

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

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

総合研究報告書

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。

平成20年度は条件を満たす新規シンチレータの開発研究に注力し、材料設計に基づき、高速の結晶作製が可能なマイクロ引下げ(μ -PD)法を用いてハロゲン化物シンチレータ単結晶材料探索を行った結果、160~200nm (VUV)の波長域で発光する新規シンチレータを複数、見出すに至った。

平成21年度は吸湿性の高い化合物に関しても合成法を確立し、100以上の組成のものを作製することに成功した。また、ストリークカメラを用いた評価装置により、発光を時間分解かつ波長分解で評価する体制を確立した。更に計画を前倒して真空紫外発光シンチレータとピクセルガスカウンタと融合させて放射線検出器を試作することも行った。

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)二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。

真空紫外発光シンチレータとピクセルガスカウンタと融合させた放射線検出器は、位置分解能、放射線検出効率ともに、2年目の試作機から大幅に(当初の100倍)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センブリし、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。

なお、本研究で開発する真空紫外シンチレータは全て透明体であるため、現行のCTで用いられているGOSシンチレータでは不可能であった“厚みで検出効率を向上させる”ことも可能となる。

加えて、蛍光寿命も数ケタ高速であり、現在発見されているシンチレータにおいては最速の部類に入る値である。

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。

研究開始初年度には特に吸湿性の高い塩化物、臭化物、沃化物用に新規に炉の開発も行った。

これらの結晶成長技術開発により、毎年、100 以上の組成の単結晶を合成することに成功し、後段の物性評価のフィードバックを反映させることで最適な組成、濃度のシンチレータを開発した。

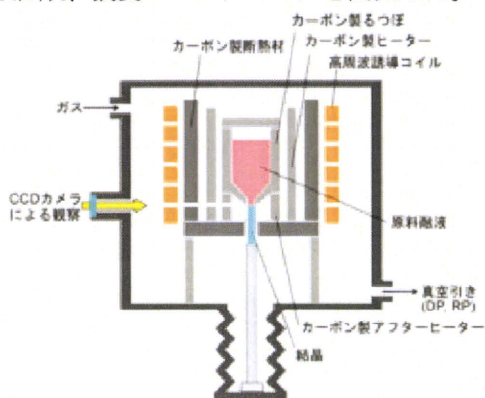


図 1. チャンバー型 μ -PD 装置の概観。

なお、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。そこで、最終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)。

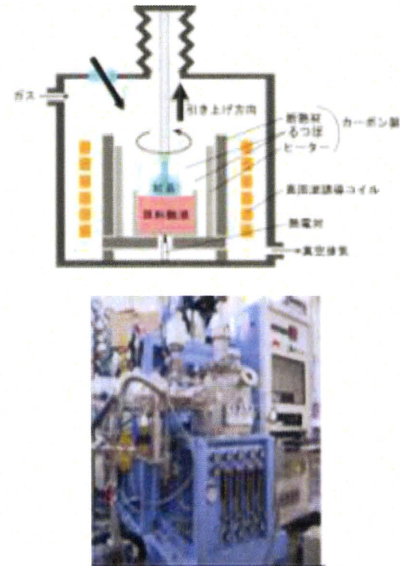
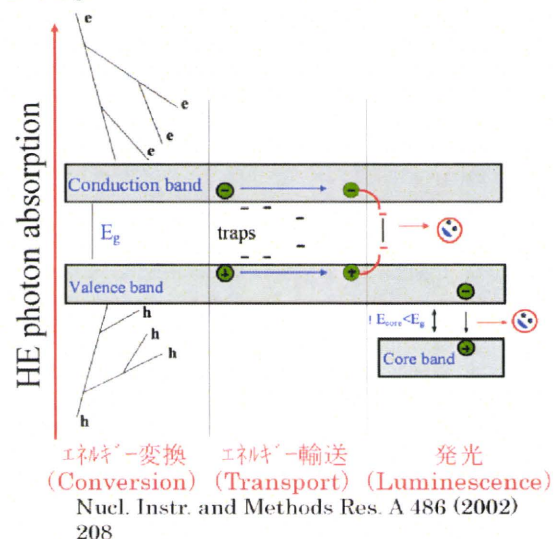


図 2. バルク結晶育成に用いたチャンバー型 Cz 法の上)概念図および(下)実際の装置の概観。

B-2. 光物性および単素子放射線応答特性の評価
シンチレータ開発を進める際、欠陥の存在が問題となる。これは理論予測ができないため、実測が必要となる。



$$N_{ph} = N_{eh} \times S \times Q$$

$$= \{E_{rad} / (\beta E_g)\} \times S \times Q$$

- N_{ph} : 発光量 (シンチレーション光の光子数)
- N_{eh} : 放射線によって生成される電子正孔対数
- S : 電子正孔対が発光中心に移動する効率
- Q : 発光中心における発光の効率
- E_{rad} : 放射線のエネルギー
- β : 経験的定数 (~2.5)
- E_g : シンチレーターのバンドギャップ

図3. シンチレーターの発光プロセスの概念図。

そこで、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2年目に開発し、活用した。図4には開発したストリークカメラシステムの概要を示す。

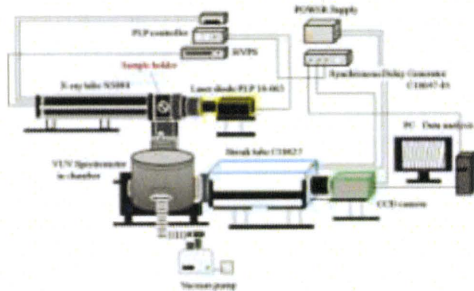


図4 パルス X 線励起型ストリークカメラシステムの全体図。

光物性の評価の後には、図5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。

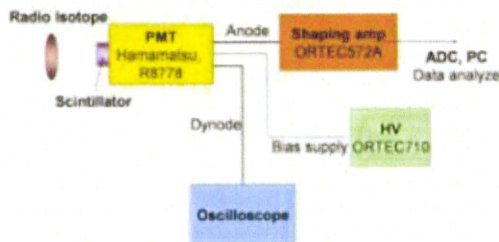


図5 放射線応答計測システムの概略。

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6(a), (b)に示す。 μ PIC ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) 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。

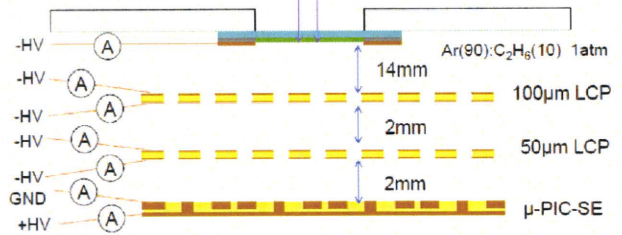


図6(a) ガス検出器部分のフォトンカウンティング性能をみるためのセットアップ概略。

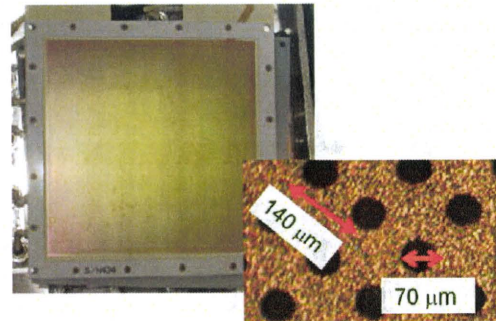


図6(b) $10 \times 10 \text{ cm}^2$ のガス電子増幅器 GEM (左) および拡大写真 (右)。

C. 研究結果

C-1. 物質設計および作製、結晶評価結果

毎年 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。

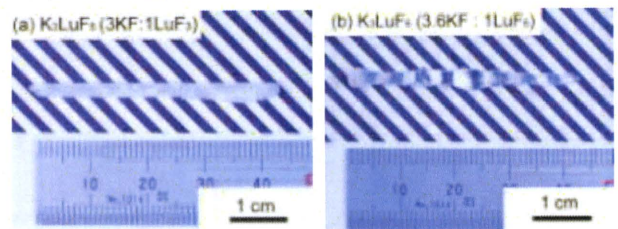


図7. (a) KF と LuF_3 を化学量論組成である 3:1 で混合し、作製した K_3LuF_6 結晶。(b) KF を過剰に添加し、KF と LuF_3 を 3.6:1 の割合で混合し、作製した K_3LuF_6 結晶。

