

から結晶育成までの手順は図 22 のようになっている。

まず、グローブボックス内に装置本体から取り外したチャンバー部を入れ、秤量・混合した原料、るつぼ、断熱材等をセッティングし、チャンバー部の内部を Ar 雰囲気中で密封した状態でグローブボックス内から取り出し、装置本体に接続した。そのまま、ゲートバルブを開けた後、真空ポンプ(ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ)により 10^{-4} Pa 程度の高真空中で原料粉末をベーキングすることで試料表面にわずかに付着した水分を取り除いた。さらに、高純度 Ar ガスを導入した後、約 0.1 mm/min の引き下げ速度で単結晶育成を行った。結晶育成終了後は、チャンバー部が十分冷却された後、再び密封した状態でチャンバー部を本体から取り外してグローブボックス内に入れ、結晶を取り出した。

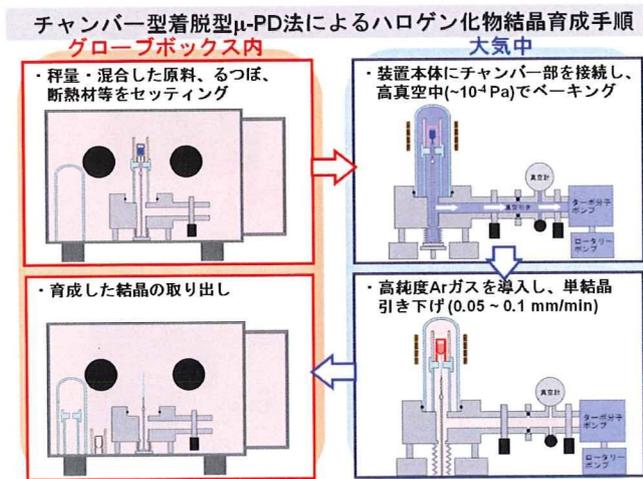


図 22. チャンバー着脱型 μ -PD 装置による単結晶育成の手順。

$CeCl_3$ の結晶育成では、まず昨年度本装置を用いて育成した $NaCl$ 単結晶とほぼ同様の条件で結晶育成を行ったところ、図 23(a)に示した実際の育成中の固液界面の画像のように、坩堝底の穴から出てきたメルトが坩堝の壁を登る現象が見られ、安定した引き下げ失敗した。これは、フッ化物と塩化物ではカーボン材に対する濡れ性が大きく異なることに起因すると考えられる。図 23(b), (c)は溶融させた BaF_2 とカーボンの材および $CeCl_3$ とカーボンの濡れ性を調べた実験であるが、 BaF_2 はカーボンに対して濡れ角がほぼ 90° であるのに対して、 $CeCl_3$ では約 45° 程度になっていることが見て取れる。これは、塩化物の結晶育成においては、フッ化物や $NaCl$ のようなカーボンと濡れの悪い材料の結晶育成に用いる坩堝ではなく、カーボンと濡れ性の良い材料に合わせた坩堝の形状を設計する必要があることを意味する。従って、我々はカーボン坩堝を酸化物用 μ -PD 法で用いられている金属坩堝のような坩堝底部にダイが付いている構成において結晶育成を行うことにした。

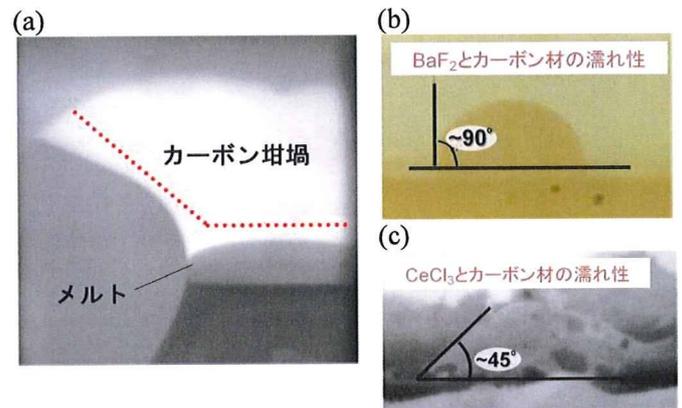


図 23. (a) チャンバー着脱型 μ -PD 装置による $CeCl_3$ 結晶育成時の固液界面。(b) BaF_2 とカーボン材の濡れ性。(c) $CeCl_3$ とカーボン材の濡れ性。

図 24 が今回使用したカーボン坩堝の模式図である。図 24(a)がフッ化物用 μ -PD 法で用いている坩堝形状であり、図 24(b)が今回開発したダイ付きの坩堝である。これらの坩堝に原料を充填し、溶融させると、フッ化物用坩堝は坩堝の材質であるカーボンとの濡れ性が悪い穴が大きくても下に垂れることなく、穴の形状通りの結晶が引き下がる。一方、今回開発したダイ付きの坩堝は、溶融原料がダイのノズルを通してダイの底面に広がり、そこから下方へと引き下げることにより、ダイの形状通りの結晶が引き下がることになる。

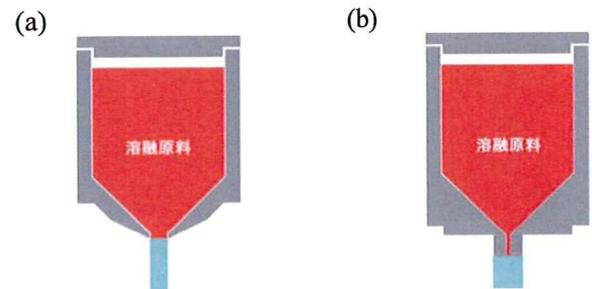


図 24. 今回使用したカーボン坩堝の模式図。(a) フッ化物 μ -PD 法用坩堝。(b) 開発したダイ付き坩堝。

この新たに作製したダイ付き坩堝を用いて $CeCl_3$ の結晶育成を行った際の固液界面の様子が図 25 である。ダイ中央の穴から出てきたメルトがダイ底部に広がり径を安定して引き下げることに成功した。

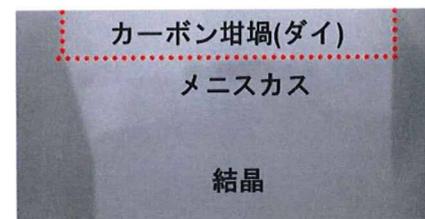


図 25. ダイ付き坩堝を用いたチャンバー着脱型 μ -PD 装置による $CeCl_3$ 結晶育成時の固液界面。

図 26(a)がその結果引き下げること成功した CeCl_3 単結晶棒である。また、同様の増埧を用いて Ce 添加 LaBr_3 、 CsI も安定して結晶引き下げすることに成功した。その結果得られた結晶を図 26(b), (c) に示した。

育成した結晶の光学特性評価には、切断・研磨した試料が必要となってくるため、新たに吸湿性のあるハロゲン化物結晶用の研磨システムの立ち上げを行った。通常、酸化物では水溶性の研磨材、フッ化物では水溶性もしくはアルコールを用いた研磨が主流となっているが、水分による影響が強いハロゲン化物結晶では、切断・研磨とも全て油性の溶媒を用いた研磨を行った。さらに、周囲の雰囲気からの汚染を防ぐため切断・研磨とも全てグローブボックス内で行った。その結果得られた研磨試料を図の育成棒の横に示した。特に、 Ce 添加 LaBr_3 では高い透過率を有する研磨試料の作製に成功した。これにより、チャンバー着脱型 $\mu\text{-PD}$ 法を用いた結晶育成およびグローブボックス内でのハロゲン化物研磨システムにより吸湿性の高い結晶の育成が可能となったことが立証された。

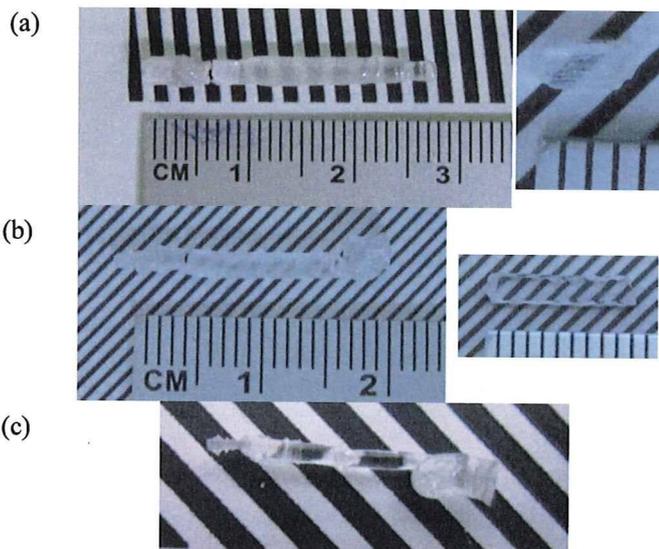


図 26. チャンバー着脱型 $\mu\text{-PD}$ 法で育成した結晶。
(a) CeCl_3 、(b) Ce 添加 LaBr_3 、(c) CsI 。

切断・研磨した試料のフォトルミネッセンス測定を行った結果が図 27 である。 CeCl_3 結晶では、312 nm で励起することで 365 nm 近傍で Ce^{3+} の 5d-4f 遷移に起因する発光が確認できた。これは、報告されている発光波長とほぼ同様となっている。また、 Ce 添加 LaBr_3 結晶においても同様に、文献とほぼ同様の 360、380 nm の波長において Ce の 5d-4f 遷移に起因する発光が確認できた(図 28)。

Ce 添加 LaBr_3 の発光の蛍光寿命測定を行った結果が図である。 Ce の発光に起因する 23 ns といった高速の発光が見られており、フォトルミネッセンスにおける発光が Ce^{3+} による発光であることが確認できた。さらに、440 ns の STE による遅い発光成分も同

時に見られており、これはこちらの報告とほぼ同等の値を示しました。これらの結果によって、我々が新たに開発したチャンバー着脱型マイクロ引き下げ法によって吸湿性の高いハロゲン化物単結晶育成に実際に成功したことが明らかとなった。

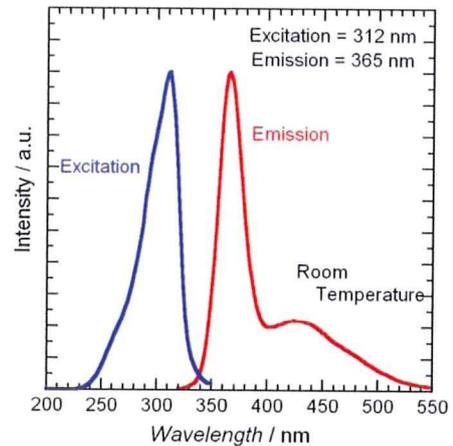


図 27. チャンバー着脱型 $\mu\text{-PD}$ 法で育成した CeCl_3 単結晶のフォトルミネッセンススペクトル。

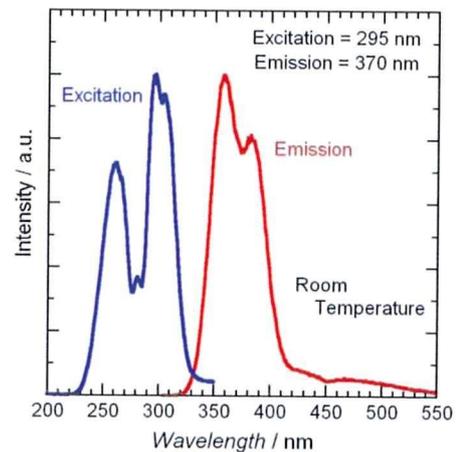


図 28. チャンバー着脱型 $\mu\text{-PD}$ 法で育成した Ce 添加 LaBr_3 単結晶のフォトルミネッセンススペクトル。

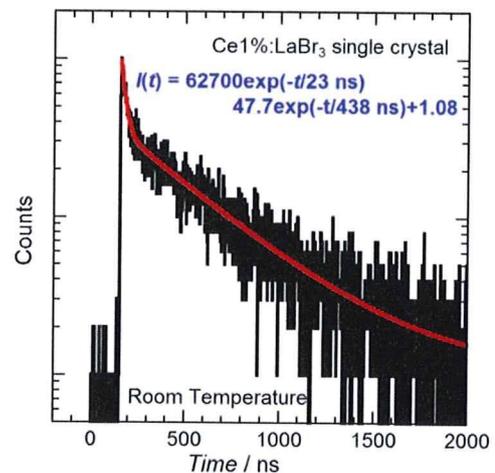


図 29 チャンバー着脱型 $\mu\text{-PD}$ 法で育成した Ce 添加 LaBr_3 単結晶の蛍光寿命。

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 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

