

201011016A・B

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22年度 総括・分担研究報告書

総合研究報告書

研究代表者 吉川 彰

平成23(2011)年 4月

目 次

平成22年度 総括・分担研究報告書

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 吉川 彰 1
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 横田 有為 9
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 柳田 健之 21
3 二次元イメージング 窪 秀利、関谷 洋之 33
III. 研究成果の刊行に関する一覧表 39

総合研究報告書

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 吉川 彰 47
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 横田 有為 55
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 柳田 健之 75
3 二次元イメージング 窪 秀利、関谷 洋之 99
III. 研究成果の刊行に関する一覧表 107

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22年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 吉川 彰

平成23（2011）年 4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）

分担研究報告書

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

最終年度である平成22年度はこれまで開発したハロゲン化物シンチレータの中で、光物性および単素子放射線応答特性の評価の観点から最も特性の高かったNd:LuLiF₄結晶、及びNd:LuF₃結晶とガス検出器を接合し、(3)2次元イメージの取得による撮像実証試験を行った。

Nd:LuLiF₄、Nd:LuF₃等、高発光量の真空紫外発光シンチレータを開発し、そのバルク化技術を確立した。位置分解能、放射線検出効率ともに、昨年度までの試作機から大幅に向上させることに成功し、放射線二次元イメージング検出器としての動作も確立するに至った。

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)を可能にする真空紫外(VUV)発光シンチレータの開発を目標として研究を行っており、単に材料開発に留まらず、ガス受光素子を用いた放射線検出器の動作を実証するところまで責任を持って遂行することとしている。

まず、東北大多元研にて物質設計を行った後、実際に単結晶の合成を行い、その結晶性評価後に、東北大NICHeに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京都大・東大にてガスカウンタとアSEMBリし、放射線シグナルの検出を確認するという流れで研究を進める。

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、芯線を中心にかげられ

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、大面積検出器が安価に具現化するといったメリットも享受することが可能であり、医療画像診断装置のみならず、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. 物質設計および作製、結晶評価

ハロゲン化物単結晶は、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、結晶中のハロゲンイオンが酸素イオンに置き換わることでオキシハライドを生成し、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 装置を利用し (図 1)、オキを行った。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ハロゲン化物材料に関して単結晶作製を行った。

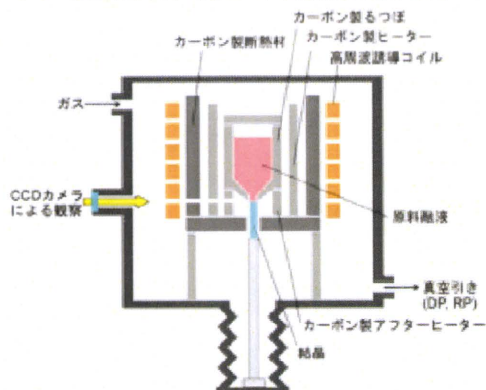


図 1. チャンバー型 μ -PD 装置の概観。

また、上記の μ -PD 法は高速の結晶育成速度から材料探索手法として最適であるが、小さな単結晶棒しか得られない。これは、育成した結晶の光学特性、放射線応答等の評価には十分な大きさであるが、開発したシンチレータ結晶の実用化を考えた際には、単結晶の大口径化が重要となってくる。今年度は単結晶の大口径化も見据えた研究開発を行った。具体的には、ハロゲン化物シンチレータ結晶育成専用のチャンバー型 Cz 炉を用いてバルク単結晶を引き上げることにより、バルク単結晶育成を行った (図 3)。

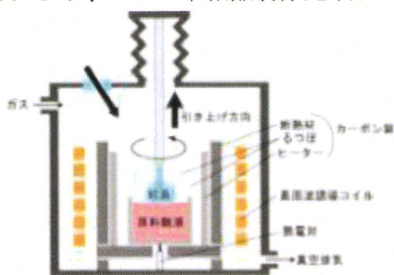


図 2. ハロゲン化物バルク結晶育成に用いたチャ

シハライドの影響がなく、高い光学特性を有するハロゲン化物シンチレータ結晶のスクリーニングを

チャンバー型 Cz 法の(上)概念図および(下)実際の装置の概観。

B-2. 光物性および単素子放射線応答特性の評価

光物性として、詳細な蛍光減衰時定数の評価を可能にすべく、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活用した。図 3 には昨年開発したストリークカメラシステムの概要を示す。

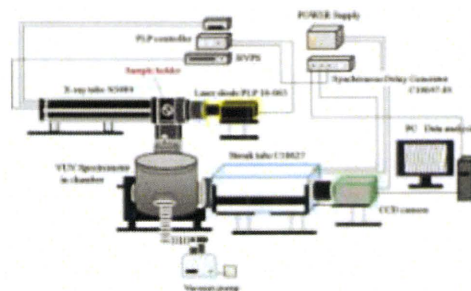


図 3 パルス X 線励起型ストリークカメラシステムの全体図。

光物性の評価の後は、図 4 に示すような実験系を用いて、単素子での放射線応答特性の評価を行った。まずサンプル結晶を光電子増倍管 R8778 に、Krytox16350 を用いて光学的に接着した。これに放射線を照射し、波形整形増幅器 ORTEC572 を通してシグナルを増幅し、最後に Pocket MCA を用いて波高値スペクトルを取得した。

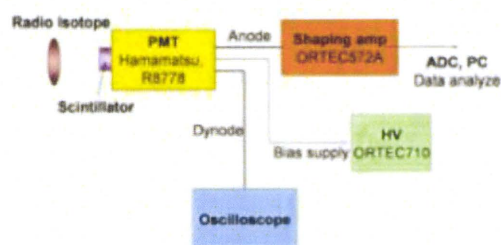


図 4 放射線応答計測システムの概略。

B-3. 二次元イメージング

二次元イメージングのためのセットアップを図 5 (a), (b) に示す。 μ PIC ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) と 2 枚の GEM を組み合わせ、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した。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、 $70 \mu\text{m}$ 径の穴を $140 \mu\text{m}$ のピッチで空けたものを使用した。

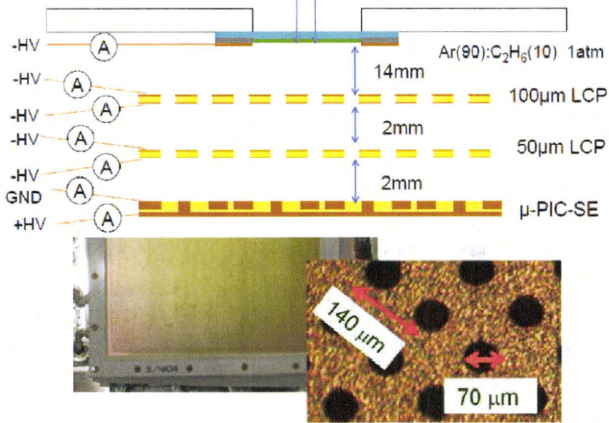


図 5(b) $10 \times 10 \text{ cm}^2$ のガス電子増幅器 GEM (左) および拡大写真 (右)。

図 5(a) 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。

C. 研究結果

C-1. 物質設計および作製、結晶評価結果

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。一部の写真を記す。

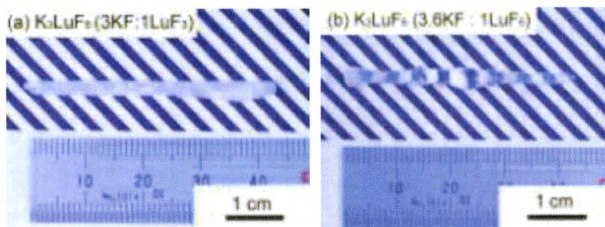
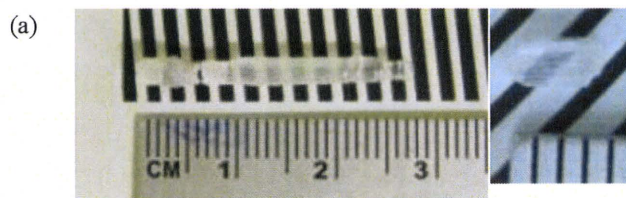


図 6. (a) KF と LuF_3 を化学量論組成である 3:1 で混合し、作製した K_3LuF_6 結晶。(b) KF を過剰に添加し、KF と LuF_3 を 3.6:1 の割合で混合し、作製した K_3LuF_6 結晶。



(b)

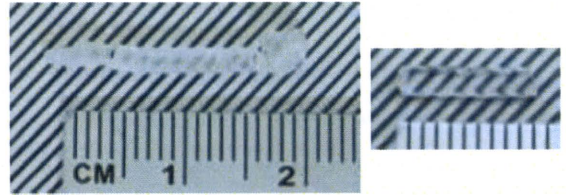


図 7. (a) チャンバー着脱型 $\mu\text{-PD}$ 法で育成した CeCl_3 結晶および (b) Ce 添加 LaBr_3 結晶。

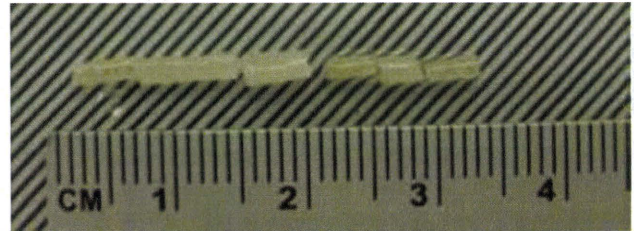
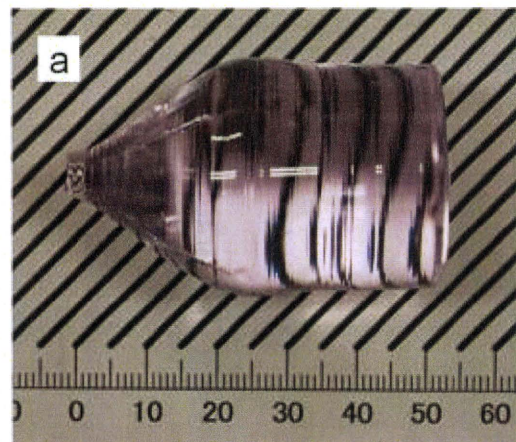