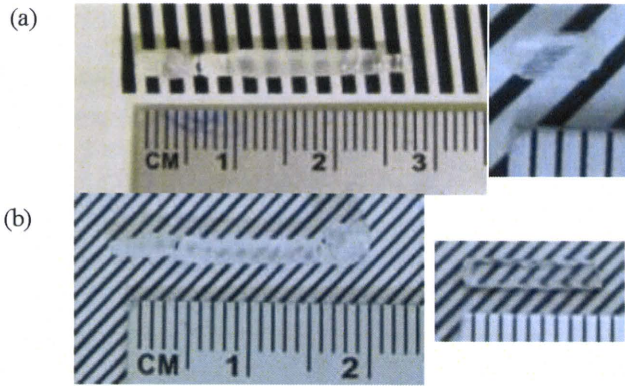


図 8. (a)チャンパー着脱型μ-PD 法で育成した CeCl_3 結晶および(b) Ce 添加 LaBr_3 結晶。

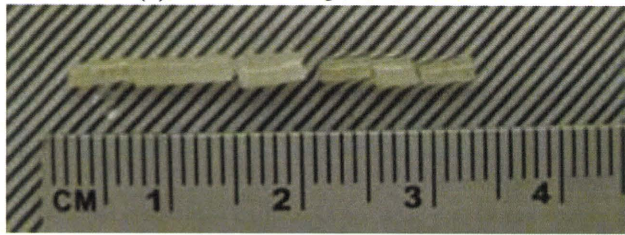


図 9. チャンパー着脱型μ-PD法で作製した SrI_2 単結晶。

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

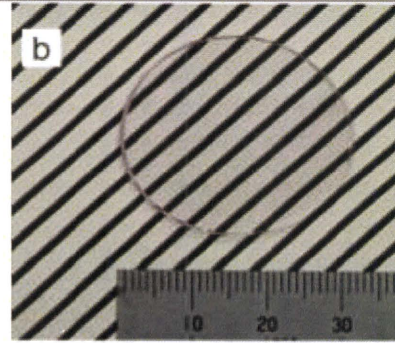
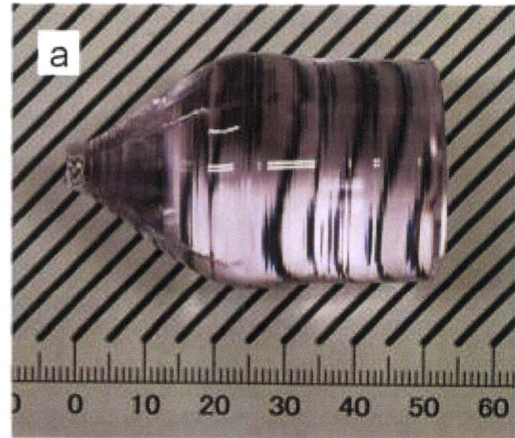


図 11. TSSG 法で作製した $\text{Nd}:\text{LuF}_3$ バルク単結晶

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。

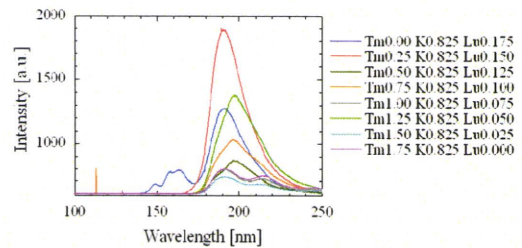


図 12. Tm 添加 K_3LuF_6 結晶の X 線励起発光スペクトル。

Tm: K_3LuF_6 シンチレータは、K サイトを一部、同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 13、図 14 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。

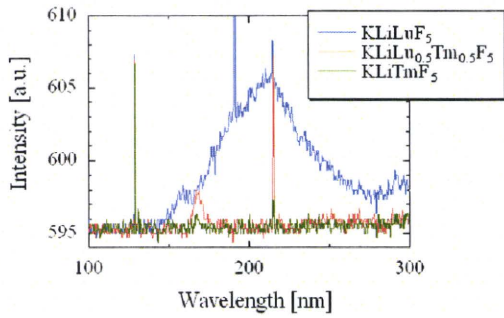


図 13 Tm 添加 KLuLiF₅ 系結晶の X 線励起発光スペクトル。

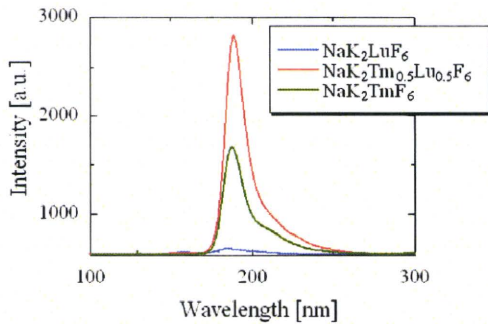


図 14 Tm 添加 NaK₂LuF₆ 系結晶の X 線励起発光スペクトル。

図 15 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。

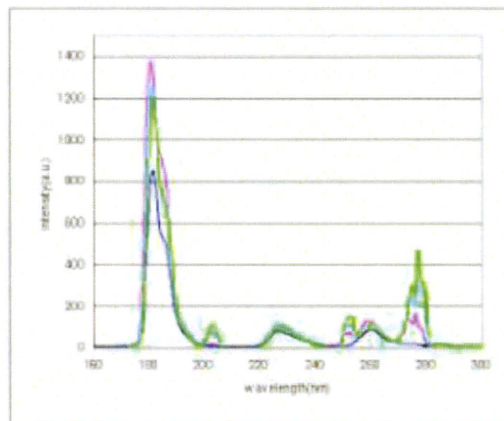


図 15. Nd と Gd を共添加した LuLiF₄ シンチレータの X 線励起発光スペクトル。Nd は 1mol% に固定しており、青が Nd のみ、ピンクが Gd 1%、水色が Gd 5%、緑が Gd 10% 共添加を行っている。

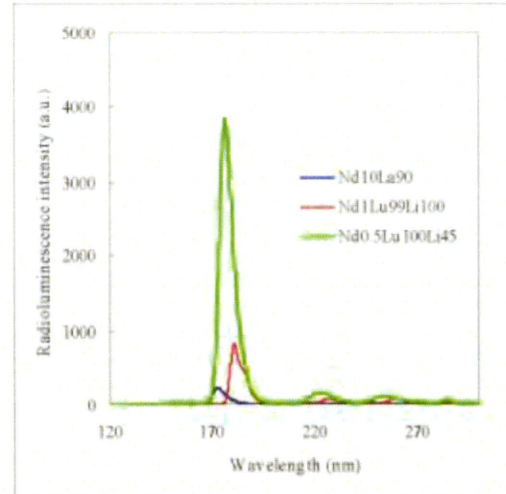


図 16. Nd:LuF₃ シンチレータの X 線励起発光スペクトル。

図 16. 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 17 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。

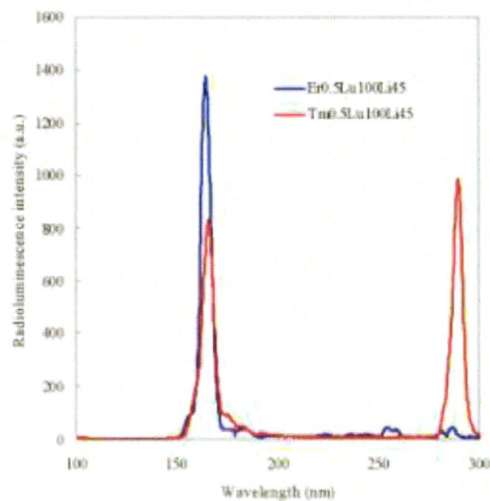


図 17 Tm (赤)および Er(青)を添加した LuF₃ シンチレータの X 線励起発光スペクトル。

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 系の波高値スペクトルを図 18 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。