①に関しては、Nd 添加 CaF_2 (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。

②に関しては Nd 添加 CaF_2 (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%)、Nd 添加(Lu,Na)F_{2.2} (Nd 0, 0.1, 1, 5, 10, 20%)、Tm 添加 K₂NaLuF₆ (Tm 5, 10, 20, 30, 40%)において行った。

③に関しては、粉末 XRD 測定、ロックンクカーブ測定、SEM/EDS 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、X 線ロックンクカーブ測定では多くの育成結晶で非常に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。Nd:GdLiF₄ 結晶では SEM/EDS 測定により、結晶引き下げ速度が速いと LiF の凝集に起因する白濁が生じることが明らかとなった。

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 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。
- ② 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。

①に関しては、ハロゲン化物のカーボンに対する濡れ性に合わせて、カーボン増埒の改良することによって安定した結晶引き下げに成功し、それぞれ CeCl₃、Ce 添加 LaBr₃、CsI の結晶作製に成功した。

②に関しても CeCl₃、Ce 添加 LaBr₃ のフォトルミネッセンス測定において、これまで報告されている文献とほぼ同様の発光特性、蛍光寿命を示している

ことが確認できたため、十分に達成できたと考えている。

今後の課題としては、本装置を用いた新規ハロゲン化物シンチレータ材料を広範囲に探索することであり、さらに育成した結晶の相の同定や結晶性評価を行うための治具を開発し、結晶を外気にさらすことのない測定環境を整えることが重要となる。

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. "Growth and luminescent properties of the Ce, Pr doped NaCl single crystals grown by the modified micro-pulling-down method."
Y. Yokota, T. Yanagida, Y. Fujimoto, M. Nikl and A. Yoshikawa
Radiation Measurements (accepted).
2. "Ce concentration dependence of optical and scintillation properties for Ce doped LiYF₄ single crystals."
Y. Yokota, T. Yanagida, N. Abe, N. Kawaguchi, K. Fukuda, M. Nikl and A. Yoshikawa
IEEE Transactions on Nuclear Science (accepted).
3. "Crystal growth and luminescence properties of Pr doped LiYF₄ and LiCaAlF₆."
T. Yanagida, Y. Yokota, Y. Fujimoto, A. Yoshikawa, N. Kawaguchi, S. Ishizu, K. Fukuda, T. Suyama and N. Sarukura
Japanese Journal of Applied Physics **48** 085503 (2009).
4. "Crystal Growth and Luminescence Properties of Tm:BaF₂ Single Crystals"
N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, J. Pejchal, F. Nara, N. Kawaguti, K. Fukuda, M. Nikl and A. Yoshikawa
Japanese Journal of Applied Physics **49** 022601 (2009).
5. "Crystal Growth and Scintillation Properties of Tm, Nd co-doped LaF₃ Single Crystals."
N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, N. Kawaguchi, M.

Nikl, K. Fukuda, A. Yoshikawa, J. Pejchal and M. Nikl

IEEE Trans. Nucl. Sci. (2009) (accepted).

6. Y. Furuya, N. Kawaguchi, N. Abe, **Y. Yokota**, T. Yanagida, M. Nikl, A. Yoshikawa
"Crystal growth and scintillation properties of NdF₃ single crystal."
Optical Materials (2009) (accepted).

(2)和文論文

1. 「Nd 添加 CaF₂ 単結晶の作製とシンチレーション特性の評価」
田中秀彦、古谷優貴、河口範明、阿部直人、鎌田圭、横田有為、柳田健之、Martin Nikl、吉川彰、川添良幸
第 20 回光物性研究会論文集 p.37-40 (2009 年 12 月)
2. 「NdF₃ 単結晶の光学特性及び放射線応答の評価」
古谷優貴、田中秀彦、河口範明、阿部直人、横田有為、柳田健之、鎌田圭、Martin Nikl、吉川彰
第 20 回光物性研究会論文集 p.313-316 (2009 年 12 月)
3. 「Tm, Nd 共添加 LaF₃ 単結晶の作製及びエネルギー遷移の評価」
阿部直人、横田有為、柳田健之、藤本裕、河口範明、Jan Pejchal、福田健太郎、Martin Nikl、前尾修司、鎌田圭、吉川彰
第 20 回光物性研究会論文集 p.309-312 (2009 年 12 月)
4. 「Ce 添加 LiYF₄ シンチレータ結晶の結晶作製と光物性」
横田有為、柳田健之、河口範明、阿部直人、藤本裕、吉川彰
第 19 回光物性研究会論文集 p.290-293 (2008 年 12 月)

2. 学会発表

(1)国際学会

- 1) "Crystal Growth and Scintillation Properties of NdF₃ Single Crystal." N25-113
Y. Furuya, H. Tanaka, N. Kawaguchi, N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, K. Kamada, M. Nikl and A. Yoshikawa
IEEE 2009 Nuclear Science Symposium, Orlando Florida (October 28, 2009)
- 2) "Crystal Growth and Scintillation Properties of Nd Doped CaF₂ Single Crystal." N25-114
H. Tanaka, Y. Furuya, N. Kawaguchi, N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, M. Nikl, K. Kamada, A. Yoshikawa and Y. Kawazoe
IEEE 2009 Nuclear Science Symposium, Orlando Florida (October 28, 2009)
- 3) "Growth and luminescent properties of the Ce,Pr doped NaCl single crystals grown by the modified micro-pulling-down method."
Y. Yokota, T. Yanagida, Y. Fujimoto, N. Abe, A. Fukabori, M. Nikl and A. Yoshikawa
7th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR2009, Krakow, Poland (July 16, 2009)
- 4) "Crystal Growth and Scintillation Properties of Tm, Nd co-doped LaF₃ Single Crystals."
N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, N. Kawaguchi, M. Nikl, K. Fukuda and A. Yoshikawa
10th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT2009) Jeju, Korea (June 8, 2009)
- 5) "Growth and VUV Luminescence of Tm doped BaY₂F₈ single crystal." PB15
Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa, S. Ishizu, N. Kawaguchi, K. Fukuda, M. Nikl
5th International Symposium on Laser,

Scintillator and Non Linear Optical Matrials (ISLNOM-5), Pisa, Italy (September 4, 2009)

- 6) “Nd concentration dependence on the optical and scintillation properties of Nd doped BaF₂.” PB16
N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Suyama, T. Yanagida, Y. Yokota, and A. Yoshikawa, M. Nikl
5th International Symposium on Laser, Scintillator and Non Linear Optical Matrials (ISLNOM-5), Pisa, Italy (September 4, 2009)
- 7) “Growth and luminescent properties of Nd:BaY₂F₈ single crystal for VUV emitting scintillator.” PA27
A. Yoshikawa, T. Yanagida, Y. Yokota, N. Kawaguchi, S. Ishizu, K. Fukuda, J. Pejchal, V. Babina and M. Nikl
5th International Symposium on Laser, Scintillator and Non Linear Optical Matrials (ISLNOM-5), Pisa, Italy (September 3, 2009)
- 8) “Growth and Evaluations of Nd:LLF for Different Nd Concentration.”
T. Yanagida, N. Kawaguchi, S. Ishizu, Y. Yokota, K. Fukuda, T. Suyama and A. Yoshikawa
10th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT2009)
Jeju, Korea (June 9, 2009)

(2)国内学会

- 1) 「改良型 μ -PD 法による吸湿性ハロゲン化物単結晶の結晶作製と発光特性評価」17p-TV-1
横田有為、柳田健之、前尾修司、河口範明、福田健太郎、吉川彰
平成22年春季 第57回応用物理学講演会 東海大学湘南キャンパス (2010年3月17日)
- 2) 「Nd 添加 CaF₂ 単結晶の作製とシンチレーション特性の評価」8p-N-4

田中秀彦、河口範明、阿部直人、横田有為、柳田健之、川添良幸、吉川彰

平成21年秋季 第70回応用物理学講演会 富山大学 (2009年9月8日)

- 3) 「マイクロ引下げ法を用いた NdF₃ 単結晶の作製及びその特性評価」8p-N-5
古谷優貴、河口範明、阿部直人、柳田健之、横田有為、吉川彰
平成21年秋季 第70回応用物理学講演会 富山大学 (2009年9月8日)
- 4) 「希土類添加 K₃LuF₆ 単結晶の作製及びシンチレーション特性評価」8p-N-6
阿部直人、横田有為、柳田健之、Jan Pejchal, Martin Nikl、河口範明、福田健太郎、吉川彰、前尾修司
平成21年秋季 第70回応用物理学講演会 富山大学 (2009年9月8日)
- 5) 「改良型 μ -PD 法による希土類添加 NaCl 単結晶の結晶作製と発光特性評価」8p-N-9
横田有為、藤本裕、柳田健之、前尾修司、河口範明、福田健太郎、吉川彰
平成21年秋季 第70回応用物理学講演会 富山大学 (2009年9月8日)

G. 知的財産権の出願・登録状況

1. 発明の名称「真空紫外発光素子及びシンチレーター」
発明者：福田健太郎、石津澄人、河口範明、吉川彰、柳田健之、横田有為
出願人：トクヤマ、東北大学
出願番号：特願2010-059395、出願日：2010.3.6
2. 発明の名称「フッ化物結晶、真空紫外発光素子及び真空紫外発光シンチレーター」
発明者：福田健太郎、石津澄人、河口範明、須山敏尚、吉川彰、柳田健之、横田有為、阿部直人
出願人：トクヤマ、東北大学
出願番号：特願2010-047772、出願日：2010.3.4

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

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

分担研究者 柳田 健之

東北大学・多元物質科学研究所・助教(研究特任)

研究要旨

本研究の大目標は次世代X線CT用ハロゲン化物シンチレータを開発し、放射線検出器としてのアセンブリを施すことでそのシグナル検出までを目指すものである。当該分担ではそのうち、光物性の評価、単素子シンチレータを用いての放射線応答の評価までを担った。本年度は昨年度に構築した、真空紫外光を極力減衰させない光物性・放射線応答評価システムを用い、定常的に評価を行った。昨年度までは精度の高い蛍光減衰時定数の評価が困難であったため、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、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なった。

