl_3 、(b) Ce 添加 LaBr_3 、(c) CsI 。

(2) 光物性・放射線応答

既述のように、我々はピコ秒パルス X 線励起型ストリークカメラシステムを設計開発し、研究室に導入した。

図 16 は BaF_2 シンチレータのストリーク像を示す。190、210 nm 前後の真空紫外域におけるオージェフリー発光のピークが検出されると共にサブピコ秒の蛍光減衰時定数が検出された。

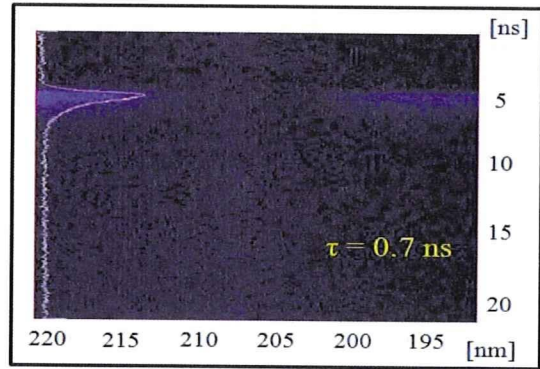


図 16. BaF_2 シンチレータのストリーク像。

図 17 は同じく 140-170 nm の真空紫外域における、 KMgF_3 のオージェフリー発光のストリーク像である。当該材料は現存する真空紫外発光材料の中では最短波長の物質であるが、問題なく検出出来ており、3 ns という高速応答も確認出来た。

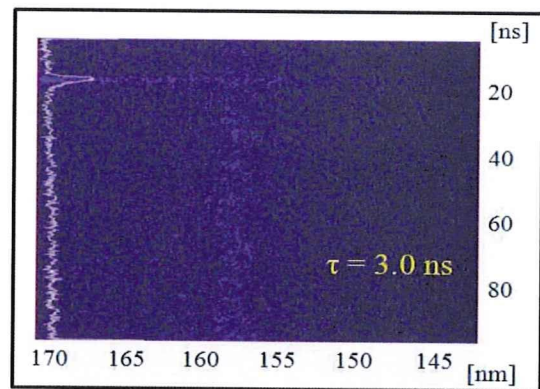


図 17 KMgF_3 のストリーク像。

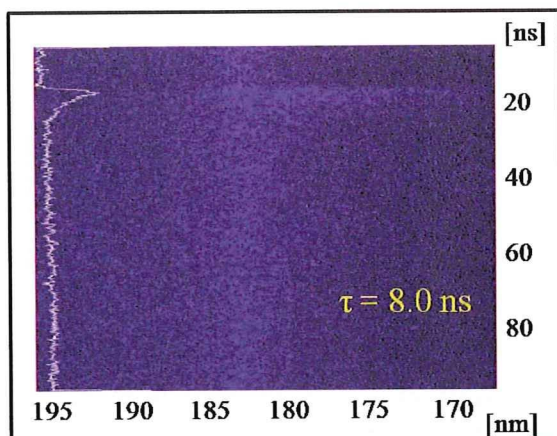


図 18. Nd:LaF₃ のストリーク像。

図 18 は我々が標準試料として用いている Nd:LaF₃ シンチレータのストリーク像である。Nd³⁺ の 5d-4f 遷移に伴う 8 ns 前後の高速な成分が検出されている。図 19 には Nd:LuLiF₄ シンチレータのストリーク像を示した。α 線励起時の蛍光寿命の 12 ns に比べ、若干遅い 16 ns という結果が得られた。α 線励起の場合は、空間的に高密度なエネルギー付与が行われるためイオン化消光が起きているために、見た目の蛍光寿命が速くなることが知られており、その影響が表れている可能性がある。

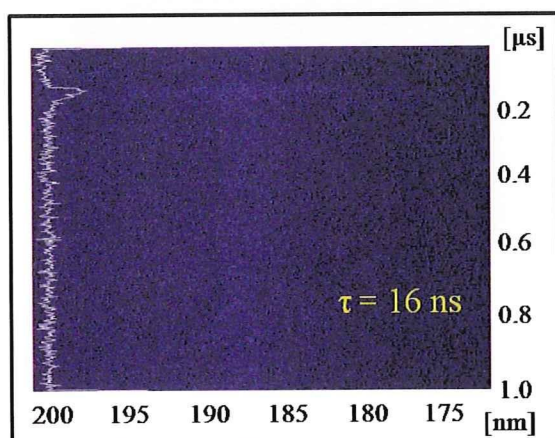


図 19. Nd:LuLiF₃ のストリーク像。

以上、11 月の導入、キャリブレーションを経て、当該ストリークカメラシステムは定常運用が可

能な状況となった。今後は X 線管を改造して出力を向上させる荷電粒子型の同様なシステムを開発する等、短時間で測定可能かつ発光メカニズムに迫るシステム開発も行っていきたい。

真空紫外発光ハロゲン化物シンチレータに関して、数ミリ角の単素子と光電子増倍管を用いて応用時を想定した特性評価を行った。昨年度は Nd:LuLiF₄ 結晶が、従来最高品とされてきた Nd:LaF₃ の 5-7 倍の発光量を示すことが分かった。本項目の結果は、定性的には X 線励起型発光スペクトルの発光強度に比例するため、先述した最高発光強度を有する Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータの結果のみを記す。

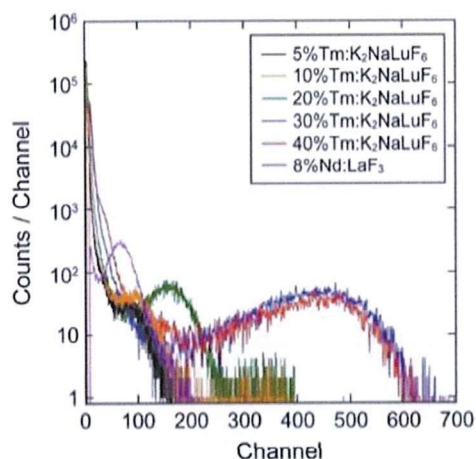


図 20. ²⁴¹Am 5.5 MeV α 線照射時の Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータの波高値スペクトル。

図 20 は ²⁴¹Am 5.5 MeV α 線照射時の Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータの波高値スペクトルである。参考のため、同条件にて取得した Nd:LaF₃ の波高値スペクトルも示す。この図より、Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータは Nd:LaF₃ の 6 倍程度の発光量を示すことが分かった。図 21 は同様の条件における蛍光減衰時定数の結果である。全 Tm 濃度において、数マイクロ秒の