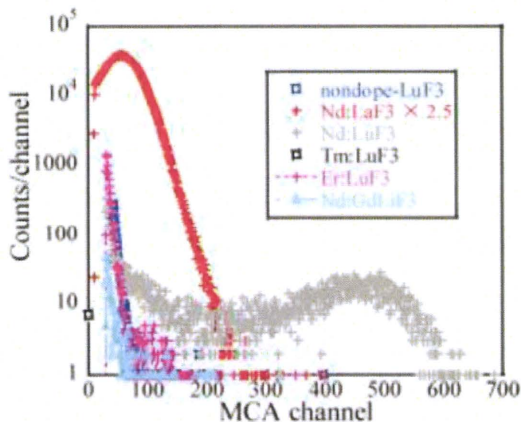


図 18. LuF₃ 系、Nd:GdLiF₄、Nd:LaF₃ の ²⁴¹Am 線源を用いた波高値スペクトル。Nd:LaF₃ はゲインが 2.5 倍となっている。

図 19 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⁺ の双光子遷移と同様、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時間のため、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。

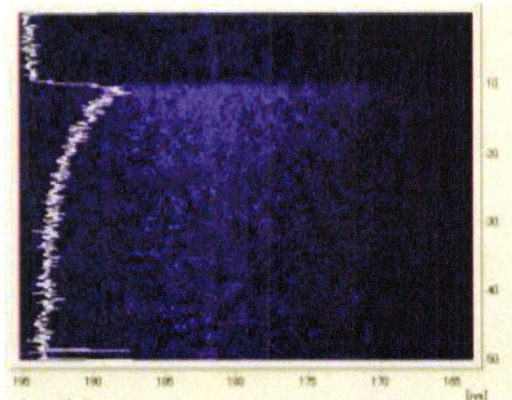


図 19. Nd:LuF₃ の X 線励起時の波長分解蛍光寿命のストリーク像。横軸が波長、縦軸が時間(ns)を表す。

C-3. 二次元イメージング結果

二次元イメージングは、Nd:LaF₃ の紫外線自己吸収を考慮し、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。

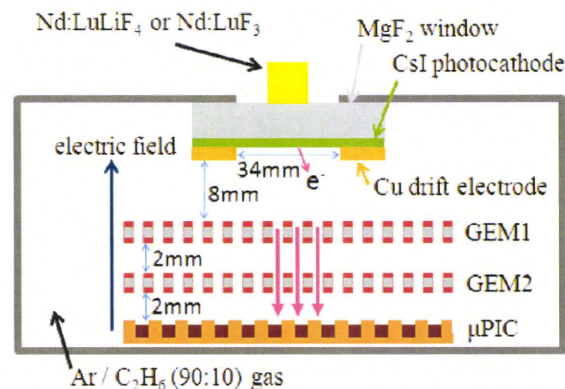


図 20. ガス検出器部分のイメージング性能をみるためのセットアップ概略。

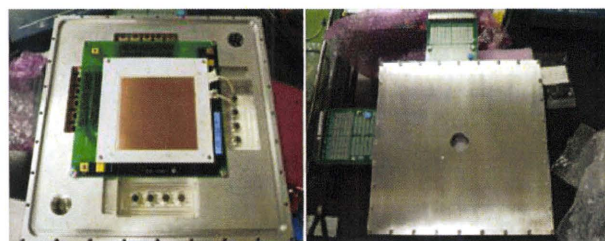


図 21. 図 20 のセットアップをガス封切容器に取り付けた様子。

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 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。

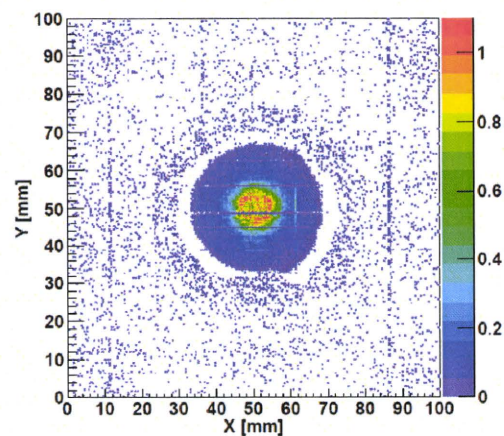
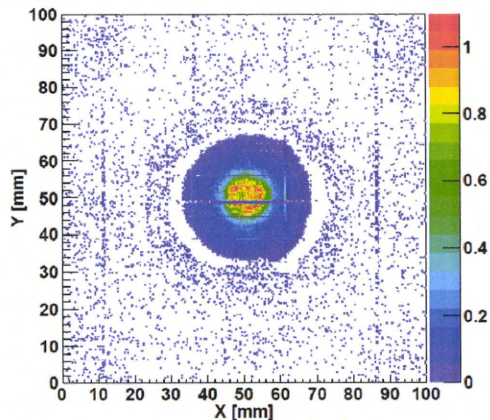


図 22. Nd:LuLiF₄ シンチレータによる入射窓に α 線源 ²⁴¹Am (5.5 MeV) (上図) および X 線源 ⁵⁷Co (122 keV) (下図) を照射したときの 2 次元イメージ

D. 考察

以上のように、Nd 添加 LuF₃ シンチレータが、研究期間内で開発した真空紫外シンチレータの中で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 結晶に比較し、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欠陥や STE の準位が少なく、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。

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 | H21 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 (H21 年度比) |
| Nd:LaF 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

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。当該組成はこれまで合成が困難とされて来た組成であるが、本研究にて、世界で初めてチョクラルスキー法、TSSG 法による大型化、高品質化を達成した。最終的に実際に Nd 添加 LuF₃ 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 α 線および X 線を用いた高検出効率のイメージングにも成功し、新規デバイスの X 線 CT 用検出器としての道を拓いた。

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パー型マイクロ引き下げ (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、チャンパ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パー着脱型 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パー型 μ -PD装置において、Nd添加LaF₃、Nd添加LuLiF₃、Nd添加BaY₂F₈、Pr添加YLiF₄、Eu添加YLiF₄、Ce添加YLiF₄、KMgF₃、Pr添加LiCaAlF₆、Eu添加LiCaAlF₆、Ce添加LiCaAlF₆、Nd添加CaF₂ (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%)、NdF₃、Nd添加(Lu,Na)F₂ (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、Na_xCa_{1-2x}Lu_xF₂ ($x = 1/6, 1/4, 1/3$)、Nd5%添加(Na_xCa_{1-2x}Lu_x)F₂ [(Na_xCa_{1-2x}Lu_x)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 ($x = 0.005, 0.05, 0.2, 0.3, 0.4$)]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。単相が得られなかった試料においては、結晶育成中の原料の揮発分等を考慮して仕込組成を変化により、白濁のない結晶育成に成功した。また、チャンパー型Cz装置において、1インチ径を有するNd10%:CaF₂バルク単結晶や数インチ径のNd:LuLiF₄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（塩化物、臭化物、ヨウ化物）の結晶作製では、チャンパー着脱型 μ -PD装置によりCe添加NaCl、CeCl₃、Ce添加LaBr₃、CsI、SrI₂の結晶作製に成功し、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行った。本研究課題における目標は、従来の X 線 CT の解像度を 1 桁向上させ、診断時間および被爆量を 2 桁少なくすることであり、そのためにはまず第一に高速応答が可能なハロゲン化物シンチレータ結晶を開発する必要がある。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。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、浮遊帯域溶融 (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。さらに、 μ -PD 法で探索を行った