A. 研究目的

当該分担研究分野の目的は、前段の物質設計、合成、結晶性評価後の物質に対して詳細な光物性評価を行い、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ことである。光物性に対する具体的な評価項目としては、シンチレータ結晶の透過スペクトル、発光スペクトル、および X 線励起時における発光スペクトルである。放射線応答の評価に関しては、既存の枯れた技術である光電子増倍管を用いての発光量、蛍光減衰時定数を評価する。真空紫外用の新規受光素子の開発およびその動作検証が目的であるので、最も発光の強い物質群を用いて、保有する放射線源中で最も励起エネルギーの強い²⁴¹Amからの α 線、もしくは¹³⁷Csからのガンマ線を照射し、そのシグナルの確認を波高値スペクトルにおいて確認することが、本研究分担パートでの目標となる。ここまでが一次スクリーニングであり、ここで良好な試験結果を示した物質に関しては、後段の東大・京大の共同研究者らに送付することで、さらに下流域への研究展開を図る。

昨年度は主に合成されたハロゲン化物シンチレータに関する光物性評価および放射線特性評価系を確立し、定常的な評価体制の構築を目標としていたが、今年度は確立したシステムを駆使することにより、恒常的に研究を進めることが目的となる。さらに当年度は X 線 CT 構成時において、

被曝量に直結すると考えられる蛍光減衰時定数の詳細な評価を行うため、世界初のパルス X 線励起型ストリークカメラの設計・開発も行った。

B. 研究方法

B-1. 光物性評価システム

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（透過率、PL 発光スペクトル、RL 発光スペクトル）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。例としてこれらを用いて取得した Nd:LaF₃ 結晶の透過率と

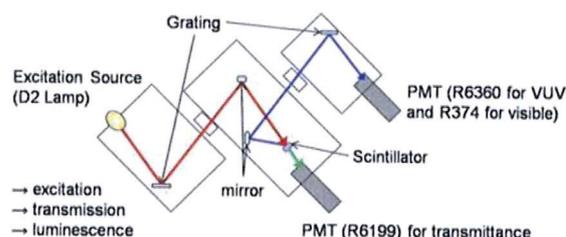


図 1 光物性評価システムの概要。

Photoluminescence スペクトルを図 2 に示す。

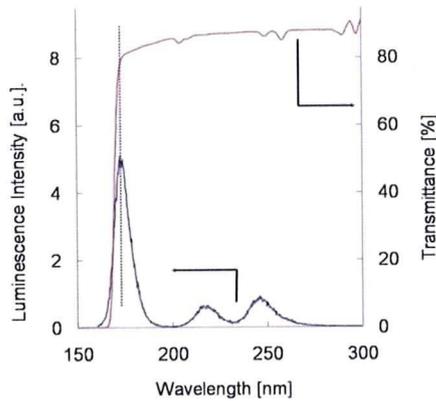


図 2 Nd:LaF₃ シンチレータの発光スペクトルおよび透過スペクトル。

図から明らかなように、当該材料は 170 nm 前後の真空紫外領域まで透過率 80%以上の透明性を有しており、また 173 nm に Nd³⁺の 5d-4f 遷移に起因する強い発光ピークが見て取れる。X 線励起発光スペクトルもほぼ同様であるが、光励起時に比べて各ラインの強度が変化するなど、宿主材料から発光中心元素へのエネルギー輸送過程の様子を追うことが可能である。すなわち本評価系でもって、新規に合成した材料の真空紫外域における光物性の評価が可能である。このシステムは昨年度と変化はなく、新規サンプルを合成するたびに、ルーチン的に運用を行った。

B-2. 放射線応答評価システム

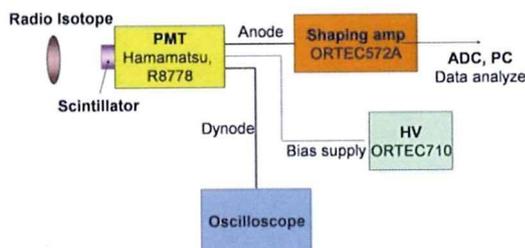


図 3 放射線応答計測システムの概略。

図 3 には発光量および蛍光減衰時定数を定量的に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 (デュボン社製) を用いて光電子増倍管 R8778 に光学接着する。ORTEC 710 から -1300 V の高電圧を印加し、アノードからの出力を、ORTEC 572 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 ナノ秒弱程度の誤差が見込まれるが、一般にこれはシ

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。以上の実験系を用いて取得した結果を図 4 に示す。左が蛍光の時間プロファイルであり、蛍光寿命はピークトップから強度が 1/e に減少するまでの時間として定義される。本測定系における Nd:LaF₃ の蛍光寿命はおおよそ 8±1 ナノ秒であり、既存のシンチレータよりも一桁応答が早いことが確認された。右の図は波高値スペクトルである。²⁴¹Am の照射時のみ、ガウス関数状のピークを示すことが分かり、確かに放射線を検出していることが分かった。Nd:LaF₃ を用いての明確な放射線の検出は、これまで幾多の研究者が達成できなかった世界初の成果であり、本研究において構築した実験系の計測レベルの高さを実証するものである。単一光電子と比較した場合、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。

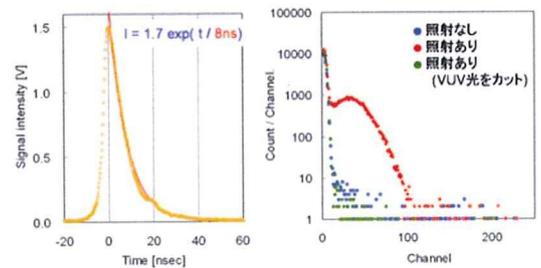


図 4 Nd:LaF₃ の蛍光寿命の時間プロファイル(左)および波高値スペクトル(右)。

B-3. 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

既述のように、図 3 の手法で取得した蛍光減衰時定数は、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。さらに図 3 に示すような従来手法では、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を同定したい。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 5 には開発したストリークカメラシステムの概要を示す。

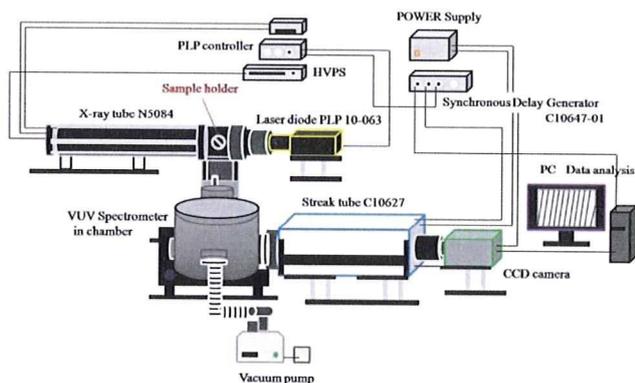


図 5 パルス X 線励起型ストリークカメラシステムの全体図。

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 線管の光電面に於て光電吸収され、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、真空状態にサンプ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、分光システムをスプリング 8 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。

C. 研究結果

C-1. 光物性の評価結果

昨年度に引き続き、今年度も 100 種類以上の探索合成・特性評価を行った。本項ではそれらのうちで、有意な真空紫外発光が確認出来たものの結果を記す。

図 6 には Nd³⁺ 添加 LiCaAlF₆ シンチレータの透過スペクトルを示す。170 nm 前後の吸収は Nd³⁺ によって生じており、Nd が確実に添加されていること

を示している。また真空紫外領域において高い透明度を確保していることが分かる。図 7 には同結晶の X 線励起発光スペクトルを示す。図より明らかなように、180 nm 前後の真空紫外領域にシンチレーション光を発生することが分かった。なお、Eu²⁺ の共添加は、Eu²⁺ の 5d 準位から Nd³⁺ の 5d 準位までのエネルギー輸送効率向上を狙ったものであるが、大きな変化は観測されなかった。

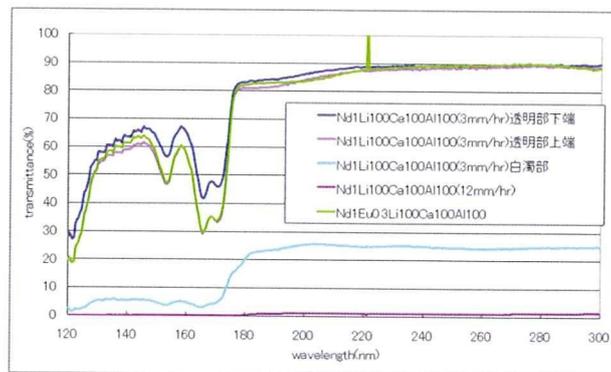


図 6 Nd:LiCaAlF₆ の透過スペクトル。

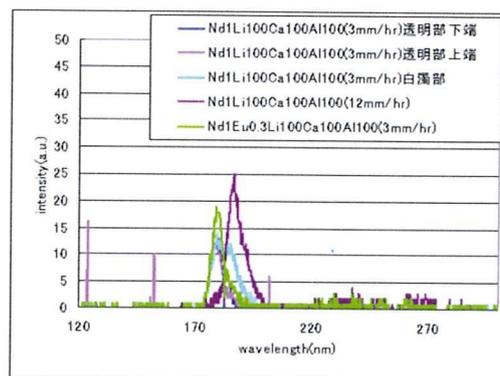


図 7 Nd:LiCaAlF₆ の X 線励起発光スペクトル。

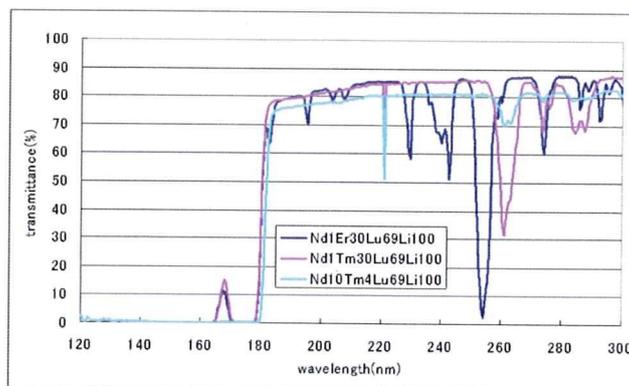


図 8 Nd³⁺、Er³⁺、Tm³⁺ 共添加 LuLiF₄ の透過スペクトル。

図 8 には同じくエネルギー輸送効率の向上を目的とした希土類発光中心共添加 LuLiF₄ シンチレータの透過スペクトルを示す。昨年度は Nd:LuLiF₄ シン

チレータが賦活剤型としては従来の最高発光量を示すことが確認されたが、それでもまだ応用レベルにおいては発光量が不足すると考えられるため、他の希土類を共添加することで、発光量の増大を企図した。図より、Nd による吸収 (170 nm) に加え、数百 nm の領域においても強い吸収線が確認されることから、Er、Tm イオンの共添加に成功していることがうかがえる。図 9 は X 線励起時の発光スペクトルを示す。Nd、Tm の共添加サンプルにおいて相対的に大きな発光量を示すことが分かった。