図 8. チャンバー着脱型 $\mu\text{-PD}$ 法で作製した SrI_2 単結晶。

また、光物性・放射線応答からのフィードバックの結果、最も特性の良かった $\text{Nd}:\text{LuLiF}_4$ 、 $\text{Nd}:\text{LuF}_3$ のバルク結晶作製も行ったので、この結果も記す。



図 9. Cz 法で作製した $\text{Nd}:\text{LuLiF}_4$ 単結晶



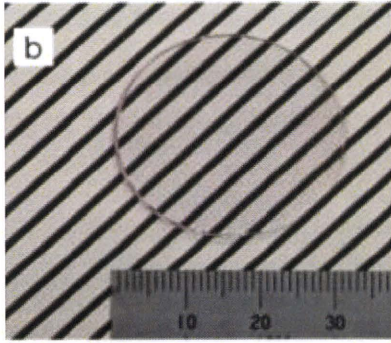


図10. TSSG 法で作製した Nd:LuF₃ バルク単結晶

C-2. 光物性の評価結果

有意な真空紫外発光が確認出来たものの結果を記す。

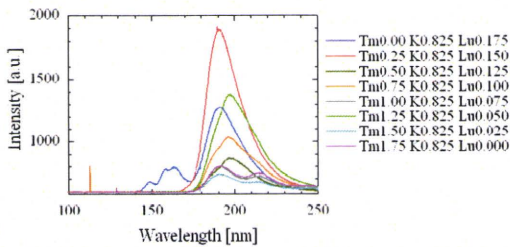


図 1 1 . Tm 添加 K₃LuF₆ 結晶の X 線励起発光スペクトル。

Tm: K₃LuF₆ シンチレータは、K サイトを一部、同じ一価陽イオンである Li や Na で置換することが可能である。図 12、図 13 にはこれらの元素置換を行った結果を示す。これらの結果を比較して分かる事は、Li 置換では発光強度が減少してしまう一方で、Na 置換においては発光強度が強まると言う結果が得られた。同様の検討は Nd、Er 等でも行ったが、Tm 添加材料が一番発光強度が高かった。

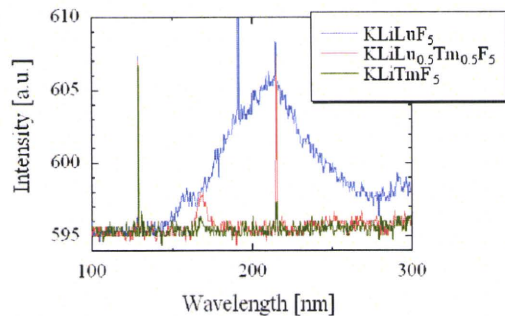


図 12 Tm 添加 KLuLiF₅ 系結晶の X 線励起発光スペクトル。

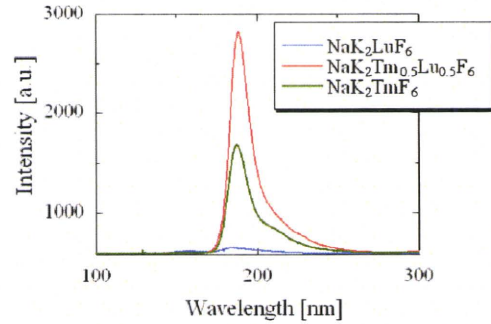


図 13 Tm 添加 NaK₂LuF₆ 系結晶の X 線励起発光スペクトル。

図 14 には Nd と Gd を共添加した LuLiF₄ シンチレータの発光スペクトルを示す。Nd のみ(青)に比較して、Gd を共添加することで、シンチレーション光の発光強度が増大する様子が見て取れる。

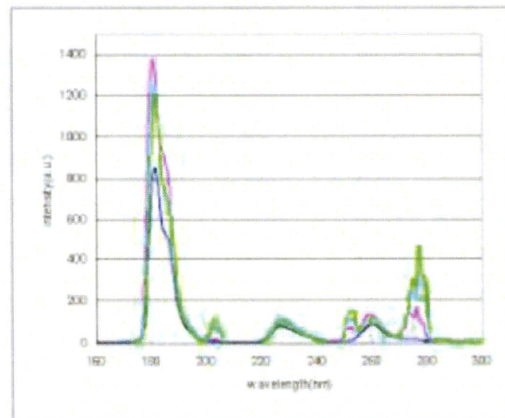


図 14. Nd と Gd を共添加した LuLiF₄ シンチレータの X 線励起発光スペクトル。Nd は 1mol% に固定しており、青が Nd のみ、ピンクが Gd 1%、水色が Gd 5%、緑が Gd 10% 共添加を行っている。

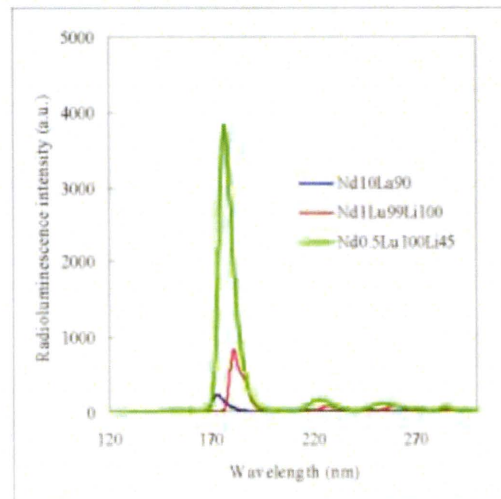


図 15. Nd:LuF₃ シンチレータの X 線励起発光スペクトル。

図 15. には Nd を添加した LuF₃ シンチレータの発光スペクトルを示す。当該材料は作製が困難であるために、これまで開発されてこなかったが、今回、我々はその開発に成功した。X 線照射時の発光スペクトルにおいては、初年度に開発した Nd:LaF₃ シンチレータの二桁上の発光強度を示した。

さらに図 16 には、同じく真空紫外域での発光が期待できる、Tm、Er 添加 LuF₃ の発光スペクトルを示す。どちらのシンチレータからも、160 nm 前後に比較的強い発光を検出することが出来た。

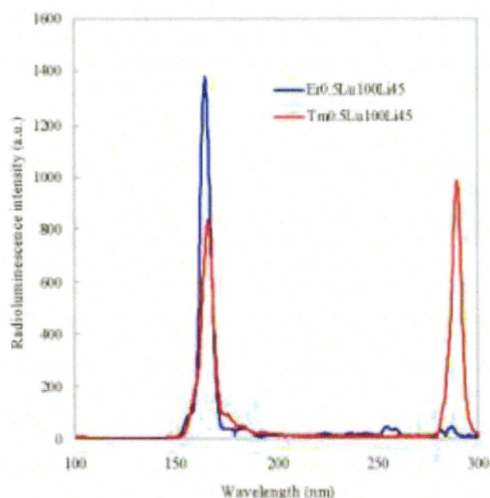


図 16 Tm (赤)および Er(青)を添加した LuF₃ シンチレータの X 線励起発光スペクトル。

これらの開発した結晶のうち、最も強い発光を示し、最も高エネルギー光子に対する反応断面積が大きい、Nd:LuF₃ 結晶は、後段のマイクロピクセルガス検出器とアセンブリして撮像試験を行うために、報告書内の順番は前後するが、チョクラスキー法でもって大型化の検討も行った。

C-2. 単素子で放射線応答評価結果

得られたサンプルの内、最も発光量の大きかった Nd:LuF₃ および他の LuF₃ 系統の波高値スペクトルを図 17 に示す。こちらの結果から、初年度に開発した Nd:LaF₃ を基準に取ることで、Nd:LuF₃ においては約 20 倍程度の発光量を示すことが分かった。注意すべき点はここで用いた Nd:LuF₃ はマイクロ引下法によって合成したサン

プルであるため、基準の Nd:LaF₃ に比べると、自己吸収は少ないと考えられる。また実際にガス検出器とアセンブリした場合には、Nd:LaF₃ に比べ長波長での発光となるため、検出器として動作させた場合には、数倍程度の発光量の向上に繋がる。

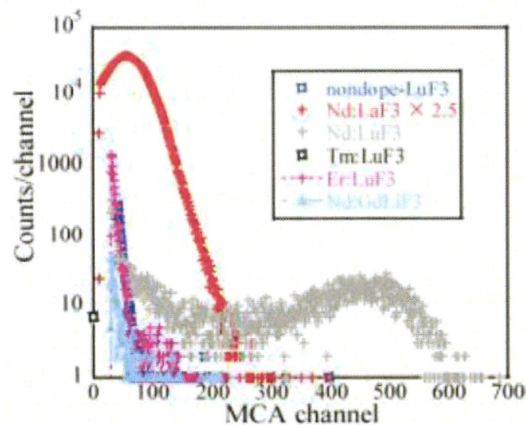


図 17. LuF₃ 系、Nd:GdLiF₄、Nd:LaF₃ の ²⁴¹Am 線源を用いた波高値スペクトル。Nd:LaF₃ はゲインが 2.5 倍となっている

図 18 には、最も高い発光量を示した Nd:LuF₃ の Nd³⁺ 5d-4f 遷移に伴う発光の波長分解した蛍光寿命ストリーク像を示す。典型的な Nd³⁺ の双曲線遷移と同様、10 ns 前後の高速な発光が主成分であった。これはガス検出器の応答に比較して十分早いため、そのメインデバイスとして利用することが可能であることを示している。