Tm に起因すると考えられる成分と共に、高濃度添加物においては、500 ns 程度の成分の存在も検出された。仮に Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータの高発光量の由来が自己束縛励起子であるとすれば、Tm 濃度を増加させ、格子歪を導入してやることでその発光が増強される可能性があるため、高濃度でのみ、数百ナノ秒というオフセンター型自己束縛励起子発光の典型的な寿命成分が存在することの説明が付く。また、本来の Tm の 5d-4f 遷移は 160 nm 前後であることから、Tm 5d 準位を介して、自己束縛励起子準位にエネルギーが輸送され、発光に至っている可能性も考えられよう。何れにせよ、さらなる研究が必須である。

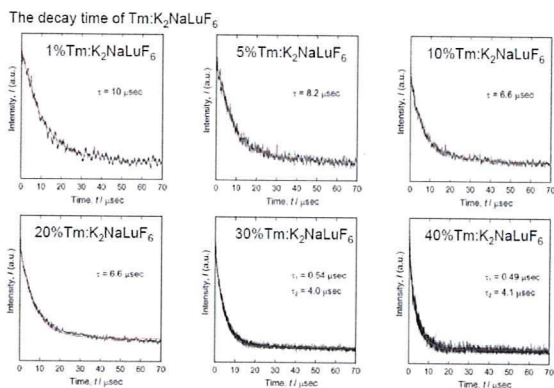


図 21. ²⁴¹Am 5.5 MeV α 線照射時の Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータの蛍光減衰時定数。フィッティング結果も併せて記載した。

(3) 2次元イメージング

イメージング性能を評価するために、18×21×20 mm³のNd:LaF₃結晶を、図 1 2 に示すように、平行および斜め方向に配置し、画像を取得した。この測定では、結晶の18×21 mm²の一面を、MgF₂窓に当て、その対面から、2.6 MBq ²⁴¹Amからの5.5 MeVのα線を照射した。結晶の中央5×5 mm²の部分は、α線照射用に

GORE-TEX®が巻かれていないため、中心部分の検出強度が大きくなっている。両方の画像で、同じ位置に、ホットスポットとコールドスポットが何点か見られるが、光電面および読み出し回路のノイズが原因と思われる。

得られた画像は、結晶の形状を鮮明に映しているが、画像の大きさは、実際の大きさよりも大きくなっており、光電面と初段GEM間の電場、およびMgF₂窓によって拡大されていると思われる。拡大率および位置感度を評価するために、2×15 mm²のスリットを2か所開けた、100 μm厚のポリビニールテープを結晶とMgF₂の間に、縦および横方向に挟み、画像を取得した。XおよびY方向への射影図から、画像は、均一に1.6倍拡大されていることが分かった。

VUVシンチレータをKrytox®16350を用いて、検出器のアナログ性能を評価した。光電面から、初段 GEM までのドリフト電場は 0.3 kV/cm、2枚の GEM 間の電場は 1 kV/cm に設定し、μPICのアノードには 465V、GEM 間には 422V を印可することで、2.6×10⁵ のゲインを達成した。64ch をまとめた μPIC カソードをクリアパルス社製プリアンプ CP581 で 1V/pC に変換して、オシロスコープで記録した典型的な波形を図 22 に示す。この波高値とゲインから計算される光電子数は 2.9 個である。

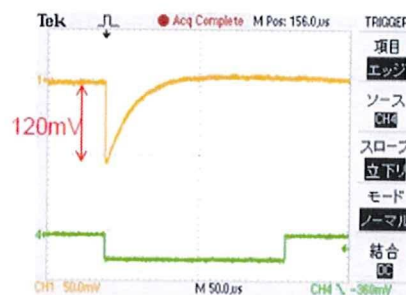


図 22. μPIC カソードからの典型的な波形

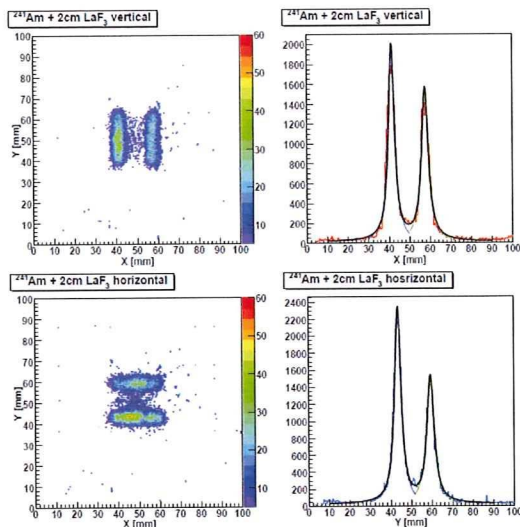


図 23. スリットを置いて得られた画像（左）と射影（右）。

D. 結論

物質設計・結晶作製・結晶評価における本年度の研究目標は、

- ① 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
- ② 様々な発光中心の添加濃度を有するフッ化物シンチレータ単結晶の作製
- ③ 作製したフッ化物シンチレータ単結晶の結晶評価と組成分析
- ④ チャンバー着脱型 μ -PD 装置を用いた塩化物、臭化物、ヨウ化物の単結晶育成。
- ⑤ チャンバー着脱型 μ -PD 装置を用いて作製した単結晶の評価。

既述の通り、①、②、③、④、⑤に関して全て目標を達成し、次年度以降もこの技術基盤を持ってイメージング用の結晶を作製していくこととなる。

光物性における本年度の研究目標は、

- ① 光物性評価システムの定常的な運用による光物性の評価
- ② 単素子用放射線応答評価システムの定常的な運用による発光量、減衰時定数の評価
- ③ 発光メカニズム、詳細な蛍光減衰時定数の把握を目的とするパルス X 線励起型ストリークカメラの開発・運用

であった。

既述の通り、①、②、③に関して全て目標を達成し、次年度以降もこれをベースに運用していくこととなる。

2次元イメージングの本年度の研究目標は、

- ① ガス検出器と光電面を用いた真空紫外 2次元イメージングシステムの確立
- ② Nd:LaF₃ シンチレータと①のシステムを組み合わせた、放射線 2次元イメージングシステムの確立

であった。

既述の通り、①、②ともに、目標を達成し、次年度以降はこれをベースに、Nd:LaF₃ よりも光量が多いシンチレータに取り換えて、X線イメージングを行う予定である。

E. 健康危険情報

なし。

F. 研究発表

各論の該当欄に示す。

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

次世代X線CT用ハロゲン化物シンチレータ単結晶の設計および作製、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