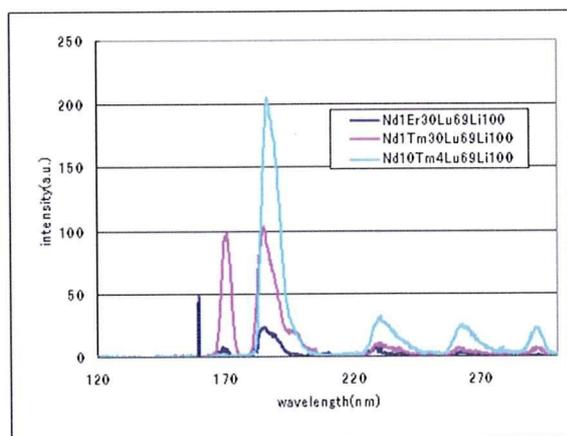


図 9 d^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 共添加 $LuLiF_4$ の X 線励起発光スペクトル。

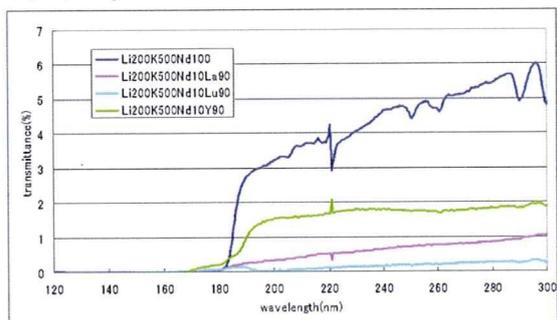


図 10 $Li_2K_5NdF_{10}$ の透過スペクトル。

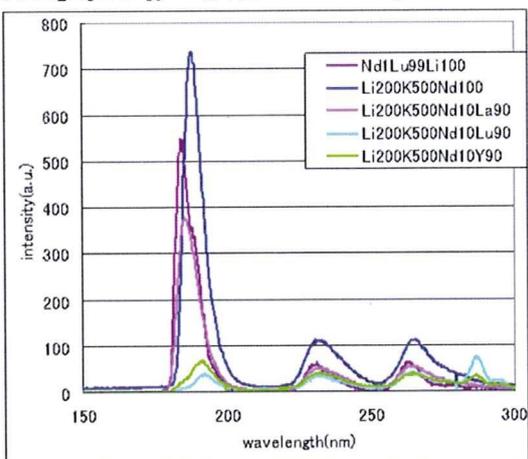


図 11 $Li_2K_5NdF_{10}$ の X 線励起発光スペクトル。

図 10 には $Li_2K_5NdF_{10}$ の透過スペクトルを示す。本化学組成はこれまでシンチレータ材料としては未探索であるため、新たな物性の発現が期待され、ま

た Nd 自体を宿主結晶に包含しており、効率の良いエネルギー輸送が期待される。図 10 より、Nd の強い吸収が 180 nm 以下に表れており、全体的な透過率もあまり高くない。これは自己吸収の影響が大きいためと考えられる。このような低透過率に関わらず、図 11 に示す X 線励起発光スペクトルでは、昨年度の最高発光強度材料である $Nd:LuLiF_4$ を凌駕する結果が得られた。そのため今後は添加物濃度の最適化および合成条件の最適化を行うことで、より高い発光量を示すことが期待される。

図 12 には $Nd:BaYLuF_8$ の透過スペクトルを示す。当該物質に関しても、Nd の吸収が 180 nm 近傍に表れており、また欠陥起因と考えられる浅い吸収が 210 nm 近傍に表れている。本物質は、 $Nd:BY_2F_8$ サンプルの Y サイトを 50% Lu に置換することで、X 線に対する阻止能を向上させることを目指している。図 13 は X 線励起発光スペクトルを示すが、当初のもくろみ通り、 $Nd:BaYLuF_8$ の方が $Nd:BY_2F_8$ よりも高い発光強度を示した。

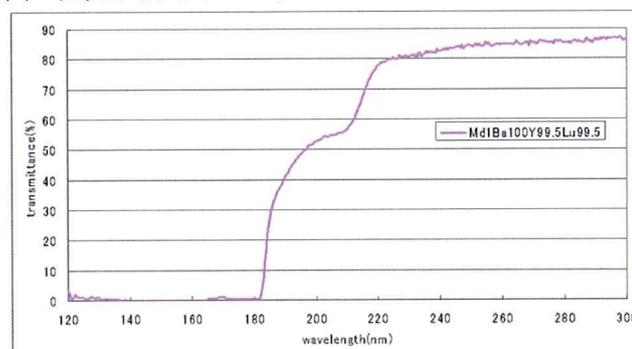


図 12 $Nd:BaYLuF_8$ の透過スペクトル。

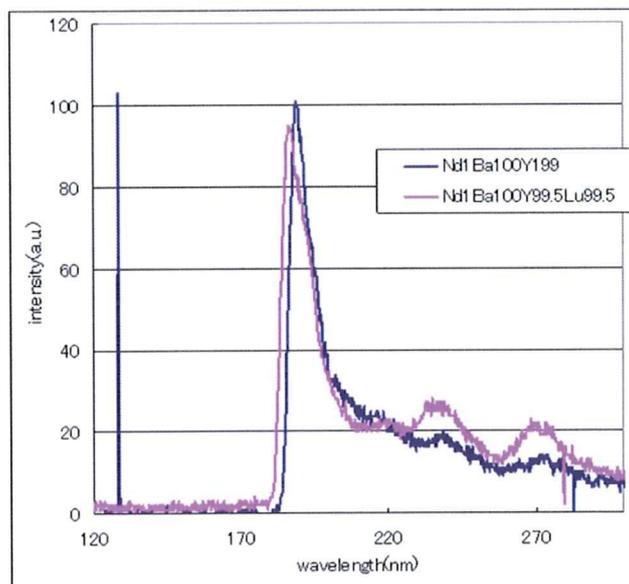


図 13 $Nd:BaYLuF_8$ の X 線励起スペクトル。

図 14 は $Nd:Li_3Na_3Al_2F_{12}$ 、 $Nd:NaKYF_5$ シンチレータの透過率を示す。図より分かるように、透過率があまり高くはなく、結晶性の良くない状態のサンプルが得られた。また顕著な Nd の吸収が表れていないため、Nd の実質的な添加量が少ないことが示唆さ

れている。図 15 はこの X 線励起発光スペクトルであるが、Nd:NaKYF₅ のみ有意な発光が検出された。典型的な Nd の発光と異なり、150-160 nm 近辺に発光ピークが検出されているが、これは K によるオージェフリー発光のピークである可能性がある。オージェフリー発光と賦活剤発光は、従来共存しないと考えられてきたが、この結果からはある種の結晶中では共存可能である可能性が示唆されており、材料探索の幅を広げる結果であった。

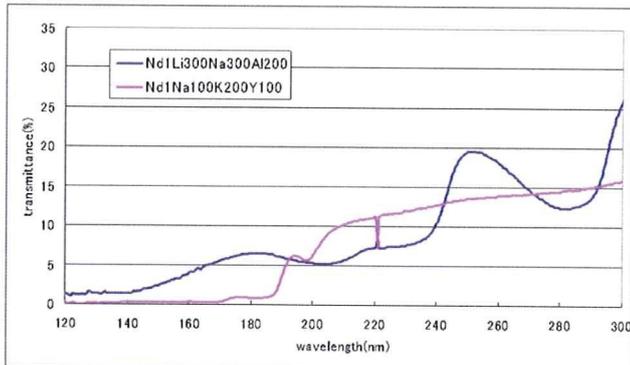


図 14 Nd:Li₃Na₃Al₂F₁₂, Nd:NaKYF₅ シンチレータの透過率。

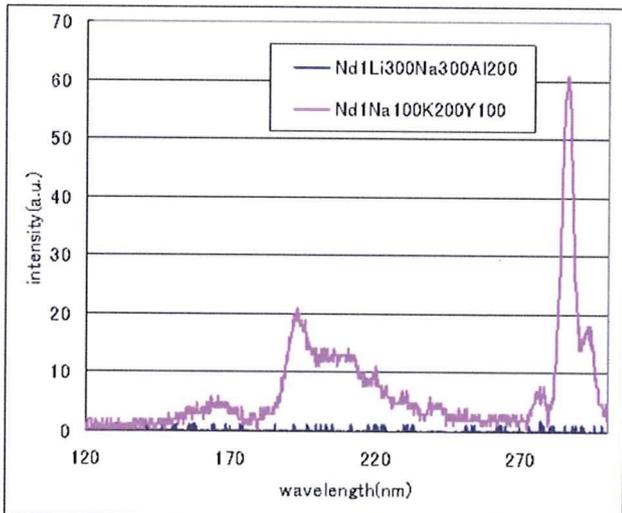


図 15 Nd:Li₃Na₃Al₂F₁₂, Nd:NaKYF₅ シンチレータの X 線励起発光スペクトル。

図 16 は Nd:LuLiF₄ の Li サイトを一部 K によって置換したシンチレータの透過スペクトルである。一般に、K は Li よりも高い真空紫外透過性を有するため、このような一部置換により、LuLiF₄ の透過性を向上させ、それによって取り出し発光量の向上が期待される。一見して分かるように、180 nm 近傍での透過率化 K 添加により向上している。さらにこの X 線励起発光スペクトルを図 17 にしめす。透過率向上の影響により、180 nm 近傍の発光ピークの積分強度は 1.6 倍程度に向上しており、化合物の一部 K 置換によって、取り出し発光量が向上可能であるということが実験的に示された。同様の手法は、Na⁺

や Ba²⁺ 等によっても可能と考えられるため、随時試行していきたいと考えている。

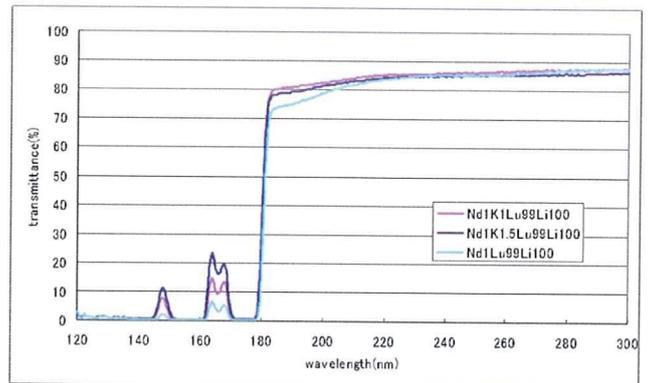


図 16 Nd,K:LuLiF₄ の透過スペクトル。

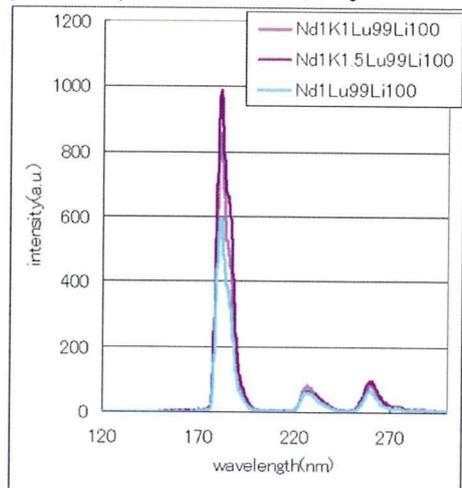


図 17 Nd,K:LuLiF₄ の X 線励起発光スペクトル。

図 18 には Nd:GdLiF₄ シンチレータの透過スペクトルを示す。可視光用シンチレータでは Gd は Lu 並んで代表的なホスト構成元素であるが、これまで真空紫外領域において研究された例はない。そのため当該研究において始めてこれを試行することとした。図より、120 nm の短波長域まで高い透明性を有していることが判明し、真空紫外発光材料のホストとしては極めて有望であるということが判明した。また Nd を添加しているにも関わらず、Nd に起因する 5d-4f 遷移の吸収が観測出来ないことから、Nd の添加濃度が極めて低い可能性が示唆される。図 19 には当該サンプルの X 線励起発光スペクトルを示す。透過スペクトルからは Nd 濃度が極めて微量にしか添加されていないことがうかがえたが、本スペクトルの 180 nm 近傍の形状から、Nd の 5d-4f 遷移に起因する発光が起っていると判断される。本サンプルの仕込み Nd 濃度は 1 mol% であったが、これらの結果から判断すると、実際に添加されている Nd 量は 0.01 mol% 以下程度と考えられ、実効偏析係数が極めて小さい可能性が考えられる。このような低濃度においても検出可能なレベルの真空紫外発光を呈することから、真空紫外発光材料のホストとしては GdLiF₄ は非常に高いポテンシャルを有すると考