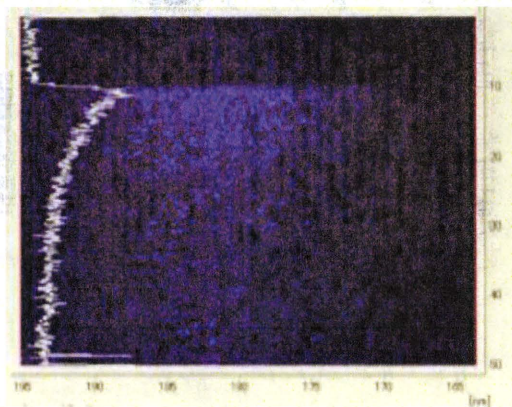


図 18. Nd:LuF₃ の X 線励起時の波長分解した蛍光

寿命のストリーク像。横軸が波長、縦軸が時間 (ns) を表す。

C-3. 二次元イメージング結果

本年度は、Nd:LaF₃の紫外線自己吸収を考慮し、昨年度よりもサイズの小さい 10×10×1 mm³ の結晶、および Nd:LuLiF₄ および Nd:LuF₃ 結晶を用いて、性能評価を実施した。

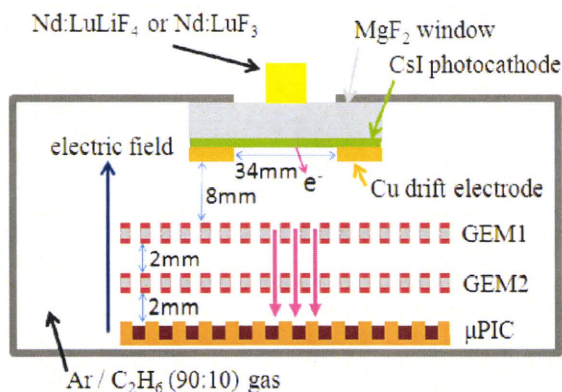


図 19. ガス検出器部分のイメージング性能をみるためのセットアップ概略。

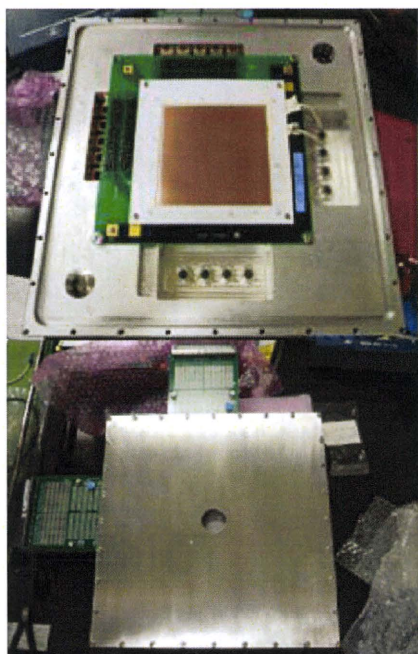


図 20. 図 19 のセットアップをガス封切容器に取り付けた様子。

X線はα線よりも透過するため、122keV X線の場合、結晶サイズが18×21×20 mm³ Nd:LaF₃結晶の時に比べて、10×10×1 mm³を透過型ガス検出

器と組み合わせた場合の検出効率は0.5倍と小さくなった。しかし10×10×1 mm³ Nd:LaF₃結晶の時に比べて、Nd:LuLiF₄およびNd:LuF₃結晶それぞれ同サイズのときには2.4倍および23倍と向上した。また、MgF₂の代わりにNd:LuLiF₄シンチレータ結晶を直接窓材として使用したときの検出効率は、MgF₂窓とNd:LaF₃シンチレータを組み合わせたときに比べて、23倍になった。

Nd:LuLiF₄ シンチレータ入射窓使用時のイメージングは図 14 に示し、α線源使用時と同様のイメージを X 線でも取得できることが示せた。

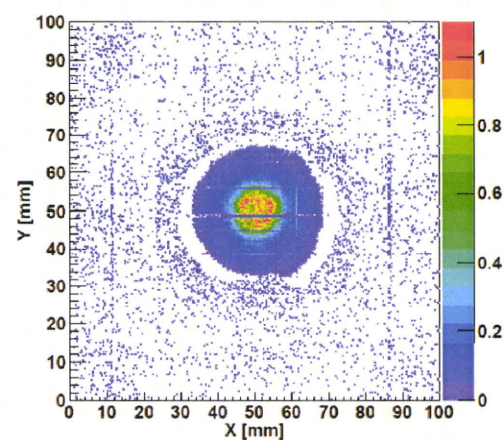
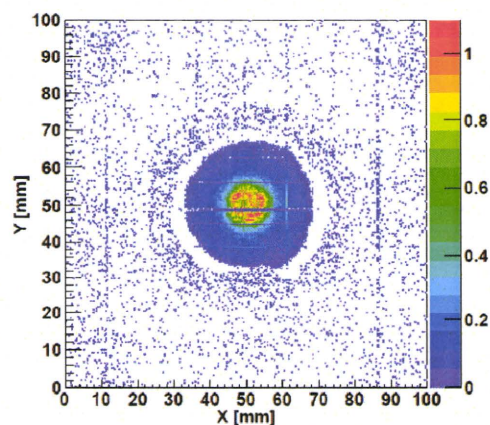


図 21. Nd:LuLiF₄ シンチレータによる入射窓にα線源 ²⁴¹Am (5.5 MeV) (上図) および X 線源 ⁵⁷Co (122 keV) (下図) を照射したときの 2 次元イメージ

D. 考察

以上のように、Nd 添加 LuF₃ シンチレータが、発光量および高エネルギー光子の相互作用断面積の観点から最も良い特性を示した。初年度に開発した Nd 添加 LaF₃ 結晶と比較し、積分型の評価では二桁上、パルス計測型の評価においても 1 桁上の発光量を示した。この理由としては、LaF₃ に比較して LuF₃ ではエネルギーを捕獲してしまう準位が少なく、エネルギー輸送効率が高いためであると考えられる。

Nd:LuLiF₄ および Nd:LuF₃ 結晶の開発により、本研究の目標は達成された。実際にこれらの真空紫外発光シンチレータをガス検出器と組み合わせてイメージング検出にも成功した。

昨年度からの検出効率の向上を以下の表にまとめる。

(表 1) 検出効率の向上

受光面に接続した結晶とそのサイズ	受光窓	昨年度からの向上比
Nd:LaF ₃ 18×21×20 mm ³	MgF ₂ 窓 (非シンチレータ)	1 倍 (昨年度)
Nd:LuF ₃ 10×10×1 mm ³	同上	1.8 倍

Nd:LuLiF ₄ 10×10×1 mm ³	同上	2.9 倍
Nd:LuF ₃ 10×10×1 mm ³	同上	34 倍
なし	Nd:LuLiF ₄ シンチレータ結晶受光窓の導入	11 倍

E. 結論

今年度の開発においては、新規材料である、Nd 添加 LuF₃ 結晶シンチレータが最も良い特性を示した。当該組成でもってチョクラルスキー法、TSSG 法による大型化、高品質化を達成し、最終的に実際にこれらの真空紫外発光シンチレータをガス検出器と組み合わせてイメージング検出にも成功した。

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下げ (μ -PD) 法を用いた。さらに、良好な光学特性、放射線応答を示した一部のシンチレータ結晶に関しては、チャンバー型チョクラルスキー(Cz)法による大口径化技術の確立を行った。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、既に開発したチャンバー着脱型 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、 $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x\text{F}_2$ ($x = 1/6, 1/4, 1/3$)、Nd5%添加 $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x)\text{F}_2$ [$(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x\text{Nd}_y)\text{F}_2$ ($x = 1/6, 1/4, 1/3, y = 0.05$)], K_3LuF_6 , 0.1, 0.5, 1%Nd: K_3LuF_6 [$\text{K}_3(\text{Lu}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{F}_6$ ($x = 0.001, 0.005, 0.01$)], 0.5, 5%Er: K_3LuF_6 [$\text{K}_3(\text{Lu}_{1-x}\text{Er}_x)\text{F}_6$ ($x = 0.005, 0.05$)], 0.5, 5, 20, 30, 40, 50%Tm: K_3LuF_6 [$\text{K}_3(\text{Lu}_{1-x}\text{Tm}_x)\text{F}_6$ ($x = 0.005, 0.05, 0.2, 0.3, 0.4$)]の単結晶育成に成功した。作製した結晶は粉末X線回折測定により相の同定を行い、X線ロックアップ測定により結晶性を評価した。Kを含有するシンチレータ結晶においては、結晶育成中のKの揮発分を考慮して仕込組成をK過剰にすることにより、白濁のない結晶育成に成功した。また、チャンバー型Cz装置において、1インチ径を有するNd10%: CaF_2 バルク単結晶の育成に成功した。育成したバルク結晶は、 μ -PD法で育成した結晶と遜色ない特性を示し、育成速度を1 mm/hにすることでクラックが無く、歪みが少ない結晶となることが明らかとなった。

フッ化物以外のハロゲン化物（ヨウ化物）の結晶作製では、チャンバー着脱型 μ -PD装置により新たに吸湿性の高い SrI_2 の結晶作製に成功し、昨年度作製を行ったCe添加 LaBr_3 シンチレータ単結晶に関してその光学特性評価、放射線応答評価を行った。

A. 研究目的

本分担研究では、「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」を課題として、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目標に研究を行った。その研究開発方法として、これまで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)法を用いて広範囲な材料探索を行った。さらに、昨年度までに探索を行ったシンチレータ単結晶の中において比較的良好な特性を示した試料に限って、チャンバー型チョクラルスキー炉によるバルク単結晶の育成を試みた。

昨年度までは、 μ -PD 法を用いた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、チャンバー型フッ化物用が 2 台、フッ化物以外のハロゲン化物用が 1 台であり、本年度も従来の結晶育成法の数倍から数百倍もの育成速度を利用して、シンチレータ単結晶材料探索を行った。

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、昨年同様 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、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 Nd^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} 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従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た。