次世代X線CT用真空紫外発光シンチレータを開発することを目標に、ハロゲン化物シンチレータの設計を行い、その材料設計に基づいた結晶作製およびその結晶評価を行った。フッ化物シンチレータ結晶の作製には、 10^{-4} Pa以下の高真空が達成でき、高速の結晶作製が可能なチャンバー型マイクロ引き下げ (μ -PD) 法を用いた。一方、フッ化物以外のハロゲン化物である塩化物、臭化物、ヨウ化物シンチレータの結晶作製には、前年度に開発した原料調整から育成した結晶の取り出しまで内部が一切外気にさらされることのないチャンバー着脱型 μ -PD法を用いて育成を行った。

高真空の達成が可能なチャンバー型 μ -PD装置において、Nd添加CaF₂ (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%)、NdF₃、Nd添加(Lu,Na)F_{2.2} (Nd 0, 0.1, 1, 5, 10, 20%)、Nd添加LiCaAlF₆、(Nd³⁺、Er³⁺)および(Nd³⁺、Tm³⁺)共添加 LuLiF₄、Li₂K₅NdF₁₀、Nd添加BaYLuF₈、Nd添加Li₃Na₃Al₂F₁₂、Nd添加NaK YF₅ (Nd,K)共添加LuLiF₄ Nd添加GdLiF₄ NaCaNdF₆、Tm添加K₂NaLuF₆の単結晶育成に成功した。作製した結晶は粉末X線回折測定により不純物を含まない目的の組成の単相であることを確認し、X線ロックアップ測定により、光学測定が十分可能な高い結晶性を有していることが分かった。白濁化を生じたNd添加GdLiF₄では、その白濁がSEM/EDS測定によって原料のLi Fが凝集したことに起因することが明らかとなり、育成速度を遅くすることで単結晶育成に成功した。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）の結晶作製では、チャンバー着脱型 μ -PD装置により吸湿性の高いCeCl₃、Ce添加LaBr₃、CsI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である高速応答を示すハロゲン化物シンチレータ結晶の開発を達成するために、我々は独自に開発した高速の単結晶育成が可能なマイクロ引き下げ(μ -PD)法を用いてハロゲン化物材料の広範囲なスクリーニングを行ってきた。研究室で所有している μ -PD装置は、フッ化物用が2台、フッ化物以外のハロゲン化物用が1台であり、その急峻な温度勾配を利用することで1日（もしくは半日）で1組成の単結晶材料が育成可能となっている。これは、一般的な単結晶の材料探索手法として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(BS)法、浮遊帯域融融 (Fz) 法等による単結晶作製の数倍から数百倍もの育成速度であり、本研究課題で用いる単結晶材料探索手法として最適である。

高速応答を示すハロゲン化物シンチレータ材料の設計には、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た。

これは、研究室におけるガンマ線用酸化物シンチレータ材料探索手法として非常に有効であった手法であり、本研究課題においても効果的な探索手法であると考えている。発光中心には真空紫外領域で発光することが期待される Nd³⁺、Tm³⁺、Er³⁺を選択するとともに、発光中心を添加したシンチレータの場合、その発光中心として添加する元素の結晶内濃度によって発光量や蛍光寿命が大きく変化することが知られているため、発光中心の添加量を変えた試料を複数作製し、その添加量の最適値を調べることにした。

さらに、フッ化物以外のハロゲン化物シンチレータ単結晶には、吸湿性が非常に高い物質が多いため、その結晶育成を達成することを目的に、新たにハロゲン化物用 μ -PD法を開発した。本装置は前年度において装置の設計・立ち上げが完了しており、既に希土類を添加した NaCl 単結晶の育成に成功している。吸湿性の高いハロゲン化物材料である塩化物、臭化物、ヨウ化物の系統的な研究は世界でも一部の研究機関で行われているだけであり、そのいずれも密封型のブリッジマン法での単結晶育成を用いているため、当研究室独自の高速育成が可能なハロゲン化物

用 μ -PD 法を用いることで、材料探索において非常に有利である。

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よ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(F)が酸素イオン(O²⁻)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。前年度では特に Y を含有するシンチレータ結晶(Ce:LiYF₄等)において YOF の生成による結晶の白濁化が確認された。したがって、フッ化物単結晶の育成には、チャンバー型 μ -PD 装置を用いた結晶育成前の 10⁻⁴ Pa 以下の高真空下でのベーキングによる原料粉末や装置表面の吸着酸素の除去を徹底して行った。

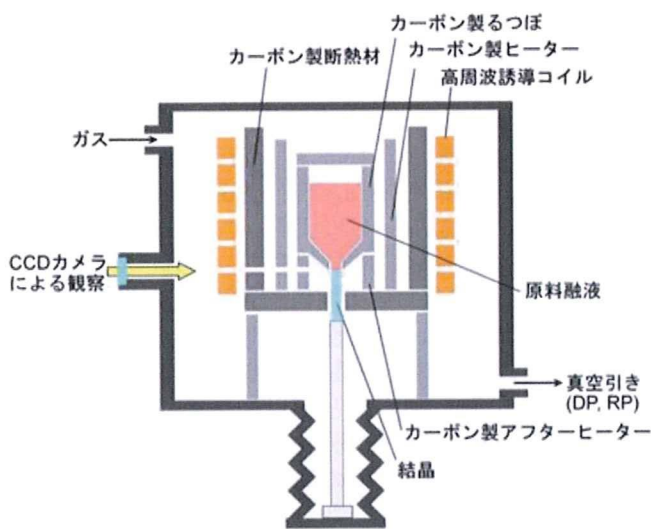


図 1. フッ化物結晶育成に用いたチャンバー型 μ -PD 法の上)概念図および実際の装置の概観。

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、昨年度開発したチャンバー着脱型のハロゲン化物 μ -PD 法を用いて、原料の仕込みやるつぼ、断熱材等のセッティングから育成した結晶の取り出しまでを全く大気に触れさせずに高い吸湿性を有する材料の結晶育成を行った。