えられる。そのため今後も引き続き Nd 高濃度添加サンプルの育成条件を詰めていきたいと考えている。

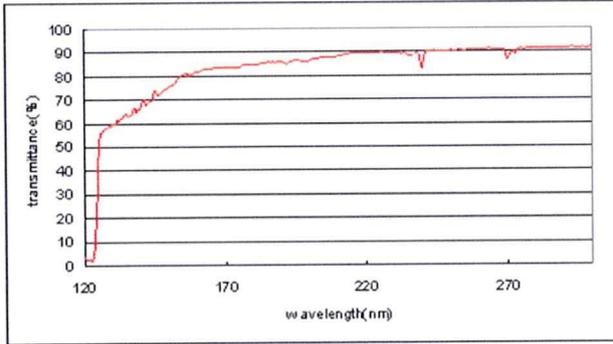


図 18 Nd:GdLiF₄ の透過スペクトル。

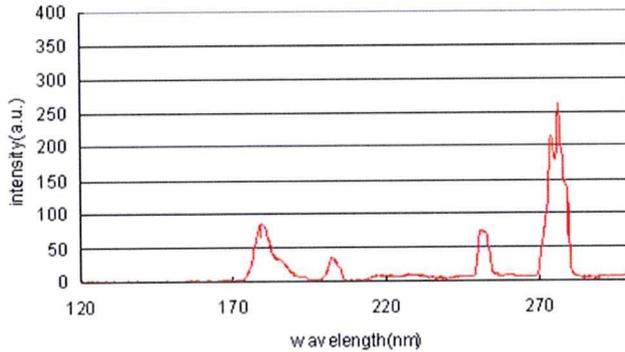


図 19 Nd:GdLiF₄ の X 線励起発光スペクトル。

CaF₂ 型構造を持つ材料のホストとしては、NaCaNdF₆ 結晶も候補である。一般に蛍石型構造は強い発光を呈するため、真空紫外領域における高発光量にも期待が持てる。図 20 には作製した NaCaNdF₆ 結晶の透過率を示す。ホスト材料そのものに Nd を含むことから、随所に強い Nd の吸収が表れている。230 nm 近辺のスパイク状の吸収は雑音によるものと考えられる。図 21 には当該シンチレータの X 線励起発光スペクトルを示す。他の Nd 添加材料と同様に、180 nm 近辺に Nd³⁺ の 5d-4f 遷移に伴う強い発光が検出されている。当該シンチレータにおいては、K や Li を含む結晶に顕著に表れた潮解性が観測されず、化学的な安定性が優れていることが分かった。

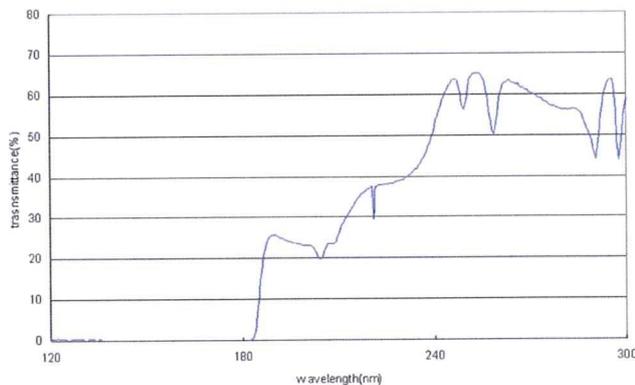


図 20 NaCaNdF₆ の透過スペクトル。

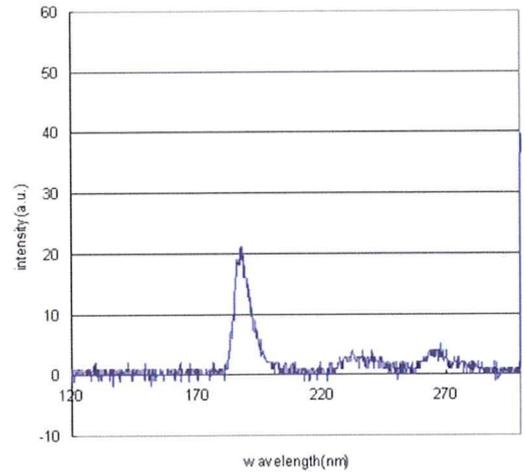


図 21 NaCaNdF₆ の X 線励起発光スペクトル。

結果として、今年度最も特性の良かった材料は Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータであった。ほとんどの材料においては Nd 添加材料が良い特性を示す一方、Tm や Er は発光中心へのエネルギー輸送効率が悪く、真空紫外発光が検出できなかった。しかしながら、当該シンチレータからは、昨年度の最高発光材料である Nd:LuLiF₄ を数倍凌駕する発光量が得られた。図 22 には Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータの透過率を示す。当該材料は多量の Tm 添加が可能であるが、図からわかるように、あまり透明度の高いサンプルは得られなかった。図 23 は X 線励起発光スペクトルを示す。190 nm 近辺の発光は、昨年度・今年度を通じて作製したサンプルの中で最高であった。本来、Tm の発光は 160 nm 前後の短波長域に出ると考えられているが、当該シンチレータではより長波長域に表れている。そのため、従来の Tm の発光ではなく、Tm 添加によって生じた自己束縛励起子等に起因する発光である可能性が高い。発光メカニズムに関しては今後も引き続き調査を行いたい。

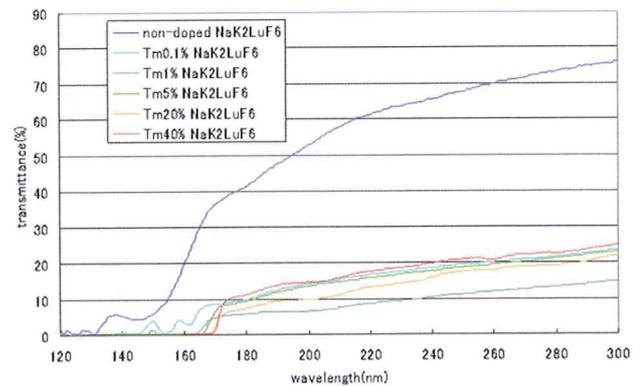


図 22 Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータの透過率。

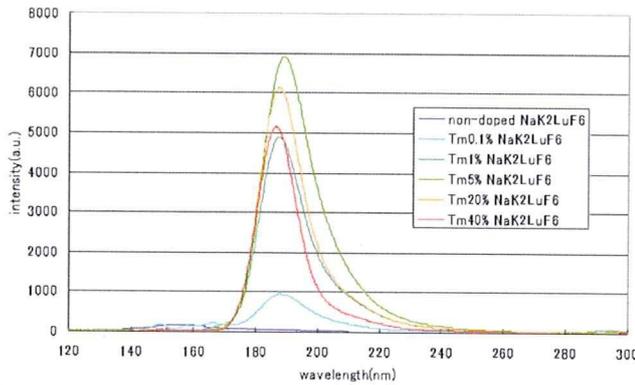


図 23 Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータの X 線励起発光スペクトル。

C-2. 単素子で放射線応答評価結果

C-1 項で得られた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。

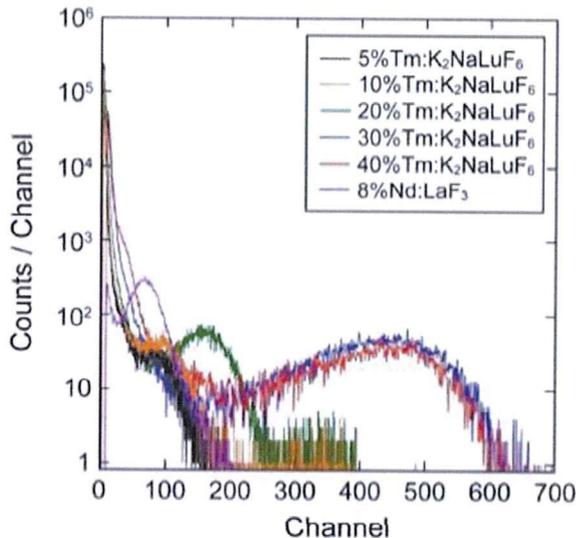


図 24 ²⁴¹Am 5.5 MeV α 線照射時の Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータの波高値スペクトル。

図 24 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 25 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、Tm 高濃度添加物においては、500 ns 程度の中速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。

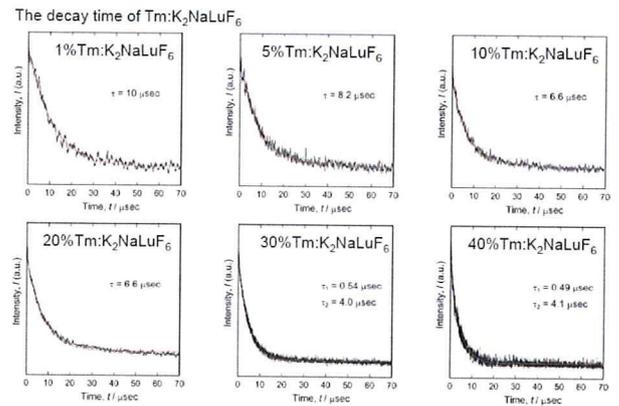


図 25 ²⁴¹Am 5.5 MeV α 線照射時の Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータの蛍光減衰時定数。フィッティング結果も併せて記載した。

C-3. パルス X 線励起型ストリークカメラシステムの設計開発

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。既存のシステムは紫外励起型のシステムであり発光中心を直接に励起した事象を追うため、ホストそのものを励起するシンチレーション現象の評価とは大きく異なることが問題であったが、当該システムにより、そのような問題は解決された。また、従来の光物性物理学でのシステムでは複数のミラーを用いる冗長な光学系を使っており、サンプル室等も真空状態に出来るチャンバーを具備するなど大型化が必須であったが、当該装置は高エネルギー物理学の知見を生かし、X 線管と分光器を出来る限り近づけ、サンプルと分光器の MgF₂ 窓を直接光学接着するなどした結果、光学系具備型の数倍も検出効率が向上した。今年度の下期に導入したために、研究期間の大半は装置のキャリブレーション等に費やしたが、多くの結果を得ることが出来た。以下はその結果の一部である。