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 Cz 炉によるバルク単結晶の育成を試みた。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 炉を用いて数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由来する酸素源が僅かでも存在した場合、結晶中のフッ素イオン(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 μ -PD 装置およびチャンバー型 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。

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 Ce³⁺, Pr³⁺, Eu²⁺, 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。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るハロゲン化物用 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。

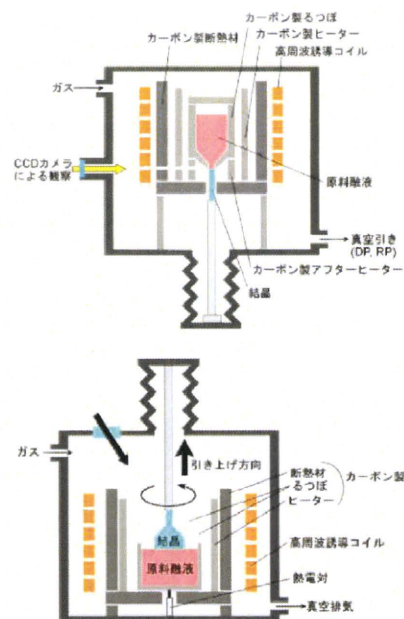


図 1. フッ化物シンチレータ結晶育成に用いたチャンバー型 μ -PD 法(上)およびチャンバー型 Cz 法(下)の模式図。

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、Nd 添加 LaF₃, LuLiF₃, BaY₂F₈ (Nd:LaF, Nd:LuLiF, Nd:BaYF), Pr 添加 YLiF₄ (Pr:YLF), Eu 添加 YLiF₄ (Eu:YLF), Ce 添加 YLiF₄ (Ce:YLF), KMgF₃ (KMgF), Pr 添加 LiCaAlF₆ (Pr:LiCAF), Eu 添加 LiCaAlF₆ (Eu:LiCAF), CeLiCaAlF₆ (Ce:LiCAF), Nd 添加 CaF₂ (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%), NdF₃, Nd 添加 (Lu,Nd)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, Na_xCa_{1-2x}Lu_xF₂ (x = 1/6, 1/4, 1/3), Nd5% 添加 (Na_xCa_{1-2x}Lu_x)F₂ [(Na_xCa_{1-2x}Lu_xNd_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 LiF, NaF, KF, MgF₂, CaF₂, BaF₂, AlF₃, YF₃, LaF₃, CeF₃, PrF₃, NdF₃, EuF₃, GdF₃, 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 \varnothing 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除去された後、高純度の Ar ガス (>99.9999%) および CF_4 ガスの混合ガス ($\text{Ar}:\text{CF}_4 = 9:1$) 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 $0.0125\text{--}0.2\text{ mm/min}$ 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 CaF_2 [$(\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1})\text{F}_{2.1}$]、Nd:LuLiF₄ 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 線ロックアップカーブ (XRC) 測定による結晶性評価を行った。また、TG-DTA や SEM/EDS、電子線微小部マイクロ分析 (EPMA) を用いた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、「原料の仕込から結晶の取出しまでの全ての過程において水分の混入を完全に遮断した結晶育成」をコンセプトに新規ハロゲン化物用 $\mu\text{-PD}$ 装置の開発を行った。開発後は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 CeCl_3 、Ce 添加 LaBr_3 、 CsI 、 SrI_2 の作製を試みた。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。

C. 研究結果

C-1. フッ化物シンチレータ単結晶の作製

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

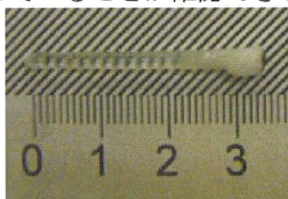


図 2. $\mu\text{-PD}$ 法により作製した KMgF 単結晶。

Pr:YLF、Eu:YLF、Ce:YLF に関しては、同様の結晶作製を行ったにも関わらず、白濁した結晶が得られた (図 3 (a))。この原因を調べるため、得られた結晶の粉末 XRD 測定を行ったところ、全ての結晶において原料粉末である YF_3 が酸素と反応し、オキシフロライド化したイットリウムオキシフロライド (YOF) が生成していることが明らかとなった (図 4)。これは、他の原料に比べて YF_3 粉末が特に酸素と反応しやすく、わずかに空气中に原料粉末をさらしただけでもオキシフロライドを生成してしまうためであると思われる。そこで、我々は一旦オキシフロライド化した YF_3 原料を、結晶作製直前にフッ素系ガスでアニールすることによって、再び YF_3 に戻すことを試みた。アニール後の YF_3 粉末を出発原料として使い、再び結晶作製を行ったところ透明でクラックのない Pr:YLF、Eu:YLF、Ce:YLF 単結晶の作製に成功した (図 3 (b))。

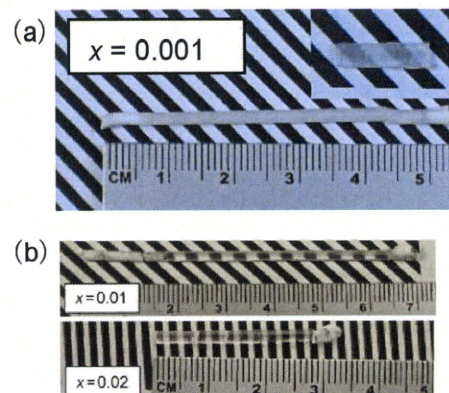


図 3. $\mu\text{-PD}$ 法で作製した Ce:LYF [$\text{Lu}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{F}_3$] 単結晶。(a) YF_3 原料粉末のフッ素系ガスアニール処理なし、(b) フッ素系ガスアニール処理あり。

また、Pr:LiCAF、Eu:LiCAF、Ce:LiCAF は育成直後の結晶棒が白濁したものが得られたが、表面を研磨することで透明な単結晶棒が得られた (図 4)。これは、結晶育成中に揮発した成分が結晶棒表面に付着したためであると思われる。

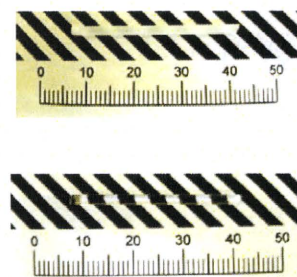


図 4. $\mu\text{-PD}$ 法により作製した Ce:LiCAF 単結晶。(上) 結晶育成直後、(下) 表面研磨後。

作製した単結晶試料に関して、結晶性を評価するため Pr:LYF 単結晶および Pr:LiCAF 単結晶のロックンングカーブ測定を行った (図 5)。測定に用いた回折ピークは Pr:LiCAF は (202)、Pr:LYF は (220) である。Pr:LiCAF の (202) は、ロックンングカーブ測定において左右対称の鋭いピークを示しており、半値幅も 20.52 arcsec と良い結晶性を示していることが分かる (図 5 (b))。一方、Pr:LYF の (220) は、ピークが左右対称とはならず、さらに半値幅も 450 arcsec と大きな値を示した。これは、結晶中に陽イオンや陰イオンの欠陥、もしくは局所的な格子の歪みが存在していることを示唆している。この欠陥や格子歪みの生成は、LYF 結晶が Scheelite 構造といった複雑な結晶構造を有していることが原因とも考えられる。

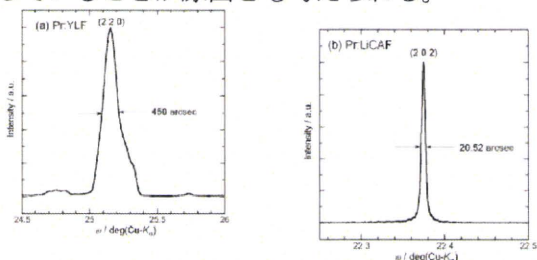


図 5. (a) Pr:LYF および (b) Pr:LiCAF 単結晶の X 線ロックンングカーブ。

次に、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 6 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 2×10×1¹ mm³ 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 6(b))。