B. 研究方法

フッ化物シンチレータ結晶に関しては、Nd 添加 CaF₂ (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%)、NdF₃、Nd 添加 (Lu,Na)F_{2.2} (Nd 0, 0.1, 1, 5, 10, 20%)、Nd 添加 LiCaAlF₆、(Nd³⁺、Er³⁺) および (Nd³⁺,Tm³⁺) 共添加 LuLiF₄、Li₂K₅NdF₁₀、Nd 添加 BaYLuF₈、Nd 添加 Li₃Na₃Al₂F₁₂、Nd 添加 NaKYF₅、(Nd,K)共添加 LuLiF₄、Nd 添加 GdLiF₄ NaCaNdF₆、Tm 添加 K₂NaLuF₆ 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、NaF、KF、CaF₂、BaF₂、AlF₃、YF₃、PrF₃、EuF₃、GdF₃、TmF₃、LuF₃ 粉末を用いて、各目的物質の仕込組成比で秤量した出発原料粉末をメノウ製の乳鉢で十分混合した後、底に \square 2 mm の引き下げ用の穴を有するカーボン製の坩堝に充填した。坩堝は高周波誘導コイルの中央に設置し、周囲に加熱用のカーボン製ヒーターおよびカーボン製断熱材を配置した。フッ化物単結晶の育成では、秤量やセッティングは大気中で行うため、その際に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を 300°C 程度で 2~5 時間程度加熱することでベーキングを行った。原料に吸着した水分が十分に取除かれた後、高純度の Ar ガス(>99.9999%)および CF₄ ガスの混合ガス(Ar:CF₄ = 9:1)を大気圧まで導入し、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 0.0125-0.2 mm/min 程度で結晶成長を行った。作製した結晶は、リガク製 RINT2000 の粉末 X 線回折(XRD)測定を用いて相を同定し、リガク製 ATX-G を用いた X 線ロックアップカーブ(XRC)測定による結晶性評価を行った。また、SEM/EDS や電子線微小部マイクロ分析(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を用いた結晶育成に関しては、装置のさらなる改良と共に、実際に吸湿性が高く高発光量を示すことで知られている CeCl₃、Ce 添加 LaBr₃、CsI の作製を試みた。

C. 研究結果

C-1. フッ化物シンチレータ単結晶の作製

高真空状態で酸素源を十分に取除いたチャンバー型 μ -PD 法によって様々な Nd 添加量を有する Nd 添加 CaF₂ (Nd:CaF₂)単結晶および NdF₃ 単結晶を作製した。図 2 に作製した Nd:CaF₂ (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%)および NdF₃ 単結晶棒を示した。全ての単結晶棒で目視できるクラックおよび不純物は確認されず、Nd:CaF₂ では結晶の色は Nd 添加量が多いほど紫が濃

い色を示した。光学測定を行うためこれらの結晶棒から $2 \times 10 \times 1^t \text{ mm}^3$ の板状試料を切り出し、広い面に対して光学研磨を両面に行った(図 2(b))。

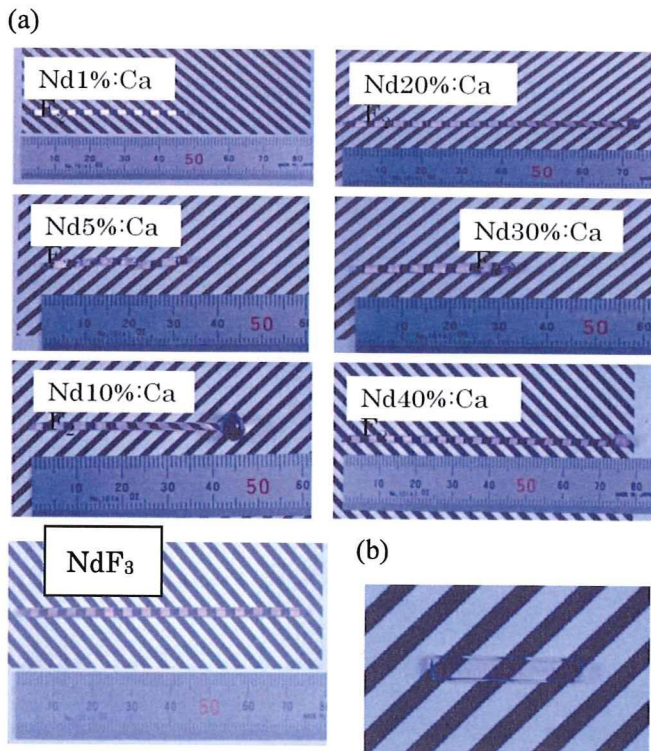


図. (a) μ -PD 法により作製した Nd:CaF₂ (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%) および NdF₃ 単結晶棒。 (b) 結晶棒から切断し両面研磨した試料。

育成した結晶はその相を確認するため、結晶の一部を乳鉢ですり潰した粉末試料を作製し、XRD 測定を行った。全ての試料で不純物のピークは見られず、Nd:CaF および NdF₃ の単相であることが確認できた(図 3)。また、その Nd:CaF 単結晶の粉末 XRD パターンから求めた格子定数を Nd 濃度に対してプロットしたのが図 4 である。Nd 濃度の増加に従って系統的に格子定数が増加していることが分かった。これは、Ca²⁺サイトに Nd³⁺イオンが添加された効果であると考えられるが、Ca²⁺および Nd³⁺のイオン半径がどちらも 1.12 Å (CN=8) 程度であることを考えると 2 価の Ca²⁺サイトに 3 価の Nd³⁺イオンを添加したことによるカチオン欠陥(Ca 欠陥)もしくは過剰フッ素の生成に起因すると考えられるが、詳細は現在考察中である。

Nd:CaF₂ および NdF₃ の XRD 測定からは、明確な 1 本の左右対称のピークが見られておりモザイク構造等のない結晶が作製できたことを確認した。さらに、その半値幅もそれぞれ 55.8 arcsec (0.0155°) および 48.24 arcsec (0.0134°) であり、Nd:CaF₂ および NdF₃ 結晶とも μ -PD 法で作製した他の結晶と比較しても非常に結晶性の高い結晶であることが分かった。

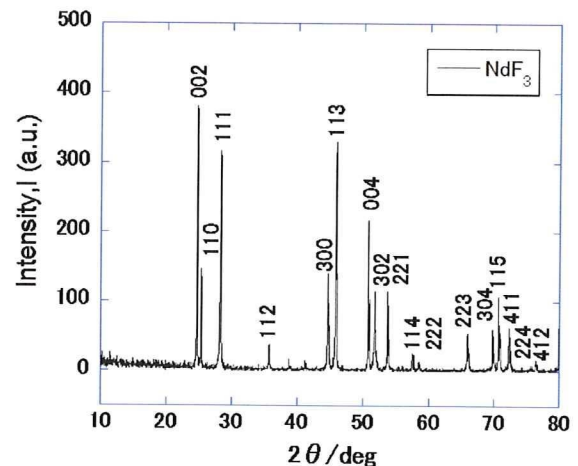
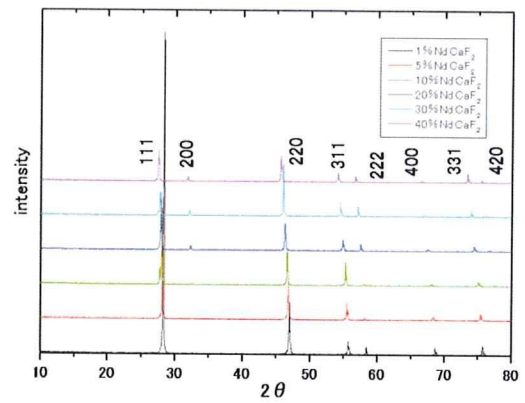