上記の μ -PD 法は高速の結晶育成速度から材料探索手法として最適であるが、小さな単結晶棒しか得られない。これは、育成した結晶の光学特性、放射線応答等の評価には十分な大きさであるが、開発したシンチレータ結晶の実用化・量産化を考えた際には、その単結晶の大口径化が重要となってくる。したがって、今年度は単結晶の大口径化も見据えた研究開発を行った。具体的には、フッ化物シンチレータ結晶育成専用のチャンバー型 Cz 炉を用いて約 1 インチ径のバルク単結晶を引き上げることにより、バルク単結晶育成を行った。

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。したがって、フッ化物バルク単結晶の育成には、チャンバー型 Cz 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。

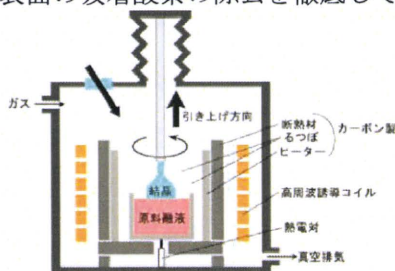


図 1. フッ化物バルク結晶育成に用いたチャンバー型 Cz 法の上)概念図および(下)実際の装置の概観。

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、既に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ば、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。さらに、ハロゲン化物結晶の評価もフッ化物シンチレータ結晶と同様に、育成した結晶の切断および光学研磨が必要となるが、その高い吸湿性のため通常の大気中での切断、研磨は困難である。そこで、切断・研磨専用のグローブ

ボックスを導入し、そのグローブボックス内にダイヤモンドブレードソーおよび自動研磨機を入れることにより吸湿性の高いハロゲン化物の切断・研磨技術の確立を行った。

B. 研究方法

フッ化物シンチレータ結晶に関しては、チャンバー型 μ -PD 法を用いて、 $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x\text{F}_2$ ($x = 1/6, 1/4, 1/3$)、Nd5%添加($\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x$)F₂ [($\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_{x-y}\text{Nd}_y$)F₂ ($x = 1/6, 1/4, 1/3, y = 0.05$)]、K₃LuF₆、Nd0.1, 0.5, 1%添加 K₃LuF₆ [K₃(Lu_{1-x}Nd_x)F₆ ($x = 0.001, 0.005, 0.01$)]、Er0.5, 5%添加 K₃LuF₆ [K₃(Lu_{1-x}Er_x)F₆ ($x = 0.005, 0.05$)]、Tm0.5, 5, 20, 30, 40, 50 添加 K₃LuF₆ [K₃(Lu_{1-x}Tm_x)F₆ ($x = 0.005, 0.05, 0.2, 0.3, 0.4$)]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 NaF、KF、CaF₂、NdF₃、EuF₃、TmF₃、ErF₃、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 $\phi 2$ 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 0.01 mm/min 程度で結晶成長を行った。さらに、チャンバー型 Cz 法を用いて Nd10% 添加 CaF₂ [(Ca_{0.9}Nd_{0.1})F_{2.1}]バルク単結晶の育成を行った。

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 線ロックングカーブ(XRC)測定による結晶性評価を行った。また、TG-DTA や SEM/EDS を用いた示唆熱重量分析および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に関しては、昨年度吸湿性が高く高発光量を示す CeCl₃、Ce 添加 LaBr₃ 作製を行ったため、その光学特性・放射線応答評価を行った。上記したように、ハロゲン化物結晶の評価にはグローブボックス内での切断・研磨が必要であり、Ar 雰囲気下で酸素濃度および水分濃度が 1 ppm 以下に制御されたグローブボックスを導入した。そのグローブボックス内での切断・研磨には、水溶性の溶媒は使用できないため、100%の合成油を使用した。また、新たにヨウ化物である SrI₂(>3N)の結晶育成技術の確立も行った。

C. 研究結果

C-1. フッ化物シンチレータ単結晶の作製

昨年度、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 ($\text{Nd}:\text{CaF}_2$) 単結晶を作製したが、その中でも $\text{Nd}10\%:\text{CaF}_2$ が最適な Nd 添加濃度であることが明らかとなったため、本年度は本結晶の大型バルク結晶育成技術の確立を行った。大型バルク結晶育成技術の確立は、シンチレータ結晶を実用化する上で必須の課題である。育成したバルク単結晶の物性は、前年度に μ -PD 法で育成した $\text{Nd}10\%:\text{CaF}_2$ 結晶の結果と比較を行った。

前記したチャンバー型 Cz 法でバルク単結晶育成を行った結果得られた $\text{Nd}10\%:\text{CaF}_2$ 単結晶を図 2(a) に示した。図 2(a) の上のバルク単結晶は、引き上げ速度 3 mm/h で結晶育成を行った $\text{Nd}10\%:\text{CaF}_2$ 単結晶 ($\text{Nd}:\text{CaF}_2 [3 \text{ mm/h}]$) であり、下のバルク単結晶は、引き上げ速度 1 mm/h で結晶育成を行った $\text{Nd}10\%:\text{CaF}_2$ 単結晶 ($\text{Nd}:\text{CaF}_2 [1 \text{ mm/h}]$) である。育成中の軸回転速度は 15 rpm であり、どちらの単結晶とも約 1 インチの直径を有している。種結晶には、 CaF_2 単結晶を用いた。

$\text{Nd}:\text{CaF}_2 [3 \text{ mm/h}]$ 単結晶では、結晶の肩の部分に無数のクラックが生じており、さらに胴部分においても僅かに内部にクラックが確認された。一方、 $\text{Nd}:\text{CaF}_2 [1 \text{ mm/h}]$ 単結晶では、そのような結晶内のクラックは確認されなかった。それぞれの $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 単結晶をひずみ検査機によって結晶内歪みを観察した結果が図 2(b) である。 $\text{Nd}:\text{CaF}_2 [3 \text{ mm/h}]$ 単結晶では、明確な歪み（写真内で色が変化している部分）が確認されたのに対して、 $\text{Nd}:\text{CaF}_2 [1 \text{ mm/h}]$ 単結晶では、大幅に歪みが低減していることが明らかとなった。これらの結果は、バルク単結晶の肩の部分をなだらかにしたことにより、 $\text{Nd}:\text{CaF}_2 [1 \text{ mm/h}]$ 単結晶では、シードタッチに伴って生じた結晶内クラックが結晶育成にしたがって、徐々に取り除かれていったことに起因している。さらに、引き上げ速度を遅くしたことで結晶内の歪みも育成中に緩和されやすくなったことが示唆される。以上の結果により、結晶内クラックが無く、結晶内歪みの少ない $\text{Nd}10\%:\text{CaF}_2$ 単結晶の育成に成功した。

得られたバルク単結晶は、その後の結晶性評価、組成分析、光学特性、放射線応答評価のために $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ のサイズに切断した後、光学研磨を行った(図 2(c))。特に、クラックがなくなった $\text{Nd}:\text{CaF}_2 [1 \text{ mm/h}]$ 単結晶では、 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ の平板状の $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 単結晶が、結晶育成方向に対して複数枚得られた。

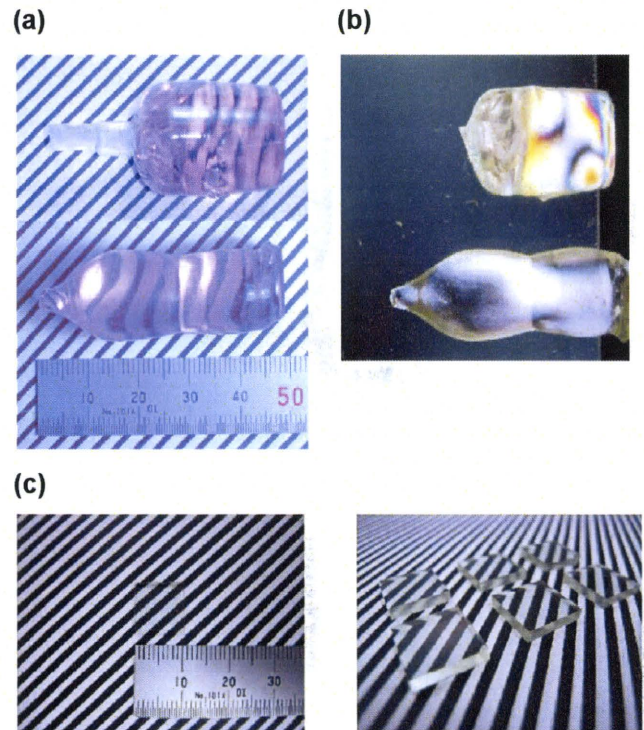


図 2. (a) Cz 法により作製した 1 インチ径 $\text{Nd}10\%:\text{CaF}_2$ 単結晶。下：引き上げ速度 3 mm/h 、上：引き上げ速度 1 mm/h 。

(b) 歪み検査機による各 $\text{Nd}10\%:\text{CaF}_2$ 単結晶の外観。
(c) バルク $\text{Nd}10\%:\text{CaF}_2$ 単結晶から切断し両面研磨した薄板試料。

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、粉末 XRD 測定を行った。どちらのバルク単結晶試料においても不純物のピークは見られず、全てのピークがフッ化カルシウムの空間群 $Fm\bar{3}m$ で同定されたため、 $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ の単相であることが確認できた(図 3(a))。

また、各 $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 単結晶の結晶性を調べるために、結晶切断面の XRC 測定を行った(図 3(b))。 $\text{Nd}:\text{CaF}_2 [3 \text{ mm/h}]$ 、 $\text{Nd}:\text{CaF}_2 [1 \text{ mm/h}]$ のどちらの単結晶においても明確な 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 $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 単結晶が作製できたことを確認した。さらに、その XRC の半値幅を調べたところ、 $\text{Nd}:\text{CaF}_2 [3 \text{ mm/h}]$ 単結晶では 59.9 arcsec となり、比較的良好な結晶性を有していることが確認できた。さらに、 $\text{Nd}:\text{CaF}_2 [1 \text{ mm/h}]$ 単結晶では、半値幅が 48.6 arcsec となり、肩部分をなだらかにし、引き上げ速度を遅くしたことで、 $\text{Nd}:\text{CaF}_2 [3 \text{ mm/h}]$ 単結晶よりもさらに結晶性が向上したことが明らかとなった。