図 26 は BaF₂ 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。

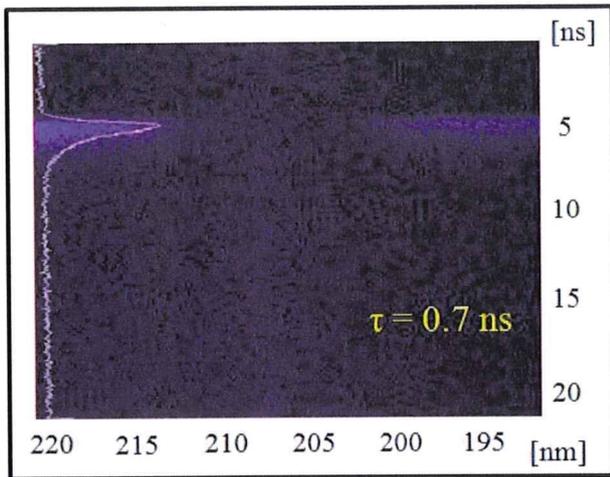


図 26 BaF₂ シンチレータのストリーク像。

図 27 は同じく 140-170 nm の真空紫外域における、KMgF₃ 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。

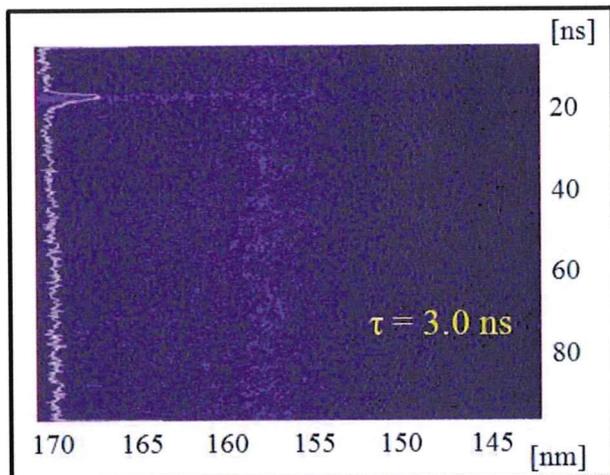


図 27 KMgF₃ のストリーク像。

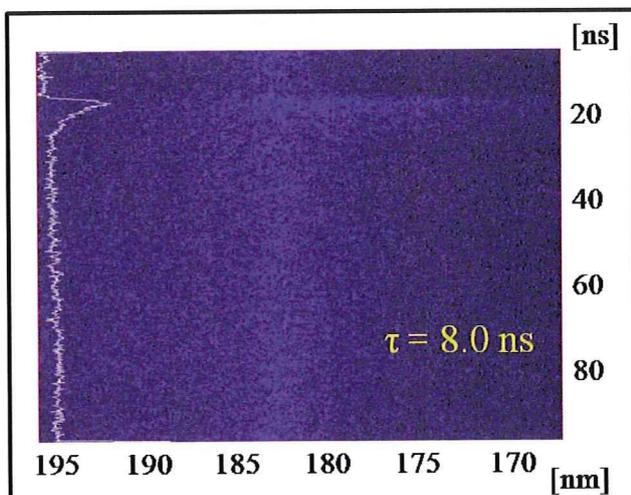


図 28 Nd:LaF₃ のストリーク像。

図 28 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 29 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。

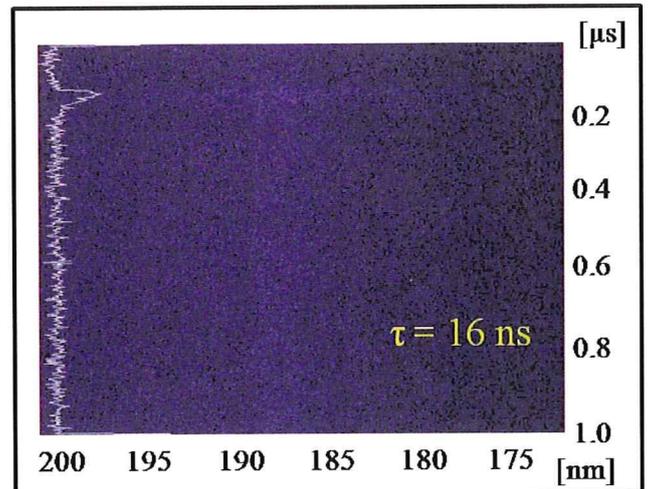


図 29 Nd:LuLiF₃ のストリーク像。

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など、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。

D. 結論

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。

E. 健康危険情報

総括研究報告書にまとめて記入。

F. 研究発表

1. 論文発表

(1)英文論文

- [1] T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Yoshikawa, Y. Yokota, K. Kamada, Jan Pejchal, N. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Uchiyama, K. Mori, K. Kitano, M. Nikl
"Development and Performance Test of Picosecond Pulse X-ray Excited Streak Camera System for Scintillator Characterization"
APEX, accepted (2010).
- [2] "Study of VUV emission and γ -RAY responses of Nd:BaF₂ scintillator"
T. Yanagida, N. Kawaguchi, Y. Yokota, S. Ishizu, K. Fukuda, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl
Radiation Measurements, accepted (2009).
- [3] "Growth and Evaluations of Nd:LuLiF₄ for Different Nd Concentration"
T. Yanagida, N. Kawaguchi, S. Ishizu, Y. Yokota, K. Fukuda, T. Suyama, A. Yoshikawa, H. Sekiya, S. Kubo, T. Tanimori, V. Chani
IEEE Trans. Nucl. Sci., accepted (2009).
- [4] "Crystal growth and luminescence properties of Pr doped LiYF₄ and LiCaAlF₆"
T. Yanagida, A. Yoshikawa, Y. Yokota, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, S. Ishizu, K. Fukuda, T. Suyama
JJAP 48, 085503, (2009).
- [5] "Nd³⁺:LaF₃ as a Step-wise Excited Scintillator for Femtosecond Ultraviolet Pulses"
T. Nakazato, M. Cadatal, Y. Furukawa, M. Pham, E. Estacio, T. Shimizu, N. Sarukura, K. Fukuda, T. Suyama, T. Yanagida, Y. Yokota, A. Yoshikawa, F. Saito
IEEE Trans. Nucl. Sci., accepted (2009).
- [6] "A new imaging device based on UV scintillators and a large area gas photomultiplier"
H. Sekiya, C. Ida, H. Kubo, S. Kurosawa, K. Miuchi, T. Tanimori, K. Taniue, A. Yoshikawa, T. Yanagida, Y. Yokota, K. Fukuda, S. Ishizu, N. Kawaguchi, T. Suyama
NIM-A, accepted (2009).
- [7] "Er:LiCAF as Potential Vacuum Ultraviolet Laser Material at 163 nm"
T. Shimizu, M. Cadatal, K. Yamanoi, S. Takatori, M. Pham, E. Estacio, T. Nakazato, N. Sarukura, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Suyama, T. Yanagida, Y. Yokota, A. Yoshikawa, F. Saito
IEEE Nucl. Trans. Sci., accepted (2009).
- [8] "Crystal growth and scintillation properties of NdF₃"
Y. Furuya, H. Tanaka, N. Abe, T. Yanagida, Y. Yokota, S. Maeo, J. Pejchal, N. Kawaguchi, K. Fukuda, M. Nikl, A. Yoshikawa
Optical Materials, accepted (2009).
- [9] "Crystal growth and scintillation properties of Tm:K₂NaLuF₆"
N. Abe, T. Yanagida, Y. Yokota, S. Maeo, J. Pejchal, Y. Fujimoto, Y. Furuya, H. Tanaka, N. Kawaguchi, K. Fukuda, M. Nikl, A. Yoshikawa
Optical Materials 32, issue 5, 589-594 (2009)
- [10] "Nd concentration dependence on the optical and scintillation properties of Nd doped BaF₂"
N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Suyama, T. Yanagida, Y. Yokota, A. Yoshikawa, M. Nikl
Optical Materials, submitted (2009).
- [11] H. Sekiya, C. Ida, H. Kubo, S. Kurosawa, T. Tanimori, A. Yoshikawa, T. Yanagida, Y. Yokota, K. Fukuda, S. Ishizu, N. Kawaguchi and T. Suyama
"Development of a large area VUV sensitive gas PMT with GEM/ μ -PIC"
Journal of Instrumentation, accepted (2009).
- [12] N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, N. Kawaguchi, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl
"Crystal Growth and Scintillation Properties of Tm:BaF₂ Single Crystals"
JJAP 49, 022601 (2009).
- [13] Y. Yokota, T. Yanagida, Y. Fujimoto, N. Abe, A. Fukabori, M. Nikl, A. Yoshikawa
"Growth and luminescent properties of the Ce, Pr doped NaCl single crystals grown by the modified micro-pulling-down method"
Radiation Measurements, in press (2009)
- [14] J. Pejchal, M. Nikl, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Y. Yokota, A. Yoshikawa
"Doubly-doped LaF₃:Er,Nd and BaY₂F₈:Er,Nd VUV scintillators"
Radiation Measurements, in press (2009).
- [15] N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, N. Kawaguchi, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl
"Evaluation of Gamma-Ray Responses of Tm:BaF₂ Single Crystals"
IEEE. Nucl. Trans. Sci., accepted (2009)
- [16] N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, N. Kawaguchi, K. Fukuda, M. Nikl, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl
"Crystal Growth and Characterization of Nd:K₃LuF₆"
IEEE. Nucl. Trans. Sci., accepted (2009)
- [17] N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, N. Kawaguchi, M. Nikl, K. Fukuda, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl
"Crystal Growth and Scintillation Properties of Tm, Nd co-doped LaF₃ Single Crystals"
IEEE. Nucl. Trans. Sci., accepted (2009)
- [18] Y. Furukawa, M. Cadatal, K. Yamanoi, S. Takatori, M. Pham, E. Estacio, T. Nakazato, T. Shimizu, N. Sarukura, K. Kitano, K. Ando, K. Uchiyama, Y. Isobe, K. Fukuda, T. Suyama, T. Yanagida, A. Yoshikawa, F. Saito