図 3. μ -PD 法で作製した Nd:CaF₂ (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%) 単結晶および NdF₃ 単結晶の粉末 XRD パターン。

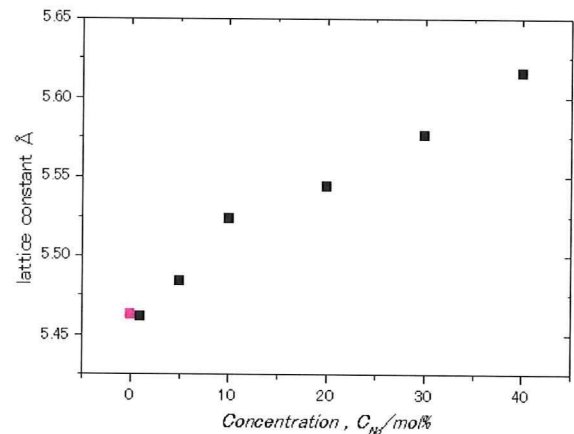


図 4. Nd:CaF₂ (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%) 単結晶の格子定数の Nd 濃度依存性。

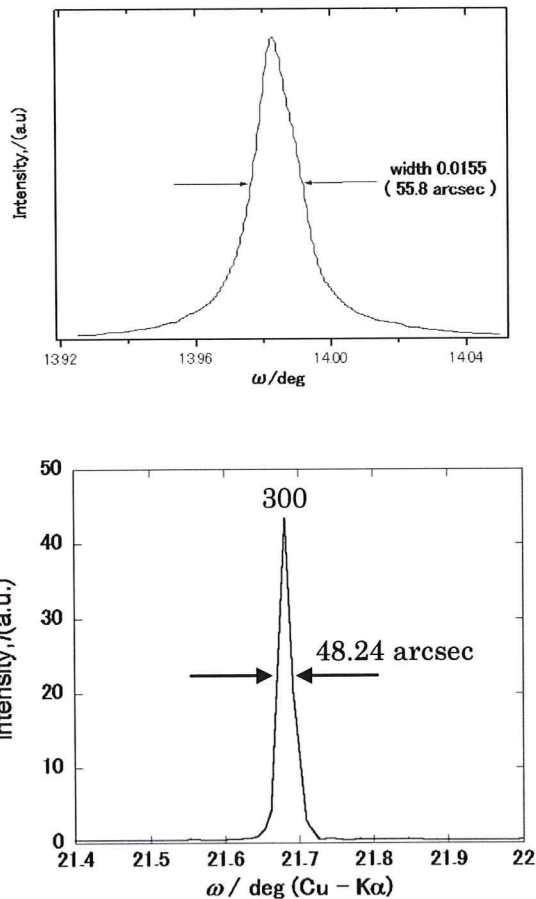


図 5. (上) Nd:CaF₂ 単結晶および(下)NdF₃ 単結晶の X 線ロッキングカーブ。

また、蛍石型構造である CaF₂ の Ca サイトを (Na,Lu)[Na:Lu=42.5:57.5] で置き換えた Na_{42.5}Lu_{57.5}F₂ を作製した。この物質は、図 6 の相図からもコングルエント(調和溶融組成)であることが分かり、CaF₂ と同様蛍石型構造を有しているため Nd の添加による高い発光特性が期待できる。さらに、Nd:CaF₂ との特性の比較を行うことで結晶構造が発光特性に及ぼす影響が明らかとなり、今後の材料設計に有効な指針が得られることが期待できる。

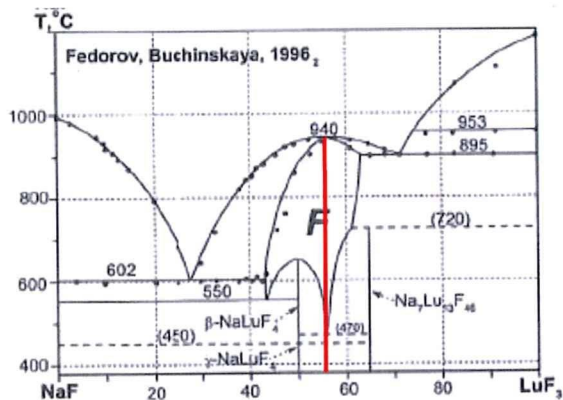


図 6. NaF-LuF₃ の 2 元系相図。

様々な Nd 添加濃度を有する Nd 添加 Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2} (Nd:Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}) 単結晶(Nd 0, 0.1, 1, 5, 10, 20%)を μ -PD 法により育成することで図 7 のような単結晶が得られた。全ての結晶で白濁等の不純物やクラックは見られなかった。

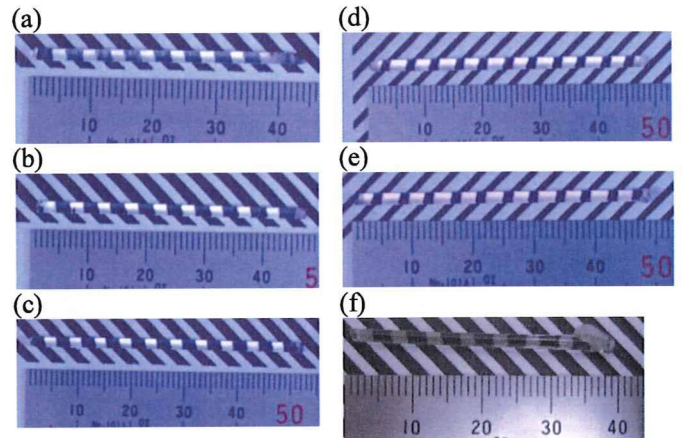


図 7. μ -PD 法で育成した Nd 添加 Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2} 単結晶。(a) Nd 0%, (b) Nd 0.1%, (c) 1%, (d) 5%, (e) 10%, (f) 20%。