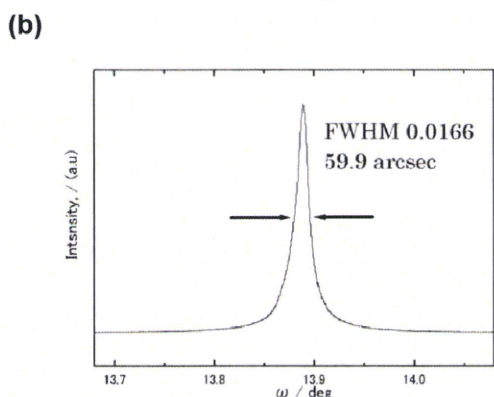
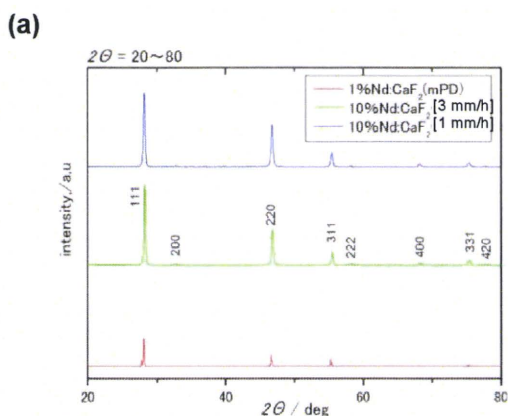


図3. (a) Cz法で作製したNd10%:CaF₂単結晶の粉末XRD. (b) Nd10%:CaF₂ [3 mm/h] 単結晶のX線ロックカーブとその半値幅。

単結晶育成においては、仕込み組成と単結晶内の濃度が異なることがあり、これは、結晶育成時の偏析現象の影響である。したがって、今回育成したNd10%:CaF₂単結晶においても、その光学特性・放射線応答評価の結果を議論するには、結晶内に実際に添加されたNd濃度を調べる必要がある。そこで、切断研磨したNd10%:CaF₂単結晶のSEM/EDX測定を行った。図4は、横軸に固化率(結晶育成率)、縦軸に結晶中のNd濃度を仕込み組成で割った値になっている。さらに、得られた結果に関しては、Cz法で育成した結晶内不純物濃度の偏析状態を表すのに一般的に用いられている(1)の式を用いて解析を行った。

$$\frac{C_s}{C_0} = k_{eff}(1-g)^{k_{eff}t} \quad (1)$$

ここで、 C_s :結晶中の濃度、 C_0 :仕込み濃度、 k_{eff} :実効偏析係数、 g :固化率となっている。EDXによって測定した結晶内のNd濃度と、それを(1)の式でフィッティングを行った結果を図4に示した。多少のばらつきが見られるものの、ほとんどの部分において C_s/C_0 が約1を示しており、仕込み組成と結晶内濃度がほぼ一致していることが明らかとなった。さらに、固化率が大きくなるにつれて、結晶中のNd濃度がわずかに増加しており、フィッティングの結果、実効

偏析係数はNd:CaF₂ [3 mm/h]で0.966、Nd:CaF₂ [1 mm/h]で0.978となった。

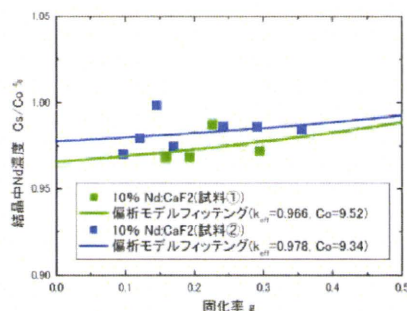


図4. Cz法で育成したNd:CaF₂単結晶の結晶中Nd濃度。

Cz法で作製したNd:CaF₂単結晶の透過率測定では、 μ -PD法で作製した試料が85%程度の透過率を示しているのに対し、Cz法で作製した試料については共に90%程以上の高い透過率を示した(図5)。Nd³⁺イオンによる吸収ピークは、 μ -PD法で作製した試料同様にCz法で育成したNd:CaF₂単結晶においても確認できた。また、ラジオルミネッセンススペクトルの測定結果では、 μ -PD法、Cz法で育成したそれぞれのNd:CaF₂単結晶において大きな違いは見られなかった。さらに、 μ -PD法で作製した低濃度Nd添加CaF₂単結晶に見られた275 nm付近のSTE由来の発光は、Cz法で作製したNd:CaF₂単結晶において確認されず、VUV領域における発光量の増加が期待される。

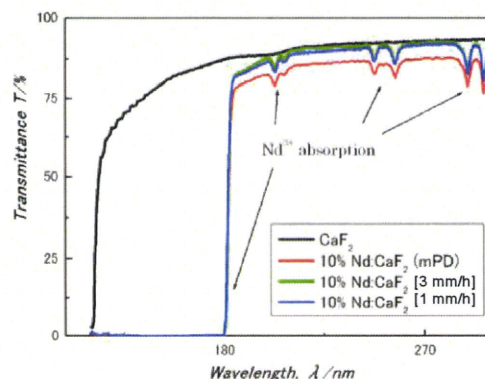


図5. Cz法で作製したNd10%:CaF₂単結晶の透過率。

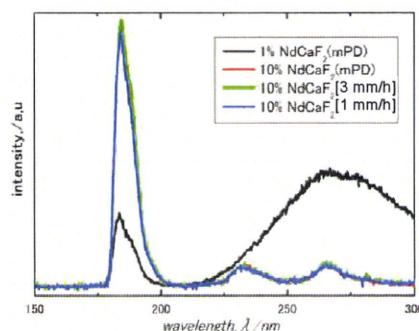


図6. Cz法で作製したNd10%:CaF₂単結晶のラジオルミネッセンス。

さらに、本年度も引き続き高速結晶作製法である μ -PD 法を用いて更なる新規フッ化物シンチレータの材料探索を行った。昨年度は、Nd 濃度や Na の割合を様々な変化させた $(\text{Na}_{0.425+x}\text{Lu}_{0.575-x-y}\text{Nd}_y)\text{F}_{2.15-2x}$ を作製し、その VUV 領域での発光が確認できた。本年度は、上記物質を基に、 $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x)\text{F}_2$ に着目し、Nd 添加による VUV シンチレータ結晶の作製を行った。CaF₂ はシンチレータ用の母結晶として考えた場合、広いバンドギャップに起因して UV から VUV 領域まで高い透過率をもつだけでなく、発光中心まで高効率にエネルギーを輸送する特徴を有するが、密度が 3.18 g/cm³ と小さく、有効原子番号 Z_{eff} も 17 と小さい。したがって、光電吸収による阻止能 ρZ_{eff}^4 が低く、高エネルギー光子検出には不適であった。

この欠点を克服するために、本研究では NaF - CaF₂ - LuF₃ 固溶体結晶の作製を試みた。Lu は原子番号が 71 と大きく、Lu を含む化合物は密度も高いため、阻止能の大幅な改善が見込める。

本研究では NaF - CaF₂ - LuF₃ 固溶体を作製するため、NaF - CaF₂ - LuF₃ 固溶体単結晶を $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x\text{F}_2$ ($x = 1/6, 1/4, 1/3$) という形で組成比を変えて μ -PD 法によって作製した。

μ -PD 法により作製した $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x\text{F}_2$ ($x = 1/6, 1/4, 1/3$) 単結晶の外観写真を図 7 に示した。作製した結晶は、育成の際に融液が安定せず、多少いびつな形状となった。作製した結晶の大部分は透明で可視的な欠陥は見られないものの、育成前半部分では表面に析出相が観察された。

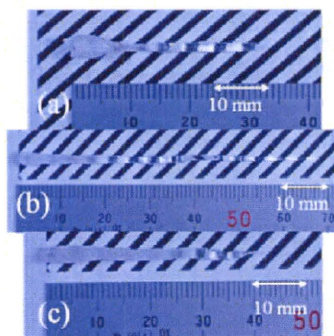


図 7. μ -PD 法で育成した $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x\text{F}_2$ (a: $x = 1/6$, b: $x = 1/4$, c: $x = 1/3$) 単結晶。

作製した結晶は CaF₂ 型の固溶体であり、Ca²⁺ のサイト (8 配位) の Ca²⁺ の一部を Na⁺ と Lu³⁺ で置換した構造を有している。各試料の相を同定するため粉末 XRD 測定を行った(図 8)。全ての結晶で、CaF₂ の X 線回折ピークに 200 の回折ピークが加わった回折パターンを示し、不純物のない目的の物質が得られたことを確認することができた。X 線回折パターンから、計算した格子定数の結果を図 8(b) に示した。 $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x\text{F}_2$ の格子定数は $x = 1/4$ で最小値を示しており、イオン半径のみでは説明できない結果を示

した。本結果に関する議論には、さらなる研究が今後必要であると思われる。

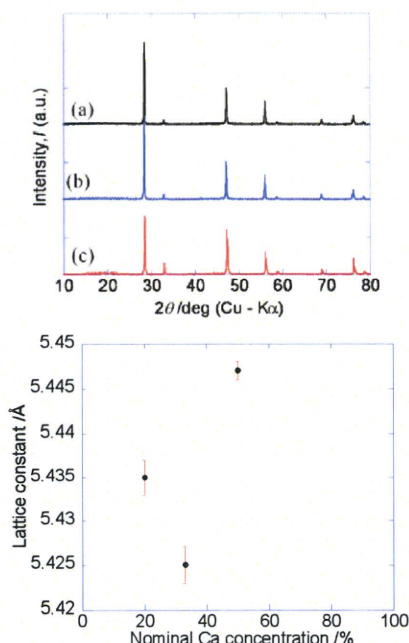


図 8. (上) $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x\text{F}_2$ (a: $x = 1/6$, b: $x = 1/4$, c: $x = 1/3$) 結晶の粉末 XRD パターン。(下) $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x\text{F}_2$ (a: $x = 1/6$, b: $x = 1/4$, c: $x = 1/3$) 結晶の仕込み組成での Ca の割合に対する格子定数変化(Ca%+Na%+Lu%=100)。