(2)和文論文
特になし。

2. 学会発表

(1)国際学会

- [1] "Growth and Scintillation Properties of Nd Doped LiCaAlF₆ Scintillator"
T. Yanagida, Y. Yokota, S. Maeo, A. Yoshikawa, N. Kawaguchi, S. Ishizu, K. Fukuda
IEEE NSS MIC 2009, N25-96, Orland, US, 2009.10.25-10.31(2009)
- [2] "Study of VUV emission and γ -RAY responses of Nd:BaF₂ scintillator"
T. Yanagida, N. Kawaguchi, Y. Yokota, S. Ishizu, K. Fukuda, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl
7th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2009, July 12-17, Krakow, Poland (2009)
- [3] "Growth and Evaluations of Nd:LLF for Different Nd Concentration"
T. Yanagida, N. Kawaguchi, S. Ishizu, Y. Yokota, K. Fukuda, T. Suyama, A. Yoshikawa
Scint 2009, Jeju, Korea, 2009.6.7-6.12(2009).
- [4] "Luminescence Properties of Doubly-doped BaY₂F₈:Tm,Nd VUV Scintillator"
J. Pejchal, M. Nikl, F. Moretti, A. Vedda, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Y. Yokota, A. Yoshikawa
Frontier 2009, Sendai, Japan, 2009.11.30-12.2 (2009).
- [5] "Crystal Growth and Scintillation Properties of Nd Doped CaF₂ Single Crystal"
H. Tanaka, Y. Furuya, N. Kawaguchi, N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, M. Nikl, K. Kamada, A. Yoshikawa, Y. Kawazoe
IEEE NSS MIC 2009, N25-114, Orland, US, 2009.10.25-10.31 (2009).
- [6] "Nd concentration dependence on the optical and scintillation properties of Nd doped BaF₂"
N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Suyama, T. Yanagida, Y. Yokota, A. Yoshikawa, M. Nikl
5Th ISLNOM, Pisa, Italy, 2009.9.3-9.5(2009).
- [7] "Growth and VUV Luminescence of Tm doped BaY₂F₈ single crystal"
Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa, S. Ishizu, N. Kawaguchi, K. Fukuda, M. Nikl
5Th ISLNOM, Pisa, Italy, 2009.9.3-9.5(2009)
- [8] "VUV luminescence properties of KMgF₃ and BaF₂"
N. Kawaguchi, T. Nagami, N. Iida, K. Fukuda, T. Suyama, T. Yanagida, Y. Yokota, A. Yoshikawa, M. Nikl
5Th ISLNOM, Pisa, Italy, 2009.9.3-9.5(2009)
- [9] "Growth and luminescent properties of Nd:BaY₂F₈ single crystal for VUV emitting scintillator"
A. Yoshikawa, T. Yanagida, Y. Yokota, N. Kawaguchi, S. Ishizu, K. Fukuda, J. Pejchal, V. Babin, M. Nikl
5Th ISLNOM, Pisa, Italy, 2009.9.3-9.5(2009)
- [10] T. Shimizu, M. Cadatal, K. Yamanoi, S. Takatori, M. Pham, E. Estacio, T. Nakazato, N. Sarukura, K. Fukuda, T. Suyama, T. Yanagida, A. Yoshikawa, F. Saito
"Er:LiCAF as Potential Vacuum Ultraviolet Laser Material at 163 nm"
CLEO/IQEC 09, May 31 June 5, 2009 Baltimore, Maryland, USA (2009)
- [11] Y. Yokota, T. Yanagida, Y. Fujimoto, N. Abe, A. Fukabori, M. Nikl, A. Yoshikawa
"Growth and luminescent properties of the Ce, Pr doped NaCl single crystals grown by the modified micro-pulling-down method"
7th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2009, July 12-17, Krakow, Poland (2009)
- [12] A. Yoshikawa, T. Yanagida, Y. Yokota, N. Kawaguchi, S. Ishizu, K. Fukuda, J. Pejchal, V. Babin, M. Nikl
"Crystal growth and luminescent properties of Nd:BaY₂F₈ single crystal for VUV emitting scintillator"
7th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2009, July 12-17, Krakow, Poland (2009)
- [13] J. Pejchal, M. Nikl, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Y. Yokota, A. Yoshikawa
"Doubly-doped LaF₃:Er,Nd and BaY₂F₈:Er,Nd VUV scintillators"
7th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2009, July 12-17, Krakow, Poland (2009)
- [14] S. Kurosawa, H. Kubo, T. Tanimori, H. Sekiya, K. Fukuda, S. Ishizu, N. Kawaguchi, T. Suyama, A.

Yoshikawa, T. Yanagida, Y. Yokota
 "A Novel Position-Sensitive Radiation Detector
 Using a Gaseous Photomultiplier and an UV
 Scintillator"
 International Workshop on New Photon Detectors
 (PD09) Jun 24-26, 2009, Shinshu Univ., Japan
 (2009)

[15] M. Cadatal, T. Shimizu, K. Yamanoi, S. Takatori, M.
 Pham, E. Estacio, T. Nakazato, N. Sarukura, K.
 Fukuda, T. Suyama, T. Yanagida, A. Yoshikawa,
 and F. Saito
 "Er:LiCAF as Vacuum Ultraviolet Scintillator for F₂
 Laser"
 Scint 2009, Jeju, Korea, 2009.6.7-6.12(2009)

[16] J. Pejchal, M. Nikl, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T.
 Yanagida, Y. Yokota, A. Yoshikawa
 "Luminescence Mechanism in Doubly-doped

LaF₃:Er,Nd VUV Scintillator"
 Scint 2009, Jeju, Korea, 2009.6.7-6.12(2009)

[17] N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, N. Kawaguti A.
 Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl
 "Evaluation of Gamma-Ray Responses of Tm:BaF₂
 Single Crystals"
 Scint 2009, Jeju, Korea, 2009.6.7-6.12(2009)

[18] N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, N. Kawaguti, K.
 Fukuda, M. Nikl, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl
 "Crystal Growth and Characterization of
 Nd:K₃LuF₆"
 Scint 2009, Jeju, Korea, 2009.6.7-6.12(2009)

[19] N. Abe, Y. Yokota, Yanagida, N. Kawaguti, M.
 Nikl, K. Fukuda, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M.
 Nikl
 "Crystal Growth and Scintillation Properties of Tm,
 Nd co-doped LaF₃ Single Crystals"
 Scint 2009, Jeju, Korea, 2009.6.7-6.12(2009)

(2)国内学会

[1] "パルス X 線励起型ストリークカメラシステム
 の開発及び性能評価"
 柳田健之, 藤本 裕, 横田有為, 前尾修司, 古
 谷優貴, 阿部直人, 田中秀彦, 深堀明博, Pejchal
 Jan, 吉川 彰, 河口範明, 石津澄人, 福田健太
 郎, 須山敏尚, 内山公朗, 森 邦芳, 北野 謙
 第 57 回応用物理学学会関係連合講演会 20a-G-12
 @東海大学 3/17-20 (2010)

[2] "シンチレーション現象の評価を志向したパル
 ス X 線ストリークカメラの開発"
 柳田健之, 藤本 裕, 吉川 彰, 河口範明, 横田有
 為, 前尾修司, 石津澄人, 福田健太郎, Jan Pejchal,
 鎌田 圭, 阿部直人, 田中秀彦, 古谷優貴, 深堀
 明博, 内山公朗, 森 邦芳, 北野 謙
 第 20 回 光物性研究会 @大阪市立大学 II
 B-73 12/11-12 (2009)

[3] "GEM/uPIC を用いた真空紫外イメージング検出
 器 III"
 関谷洋之, 窪秀利, 黒澤俊介, 谷上幸次郎, 谷
 森達, 柳田 健之, 横田有為, 吉川彰, 福田健太
 郎, 石津澄人, 河口範明, 須山敏尚
 日本物理学会 第 65 回年次大会 23pBE-6 @
 岡山大学 3/20-23 (2010)

[4] "蛍石型構造をもつ希土類添加 Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2} 単
 結晶の作製と光学特性評価"
 古谷優貴, 田中秀彦, 福田健太郎, 河口範明,
 阿部直人, 柳田 健之, 横田有為, 杉山和正, 吉
 川 彰

第 57 回応用物理学学会関係連合講演会 17a-TV-2
 @東海大学 3/17-20 (2010)

[5] "改良型 μ-PD 法による吸湿性ハロゲン化物単結
 晶の結晶作製と発光特性評価"
 横田有為, 柳田 健之, 前尾修司, 河口範明, 福
 田健太郎, 吉川 彰
 第 57 回応用物理学学会関係連合講演会 17p-TV-1
 @東海大学 3/17-20 (2010)

[6] "Nd 添加 CaF₂ 単結晶の作製とシンチレーシ
 ョン特性の評価"
 田中秀彦, 古谷優貴, 河口範明, 阿部直人, 鎌田
 圭, 横田有為, 柳田 健之, Martin Nikl, 吉川 彰,
 川添良幸
 第 20 回 光物性研究会 @大阪市立大学 I A-7
 12/11-12 (2009)

[7] "Tm, Nd 共添加 LaF₃ 単結晶の作製及びエネ
 ルギー遷移の評価"
 阿部直人, 横田有為, 柳田 健之, 藤本 裕, 河口
 範明, Jan Pejchal, 福田健太郎, Martin Nikl, 前尾
 修司, 鎌田 圭, 吉川 彰
 第 20 回 光物性研究会 @大阪市立大学 II
 B-75 12/11-12 (2009)

[8] "NdF₃ 単結晶の光学特性及び放射線応答の評
 価"
 古谷優貴, 田中秀彦, 河口範明, 阿部直人, 横田
 有為, 柳田 健之, 鎌田 圭, Martin Nikl, 吉川 彰
 第 20 回 光物性研究会 @大阪市立大学 II
 B-76 12/11-12 (2009)

[9] "KMgF₃ 結晶の真空紫外線発光特性"
 前尾修司, 河口範明, 柳田 健之, 横田有為, 福
 田健太郎, 吉川 彰

- [10] "GEM/uPIC を用いた真空紫外イメージング検出器 II"
谷上幸次郎, 黒澤俊介, 井田知宏, 窪秀利, 谷森達, 関谷洋之, 柳田 健之, 横田有為, 吉川彰, 福田健太郎, 石津澄人, 河口範明, 須山敏尚
2009 年秋季 物理学会 11aSB-5
- [11] GEM/uPIC を用いた真空紫外イメージング検出器 I"
関谷洋之, 井田知宏, 窪秀利, 黒澤俊介, 谷上幸次郎, 谷森達, 柳田 健之, 横田有為, 吉川彰, 福田健太郎, 石津澄人, 河口範明, 須山敏尚
2009 年秋季 物理学会 11aSB-4
- [12] "改良型 μ -PD 法による希土類添加 NaCl 単結晶の結晶作製と発光特性評価"
- [13] "Doubly-doped BaY₂F₈:Tm,Nd VUV scintillator"
Pejchal, Martin Nikl, Federico Moretti, Ana Vedda, 福田健太郎, 河口範明, 柳田 健之, 横田有為, 吉川彰
2009 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会 8p-N-9
- [14] "希土類添加 K₃LuF₆ 単結晶の作製及びシンチレーション特性評価"
阿部直人, 横田有為, 柳田 健之, Jan Pejchal, Martin Nikl, 河口範明, 福田健太郎, 吉川 彰, 前尾修司
2009 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会 8p-N-6
- [15] "マイクロ引下げ法を用いた NdF₃ 単結晶の作製及びその特性評価"
古谷優貴, 河口範明, 阿部直人, 柳田 健之, 横田有為, 吉川 彰
2009 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会 8p-N-5
- [16] "Nd 添加 CaF₂ 単結晶の作製とシンチレーション特性の評価"
田中秀彦, 河口範明, 阿部直人, 横田有為, 柳田 健之, 川添良幸, 吉川 彰
2009 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会 8p-N-4

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

二次元イメージング

分担研究者 窪 秀利
京都大学・大学院理学研究科・助教

分担研究者 関谷 洋之
東京大学・宇宙線研究所・助教

研究要旨

本研究の最終目標は、次世代X線CT用ハロゲン化物シンチレータを開発し、放射線検出器としてのアセンブリを施すことで、そのシグナル検出までを目指すものである。該分担ではそのうち、シンチレータとガス検出器を組み合わせ、二次元イメージングを取得するまでを担う。本年度は、ガス検出器（ $10 \times 10 \text{ cm}^2$ の μPIC 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された 2 cm 角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の検出に成功した。さらに、結晶のイメージも取得することに成功し、放射線二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

当該分担研究分野の目的は、近年発展が目覚ましいGEM（Gas Electron Multiplier）や μPIC （Micro Pixel Gas Chamber）といった大面積マイクロパターンガス検出器と、真空紫外光に感度のあるCsI光電面、および開発されたシンチレータを組み合わせ、放射線二次元イメージング検出器としての動作検証および性能評価を行うことである。