これらの結晶の粉末 XRD 測定では全ての組成で CaF₂ 構造を示しており、不純物は確認されなかった(図 8)。粉末 XRD パターンから計算した格子定数 Nd 濃度依存性では、Nd 濃度の増加とともに系統的に格子定数が增大しており、実際に結晶中に Nd が添加されていることが示唆された。図 9 中には Nd:CaF₂ の格子定数も示しているが、Nd 添加 Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2} 単結晶とほぼ同様の挙動を示していることが分かる。

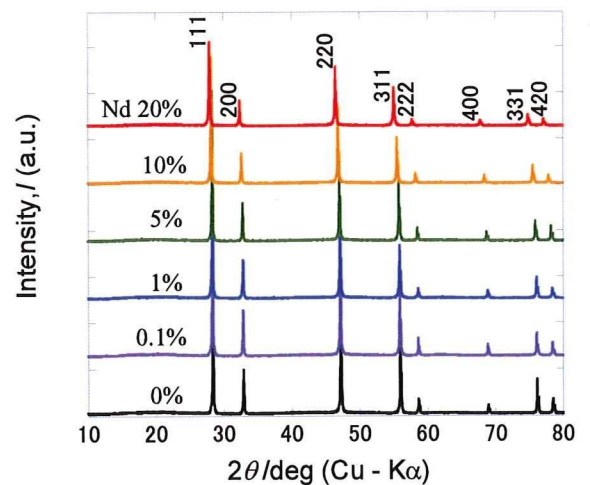


図 8. Nd:Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}(Nd 0, 0.1, 1, 5, 10, 20%)単結晶の粉末 XRD パターン。

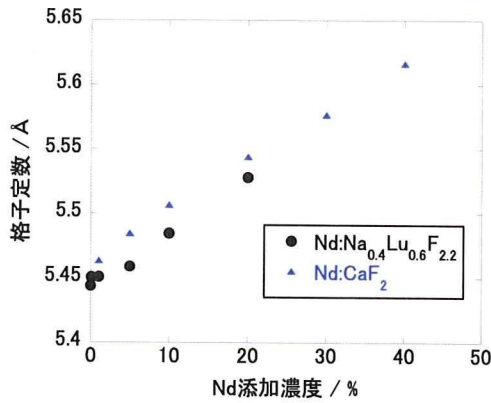


図 9. Nd:Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}(Nd 0, 0.1, 1, 5, 10, 20%)単結晶の格子定数のNd濃度依存性。

これらの結晶の(111)面のX線ローッキングカーブ測定を行ったところ、図10に示すようにNd無添加試料ではピークの半値幅が68 arcsec、Nd10%添加試料では72 arcsecと非常に高い結晶性を有していることが分かった。Nd無添加試料とNd10%添加試料とでほぼ同様の半値幅を示していることから、Nd添加による結晶性の低下はほとんど生じていないことが示唆される。また、ピークも左右対称であることからモザイク構造の存在も確認されなかった。

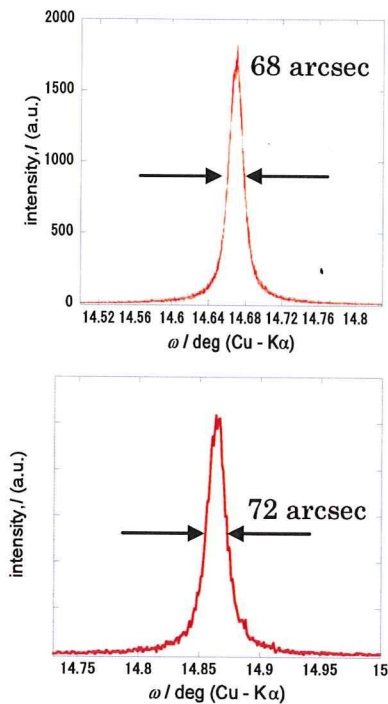


図 10. Nd 添加 Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2} 単結晶の X 線ローッキングカーブ。(上) Nd 0%、(下) Nd 10%。

次に、Nd1%添加 GaLiF₄ 単結晶の作製を試みた。これは、YLiF₄ の Y サイトを Ga に変えた構造であり、

Ga サイトへの Nd の添加が可能である。最初は結晶引き下げ速度を 0.05 mm/min で行ったが、白濁した結晶しか得られなかった(図 11(a))。そこで、育成速度を 0.025 mm/min(図 11(b))、0.0125 mm/min と遅くすることで透明な単結晶の育成に成功した(図 11(c))。

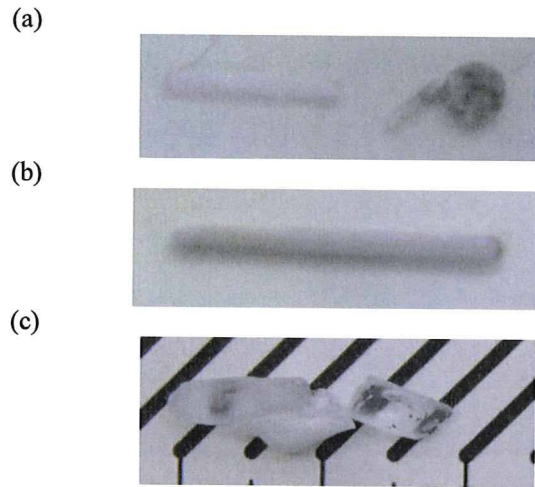


図 11. μ-PD 法で育成した Nd 添加 GaLiF₄ 単結晶。育成速度が(a) 0.05 mm/min, (b) 0.025 mm/min, (c) 0.0125 mm/min。

Nd 添加 GaLiF₄ 単結晶の白濁部分を SEM/EDS において組成分析した。SEM 像を図 12(a)に EDS による元素分析マッピング結果を図 12(b)に示した。中央の白濁部分には、図 12(b)のマッピングの結果から Gd 濃度が少なく F が多いことが分かり、白濁部分は LiF が凝集している結果生じたと考えられる。したがって、結晶育成速度が遅いほど熔融原料の拡散が十分に行われることで、LiF の凝集が起こりにくくなり、育成した結晶が透明化したことが示唆された。