シンチレータの母結晶として評価する際に重要である阻止能を計算する上で、まずはそれぞれのサンプルの密度を測定した。密度はサンプルを浸す液体を純水としたアルキメデス法により測定した。各結晶試料の密度は $x = 1/6, 1/4, 1/3$ に対して 4.52, 4.88, 5.16 g/cm³ と、CaF₂ の 3.18 g/cm³ に対して高い値を示した。これを基に計算した γ 線などの放射能に対する光電吸収による阻止能 ρZ_{eff}^4 は $x = 1/6, 1/4, 1/3$ に対して $4.68 \times 10^7, 6.17 \times 10^7, 7.34 \times 10^7$ と、CaF₂ の 2.71×10^5 に対して 100 倍以上の高い値を示した。

これまでの結晶育成結果および物性評価によって、 $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x)\text{F}_2$ がシンチレータホスト材料として良好であることが明らかとなったため、Nd を 5% 添加した $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x)\text{F}_2$ 結晶 ($x = 1/6, x = 1/4, x = 1/3$) を作製した。

作製した $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x\text{Nd}_y)\text{F}_2$ ($x = 1/6, 1/4, 1/3; y = 0.05$) 単結晶の外観写真を図 9 に示した。作製した結晶は、 $x = 1/6$ を除き育成の際に融液が安定せず、多少いびつな形状となった。作製した結晶の大部分は透明で可視的な欠陥は見られなかった。これらのサンプルの透明な部位を切り取って $1 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$ のサイズに光学研磨し、光学測定、放射線応答評価等を行った。また、切り取った部位にできるだけ近い位置の結晶をすりつぶして粉末にし、粉末 XRD 測定によりそ

の相や格子定数を評価した。

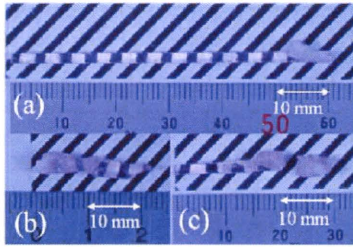


図9. μ -PD 法で作製した $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_{x-y}\text{Nd}_y)\text{F}_2$ (a: $x = 1/6$, b: $x = 1/4$, c: $x = 1/3$; $y = 0.05$) 単結晶。

作製した結晶の相を確認するため各試料の粉末 X 線回折測定を行った(図 10(a))。それぞれ CaF_2 の X 線回折ピークに 200 の回折ピークが加わった回折パターンをとっており、不純物なく目的の物質が得られたことを確認することができた。また、Nd を添加していないものと同様に 200 のピーク強度が x の大きいもの、つまり、Lu の割合が多い結晶試料でより大きくなっている様子を確認することができた。

得られた回折パターンから、計算した格子定数を図 10(b) に示した。Nd を無添加の $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x\text{F}_2$ と同様に格子定数は $x = 1/4$ で最小値を取るという結果が得られた。また、 Lu^{3+} が一部 Nd^{3+} に置き換わったため、格子定数が 0.5% 程度 Nd を添加していない試料と比べて大きくなった。この結果は、Nd が Lu をある程度置換していることを示している。

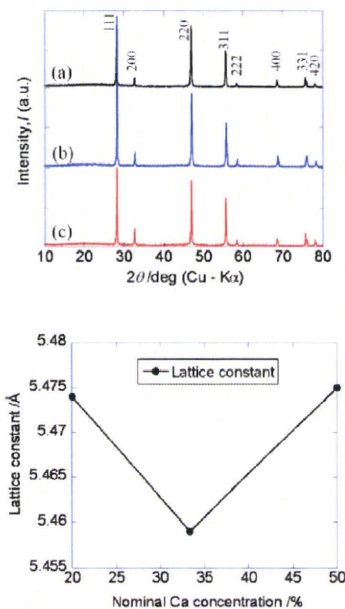


図 10. (a) $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_{x-y}\text{Nd}_y)\text{F}_2$ (a: $x = 1/6$, b: $x = 1/4$, c: $x = 1/3$; $y = 0.05$) 結晶の粉末 XRD パターンおよび (b) $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_{x-y}\text{Nd}_y)\text{F}_2$ ($x = 1/6$, $x = 1/4$, $x = 1/3$; $y = 0.05$) 結晶の仕込み組成での Ca の割合に対する格子定数変化。

次に、KF をベースとした母結晶の中でも、結晶作製及び光学特性に関してこれまで報告のない K_3LuF_6 結晶の作製を行った。本物質は Lu が γ 線に対して高い放射線阻止能を有しており、化合物である K_3LuF_6 の有効原子番号 ($Z_{\text{eff}} = 66$) が大きいことが特徴として挙げられる。Lu のサイトに希土類元素を置換することが可能であるため VUV 領域で発光特性を有すると考えられる、 Nd^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} の 3 元素を添加し、その結晶育成を行った。

μ -PD 法によって直径 2.0-3.5 mm の K_3LuF_6 結晶の作製に成功したが 作製した結晶は図 11(a)に示すようにほとんど透過性を有していないことが分かる。この試料の粉末 XRD 測定を行ったところ(図 12)、一部の回折ピークが K_3LuF_6 (単斜晶系, $\text{P}2_1/\text{n}$)で同定でき、格子定数が $a = 8.931 \text{ \AA}$, $b = 6.498 \text{ \AA}$, $c = 6.279 \text{ \AA}$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90.74^\circ$)となったものの、不純物として KLu_2F_7 の存在することが明らかとなったため、結晶育成中に KF が揮発したために育成結晶において K が不足したことが示唆された。したがって、KF 過剰の組成から K_3LuF_6 結晶を作製した(図 11(b))。作製した結晶は、化学量論組成($3\text{KF}:1\text{LuF}_3$)から作製した結晶とは異なり、透過性を有する結晶が得られ、粉末 XRD パターンにより K_3LuF_6 単相であることが確認できた(図 12)。

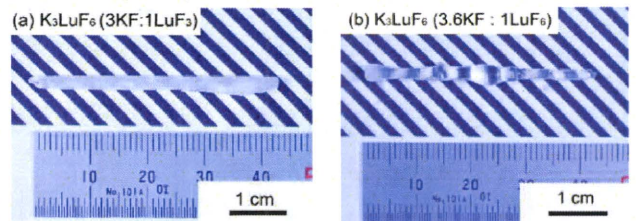


図 11. (a) KF と LuF_3 を化学量論組成である 3:1 で混合し、作製した K_3LuF_6 結晶。(b) KF を過剰に添加し、KF と LuF_3 を 3.6:1 の割合で混合し、作製した K_3LuF_6 結晶。

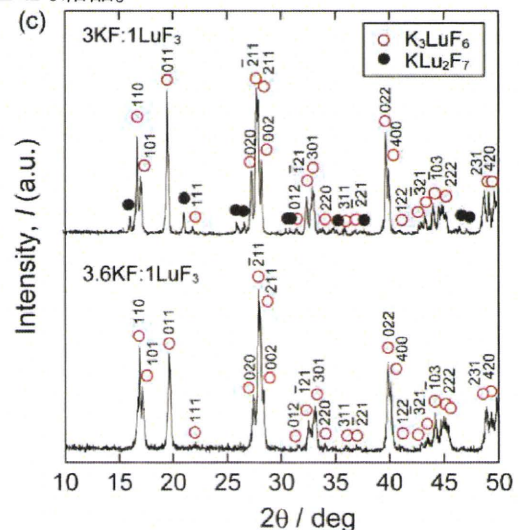


図 12. 育成した K_3LuF_6 結晶の粉末 XRD パターン。

引き下げ後の K_3LuF_6 結晶内に可視的なクラックが確認されたため、 K_3LuF_6 融液が引き下げにより結晶化した後に構造相転移が生じている可能性が考えられた。そこで、融点以下の温度域における相転移の有無を調べるために、 K_3LuF_6 結晶の TG-DTA 測定を行った(図 13)。降温過程において 3 つの急峻な発熱ピークが観測された。995 °C における最大のピークは凝固過程における一次の相転移に起因し、二つ目の 750 °C と 250 °C のピークは構造相転移に伴う二次の相転移に起因すると考えられる。このため K_3LuF_6 内においてみられたクラックは、結晶化後に生じる構造相転移によって生じたことが示唆された。また昇温過程における 500 °C 以上の TG の減少は KF の揮発による影響を受けていると考えられる。

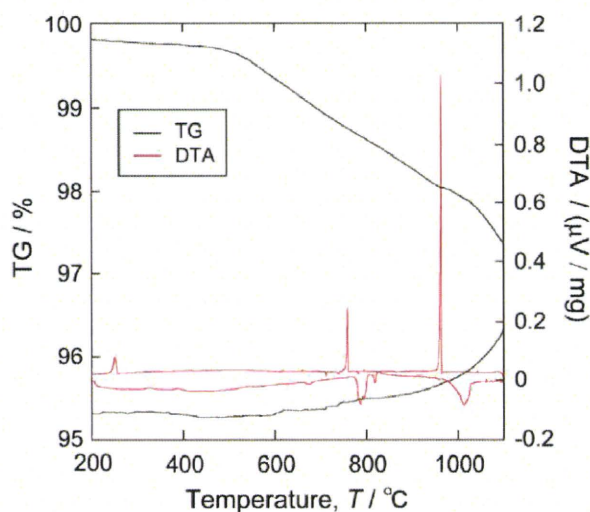


図 13. K_3LuF_6 結晶の TG-DTA パターン。

μ -PD法で育成した Nd0.1, 0.5, 1%: K_3LuF_6 , Er0.5, 5%: K_3LuF_6 , Tm0.5, 5, 20, 30, 40, 50%: K_3LuF_6 結晶を図 14 に示した。これらの試料では作製中の KF による揮発を補うため、母結晶の KF 及び LuF_3 の混合比は KF 過剰である 3.6:1 とした。作製したままの結晶では Er0.5%, 1%Nd: K_3LuF_6 を除き、作製方向に沿って高い透過性を有する結晶が得られた。Er0.5% および Nd 1%: K_3LuF_6 では研磨後の結晶において透過性を示した。