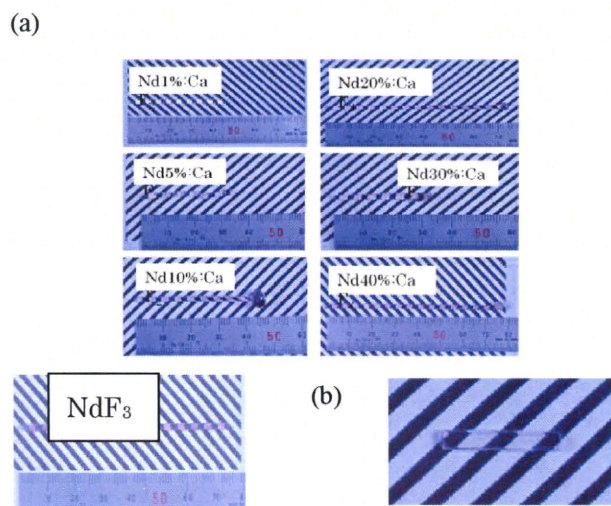


図 6. (a) μ -PD 法により作製した Nd:CaF₂ (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%) および NdF₃ 単結晶棒。 (b) 結晶棒から切断し両面研磨した試料。

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:CaF₂ および NdF₃ の単相であることが確認できた (図 7)。また、その Nd:CaF₂ 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 8 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過剰フッ素の生成に起因すると考えられる。

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 (図 9)。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。

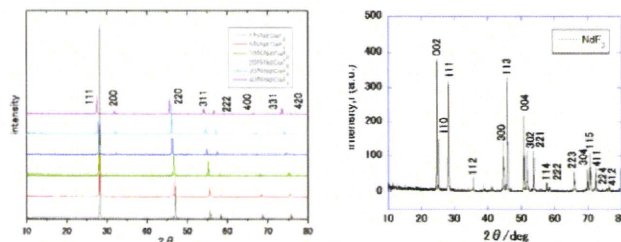


図 7. μ -PD 法で作製した Nd:CaF₂ (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%) および NdF₃ 単結晶の粉末 XRD パターン。

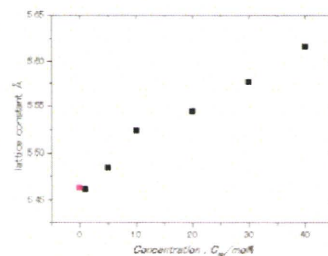


図 8. Nd:CaF₂ (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%) 単結晶の格子定数の Nd 濃度依存性。

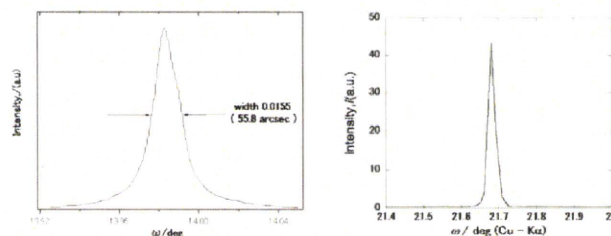


図 9. (上) Nd:CaF₂ 単結晶および (下) NdF₃ 単結晶の X 線ロックンングカーブ。

また、蛍石型構造である CaF_2 の Ca サイトを $(\text{Na,Lu})[\text{Na}:\text{Lu}=42.5:57.5]$ で置き換えた $\text{Na}_{42.5}\text{Lu}_{57.5}\text{F}_2$ を作製した。様々な Nd 添加濃度を有する Nd 添加 $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($\text{Nd}:\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$) 単結晶 (Nd 0, 0.1, 1, 5, 10, 20%) を $\mu\text{-PD}$ 法により育成することで図 10 のような単結晶棒が得られた。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。

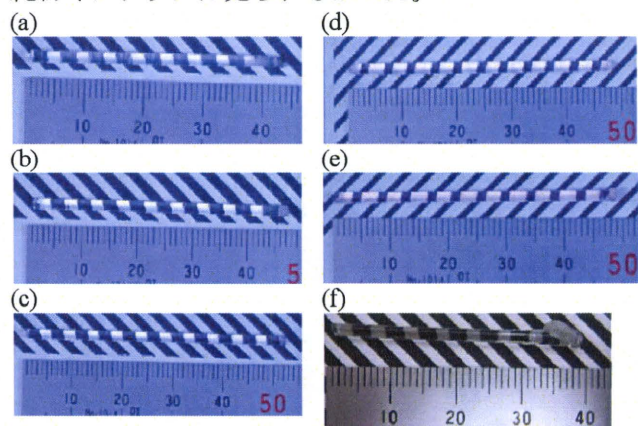


図 10. $\mu\text{-PD}$ 法で育成した Nd 添加 $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ 単結晶。(a) Nd 0%, (b) Nd 0.1%, (c) 1%, (d) 5%, (e) 10%, (f) 20%。

これらの結晶の粉末 XRD 測定では全ての組成で CaF_2 構造を示しており、不純物は確認されなかった(図 11)。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増大しており、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 $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ の格子定数も示しているが、 Nd 添加 $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ 単結晶とほぼ同様の挙動を示していることが分かる。

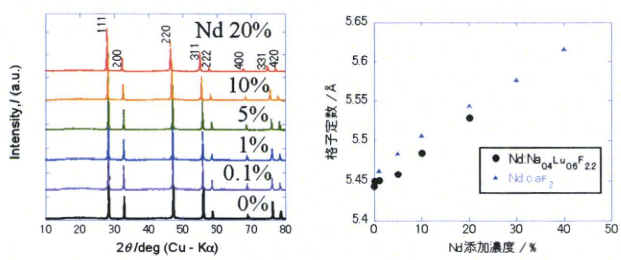


図 11. $\text{Nd}:\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (Nd 0, 0.1, 1, 5, 10, 20%) 単結晶の粉末 XRD パターンと格子定数の Nd 濃度依存性。

これらの結晶の(111)面の ω スキャンによる X 線ロックインカーブ測定を行ったところ、図 12 に示すように Nd 無添加試料ではピークの半値幅が 68 arcsec、 Nd 10% 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 Nd 10% 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。

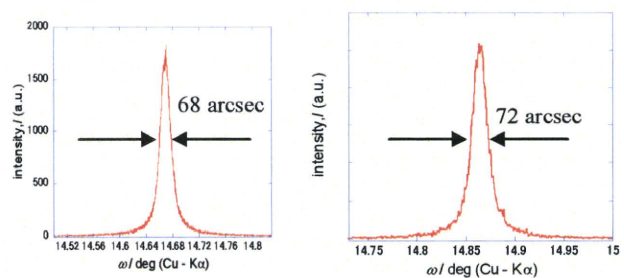


図 12. Nd 添加 $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ 単結晶の X 線ロックインカーブ。(左) Nd 0%、(右) Nd 10%。

次に、 Nd 1% 添加 GaLiF_4 単結晶の作製を試みた。これは、 YLiF_4 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 13(a))。そこで、育成速度を 0.025 mm/min(図 13(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 13(c))。

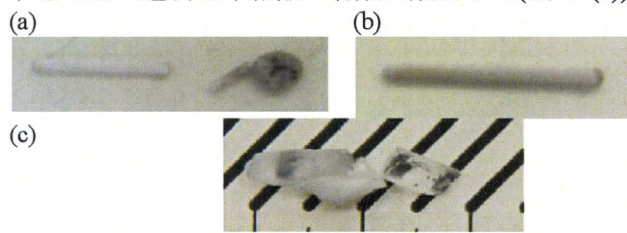


図 13. $\mu\text{-PD}$ 法で育成した Nd 添加 GaLiF_4 単結晶。育成速度が(a) 0.05 mm/min, (b) 0.025 mm/min, (c) 0.0125 mm/min。