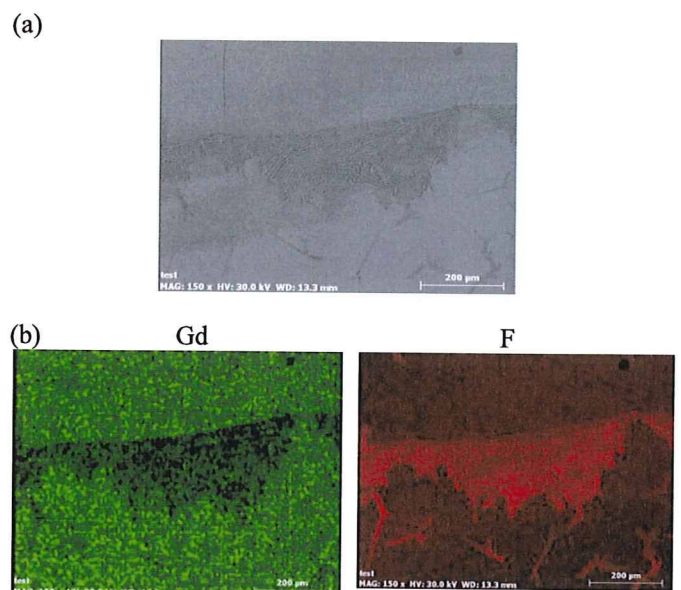


図 12. μ-PD 法で育成した Nd 添加 GaLiF₄ 単結晶の白濁部分の(a)SEM 像および(b)EDS による元素分析マッピング画像。

Nd 添加 K_2NaLuF_6 単結晶 では Tm の 添加濃度が 5, 10, 20, 30, 40% のものを μ -PD 法で作製した(図 13)。これらの粉末 XRD パターンから、育成した全ての結晶で K_2NaLuF_6 のエルバソライト構造の単相であることが確認された(図 14)。XRD パターンから計算した格子定数は、Tm 添加濃度が増加するにつれて系統的に増加しており、実際に Lu サイトへの Nd の置換が生じていることが確認された(図 15)。X 線ロッキングカーブの結果からは、約 600 arcsec の半値幅を示しており(図 16)、他の結晶と比べると比較的悪い値を示しているが、これは構造相転移に伴う細かなクラックや欠陥の影響であることが考えられる。

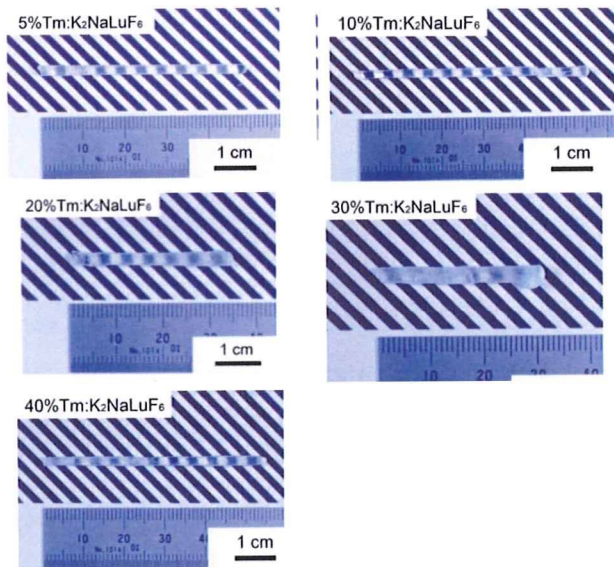


図 13. μ -PD 法で作製した Nd 添加 K_2NaLuF_6 単結晶 (Tm 5, 10, 20, 30, 40%)。

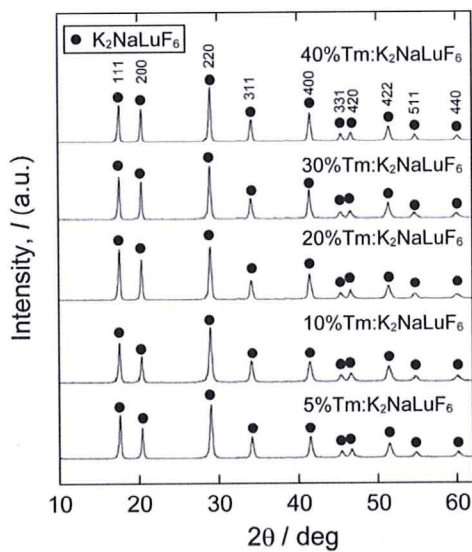


図 14. Nd 添加 K_2NaLuF_6 単結晶の粉末 XRD パターン。

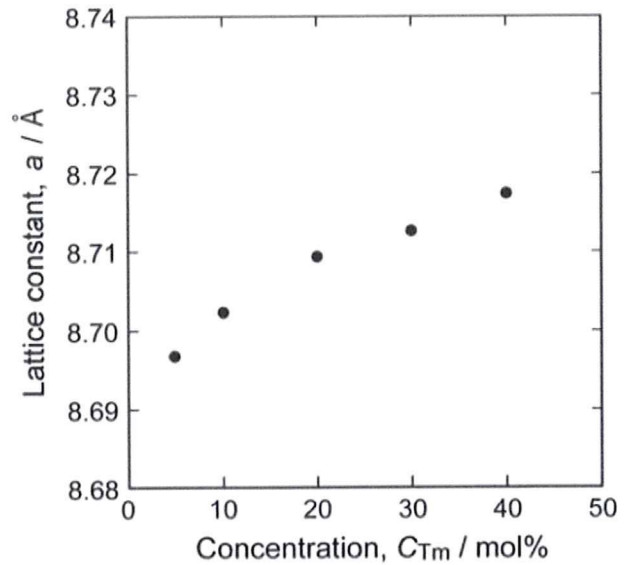


図 15. μ -PD 法で作製した Nd 添加 K_2NaLuF_6 単結晶の格子定数の Tm 濃度依存性。

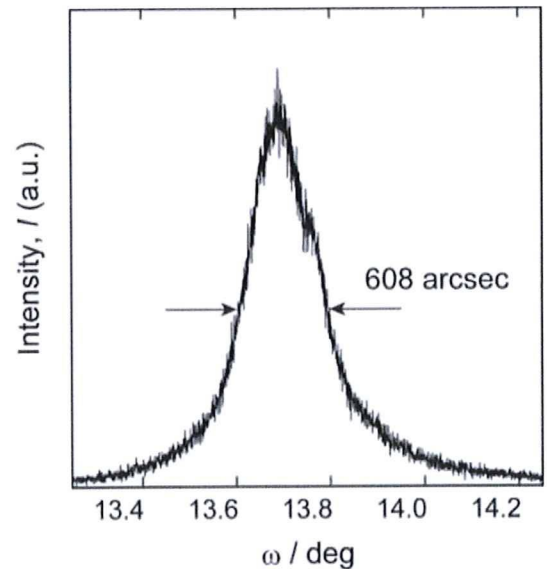


図 16. Nd30% 添加 K_2NaLuF_6 単結晶の(220)回折ピークの X 線ロッキングカーブ。

これらの他にも、 μ -PD 法により Nd 添加 $LiCaAlF_6$ 、(Nd^{3+} 、 Er^{3+}) および (Nd^{3+} 、 Tm^{3+}) 共添加 $LuLiF_4$ 、 $Li_2K_5NdF_{10}$ 、Nd 添加 $BaYLuF_8$ 、Nd 添加 $Li_3Na_3Al_2F_{12}$ 、Nd 添加 $NaKYF_5$ 、(Nd,K) 共添加 $LuLiF_4$ 、 $NaCaNdF_6$ 単結晶を作製した。その一部を図 17~20 に示した。