作製後の結晶では全て、育成初期の部分 (0 ~ 10 mm 付近) において高い潮解性を示し、大気中で白濁し、透過性を失うことが分かった。KF は大気中において潮解性が高いことから、作製初期の部分では結晶育成の際に KF の揮発を補うために仕込組成において過剰に添加した KF が含まれている可能性が考えられる。

作製した Nd: K_3LuF_6 及び Er: K_3LuF_6 結晶の粉末 XRD パターンを図 15 に、Tm: K_3LuF_6 結晶の粉末 XRD パターンを図 16 に示した。Nd: K_3LuF_6 では Nd1, 0.5%Nd: K_3

LuF_6 において K_3LuF_6 で見られた K_3LuF_6 相 (α - K_3LuF_6) に加えて構造の異なる K_3LuF_6 (β - K_3LuF_6) の相が得られた。

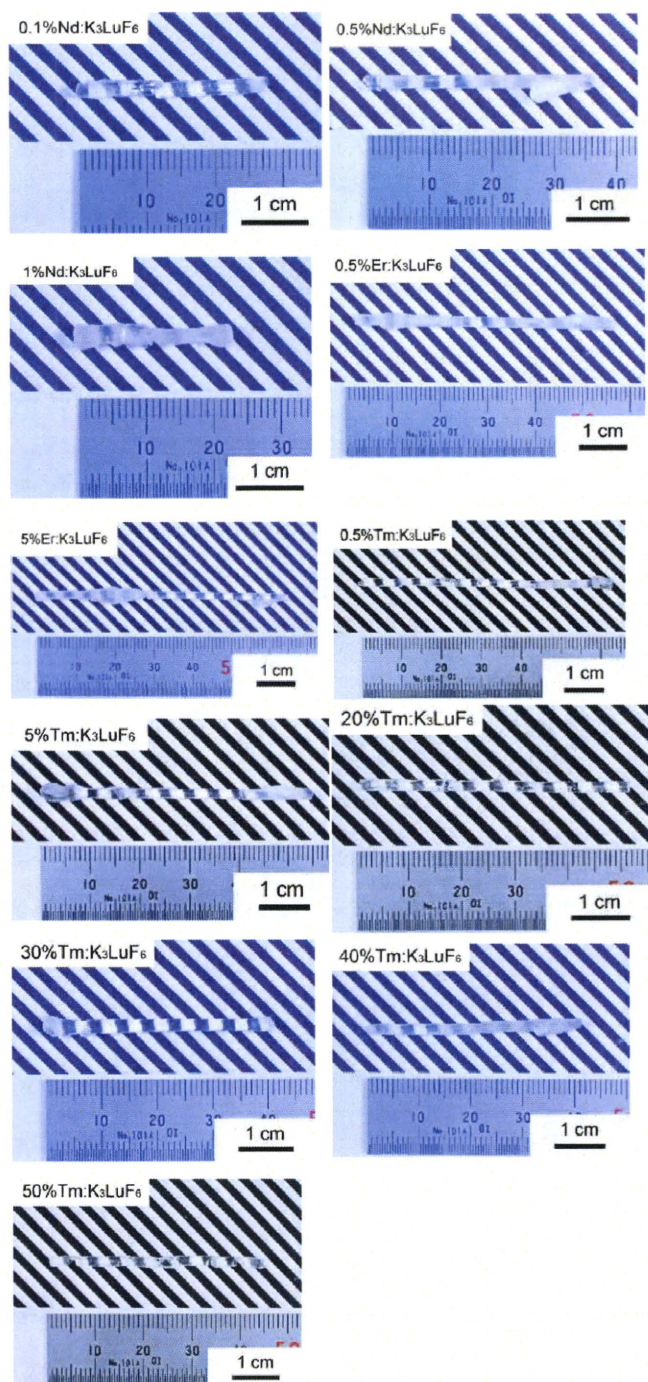


図 14. Nd 0.1, 0.5, 1%: K_3LuF_6 , Er0.5, 5%Er: K_3LuF_6 , Tm0.5, 5, 20, 30, 40, 50%Tm: K_3LuF_6 結晶。

さらに Nd0.1%:K₃LuF₆ では Nd0.5, 1% Nd:K₃LuF₆ に比べて β-K₃LuF₆ 相が支配的であった。この第二相は TG-DTA に見られた構造相転移に起因すると考えられる。K₃LuF₆ では見られなかったβ-K₃LuF₆ 相は α-K₃LuF₆ 相とは異なり、斜方晶の結晶系に属するため、粉末 XRD パターンにおいて見られたβ-K₃LuF₆ の相は斜方晶への相転移に起因すると推測される。

Er及びTm:K₃LuF₆ についてもNd:K₃LuF₆ と同様に α-K₃LuF₆ に加えてβ-K₃LuF₆ の相が確認できた。Tmに関してはTm0.5, 5%:K₃LuF₆ ではβ-K₃LuF₆ の存在する割合が少なかったが、20%以上Tmを添加した試料ではβ-K₃LuF₆ の相が支配的になっていることが分かる。

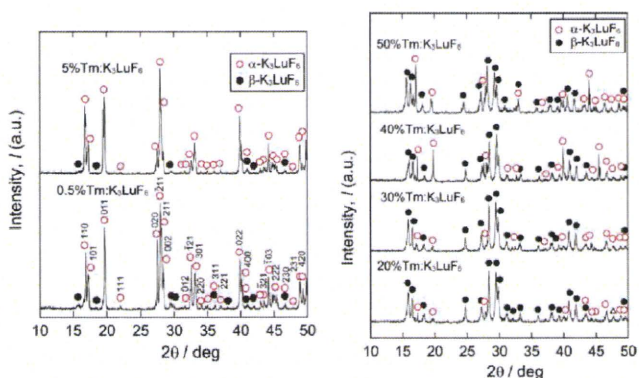


図 15. Nd0.1, 0.5, 1%:K₃LuF₆, Er0.5, 5%:K₃LuF₆ 結晶の粉末 XRD パターン。

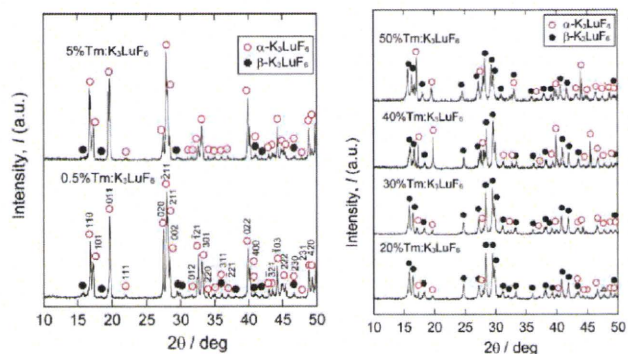


図 16. Tm0.5, 5, 20, 30, 40, 50%:K₃LuF₆ 結晶の粉末 XRD パターン。

得られた結晶内では可視的なクラックが存在しているがこれはK₃LuF₆と同様、作製中における構造相転移に起因するものと考えられる。Tm5%:K₃LuF₆におけるTG-DTAのパターンを図17に示した。Tm5%:K₃LuF₆においても二次の相転移が存在することが確認できた。

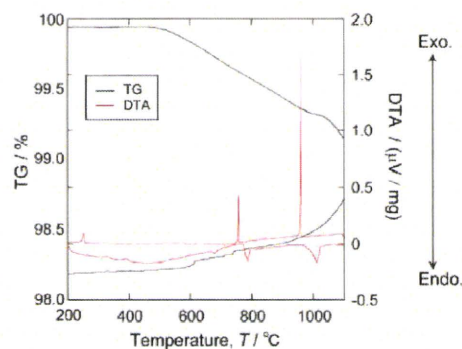


図 17. 0.5%Tm:K₃LuF₆ 結晶の TG-DTA パターン。

希土類を添加した結晶の中でも可視的な欠陥が少なく、XRDパターンにおいて第二相の存在する割合が少ない、Tm0.5%:K₃LuF₆を用いて結晶性の評価を行った。得られたX線ロックンカーブの結果を図18に示した。ロックンカーブの解析には(022)からの回折ピークを選択した。ピークの半値幅は652 arcs ecとなり、Tm:BaF₂やNd1%, Tm1%:LaF₃などの結晶試料の半値幅に比べて一桁大きな値を示した。また得られたピークは非対称であることが見て取れる。この結晶性の低さは結晶作製時における構造相転移の際に生じた、結晶内における欠陥や双晶等による影響が原因として考えられる。

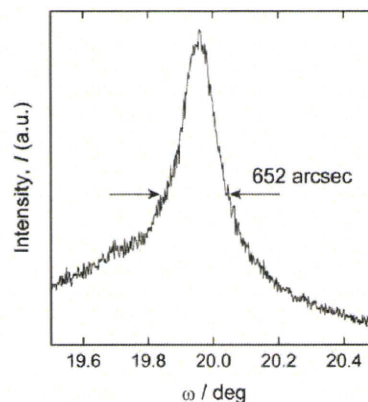


図 18. (022)回折ピークに対する 0.5%Tm:K₃LuF₆ 結晶の X 線ロックンカーブ。

C-2. ハロゲン化物単結晶作製装置による結晶育成

本研究課題において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、結晶育成を行った塩化物 CeCl_3 単結晶(図 19(a))、臭化物 Ce 添加 LaBr_3 単結晶(図 19(b))の光学特性評価、放射線応答評価を行った。また、本育成装置を用いてヨウ化物である SrI_2 単結晶育成も行った。