Nd 添加 GaLiF_4 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 14(a) に EDS による元素分析マッピング結果を図 14(b) に示した。中央の白濁部分には、図 14(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溶融原料の拡散が十分に行われることで、 LiF の凝集が起きにくくなり、育成した結晶が透明化したことが示唆された。

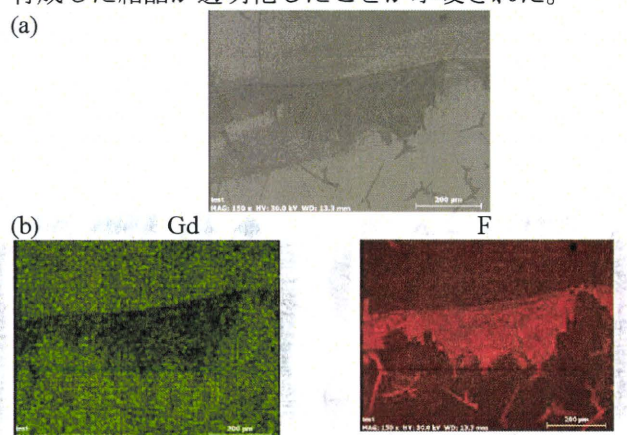


図 14. $\mu\text{-PD}$ 法で育成した Nd 添加 GaLiF_4 単結晶の白濁部分の(a) SEM 像および(b) EDS による元素分析マッピング画像。

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 15)。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 のエルパソライト構造の単相であることが確認された(図 16)。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 17(左))。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 17(右))、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。

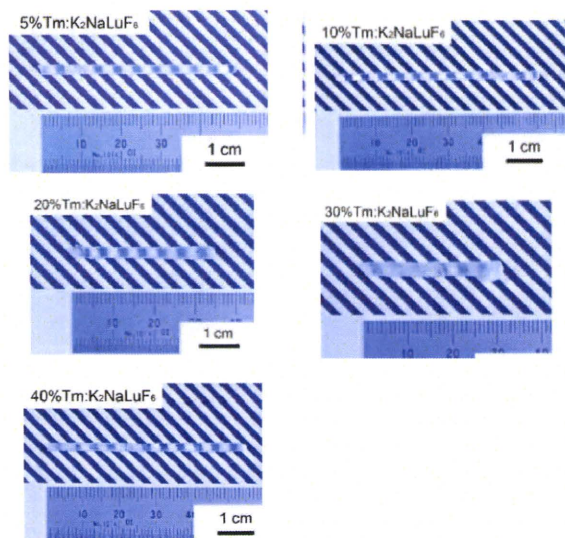


図 15. μ -PD 法で作製した Nd 添加 K_2NaLuF_6 単結晶 (Tm 5, 10, 20, 30, 40%)。

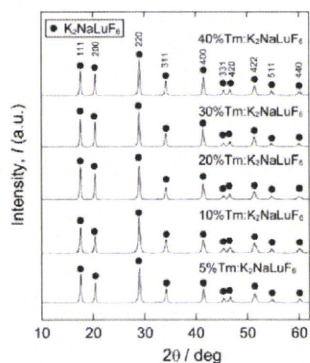


図 16. Nd: K_2NaLuF_6 単結晶の粉末 XRD パターン。

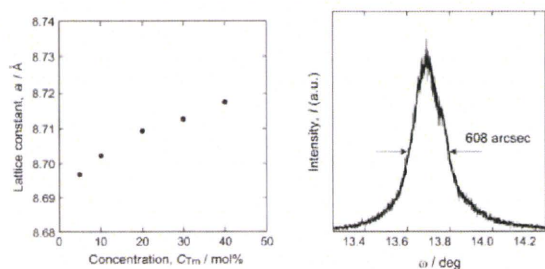


図 17. Nd30%添加 K_2NaLuF_6 単結晶の(左)格子定数の Tm 濃度依存性と(右)(220)回折ピークの X 線ロッキングカーブ。

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 18, 19 に示した。

一部白濁した部分が生じたものがあったが、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 $2 \times 10^4 \text{ mm}^3$ のサイズに切断・両面研磨を行った。

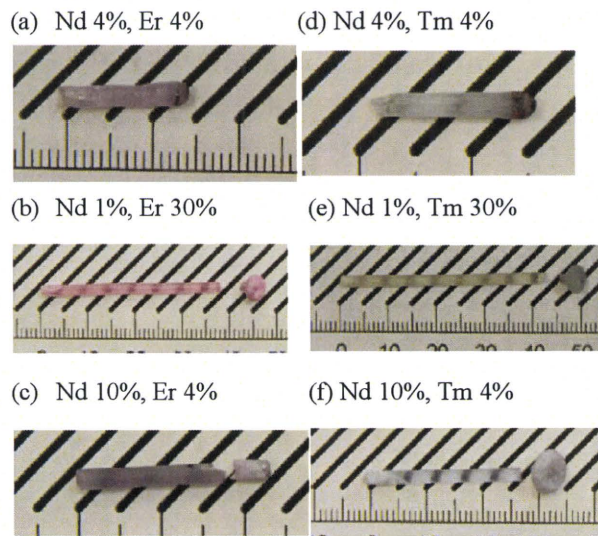


図 18. μ -PD 法で作製した (Nd^{3+} 、 Er^{3+}) および (Nd^{3+} , Tm^{3+}) 共添加 $LuLiF_4$ 単結晶。(a) Nd4%, Er4%、(b) Nd1%, Er30%、(c) Nd10%, Er4%、(d) Nd4%, Tm 4%、(e) Nd1%, Tm30%、(f) Nd10%, Tm4%。

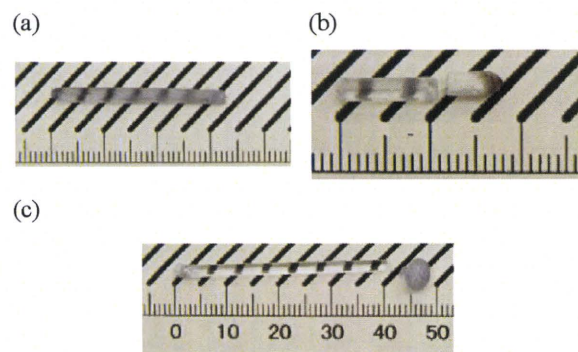


図 19. μ -PD 法で作製した (a) $Li_2K_5NdF_{10}$ 単結晶。(b) Nd1% 添加 $BaYLuF_8$ 単結晶。(c) (Nd , K) 共添加 $LuLiF_4$ 単結晶。

さらに、 $NaF - CaF_2 - LuF_3$ 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。 μ -PD 法により作製した $Na_xCa_{1-2x}Lu_xF_2$ ($x = 1/6, 1/4, 1/3$) 単結晶の外観写真を図 20 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。

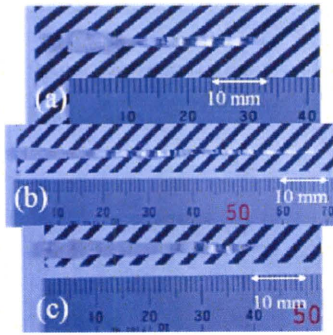


図 20. μ -PD 法で育成した $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x\text{F}_2$ (a: $x = 1/6$, b: $x = 1/4$, c: $x = 1/3$) 単結晶。

作製した結晶は CaF_2 型の固溶体であり、 Ca^{2+} のサイト (8 配位) の Ca^{2+} の一部を Na^+ と Lu^{3+} 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 21)。全ての結晶で、 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。

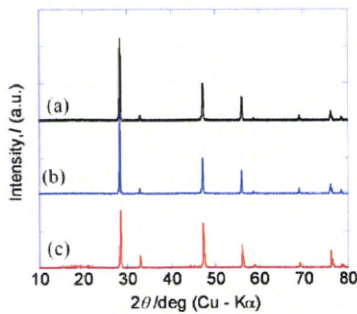


図 21. $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_x\text{F}_2$ (a: $x = 1/6$, b: $x = 1/4$, c: $x = 1/3$) 結晶の粉末 XRD パターン。