一部白濁した部分が生じたものがあつたが、全ての結晶で単相の単結晶が得られた。これらは、光学測定を行うため約 $2 \times 10 \times 1^4 \text{ mm}^3$ のサイズに切断・両面研磨を行った。

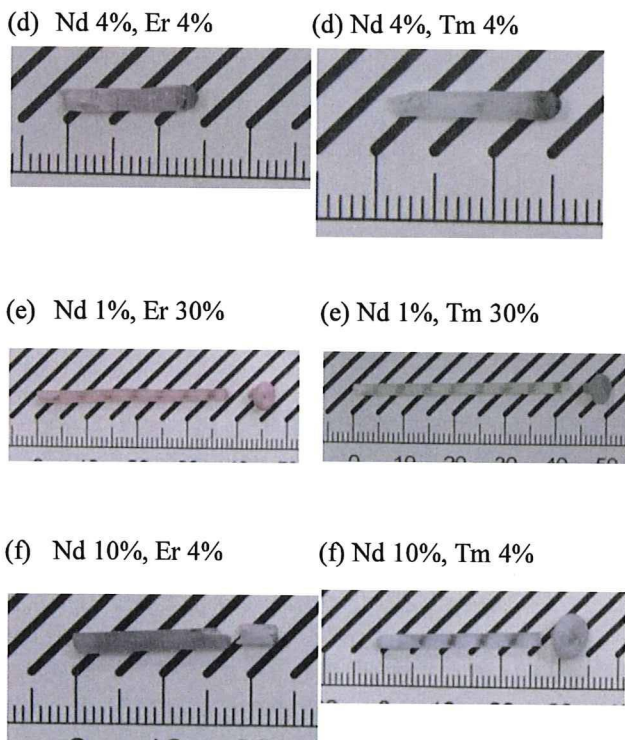


図 17. μ -PD 法で作製した(Nd^{3+} 、 Er^{3+})および(Nd^{3+} 、 Tm^{3+})共添加 LuLiF_4 単結晶。(a) Nd 4%、Er 4%、(b) Nd 1%、Er 30%、(c) Nd 10%、Er 4%、(d) Nd 4%、Tm 4%、(e) Nd 1%、Tm 30%、(f) Nd 10%、Tm 4%。

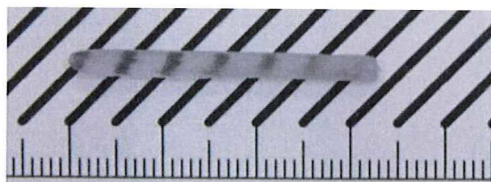


図 18. μ -PD 法で作製した $\text{Li}_2\text{K}_5\text{NdF}_{10}$ 単結晶。

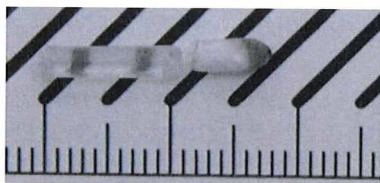


図 19. μ -PD 法で作製した Nd1% 添加 BaYLuF_8 単結晶。

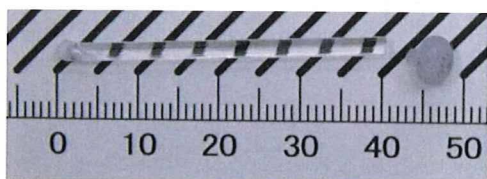
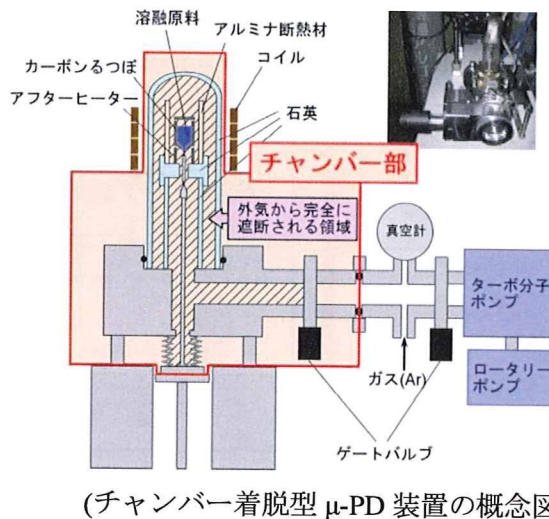


図 20. μ -PD 法で作製した(Nd K)共添加 LuLiF_4 単結晶。

C-2. ハロゲン化物単結晶作製装置による結晶育成

昨年度に開発を行った高品質ハロゲン化物（塩化物、臭化物、ヨウ化物）単結晶作製のマイクロ引き下げ装置を用いることで、今年度は実際に吸湿性の高い塩化物、臭化物、ヨウ化物の結晶育成を行い、本装置の結晶育成性能を実証した。

本装置に関しては、昨年度までの装置構成から大きくは変化しておらず、唯一、引き下げ軸周辺を O リングでシールするのではなく、SUS のベローズを用いた構成に変更した(図 21)。これは、可動部である引き下げ軸を O リングでシールした際の外気の混入や坩堝からわずかに落下してくる原料が O リングと軸との隙間に落ちることによって引き起こされる引き下げ軸の損傷を防ぐためである。



(装置本体)



(チャンバー部)

図 21. ハロゲン化物単結晶育成用チャンバー着脱型 μ -PD 装置。

結晶育成を行うハロゲン化物として、塩化物では CeCl_3 、臭化物は Ce 添加 LaBr_3 、ヨウ化物では CsI を選択した。このいずれも非常に高発光量を有するシンチレータとしてよく知られている化合物である。

グローブボックス内で、仕込組成に合わせて混合した出発原料をチャンバー着脱型マイクロ引き下げ法によって高真空状態でベーキングを行った後、高純度 Ar ガス中(>99.9999%)において結晶引き下げを行うことで単結晶の作製を行った。この原料の秤量