今年度は主に、合成されたフッ化物シンチレータNd:LaF₃とアルゴンベースのガス検出器を組み合わせて、一光電子レベルのアナログ性能（フォトンカウンティング）評価および、2次元読み出し回路と組み合わせたイメージングの評価を行った。

B. 研究方法

B-1. 光源としてのNd:LaF₃結晶の評価

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。 $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ 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。この際、真空紫外光を通すグリースとしてKrytox®16350を使用し、光電子増倍管および²⁴¹Am以外の面にはGORE-TEX®を反射材として用いた。

B-2. アナログ性能評価システム

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1に示す。 μPIC （ $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ）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 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ サイズ、厚さ $100 \mu\text{m}$ の液晶ポリマーで、 $70 \mu\text{m}$ 径の穴が $140 \mu\text{m}$ のピッチで空けたものを使用した（図2）。 μPIC については、 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ サイズで、アノード256本、カソード256本の $400 \mu\text{m}$ ピッチのストリップ読み出しの標準品を用いているが（図3）、本測定に際してはアナログ性能を評価するために微細な読み出しは必要ないため、64chずつまとめ、アノード4ch、カソード4chとした。フッ化マグネシウムの窓は 54 mm の径で、厚さは 5 mm であり、これの中心 34 mm 径の部分に、CsIをおよそ 10 nm 厚蒸着して光電面を形成している。外周部 10 mm にはAlを蒸着して、銅リングを通じて高電圧を印加する際の電極とした（図4）。また、初段GEMとの間に銅製の電場整形用のリングを挿入し、光電面から飛び出す電子が初段GEMまで一様にドリフトされるようになっている。

これらの構成要素を、ステンレス製の容器に（図5）、窒素をパージしたグローブボックス内で組み立てた後、測定用のガスであるアルゴン(90%)とエタン(10%)の混合ガスを1気圧封入した。

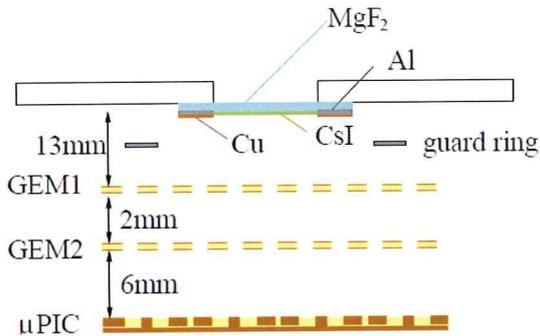


図1 ガス検出器部分の光子カウンティング性能をみるためのセットアップ概略。

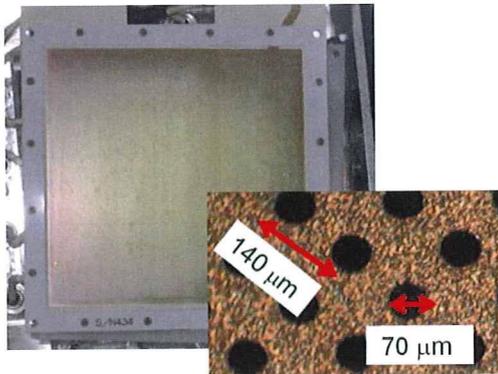


図2 10×10 cm² のガス電子増幅器 GEM (左) および拡大写真 (右)。

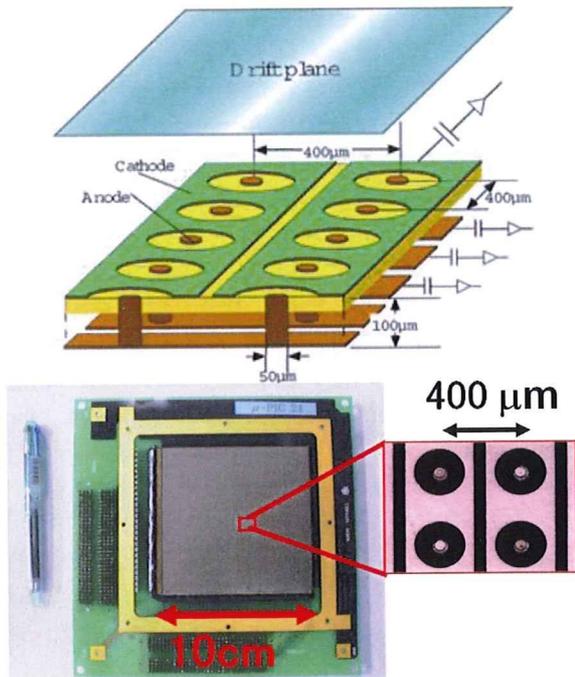


図3 ガス増幅検出器 μ PIC の構造図 (上) および 10×10 cm² の μ PIC の写真 (下)



図4 CsI 光電面および Al 電極を蒸着した MgF₂。



図5 図1 のガス封入容器外観。

B-3. 二次元イメージングシステム

二次元イメージングを行った際のセットアップを図6、図7に示す。光子カウンティングによるアナログ性能評価のセットアップと同様、 μ PIC と2枚の GEM を使用しているが、GEM の材質は、ポリイミドで厚さは 50 μ m である。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、7 倍のゲインで増幅される。そして 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。デジタル化されたシグナルは、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、そこで、(x, y) の実際の二次元位置情報へ変換される (図8)。

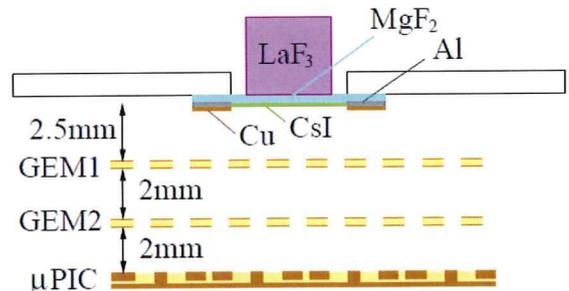


図6 ガス検出器部分のイメージング性能をみるためのセットアップ概略。

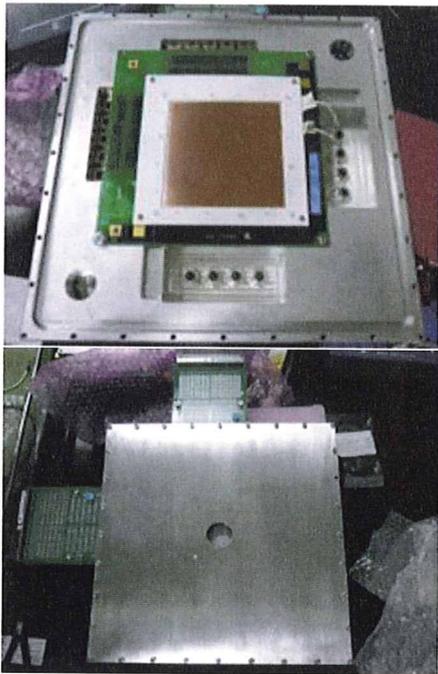


図7 図6のセットアップをガス封切容器に取り付け。

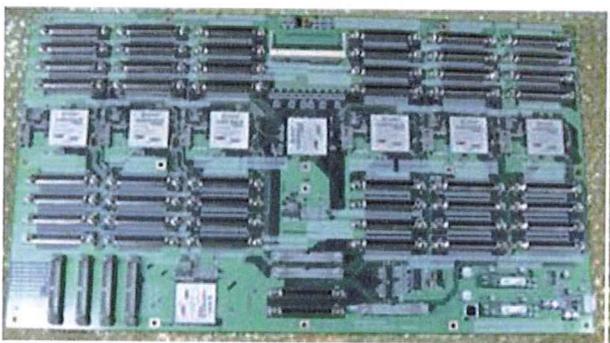
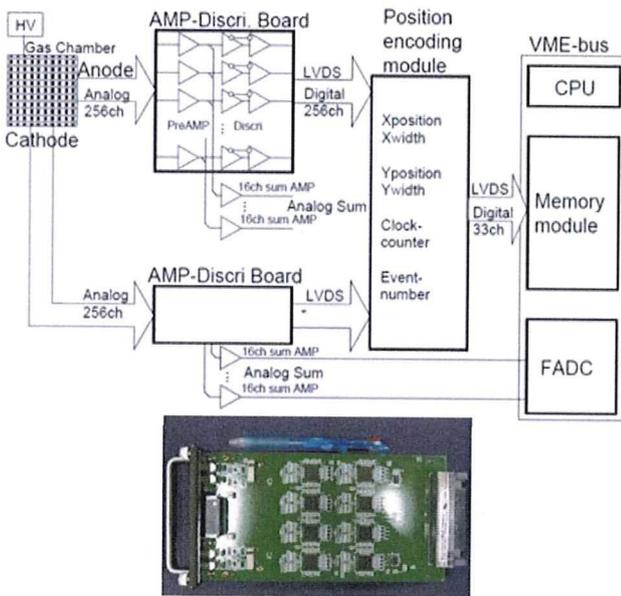


図8 2次元イメージング処理回路。(上) ブロック図。(中) μ PICからの信号を増幅する専用ICを搭載した基板。(下) リアルタイム位置演算用FPGA搭載基板。

C. 研究結果

C-1. 光源としてのNd:LaF₃結晶の評価結果

図9に得られた光量スペクトルを示す。R8778の172 nmでの量子効率 η は30%であることから、結晶からの発光量は、およそ100 photonということが分かった。この値をもとに以下の評価を行った。

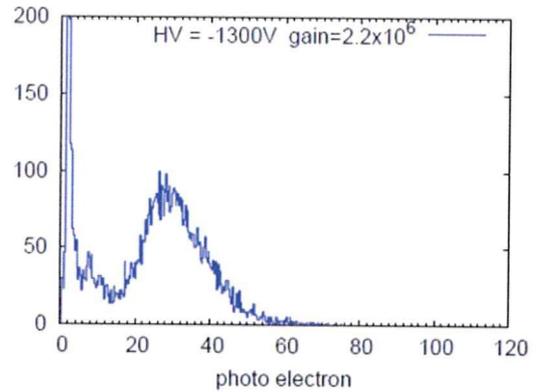


図9 Nd:LaF₃結晶の5.5 MeV α 線に対する応答(光電子増倍管で測定した光電子数分布)。

C-2. アナログ性能の評価結果

図9の光量のシンチレータをKrytox®16350を用いて、図1のセットアップへ組み合わせて得られるシグナルから、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、 μ PICのアノードには465V、GEM間には422Vを印可することで、 2.6×10^5 のゲインを達成した。64chをまとめた μ PIC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10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。

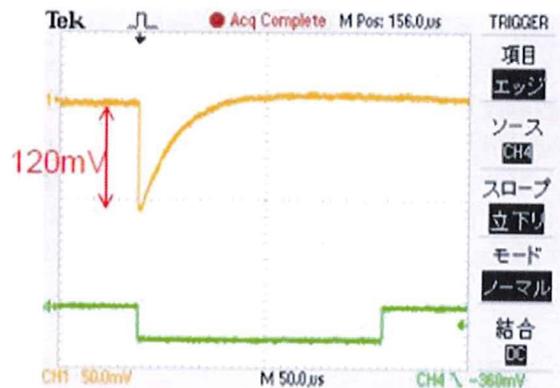


図10 μ PICカソードから得られた典型的な波形

得られた光電子数のスペクトルを図11に示す。