まず、前年度育成を行った塩化物の CeCl_3 および臭化物の Ce 添加 LaBr_3 単結晶に関して、その物性評価を行った。

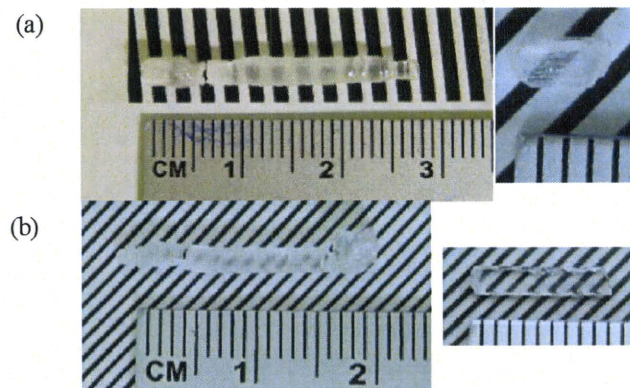


図 19. (a)チャンバー着脱型 μ -PD 法で育成した CeCl_3 結晶および(b) Ce 添加 LaBr_3 結晶。

Ce 添加 LaBr_3 単結晶の X 線ラジオリミネッセンススペクトルを図 20 に示した。 Ce^{3+} イオンの 5d-4f 遷移に起因する発光が 430 nm 近傍で確認できた。発光ピークの波長は僅かに報告されている波長と異なっているが、現在のところ原因に関しては明確に分かっておらず、さらなる研究が必要である。

また、 ^{137}Cs の密封線源を用いて γ 線励起した Ce 添加 LaBr_3 単結晶の蛍光寿命を測定した結果が図 21 である。これにより、蛍光寿命は 32.6 ns であることが明らかとなり、 Ce^{3+} イオンの 5d-4f 遷移に起因する発光と一致する結果となった。

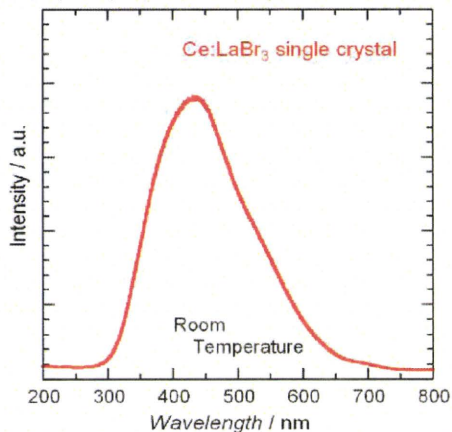


図 20. チャンバー着脱型 μ -PD 法で育成した Ce 添加 LaBr_3 単結晶のラジオリミネッセンススペクトル。

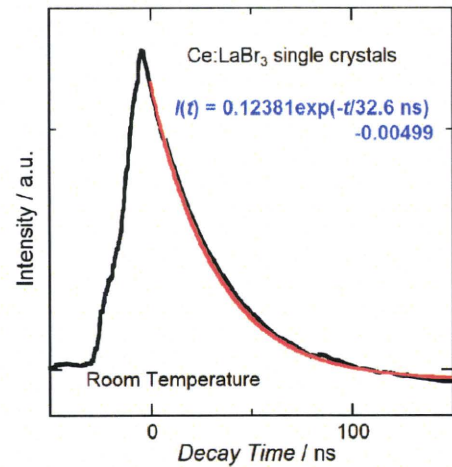


図 21. ^{137}Cs からのガンマ線により励起した Ce 添加 LaBr_3 単結晶の蛍光寿命。

さらに、チャンバー着脱型 μ -PD 法を用いてヨウ化物である SrI_2 結晶の育成を試みた。図 22(a)が結晶育成中の固液界面形状である。ダイ付きの坩堝を用いることで、坩堝内部から出てきた原料融液がダイ底部に均等に広がることで、約 2 mm 径の円柱状の単結晶が下方方向に引き下がった。結晶育成中のメニスカスの厚さは約 100~200 μm であった。この状態で結晶を引き下げることで図 22(b)に示したような SrI_2 単結晶が得られた。育成した結晶は、十分な透明度を有しており、本育成装置により吸湿性が高いヨウ化物結晶の作製が可能であることが明らかとなった。

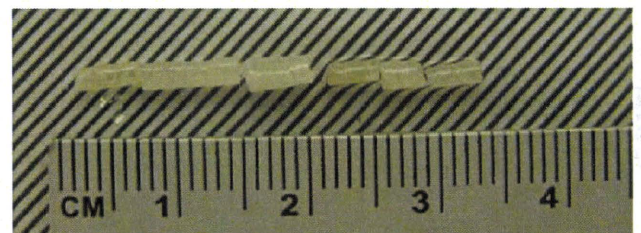
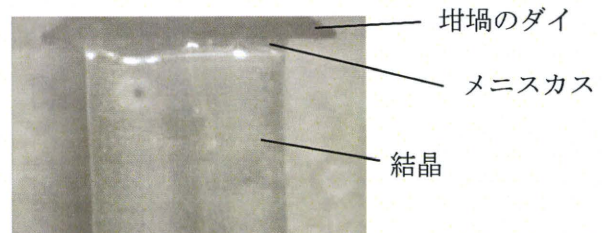


図 22. (上) SrI_2 結晶育成中の固液界面。(下)チャンバー着脱型 μ -PD 法で作製した SrI_2 単結晶。

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 法で開発したシンチレータ結晶の Cz 法による大口径化技術の確立
- ② μ -PD 法を用いた様々な新規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性評価、組成分析

①に関しては、Nd10%添加 CaF_2 フッ化物シンチレータ単結晶材料において、チャンバー型 Cz 炉を用いて結晶育成を行うことで、約 1 インチ径を有するバルク単結晶の育成に成功した。

②に関しては $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x\text{F}_2$ ($x = 1/6, 1/4, 1/3$)、Nd5%添加($\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x$) F_2 [($\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_{x-y}\text{Nd}_y$) F_2 ($x = 1/6, 1/4, 1/3, y = 0.05$)], K_3LuF_6 、Nd0.1, 0.5, 1%添加 K_3LuF_6 [$\text{K}_3(\text{Lu}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{F}_6$ ($x = 0.001, 0.005, 0.01$)], Er0.5, 5%添加 K_3LuF_6 [$\text{K}_3(\text{Lu}_{1-x}\text{Er}_x)\text{F}_6$ ($x = 0.005, 0.05$)], Tm0.5, 5, 20, 30, 40, 50 添加 K_3LuF_6 [$\text{K}_3(\text{Lu}_{1-x}\text{Tm}_x)\text{F}_6$ ($x = 0.005, 0.05, 0.2, 0.3, 0.4$)]において行った。

③に関しては、粉末 XRD 測定により相の同定を、ロッキングカーブ測定により結晶性評価を、TG-DTA 測定を行うことにより構造相転移点の有無を調べた。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、単相が確認できなかった試料に関しては、仕込組成を調整することにより、目的とする組成の単相の試料を得ることに成功した。

X 線ロッキング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。

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シンチレータ単結晶、臭化物シンチレータ単結晶の物性測定。
- ② チャンバー着脱型 μ -PD 装置を用いたヨウ化物単結晶の育成。

①に関しては、昨年度開発した CeCl_3 、Ce 添加 LaBr_3 単結晶シンチレータに関して、ラジオルミネセンスおよび ^{137}Cs による放射線応答測定を行い、明確な Ce^{3+} イオンの 5d-4f 遷移に起因する発光が生じていることが確認できた。

②に関しても新たに約 2 mm 径を有する円柱状の SrI_2 単結晶の育成に成功した。

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. "Development of modified micro-pulling-down method for bromide and chloride single crystals." Y. Yokota, A. Yoshikawa, N. Kawaguchi, K. Fukuda, D. Totsuka, T. Yanagida, S. Maeo, M. Nikl
J. Cryst. Growth (2010) (accepted)
2. "Crystal growth, Nd distribution and luminescence properties of $(\text{Na}_{0.425+x}\text{Lu}_{0.575-x-y}\text{Nd}_y)\text{F}_{2.15-2x}$ single crystals" Yuki Furuya, Hidehiko Tanaka, Kentaro Fukuda, Noriaki Kawaguchi, Yuui Yokota, Takayuki Yanagida, Valery Chani, Martin Nikl and Akira Yoshikawa
J. Cryst. Growth. (2010) (accepted)
3. "Growth and luminescence properties of Eu-doped $(\text{Na}_{0.425-x}\text{Lu}_{0.575+x})\text{F}_{2.15+2x}$ single crystals" Yuki Furuya, Hidehiko Tanaka, Kentaro Fukuda, Noriaki Kawaguchi, Yuui Yokota, Takayuki Yanagida, Valery Chani and Akira Yoshikawa
J. Cryst. Growth. (2010) (accepted)
4. "Scintillation properties of $(\text{Na}_{0.425}\text{Lu}_{0.575-x}\text{Nd}_x)\text{F}_{2.15}$ and its comparison with $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{F}_{2+x}$ and NdF_3 " Yuki Furuya, Hidehiko Tanaka, Kentaro Fukuda, Noriaki Kawaguchi, Yuui Yokota, Takayuki Yanagida, Jan Pejchal, Valery Chani, Martin Nikl and Akira Yoshikawa
Physica status solidi. (2010) (accepted)
5. "Development of new efficient VUV scintillators." Y. Furuya, N. Abe, H. Tanaka, K. Fukuda, S. Ishizu, N. Kawaguchi, Y. Fujimoto, Y. Yokota, T. Yanagida, H. Kubo, T. Tanimori, H. Sekiya, M. Nikl, A. Yoshikawa
The 6th International Workshop on Individual Monitoring of Ionizing Radiation, (2010)
6. "Crystal growth and scintillation properties of KLiYF_5 , KLiLuF_5 , and Nd doped KLiLuF_5 single