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 $4.52, 4.88, 5.16 \text{ g/cm}^3$ と、 CaF_2 の 3.18 g/cm^3 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、 CaF_2 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 $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_{x-y}\text{Nd}_y)\text{F}_2$ ($x = 1/6, 1/4, 1/3; y = 0.05$) 単結晶の外観写真を図 22 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。

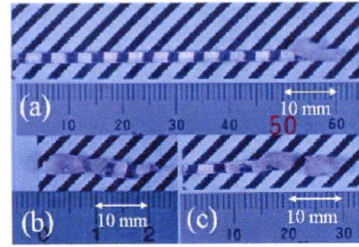


図 22. μ -PD 法で作製した $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_{x-y}\text{Nd}_y)\text{F}_2$ (a: $x = 1/6$, b: $x = 1/4$, c: $x = 1/3; y = 0.05$) 単結晶。

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 23(左))。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 23(右) 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。

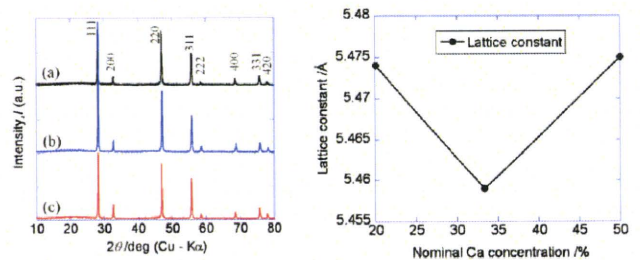


図 23. (左) $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_{x-y}\text{Nd}_y)\text{F}_2$ (a: $x = 1/6$, b: $x = 1/4$, c: $x = 1/3; y = 0.05$) 結晶の粉末 XRD パターンおよび (右) $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Lu}_{x-y}\text{Nd}_y)\text{F}_2$ ($x = 1/6, x = 1/4, x = 1/3; y = 0.05$) 結晶の仕込み組成での Ca の割合に対する格子定数変化。

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。 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 24(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 25)、一部の回折ピークが K_3LuF_6 (単斜晶系, $P2_1/n$) で同定でき、格子定数が $a = 8.931 \text{ \AA}$, $b = 6.498 \text{ \AA}$, $c = 6.279 \text{ \AA}$ ($\Gamma = \square\square\square\square\square\square\square\square\square\square$) 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 24(b))。作製した結晶は、化学量論組成($3KF:1LuF_3$)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 25)。

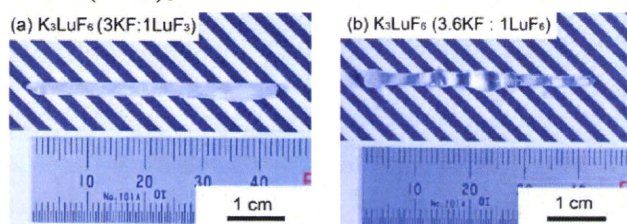


図 24. (a) KF と LuF_3 を化学量論組成である 3:1 で混合し、作製した K_3LuF_6 結晶。(b) KF を過剰に添加し、 KF と LuF_3 を 3.6:1 の割合で混合し、作製した K_3LuF_6 結晶。

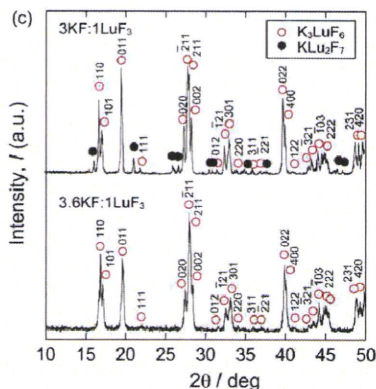


図 25. 育成した K_3LuF_6 結晶の粉末 XRD パターン。

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 26)。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 以上での 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。

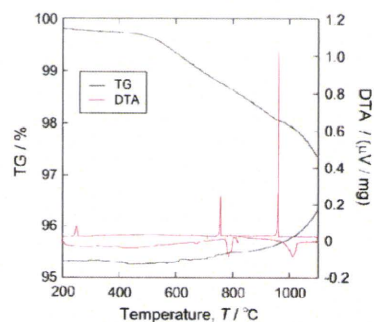


図 26. K_3LuF_6 結晶の TG-DTA パターン。

μ -PD法で育成した $Nd_{0.1}, 0.5, 1\%:K_3LuF_6, Er_{0.5}, 5\%:K_3LuF_6, Tm_{0.5}, 5, 20, 30, 40, 50\%:K_3LuF_6$ 結晶を図 27 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。 $Er_{0.5}\%$, $1\%Nd:K_3LuF_6$ 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。 $Er_{0.5}\%$ 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。

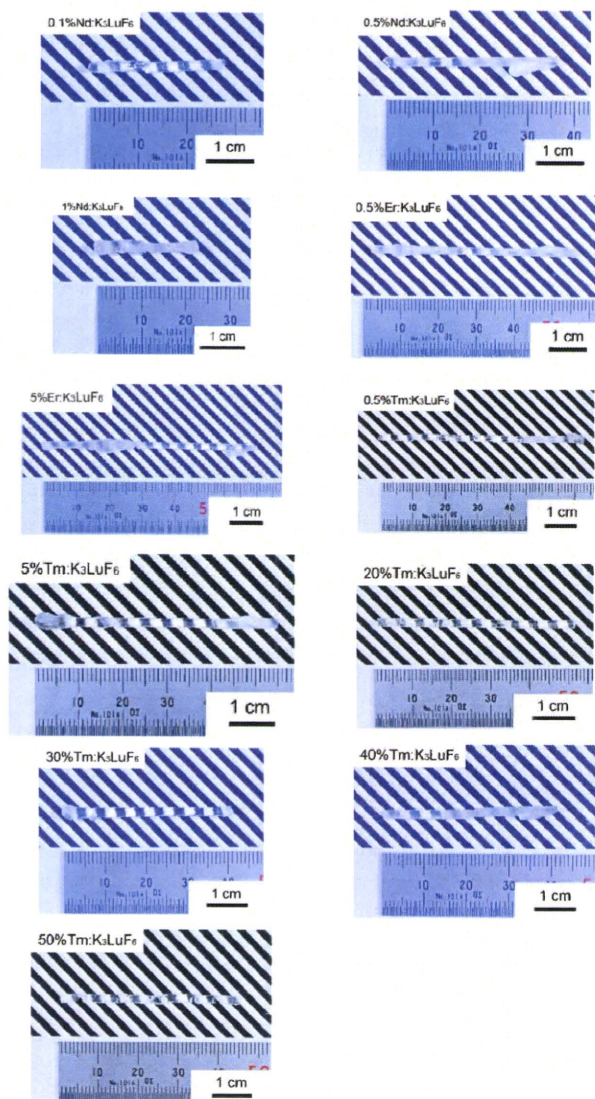


図 27. $Nd_{0.1}, 0.5, 1\%:K_3LuF_6, Er_{0.5}, 5\%Er:K_3LuF_6, Tm_{0.5}, 5, 20, 30, 40, 50\%Tm:K_3LuF_6$ 結晶。

作製した Nd:K₃LuF₆ 及び Er:K₃LuF₆ 結晶の粉末 XRD パターンを図 28 に、Tm:K₃LuF₆ 結晶の粉末 XRD パターンを図 29 に示した。Nd:K₃LuF₆ では Nd1, 0.5%Nd:K₃LuF₆ において K₃LuF₆ で見られた K₃LuF₆ 相 (Γ-K₃LuF₆) に加えて構造の異なる K₃LuF₆ (□-K₃LuF₆)の相が得られた。

さらに Nd1:K₃LuF₆ では Nd0.5, 1% Nd:K₃LuF₆ に比べて Γ-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 Γ-K₃LuF₆ 相は □-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 Γ-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 に関しても Nd:K₃LuF₆ と同様に Γ-K₃LuF₆ に加えて Γ-K₃LuF₆ の相が確認できた。Tm に関しては Tm0.5, 5%:K₃LuF₆ では Γ-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 □-K₃LuF₆ の相が支配的になっていることが分かる。

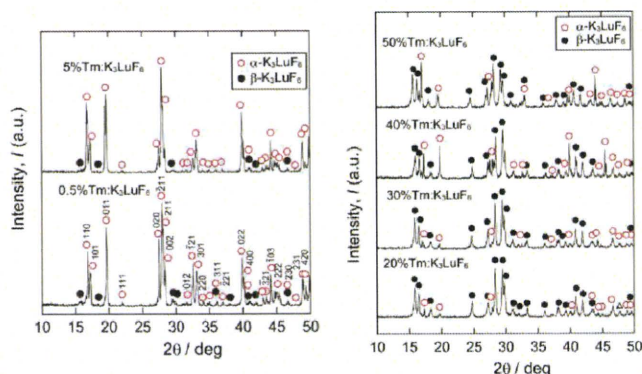


図 28. Nd0.1, 0.5, 1%:K₃LuF₆, Er0.5, 5%:K₃LuF₆ 結晶の粉末 XRD パターン。

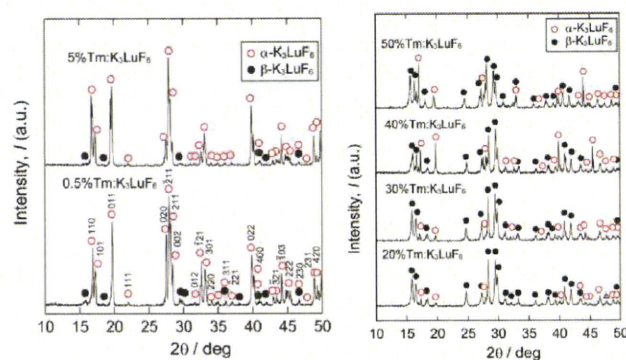


図 29. Tm0.5, 5, 20, 30, 40, 50%:K₃LuF₆ 結晶の粉末 XRD パターン。

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 30(左)に示した。Tm 5%: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。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 線ロッキングカーブの結果を図 30(右)に示した。ロッキングカーブの解析には (022) からの回折ピークを選択した。ピークの半値幅は 652 arcsec 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。

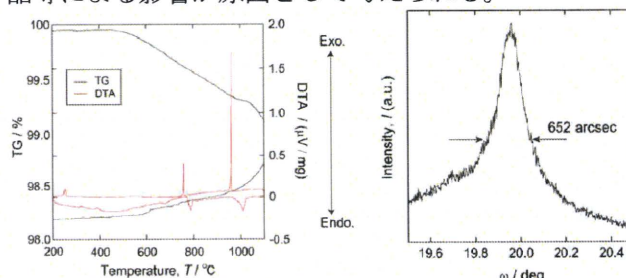


図 30(左). 0.5%Tm:K₃LuF₆ 結晶の TG-DTA パターン。(右) (022)回折ピークに対する 0.5%Tm:K₃LuF₆ 結晶の X 線ロッキングカーブ。

Nd:CaF₂ 単結晶の中でも最適な Nd 添加濃度であった Nd10%:CaF₂ の大型バルク結晶育成技術の確立を行った。育成したバルク単結晶の物性は、μ-PD 法で育成した Nd10%:CaF₂ 結晶の結果と比較を行った。

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 Nd10%:CaF₂ 単結晶を図 31(a)に示した。図 31(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 Nd10%:CaF₂ 単結晶(Nd:CaF₂ [3 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 Nd10%:CaF₂ 単結晶(Nd:CaF₂ [1 mm/h])である。

Nd:CaF₂ [3 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、Nd:CaF₂ [1 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 Nd:CaF₂ 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 31(b)である。Nd:CaF₂ [3 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、Nd:CaF₂ [1 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含め、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。

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10×10×2 mmのサイズに切断した後、光学研磨を行った(図31(c))。特に、クラックがなくなったNd:CaF₂ [1 mm/h]単結晶では、10×10×2 mmの平板状のNd:CaF₂単結晶が、結晶育成方向に対して複数枚得られた。

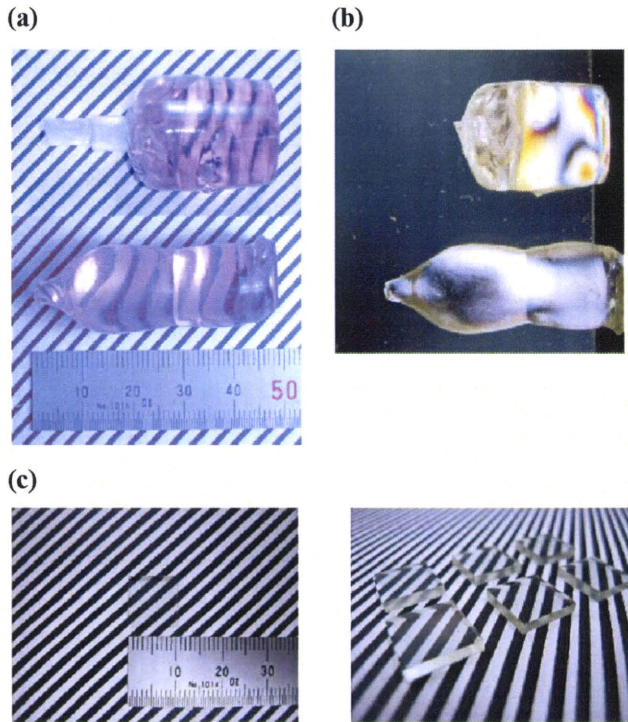


図31. (a) Cz法により作製した1インチ径Nd10%:CaF₂単結晶。下:引き上げ速度3 mm/h, 上:引き上げ速度1 mm/h。(b) 歪み検査機による各Nd10%:CaF₂単結晶の外観。(c) バルクNd10%:CaF₂単結晶から切断し両面研磨した薄板試料。

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、Nd:CaF₂の単相であることが確認できた(図32(a))。

また、各Nd:CaF₂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32(b))。Nd:CaF₂ [3 mm/h]、Nd:CaF₂ [1 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Nd:CaF₂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、Nd:CaF₂ [3 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、Nd:CaF₂ [1 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、Nd:CaF₂ [3 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。

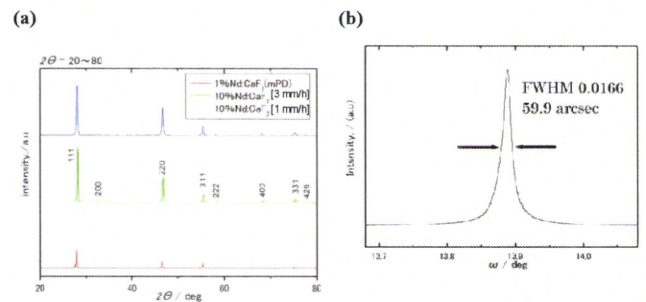


図32. (a) Cz法で作製したNd10%:CaF₂単結晶の粉末XRD。(b) Nd10%:CaF₂ [3 mm/h]単結晶のX線ロックイングカーブとその半値幅。

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33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。

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

ここで、C_s:結晶中の濃度、C₀: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33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/C₀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。

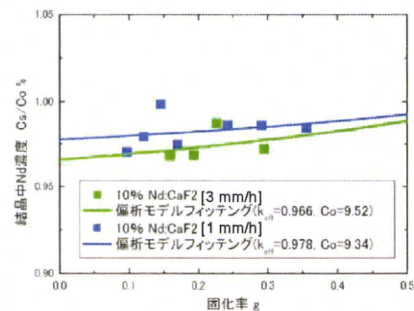


図33. Cz法で育成したNd:CaF₂単結晶の結晶中Nd濃度。